

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Χρήση Μεμβρανών

ΕΥΑΓΓΕΛΙΑ ΚΑΤΣΟΥ

**ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ
ΜΑΡΙΑ ΛΟΪΖΙΔΟΥ**

ΑΘΗΝΑ, 2011

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η εκπόνηση της παρούσας διδακτορικής διατριβής υλοποιήθηκε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Θέλω να ευχαριστήσω όλους όσους συνέδραμαν στην ολοκλήρωση αυτής της διατριβής.

Απευθύνω αρχικά ένα μεγάλο «ευχαριστώ» στην επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Μαρία Λοϊζίδου για την ανάθεση του εξαιρετικά ενδιαφέροντος θέματος, την καθοδήγησή της, τις πολύτιμες νοουθετήσεις που μου παρείχε σε όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής. Θερμές ευχαριστίες απευθύνω στα μέλη της συμβουλευτικής επιτροπής την καθηγήτρια κ. Μαρία Πετροπούλου – Όξενκιουν και την αναπληρώτρια καθηγήτρια κ. Αικατερίνη Ιωάννα Χαραλάμπους για τις κατευθυντήριες υποδείξεις και την αγαστή συνεργασία που μου παρείχαν.

Θερμά ευχαριστώ το διδάκτορα Συμεών Μαλαμή για την ηθική στήριξη και επιστημονική συνδρομή του. Επίσης, ευχαριστίες απευθύνω στο προσωπικό της Μονάδας Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας για την άψογη συνεργασία και τη βοήθεια που μου παρείχαν.

Τέλος, ευχαριστώ θερμά τους γονείς μου και το θείο μου Χρήστο Παπαγεωργίου για την ηθική στήριξη, τη συμπαράστασή τους, την κατανόησή τους σε όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της διδακτορικής διατριβής μου.



Η παρούσα έρευνα έχει συγχρηματοδοτηθεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση (Ευρωπαϊκό Κοινωνικό Ταμείο - ΕΚΤ) και από εθνικούς πόρους μέσω του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση» του Εθνικού Στρατηγικού Πλαισίου Αναφοράς (ΕΣΠΑ) – Ερευνητικό Χρηματοδοτούμενο Έργο: Ηράκλειτος ΙΙ . Επένδυση στην κοινωνία της γνώσης μέσω του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	V
ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ	XII
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	XXVI
SUMMARY	XXXII
ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ	XXXVII
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1.1 Διεργασίες προσρόφησης – διήθησης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων.....	1
1.2 Στόχοι διδακτορικής διατριβής.....	3
1.3 Διάρθρωση κεφαλαίων	6
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ	8
2.1 Επίδραση βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον	8
2.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα	11
2.3 Βαρέα μέταλλα στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα.....	13
2.4 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από την ενεργό ιλύ	14
2.5 Συστήματα MBR	19
2.5.1 Εισαγωγή	19
2.5.2 Διατάξεις.....	20
2.5.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	20
2.5.4 Έμφραξη μεμβρανών.....	21
2.5.5 Απομάκρυνση μετάλλων από συστήματα MBR	23
2.5.6 Παράγοντες που επιδρούν στην απομάκρυνση μετάλλων σε συνεχή συστήματα.....	25
2.6 Σύγκριση MBR και EI για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων.....	29
2.7 Απομάκρυνση μετάλλων με την εφαρμογή συστημάτων μεμβρανών.....	30
2.7.1 Συστήματα μεμβρανών μικρο/υπερδιήθησης.....	30
2.7.2 Συστήματα RO και MBR-RO	34
2.8 Προσρόφηση.....	41
2.9 Ιοντοεναλλαγή	43
2.10 Μηχανισμοί προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής.....	44
2.11 Εφαρμογή ορυκτών για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων	46
2.11.1 Φυσικός Ζεόλιθος.....	46
2.11.2 Μπεντονίτης.....	47
2.11.3 Βερμικουλίτης.....	47
2.12 Παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση των μετάλλων.....	47
2.12.1 Είδος του μετάλλου	48

2.12.2	Αρχική συγκέντρωση μετάλλων στο διάλυμα	49
2.12.3	Σύσταση υγρής φάσης.....	50
2.12.4	pH διαλύματος	53
2.12.5	Συγκέντρωση προσροφητή.....	57
2.12.6	Ρυθμός ανάδευσης.....	59
2.12.7	Μέγεθος σωματιδίων προσροφητή.....	60
2.12.8	Παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων	62
2.12.9	Ιοντική ισχύς	68
2.12.10	Θερμοκρασία	71
2.12.11	Αξιολόγηση της επίδρασης των διαφορετικών παραμέτρων στην απόδοση της προσρόφησης	73
2.12.12	Επιλογή προσροφητή	73
2.13	Αναγέννηση προσροφητή και ανάκτηση μετάλλων	75
3.	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ	79
3.1	Μεθοδολογία.....	79
3.2	Συστήματα διαλείποντος έργου	82
3.2.1	Αντιδραστήρες μεμβρανών υπερδιήθησης και μικροδιήθησης	82
3.2.2	Συνδυασμένη διεργασία προσρόφησης - υπερδιήθησης.....	85
3.2.3	Συνδυασμένη διεργασία προσρόφησης - μικροδιήθησης.....	87
3.2.4	Διεργασία προσρόφησης – διήθησης δύο σταδίων	87
3.3	Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων μετάλλων	88
3.4	Παράμετροι που επιδρούν στην απομάκρυνση των μετάλλων	88
3.4.1	Είδος μετάλλου και παρουσία του σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα	89
3.4.2	Σύσταση υγρής φάσης.....	90
3.4.3	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου	96
3.4.4	pH υγρής φάσης.....	96
3.4.5	Είδος, συγκέντρωση και μέγεθος σωματιδίων φυσικών ορυκτών.....	97
3.4.6	Συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών ενεργού ιλύος.....	98
3.4.7	Κινητική προσρόφησης	98
3.4.8	Ισόθερμες προσρόφησης	100
3.4.9	Θερμοκρασία	103
3.4.10	Συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών και κolloειδών σωματιδίων.....	104
3.4.11	Επίδραση ανιόντων (υποκαταστατών) στην απομάκρυνση των μετάλλων.....	104
3.4.12	Μοριακό βάρος αποκοπής μεμβρανών	106

3.4.13	Εξεταζόμενες παράμετροι για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων λόγω διεργασιών προσρόφησης - διήθησης.....	107
3.4.14	Βασικοί Υπολογισμοί.....	115
3.4.15	Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βαφείων – φινιριστηρίων	115
3.4.16	Επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου.....	116
3.4.17	Απομάκρυνση ρυπαντών από βιομηχανικά υγρά απόβλητα.....	118
3.5	Συστήματα συνεχούς λειτουργίας	119
3.5.1	Πιλοτικό σύστημα MBR	119
3.5.2	Πιλοτικό σύστημα αντίστροφης όσμωσης (RO)	124
3.5.3	Διάταξη κλίνης ιοντοεναλλαγής σταθερής ροής	126
3.6	Πρωτόκολλο δειγματοληψιών και αναλύσεων	127
3.6.1	Δειγματοληψία στο πιλοτικό σύστημα MBR–RO.....	127
3.6.2	Δειγματοληψία υγρών αποβλήτων στις βιομηχανικές μονάδες.....	127
3.6.3	Δειγματοληψία στα συστήματα προσρόφησης διαλείποντος έργου.....	128
3.6.4	Δειγματοληψία στο εργαστηριακό σύστημα προσρόφησης – υπερδιήθησης.....	128
3.7	Προετοιμασία προσροφητικών υλικών και υγρών αποβλήτων	129
3.7.1	Χαρακτηριστικά και προετοιμασία ορυκτών.....	129
3.7.2	Χαρακτηριστικά και προετοιμασία ενεργού ιλύος	129
3.7.3	Προετοιμασία δειγμάτων υγρών αποβλήτων	130
3.8	Προσδιορισμός δομής, μορφολογίας και χημικής σύστασης δειγμάτων.....	130
3.8.1	Περίθλαση ακτίνων Χ (XRD).....	130
3.8.2	Φθορισμός ακτίνων Χ (XRF).....	131
3.8.3	Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με φασματοφωτόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων Χ (SEM-EDX)	131
3.9	Προσδιορισμός θεωρητικής και ενεργής ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας ορυκτών	132
3.10	Χαρακτηρισμός ενεργού ιλύος	133
3.10.1	Φασματοσκοπία υπέρυθρου (FT-IR)	133
3.10.2	Μέτρηση ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR).....	134
3.10.3	Μέτρηση ταχύτητας νιτροποίησης	134
3.10.4	Εξωκυτταρικά πολυμερή	135
3.11	Προσδιορισμός τοξικότητας βαρέων μετάλλων στην ενεργό ιλύ	135
3.12	Προσδιορισμός των χημικών μορφών των βαρέων μετάλλων στην ιλύ	136
3.12.1	Εκχύλιση βαρέων μετάλλων από ιλύ με όξινη επεξεργασία.....	137
3.13	Τυπικές αναλύσεις - Μετρήσεις τυπικών παραμέτρων	137
3.13.1	Ολικά (TSS), πτητικά (VSS) αιωρούμενα στερεά και ολικά διαλυτά στερεά (TDS).....	137

3.13.2	COD.....	138
3.13.3	Ολικός άνθρακας, ολικός οργανικός άνθρακας, ανόργανος άνθρακας	138
3.13.4	Ολικό άζωτο (TN).....	139
3.13.5	Αμμωνιακό άζωτο (NH ₄ -N)	139
3.13.6	Νιτρικό άζωτο (NO ₃ -N).....	140
3.13.7	Νιτρώδες άζωτο (NO ₂ -N).....	140
3.13.8	Ολικός φώσφορος (TP)	140
3.13.9	Ορθοφωσφορικά (PO ₄ -P)	141
3.13.10	Θειικά (SO ₄ ²⁻)	141
3.13.11	Χλωριόντα (Cl ⁻)	141
3.13.12	Φθοριόντα (F ⁻).....	141
3.13.13	Χρώμα.....	142
3.13.14	Φαινόλες.....	142
3.13.15	Κυάνιο (CN ⁻)	142
3.13.16	Προσδιορισμός μετάλλων	142
3.13.17	Λίπη και έλαια.....	144
3.13.18	Αλκαλικότητα (CaCO ₃).....	144
3.14	Συστήματα προσρόφησης – εκρόφησης ζεόλιθου	146
3.14.1	Κινητική προσρόφησης – εκρόφησης	146
3.14.2	Ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης	147
3.14.3	Διαδοχικοί κύκλοι αναγέννησης ζεόλιθου και ανάκτησης μετάλλων	148
4.	ΜΟΝΤΕΛΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ – ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ	149
4.1	Ισόθερμες ισορροπίας.....	149
4.1.1	Langmuir	149
4.1.2	Freundlich	150
4.1.3	Dubinin – Radushkevich.....	151
4.1.4	Temkin	151
4.1.5	Redlich-Peterson	152
4.1.6	Sips.....	152
4.1.7	Toth.....	152
4.1.8	Ανάλυση σφάλματος στα πειράματα ισορροπίας	154
4.2	Κινητικές εξισώσεις αντίδρασης.....	154
4.3	Εξισώσεις διάχυσης.....	157
4.4	Ανάλυση σφάλματος	161
4.5	Προσδιορισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων.....	162

5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ	165
6. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΗ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ	
 ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ	170
6.1 Χαρακτηριστικά πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων	170
6.2 Ισόθερμες ισορροπίας	171
6.2.1 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα	171
6.2.2 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στην ιλύ	176
6.2.3 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον ιλύος	179
6.2.4 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά σε διήθημα ιλύος	181
6.2.5 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά σε υγρά απόβλητα	181
6.2.6 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά στο διήθημα υγρών αποβλήτων	183
6.2.7 Αποτίμηση δεδομένων ισορροπίας	183
6.3 Επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων.....	206
6.4 Σύσταση υγρής φάσης.....	210
6.4.1 Προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά παρουσία ιλύος	210
6.4.2 Προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων	213
6.5 Επίδραση υποκαταστατών και ανταγωνιστικών κατιόντων	218
6.6 Κινητική προσρόφησης	224
6.6.1 Εφαρμογή εξισώσεων κινητικής	233
6.6.2 Εφαρμογή εξισώσεων διάχυσης	249
6.7 Αρχική συγκέντρωση μετάλλου	270
6.7.1 Απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα	271
6.7.2 Απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα.....	276
6.7.3 Απομάκρυνση μετάλλου από ανάμικτο υγρό.....	281
6.8 Διεργασία προσρόφησης - διήθησης δύο σταδίων	288
6.8.1 Εφαρμογή ορυκτών στο διήθημα υγρών αποβλήτων	288
6.8.2 Εφαρμογή ορυκτών στο διήθημα ιλύος	293
6.9 Μέγεθος των σωματιδίων του ορυκτού	298
6.10 pH υγρής φάσης προσρόφησης.....	299
6.10.1 Επίδραση του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από υδατικό περιβάλλον	299
6.10.2 Απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα.....	303
6.10.3 Απομάκρυνση μετάλλων με ενεργό ιλύ και ορυκτά σε ανάμικτο υγρό.....	309
6.11 Είδος και συγκέντρωση ορυκτού	319
6.11.1 Απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα.....	320
6.11.2 Απομάκρυνση μετάλλων από ενεργό ιλύ.....	326

6.12	Συνεισφορά διεργασιών στην απομάκρυνση των μετάλλων.....	336
6.13	Συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών ενεργού ιλύος.....	342
6.14	Συγκέντρωση TSS και κολλοειδών σωματιδίων.....	349
6.15	Μοριακό βάρος αποκοπής μεμβράνης.....	351
6.16	Θερμοκρασία, θερμοδυναμικές παράμετροι.....	353
6.16.1	Αξιολόγηση της επίδρασης των διαφορετικών παραμέτρων στην απόδοση των διεργασιών προσρόφησης – διήθησης.....	358
6.17	Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και αμμωνίας.....	359
6.18	Συγκριτική αξιολόγηση διεργασιών προσρόφησης – διήθησης.....	360
6.19	Έμφραξη μεμβρανών.....	367
6.19.1	Υπερδιήθηση ενεργού ιλύος.....	367
6.19.2	SEM – EDX ανάλυση.....	372
6.19.3	Υπερδιήθηση υγρών αποβλήτων.....	374

7. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΡΕΥΜΑΤΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ, ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ.....377

7.1	Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βαφείων – φινιριστηρίων.....	377
7.1.1	Αρχικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων και προσροφητικών υλικών.....	377
7.1.2	Απομάκρυνση μετάλλων με την εφαρμογή UF.....	378
7.1.3	Εφαρμογή διεργασίας προσρόφησης–UF.....	381
7.1.4	Απομάκρυνση χρώματος και COD με την εφαρμογή διεργασίας προσρόφησης – UF.....	385
7.1.5	Αξιολόγηση διεργασίας προσρόφησης–UF για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων βαφείων – φινιριστηρίων.....	386
7.2	Επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου.....	387
7.2.1	Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων.....	387
7.2.2	Επίδραση pH και είδους προσροφητή στην απομάκρυνση μετάλλων.....	389
7.2.3	Ανταγωνιστικό περιβάλλον μετάλλων.....	390
7.2.4	Σχηματισμός ιζημάτων-συμπλόκων.....	392
7.2.5	Απομάκρυνση οργανικών ουσιών και χρώματος.....	392
7.2.6	Έμφραξη μεμβρανών του συστήματος.....	393
7.2.7	Ισόθερμες προσρόφησης.....	393
7.2.8	Κινητική προσρόφησης.....	399
7.2.9	Αξιολόγηση διεργασίας προσρόφησης–UF.....	404
7.3	Απομάκρυνση ρυπαντών από διαφορετικά ρεύματα βιομηχανικών υγρών αποβλήτων.....	405
7.3.1	Αρχικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων και προσροφητικών υλικών.....	405
7.3.2	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.....	406

7.3.3	Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και χρώματος	411
7.3.4	Έμφραξη μεμβρανών.....	412
7.3.5	Εφαρμογή συστήματος σε βιομηχανική κλίμακα.....	413
7.3.6	Αξιολόγηση διεργασίας προσρόφησης–UF για την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων.....	414
8.	ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΙΛΥ.....	415
9.	ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ MBR, MBR-RO ΚΑΙ ΚΛΙΝΩΝ ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗΣ	418
9.1	Εισαγωγή	418
9.2	Σύστημα MBR.....	418
9.2.1	Λειτουργικά Χαρακτηριστικά.....	418
9.2.2	Απομάκρυνση στερεών και οργανικής ύλης	419
9.2.3	Συγκέντρωση ανάμικτου υγρού.....	420
9.2.4	Νιτροποίηση και απομάκρυνση αζώτου	421
9.2.5	Δραστηριότητα βιομάζας	422
9.2.6	Απομάκρυνση μετάλλων	424
9.2.7	Διάθεση Περίσσειας Ιλύος.....	426
9.2.8	Έμφραξη μεμβρανών συστήματος MBR.....	427
9.2.9	Ρόλος βερμικουλίτη στη βιολογική επεξεργασία	428
9.2.10	Μορφές μετάλλων στην ιλύ του MBR συστήματος	428
9.2.11	Αποδέσμευση βαρέων μετάλλων από την ιλύ με όξινη επεξεργασία.....	430
9.3	Συνδυασμένο σύστημα MBR-RO	432
9.3.1	Επεξεργασία συμπυκνώματος RO.....	437
10.	ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ	439
10.1	Προσρόφηση μολύβδου και ψευδαργύρου στο ζεόλιθο	439
10.2	Εκρόφηση μολύβδου και ψευδαργύρου από το ζεόλιθο	441
10.3	Κύκλοι αναγέννησης ζεόλιθου.....	444
10.4	Κινητική προσρόφησης – εκρόφησης	446
10.5	Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης	452
10.6	Αξιολόγηση αναγέννησης.....	456
11.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	457
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	470

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2.1: Πηγή προέλευσης βαρέων μετάλλων, τοξικές και θετικές επιδράσεις στους οργανισμούς.....	10
Πίνακας 2.2: Σύγκριση διαφορετικών τεχνικών για την απομάκρυνση μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.....	12
Πίνακας 2.3: Συγκέντρωση ($\mu\text{g l}^{-1}$) μετάλλων στα υγρά απόβλητα και ποσοστιαία απομάκρυνση από συστήματα MBR.....	23
Πίνακας 2.4: Απομάκρυνση μετάλλων με συνδυασμένη εφαρμογή υπερδιήθησης και άλλων διεργασιών.....	32
Πίνακας 2.5: Χαρακτηριστικά και απόδοση μεμβρανών RO για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων.....	37
Πίνακας 2.6: Διαφορές φυσικής – χημικής προσρόφησης.....	42
Πίνακας 2.7: Ιονικές ιδιότητες μετάλλων.....	48
Πίνακας 2.8: Επίδραση της αρχική συγκέντρωσης των μετάλλων στην προσρόφηση τους σε ιλύ και αργιλοπυριτικά ορυκτά (μπεντονίτη, ζεόλιθο, βερμικουλίτη).....	50
Πίνακας 2.9: Επίδραση του pH στην προσρόφηση των μετάλλων σε ιλύ και αργιλοπυριτικά ορυκτά.....	55
Πίνακας 2.10: Επίδραση της συγκέντρωσης της ιλύος και των ορυκτών στην προσρόφηση των μετάλλων.....	59
Πίνακας 2.11: Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων των ορυκτών και της ιλύος στην προσρόφηση των μετάλλων.....	61
Πίνακας 2.12: Ανταγωνιστική προσρόφηση μεταλλικών κατιόντων σε ορυκτά και ιλύ.....	68
Πίνακας 2.13: Επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση των μετάλλων σε ορυκτά και ιλύ – θερμοδυναμικές παράμετροι του συστήματος.....	72
Πίνακας 2.14: Βέλτιστη απόδοση αναγέννησης προσροφητών που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή διαφορετικών διαλυμάτων εκρόφησης.....	77
Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης (UF) και μεμβρανών μικροδιήθησης (MF).....	82
Πίνακας 3.2: Ρεύματα υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων (Υ.Α.) που επεξεργάζονται με το σύστημα μεμβρανών UF.....	84
Πίνακας 3.3: Μέσα προσρόφησης που εφαρμόζονται στα υδατικά διαλύματα και τα διαφορετικά ρεύματα υγρών αποβλήτων.....	87
Πίνακας 3.4: Σύνοψη του είδους του μετάλλου, της υγρής φάσης και του διαλύματος που εφαρμόζεται στα συστήματα προσρόφησης – MF/UF.....	89
Πίνακας 3.5: Κύρια στάδια παραγωγικής διαδικασίας που ακολουθούνται στα 5 βαφεία – φινιριστήρια , πηγές υγρών αποβλήτων, πρώτες και βοηθητικές ύλες που χρησιμοποιούνται σε αυτά και συνδέονται με την παραγωγή υγρών αποβλήτων.....	92
Πίνακας 3.6: Κύρια στάδια παραγωγικής διαδικασίας που ακολουθείται στις 7 μεταλλουργικές βιομηχανίες, πρώτες και βοηθητικές ύλες που χρησιμοποιούνται, καθώς και πηγές υγρών αποβλήτων.....	93
Πίνακας 3. 7: Κύρια στάδια παραγωγικής διαδικασίας που ακολουθείται στις 3 χημικές βιομηχανίες , πηγές υγρών αποβλήτων, πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται σε αυτά και συνδέονται με την παραγωγή υγρών αποβλήτων.....	95
Πίνακας 3. 8: Παράμετροι που ταυτοποιούνται για το χαρακτηρισμό της αρχικής σύστασης των υγρών φάσεων.....	95
Πίνακας 3. 9: Συστήματα που εφαρμόζονται για την επεξεργασία διαφορετικών ρευμάτων υγρών αποβλήτων.....	96
Πίνακας 3.10: Συγκέντρωση μετάλλου που προστίθεται αρχικά στο σύστημα, και διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση για προσρόφηση σε δεδομένο pH στα πειράματα κινητικής και ισορροπίας.....	102

Πίνακας 3.11: Εξεταζόμενες παράμετροι κατά την επίδραση επιλεγμένων ανιόντων στην απομάκρυνση μετάλλων	105
Πίνακας 3.12: Παράμετροι που διερευνώνται για την απομάκρυνση του Ni από μονοσυστατικά διαλύματα.....	108
Πίνακας 3.13: Παράμετροι που εξετάζονται κατά την επεξεργασία των Υ.Α. της μεταλλουργικής βιομηχανίας	117
Πίνακας 3.14: Χαρακτηριστικά μονάδας μεμβρανών πιλοτικού συστήματος MBR.....	121
Πίνακας 3.15: Χαρακτηριστικά συστήματος RO	125
Πίνακας 3.16: Αναλύσεις χαρακτηρισμού δειγμάτων.....	130
Πίνακας 3.17: Όρια ανίχνευσης των μεθόδων της ατομικής απορρόφησης με φλόγα και με φούρνο γραφίτη (ΑΡΗΑ, 1998)	143
Πίνακας 3.18: Μέθοδοι ανάλυσης, όργανα μέτρησης και όρια ανίχνευσης μεθόδων για των προσδιορισμό βασικών παραμέτρων	145
Πίνακας 3.19: Διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλων στα πειράματα εξέτασης της ισορροπίας και της κινητικής της προσρόφησης και εκρόφησης.....	147
Πίνακας 4.1: Εξισώσεις ισόθερμων ισορροπίας για τη μελέτη της προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ και τα ορυκτά	153
Πίνακας 4.2: Κινητικές εξισώσεις αντίδρασης για την περιγραφή της προσρόφησης/εκρόφησης.....	156
Πίνακας 4.3: Εξάρτηση του ρυθμού προσρόφησης από τις πειραματικές συνθήκες	158
Πίνακας 4.4: Εξισώσεις διάχυσης.....	161
Πίνακας 5.1: Δομική σύνθεση των ορυκτών βάσει της XRD ανάλυσης και των αποθηκευμένων φασμάτων της βάσης δεδομένων JCPDS.....	166
Πίνακας 5.2: Χημική ανάλυση ορυκτών	166
Πίνακας 5.3: Ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα (meq g^{-1}) ορυκτών	167
Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N ₂	167
Πίνακας 5.5: Αρχικά χαρακτηριστικά ενεργού ιλύος κατά τη χρήση της στα πειράματα προσρόφησης μετάλλων.....	168
Πίνακας 5.6: Ανάλυση SEM-EDX στην επιφάνεια της ιλύος.....	168
Πίνακας 5.7: Λειτουργικές ομάδες που ανιχνεύονται σε ξηραμένη ενεργό ιλύ με FT-IR.....	169
Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (Υ.Α.) πριν τον εμπλουτισμό τους με μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα βαρέων μετάλλων.	170
Πίνακας 6.2: Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων σε ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα	185
Πίνακας 6.3: Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στην ιλύ σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα.....	188
Πίνακας 6.4: Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον ιλύος σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα	189
Πίνακας 6.5: Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε μονοσυστατικά (ΜΣ) και πολυσυστατικά διαλύματα (ΠΣ).....	194

Πίνακας 6.6: Λόγοι (α): $q_{m, multi} / q_{m, single}$ από τη μελέτη της προσρόφησης σε πολυσυστατικά και σε μονοσυστατικά διαλύματα σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων, ιλύος και υγρών αποβλήτων (Υ.Α.) ^α	198
Πίνακας 6.7: Λόγοι $q_{m, ορυκτών σε διήθημα ιλύος} / q_{m, ορυκτών σε υδ.δ/τα}$ και $q_{m, ορυκτών σε διήθημα υ.α.} / q_{m, ορυκτών σε υδ.δ/τα}$ από τη μελέτη της προσρόφησης σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης (υδατικά διαλύματα, ιλύ, υγρά απόβλητα-υ.α.) σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα.....	202
Πίνακας 6.8: Μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα υλικών (q_m) για τη δέσμευση μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία	204
Πίνακας 6.9: Ποσοστιαία συνεισφορά της παρουσίας ανιόντων στην απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα	220
Πίνακας 6.10: Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων πριν τον εμπλουτισμό τους με βαρέα μέταλλα, θειικά και ορθοφωσφορικά ανιόντα.....	221
Πίνακας 6.11: Ποσοστιαία συνεισφορά ορυκτών στην απομάκρυνση του Ni και Zn από υγρά απόβλητα παρουσία SO_4^{2-} σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (pH = 3, 6, 9).....	221
Πίνακας 6.12: Ποσοστιαία συνεισφορά ορυκτών στην απομάκρυνση του Cu και Pb από υγρά απόβλητα παρουσία ορθοφωσφορικών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (pH = 3, 6, 9).....	223
Πίνακας 6.13: Παράμετροι γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα.....	240
Πίνακας 6.14: Παράμετροι γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στα ιλύ σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα.....	242
Πίνακας 6.15: Παράμετροι γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα παρουσία ενεργού ιλύος .	243
Πίνακας 6.16: Παράμετροι γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υγρά απόβλητα	245
Πίνακας 6.17: Παράμετροι κινητικής που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κατόπιν εφαρμογής των εξισώσεων κινητικής αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων σε ορυκτά και ενεργό ιλύ .	247
Πίνακας 6.18: Παράμετροι εξισώσεων διάχυσης των μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα (δόση ορυκτού = 10 g l^{-1})	257
Πίνακας 6.19: Παράμετροι εξισώσεων διάχυσης των μετάλλων στην ενεργό ιλύ σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα	258
Πίνακας 6.20: Παράμετροι εξισώσεων διάχυσης των μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα παρουσία ενεργού ιλύος (δόση ορυκτού = 10 g l^{-1})	258
Πίνακας 6.21: Παράμετροι εξισώσεων διάχυσης των μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα σε περιβάλλον πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (δόση ορυκτού = 10 g l^{-1}).....	259
Πίνακας 6.22: Συντελεστές διάχυσης (D_{eff}) μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα (δόση ορυκτού = 10 g l^{-1})	260
Πίνακας 6.23: Συντελεστές διάχυσης (D_{eff}) μετάλλων στην ιλύ σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα	261
Πίνακας 6.24: Συντελεστές διάχυσης (D_{eff}) μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα παρουσία ενεργού ιλύος.....	261
Πίνακας 6.25: Συντελεστές διάχυσης (D_{eff}) μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα σε περιβάλλον πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (δόση ορυκτού = 10 g l^{-1}).....	262
Πίνακας 6.26: Παράμετροι διάχυσης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κατόπιν εφαρμογής εξισώσεων κινητικής αντίδρασης για προσρόφηση μετάλλων σε ορυκτά και ιλύ	263

Πίνακας 6.27: Χαρακτηριστικά διηθήματος UF που προκύπτει από διήθηση υγρών αποβλήτων εμπλουτισμένων με διαφορετικά μέταλλα.....	289
Πίνακας 6.28: Συγκεντρώσεις μετάλλων στην εκροή συστήματος ορυκτού–UF και ιλύος–UF κατά την επεξεργασία πολυσυστατικού διαλύματος μετάλλων για εύρος pH 3–9.	302
Πίνακας 6.29: Συγκεντρώσεις μετάλλων στην εκροή συστήματος UF και ορυκτού–UF κατά την επεξεργασία πολυσυστατικού διαλύματος μετάλλων για εύρος pH 3 – 9.	304
Πίνακας 6.30: Συγκεντρώσεις μετάλλων στην εκροή συστήματος UF και ορυκτού–UF κατά την επεξεργασία πολυσυστατικού διαλύματος μετάλλων για εύρος pH 3–9.	317
Πίνακας 6.31: Επίδραση της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του $Ni^{α1,2}$ από μονοστοιχειακά υγρά απόβλητα ($C_0 = 320 \text{ mg l}^{-1}$, $C_{δ0} = 216.2 \pm 5.8 \text{ mg l}^{-1}$)	320
Πίνακας 6.32: Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα που προκύπτει από το συνδυασμένο σύστημα ορυκτού – UF κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων σε πολυστοιχειακό σύστημα σε pH=6 και αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου 320 mg l^{-1}	325
Πίνακας 6.33: Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του $Ni^α$ σε μονοστοιχειακό περιβάλλον ανάμικτου υγρού ($C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$)	327
Πίνακας 6.34: Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα που προκύπτει από το συνδυασμένο σύστημα ορυκτού–ιλύος–UF κατά την επεξεργασία πολυστοιχειακού διαλύματος μετάλλων σε pH=6 και αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου 320 mg l^{-1}	334
Πίνακας 6.35: Ενδεικτικές τιμές ΔG° για την προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ και στα ορυκτά στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης, σε μονοσυστατικό διάλυμα ($T=25^\circ\text{C}$).....	353
Πίνακας 6.36: Επίδραση της θερμοκρασίας ($T^\circ\text{C}$) στην απομάκρυνση των μετάλλων από την ιλύ – θερμοδυναμικές παράμετροι του συστήματος προσρόφησης	354
Πίνακας 6.37: Επίδραση της θερμοκρασίας ($T^\circ\text{C}$) στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα ορυκτά σε μονοστοιχειακό περιβάλλον ιλύος – θερμοδυναμικές παράμετροι των συστημάτων προσρόφησης.....	356
Πίνακας 6.38: Επίδραση της θερμοκρασίας ($T^\circ\text{C}$) στην απομάκρυνση του Ni από τα ορυκτά σε μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα – θερμοδυναμικές παράμετροι των συστημάτων προσρόφησης.....	357
Πίνακας 6.39: Αποτίμηση της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στη συνολική απόδοση του συστήματος προσρόφησης– UF και στην απόδοση της προσρόφησης αποκλειστικά για την απομάκρυνση των μετάλλων	359
Πίνακας 6.40: Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Pb	360
Πίνακας 6.41: Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Cu	362
Πίνακας 6.42: Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Cr	363
Πίνακας 6.43: Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Zn	364
Πίνακας 6.44: Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Ni	365
Πίνακας 6.45: Ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών διορθωμένης στους 20°C λόγω της διήθησης ενεργού ιλύος (για 60 λεπτά) με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων βερμικουλίτη	368
Πίνακας 6.46: Ανάλυση SEM-EDX στην επιφάνεια των μεμβρανών	373
Πίνακας 6.47: Ποσοστιαία συνεισφορά των βαρέων μετάλλων στην έμφραξη των μεμβρανών	374

Πίνακας 6.48: Ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών διορθωμένης στους 20°C λόγω της διήθησης υγρών αποβλήτων (για 60 λεπτά) με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων βερμικουλίτη	375
Πίνακας 7.1: Αρχικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις 5 βιομηχανίες του κλάδου των Β-Φ.....	377
Πίνακας 7.2: Ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων από πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή UF σε διαφορετικά pH για αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου ίση με 200 mg l ⁻¹	379
Πίνακας 7.3: Συγκέντρωση μετάλλων στην εκροή του συστήματος ορυκτών (10 g l ⁻¹)–ιλύος (SS=5.2 g l ⁻¹) –UF που εφαρμόζεται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων των Β-Φ (1-5).....	382
Πίνακας 7.4: Αρχικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων που παράγονται από το επιμεταλλωτήριο Μ7....	387
Πίνακας 7.5: Σύγκριση της απόδοσης των συστημάτων UF και ορυκτών-UF για την απομάκρυνση Ni και Zn από μονοσυστατικό και δισυστατιστατικό (Ni, Zn) περιβάλλον υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου	391
Πίνακας 7.6: Σύγκριση της συγκέντρωσης του Ni και του Zn στην επεξεργασμένη εκροή του συστήματος ορυκτών–UF σε pH = 8 με τα όρια απόρριψης των υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου στο αστικό αποχετευτικό δίκτυο	391
Πίνακας 7.7: Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση του Ni και του Zn στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου σε μονοσυστατικά και δισυστατικά διαλύματα	396
Πίνακας 7.8: Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση του Ni και του Zn στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και δισυστατικά υδατικά διαλύματα.....	397
Πίνακας 7.9: Λόγοι $q_{m, binary} / q_{m, single}$ από τη μελέτη της προσρόφησης σε δισυστατικά και σε μονοσυστατικά διαλύματα σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων, ιλύος και υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου	398
Πίνακας 7.10: Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και δισυστατικά υγρά απόβλητα επιμεταλλωτηρίου Μ7 και υδατικών διαλυμάτων	402
Πίνακας 7.11: Αρχικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων που παράγονται από μονάδες που ανήκουν σε διαφορετικούς βιομηχανικούς κλάδους.....	405
Πίνακας 8.1: Αρχικά χαρακτηριστικά ιλύος.....	415
Πίνακας 8.2: Αναχαίτιση μικροοργανισμών από βαρέα μέταλλα	417
Πίνακας 9.1: Λειτουργικοί κύκλοι συστήματος MBR και συνδυασμένου συστήματος MBR-RO	418
Πίνακας 9.2: Χαρακτηριστικά εισερχόμενων υγρών αποβλήτων.....	418
Πίνακας 9.3: Λειτουργικά χαρακτηριστικά συστήματος συστήματος MBR	419
Πίνακας 9.4: Ποσοστιαίες απομακρύνσεις Cu, Pb, Ni και Zn από το σύστημα	425
Πίνακας 9.5: Συγκέντρωση μετάλλων που συσσωρεύεται στην ιλύ του συστήματος MBR και που παραμένει σε αυτή μετά την επεξεργασία με H ₂ SO ₄	430
Πίνακας 9.6: (%) Αποδέσμευση βαρέων μετάλλων από την ενεργό ιλύ με την εφαρμογή διαφορετικών διαλυμάτων εκχύλισης, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία.....	432
Πίνακας 9.7: Λειτουργικά χαρακτηριστικά μονάδας RO.....	432
Πίνακας 9.8: Απόδοση συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων.....	434

Πίνακας 9.9: Σύγκριση της απομάκρυνσης μετάλλων με σύστημα MBR και MBR-RO για αστικά υγρά απόβλητα.....	435
Πίνακας 9.10: Απόδοση συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων εμπλουτισμένων με βαρέα μέταλλα ^α	436
Πίνακας 9.11: Ποσοστιαίες απομακρύνσεις μετάλλων κατά των 5 ^ο κύκλο λειτουργίας για τα συστήματα MBR, RO και MBR-RO	437
Πίνακας 10.1: Αρχικά χαρακτηριστικά πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (ΠΕΥΑ) και εκροής MBR	439
Πίνακας 10.2: Συγκέντρωση Pb και Zn (mg g ⁻¹) που προσροφάται σε διαφορετικά ορυκτά σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα	441
Πίνακας 10.3: Σύγκριση της απόδοσης της εκρόφησης μετάλλων από φυσικά ορυκτά που επιτυγχάνεται στην παρούσα έρευνα και σε άλλες ερευνητικές δουλειές	444
Πίνακας 10.4: Συντελεστές των εξισώσεων κινητικής της προσρόφησης του Pb και του Zn στο ζεόλιθο σε υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και υγρά απόβλητα (ΠΕΥΑ) σε pH = 3.5 (C ₀ =320 mg l ⁻¹).....	450
Πίνακας 10.5: Συντελεστές των εξισώσεων κινητικής της εκρόφησης του Pb και του Zn από το ζεόλιθο που προέρχεται από υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και υγρά απόβλητα (ΠΕΥΑ) εφαρμόζοντας 3M KCl και 1M KCl, αντίστοιχα.....	451
Πίνακας 10.6: Συντελεστές μη - γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση του Pb και του Zn στο ζεόλιθο που περιέχεται σε υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και υγρά απόβλητα.....	454
Πίνακας 10.7: Συντελεστές μη - γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την εκρόφηση του Pb και του Zn από τον ζεόλιθο που προέρχεται από υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και υγρά απόβλητα με την εφαρμογή 3M KCl και 1M KCl, αντίστοιχα.....	454
Πίνακας 10.8: Χημική ανάλυση φυσικού (πριν τη χρήση του) και αναγεννημένου ζεόλιθου (% κ.β.)	456

ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 2.1: Μηχανισμοί απομάκρυνσης των μετάλλων από την ενεργό ιλύ ανάλογα με (α) την εξάρτησή τους από το μεταβολισμό του κυττάρου και (β) τη θέση στην οποία βρίσκονται τα προς απομάκρυνση μέταλλα	18
Σχήμα 2.2: Εναλλακτικές διατάξεις συστημάτων MBR: (α) εμβαπτισμένο MBR, (β) εξωτερικό MBR.....	20
Σχήμα 2.3: Παράμετροι που επηρεάζουν την εμφραξη των μεμβρανών	22
Σχήμα 2.4: Αρχή λειτουργίας μεμβρανών αντίστροφης όσμωσης	35
Σχήμα 2.5: Κατανομή των μορφών των μετάλλων συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα, T=25°C.....	57
Σχήμα 3.1: Διαγραμματική απεικόνιση μεθοδολογίας διδακτορικής διατριβής	81
Σχήμα 3.2: Απεικόνιση μονάδας μεμβρανών ZW-1 του εργαστηριακού συστήματος υπερδιήθησης	82
Σχήμα 3.3: Απεικόνιση της διάταξης του πρότυπου εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης.....	83
Σχήμα 3.4: Διάταξη εργαστηριακού συστήματος υπερδιήθησης (1) αντλία παροχής αερισμού, (2) ροόμετρο αέρα, (3) αντλία κενού, (4) αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, (5) μονάδα μεμβρανών, (6) διαχυτήρες, (7) ζυγός και (8) PC.....	83
Σχήμα 3.5: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθείται στα συνδυασμένα συστήματα υγρών αποβλήτων – ορυκτών – μεμβρανών UF και ενεργού ιλύος – ορυκτών – μεμβρανών UF	86
Σχήμα 3.6: Διάταξη υπερδιήθησης υπό ελεγχόμενη θερμοκρασία.....	103
Σχήμα 3.7: Συσκευή κλασματοποίησης Amicon 8050 Stirred cell	107

Σχήμα 3.8: Διάταξη πιλοτικού συστήματος MBR: (Α) δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, (Β) δεξαμενή εξισορρόπησης, (Γ) αερόβιος βιολογικός αντιδραστήρας με εμβαπτιζόμενη μονάδα μεμβρανών, (Δ) δεξαμενή συλλογής εκροής, (Ε) υποβρύχια αντλία, (ΣΤ) μονάδα μεμβρανών, Σημεία δειγματοληψίας: (1) εισροή, (2) ενεργός ιλύς, (3) εκροή.....	120
Σχήμα 3.9: Φωτογραφίες πιλοτικού συστήματος MBR.....	120
Σχήμα 3.10: Φωτογραφίες πιλοτικού συστήματος RO	125
Σχήμα 3.11: Διάταξη πιλοτικού συστήματος MBR-RO	125
Σχήμα 3.12: Σύστημα σταθερής κλίνης ιοντοεναλλαγής για την επεξεργασία του συμπυκνώματος RO	126
Σχήμα 4.1: Απεικόνιση των σταδίων (2) και (3) της διάχυσης των μετάλλων στον προσροφητή.....	157
Σχήμα 5.1: Φάσμα περίθλασης ακτίνων Χ (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθου	165
Σχήμα 5.2: Φωτογραφίες SEM (α) ζεόλιθου, (β) βερμικουλίτη, (γ) μπεντονίτη (5000x)	167
Σχήμα 5.3: Κατανομή μεγέθους πόρων των ορυκτών.....	167
Σχήμα 5.4: Φωτογραφία SEM ιλύος (1600x)	168
Σχήμα 5.5: Ανάλυση FT-IR ξηραμένης ιλύος.....	169
Σχήμα 6.1: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις μη-γραμμικές εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση του (α) Ni στο βερμικουλίτη, (β) Zn στο βερμικουλίτη, (γ) Cu στο βερμικουλίτη, (δ) Pb στο μπεντονίτη και (ε) Cr στο βερμικουλίτη σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα.....	176
Σχήμα 6.2: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις (α, β) γραμμικές και τις (γ, δ) μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων ισορροπίας για την προσρόφηση του Ni και του Cu στην ιλύ σε μονοσυστατικό διάλυμα (pH=6)	177
Σχήμα 6.3: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις μη-γραμμικές εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση του (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, (δ) Pb στην ιλύ σε πολυσυστατικά διαλύματα	178
Σχήμα 6.4: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις μη-γραμμικές εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση του (α) Ni στο βερμικουλίτη, (β) Zn στο βερμικουλίτη, (γ) Cu στο μπεντονίτη, (δ) Pb στο βερμικουλίτη σε περιβάλλον ιλύος σε μονοσυστατικά συστήματα	181
Σχήμα 6.5: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις μη-γραμμικές εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση του (α) Ni στο βερμικουλίτη, (β) Zn στο βερμικουλίτη, (γ) Cu στο βερμικουλίτη, (δ) Pb στο βερμικουλίτη σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε μονοσυστατικά διαλύματα	183
Σχήμα 6.6: Ποσοστιαία Μείωση του q_m των προσροφητών σε πολυσυστατικό διάλυμα μετάλλων συγκριτικά με το αντίστοιχο σε μονοσυστατικό διάλυμα στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης .	207
Σχήμα 6.7: Ποσοστιαία μείωση του q_m των ορυκτών σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υγρών αποβλήτων συγκριτικά με το αντίστοιχο σε υδατικό περιβάλλον για (α,γ) μονοσυστατικά και (β,δ) πολυσυστατικά διαλύματα (Επίδραση είδους υγρής φάσης)	211
Σχήμα 6.8: Αύξηση στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων λόγω της συνδυασμένης εφαρμογής ιλύος-ορυκτών-μεμβρανών συγκριτικά με την αντίστοιχη που προκύπτει κατά την εφαρμογή του συστήματος απουσία ιλύος για (α) μονοσυστατικά και (β) πολυσυστατικά διαλύματα.....	213
Σχήμα 6.9: Ποσοστιαία αύξηση της απόδοσης του συστήματος μεμβρανών, ορυκτών-μεμβρανών για την απομάκρυνση των μετάλλων από υγρά απόβλητα (υ.α.) συγκριτικά με την αντίστοιχη από υδατικά διαλύματα για (α) μονοσυστατικά και (β) πολυσυστατικά διαλύματα	217
Σχήμα 6.10: Επίδραση της συγκέντρωσης των (α) CO_3^{2-} , (β) SO_4^{2-} και (γ) Cl^- , (δ) PO_4^{3-} , στην απομάκρυνση μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα (pH = 6, C_0 μετάλλου = 320 mg l^{-1})	219
Σχήμα 6.11: Ποσοστιαία απομάκρυνση (α) Ni, (β) Zn και (γ) Cu από υγρά απόβλητα παρουσία SO_4^{2-} σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, απουσία ορυκτού (pH = 3, 6, 9).	221

Σχήμα 6.12: Ποσοστιαία απομάκρυνση (α) Ni και (β) Zn από υγρά απόβλητα παρουσία ορθοφωσφορικών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, απουσία ορυκτού (pH = 3, 6, 9).....	222
Σχήμα 6.13: Συγκέντρωση (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, (δ) Pb και (ε) Cr ³⁺ που προσροφάται σε ενεργό ιλύ και ορυκτά σε μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα	225
Σχήμα 6.14: Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Zn, Cu, Pb) που προσροφάται σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθο και (δ) ενεργό ιλύ που περιέχονται σε πολυστοιχειακά υδατικά διαλύματα	225
Σχήμα 6.15: Συγκέντρωση (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, και (δ) Cr ³⁺ που προσροφάται σε ορυκτά σε μονοστοιχειακό διάλυμα παρουσία ιλύος	228
Σχήμα 6.16: Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Zn, Cu, Pb) που προσροφώνται σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθο που περιέχονται σε πολυστοιχειακό περιβάλλον ενεργού ιλύος	228
Σχήμα 6.17: Συγκέντρωση (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, και (δ) Pb που προσροφάται σε ορυκτά σε μονοστοιχειακό διάλυμα υγρών αποβλήτων (Υ.Α.).....	230
Σχήμα 6.18: Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Zn, Cu, Pb) που προσροφάται σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθο που περιέχονται σε πολυστοιχειακό περιβάλλον υγρών αποβλήτων (Υ.Α.).....	230
Σχήμα 6.19: Λειτουργικές γραμμές της κινητικής της προσρόφησης του (α) Cu και του (β) Ni στο βερμικουλίτη σε υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα (Υ.Α.)	232
Σχήμα 6.20: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων με την εξίσωση εξωτερικής μεταφοράς μάζας για την προσρόφηση (α) Pb και (β) Zn στο μπεντονίτη σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα	249
Σχήμα 6.21: Μεταβολή του q _t συναρτήσει του t ^{0.5} (διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης) για την προσρόφηση του (α) Ni (pH=6), (β) Zn (pH=6), (γ) Cu (pH=6), (δ) Cu (pH=5.5), (ε) Cr (pH=5.5) και (στ) Pb (pH=5.5) στα ορυκτά και στην ιλύ σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα	252
Σχήμα 6.22: Μεταβολή του q _t συναρτήσει του t ^{0.5} (διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης) για την προσρόφηση των μετάλλων στο (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθο και (δ) ιλύ σε πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα (pH=6).....	253
Σχήμα 6.23: Μεταβολή του q _t συναρτήσει του t ^{0.5} (διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης) για την προσρόφηση των μετάλλων στο (α) μπεντονίτη παρουσία ιλύος σε ΜΣ, (β) μπεντονίτη σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε ΜΣ, (γ) μπεντονίτη παρουσία ιλύος σε – ΠΣ (Ni-Zn-Cu-Pb) και (δ) μπεντονίτη σε υγρά απόβλητα σε ΠΣ (Ni-Zn-Cu-Pb).....	253
Σχήμα 6.24: Διάγραμμα του Bt συναρτήσει του χρόνου t (εξίσωση Reichenberg) για την προσρόφηση του Ni (α) σε ενεργό ιλύ και στα ορυκτά σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα, (β) στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων.....	266
Σχήμα 6.25: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις εξισώσεις διάχυσης για την προσρόφηση του Ni (α) στα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα, (β) στα ορυκτά σε υγρά απόβλητα, (γ) στα ορυκτά σε ιλύ και (δ) στην ιλύ απουσία ορυκτών σε πολυσυστατικά διαλύματα (Ni, Zn, Cu, Pb)	269
Σχήμα 6.26: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C ₀ των μετάλλων στην απόδοση (%) των συστημάτων (α) UF, (β) βερμικουλίτη–UF, (γ) μπεντονίτη–UF, (δ) ζεόλιθου–UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) υδατικά διαλύματα.....	271
Σχήμα 6.27: Επίδραση της αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωσης C _{δ0} των μετάλλων στην προσρόφηση q _t των μετάλλων σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη (γ) ζεόλιθο σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) υδατικά διαλύματα	271
Σχήμα 6.28: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Pb στην (α) συνολική απόδοση (%) του συστήματος και (β) προσρόφηση του μετάλλου q _t στα ορυκτά σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα (pH=6).	272
Σχήμα 6.29: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C ₀ των μετάλλων στην απόδοση (%) του συστήματος (α) UF, (β) βερμικουλίτη–UF, (γ) μπεντονίτη–UF, (δ) ζεόλιθου–UF για την απομάκρυνση των	

μετάλλων από μονοσυστατικό και πολυσυστατικό περιβάλλον (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) υγρών αποβλήτων (υ.α.)	276
Σχήμα 6.30: Επίδραση της διαθέσιμης συγκέντρωσης $C_{\delta 0}$ των μετάλλων στην προσρόφηση (mg g^{-1}) των μετάλλων σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη (γ) ζεόλιθο σε μονοσυστατικό και πολυσυστατικό (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) περιβάλλον υγρών αποβλήτων.....	277
Σχήμα 6.31: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Pb στην (α) συνολική απόδοση (%) του συστήματος και (β) προσρόφηση του μετάλλου (mg g^{-1}) στα ορυκτά σε μονοσυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων (υ.α., pH=6).	277
Σχήμα 6.32: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 των μετάλλων στην απόδοση (%) του συστήματος (α) ιλύος-UF, (β) ιλύος-βερμικουλίτη-UF, (γ) ιλύος-μπεντονίτη-UF, (δ) ιλύος-ζεόλιθου-UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικό και πολυσυστατικό περιβάλλον (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) ανάμικτου υγρού	281
Σχήμα 6.33: Επίδραση της διαθέσιμης συγκέντρωσης $C_{\delta 0}$ των μετάλλων στην προσρόφηση των μετάλλων σε (α) ιλύ, (β) βερμικουλίτη, (γ) μπεντονίτη και (δ) ζεόλιθο σε μονοσυστατικό και πολυσυστατικό (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) περιβάλλον ανάμικτου υγρού	282
Σχήμα 6.34: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Pb στην (α) συνολική απόδοση (%) του συστήματος, (β) προσρόφηση του μετάλλου στην ιλύ και στην (γ) προσρόφηση του μετάλλου στα ορυκτά σε μονοσυστατικό περιβάλλον ιλύος (pH=6).....	282
Σχήμα 6.35: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 των μετάλλων στην απόδοση (%) της διεργασίας δύο σταδίων που εφαρμόζει (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, και (γ) ζεόλιθο στο διήθημα των υγρών αποβλήτων (υ.α.) για την απομάκρυνση μετάλλων από μονοσυστατικό και πολυσυστατικό (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) διάλυμα	290
Σχήμα 6.36: Ποσοστιαία αύξηση του q_m των ορυκτών στο διήθημα των υγρών αποβλήτων για (α) μονοσυστατικά και (β) πολυσυστατικά διαλύματα συγκριτικά με το αντίστοιχο σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων (Συνεισφορά διεργασίας δύο σταδίων)	292
Σχήμα 6.37: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 των μετάλλων στην απόδοση (%) της διεργασίας δύο σταδίων που εφαρμόζει (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, και (γ) ζεόλιθο στο διήθημα ιλύος για την απομάκρυνση μετάλλων από μονοσυστατικό και πολυσυστατικό (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) διάλυμα	294
Σχήμα 6.38: Ποσοστιαία αύξηση του q_m των ορυκτών στο διήθημα ιλύος για (α) μονοσυστατικά και (β) πολυσυστατικά διαλύματα συγκριτικά με το αντίστοιχο σε περιβάλλον ιλύος (Συνεισφορά διεργασίας δύο σταδίων)	296
Σχήμα 6.39: Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του βερμικουλίτη στην απομάκρυνση του Zn	298
Σχήμα 6.40: Επίδραση pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων από μονοσυστατικά πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή UF (α) απουσία ορυκτών, (β) με προσθήκη βερμικουλίτη, (γ) μπεντονίτη, (δ) ζεόλιθου (δόση ορυκτού 10 g l^{-1}).....	299
Σχήμα 6.41: Επίδραση του pH στη συγκέντρωση q_t των μετάλλων που προσροφάται στον (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη και (γ) ζεόλιθο σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα (δόση ορυκτού 10 g l^{-1}).....	300
Σχήμα 6.42: Επίδραση του pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από υγρά απόβλητα με την εφαρμογή UF (α) απουσία ορυκτών, (β) με την προσθήκη βερμικουλίτη, (γ) μπεντονίτη, (δ) ζεόλιθου σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα (δόση ορυκτού 10 g l^{-1} , $C_0 = 320 \text{ mg l}^{-1}$).....	303
Σχήμα 6.43: Επίδραση pH στη συγκέντρωση μετάλλων που προσροφάται στον (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη και (γ) ζεόλιθο σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό περιβάλλον υγρών αποβλήτων (δόση ορυκτού 10 g l^{-1} , $C_0=320\text{mg l}^{-1}$).....	304

Σχήμα 6.44: Επίδραση του pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων με την εφαρμογή UF και (α) με την προσθήκη ιλύος, (β) με την προσθήκη ιλύος και βερμικουλίτη, (γ) ιλύος και μπεντονίτη, (δ) ιλύος και ζεόλιθου σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα (δόση ορυκτού 10 g l^{-1} , $C_0 = 320 \text{ mg l}^{-1}$).....	310
Σχήμα 6.45: Επίδραση pH στην συγκέντρωση q_t των μετάλλων που προσροφάται (α) στην ιλύ, (β) βερμικουλίτη, (γ) στον μπεντονίτη και (δ) στον ζεόλιθο σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό περιβάλλον ανάμικτου υγρού (δόση ορυκτού 10 g l^{-1}).	311
Σχήμα 6.46: Ποσοστιαία συνεισφορά της ιλύος (κατακρήμιση + προσρόφηση) και των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά διαλύματα με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών–ιλύος–UF.....	318
Σχήμα 6.47: Συντελεστής κατανομής k_d (α) Zn ($C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$) και (β) Pb ($C_0=1000 \text{ mg l}^{-1}$) συναρτήσει της συγκέντρωσης του ορυκτού σε μονοσυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων	323
Σχήμα 6.48: Συγκέντρωση μετάλλων q_t που προσροφάται σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθο, συναρτήσει της συγκέντρωσης των ορυκτών σε μονοστοιχειακό και πολυσυστατικό διάλυμα υγρών αποβλήτων σε $\text{pH} = 6$	326
Σχήμα 6.49: Μεταβολή του συντελεστή κατανομής των ιόντων k_d για (α) Ni ($C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$) και (β) Pb ($C_0=1000 \text{ mg l}^{-1}$) στα ορυκτά σε μονοστοιχειακό περιβάλλον ιλύος συναρτήσει της συγκέντρωσης του ορυκτού	331
Σχήμα 6.50: Συγκέντρωση μετάλλων q_t που προσροφάται σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθο, συναρτήσει της συγκέντρωσης των ορυκτών σε μονοστοιχειακό και πολυσυστατικό περιβάλλον ιλύος σε $\text{pH} = 6$	334
Σχήμα 6.51: Ποσοστιαία συνεισφορά των διαφορετικών διεργασιών στην απομάκρυνση Ni, Zn, Cu και Pb από πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών-UF σε διαφορετικά pH.	337
Σχήμα 6.52: Ποσοστιαία συνεισφορά των διαφορετικών διεργασιών στην απομάκρυνση Ni, Zn, Cu και Pb από πολυσυστατικό διάλυμα υγρών αποβλήτων με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών – UF σε pH 6 και διαφορετικές συγκεντρώσεις ορυκτών.	338
Σχήμα 6.53: Ποσοστιαία συνεισφορά των διαφορετικών διεργασιών στην απομάκρυνση Ni, Zn, Cu και Pb από πολυσυστατικό διάλυμα ανάμικτου υγρού με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών–ιλύος–UF σε pH 6 και διαφορετικές συγκεντρώσεις ορυκτών.	340
Σχήμα 6.54: Ποσοστιαία συνεισφορά των διαφορετικών διεργασιών στην απομάκρυνση Ni, Zn, Cu και Pb από πολυσυστατικά και μονοσυστατικά διαλύματα με την εφαρμογή του συστήματος ιλύος–UF σε διαφορετικά pH.....	342
Σχήμα 6.55: Επίδραση των MLSS (α) στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων, (β) στη συγκέντρωση q_t των μετάλλων που προσροφώνται σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό (Ni, Zn, Cu, Zn / $\text{pH}=6$) περιβάλλον ($C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$) και (γ) στην απομάκρυνση του Pb σε μονοστοιχειακό περιβάλλον ($C_0=1000 \text{ mg l}^{-1}$).....	343
Σχήμα 6.56: Ποσοστιαία συνεισφορά της κατακρήμισης και της προσρόφησης στην απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα ιλύος–UF σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά (Ni, Zn, Cu, Zn / $\text{pH}=6$) διαλύματα σε pH 6.....	347
Σχήμα 6.57: Επίδραση των MLSS στην (α) ποσοστιαία απομάκρυνση Zn και (β) στη συγκέντρωση q_t του Zn που προσροφάται σε μονοστοιχειακό περιβάλλον ιλύος παρουσία 10 g l^{-1} ορυκτού	349
Σχήμα 6.58: Αύξηση στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων λόγω (α) της μεταβολής των TSS σε $\text{pH}=6$ και (β) της μεταβολής των TSS και του ολικού COD σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα σε $\text{pH}=6.7$ και σε $\text{pH}=4$	349

Σχήμα 6.59: Επίδραση του MWCO των μεμβρανών στην αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, (δ) Pb από μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα σε σχέση με την απομάκρυνση που επιτυγχάνεται από μεμβράνη με MWCO 300 kDa	351
Σχήμα 6.60: Επίδραση του MWCO των μεμβρανών στην αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, (δ) Pb από μονοστοιχειακό περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε σχέση με την απομάκρυνση που επιτυγχάνεται από μεμβράνη με MWCO 300 kDa.....	352
Σχήμα 6.61: Διάγραμμα ΔG° συναρτήσει της θερμοκρασίας για την προσρόφηση (α) των μετάλλων στην ιλύ και (β) του Cr στα ορυκτά σε περιβάλλον ιλύος.....	358
Σχήμα 6.62: Διαπερατότητα των χημικά καθαρισμένων μεμβρανών διορθωμένης στους 20°C συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της μονάδας υπερδιήθησης	369
Σχήμα 6.63: Αύξηση της διαπερατότητας των μεμβρανών λόγω της προσθήκης (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη και (γ) ζεόλιθου στην ενεργό ιλύ.....	371
Σχήμα 6.64: Μεταβολή της διαπερατότητας των μεμβρανών ανηγμένης ως προς της αρχική διαπερατότητα στους 20°C για ενεργό ιλύ εμπλουτισμένη με (α) 320 mg l ⁻¹ Cr ³⁺ και (β) Zn με και χωρίς την προσθήκη ζεόλιθου	372
Σχήμα 6.65: Επίδραση της κοκκομετρίας του βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών (pH = 6, συγκέντρωση ορυκτού = 5 g l ⁻¹ , χρόνος ανάδευσης = 2h, C ₀ =320 mg l ⁻¹ , MLSS=3.7 g l ⁻¹).....	372
Σχήμα 6.66: Μικρογραφία SEM της επιφάνειας χρησιμοποιημένης μεμβράνης που έχει διηθηθεί ενεργός ιλύς εμπλουτισμένη με (α) χρώμιο, (β) χαλκό, (γ) νικέλιο, (δ) μόλυβδο (ε) ψευδάργυρος (Μεγέθυνση 200x)	373
Σχήμα 6.67: Μικρογραφία SEM του εσωτερικού μέρους ίνας μεμβρανών που έχει διηθηθεί με ενεργό ιλύ εμπλουτισμένη με ψευδάργυρο (α) απουσία ορυκτού και (β) με την προσθήκη 10 g l ⁻¹ ζεόλιθου (Μεγέθυνση 200x).....	374
Σχήμα 6.68: Αύξηση της διαπερατότητας των μεμβρανών λόγω της προσθήκης (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη και (γ) ζεόλιθου στα υγρά απόβλητα.....	376
Σχήμα 7.1: Ποσοστό των μετάλλων που βρίσκονται σε διαλυτή και σωματιδιακή μορφή στα υγρά απόβλητα (υ.α.) των Β-Φ 1-5 σε pH = 6. Το ποσοστό των αδιάλυτων μετάλλων περαιτέρω υποδιαιρείται στο ποσοστό των μεταλλικών ιόντων που καταβυθίζονται στα υδατικά διαλύματα και στο «επιπλέον» ποσοστό των σωματιδιακών μορφών των μετάλλων που σχηματίζονται λόγω της σύστασης των υγρών αποβλήτων.....	381
Σχήμα 7.2: Συγκέντρωση q _t (mg g ⁻¹) (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu και (δ) Pb που προσροφάται στην ιλύ (SS=5.2 g l ⁻¹) και τα ορυκτά (10 g l ⁻¹) για τα υγρά απόβλητα των Β-Φ (1-5)	383
Σχήμα 7.3: Συνεισφορά των διαφορετικών διεργασιών στην συνολική απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα (υ.α.) των Β-Φ (1-5) όταν ιλύς (SS = 5.2 g l ⁻¹) και μπεντονίτης (10 g l ⁻¹) εφαρμόζονται ως μέσα προσρόφησης στο σύστημα	384
Σχήμα 7.4: Ποσοστιαία απομάκρυνση (α) COD και (β) χρώματος από τα υγρά απόβλητα των Β-Φ (1-5) με την εφαρμογή των UF, ιλύος(SS=5.2 g l ⁻¹)–UF και ορυκτών (10 g l ⁻¹)–ιλύος(SS=5.2 g l ⁻¹)–UF. 385	
Σχήμα 7.5: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Ni και του Zn (α) στη συνολική απομάκρυνση μετάλλων των συστημάτων UF και ορυκτών–UF για απομάκρυνση των μετάλλων και (β) στη συγκέντρωση Ni και Zn που προσροφάται q _t (mg g ⁻¹) σε μονοσυστατικό (ΜΔ) και δισυστατικό (ΔΣ) διάλυμα υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου (Μ7) σε pH = 6 για συγκέντρωση ορυκτών 10 g l ⁻¹	388
Σχήμα 7.6: Επίδραση του pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση (α) Ni και (β) Zn από δισυστατικά υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα (υ.α.) του επιμεταλλωτηρίου Μ7 με και χωρίς την προσθήκη ορυκτών (10 g l ⁻¹) και UF.....	389

Σχήμα 7.7: Επίδραση του pH στην προσρόφηση q_t (mg g^{-1}) του Ni και του Zn στον (α) μπεντονίτη και (β) βερμικουλίτη σε δισυστατικά συστήματα υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων (υ.α.) του επιμεταλλωτηρίου M7 συναρτήσει του pH.....	390
Σχήμα 7.8: Απομάκρυνση οργανικών ουσιών και χρώματος από τα υγρά απόβλητα του επιμεταλλωτηρίου M7 με εφαρμογή των συστημάτων UF και ορυκτών – UF σε (α) pH = 6 και (β) pH = 8	393
Σχήμα 7.9: Κανονικοποιημένη μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών (λόγος L/L_0) λόγω της διήθησης υγρών αποβλήτων (υ.α.) διαμέσου μεμβρανών UF απουσία ορυκτού και με την προσθήκη μπεντονίτη (10 g l^{-1}) και βερμικουλίτη (10 g l^{-1}) σε pH = 6.	393
Σχήμα 7.10: Μεταβολή της συγκέντρωσης του Ni και του Zn που προσροφάται στα ορυκτά με το χρόνο για μονοσυστατικά και δισυστατικά διαλύματα μετάλλων για (α) το Ni και (β) τον Zn σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου και (γ) το Ni και τον Zn σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων	399
Σχήμα 7.11: Μεταβολή του q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ (διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης) για την προσρόφηση (α) του Ni και (β) του Zn στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ) και δισυστατικά (Ni-Zn) διαλύματα μετάλλων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου	400
Σχήμα 7.12: Απομακρύνσεις μετάλλων με την εφαρμογή των διεργασιών UF και προσρόφησης–UF για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων (α) επιμεταλλωτηρίων M 1–6, (β) χημικών βιομηχανιών XM 1–3 και (γ) βαφείων–φινιριστηρίων ΒΦ 2–4.....	406
Σχήμα 7.13: Συνεισφορά των ορυκτών και της UF στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα της M3 με εφαρμογή του συστήματος ορυκτών – UF	408
Σχήμα 7.14: Συγκέντρωση (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, (δ) Pb, (ε) Cr^{3+} και (στ) Cd στην επεξεργασμένη εκροή των συστημάτων UF και ορυκτών–UF που εφαρμόζονται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίων (M1–3) και χημικών βιομηχανιών (XM 1–3) (Υποσημείωση: Β– βερμικουλίτης, Μ–μπεντονίτης, Ζ–ζεόλιθος), δόση ορυκτού 10 g l^{-1}	409
Σχήμα 7.15: Συγκέντρωση (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, (δ) Pb, (ε) Cr^{3+} και (στ) Cd στην επεξεργασμένη εκροή των συστημάτων που εφαρμόζονται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίων (M4 – 6) και βαφείων-φινιριστηρίων (ΒΦ2 – 4) (Υποσημείωση: Β – βερμικουλίτης, Μ – μπεντονίτης, Ζ – ζεόλιθος, Ι - ιλύς), δόση ορυκτών 10 g l^{-1} , MLSS = 5.2 g l^{-1}	409
Σχήμα 7.16: Συγκέντρωση μετάλλων q_t (mg g^{-1}) που προσροφάται στην ιλύ, στο βερμικουλίτη, στον μπεντονίτη και στο ζεόλιθο από τα υγρά απόβλητα της M5, δόση ορυκτών 10 g l^{-1} , MLSS = 5.2 g l^{-1}	410
Σχήμα 7.17: Συνεισφορά της ιλύος, των ορυκτών και της UF (κατακράτηση αδιάλυτων μετάλλων) στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα της M5 με εφαρμογή του συστήματος ορυκτών–ιλύς–UF, δόση ορυκτών 10 g l^{-1} , MLSS = 5.2 g l^{-1}	411
Σχήμα 7.18: Απομάκρυνση (α) COD και (β) χρώματος από τα βιομηχανικά υγρά απόβλητα με την εφαρμογή διαφορετικών συστημάτων επεξεργασίας (Υποσημείωση: Β – βερμικουλίτης, Μ – μπεντονίτης, Ζ – ζεόλιθος, Ι - ιλύς), δόση ορυκτών 10 g l^{-1} , MLSS = 5.2 g l^{-1}	412
Σχήμα 7.19: Μείωση διαπερατότητας μεμβρανών για τη διήθηση των υγρών αποβλήτων των (α) M1 – M3 και XM1 – XM3 για τα συστήματα UF, ορυκτά–UF και των υγρών αποβλήτων των (β) M4 – M6 και ΒΦ 1- ΒΦ 3 για τα συστήματα UF, ορυκτά–UF, ιλύς–UF, ορυκτά–ιλύς– UF (Υποσημείωση: Β – βερμικουλίτης, Μ – μπεντονίτης, Ζ – ζεόλιθος, Ι - ιλύς).....	413
Σχήμα 7.20: Κανονικοποιημένη μείωση διαπερατότητας (λόγος L/L_0) λόγω της διήθησης υγρών αποβλήτων των βιομηχανιών (α) M5,(β) XM1 και (γ) ΒΦ1 με και χωρίς την προσθήκη προσροφητών.	413

Σχήμα 8.1: Αναχαιτίση ετεροτροφικής βιομάζας για διαφορετικές συγκεντρώσεις (α) μολύβδου, (β) χαλκού, (γ) νικελίου και (δ) ψευδαργύρου με την παρουσία και απουσία ορυκτών	415
Σχήμα 9.1: Διακύμανση των TSS των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και της επεξεργασμένης εκροής...	419
Σχήμα 9.2: COD εισερχόμενων λυμάτων και επεξεργασμένης εκροής MBR	420
Σχήμα 9.3: Διακύμανση των MLSS και των MLVSS στο βιολογικό αντιδραστήρα.....	421
Σχήμα 9.4: Διακύμανση του NH ₄ -N των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και της εκροής, καθώς και του NO ₃ -N της εκροής	421
Σχήμα 9.5: Διακύμανση ολικού αζώτου εισόδου και εξόδου στο σύστημα MBR	422
Σχήμα 9.6: Μέγιστο OUR με την προσθήκη περίσσειας ποσότητας πρωτοβάθμιων λυμάτων και οξικού νατρίου ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας	423
Σχήμα 9.7: Μετρήσεις του OUR _{max} συναρτήσει της συγκέντρωσης των μετάλλων στο ανάμικτο υγρό	423
Σχήμα 9.8: Μετρήσεις AUR για τους πέντε πειραματικούς κύκλους.....	424
Σχήμα 9.9: Μετρήσεις του AUR συναρτήσει της συγκέντρωσης των μετάλλων στο ανάμικτο υγρό.....	424
Σχήμα 9.10: Συγκεντρώσεις (α) χαλκού, (β) μολύβδου, (γ) νικελίου και (δ) ψευδαργύρου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα και στην επεξεργασμένη εκροή.....	425
Σχήμα 9.11: Συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των MLSS και της συγκέντρωσης της απομάκρυνσης του (α) Cu, (β) Pb, (γ) Ni και (δ) Zn.....	426
Σχήμα 9.12: Διακύμανση της διαπερατότητας των μεμβρανών με το χρόνο	427
Σχήμα 9.13: (α) Ανάλυση EDX και (β) εικόνα SEM σε χρησιμοποιημένη ίνα του συστήματος MBR κατά τον 3 ^ο κύκλο λειτουργίας (Μεγέθυνση 800x)	428
Σχήμα 9.14: Ποσοστιαία συνεισφορά του υλικού της μεμβράνης και άλλων επικαθίσεων στη συνολική αντίσταση της μεμβράνης στη διήθηση (α) αστικών και (β) βιομηχανικών υγρών αποβλήτων	428
Σχήμα 9.15: Κατανομή (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu και (δ) Pb στα κλάσματα της ύλης του συστήματος MBR με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων	429
Σχήμα 9.16: (%) Αποδέσμευση (μέση τιμή διακύμανση) βαρέων μετάλλων από την ιλύ του MBR συστήματος (ημέρες λειτουργίας 35 – 77) με εφαρμογή 10% H ₂ SO ₄ , συναρτήσει του χρόνου επαφής.....	430
Σχήμα 9.17: Συγκεντρώσεις (α) χαλκού, (β) μολύβδου, (γ) νικελίου, (δ) ψευδαργύρου, (ε) χρωμίου, (στ) μαγγανίου, (ζ) σιδήρου, (η) καλίου, (θ) νατρίου, (ι) ασβεστίου, (κ) μαγνησίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα, στο διήθημα MBR και στο διήθημα RO	433
Σχήμα 9.18: Συγκέντρωση (α) του μολύβδου, (β) του χαλκού, (γ) του νικελίου και (δ) του ψευδαργύρου για τα εισερχόμενα υγρά απόβλητα, το διήθημα MBR, το διήθημα RO και το συμπύκνωμα RO κατά τον 5 ^ο κύκλο λειτουργίας του συστήματος MBR-RO	437
Σχήμα 9.19: Απομάκρυνση (α) Cu, (β) Pb, (γ) Ni, (δ) Zn από συμπύκνωμα RO με τη χρήση κλίνης σταθερής ροής πληρωμένης με φυσικό ζεόλιθο	438
Σχήμα 10.1: Συγκέντρωση Pb και Zn που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ζεόλιθου σε υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και ΠΕΥΑ σε pH = 3.5 και για αρχική συγκέντρωση μετάλλων 320 mg l ⁻¹	440
Σχήμα 10.2: Ποσοστιαία εκρόφιση Pb που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή (α)HNO ₃ , (β) KCl, (γ) NaCl και (δ) NH ₄ Cl.....	443
Σχήμα 10.3: Ποσοστιαία εκρόφιση Zn που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή (α)HNO ₃ , (β) KCl, (γ) NaCl και (δ) NH ₄ Cl.....	444
Σχήμα 10.4: Συγκέντρωση (mg g ⁻¹) του Pb που (α) προσροφάται και (β) εκροφάται στους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης.....	445

Σχήμα 10.5: Συγκέντρωση (mg g^{-1}) του Zn που (α) προσροφάται και (β) εκροφάται στους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης.....	445
Σχήμα 10.6: Συγκέντρωση (mg g^{-1}) Pb και Zn που προσροφάται στο ζεόλιθο σε υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και ΠΕΥΑ σε $\text{pH}=3.5$ και $C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$ συναρτήσε του χρόνου	446
Σχήμα 10.7: Διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης ($q_{\text{τα}}$ συναρτήσε του $t^{1/2}$) του (α) Pb και του (β) Zn στο ζεόλιθο σε υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και ΠΕΥΑ ($\text{pH}=3.5$, $C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$).....	447
Σχήμα 10.8: Συγκέντρωση (mg g^{-1}) Pb και Zn που εκροφάται από το ζεόλιθο που προέρχεται από υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και ΠΕΥΑ συναρτήσε του χρόνου εφαρμόζοντας 3M KCl και 1M KCl, αντίστοιχα.....	448
Σχήμα 10.9: Συγκέντρωση (mg g^{-1}) Pb και Zn που εκροφάται από το ζεόλιθο ($q_{\text{τα}}$ συναρτήσε του $t^{1/2}$) που προέρχεται από υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και ΠΕΥΑ εφαρμόζοντας 3M KCl και 1M KCl, αντίστοιχα.....	449
Σχήμα 10.10: Ισόθερμες (α) προσρόφησης και (β) εκρόφησης (με χρήση 3M KCl) Pb στο/από ζεόλιθο που περιέχεται/προέρχεται σε/από υγρά απόβλητα (υ.α.)	453

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η απόρριψη ανεπαρκώς επεξεργασμένων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων επιβαρυνμένων με βαρέα μέταλλα στους υδάτινους αποδέκτες αποτελεί μείζον περιβαλλοντικό ζήτημα. Η Ελλάδα, όπως και άλλες Ευρωπαϊκές χώρες έχουν θεσπίσει όρια για την ασφαλή διάθεση των υγρών αποβλήτων τόσο σε υδάτινους αποδέκτες, όσο και στο αποχετευτικό δίκτυο των αστικών υγρών αποβλήτων. Επομένως, απαιτείται η υιοθέτηση κατάλληλων διεργασιών και συστημάτων επεξεργασίας των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, ώστε να μειωθεί το ρυπαντικό τους φορτίο σε κατάλληλα επίπεδα πριν την τελική τους διάθεση-απόρριψη. Η επιλογή του κατάλληλου συστήματος επεξεργασίας πρέπει να λαμβάνει υπόψη την προέλευση και την αρχική σύσταση των υγρών αποβλήτων, την ισχύουσα νομοθεσία που καθορίζει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά της επεξεργασμένης εκροής, την απόδοση του εξεταζόμενου συστήματος ως προς την απομάκρυνση των ρυπαντών, καθώς και το κόστος της επεξεργασίας. Ο σχεδιασμός και η εφαρμογή του κατάλληλου συστήματος προϋποθέτει τη διεξαγωγή εργαστηριακών-πιλοτικών δοκιμών.

Η διεργασία της προσρόφησης χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Η χρήση προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους, όπως είναι τα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά και η ενεργός ιλύς που παράγεται σε Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (ΕΕΥΑ) μπορεί να καταστήσει την εν λόγω διεργασία βιώσιμη και ανταγωνιστική, ιδιαίτερα εάν συνδυάζεται με αναγέννηση και επαναχρησιμοποίηση του προσροφητή. Παράλληλα, η διεργασία της διήθησης με τη χρήση μεμβρανών έχει υιοθετηθεί σε αρκετές περιπτώσεις για την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Η εφαρμογή των διεργασιών UF/MF για την απομάκρυνση των μετάλλων από βιομηχανικά υγρά απόβλητα προϋποθέτει την κατάλληλη επεξεργασία τους ώστε να επιτυγχάνει τη δέσμευσή τους σε αδιάλυτη μορφή πριν την εφαρμογή της διήθησης του υγρού διαμέσου μεμβρανών. Τέτοιες διεργασίες είναι η κατακρήμνιση του μετάλλου, η συμπλοκοποίησή του σε μεγαλομοριακές ενώσεις που κατακρατούνται από τις μεμβράνες και η προσρόφησης του σε στερεά σωματίδια.

Τα τελευταία χρόνια χρησιμοποιείται επιτυχώς το σύστημα Βιοαντιδραστήρα Μεμβρανών (MBR) για τη βιολογική επεξεργασία τόσο των αστικών όσο και των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Οι μεμβράνες του συστήματος MBR κατακρατούν αποτελεσματικά τα αιωρούμενα στερεά και τα κolloειδή σωματίδια μεγέθους μεγαλύτερου των πόρων των μεμβρανών και συνεπώς, τα μεταλλικά ιόντα που δεσμεύονται στις βιοκροκίδες της ιλύος. Η διεργασία αντίστροφης όσμωσης (RO) αποτελεί προχωρημένη διεργασία η οποία εφαρμόζεται όταν απαιτείται πολύ υψηλή ποιότητα επεξεργασμένου νερού. Η εφαρμογή της απαιτεί κατάλληλη προεπεξεργασία του τροφοδοτούμενου ρεύματος προκειμένου να αποφευχθεί η πρόωρη έμφραξη των μεμβρανών.

Ο βασικός στόχος της διατριβής είναι η διερεύνηση της εφαρμογής κατάλληλων διεργασιών που βασίζονται στη χρήση μεμβρανών για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων ρυπαντών από διαφορετικά ρεύματα βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Προς αυτή την κατεύθυνση εξετάζεται η μεμονωμένη και η συνδυασμένη εφαρμογή διεργασιών που περιλαμβάνουν κατακρήμνιση, συμπλοκοποίηση, προσρόφηση με χρήση ορυκτών και ιλύος και διήθηση διαμέσου μεμβρανών MF, UF και RO για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που χαρακτηρίζονται από σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Η έλλειψη στοιχείων ως προς τη συνδυασμένη εφαρμογή των διεργασιών αυτών για την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων έδωσε το έναυσμα για την υλοποίηση της παρούσας έρευνας.

Κοινό χαρακτηριστικό των διεργασιών αυτών αποτελεί η χρήση μεμβρανών για το διαχωρισμό της επεξεργασμένης εκροής από το τροφοδοτούμενο ρεύμα. Οι διεργασίες που εξετάζονται είναι οι ακόλουθες: υπερδιήθηση/μικροδιήθηση (UF/MF), προσρόφηση-UF/MF, κατακρήμνιση/ συμπλοκοποίηση-προσρόφηση-UF/MF, MBR, προσρόφηση-MBR, MBR-RO και MBR-RO-προσρόφηση. Η εξέταση των διαφορετικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων πραγματοποιείται τόσο με τη διεξαγωγή εργαστηριακών πειραμάτων σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, όσο και με τη λειτουργία πιλοτικών συστημάτων συνεχούς λειτουργίας. Συγκεκριμένα, οι διεργασίες προσρόφησης,

κατακρήμνισης/συμπλοκοποίησης, μικροδιήθησης και υπερδιήθησης εξετάζονται σε εργαστηριακή κλίμακα, ενώ πιλοτικές εφαρμογές διενεργούνται σε συστήματα MBR και MBR-RO.

Σε εργαστηριακή κλίμακα η αξιολόγηση των διεργασιών-συστημάτων επιτυγχάνεται με την εξέταση της επίδρασης διαφορετικών παραμέτρων που σχετίζονται με το μέταλλο (είδος, συγκέντρωση), τον προσροφητή (είδος, συγκέντρωση, μέγεθος σωματιδίων, συνδυασμένη εφαρμογή προσροφητών), τα χαρακτηριστικά του διαλύματος στο οποίο λαμβάνει χώρα η διεργασία (σύσταση, θερμοκρασία, pH, ιοντική ισχύς, παρουσία υποκαταστατών και ανταγωνιστικών ιόντων) και τη μεμβράνη (μοριακό βάρος αποκοπής). Παράλληλα, διερευνάται η τοξικότητα των μετάλλων στην ενεργό ιλύ και η δυνατότητα εφαρμογής των φυσικών ορυκτών για τη μείωση της τοξικής δράσης των μετάλλων. Επιπλέον, εξετάζεται η δυνατότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης των προσροφητών, ώστε να καταστεί πιο ανταγωνιστική η διεργασία της προσρόφησης.

Σε πιλοτική κλίμακα εξετάζεται η απόδοση του συστήματος MBR και του συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων, καθώς και υγρών αποβλήτων που χαρακτηρίζονται από σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε πέντε κύκλους λειτουργίας συνολικής διάρκειας ενός περίπου έτους. Τα συστήματα αυτά αξιολογούνται ως προς την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων, οργανικής ύλης, αζώτου και τη δραστηριότητα της αναπτυσσόμενης βιομάζας στο βιολογικό αντιδραστήρα. Παράλληλα, διερευνάται η επίδραση της εφαρμογής βερμικουλίτη σε σύστημα MBR ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων, τη δραστηριότητα της βιομάζας και την έμφραξη των μεμβρανών. Επίσης εξετάζεται η επεξεργασία του παραγόμενου συμπυκνώματος RO με την εφαρμογή κίνησης ιοντοεναλλαγής πληρωμένης με ζεόλιθο. Τέλος, σε όλα τα συστήματα μεμβρανών εξετάζεται το βασικό λειτουργικό τους πρόβλημα, αυτό της έμφραξης. Ιδιαίτερη εμβάθυνση πραγματοποιείται στην επίδραση των μετάλλων και των προσροφητών στην έμφραξη των μεμβρανών.

Τα βασικότερα ευρήματα της διατριβής που αφορούν τα εργαστηριακά πειράματα διαλείποντος έργου μπορούν να συνοψισθούν στα ακόλουθα:

- Η απομάκρυνση μετάλλων με την εφαρμογή των συνδυασμένων διεργασιών προσρόφησης-διήθησης (UF/MF) στα οποία χρησιμοποιούνται ενεργός ιλύς και αργιλοπυριτικά ορυκτά πραγματοποιείται λόγω της κατακρήμνισης των μεταλλικών ιόντων, της δημιουργίας μεγαλομοριακών μεταλλικών ουσιών μεταξύ των μετάλλων και των ουσιών των υγρών αποβλήτων της προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά και την ενεργό ιλύ και την κατακράτηση των αδιάλυτων μετάλλων από τις μεμβράνες του συστήματος.
- Συνήθως, η απομάκρυνση των μετάλλων στις εφαρμοζόμενες διεργασίες προσρόφησης-UF μειώνεται κατά τη ακόλουθη σειρά: Pb>Cu>Cr³⁺>Zn>Ni.
- Το συνδυασμένο σύστημα ενεργού ιλύος-ορυκτών-UF συντελεί σε υψηλότερη απομάκρυνση μετάλλων σε σχέση με το σύστημα ορυκτών-UF για υδατικά διαλύματα. Ωστόσο, η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά στο πρώτο σύστημα είναι μειωμένη λόγω της παρουσίας δύο διαφορετικών προσροφητικών υλικών. Επίσης, οι απομακρύνσεις βαρέων μετάλλων που επιτυγχάνονται με την εφαρμογή των συγκεκριμένων συστημάτων στα υγρά απόβλητα είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες που παρατηρούνται στα υδατικά διαλύματα, παρότι η προσρόφηση είναι πιο περιορισμένη. Αυτό συμβαίνει λόγω της δημιουργίας περισσότερων αδιάλυτων μορφών των μετάλλων στα υγρά απόβλητα τα οποία κατακρατούνται από τις μεμβράνες UF.
- Η απομάκρυνση των μετάλλων που πραγματοποιείται με τις διεργασίες προσρόφησης-UF εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων και ιδιαίτερα από το pH και το περιεχόμενό τους σε οργανικές και ανόργανες ουσίες, καθώς οι παράμετροι αυτές καθορίζουν το βαθμό καταβύθισης/συμπλοκοποίησης των μετάλλων.
- Η συγκέντρωση του ορυκτού και της ιλύος στο διάλυμα επιδρά σημαντικά στη διεργασία της προσρόφησης. Αύξηση της συγκέντρωσης συνεπάγεται αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου και μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή.

- Το είδος του ορυκτού που εφαρμόζεται (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος-κλινοπτιλόλιθος) επιδρά στην προσρόφηση κυρίως σε σχέση με τον προς απομάκρυνση μέταλλο. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι ο μπεντονίτης είναι αποτελεσματικότερος στην απομάκρυνση Cr, Zn, Pb, Cu, ενώ ο βερμικουλίτης είναι πιο αποδοτικός για την απομάκρυνση του Ni.
- Η μείωση του μοριακού βάρους αποκοπής των μεμβρανών από τα 300 στο 1 kDa συντελεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων αλλά έχει τα μειονεκτήματα της γρηγορότερης έμφραξης και της χαμηλότερης ροής διήθησης.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας των διαλυμάτων αυξάνει την απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα ιλύος-UF, καθώς και τη συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται. Επίσης, παρατηρείται ότι η προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ και στα ορυκτά είναι ενδόθερμη, αυθόρμητη και ευνοείται θερμοδυναμικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες.
- Η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά στην ισορροπία περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξίσωση Langmuir, ενώ η προσρόφηση των μετάλλων στην ενεργό ιλύ περιγράφεται από την εξίσωση Freundlich.
- Η ιοντοεναλλαγή αποτελεί βασικό μηχανισμό δέσμευσης των μετάλλων από την ενεργό ιλύ, το ζεόλιθο, το μπεντονίτη και το βερμικουλίτη.
- Η μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα της ενεργού ιλύος και των εξεταζόμενων αργιλοπυριτικών ορυκτών εξαρτάται από το είδος του μετάλλου, τις συγκεντρώσεις μετάλλου που είναι αρχικά διαθέσιμες στο διάλυμα για τη διεργασία, την εκλεκτικότητα του προσροφητή σε σχέση με το μέταλλο και την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων.
- Το είδος της υγρής φάσης στο οποίο διενεργείται η προσρόφηση (υδατικό διάλυμα, ανάμικτο υγρό, υγρά απόβλητα) καθώς και η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων σε αυτό επηρεάζει την προσρόφηση. Η σειρά εκλεκτικότητας των ορυκτών ως προς τα μέταλλα παρουσιάζει διαφορές ανάλογα με το είδος της υγρής φάσης. Η απόδοση της προσρόφησης είναι μειωμένη όταν λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υγρών αποβλήτων, ενώ η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων είναι αυξημένη λόγω των αυξημένων συγκεντρώσεων των σωματιδιακών μορφών των μετάλλων.
- Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των μετάλλων στην ενεργό ιλύ και στα ορυκτά δείχνει ότι η διεργασία πραγματοποιείται με ταχύ ρυθμό κατά τα πρώτα λεπτά, και ακολουθείται από προσρόφηση με χαμηλότερο ρυθμό καταλήγοντας στην προσέγγιση της ισορροπίας. Συνήθως, παρατηρούνται τρία στάδια προσρόφησης. Η προσρόφηση στο πρώτο στάδιο αποδίδεται στη διάχυση των μεταλλικών ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή, ενώ στα επόμενα στάδια πραγματοποιείται προσρόφηση στους πόρους του στερεού.
- Ο συντελεστής διάχυσης D_{eff} των μεταλλικών ιόντων στο μέσο προσρόφησης επηρεάζεται από το περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιείται η προσρόφηση. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων συνοδεύεται από μεγαλύτερο D_{eff} , ενώ η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και άλλων ουσιών που δυσχεραίνουν τη διάχυση οδηγεί σε μείωση του D_{eff} . Σε αρκετές περιπτώσεις η σειρά των D_{eff} δεν συμπίπτει με αυτή της μέγιστης προσροφητικής χωρητικότητας, καθώς το D_{eff} συνδέεται με την προσβασιμότητα των ιόντων στις θέσεις προσρόφησης και την κινητική του συστήματος, ενώ το q_m με την εκλεκτικότητα του προσροφητή και την ισορροπία του συστήματος.
- Η εξέταση των παραμέτρων που επιδρούν στην προσρόφηση δείχνει ότι:
 - Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων συντελεί στη μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων και στην αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται στο στερεό.
 - Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται και σε μείωση του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας.
 - Το pH της υγρής φάσης επηρεάζει σημαντικά τις διεργασίες της προσρόφησης, της κατακρήμνισης και της συμπλοκοποίησης. Σε ιδιαίτερα όξινο περιβάλλον η προσρόφηση είναι περιορισμένη, ενώ η αύξηση του pH στην ελαφρά όξινη και ουδέτερη περιοχή ευνοεί

την προσρόφηση των μετάλλων. Η αποδοτικότερη προσρόφηση επιτυγχάνεται σε pH 5-7. Σε αλκαλικό περιβάλλον (pH≥8), η κατακρήμνιση των μετάλλων αποτελεί κυρίαρχο μηχανισμό απομάκρυνσης αυτών. Η αύξηση του pH στην αλκαλική περιοχή οδηγεί σε σημαντική αύξηση της απόδοσης των συνδυασμένων διεργασιών κατακρήμνισης-προσρόφησης-διήθησης.

- Η διερεύνηση της έμφραξης των μεμβρανών UF δείχνει ότι:
 - Η αύξηση της έμφραξης λόγω της προσθήκης βαρέων μετάλλων στο τροφοδοτούμενο ρεύμα αποβλήτων ακολουθεί τη σειρά Cr>πολυσυστατικό(Pb, Zn, Cu, Ni)>Pb>Zn>Cu>Ni. Παρατηρείται ότι τα μέταλλα τα οποία κατακρατούνται σημαντικά από τις μεμβράνες, όπως είναι ο μόλυβδος και το χρώμιο συμβάλλουν περισσότερο στην έμφραξη, σε σχέση με τα μέταλλα που βρίσκονται σε διαλυτή κυρίως μορφή, όπως είναι το νικέλιο.
 - Η προσθήκη ορυκτών στην ενεργό ιλύ συμβάλλει στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών. Τα φυσικά ορυκτά έχουν τη δυνατότητα προσρόφησης οργανικών διαλυτών-κολλοειδών ουσιών, οι οποίες σε διαφορετική περίπτωση μπορεί να φράξουν τις μεμβράνες.
 - Τα υγρά απόβλητα έχουν πιο ευνοϊκά χαρακτηριστικά διήθησης σε σύγκριση με την ενεργό ιλύ, καθώς δεν περιέχουν εξωκυτταρικά πολυμερή, ενώ το ιξώδες τους και τα αιωρούμενα στερεά είναι πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά της ιλύος.

Η διερεύνηση της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων σε βιομάζα ενεργού ιλύος δείχνει ότι:

- Η τοξική δράση των μετάλλων στη δραστηριότητα της ετεροτροφικής βιομάζας ακολουθεί τη σειρά: Cu>Pb>Zn>Ni.
- Η προσθήκη ορυκτών στην ενεργό ιλύ μειώνει την τοξική επίδραση των βαρέων μετάλλων, καθώς αυξάνει την ανάπτυξη της βιομάζας. Η ευεργετική δράση των ορυκτών οφείλεται τόσο στην προσρόφηση των μετάλλων σε αυτά, όσο και σε πιθανή προσρόφηση των βιοκροκιδών στα ορυκτά. Ωστόσο η μείωση της αναχαίτισης της βιομάζας με την προσθήκη ορυκτού δεν συμβαδίζει με τη σειρά εκλεκτικότητας των ορυκτών για τα μέταλλα.

Η λειτουργία του πιλοτικού συστήματος MBR για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων δείχνει ότι:

- Τα δισθενή και τρισθενή μέταλλα απομακρύνονται σε υψηλότερα ποσοστά σε σύγκριση με τα μονοθενή, αναδεικνύοντας την υψηλότερη εκλεκτικότητα της ιλύος για την πρώτη κατηγορία μετάλλων. Η απομάκρυνση μετάλλων που επιτυγχάνεται είναι: 90% Cu, 85% Fe, 82% Mn, 80% Cr, 75% Zn, 73% Pb, 67% Ni, 61% Mg, 57% Ca, 30% Na και 21% K.

Η λειτουργία του συστήματος MBR για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων εμπλουτισμένων με βαρέα μέταλλα δείχνει ότι:

- Η απομάκρυνση των μετάλλων από υγρά απόβλητα εμπλουτισμένα με βαρέα μέταλλα ακολουθεί τη σειρά Pb(98%)>Cu(80%)>Zn(77%)>Ni(50%).
- Η προσθήκη 5 g/l βερμικουλίτη στο ανάμικτο υγρό έχει ευεργετικές δράσεις καθώς συμβάλλει σε αύξηση της απομάκρυνσης του Ni, Zn και Cu κατά 10-20%, στον περιορισμό της τοξικής επίδρασης των μετάλλων στη ιλύ και στην ανάπτυξη της βιομάζας. Συγκεκριμένα, παρατηρήθηκε αύξηση των MLVSS του συστήματος, λόγω της ανάπτυξης βιοφίλμ στην επιφάνεια του ορυκτού.
- Η παρουσία σημαντικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα (3-15 mg/l Ni, Pb, Cu και Zn) οδηγεί σε αναχαίτιση της ανάπτυξης της ετεροτροφικής βιομάζας κατά 40-50% και της αυτοτροφικής κατά 60-70%. Η προσθήκη 5 g/l βερμικουλίτη σε συνδυασμό με την παρουσία των μετάλλων σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στο σύστημα συμβάλλει σε μείωση της τοξικής επίδρασης των μετάλλων μειώνοντας την αναχαίτιση της ετεροτροφικής βιομάζας στο 29% και της αυτοτροφικής στο 36%.
- Η προσθήκη βερμικουλίτη και βαρέων μετάλλων στο MBR αυξάνει το ρυθμό έμφραξης των μεμβρανών.

Βάσει της λειτουργίας του συνδυασμένου πιλοτικού συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων συμπεραίνονται τα εξής:

- Στο σύστημα RO οι απομακρύνσεις των δισθενών και τρισθενών μετάλλων είναι υψηλότερες από αυτές των μονοσθενών. Παρατηρείται πλήρης απομάκρυνση Cu, Fe, Ni και Pb, ενώ τα υπόλοιπα μέταλλα απομακρύνονται στα ακόλουθα ποσοστά: Cr(99.7%), Mn(98.9%), Zn(99.2%), Na(93.7%), K(92.4%), Ca(97.8%), Mg(96.1%).
- Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων με την εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος MBR-RO είναι πολύ υψηλές. Συγκεκριμένα, είναι >99.9% για Cu, Fe, Ni, Pb και Cr, 99.8% για Zn, 99.1% για Ca, 98.5% για Mg, 95.7% για Na και 94.1% για K.

Η εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων με σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων δείχνει ότι:

- Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις Cu, Pb, Ni και Zn με το σύστημα RO είναι 98.2, 99.5, 97.1 και 97.5% αντίστοιχα από το διήθημα MBR. Η υιοθέτηση του συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων έχει ως αποτέλεσμα τα εξεταζόμενα μέταλλα να απομακρύνονται σε ποσοστά μεγαλύτερα από 98.5%, ενώ η τελική εκροή ικανοποιεί τα αυστηρότερα όρια επαναχρησιμοποίησης.
- Η επεξεργασία του συμπυκνώματος RO με την εφαρμογή κλίνης σταθερής ροής η οποία περιέχει φυσικό ζεόλιθο ως πληρωτικό υλικό αποτελεί μια βιώσιμη λύση. Συγκεκριμένα, η κλίνη απομακρύνει αποτελεσματικά το Cu, το Pb και τον Zn, ενώ η απομάκρυνση του Ni είναι αποτελεσματική κατά τα αρχικά στάδια λειτουργίας της κλίνης.

Τα πειράματα προσρόφησης-εκρόφησης βαρέων μετάλλων σε/από ζεόλιθο δείχνουν ότι:

- Η εκρόφηση εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του διαλύματος εκρόφησης, το είδος του μετάλλου που έχει προσροφηθεί στο ορυκτό, την εκλεκτικότητα του ορυκτού στο μέταλλο και το είδος της υγρής φάσης στο οποίο έχει λάβει χώρα η διεργασία της προσρόφησης. Η εκρόφηση του Zn είναι πιο αποτελεσματική από αυτή του Pb για τα περισσότερα διαλύματα εκρόφησης που εξετάζονται, αναδεικνύοντας την προτίμηση του ψευδαργύρου για την υγρή φάση. Το πιο αποτελεσματικό διάλυμα εκρόφησης των δύο μετάλλων από το ζεόλιθο είναι το KCl το οποίο επιτυγχάνει αποδέσμευση >98.5%.
- Η διενέργεια διαδοχικών κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης οδηγεί σε σημαντική μείωση τόσο της απόδοσης της προσρόφησης, όσο και της εκρόφησης. Η μείωση αυτή είναι >50% μετά από 9 και 4 διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης/εκρόφησης για το Pb και τον Zn, αντίστοιχα.
- Η εκρόφηση είναι πιο αργή διεργασία από την προσρόφηση, ενώ τα μεταλλικά ιόντα που προσροφώνται εύκολα στο ορυκτό χαρακτηρίζονται ταυτόχρονα από μεγαλύτερη δυσκολία εκρόφησης.

Τα αποτελέσματα της διατριβής δείχνουν ότι η υιοθέτηση συνδυασμένων διεργασιών κατακρήμνισης-προσρόφησης-διήθησης μπορούν να επιτύχουν υψηλές απομακρύνσεις μετάλλων από τα υγρά απόβλητα. Επομένως, τα συστήματα ορυκτών-UF, ιλύος-UF και ορυκτών-ιλύος-UF μπορούν να αποτελέσουν αποτελεσματικό σχήμα επεξεργασίας το οποίο μπορεί να υιοθετηθεί από τις βιομηχανίες που απαιτούν αποτελεσματική προεπεξεργασία των υγρών τους αποβλήτων ώστε η επεξεργασμένη εκροή να μπορεί να απορριφθεί με ασφάλεια στο αποχετευτικό δίκτυο των λυμάτων ή να επεξεργασθεί περαιτέρω βιολογικά χωρίς τον κίνδυνο της αναχαίτισης της ανάπτυξης της βιομάζας. Μία βιομηχανία μπορεί να εφαρμόσει απευθείας διήθηση των υγρών αποβλήτων της με την προσθήκη κατάλληλων προσροφητών και στη συνέχεια απόρριψη αυτών στο αποχετευτικό δίκτυο, χωρίς την απαίτηση της εφαρμογής κάποιου άλλου είδους προεπεξεργασίας. Συνεπώς, το σύστημα αποτελεί μία βιώσιμη επιλογή για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα.

Τα αποτελέσματα της λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος MBR δείχνουν ότι το προχωρημένο αυτό σύστημα επιτυγχάνει αποτελεσματική βιολογική επεξεργασία των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Ωστόσο, αυτό προϋποθέτει ότι δεν προκαλείται σημαντική αναχαίτιση της ανάπτυξης της βιομάζας από τις εισερχόμενες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το σύστημα MBR μπορεί

να ανταποκριθεί στην ξαφνική εισροή σημαντικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων. Αυτό είναι πολύ σημαντικό για εγκαταστάσεις που επεξεργάζονται μεικτά βιομηχανικά και αστικά υγρά απόβλητα. Επίσης, η εφαρμογή ορυκτών στο βιολογικό αντιδραστήρα έχει πολλαπλά οφέλη, καθώς αυξάνεται η απομάκρυνση των μετάλλων, μειώνεται η τοξικότητά τους και ευνοείται η ανάπτυξη της βιομάζας. Η προσθήκη των ορυκτών μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε (α) στα ανεπεξέργαστα ή μερικώς επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, πριν αυτά εισέλθουν στην κύρια βιολογική επεξεργασία (β) είτε απευθείας στον αερόβιο βιολογικό αντιδραστήρα του MBR.

SUMMARY

The discharge of poorly treated industrial wastewater into aquatic recipients and its reuse for agricultural, domestic and industrial applications poses a serious threat to human health and the environment and is considered a serious environmental issue. Several European countries have specified pollutants' limits in order to ensure the safe reuse and discharge of industrial wastewater into aquatic recipients and into municipal sewers. Consequently, the adoption of appropriate processes and systems is required in order to efficiently treat industrial wastewater prior to its final discharge-reuse. The selection of appropriate treatment schemes must take into consideration the wastewater origin and characteristics, the discharge limits that must be satisfied, the system's efficiency with respect to the removal of contaminants and its capital and operating cost. The development of appropriate treatment processes necessitates the conduction of relevant laboratory and pilot scale experiments.

The adsorption process is often employed for the removal of heavy metals from industrial wastewater. The application of low-cost adsorbents such as natural, aluminosilicate minerals and activated sludge produced in wastewater treatment plants is an added value of this process that can render it economically viable, particularly when the adsorbents are regenerated and reused several times in the process. Filtration processes are also employed for the treatment of industrial wastewater. The application of ultrafiltration (UF) and microfiltration (MF) processes for the removal of heavy metals requires a pre-treatment step where heavy metals are converted to insoluble forms so that they can be effectively removed by the UF/MF process. Processes such as metal precipitation, complexation with large molecular complexing agents that are retained by membranes and metal adsorption and ion exchange on solid sorbents, result in the transition of the metal ions from the liquid to the solid phase.

Over the past 15 years Membrane Bioreactors (MBR) have been successfully applied for the treatment of municipal and industrial wastewater. The membranes retain suspended solids and colloidal matter larger than the pore size of the membranes. As a result the metals that attach to suspended solids are effectively removed by the system. The main advantages of MBR compared to the conventional activated sludge system include superior effluent quality, compactness, no sludge settling problems, ability to operate at high solid retention times and mixed liquor suspended solids (MLSS) concentrations. The main disadvantages are those of membrane fouling and increased operational cost. Reverse Osmosis (RO) is a process that is applied for wastewater treatment when very high water quality is required. However, its application requires effective pre-treatment of the feed stream in order to avoid early membrane fouling.

The main research question that this thesis addresses is whether combined processes that employ membranes for the solid/liquid separation can be effectively employed for the removal of heavy metals and other pollutants from different industrial wastewater streams. To answer this research question, the combined use of processes such as metal precipitation, complexation, adsorption on natural minerals and on activated sludge and filtration MF, UF and RO through are employed for the treatment of wastewater characterized by high heavy metal concentrations. The common point of combined processes under examination is that membranes are applied for the treatment of wastewater. The lack of data concerning the performance of such combined processes provided the drive for conducting this research.

The processes that are examined are the following: UF/MF, adsorption–UF/MF, precipitation/complexation–adsorption–UF/MF, MBR, adsorption–MBR, MBR–RO and MBR–RO–adsorption. The investigation of the performance of the aforementioned processes is conducted in both laboratory scale batch experiments and in continuous pilot scale systems. Specifically, the processes of adsorption, precipitation/complexation, UF/MF are examined in laboratory scale systems, while pilot scale units of MBR, adsorption–MBR and MBR–RO

The evaluation of the laboratory scale processes is accomplished through the examination of various influential parameters which include the metal (type, concentration), the adsorbent (type, concentration, grain size, combined use of adsorbents), the solution characteristics (composition, temperature, pH, ionic

strength, presence of competitive cations) and the membrane (molecular weight cutoff). Furthermore, heavy metal toxicity in biomass is investigated and its potential reduction through the addition of aluminosilicate minerals. Finally, the regeneration and reuse of adsorbents is examined, in order to render adsorption a more competitive process.

In pilot scale experiments, the performance of an MBR and a combined MBR–RO system for the treatment of municipal wastewater as well as wastewater contaminated with significant heavy metal concentrations in a total of five operational runs that lasted approximately one year. The aforementioned systems are evaluated with respect to the removal of heavy metals, organic matter, nitrogen from wastewater and the impact of heavy metals on biomass activity. Furthermore, the impact of vermiculite addition in the mixed liquor is investigated with respect to metal removal, biomass activity and membrane fouling. Moreover, this work investigates the treatment of the concentrate produced by the RO system with the use of fixed bed column packed with zeolite. Finally, in all membrane systems under investigation membrane fouling is examined. Particular, emphasis is given to the impact of heavy metals and minerals on membrane fouling.

The main findings of this thesis related to the batch, laboratory experiments are summarized as follows:

- Metal removal with the application of combined processes of precipitation–adsorption–filtration (UF/MF) where activated sludge and aluminosilicate minerals are employed as adsorbents is accomplished due to precipitation of metallic species, the formation of metal complexes of high molecular weight among wastewater compounds and metals, adsorption of metal ions on minerals and sludge and retention of insoluble metal species by the UF/MF membranes.
- The metal removal achieved through the application of the aforementioned processes follows the order $Pb > Cu > Cr^{3+} > Zn > Ni$.
- The combined system of activated sludge–minerals–UF results in higher heavy metal removal compared to the system of minerals–UF in aqueous solutions. Nevertheless, the adsorption process is less effective in the first system due to the presence of two different adsorption media. Also, the heavy metal removal efficiencies obtained using the aforementioned system for wastewater are higher than the respective ones obtained for aqueous solutions, despite the fact that adsorption is less effective. This is attributed to the formation of more insoluble metals in wastewater that are effectively retained by the UF membranes.
- Metal removal accomplished through the combined processes of adsorption–UF depends on the initial wastewater characteristics and particularly the pH and the content in organic and inorganic substances. These parameters determine to a large extent the metal precipitation and complexation mechanisms.
- The mineral and activated sludge concentration in the solution significantly impacts on the adsorption process. An increase in adsorbent concentration results in increased metal removal efficiencies, but also in a reduction of the metal concentration adsorbed per unit mass of adsorbent.
- The type of mineral employed (vermiculite, bentonite, zeolite–clinoptilolite) impacts on the adsorption selectivity towards a specific metal. The results show that bentonite is more selective towards Cr, Zn, Pb, Cu, while vermiculite is more selective towards Ni.
- The reduction of the membrane molecular weight cutoff from 300 to 1 kDa results in an increase in the percentage metal removal. However, this beneficial effect is offset by the higher fouling propensity and lower filtration flux.
- The increase in solution temperature enhances the metal removal from the sludge–UF system and the adsorbed metal concentration. Furthermore, metal adsorption on minerals and activated sludge is endothermic, spontaneous and is favoured thermodynamically at high temperatures.
- At equilibrium metal adsorption on minerals follows the Langmuir equation, while metal adsorption on activated sludge follows the Freundlich model.
- Ion exchange is the basic mechanism that takes place during the uptake of heavy metals by activated sludge, vermiculite, bentonite and zeolite.

- The maximum adsorption capacity of activated sludge and of the examined minerals depends on several factors including the metal type, the metal concentrations that are initially available in the solution for adsorption, the mineral's selectivity towards the metal and the presence of competitive cations.
- The liquid phase where adsorption takes place (aqueous solution, mixed liquor, wastewater) and the presence of competitive cations impacts on the adsorption process. The mineral selectivity towards the metals varies, depending on the liquid phase type. The adsorption process is less effective when it takes place in wastewater and in mixed liquor. Nevertheless, the overall percentage removal of metals is higher due to the presence of more metals in particulate form.
- The study of the adsorption kinetics shows that this process is very rapid during the initial stages (first 5–25 minutes) and is then followed by a more gradual adsorption rate until a state of equilibrium is reached. A three stage diffusion process is often observed with the first stage being attributed to boundary layer diffusion of metal ions on the mineral's external surface and the other two stages consisting of intraparticle diffusion.
- The effective diffusion coefficient D_{eff} of metal ions inside the adsorbent depends on the liquid medium where the adsorption process takes place. The results show that higher D_{eff} values are associated with lower initial metal concentrations in the solution, while the presence of competitive cations and other substances hinder the movement of ions inside the solid and thus results in a lower D_{eff} value. In several cases the order of D_{eff} does not coincide with the order of maximum adsorption capacity (q_m), since D_{eff} is related to the accessibility of ions to the adsorption sites and the system's kinetics while q_m is related to the adsorbent's selectivity and the system's equilibrium.
- The examination of the parameters that impact on adsorption show that:
 - The increase in the initial metal concentration results in a decrease of the overall percentage metal removal and in an increase of the metal concentration that is adsorbed per unit mass of adsorbent.
 - The reduction of the adsorbent grain size is associated with an increase of the amount of metal that is adsorbed per unit mass of adsorbent and with a reduction of the time required to reach equilibrium.
 - The solution pH has a significant impact on the processes of adsorption, precipitation and complexation. A highly acidic environment adsorption is limited, while an increase of pH to a mildly acidic–neutral pH favours adsorption. The highest adsorption efficiency was obtained at the pH range of 5–7. At an alkaline environment ($\text{pH} \geq 8$) metal precipitation is the dominant metal removal process and high metal rejection is observed due to the combined processes of precipitation–adsorption and filtration.
- UF fouling investigation showed that:
 - Heavy metal addition into the solutions increases membrane fouling and follows the order $\text{Cr} > \text{multi-component}(\text{Pb, Zn, Cu, Ni}) > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$. It is deduced that heavy metals that are highly rejected by the membranes such as lead and chromium result in higher fouling than metals that are mainly found in soluble form (such as nickel) and thus penetrate the membranes.
 - Mineral addition in activated sludge results in a reduction of membrane fouling. Natural minerals are able to adsorb soluble–colloidal organics which could otherwise clog the membranes.
 - Wastewater has more favourable filtration characteristics than activated sludge since it is characterized by very low extracellular polymeric substances, viscosity and suspended solids compared to sludge.
- The examination of heavy metal toxicity to activated sludge shows that:
 - The toxic effects of heavy metals follows the order $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni}$.
 - Mineral addition in activated sludge results in a reduction of the toxic impact of heavy metals on biomass, since the net biomass growth increases. The beneficial action of mineral

is attributed both to the adsorption of heavy metals on the mineral and also on the potential flocculation between mineral and sludge particles. However, the reduction in biomass inhibition did not follow the mineral selectivity order towards the metals.

The treatment of municipal wastewater using a pilot-scale MBR system for reveals the following:

- Divalent and trivalent metals are more effectively removed than monovalent cations, showing the higher selectivity of activated sludge for the former metals.
- The following metal removal efficiencies were obtained: 90% Cu, 85% Fe, 82% Mn, 80% Cr, 75% Zn, 73% Pb, 67% Ni, 61% Mg, 57% Ca, 30% Na και 21% K.

The treatment of wastewater contaminated with significant heavy metal concentrations (Pb, Cu, Ni, Zn) shows that:

- The metal removal sequence is Pb(98%)>Cu(80%)>Zn(77%) >Ni(50%).
- The addition of 5 g/l vermiculite results in an increase of Ni, Zn and Cu by 10–20%, reduces metal toxicity in activated sludge and the increase of biomass growth due to the development of biofilm on the mineral surface.
- The addition of heavy metals and vermiculite increased membrane fouling.
- The presence of significant heavy metal concentrations in influent wastewater (3-15 mg/l Ni, Pb, Cu και Zn) results in the inhibition of heterotrophic biomass growth by 40-50% and of autotrophic biomass growth by 60–70%. The addition of 5 g/l vermiculite into the mixed liquor in combination with lower influent heavy metal concentrations reduced the inhibitory action of metals to 29% for heterotrophic and 36% for autotrophic biomass

The operation of the combined MBR–RO system for the treatment of municipal wastewater revealed that:

- In the RO system, the removal of divalent and trivalent metals was higher than that of monovalent ones. Complete (>99.9%) removal of Cu, Fe, Ni και Pb was obtained, while the other metals were removed at the following percentages: Cr(99.7%), Mn(98.9%), Zn(99.2%), Na(93.7%), K(92.4%), Ca(97.8%), Mg(96.1%).
- The metal removal efficiencies obtained by the combined MBR-RO system were very high. Specifically, the obtained removal efficiencies were >99.9% for Cu, Fe, Ni, Pb and Cr, 99.8% for Zn, 99.1% for Ca, 98.5% for Mg, 95.7% for Na and 94.1% for K.

The adoption of the combined MBR–RO system for the treatment of wastewater having significant heavy metal concentrations (Cu, Pb, Ni and Zn) shows that:

- The metals under investigation were removed at percentages higher than 98.5%, and the treated water (i.e. RO permeate) can satisfy the stringent reuse limits.
- The removal of Cu, Pb, Ni and Zn accomplished by the RO system are 98.2, 99.5, 97.1 και 97.5% respectively for the MBR effluent.
- The RO concentrate treatment with the adsorption of a fixed bed column packed with zeolite is a viable option. Specifically, the column can effectively remove Pb, Cu and Zn while Ni removal is effectively removed only at the initial stages of column operation.

The adsorption–desorption experiments of Pb and Zn on/from zeolite show that:

- Desorption depends on the type and concentration of the desorbing solution, the metal being desorbed and the liquid medium where the adsorption process has taken place. In most cases, zinc desorption is easier than lead desorption, showing the preference of Zn for the liquid phase. The most effective desorption solution is KCl as it results in a metal desorption higher than 98.5% for both metals.
- Successive adsorption/desorption cycles results in a significant reduction of the mineral's adsorption/desorption capacity. This reduction is greater than 50% after 9 and 4 successive adsorption/desorption cycles for lead and zinc respectively.
- Desorption is a much slower process than adsorption, while it is more difficult to desorb the metal ions that are easily adsorbed on the mineral.

The findings of this research show that combined processes of precipitation–adsorption–filtration can accomplish high metal removal from industrial wastewater. Consequently, mineral–UF, activated sludge–UF and activated sludge–mineral–UF systems can become feasible pretreatment schemes that can be adopted by industries that require effective treatment of their wastewaters in order to safely discharge them into the municipal sewerage system or treat them further biologically without any inhibition problems. An industry may apply direct UF of wastewater coupled with adsorbents and then discharge the treated effluent into municipal sewers without any other treatment taking place at its premises.

The pilot scale application of the MBR system shows that this advanced wastewater treatment system achieves a high level of biological treatment of municipal and industrial wastewater. However, the feed stream must not cause excessive biomass inhibition problems. The results show that the MBR process can cope with the sudden discharge of significant heavy metal concentrations. Also, mineral addition can take place either as a pre-treatment stage in influent wastewater or directly inside the biological reactor.



This research has been co-financed by the European Union (European Social Fund – ESF) and Greek national funds through the Operational Program "Education and Lifelong Learning" of the National Strategic Reference Framework (NSRF) - Research Funding Program: Heracleitus II. Investing in knowledge society through the European Social Fund.

ΣΥΜΒΟΛΙΣΜΟΙ

Συμβολισμός	Επεξήγηση	Μονάδες
A	Σταθερά προσρόφησης στην ισορροπία της εξίσωσης Temkin	$l\ mg^{-1}$
AAS	Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης	
A_M	Ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου	%
a_R	Σταθερά της εξίσωσης R-P	$l\ mg^{-1}$
AUR	Ταχύτητα νιτροποίησης αυτοτροφικής βιομάζας	$mgNO_3-N\ g^{-1}VSSh^{-1}$
b	Σταθερά εξίσωσης Temkin που σχετίζεται με τη θερμότητα της προσρόφησης	$J\ mol^{-1}$
Batch	Αντιδραστήρας διαλείποντος έργου	
BET	Ανάλυσης ποροσιμετρίας	
BOD ₅	Βιοχημικά απαιτούμενο οξυγόνο	$mg\ l^{-1}$
B-Φ	Βαφεία-φινιριστήρια	
c	Σταθερά εξίσωσης παραβολικής διάχυσης	
C_0	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα	$mg\ l^{-1}$
C_e	Συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση στην ισορροπία	$mg\ l^{-1}$
C_{ea}	Συγκέντρωση μετάλλου που έχει προσροφηθεί το στερεό στην ισορροπία	$mg\ l^{-1}$
CEC	Ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα	$meq\ g^{-1}$
C_{ed}	Συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα αναγέννησης στην ισορροπία	$mg\ l^{-1}$
CF	Βαθμός συμπίκνωσης	
Cl^-	Χλωριόντα	$mg\ l^{-1}$
CO_3^{2-}	Ανθρακικά ιόντα	$mg\ l^{-1}$
COD _{ΕΙΣ}	Συγκέντρωση COD που εισέρχεται στον αντιδραστήρα	$mg\ l^{-1}$
C_s	Συγκέντρωση μετάλλου στην επιφάνεια του προσροφητή	$mg\ l^{-1}$
C_t	Συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση σε χρόνο t	$mg\ l^{-1}$
C_{td}	Συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα αναγέννησης σε χρόνο t	$mg\ l^{-1}$
$C_{\delta 0}$	Αρχική συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση που είναι διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης	$mg\ l^{-1}$
CN^-	Ανιόντα κυανίου	$mg\ l^{-1}$
C_τ	Τελική συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα	$mg\ l^{-1}$
D_{eff}	Συντελεστής διάχυσης στη στερεά φάση	$m^2\ s^{-1}$
dL/dt	Ρυθμός Μείωσης της Διαπερατότητας	$l\ m^{-2}\cdot h^{-1}\cdot bar^{-1}\cdot d^{-1}$
DO	Διαλυμένο Οξυγόνο	$mg\ l^{-1}$
DOC	Διαλυμένος οργανικός άνθρακας	$mg\ l^{-1}$
d_p	Μέσο μέγεθος σωματιδίων	m
D-R	Εξίσωση Dubinin – Radushkevich	
E_a	Ενέργεια ενεργοποίησης	$kJ\ mol^{-1}$
EPS	Εξωκυτταρικά Πολυμερή	
F	Βαθμός επίτευξης ισορροπίας στον προσροφητή σε χρόνο t	
F^-	Φθοριόντα	$mg\ l^{-1}$
F/M	Λόγος Τροφής προς Μικροοργανισμούς	$gCOD\ g^{-1}VSS^{-1}\cdot d^{-1}$
FT-IR	Φασματοσκοπία υπεράυθρου	
h_0	Αρχικός ρυθμός προσρόφησης	$mg\ g^{-1}\cdot min^{-1}$
HNO ₃	Νιτρικό οξύ	M
HRT	Υδραυλικός χρόνος παραμονής	h
IC	Ανόργανος άνθρακας	$mg\ l^{-1}$

J	Ροή διήθησης	$l m^{-2}h^{-1}$
J_0	Ροή διήθησης καθαρής μεμβράνης	$l m^{-2}h^{-1}$
$J_{20^{\circ}C}$	Στιγμαία ροή διήθησης διορθωμένη στους $20^{\circ}C$	$l m^{-2}h^{-1}$
J_F	Ρυθμός ροής ρεύματος τροφοδοσίας	$l min^{-1}$
J_p	Ρυθμός ροής διηθήματος	$l min^{-1}$
J_T	Στιγμαία ροή διήθησης σε θερμοκρασία T	$l m^{-2}h^{-1}$
$J_{έκπλυσης}$	Ροή έκπλυσης	$l m^{-2}h^{-1}$
$J_{μέσο}$	Μέση ροή διήθησης	$l m^{-2}h^{-1}$
$J_{στιγμαίο}$	Στιγμαία ροή διήθησης διαμέσου των μεμβρανών	$l m^{-2}h^{-1}$
k_1	Σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της εξίσωσης πρώτης τάξης	min^{-1}
k_{1d}	Σταθερά του ρυθμού εκρόφησης της εξίσωσης πρώτης τάξης	min^{-1}
k_2	Σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της εξίσωσης δεύτερης τάξης	$g mg^{-1}min^{-1}$
k_{2d}	Σταθερά του ρυθμού εκρόφησης της εξίσωσης δεύτερης τάξης	$g mg^{-1}min^{-1}$
k_d	Συντελεστής κατανομής	$ml g^{-1}$
K_F	Σταθερά της εξίσωσης Freundlich	$mg^{1-1/n} l^{1/n} g^{-1}$
k_f	Συντελεστής μεταφοράς μάζας μεταξύ της υγρής φάσης και της επιφάνειας του στερεού	$m min^{-1}$
k_{id}	Σταθερά εξίσωσης ενδοσωματιδιακής διάχυσης	$mg g^{-1}min^{-1/2}$
k_{id}'	Σταθερά εξίσωσης παραβολικής διάχυσης	$mg g^{-1}min^{-1/2}$
K_L	Σταθερά της εξίσωσης Langmuir	$l mg^{-1}$
K_R	Σταθερά της εξίσωσης R P	$l g^{-1}$
L	Διαπερατότητα	$l m^{-2}h^{-1}bar^{-1}$
$L/L_0, 20^{\circ}C$	Διαπερατότητα μεμβρανών ανηγμένη ως προς την διαπερατότητα της καθαρής μεμβράνης, διορθωμένη στους $20^{\circ}C$	
L_0	Διαπερατότητα καθαρής μεμβράνης	$l m^{-2}h^{-1}bar^{-1}$
L_{60}	Διαπερατότητα μεμβράνης μετά από 60 λεπτά διήθησης	$l m^{-2}h^{-1}bar^{-1}$
LPRO	Αντίστροφη όσμωση χαμηλής πίεσης	
m	Μάζα προσροφητή	g
MBR	Βιοαντιδραστήρας μεμβράνης (Membrane bioreactor)	
MEUF	Μέθοδος πολυμερούς - UF	
MF	Μικροδιήθηση	
MLSS	Συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών ανάμικτου υγρού	$mg l^{-1}, gl^{-1}$
MLVSS	Συγκέντρωση πτητικών στερεών ανάμικτου υγρού	$mg l^{-1}, gl^{-1}$
MWCO	Μοριακό βάρος αποκοπής	kDa
n	Σταθερά της εξίσωσης Freundlich	
N	Αριθμός των πειραματικών δεδομένων	
Na_2CO_3	Ανθρακικό Νάτριο	g
Na_3PO_4	Φωσφορικό νάτριο	Mm
NaCl	Χλωριούχο Νάτριο	Mm
NaOCl	Υποχλωριώδες νάτριο	$mg l^{-1}$
NaOH	Καυστικό νάτριο	$mg l^{-1}, g$
NF	Νανοδιήθηση	
NH_4Cl	Χλωριούχο αμμώνιο	$mg l^{-1}$
NH_4-N	Αμμωνιακό άζωτο	$mg l^{-1}$
NO_3-N	Νιτρικό άζωτο	$mg l^{-1}$
n_s	Σταθερά της εξίσωσης Sips	

$N_{\text{οργανικό}}$	Οργανικό άζωτο	mg l^{-1}
OUR	Ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου	$\text{mgO}_2 \text{g}^{-1} \text{VSS-h}^{-1}$
OUR _{max}	Μέγιστη ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου	$\text{mgO}_2 \text{g}^{-1} \text{VSS-h}^{-1}$
OUR _{max} λυμάτων	Μέγιστη ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου λόγω προσθήκης πρωτοβάθμιων λυμάτων	$\text{mgO}_2 \text{g}^{-1} \text{VSS}^{-1} \text{-h}^{-1}$
OUR _{max} οξικού οξέος	Μέγιστη ταχύτητα κατανάλωσης οξυγόνου λόγω προσθήκης οξικού οξέος	$\text{mgO}_2 \text{g}^{-1} \text{VSS}^{-1} \text{-h}^{-1}$
P	Φώσφορος	%
PVDF	Φθορίδιο πολυβινυλίου	
Q	Παροχή Εισερχόμενων Λυμάτων	l d^{-1}
q _{0d}	Συγκέντρωση του μετάλλου στη στερεή φάση κατά την έναρξη του πειράματος της εκρόφησης (t=0 min)	mg g^{-1}
q _{e, exp}	Συγκέντρωση μετάλλου στη στερεή φάση στην ισορροπία που προσδιορίζεται πειραματικά	mg g^{-1}
q _{e, mod}	Συγκέντρωση μετάλλου στη στερεή φάση στην ισορροπία που προβλέπεται από το μοντέλο	mg g^{-1}
q _e , q _{ea}	Συγκέντρωση μετάλλου στη στερεή φάση σε χρόνο t	mg g^{-1}
q _{ed}	Συγκέντρωση του μετάλλου στο στερεό στην ισορροπία (μετά την ολοκλήρωση του πειράματος εκρόφησης)	mg g^{-1}
q _m	Μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα	mg g^{-1}
q _{m, multi}	Μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα σε πολυσυστατικό διάλυμα	mg g^{-1}
q _{m, single}	Μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα σε μονοσυστατικό διάλυμα	mg g^{-1}
q _{m, ορυκτών σε διήθημα υλός}	Μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα των ορυκτών στο διήθημα υλός	mg g^{-1}
q _{m, ορυκτών σε διήθημα υ.α}	Μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα των ορυκτών στο διήθημα των υγρών αποβλήτων	mg g^{-1}
q _{m, ορυκτών σε ιλύ}	Μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα των ορυκτών που προσδιορίζεται σε περιβάλλον υλός	mg g^{-1}
q _{m, ορυκτών σε υ.α}	Μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα των ορυκτών που προσδιορίζεται σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων	mg g^{-1}
q _t	Συγκέντρωση μετάλλου στη στερεή φάση σε χρόνο t	mg g^{-1}
q _{t, exp}	Συγκέντρωση μετάλλου στη στερεή φάση που προβλέπεται από το μοντέλο σε χρόνο t	mg g^{-1}
q _{t, mod}	Συγκέντρωση μετάλλου στη στερεή φάση που προσδιορίζεται πειραματικά σε χρόνο t	
Q _{td}	Συγκέντρωση μετάλλου που εκροφάται ανά μονάδα μάζας ορυκτού στην υγρή φάση σε χρόνο t	mg g^{-1}
q _{td}	Συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει προσροφημένη στο στερεό σε χρόνο t (κατά την εξέταση της εκρόφησης)	mg g^{-1}
Q _{εκπλυσης}	Παροχή έκπλυσης	ml min^{-1}
Q _{εξόδου}	Παροχή εξόδου από το σύστημα	l d^{-1}
Q _{μέσο}	Μέση παροχή διήθησης	ml min^{-1}
Q _{στιγμαίο}	Στιγμαία παροχή διαμέσου των μεμβρανών	ml min^{-1}
R	Αντίσταση μεμβράνης στη ροή διήθησης του υγρού	m^{-1}
r	Βαθμός ανάκτησης	%
R	Απόρριψη ουσιών από τις μεμβράνες	%
R	Παγκόσμια σταθερά αερίων	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
R	σταθερά χρόνου της εξίσωσης Reichenberg	
r	Ακτίνα σωματιδίων	m
R ²	Γραμμικός Συντελεστής Προσδιορισμού	
R _L	Σταθερά R _L της εξίσωσης Langmuir	
RO	Αντίστροφη όσμωση	

R-P	Εξίσωση Redlich -Peterson	
R_T	Αντίσταση μεμβράνης που έχει υποστεί πλήρη έμφραξη	m^{-1}
SEM-EDAX	Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης με φασματοφωτόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων-Χ	
SMP	Διαλυτά εξωκυτταρικά πολυμερή	$mg\ l^{-1}$
SMP_{TOC}	Ολικός οργανικός άνθρακας διαλυτών εξωκυτταρικών πολυμερών	$mg\ l^{-1}$
SO_4^{2-}	Θειικά ιόντα	$mg\ l^{-1}$
SRT	Χρόνος παραμονής στερεών (Solids Retention Time)	D
S_{BET}	Ειδική επιφάνεια	$m^2\ g^{-1}$
T	Θερμοκρασία	$^{\circ}C, K$
TC	Ολικός Άνθρακας	$mg\ l^{-1}$
TC	Ολικός άνθρακας	$mg\ l^{-1}$
TCEC	Θεωρητική ή ολική ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα	$meq\ g^{-1}$
t_{eq}	Χρόνος ισορροπίας	min, h
TMP	Διαμεμβρανική πίεση	kPa, bar
TOC	Ολικός οργανικός άνθρακας	$mg\ l^{-1}$
TSS	Ολικά αιωρούμενα στερεά	$mg\ l^{-1}$
TN	Ολικό άζωτο	$mg\ l^{-1}$
UF	Υπερδιήθηση	
V	Όγκος	l, ml
V	Όγκος του διαλύματος	l, ml
V'	Όγκος διαλύματος αναγέννησης	ml
VSS	Πτητικά αιωρούμενα στερεά	$mg\ l^{-1}$
$V_{\Delta A}$	Όγκος αερόβιου βιολογικού αντιδραστήρα	l
W	Παροχή περίσσειας ιλύος	$l\ d^{-1}$
w	Λόγος μέγιστου αριθμού εναλλάξιμων ιόντων της στερεάς φάσης προς αυτών της υγρής φάσης	
XRD	Περίθλαση ακτίνων Χ	
XRF	Φθορισμός ακτίνων Χ	
Y.A.	Υγρά απόβλητα	
ZW-1	Εργαστηριακή μονάδα μεμβρανών της GE Water & Process Technologies	
ZW-10	Πιλοτική μονάδα μεμβρανών της GE Water & Process Technologies	
α	Σταθερά εξίσωσης Elovich	$mg\ g^{-1}\ min^{-1}$
A.Y.	Ανάμικτο υγρό	
α_m	Ειδική επιφάνεια του σωματιδίου	$m^2\ m^{-3}$
α_s	Σταθερά της εξίσωσης Sips	$l\ mg^{-1}$
A_M	Εμβαδόν Μεμβρανών	m^2
A_T	Σταθερά της εξίσωσης Toth	$(mg\ l^{-1})^T$
β	Παράμετρος της εξίσωσης D-R	$mol^2\ J^{-2}$
β'	Σταθερά εξίσωσης Elovich	$g\ mg^{-1}$
β_{R-P}	Σταθερά της εξίσωσης R-P	
$\Delta.A.$	Δεξαμενή αερισμού	
$\Delta.A.Y.$	Διήθημα ανάμικτου υγρού	
$\Delta.E.$	Δεξαμενή εξισορρόπησης	
$\Delta.P.K$	Δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης	
$\Delta.Y.A.$	Διήθημα υγρών αποβλήτων	
ΔG°	Μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs	$kJ\ mol^{-1}$

ΔL_{60}	Ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών μετά από 60 λεπτά διήθησης	%
Δq	Ποσοστιαίο σφάλμα με τη μορφή κανονικοποιημένης τυπικής απόκλισης	%
ΔS°	Μεταβολή της πρότυπης εντροπίας	$\text{kJ mol}^{-1}\text{-K}^{-1}$
ΔH°	Μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας	kJ mol^{-1}
$\Delta \Sigma$	Διστοιχειακό διάλυμα μετάλλων (Ni, Zn)	
E	Ποσοστιαία εκρόφιση μετάλλου	%
ϵ	Δυναμικό προσρόφησης του Polanγι (σταθερά εξίσωσης D-R)	J mol^{-1}
E	Μέση ενέργεια προσρόφησης (σταθερά εξίσωσης D-R)	kJ mol^{-1}
ΕΕΛ	Εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων	
ΕΕΥΑ	Εγκατάσταση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων	
EI	Ενεργός ιλύς	
ΚΕΡΕΦΥΤ	Κέντρο Ερευνών και Εφαρμογών Υγειονομικής Τεχνολογίας	
μ	Ιξώδες	$\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$
μ/σ	Μικροοργανισμοί	
M	Μάζα	g
M	Μεταλλουργικές βιομηχανίες	
MCEC	Διαθέσιμη ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα	meq g^{-1}
MΣ	Μονοστοιχειακό διάλυμα μετάλλων	
$\text{NO}_2\text{-N}$	Νιτρώδες άζωτο	mg l^{-1}
π.μ.	Ποσοστιαίες μονάδες	
ΠΕΥΑ	Πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα	
ΠΣ	Πολυστοιχειακό διάλυμα μετάλλων (Ni, Zn, Cu, Pb)	
ρ_b	Φαινόμενη πυκνότητα σωματιδίου	g l^{-1}
$\text{PO}_4\text{-P}$	Ορθοφωσφορικά	mg l^{-1}
T	Σταθερά της εξίσωσης Toth	
TDS	Ολικά διαλυμένα στερεά	mg l^{-1}
χ^2	Στατιστικό σφάλμα	
ΧΜ	Χημική βιομηχανία	
	Μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα που προσδιορίζεται σε υδατικά διαλύματα	mg g^{-1}

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Διεργασίες προσρόφησης – διήθησης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων

Η ρύπανση των υδάτινων αποδεκτών λόγω της απόρριψης μη επαρκώς επεξεργασμένων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων επιβαρυνμένων με βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα. Στις περισσότερες αναπτυγμένες χώρες έχουν τεθεί αυστηρά περιβαλλοντικά κριτήρια αναφορικά με την απόρριψη υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανικές δραστηριότητες. Τα όρια μπορεί να διαφοροποιούνται ανάλογα με τη χώρα, την περιοχή και το βιομηχανικό κλάδο (US EPA, 2005). Αυτό οδηγεί στην απαίτηση ανάπτυξης και εφαρμογής κατάλληλων διεργασιών-συστημάτων επεξεργασίας στα πλαίσια της κάθε βιομηχανίας προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το ρυπαντικό φορτίο των υγρών αποβλήτων σε επιτρεπτά επίπεδα πριν την απόρριψή τους. Ωστόσο, η επιλογή του κατάλληλου συστήματος επεξεργασίας πρέπει να λαμβάνει υπόψη την προέλευση και την αρχική σύσταση των υγρών αποβλήτων, την ισχύουσα νομοθεσία που καθορίζει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά της επεξεργασμένης εκροής και το κόστος της επεξεργασίας. Ο σχεδιασμός και η εφαρμογή του κατάλληλου συστήματος προϋποθέτει τη διεξαγωγή εργαστηριακών – πιλοτικών δοκιμών. Μια μέθοδος μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλη όταν χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση, είναι περιβαλλοντικά φιλική και οικονομικά βιώσιμη.

Η προσρόφηση με τη χρήση φυσικών υλικών έχει υιοθετηθεί για την επεξεργασία διαφόρων ρευμάτων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Το βασικό της μειονέκτημά έγκειται στο κόστος των χρησιμοποιούμενων μέσων προσρόφησης. Η χρήση προσροφητών χαμηλού κόστους σε συνδυασμό με την αναγέννηση και επαναχρησιμοποίηση του υλικού αυξάνει την ανταγωνιστικότητα της τεχνολογίας. Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως είναι ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης ανήκουν σε αυτή την κατηγορία υλικών. Το βασικό τους πλεονέκτημα είναι ότι μπορεί να απομακρύνουν αποτελεσματικά ένα μεγάλο εύρος βαρέων μετάλλων και η κινητική της προσρόφησης είναι γρήγορη. Επιπλέον, η προσρόφηση με εφαρμογή ιλύος έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων μεθόδων λόγω της ικανότητας της ιλύος να δεσμεύει σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, του χαμηλού κόστους και της δυνατότητας αναγέννησης της ιλύος και ανάκτησης των μετάλλων. Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την ιλύ μπορεί να γίνει απευθείας κατά τη διάρκεια τη βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ή με την εφαρμογή της περίσσειας ιλύος (παραπροϊόν) που παράγεται σε μεγάλες ποσότητες στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (ΕΕΥΑ). Στην τελευταία περίπτωση το ίδιο το παραπροϊόν χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων αυξάνοντας την ανταγωνιστική υπεροχή της διεργασίας. Σε περίπτωση παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα υγρά απόβλητα απαιτείται κατάλληλη προεπεξεργασία αυτών πριν τη είσοδό τους στη βιολογική επεξεργασία για τη μείωση της συγκέντρωσής τους, προκειμένου να μην ανασταλεί η δράση της μικροβιακής δραστηριότητας. Στις περιπτώσεις αυτές η περίσσεια ιλύς σε συνδυασμό με τα ορυκτά θα μπορούσε να εφαρμοστεί ως στάδιο προεπεξεργασίας πριν την κύρια βιολογική επεξεργασία.

Η υπερδιήθηση (UF) και η μικροδιήθηση (MF) αποτελούν διεργασίες που έχουν υιοθετηθεί για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με σκοπό την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Οι μεμβράνες UF και MF μπορούν να επεξεργασθούν υγρά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών και έχουν σχετικά χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Επίσης μπορούν να εφαρμοστούν ως αυτοτελή συστήματα επεξεργασίας ή σε συνδυασμό με άλλες διεργασίες. Το μέγεθος πόρων των μεμβρανών MF/UF είναι μεγαλύτερο από αυτό των διαλυτών μετάλλων στη μορφή ενυδατωμένων ιόντων ή μικρομοριακών συμπλόκων, ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζονται από αδρανή επιφάνεια με αποτέλεσμα τα μέταλλα να διαπερνούν τη μεμβράνη. Η αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων απαιτεί την εφαρμογή κατάλληλης διεργασίας που να επιτυγχάνει τη δέσμευσή τους σε μη διαλυτή μορφή πριν την εφαρμογή μεμβρανών. Η συνδυασμένη εφαρμογή ορυκτών ή/και ενεργού ιλύος – UF/MF για την επεξεργασία διαφόρων ρευμάτων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων αποτελεί εναλλακτική μέθοδο για τον επιλεκτικό διαχωρισμό των μετάλλων από το τροφοδοτούμενο ρεύμα. Ταυτόχρονα, το συγκεκριμένο σύστημα μπορεί να αποτελέσει κατάλληλο στάδιο προεπεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων για τη μείωση των

συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων σε επιτρεπτά επίπεδα πριν την είσοδό τους στην κύρια βιολογική επεξεργασία. Η προσθήκη ορυκτών ή/και ενεργού ιλύος στα υγρά απόβλητα συμβάλλει στη μεταφορά των μεταλλικών ιόντων από την υγρή στη στερεή φάση με αποτέλεσμα την κατακράτησή τους από τις μεμβράνες MF/UF. Η εφαρμογή προσρόφησης – MF/UF συνδυάζει τα πλεονεκτήματα της κάθε μεμονωμένης διεργασίας με την απόδοση της συνδυασμένης διεργασίας να είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της κάθε διεργασίας ξεχωριστά. Βασικό πλεονέκτημα των παραπάνω τεχνολογιών αποτελεί η δυνατότητα εφαρμογής τους επί τόπου (in situ) στο χώρο των βιομηχανιών που παράγουν υγρά απόβλητα. Η συνδυασμένη εφαρμογή προσρόφησης – διήθησης μπορεί να εφαρμοσθεί στα πλαίσια μιας ΕΕΥΑ που εφαρμόζει σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) με σκοπό την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων ρυπαντών. Το σύστημα MBR αποτελεί ένα εξελισσόμενο σύστημα βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων το οποίο έχει υιοθετηθεί τα τελευταία 20 χρόνια για την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (Petrinić et al., 2009; Fatone et al., 2008a). Σε αντίθεση με το συμβατικό σύστημα της ενεργού ιλύος (EI), όπου ο διαχωρισμός της επεξεργασμένης εκροής από το ανάμικτο υγρό πραγματοποιείται με βαρύτητα σε δεξαμενή καθίζησης, στο σύστημα MBR ο διαχωρισμός αυτός επιτυγχάνεται με διήθηση του υγρού διαμέσου μεμβρανών (Metcalf & Eddy, 2003). Η συνεχής βελτίωση του λόγου κόστους/αποτελεσματικότητας των συστημάτων MBR έχει συμβάλλει σημαντικά στην ευρεία υιοθέτησή τους στο πλαίσιο των βέλτιστων διαθέσιμων τεχνικών (BAT) (Judd, 2006). Οι μεμβράνες του συστήματος MBR κατακρατούν αποτελεσματικά τα αιωρούμενα στερεά και τα κολλοειδή σωματίδια μεγέθους μεγαλύτερου των πόρων της μεμβράνης. Συνεπώς, τα μεταλλικά ιόντα που δεσμεύονται στις βιοκροκίδες της ιλύος κατακρατούνται από τις μεμβράνες του συστήματος. Το σύστημα MBR αναμένεται να έχει μεγαλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων συγκριτικά με το συμβατικό σύστημα EI, καθώς μπορεί να λειτουργεί σε υψηλότερους χρόνους παραμονής στερεών (SRT) και συνεπώς σε υψηλότερη συγκέντρωση στερεών ιλύος (MLSS) που σημαίνει ότι περισσότερες θέσεις προσρόφησης είναι διαθέσιμες για τα μέταλλα. Παράλληλα, τα μέταλλα που εμφανίζουν μεγάλη τάση διασύνδεσης με διαλυτούς μακρομοριακούς υποκαταστάτες μπορεί σε ένα βαθμό να απομακρύνονται αποτελεσματικότερα από το σύστημα MBR (Fatone et al., 2008b; Comte et al., 2006). Η εφαρμογή ορυκτών ως στάδιο προεπεξεργασίας ή απευθείας στο βιολογικό αντιδραστήρα του συστήματος MBR αναμένεται να αυξήσει την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων περιορίζοντας ταυτόχρονα την τοξική τους δράση στους μικροοργανισμούς. Το βασικό μειονέκτημα του συστήματος MBR που περιορίζει την ευρύτερη εφαρμογή του είναι το αυξημένο λειτουργικό του κόστος σε σύγκριση με αυτό του συστήματος της EI. Το αυξημένο λειτουργικό κόστος οφείλεται κυρίως στην ανάγκη αντικατάστασης των μεμβρανών κάθε 7-10 χρόνια, στις αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις για τον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών (αερισμός μεμβρανών) και δευτερευόντως στην κατανάλωση χημικών που απαιτείται για τον καθαρισμό των μεμβρανών. Η εφαρμογή κατάλληλης προεπεξεργασίας στα υγρά απόβλητα πριν την είσοδό τους στο βιοαντιδραστήρα μεμβρανών συμβάλλει σε περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών. Η προσθήκη κατάλληλων προσροφητικών υλικών στα υγρά απόβλητα ή στην ενεργό ιλύ του συστήματος επιτυγχάνει μείωση της έμφραξης των μεμβρανών μέσω της δέσμευσης ανόργανων (π.χ. μέταλλα), οργανικών και κολλοειδών ουσιών που σε διαφορετική περίπτωση θα επικάθονταν στη μεμβράνη. Η παραγόμενη εκροή από τις MF/UF μεμβράνες του συστήματος MBR είναι κατάλληλη για απευθείας επαναχρησιμοποίηση κατόπιν απολύμανσης ή για περεταίρω επεξεργασία σε μονάδα αντίστροφης όσμωσης (RO).

Η υιοθέτηση της διεργασίας RO είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων παρέχοντας στις βιομηχανίες τη δυνατότητα συμμόρφωσης με τις απαιτήσεις της κείμενης περιβαλλοντικής νομοθεσίας μέσω της ικανοποίησης των ορίων που τίθενται για την διάθεση της επεξεργασμένης εκροής. Η RO χρησιμοποιείται ως προχωρημένο στάδιο επεξεργασίας όταν υπάρχει απαίτηση παραγωγής υψηλής ποιότητας εκροής που μπορεί με ασφάλεια να επαναχρησιμοποιηθεί (Oron et al., 2008). Η αποδοτική λειτουργία της RO εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την ποιότητα του τροφοδοτούμενου ρεύματος. Παρότι η RO μπορεί να παράγει ιδιαίτερα υψηλή ποιότητα εκροής, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις απαιτείται κατάλληλη φυσική, χημική ή/και βιολογική προεπεξεργασία ώστε να αυξηθεί η απόδοση της RO, να αποφευχθεί η πρόωγη έμφραξη των μεμβρανών της και να μειωθεί το λειτουργικό κόστος. Το σύστημα MBR μπορεί να υιοθετηθεί ως στάδιο προ-επεξεργασίας συμβάλλοντας σε αύξηση της απόδοσης της μονάδας RO. Στην περίπτωση αυτή, ο ρόλος του συστήματος MBR είναι διττός,

καθώς επιτυγχάνεται αποτελεσματική δευτεροβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και ως εκ τούτου αποτελεί ταυτόχρονα ιδανικό στάδιο προεπεξεργασίας πριν την εφαρμογή της RO. Ωστόσο, το συμπύκνωμα (παραπροϊόν απόρριψης) που παράγεται κατά τη λειτουργία των μονάδων RO είναι, συνήθως, τοξικό, καθώς περιέχει υψηλότερες συγκεντρώσεις ρυπαντών από αυτές στο ρεύμα τροφοδοσίας της μονάδας. Συνεπώς, πριν τη διάθεση του συγκεκριμένου ρεύματος αποβλήτων στο περιβάλλον δημιουργείται η απαίτηση για την εφαρμογή κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας του. Η αποτίμηση της απόδοσης των διαφορετικών μεθόδων για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων επιβαρυμένων με βαρέα μέταλλα και η μετέπειτα εφαρμογή τους σε μεγαλύτερη κλίμακα πρέπει να βασίζεται στη συνεκτίμηση οικονομικών και περιβαλλοντικών δεδομένων.

Σε κάθε περίπτωση, η ανάπτυξη βιώσιμων τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων απαγορεύει τη δημιουργία δευτερογενούς ρύπανσης, ενώ ταυτόχρονα απαιτεί τη διατήρηση της καλής ποιότητας των φυσικών πόρων. Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις το προσροφητικό υλικό δεν ανακυκλώνεται, γεγονός που αποτελεί μειονέκτημα της διεργασίας. Η απευθείας διάθεση των προσροφητών ως απόβλητο (σε χώρους ταφής επικίνδυνων αποβλήτων) δεν αποτελεί περιβαλλοντικά βιώσιμη και οικονομικά συμφέρουσα επιλογή. Η αναγέννηση του προσροφητή επιτρέπει την ανάκτηση τόσο του στερεού, όσο και του μετάλλου από το συμπυκνωμένο διάλυμα αναγέννησης, αυξάνοντας τις δυνατότητες επαναχρησιμοποίησής τους. Η δυνατότητα αναγέννησης ενός προσροφητή συχνά καθορίζει την καταλληλότητα εφαρμογής του σε βιομηχανική κλίμακα. Στην κατεύθυνση αυτή, κρίνεται απαραίτητη η εύρεση κατάλληλης μεθόδου αναγέννησης των προσροφητών που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα. Η ολοκληρωμένη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που περιλαμβάνει απομάκρυνση των μετάλλων, αναγέννηση του προσροφητή, ανάκτηση των μετάλλων και επαναχρησιμοποίηση τόσο των μετάλλων όσο και του προσροφητή κινείται στο πλαίσιο της βιώσιμης ανάπτυξης, καθώς παρέχει οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.

1.2 Στόχοι διδακτορικής διατριβής

Ο βασικός στόχος της παρούσας διατριβής είναι η διερεύνηση της εφαρμογής κατάλληλων συστημάτων επεξεργασίας για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων ρυπαντών από διαφορετικά ρεύματα υγρών αποβλήτων. Προς αυτή την κατεύθυνση εξετάζεται η μεμονωμένη και η συνδυασμένη εφαρμογή διεργασιών που περιλαμβάνουν κατακρήμνιση, συμπλοκοποίηση, προσρόφηση με χρήση ορυκτών και ιλύος και διήθηση με χρήση μεμβρανών MF, UF και RO. Η έλλειψη επαρκών δεδομένων για τη συνδυασμένη εφαρμογή και τη συγκριτική αξιολόγηση των διεργασιών αυτών σε πραγματικές βιομηχανικές εφαρμογές, καθώς και οι απαιτήσεις της κείμενης νομοθεσίας για την παραγωγή υψηλής ποιότητας εκροής που να μπορεί με ασφάλεια να επαναχρησιμοποιηθεί έδωσαν το έναυσμα για τη διενέργεια της παρούσας έρευνας. Η εξέταση των διαφορετικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων πραγματοποιείται με τη διεξαγωγή πειραμάτων σε εργαστηριακή και πιλοτική κλίμακα.

Οι επιμέρους στόχοι της διατριβής που υλοποιούνται μέσω των εργαστηριακών δοκιμών είναι:

- ο προσδιορισμός της δομής, της μορφολογίας και της χημικής σύστασης της ιλύος και των ορυκτών προκειμένου να επιτευχθεί πλήρης χαρακτηρισμός των υλικών που εφαρμόζονται ως μέσα προσρόφησης,
- η διερεύνηση της απόδοσης και η συγκριτική εξέταση διαφορετικών φυσικών αργιλοπυριτικών ορυκτών (ζεόλιθος, μπεντονίτης, βερμικουλίτης) για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και διαφορετικά είδη υγρών αποβλήτων. Η αποκλειστική αξιολόγηση της συμπεριφοράς ενός προσροφητή για τη δέσμευση ενός μετάλλου από καθαρά υδατικά διαλύματα παρέχει ελλιπείς πληροφορίες, καθώς η συμπεριφορά του παρουσιάζει σημαντικές διαφορές, όταν αυτός εφαρμόζεται σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σύνθετης σύστασης. Η εξέταση της απόδοσης του προσροφητή για τη δέσμευση των μετάλλων από υγρά απόβλητα διαφορετικής προέλευσης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την μετέπειτα εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα,
- η διερεύνηση της συμπεριφοράς των ορυκτών και των παραμέτρων που την επηρεάζουν σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης (υδατικά διαλύματα, ιλύ, υγρά απόβλητα διαφορετικής προέλευσης) και η μελέτη της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στην προσρόφηση, όταν αυτή λαμβάνει χώρα σε

διαφορετικά μέσα. Η απόδοση των προσροφητών για τη δέσμευση των μετάλλων εξαρτάται από διάφορους φυσικοχημικούς παράγοντες που σχετίζονται τόσο με το διάλυμα (υγρή φάση) προσρόφησης όσο και με τον προσροφητή. Στους παράγοντες που εξετάζονται συμπεριλαμβάνεται το είδος και η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, η σύσταση της υγρής φάσης και η παρουσία υποκαταστατών, το pH και η ιονική ισχύς του διαλύματος, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, η θερμοκρασία, το είδος, το μέγεθος των σωματιδίων, η συγκέντρωση του προσροφητή, η παρουσία ανταγωνιστικού μέσου προσρόφησης, όπως είναι η ιλύς,

- η διερεύνηση της απόδοσης της ενεργού ιλύος που παράγεται από τις ΕΕΥΑ για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα. Η μετατροπή της ιλύος από παραπροϊόν σε μέσο απομάκρυνσης των μετάλλων αποκτά ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον. Στο πλαίσιο αυτό εξετάζονται οι παράμετροι που μπορεί να επηρεάσουν την απόδοση της ιλύος, οι οποίες περιλαμβάνουν το είδος και την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, τη συγκέντρωση των στερεών που καθορίζει τη διαθεσιμότητα των λειτουργικών ομάδων της ιλύος, τη θερμοκρασία, το pH, την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, τη συνδυασμένη εφαρμογή της ιλύος με άλλα μέσα προσρόφησης, όπως είναι τα ορυκτά,
- η εξέταση της ισορροπίας, της κινητικής και των θερμοδυναμικών παραμέτρων των διαφορετικών συστημάτων προσρόφησης. Η εξέταση αυτή διενεργείται για την παρουσία των προσροφητών (ορυκτών, ιλύος, ορυκτών παρουσία ιλύος) σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης (υδατικά διαλύματα, υγρά απόβλητα, εκροή μεμβρανών), σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα. Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας πραγματοποιείται τόσο στις γραμμικές, όσο και στις μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων (Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich και Temkin), καθώς και στις μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων τριών παραμέτρων (Redlich-Peterson, Sips, Toth). Από τα πειράματα ισορροπίας εξάγονται οι σειρές εκλεκτικότητας της ιλύος και των ορυκτών στα μέταλλα σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό διάλυμα σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων, ιλύος και υγρών αποβλήτων, ενώ ταυτόχρονα εξάγονται τα αποτελέσματα της επίδρασης των ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων, καθώς και του είδους – σύστασης της υγρής φάσης στην προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά και στην ιλύ. Η εξέταση της κινητικής αποκαλύπτει το μηχανισμό της προσρόφησης που μπορεί να περιλαμβάνει διάχυση στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του προσροφητή ή/και χημική αντίδραση, ενώ ταυτόχρονα οδηγεί στον προσδιορισμό του ρυθμού προσρόφησης και του χρόνου που απαιτείται για να επέλθει το σύστημα σε ισορροπία. Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων γίνεται σε υφιστάμενες εξισώσεις κινητικής αντίδρασης (πρώτης, δεύτερης τάξης, Elovich) και στις εξισώσεις διάχυσης (εξωτερικής μεταφοράς μάζας, ενδοσωματιδιακής διάχυσης, Reichenberg, ομοιογενούς διάχυσης για μεγάλους χρόνους προσρόφησης $t \rightarrow \infty$, Vermeulen). Ταυτόχρονα, εξετάζεται η επίδραση του είδους του μετάλλου, της παρουσίας ανταγωνιστικών μεταλλικών κατιόντων και της σύστασης της υγρής φάσης στη διαμόρφωση του συντελεστή διάχυσης (D_{eff}) των μεταλλικών ιόντων στους διαφορετικούς προσροφητές, καθώς και σε άλλες κρίσιμες παραμέτρους των εξισώσεων κινητικής. Η διερεύνηση της κινητικής, της ισορροπίας και των θερμοδυναμικών παραμέτρων των συστημάτων οδηγεί σε ολοκληρωμένη αποτίμηση της απόδοσης των προσροφητών και εξάγονται συμπεράσματα για την εφαρμογή τους σε μεγαλύτερη κλίμακα,
- η διερεύνηση της επίδρασης του είδους και της συγκέντρωσης επιλεγμένων υποκαταστατών στην απομάκρυνση μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα με και χωρίς την προσθήκη ορυκτών. Με τον τρόπο αυτό αποκαλύπτεται ο ρόλος και ο βαθμός επίδρασης της σύστασης της υγρής φάσης στην απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση των μετάλλων,
- η διερεύνηση της εφαρμογής μεμβρανών MF/UF για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων ρυπαντών (π.χ. οργανικό φορτίο, χρώμα) ως αυτοτελών συστημάτων επεξεργασίας, καθώς και σε συνδυασμό με κατάλληλους προσροφητές (ενεργό ιλύ, ορυκτά). Συγκεκριμένα εξετάζεται (i) η εφαρμογή UF, ορυκτών ή/και ιλύος – UF για την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα, (ii) η εφαρμογή UF, ορυκτών ή/και ιλύος – UF για την απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα διαφορετικής προέλευσης. Οι παραπάνω διεργασίες εξετάζονται τόσο για την κύρια επεξεργασία, όσο και για την προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων πριν την είσοδό τους στην κύρια βιολογική επεξεργασία με σκοπό τη μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων σε χαμηλά επίπεδα ώστε να

αποφευχθεί ο κίνδυνος αναχαίτισης της μικροβιακής δραστηριότητας της ενεργού ιλύος. Στο πλαίσιο αυτό εξετάζεται κάθε παράμετρος που μπορεί να επηρεάσει την απόδοση των συστημάτων, όπως είναι το είδος και η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, το pH και η σύσταση της υγρής φάσης, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και άλλων ουσιών, το είδος και η συγκέντρωση του προσροφητή, το ονομαστικό σημείο αποκοπής της μεμβράνης, η θερμοκρασία. Ταυτόχρονα, διερευνάται η συνεισφορά της κάθε διεργασίας στη συνολική απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων από διαφορετικά είδη υγρής φάσης,

- η διερεύνηση της εφαρμογής των συνδυασμένων συστημάτων UF, προσρόφησης – UF για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα που προέρχονται από αντιπροσωπευτικές βιομηχανίες του κλάδου των βαφείων – φινιριστηρίων, της παραγωγής βασικών μετάλλων και κατασκευής μεταλλικών προϊόντων και της παραγωγής χημικών ουσιών και προϊόντων. Σκοπό αποτελεί η παραγωγή επεξεργασμένης εκροής που ικανοποιεί τα όρια που τίθενται για την απόρριψη των κατάλληλα προ-επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων, ενώ εναλλακτικά θα δίνεται η δυνατότητα της περαιτέρω βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων χωρίς να υπάρχει κίνδυνος αναχαίτισης της μικροβιακής δραστηριότητας της βιομάζας,
- η συγκριτική αξιολόγηση συστημάτων προσρόφησης – διήθησης που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη για την απομάκρυνση των μετάλλων με διαφορετικές τεχνολογίες που έχουν εφαρμοστεί και αναφέρονται στη βιβλιογραφία,
- η αποτίμηση της απόδοσης των ορυκτών για την απομάκρυνση των μετάλλων σε διεργασία δύο σταδίων, όπου η διήθηση και η προσρόφηση λαμβάνουν χώρα σε ξεχωριστά στάδια. Η εξέταση της διεργασίας δύο σταδίων πραγματοποιείται προκειμένου να αξιολογηθεί η συμπεριφορά των ορυκτών για την απομάκρυνση των μετάλλων από εκροή που προκύπτει από την προεπεξεργασία ή την βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων με χρήση μεμβρανών.

Η αποτίμηση της απόδοσης των συστημάτων προσρόφησης – UF σε εργαστηριακή κλίμακα επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων για την μετέπειτα υιοθέτησή τους στα διαφορετικά στάδια επεξεργασίας (προεπεξεργασία, βιολογική επεξεργασία, τριτοβάθμια επεξεργασία) σε μία ΕΕΥΑ, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του ρεύματος τροφοδοσίας.

- η διερεύνηση της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων στην ενεργό ιλύ μέσω του προσδιορισμού της αναχαίτισης της δραστηριότητας της βιομάζας παρουσία διαφορετικών ειδών και αρχικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων. Ταυτόχρονα, διερευνάται η μείωση της τοξικής επίδρασης των βαρέων μετάλλων με την εφαρμογή προσθέτων,
- ο προσδιορισμός των μορφών (ιοντοεναλλάξιμη και ανθρακική, οξείδια Fe/Mn, οργανική, υπολειμματική) των μετάλλων που συνδέονται με τα διαφορετικά κλάσματα της ιλύος του MBR συστήματος. Ο προσδιορισμός των χημικών μορφών των μετάλλων στην περίσσεια ιλύος δίνει τη δυνατότητα εξαγωγής συμπερασμάτων για τη μετέπειτα διαχείρισή της ιλύος με σκοπό την ασφαλή διάθεσή της τόσο για το περιβάλλον, όσο και για τη δημόσια υγεία,
- η διερεύνηση της αποδέσμευσης των μετάλλων από την ιλύ του συστήματος MBR με την εφαρμογή όξινης επεξεργασίας. Στόχο αποτελεί η ασφαλής διάθεση της ιλύος για γεωργική χρήση ή η επαναχρησιμοποίησή της για την απομάκρυνση ρυπαντών,
- η διερεύνηση της αναγέννησης του ζεόλιθου που έχει επιβαρυνθεί με Zn και Pb εφαρμόζοντας κατάλληλα διαλύματα εκρόφησης. Στο πλαίσιο αυτό πραγματοποιείται προσδιορισμός και αξιολόγηση της απόδοσης διαφορετικών διαλυμάτων εκρόφησης για την απομάκρυνση των μετάλλων από το ζεόλιθο. Επίσης, εξετάζεται η ισορροπία και η κινητική της εκρόφησης των μετάλλων από το ορυκτό που λαμβάνεται από τα διαφορετικά είδη υγρής φάσης και γίνεται αξιολόγηση της απόδοσης της αναγέννησης του επιβαρυσμένου με μέταλλα ζεόλιθου αναφορικά με τη διατήρηση της προσροφητικής του ικανότητας σε διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης – εκρόφησης. Με τον τρόπο αυτό καθίσταται δυνατή η επαναχρησιμοποίηση του ορυκτού,
- η αξιολόγηση της επίδρασης των βαρέων μετάλλων, των ορυκτών (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος), καθώς και του είδους της υγρής φάσης (ανάμικτο υγρό και υγρά απόβλητα) στην έμφραξη των μεμβρανών του συστήματος υπερδιήθησης.

Οι στόχοι της διατριβής που υλοποιούνται μέσω πιλοτικών δοκιμών είναι:

- η εξέταση της απόδοσης πιλοτικού συστήματος MBR και συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Ταυτόχρονα, εξετάζεται η απομάκρυνση οργανικής ύλης, στερεών, η νιτροποίηση και η απομάκρυνση αζώτου, η δραστηριότητα της βιομάζας,
- η διερεύνηση της επίδρασης της προσθήκης βερμικουλίτη στο σύστημα MBR στην απομάκρυνση των μετάλλων και στη δραστηριότητα της ενεργού ιλύος,
- η εξέταση της επίδρασης της προσθήκης βαρέων μετάλλων και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών του συστήματος MBR,
- η εξέταση της απόδοσης κλίνης σταθερής ροής η οποία είναι πληρωμένη με φυσικό ζεόλιθο για την επεξεργασία του συμπυκνώματος που παράγεται από τη μονάδα RO με σκοπό τη μείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων. Παράλληλα, διερευνάται η αναγέννηση του ζεόλιθου με την εφαρμογή κατάλληλου διαλύματος εκρόφησης.

Αντικείμενο της παρούσας διατριβής αποτελεί η εξέταση της εφαρμογής και η αποτίμηση της απόδοσης ολοκληρωμένων συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που στηρίζονται στη χρησιμοποίηση μεμβρανών με σκοπό την υιοθέτησή τους στα πλαίσια της κάθε βιομηχανίας για την παραγωγή εκροής που θα μπορεί με ασφάλεια να διατεθεί για διαφορετικούς σκοπούς. Η εφαρμογή και η αξιολόγηση των συστημάτων γίνεται συνεκτιμώντας κριτήρια που αφορούν στην οικονομική και περιβαλλοντική βιωσιμότητα των συστημάτων με σκοπό τη μελλοντική εφαρμογή τους σε μεγαλύτερη κλίμακα.

1.3 Διάρθρωση κεφαλαίων

Στο πρώτο Κεφάλαιο γίνεται εισαγωγή στα βασικά χαρακτηριστικά των συστημάτων προσρόφησης – διήθησης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυσμένων με βαρέα μέταλλα, και διαμορφώνονται οι στόχοι της διατριβής. Στο δεύτερο κεφάλαιο πραγματοποιείται βιβλιογραφική ανασκόπηση, η οποία εστιάζεται στην εφαρμογή των διεργασιών της προσρόφησης και διήθησης (MF/UF) για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα με έμφαση στα συστήματα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών και αντίστροφης όσμωσης. Παράλληλα, αναλύεται ο μηχανισμός της προσρόφησης και οι παράγοντες που επιδρούν στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα ορυκτά και την ενεργό ιλύ. Στο τρίτο Κεφάλαιο αναπτύσσεται η μεθοδολογία που ακολουθείται προκειμένου να επιτευχθούν οι στόχοι της διατριβής, περιγράφεται το πρότυπο εργαστηριακό σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης, τα εργαστηριακά συστήματα προσρόφησης, το πιλοτικό σύστημα MBR-RO και η εργαστηριακή κλίνη προσρόφησης σταθερής ροής. Επιπλέον, δίνεται το πρωτόκολλο δειγματοληψιών και αναλύσεων που ακολουθείται για την προετοιμασία των δειγμάτων και για τη διενέργεια των πειραμάτων. Στο τέταρτο Κεφάλαιο αναλύονται οι εξισώσεις κινητικής και ισόθερμων ισορροπίας που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης/εκρόφησης, ενώ ταυτόχρονα περιγράφονται οι εξισώσεις που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων των συστημάτων προσρόφησης. Στο πέμπτο Κεφάλαιο δίνονται τα αποτελέσματα χαρακτηρισμού των ορυκτών και της ενεργού ιλύος παρέχοντας πληροφορίες για τη δομή, τη μορφολογία και τη χημική σύσταση των υλικών που εφαρμόζονται ως μέσα προσρόφησης. Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή των διεργασιών προσρόφησης – διήθησης για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από διαφορετικά ρεύματα υγρών αποβλήτων σε εργαστηριακή κλίμακα. Συγκεκριμένα αναλύονται όλες οι παράμετροι που επιδρούν στην απόδοση των συστημάτων UF, κατακρήμνισης – UF, συμπλοκοποίησης/ιζηματοποίησης – UF, ορυκτών – ή/και ιλύος – UF, συμπλοκοποίησης/ιζηματοποίησης – ορυκτών –ή/και ιλύος – UF. Οι παράμετροι αυτές περιλαμβάνουν το είδος και την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, το είδος, τη συγκέντρωση και το μέγεθος των σωματιδίων του προσροφητή, τη θερμοκρασία, το pH, την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, τη συνδυασμένη εφαρμογή προσροφητών, τη σύσταση της υγρής φάσης και την παρουσία υποκαταστατών, την ιοντική ισχύ του διαλύματος και το ονομαστικό σημείο αποκοπής των μεμβρανών. Ταυτόχρονα, δίνονται τα αποτελέσματα της αξιολόγησης της επίδρασης των βαρέων μετάλλων, των ορυκτών, καθώς και του είδους της υγρής φάσης στην έμφραξη των μεμβρανών του συστήματος υπερδιήθησης. Επιπλέον, γίνεται αποτίμηση της απόδοσης και της καταλληλότητας των προσροφητών για τη δέσμευση των μετάλλων από διαφορετικά είδη υγρής φάσης σε μονοσυστατικά και

πολυσυστατικά διαλύματα βάσει των δεδομένων ισορροπίας και κινητικής, ενώ ταυτόχρονα αποκαλύπτεται ο μηχανισμός της προσρόφησης. Η συγκριτική αξιολόγηση της απόδοσης των διαφορετικών εφαρμοζόμενων συστημάτων αποτελεί ένα ακόμα αντικείμενο του συγκεκριμένου Κεφαλαίου. Στο έβδομο Κεφάλαιο αναλύονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εφαρμογή των συνδυασμένων συστημάτων συμπλοκοποίησης /ιζηματοποίησης – UF, συμπλοκοποίησης/ιζηματοποίησης – προσρόφησης – UF για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα και άλλων ρυπαντών (χρώμα, οργανικό φορτίο) που προέρχονται από αντιπροσωπευτικές βιομηχανίες του κλάδου των βαφείων – φινιριστηρίων, της παραγωγής βασικών μετάλλων και κατασκευής μεταλλικών προϊόντων και της παραγωγής χημικών ουσιών και προϊόντων. Στα πλαίσια του όγδοου Κεφαλαίου εξετάζεται η απόδοση πιλοτικού συστήματος MBR και συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα. Επιπρόσθετα, εξετάζεται η απομάκρυνση οργανικού φορτίου, αζώτου, αμμωνίας, στερεών, η δραστηριότητα της βιομάζας, ενώ παράλληλα διερευνάται η επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη στο σύστημα MBR στην απομάκρυνση των μετάλλων, τη δραστηριότητα της ενεργού ιλύος και την εμφραξη των μεμβρανών. Στο συγκεκριμένο Κεφάλαιο εξετάζονται οι μορφές των μετάλλων στην περίσσεια ιλύος και η δυνατότητα αποδέσμευσής τους με την εφαρμογή κατάλληλου χημικού και αξιολογείται η εφαρμογή κλίνης προσρόφησης σταθερής ροής για την επεξεργασία του συμπυκνώματος που παράγεται από τη μονάδα RO με σκοπό τη μείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων. Η επίδραση της παρουσίας διαφορετικών ειδών και συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στη δραστηριότητα της ετεροτροφικής βιομάζας και ο περιορισμός της τοξικής τους δράσης παρουσία κατάλληλων προσροφητών αποτελούν αντικείμενο του ένατου Κεφαλαίου. Στο δέκατο Κεφάλαιο διερευνάται η αναγέννηση του ζεόλιθου που έχει επιβαρυνθεί με βαρέα μέταλλα εφαρμόζοντας κατάλληλα διαλύματα εκρόφησης. Τέλος, στο ενδέκατο κεφάλαιο συνοψίζονται τα βασικότερα συμπεράσματα της διατριβής και δίνονται κατευθύνσεις για περαιτέρω έρευνα.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

2.1 Επίδραση βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον

Η διερεύνηση της παρουσίας και της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων στα υγρά απόβλητα παρουσιάζει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον καθώς τίθενται τα ακόλουθα ζητήματα: (i) επίδραση των βαρέων μετάλλων στη δραστηριότητα των μικροοργανισμών της ενεργού ιλύος, (ii) προβλήματα ρύπανσης υδάτινων αποδεκτών στα οποία διατίθενται επεξεργασμένα λύματα που είναι επιβαρυμένα με βαρέα μέταλλα, των καλλιεργειών και των υπόγειων υδάτων όταν πραγματοποιείται επαναχρησιμοποίηση λυμάτων (iii) συσσώρευση των βαρέων μετάλλων στην ιλύ, η οποία κατόπιν επεξεργασίας μπορεί να διατεθεί για γεωργική χρήση. Τα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνουν τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $4 - 6 \text{ g/cm}^3$, ατομικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του νατρίου ή ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του 20 ή 21 (Duffus, 2002).

Η ρύπανση των υδάτινων αποδεκτών λόγω της απόρριψης μη επαρκώς επεξεργασμένων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων επιβαρυμένων με βαρέα μέταλλα αποτελεί ένα από τα σημαντικότερα περιβαλλοντικά προβλήματα. Η εκτενής χρήση των βαρέων μετάλλων σε διαφορετικές βιομηχανικές δραστηριότητες συνεπάγεται την παρουσία των μετάλλων σε σημαντικές συγκεντρώσεις στις Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (ΕΕΥΑ) ή στο υδάτινο περιβάλλον (Parab et al., 2006). Για παράδειγμα, σημαντικές συγκεντρώσεις νικελίου ανιχνεύονται στον υπόγειο υδροφόρο, που ρυπαίνεται από τα στραγγίδια των ΧΥΤΑ, στους οποίους γίνεται απόρριψη μπαταριών (Mor et al., 2006). Τα βαρέα μέταλλα είναι δυνητικά τοξικά όταν η συγκέντρωσή τους είναι σημαντική, ενώ ταυτόχρονα δεν βιοαποδομούνται και μπορεί να προσληφθούν από τους οργανισμούς μέσω βιομεταφοράς, βιοσυσσώρευσης ή προσρόφησης. Ορισμένα, ωστόσο, μέταλλα είναι τοξικά ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Κατά την εξέταση της συμπεριφοράς των βαρέων μετάλλων σε ένα σύστημα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ότι: (i) η τοξική επίδραση ορισμένων βαρέων μετάλλων έχει μεγάλη διάρκεια στο περιβάλλον, (ii) ορισμένα βαρέα μέταλλα μπορεί να μετατραπούν από χαμηλής τοξικότητας σε υψηλής τοξικότητας μορφές υπό συγκεκριμένες περιβαλλοντικές συνθήκες, (iii) η βιοσυσσώρευση και η βιομεταφορά των μετάλλων παρεμποδίζει τις φυσιολογικές δραστηριότητες και θέτει δυνητικά σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον, (iv) ένα μέταλλο μπορεί να αλλάξει μορφή και σθένος (οξειδωτική κατάσταση) υπό συγκεκριμένες συνθήκες αλλά δεν μπορεί να βιοαποδομηθεί, (v) το είδος του μετάλλου παίζει καθοριστικό ρόλο, καθώς ορισμένα μέταλλα έχουν τοξική επίδραση ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις (Wang & Chen, 2006). Ο Pb, Cu, Zn, Ni, Cr και Cd αποτελούν συνήθη βαρέα μέταλλα που συναντώνται στις εκροές διαφόρων βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται οι τυπικές πηγές προέλευσης των μετάλλων αυτών, καθώς και οι πιθανές επιπτώσεις τους στον οργανισμό. Η επιλογή ενός μετάλλου για τη διερεύνηση της απομάκρυνσής του με την εφαρμογή διαφόρων μεθόδων επεξεργασίας πρέπει να εστιάζεται (i) στις τοξικές επιδράσεις του μετάλλου στο περιβάλλον και τη δημόσια υγεία, (ii) στο κόστος του μετάλλου, αναφορικά με τη δυνατότητα ανάκτησής του στο τέλος της επεξεργασίας, (iii) τη συχνότητα εμφάνισής του στις βιομηχανικές δραστηριότητες και την αντιπροσωπευτικότητα της συμπεριφοράς του (Volesky, 2007).

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στις ΕΕΥΑ θέτει δύο ζητήματα προς διερεύνηση. Το πρώτο αφορά στην τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στους μικροοργανισμούς της ενεργού ιλύος, ενώ το δεύτερο σχετίζεται με το εάν είναι δυνατή η μείωση της βιοδιαθεσιμότητάς τους κατά την επεξεργασία. Η απόδοση της διεργασίας καθορίζει το βαθμό απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων. Ορισμένα βαρέα μέταλλα (Ni, Cu, Zn, Co, Fe) είναι απαραίτητα (essential heavy metals) για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών σε μικρές συγκεντρώσεις, ενώ άλλα μέταλλα (Hg, Cd, Pb, As, Au, Sn) δεν έχουν καμία μεταβολική αξία για τον οργανισμό (non-essential heavy metals) (Gikas, 2008; Bruins et al., 2000). Ο Hg, το Cd και ο Pb αποτελούν τα τρία πιο τοξικά βαρέα μέταλλα. Το Cr συναντάται στις βιομηχανικές εκροές σε δύο οξειδωτικές καταστάσεις Cr^{3+} και Cr(IV) με την τελευταία μορφή να είναι περισσότερο τοξική. Στην πραγματικότητα το Cr^{3+} εμφανίζει τάση συσσώρευσης στην κυτταρική μεμβράνη, ενώ το Cr(IV) μπορεί να διαπεράσει τη μεμβράνη και να εισέλθει στο κυτταρόπλασμα, όπου ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο και αντιδρά με το ενδοκυτταρικό υλικό (Gikas & Romanos, 2006). Τα απαραίτητα βαρέα μέταλλα παρεμβαίνουν στις

βιοχημικές λειτουργίες της μικροβιακής κοινότητας μέσω της κατάλυσης των βιοχημικών αντιδράσεων, της σταθεροποίησης της δομής των πρωτεϊνών και των κυτταρικών τοιχωμάτων, της ρύθμισης της έκφρασης των γονιδίων μέσω της ρύθμισης της βιοσύνθεσης των πρωτεϊνών, της διατήρησης της οσμωτικής ισορροπίας διαμέσου των μικροβιακών μεμβρανών (Ji & Silver, 1995; Hughes & Poole, 1989). Ωστόσο, η παρουσία των «απαραίτητων» και των «μη απαραίτητων» μετάλλων σε υψηλές συγκεντρώσεις οδηγεί στη μείωση ή την πλήρη αναχαίτιση της μικροβιακής δραστηριότητας (Gikas, 2008; 2007). Η πρόσληψη (προσρόφηση – διάχυση στο εσωτερικό του κυττάρου) και η τοξικότητα των μεταλλικών ιόντων στους μικροοργανισμούς έχει ως αποτέλεσμα την αναστολή της ενζυμικής δραστηριότητας, τη μεταβολή της δομής των νουκλεϊκών οξέων και των πρωτεϊνών, τη μεταβολή της διαπερατότητας του κυττάρου, λόγω σύνδεσης στις βιολογικές μεμβράνες, την καταστροφή των λυσοσωμάτων, με αποτέλεσμα την απελευθέρωση υδρολυτικών ενζύμων, που οδηγούν σε κυτταρικές βλάβες και την καταστροφή των κυτταρικών μεμβρανών (Luoma & Carter 1991; Weis & Weis 1991; Sanders, 1986). Η τοξική επίδραση των βαρέων μετάλλων στην ανάπτυξη και τη λειτουργία των μικροοργανισμών στα συστήματα βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων αποτελεί πολύπλοκο φαινόμενο καθώς εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι το pH, η συγκέντρωση των MLSS και ο χρόνος παραμονής των στερεών (SRT), η διαθέσιμη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων και οι χημικές μορφές στις οποίες αυτά βρίσκονται (ανόργανη ή οργανική, διαλυτή ή σωματιδιακή, ελεύθερο ιόν ή σύμπλοκο, προσροφημένο ή δεσμευμένο στις βιοκροκίδες της ιλύος), η παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων και ενεργών ουσιών, η θερμοκρασία, ο χρόνος επαφής των μετάλλων με τους μικροοργανισμούς, η φύση του μεταλλικού ιόντος και οι τάσεις ανταγωνισμού ή συνέργιας, το είδος και η ανθεκτικότητα (εγκλιματισμός) των μικροοργανισμών της ιλύος (Sanrdin & Maier, 2002; Stasinakis et al., 2002; Brezonik et al., 1992). Η παρουσία περισσότερων του ενός βαρέων μετάλλων μπορεί να έχει μεγαλύτερη επίδραση από το άθροισμα των επιπτώσεων του κάθε μετάλλου ξεχωριστά (συνεργιστική δράση) ή αντίθετα (ανταγωνισμός) (Gikas, 2008; Babich & Stotzky, 1983; Christensen et al. 1979). Η ενεργός ιλύς περιέχει ποικίλες ομάδες μικροοργανισμών με διαφορετικούς ρυθμούς ανάπτυξης και διαφορετική ανθεκτικότητα στην παρουσία βαρέων μετάλλων. Οι μικροοργανισμοί αναπτύσσουν μηχανισμούς αντίστασης προκειμένου να εγκλιματιστούν στην παρουσία βαρέων μετάλλων. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορεί να περιλαμβάνουν τη μείωση της διαπερατότητας της κυτταρικής μεμβράνης μέσω αλλαγών στο κυτταρικό τοίχωμα ή παραγωγής εξωκυτταρικών πολυμερών (EPS), την ενεργή μεταφορά μετάλλων έξω από τους μικροοργανισμούς και το κυτταρικό τοίχωμα, την ενδοκυτταρική δέσμευση των μετάλλων στο κυτταρόπλασμα, την εξωκυτταρική δέσμευση των μετάλλων μέσω της δημιουργίας συμπλόκων, την ενζυματική μείωση των μετάλλων σε λιγότερο τοξική μορφή και τη μείωση της ευαισθησίας των κυττάρων με τη δημιουργία κυτταρικών συστατικών ανθεκτικών στην παρουσία βαρέων μετάλλων και τη χρήση εναλλακτικών μεταβολικών οδών (Bruins et al., 2000). Ωστόσο, η παρουσία των βαρέων μετάλλων σε μεγάλες συγκεντρώσεις έχει ως αποτέλεσμα αλλαγές στη δομή της μικροβιακής κοινότητας, απώλεια του σκελετού των βιοκροκίδων, μείωση του ρυθμού αναπνοής των μικροοργανισμών και συνεπώς του ρυθμού αποδόμησης του υποστρώματος, αλλά και μείωση του ρυθμού ανάπτυξης και αύξησης των μικροοργανισμών που οδηγεί στην αλλοίωση της σύνθεσης της μικροβιακής κοινότητας. Το τελευταίο έχει ως αποτέλεσμα την πλήρη αναχαίτιση της διεργασίας (Kelly et al., 2004; Stasinakis et al., 2002; Lewandowski, 1987). Η εύρεση της κρίσιμης συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, πέρα από την οποία παρατηρείται αναχαίτιση της ανάπτυξης των μικροοργανισμών αποτελεί θέμα μείζονος σημασίας για τα μικροβιακά συστήματα που λειτουργούν παρουσία μετάλλων. Η ανθεκτικότητα των μικροοργανισμών της ιλύος για συγκεκριμένα βαρέα μέταλλα καθορίζει την καταλληλότητά της για τη βιολογική επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυμένων με βαρέα μέταλλα. Στη βάση αυτή κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική η διερεύνηση της συμπεριφοράς και της απόκρισης ενός συστήματος ενεργού ιλύος, όταν απρόσμενα δέχεται επιβαρυμένα φορτία βαρέων μετάλλων (shock load). Διάφορες μέθοδοι έχουν προταθεί για τον προσδιορισμό των τοξικών επιδράσεων των βαρέων μετάλλων στην ενεργό ιλύ. Οι συνήθεις μέθοδοι που εφαρμόζονται περιλαμβάνουν τη μέτρηση της ενζυμικής δραστηριότητας, τη μέτρηση του ρυθμού αναπνοής των μικροοργανισμών, την αξιολόγηση διαφόρων παραμέτρων ανάπτυξης των μικροοργανισμών, τον προσδιορισμό της ζωτικότητας του κυττάρου μέσω μέτρησης των αποικιών, τις μικροσκοπικές αναλύσεις, τη χρήση μεθόδων φθορισμού (uorescent) και βιοφωταύγειας (bioluminescence) (Gikas, 2008; Kelly et al., 2004).

Πίνακας 2.1: Πηγή προέλευσης βαρέων μετάλλων, τοξικές και θετικές επιδράσεις στους οργανισμούς

Μέταλλο	Βιομηχανική δραστηριότητα	Τοξική επίδραση	Θετική επίδραση ¹	Αναφορά
Pb	Μεταλλουργικές βιομηχανίες, βαφεία-φινιριστήρια, κατασκευή μπαταριών, πυρομαχικά, ηλεκτρονικά, λιπάσματα, κατασκευή κεραμικών και γυάλινων συσκευών	Μη απαραίτητο μέταλλο – εξαιρετικά τοξικό, αδρανοποίηση ενζύμων, παρεμπόδιση παραγωγής κυττάρων στο μυελό των οστών, παρεμπόδιση της σύνθεσης της αιμογλοβίνης, αναιμία, εγκεφαλική βλάβη, ανορεξία, προβλήματα στην αναπαραγωγή, μείωση του IQ, νεφρική ανεπάρκεια	-	Sud et al., 2008; Puranik & Paknikar, 1999
Ni	Μεταλλουργικές βιομηχανίες, παραγωγή βασικών πολύτιμων μετάλλων και άλλων μη σιδηρούχων μετάλλων, βαφεία-φινιριστήρια, ηλεκτρονικά, μπαταρίες, παρασκευή θειικού χαλκού, επισμάλτωση πορσελάνης, παρασκευή κραμάτων μετάλλων	Παρεμπόδιση της ΑΤΡάσης και πολυμεράσης του DNA, η χρόνια έκθεση στο Ni μπορεί να προκαλέσει καρκίνο στον πνεύμονα, στα κόκκαλα, χρόνια βρογχίτιδα, δερματίτιδα, αδυναμία	Αποτελεί συστατικό τμήμα ορισμένων ενζύμων, συμμετοχή σε μεταβολικές αντιδράσεις, ενεργοποίηση της παγκρεατικής ριβονουκλεάσης και δεοξυριβονουκλεάσης I, αντικατάσταση Zn στην καρβοξυπεπτιδάση και ανθρακική ανυδράση	Ozturk, 2007; Akhtar et al., 2004; Beliles, 1978
Zn	Μεταλλουργικές βιομηχανίες, λιπάσματα, παρασκευή κραμάτων μετάλλων, μπαταρίες, βαφεία – φινιριστήρια, εξόρυξη	Στομαχικές διαταραχές, κατάπωση, λήθαργος, διαταραχές του νευρικού συστήματος, αταξία, αυξημένη δίψα, πυρετός από εισπνοή ατμών μετάλλου, ναυτία, διάρροια, τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς και ιδιαίτερα στα ψάρια	Βρίσκεται σε περισσότερα από 20 ένζυμα, συμμετέχει στην πρόσληψη του σαλικυλικού οξέος, στο μεταβολισμό των νουκλεϊνικών οξέων και στην κυτταρική διαίρεση, συμβάλλει στη φυσιολογική ανάπτυξη του δέρματος και του σκελετού και περιστελλει τη φυσιολογική σύνθεση των πρωτεϊνών και του DNA, κύριο συστατικό των γονιδίων τα οποία έχουν σημαντικό ρόλο στη γενετική λειτουργία των χρωμοσωμάτων	Arief et al., 2008; O'Connell, 2008; Bruins, 2000
Cu	Μεταλλουργικές βιομηχανίες ηλεκτρικός εξοπλισμός, πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, συρματοποίηση, εκτυπώσεις, βαφεία – φινιριστήρια, λιπάσματα, διυλιστήρια,	Τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς, αναπαραγωγικά και αναπτυξιακά προβλήματα, διάρροια, διαταραχές του νευρικού συστήματος, ίλιγγος, μεταβολικές διαταραχές, αδυναμία, λήθαργος	Συμμετέχει στο μεταβολισμό των φαινολικών ενώσεων, στο σχηματισμό χρωστικών, απαντάται στις οξειδάσες του ασκορβικού οξέος και των πολυφαινολών, στη πλαστοκυανίνη, ως μεταφορέας οξυγόνου	Papandreou et al., 2007; Stylianou et al., 2007; Mohan et al., 2006
Cr	Βαφεία-φινιριστήρια, μεταλλουργικές βιομηχανίες, χημική βιομηχανία, διυλιστήρια, βυρσοδεψία	Τοξικό για τους υδρόβιους οργανισμούς, διάφορες μορφές καρκίνου, νεφρική ανεπάρκεια, προβλήματα στο συκώτι, γαστρική βλάβη, τερατογένεση. Συσσωρευση στο δέρμα, στους πνεύμονες, στους μύες και στα λίπη	Το Cr ³⁺ είναι βασικό ιχνοστοιχείο για τον μεταβολισμό των λιπών και των υδατανθράκων (στα θηλαστικά), συμμετέχει στον έλεγχο μεταβολισμού της γλυκόζης και της χοληστερόλης (στον άνθρωπο)	Aroua et al., 2007; Nataraj et al., 2007
Cd	Μεταλλουργικές βιομηχανίες, παρασκευή χημικών προϊόντων και ουσιών, βαφεία – φινιριστήρια, μπαταρίες	Συσσωρευτικό στοιχείο, βλάβη στους πνεύμονες, στα νεφρά, στη σπλήνα και στο θυρεοειδή αδένα, ασθένεια Itai-Itai, απώλεια βάρους, μορφές καρκίνου, αναπνευστική ανεπάρκεια, οστικές αλλοιώσεις, υπέρταση, ενώνεται με τις σουλφυδριλικές ομάδες των ενζύμων και μπορεί να επηρεάσει διάφορες βιοχημικές και φυσιολογικές λειτουργίες	-	Wu et al., 2009; Singh et al., 2006; Benguella and Benaissa, 2002

¹ Παρουσία μετάλλου σε μικρές συγκεντρώσεις

Οι τοξικές επιδράσεις των μετάλλων στη μικροβιακή δραστηριότητα της ενεργού ιλύος έχει μελετηθεί από πολλούς ερευνητές (You et al., 2008; Gikas, 2008; 2007; Kelly et al., 2004; Juliastuti et al., 2003; Lin et al., 2003). Ο βαθμός επίδρασης ενός μετάλλου σε ένα μικροβιακό σύστημα είναι συνάρτηση διαφόρων παραγόντων, όπως είναι το είδος και η συγκέντρωση του μετάλλου, η θερμοκρασία και το pH της ιλύος, ο χρόνος επαφής του μετάλλου με το μικροοργανισμό, οι μορφές του μετάλλου στην υγρή φάση (metal speciation), η συγκέντρωση των MLSS, η ηλικία της ιλύος, η παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων, η παρουσία άλλων ουσιών (Gikas, 2008; Stasinakis et al., 2003a). Τα αποτελέσματα της παρουσίας των βαρέων μετάλλων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των μικροοργανισμών. Για παράδειγμα οι αυτότροφοι μικροοργανισμοί (νιτροποιητές) είναι συνήθως περισσότερο ευαίσθητοι στην παρουσία ορισμένων βαρέων μετάλλων (π.χ. Cd, Ni, Zn, Cr, Cu) συγκριτικά με τους ετερότροφους μικροοργανισμούς, οι οποίοι χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ανθεκτικότητα (Principi et al., 2006; Tsai et al., 2006; Stasinakis et al., 2003a; Sujarittanonta & Sherrard, 1981). Ο χαμηλός ρυθμός ανάπτυξης των νιτροποιητών, η μεγάλη ευαισθησία τους στο pH, τη θερμοκρασία, τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου και την παρουσία τοξικών ουσιών ενισχύει το παραπάνω γεγονός. Επιπλέον, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Hu et al. (2004) οι μικροοργανισμοί που είναι υπεύθυνοι για το πρώτο στάδιο της νιτροποίησης (οξείδωση της αμμωνιακού αζώτου σε νιτρώδη) είναι περισσότεροι ευαίσθητοι από τους μικροοργανισμούς που εμπλέκονται στο δεύτερο στάδιο αυτής (οξείδωση του νιτρώδους αζώτου σε νιτρικό άζωτο). Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι ο βαθμός της επίδρασης των μετάλλων στους αυτότροφους και ετερότροφους μικροοργανισμούς δεν είναι απόλυτος καθώς εξαρτάται από το είδος του μετάλλου και τις επικρατούσες στο σύστημα συνθήκες. Σύμφωνα, άλλωστε, με τα αποτελέσματα των Madaeni et al. (1999) οι αυτότροφοι μικροοργανισμοί βρέθηκε να εμφανίζουν μικρότερη ευαισθησία στην παρουσία Cd, Cu και Pb σε σύγκριση με τους ετερότροφους μικροοργανισμούς.

Στις περισσότερες αναπτυγμένες χώρες έχουν τεθεί αυστηρά περιβαλλοντικά κριτήρια αναφορικά με την απόρριψη υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανικές δραστηριότητες. Τα όρια μπορεί να διαφοροποιούνται ανάλογα με τη χώρα, την περιοχή και το βιομηχανικό κλάδο (US EPA, 2005). Αυτό οδηγεί στην απαίτηση ανάπτυξης και εφαρμογής κατάλληλων συστημάτων επεξεργασίας σε επίπεδο βιομηχανίας προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί το ρυπαντικό φορτίο των υγρών αποβλήτων σε επιτρεπτά επίπεδα πριν την απόρριψή τους. Ωστόσο, η επιλογή του κατάλληλου συστήματος επεξεργασίας πρέπει να λαμβάνει υπόψη την προέλευση και την αρχική σύσταση των υγρών αποβλήτων, την ισχύουσα νομοθεσία που καθορίζει τα επιθυμητά χαρακτηριστικά της επεξεργασμένης εκροής και το κόστος της επεξεργασίας. Ο σχεδιασμός και η εφαρμογή του κατάλληλου συστήματος προϋποθέτει την διεξαγωγή εργαστηριακών – πιλοτικών δοκιμών.

2.2 Μέθοδοι απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα

Η επιλογή της κατάλληλης μεθόδου επεξεργασίας για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα αποτελεί ζήτημα βαρύνουσας σημασίας. Μια μέθοδος μπορεί να χαρακτηριστεί ως κατάλληλη όταν χαρακτηρίζεται από υψηλή απόδοση, είναι περιβαλλοντικά φιλική και οικονομικά βιώσιμη. Στον Πίνακα 2.2 συνοψίζονται οι τεχνικές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα (O'Connell et al., 2008). Η προσρόφηση με τη χρήση φυσικών υλικών μπορεί να υιοθετηθεί για την επεξεργασία διαφόρων ρευμάτων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Το βασικό της μειονέκτημα έγκειται στο κόστος των χρησιμοποιούμενων μέσων προσρόφησης. Η χρήση ορυκτών χαμηλού κόστους σε συνδυασμό με την αναγέννηση και επαναχρησιμοποίηση του ορυκτού μπορεί να κάνει τη συγκεκριμένη τεχνολογία ανταγωνιστική. Επιπλέον, η προσρόφηση σε ενεργό ιλύ που αποτελεί παραπροϊόν των μονάδων βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων έχει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι των άλλων μεθόδων λόγω της υψηλής συγγένειας της ιλύος με τα βαρέα μέταλλα, της ικανότητάς της να δεσμεύει σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, του χαμηλού κόστους και της δυνατότητας αναγέννησης της ιλύος και ανάκτησης των μετάλλων. Ωστόσο η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από την ενεργό ιλύ κατά το στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας ενέχει τον κίνδυνο της τοξικής επίδρασης ορισμένων μετάλλων στις μικροβιακές δραστηριότητες της ιλύος. Στην τελευταία περίπτωση εκτός της προσρόφησης και της κατακρήμνισης εμπλέκεται σε κάποιο, συνήθως ωστόσο μικρό βαθμό, και η ενδοκυτταρική συσσώρευση, η οποία πραγματοποιείται από ζωντανά κύτταρα και είναι ιδιαίτερα

ευαίσθητη στις υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Wang & Chen, 2009; Vijayaraghavan & Yun, 2008). Η εφαρμογή κατάλληλης προεπεξεργασίας, πριν τη είσοδο των επιβαρυμένων με βαρέα μέταλλα υγρών αποβλήτων στην κύρια βιολογική επεξεργασία μπορεί να αντιμετωπίσει τον κίνδυνο που προέρχεται από πιθανά προβλήματα τοξικότητας.

Πίνακας 2.2: Σύγκριση διαφορετικών τεχνικών για την απομάκρυνση μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα

Τεχνική	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα	Αναφορά
Χημική κατακρήμνιση	Εύκολη διεργασία Μπορεί να απομακρύνει τα περισσότερα μέταλλα Χαμηλό κόστος κεφαλαίου	Υψηλό κόστος συντήρησης Σημαντικές ποσότητες ιλύος που περιέχουν μέταλλα Πρόβλημα διάθεσης (τοξικής) ιλύος	Cho et al., 2010; Wang & Chen, 2009; Aderhold et al., 1996
Ιοντοεναλλαγή	Δυνατότητα ανάκτησης υλικού Επιλεκτικότητα σε μέταλλα	Υψηλό λειτουργικό κόστος Σημαντικό κόστος κεφαλαίου	Cho et al., 2010; Wang & Chen, 2009
Προσρόφηση σε φυσικά ορυκτά	Απομακρύνει διάφορα βαρέα μέταλλα Γρήγορη κινητική προσρόφησης Δυνατότητα απομάκρυνσης σημαντικών συγκεντρώσεων μετάλλων Χαμηλό κόστος ορυκτού Αναγέννηση υλικού	Η απόδοση εξαρτάται από το είδος του ορυκτού Σημαντικό λειτουργικό κόστος Χαμηλή-μέτρια απόδοση Απαιτείται τροποποίηση για την αύξηση της προσροφητικής ικανότητας	Kurniawan et al., 2006; Crini, 2005
Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα	Απομακρύνει διάφορους οργανικούς και ανόργανους ρυπαντές Γρήγορη κινητική προσρόφησης Αναγέννηση υλικού	Υψηλό λειτουργικό κόστος Απαιτείται τροποποίηση για αύξηση της προσροφητικής ικανότητας	O'Connell et al., 2008; Crini, 2005
Βιορόφηση	Απομακρύνει διάφορα βαρέα μέταλλα Υψηλός συνήθως βαθμός προσρόφησης και υψηλή συγγένεια με τα βαρέα μέταλλα Γρήγορη διεργασία Χαμηλό συνήθως κόστος υλικών και μεγάλη διαθεσιμότητα αυτών Δεν εξαρτάται από το μεταβολισμό του κυττάρου – παθητική δέσμευση Δυνατότητα αναγέννησης του προσροφητή	Η απόδοση και η εκλεκτικότητα εξαρτάται από το είδος του προσροφητή	Farooq et al., 2010; Cho et al., 2010 Vijayaraghavan & Yun, 2008;
Ενδοκυτταρική συσσώρευση	Συνήθως εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα από τη βιορόφηση	Πραγματοποιείται από ζωντανά κύτταρα, εξαρτάται από το μεταβολισμό του κυττάρου Μεγάλη ευαισθησία σε υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών ρυπαντών – κίνδυνος αναχαίτισης των μ/ο Αργή διεργασία - Υψηλό κόστος Μικρή δυνατότητα αναγέννησης Μικρός βαθμός δέσμευσης μετάλλων	Wang & Chen, 2009; Vijayaraghavan & Yun, 2008
Διήθηση διαμέσου μεμβρανών	Μικρές απαιτήσεις σε έκταση Μικρές απαιτήσεις σε χημικά Δυνατότητα επιλεκτικότητας σε μέταλλα Παραγωγή μικρών ποσοτήτων ιλύος	Υψηλό λειτουργικό κόστος Σημαντικό κόστος κεφαλαίου Έμφραξη μεμβρανών	Madaeni & Mansourpanah, 2003; Qin et al., 2002
Ηλεκτροχημική επεξεργασία	Επεξεργάζεται ρεύματα αποβλήτων με πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων > 2000 mg l ⁻¹ Μέτρια επιλεκτικότητα σε μέταλλα Δεν απαιτεί χημικά	Υψηλό κόστος κεφαλαίου Παραγωγή H ₂ (σε ορισμένες διεργασίες) Απαιτεί διήθηση	Farooq et al., 2010; Kongsricharoen & Polprasert, 1996
Επίπλευση	Δυνατότητα επιλεκτικότητας σε μέταλλα Χαμηλοί χρόνοι παραμονής Απομάκρυνση μικρών σωματιδίων	Σημαντικό κόστος κεφαλαίου Υψηλό λειτουργικό κόστος	Rubio et al., 2002
Κροκίδωση-συσσωμάτωση	Δυνατότητα απενεργοποίησης βακτηριδίων Παραγωγή ιλύος με ευνοϊκά χαρακτηριστικά καθίζησης και αφυδάτωσης	Σημαντικές ποσότητες ιλύος που περιέχουν μέταλλα Σημαντικές απαιτήσεις σε χημικά Σημαντικό λειτουργικό κόστος	Cho et al., 2010; Aderhold et al., 1996

Η χρήση μεμβρανών αντίστροφης όσμωσης επιτυγχάνει πολύ υψηλές απομακρύνσεις βαρέων μετάλλων. Ωστόσο, το συμπύκνωμα που παράγεται περιέχει υψηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων από το προς επεξεργασία ρεύμα υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Η χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης ή μικροδιήθησης δεν μπορεί από μόνη της να απομακρύνει επαρκώς τα βαρέα μέταλλα, καθώς οι διαλυτές μορφές των μετάλλων διαπερνούν τις μεμβράνες. Εντούτοις, η συνδυασμένη εφαρμογή προσρόφησης με φυσικά ορυκτά ή/και ιλύ και διήθησης διαμέσου μεμβρανών μπορεί να αποτελέσει μια ολοκληρωμένη λύση για την αποτελεσματική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Βασικό πλεονέκτημα των παραπάνω τεχνολογιών αποτελεί η δυνατότητα εφαρμογής τους επί τόπου (in situ) στο χώρο των βιομηχανιών που παράγουν υγρά απόβλητα.

Τα πλεονεκτήματα και οι περιορισμοί εφαρμογής των διαφορετικών τεχνολογιών συνοψίζονται και αξιολογούνται στη βιβλιογραφική ανασκόπηση αρκετών ερευνητών (Fu & Wang, 2011; Cho et al., 2010; Farooq et al., 2010; O'Connell et al., 2008). Τα αποτελέσματα της ερευνητικής ανασκόπησης των Fu & Wang (2011) δείχνουν ότι η ιοντοεναλλαγή, η προσρόφηση και η διήθηση με χρήση μεμβρανών αποτελούν τις συχνότερα εφαρμοζόμενες μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων επιβαρυσμένων με βαρέα μέταλλα. Η προσρόφηση με τη χρήση χαμηλού κόστους υλικών αποτελεί μια αποτελεσματική και οικονομικά βιώσιμη μέθοδο για την δέσμευση των βαρέων μετάλλων που χρησιμοποιείται εναλλακτικά της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα. Ιδιαίτερα αποτελεσματική για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων είναι η χρήση μεμβρανών.

2.3 Βαρέα μέταλλα στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα

Τα μέταλλα στα υγρά απόβλητα μπορεί να βρίσκονται προσκολλημένα στα αιωρούμενα στερεά μέσω επιφανειακής δέσμευσης με οργανικούς υποκαταστάτες ή δεσμευμένα σε κάποιο αδιάλυτο δομικό συστατικό (π.χ. Fe_2O_3 , $Al(OH)_3$), στη μορφή αδιάλυτων ουσιών, ανόργανων συμπλόκων με στερεά και σε ελεύθερες ή οργανικά δεσμευμένες διαλυτές μορφές (δεσμευμένα με οργανικούς υποκαταστάτες σε διαλυτές μορφές). Η μορφή των μετάλλων εξαρτάται από την αρχική τους συγκέντρωση στα υγρά απόβλητα, το COD, τη σκληρότητα, την αλκαλικότητα, τη συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών, το pH των υγρών αποβλήτων, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου και άλλους παράγοντες (Lester, 1987). Η κατανομή των μετάλλων μπορεί ενδεικτικά να προσδιοριστεί από το κλάσμα των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) που σχετίζεται με τους οργανικούς υποκαταστάτες που σχηματίζουν επιφανειακούς δεσμούς, το κλάσμα των μη πτητικών αιωρούμενων στερεών (NVSS) που αντιπροσωπεύει τα αδιάλυτα άλατα και ανόργανα στερεά (αδιάλυτες ουσίες), και το διαλυτό COD που περιλαμβάνει τους διαλυτούς οργανικούς υποκαταστάτες (Kempton et al., 1987a). Καθώς τα μέταλλα δεν βιοαποδομούνται, η απομάκρυνσή τους κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας εξαρτάται από διάφορες φυσικοχημικές παραμέτρους και από την κατανομή τους σε διαλυτές και αδιάλυτες μορφές που συνδέονται με τα παραπάνω κλάσματα.

Ο Cu, ο Pb και ο Zn έχει βρεθεί ότι συνδέονται κυρίως με το NVSS κλάσμα των υγρών αποβλήτων, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία τους κυρίως σε αδιάλυτες μορφές, ενώ οι μορφές του Ni, του Cd και του Cr κατανέμονται ανάμεσα στα διαφορετικά κλάσματα (Ziolko et al., 2011). Το Ni βρίσκεται στα υγρά απόβλητα σε διαλυτή κυρίως μορφή. Η μικρή συγγένεια του Ni με το σωματιδιακό φορτίο σε συνδυασμό με τις χαμηλές σταθερές σταθερότητας των μεταλλικών συμπλόκων, το καθιστά ιδιαίτερα κινητικό στα υγρά απόβλητα. Παρόμοια τάση έχει παρατηρηθεί για τον Zn, ο οποίος συνδέεται άμεσα με το ιοντοεναλλάξιμο κλάσμα. Ωστόσο, η μεγαλύτερη συγγένεια του Zn στο σωματιδιακό φορτίο τον καθιστά λιγότερο κινητικό από το Ni με μεγαλύτερη ευκολία απομάκρυνσης κατά το στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας (Ziolko et al., 2011; Karvelas et al., 2003). Η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και των κolloειδών σωματιδίων παίζει καθοριστικό ρόλο στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία.

Η αύξηση της συγκέντρωσης του σωματιδιακού φορτίου συμβάλλει σε αύξηση των διαθέσιμων θέσεων δέσμευσης των μετάλλων, οδηγώντας συνήθως σε αύξηση της απομάκρυνσής τους (Ziolko et al., 2011). Ωστόσο, η απομάκρυνση κάθε μετάλλου εξαρτάται από την τάση του να συνδέεται με το σωματιδιακό φορτίο και τη μορφή με την οποία βρίσκεται στα υγρά απόβλητα. Η παρουσία διαλυτών υποκαταστατών

στα υγρά απόβλητα που σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα με ορισμένα βαρέα μέταλλα μειώνει τη συγγένεια των μετάλλων με το σωματιδιακό φορτίο (αιωρούμενα στερεά και κolloειδή σωματίδια) και αυξάνει την κινητικότητά τους. Ο σχηματισμός διαλυτών συμπλόκων μειώνει συνεπώς την απομάκρυνση των μετάλλων. Τα σύμπλοκα αυτά, ανάλογα με τη φύση των υποκαταστατών μπορεί να είναι πολύ σταθερά και να περνούν ανεπηρέαστα στη βιολογική επεξεργασία. Παραδείγματα τέτοιων υποκαταστατών αποτελούν το EDTA και το NTA που έχει βρεθεί ότι επηρεάζουν σημαντικά την κατανομή των μορφών και απομάκρυνση του Ni, του Zn και του Cu (Landner & Reuther, 2004).

Οι παράγοντες, επομένως, που συνδέονται με τη διαλυτότητα των μετάλλων καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την απόδοση της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας για την απομάκρυνση των μετάλλων. Το στάδιο αυτό είναι καθοριστικής σημασίας ιδιαίτερα για τα υγρά απόβλητα που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, καθώς η άμεση είσοδός τους στη βιολογική επεξεργασία μπορεί να προκαλέσει σοβαρά προβλήματα αναχαίτισης της δραστηριότητας της ενεργού ιλύος.

Ωστόσο, η παρουσία των μετάλλων σε αδιάλυτη μορφή κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία δεν εγγυάται την αποτελεσματική απομάκρυνσή τους. Τα μέταλλα για να απομακρυνθούν αποτελεσματικά σε αυτό το στάδιο εκτός από την παρουσία τους σε αδιάλυτη μορφή θα πρέπει να είναι και άμεσα καθιζήσιμα. Το μέγεθος συνεπώς των σωματιδίων των υγρών αποβλήτων αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την απομάκρυνση των μετάλλων με τα μεγαλύτερα σωματίδια (>35-125 μm) να παρουσιάζουν ευνοϊκότερη καθίζηση (Ziolko et al., 2011). Ο Zn, ο Pb και ο Cu έχει βρεθεί ότι συνδέονται με σωματίδια μεγέθους μικρότερου των 35 μm, γεγονός που δυσχεραίνει την απομάκρυνσή τους στο στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Το Ni αντίθετα συνδέεται με σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους, με αποτέλεσμα το μέρος του μετάλλου που βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή να απομακρύνεται εύκολα. Ωστόσο, το μεγαλύτερο μέρος του Ni (~80%) βρίσκεται σε διαλυτή μορφή με αποτέλεσμα η συνολική απομάκρυνση του συγκεκριμένου μετάλλου να είναι μικρή. Η προσθήκη κροκιδωτικών ουσιών συμβάλλει σε αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων των υγρών αποβλήτων (συσσωμάτωση) βελτιώνοντας τα χαρακτηριστικά καθίζησής τους και συνεπώς την απομάκρυνση των μετάλλων. Η χρήση, ωστόσο, χημικών αυξάνει το κόστος της επεξεργασίας, ενώ μπορεί να μην επιτύχει πλήρη διευθέτηση του προβλήματος. Το πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί αποτελεσματικά εάν τοποθετηθούν μεμβράνες UF ή MF ως στάδιο προεπεξεργασίας πριν τη βιολογική επεξεργασία. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται αποδοτική απομάκρυνση των μετάλλων που βρίσκονται σε αδιάλυτη μορφή, εξαλείφοντας την απαίτηση να είναι άμεσα καθιζήσιμα. Επιπλέον, η εφαρμογή των MF/UF μεμβρανών μπορεί να συμβάλλει στην απομάκρυνση ορισμένων αδιάλυτων μεταλλικών ιζημάτων/συμπλόκων που παραμένουν σε αιώρηση στα υγρά απόβλητα ή ακόμα και στη μερική κατακράτηση ορισμένων μεγαλομοριακών διαλυτών σταθερών μεταλλικών συμπλόκων.

Συμπερασματικά, η απόδοση της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι συνάρτηση πολλών παραγόντων που αφορούν τόσο τα χαρακτηριστικά και τη μορφή των μετάλλων στα υγρά απόβλητα, όσο και τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων και τις λειτουργικές συνθήκες που εφαρμόζονται σε αυτή. Η γενική τάση που επικρατεί στην απομάκρυνση των διαφορετικών μετάλλων κατά την πρωτοβάθμια επεξεργασία στα συμβατικά συστήματα EI ακολουθεί τη σειρά: Pb>Cu, Zn>Cd, Cr>Ni (Ziolko et al., 2011).

2.4 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από την ενεργό ιλύ

Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την ενεργό ιλύ στις ΕΕΥΑ είναι συνήθως αποτελεσματική με την προϋπόθεση ότι τα μέταλλα βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Ένα μέρος των μετάλλων που περιέχεται στα υγρά απόβλητα απομακρύνεται κατά τη διάρκεια της πρωτοβάθμιας καθίζησης μέσω κατακρήμνισης και προσρόφησης στα αιωρούμενα στερεά και κolloειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων (Ziolko et al., 2011; Oliver & Cosgrove; 1974). Τα μέταλλα που βρίσκονται σε διαλυτή μορφή, καθώς και αυτά που παραμένουν σε αιώρηση περνούν στο στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας. Η απομάκρυνση των μετάλλων σε αυτό το στάδιο μπορεί να οφείλεται στην κατακρήμνιση των μετάλλων που βρίσκονται σε σωματιδιακή μορφή και στην προσρόφηση των μετάλλων που παραμένουν σε διαλυτή μορφή στην ιλύ. Η απομάκρυνση των μετάλλων μπορεί να γίνει κατά τη διάρκεια της βιολογικής

επεξεργασίας από ενεργό ιλύ που περιέχεται στο βιολογικό αντιδραστήρα ή χρησιμοποιώντας την περίσσεια ενεργού ιλύος που προκύπτει κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Τα κυριότερα συστατικά της ενεργού ιλύος είναι μικροοργανισμοί, οργανικά πολυμερή, κολλοειδή, πρωτεΐνες, λίπη, έλαια, ουρία, κυτταρίνη, υδατάνθρακες, άζωτο, φώσφορος, ιχνοστοιχεία, κυτταρινούχα, K_2O , SiO_2 , μεταλλικά ιόντα, οξέα, στερεά και άλλες ουσίες (Turovskiy & Mathai, 2006). Η σύνθετη φύση της ενεργού ιλύος καθιστά δύσκολο τον ακριβή καθορισμό των χημικών μορφών των μετάλλων που περιέχονται σε αυτή, οι οποίες μπορεί να είναι οι ακόλουθες: (i) διαλυτά οργανικά μεταλλικά σύμπλοκα, (ii) ελεύθερα μεταλλικά ιόντα, (iii) μέταλλα δεσμευμένα στο κύτταρο, (iv) κατακρημνίσματα, (v) αδιάλυτα μεταλλικά σύμπλοκα (δεσμευμένα στις βιοκροκίδες). Τα μέταλλα που βρίσκονται στις μορφές (iii) – (v) μπορούν να απομακρυνθούν εύκολα, καθώς βρίσκονται σε σωματιδιακή μορφή, ενώ τα μέταλλα που βρίσκονται στις μορφές (i) και (ii) δεν απομακρύνονται εκτός εάν μετατραπούν σε κάποια σωματιδιακή μορφή.

Η δέσμευση των βαρέων μετάλλων στις βιοκροκίδες πραγματοποιείται σε δύο στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο το οποίο μπορεί να διαρκεί από 3 – 60 min, η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στις βιοκροκίδες είναι πολύ γρήγορη, και η διεργασία είναι παθητική και αναστρέψιμη. Η προσρόφηση στις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες των κυττάρων είναι κυρίως φυσικοχημική διεργασία, παρά βιολογική. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει κυρίως την πρόσληψη των μετάλλων στο εσωτερικό των κυττάρων, διενεργείται με αργό ρυθμό, καθώς μπορεί να διαρκέσει αρκετές ώρες και εξαρτάται από τη βιωσιμότητα των κυττάρων (Ziolko et al., 2011; Cheng et al., 1975).

Οι κύριοι μηχανισμοί απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από την ενεργό ιλύ περιλαμβάνουν την κατακρήμνισή τους με το κατακρήμνισμα είτε να καθιζάνει ανεξάρτητα λόγω χημικής κατακρήμνισης είτε να εγκλωβίζεται φυσικά στις βιοκροκίδες, την προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων που παραμένουν σε διαλυτή μορφή στα εξωκυτταρικά πολυμερή, την πρόσληψη των διαλυτών μετάλλων από τα κύτταρα και τη μετατροπή τους σε πτητικές μορφές (Kelly et al., 2004; Brown & Lester, 1979). Η συνεισφορά του κάθε μηχανισμού στην απομάκρυνση των μετάλλων εξαρτάται από το είδος και την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων, την παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων, την ιοντική ισχύ, το pH, τη συγκέντρωση των MLSS και το χρόνο παραμονής στερεών του συστήματος.

Η κατακρήμνιση των μετάλλων στην μορφή υδροξειδίων και σουλφιδίων ευνοείται από την παρουσία ορισμένων βακτηρίων μέσω της παραγωγής αμμωνίας, οργανικών βάσεων ή υδρόθειου. Οι Laurent et al. (2010) αναφέρουν ότι η συνεισφορά της κατακρήμνισης είναι σημαντική στη συνολική απομάκρυνση του Cu και του Cd από την ενεργό ιλύ, καθώς απομακρύνει το 49 και 20% των μετάλλων αντίστοιχα. Οι Sterritt et al. (1981) αξιολόγησαν τη επίδραση της κατακρήμνισης στην απομάκρυνση των μετάλλων και παρατήρησαν διαφορετικές συμπεριφορές ανάλογα με το είδος και την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων. Η κατακρήμνιση αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό απομάκρυνσης του Pb και του Cr(III), ενώ το Cd, το Cr(VI), το Mn και το Ni παραμένουν σε διαλυτή μορφή στο ανάμικτο υγρό. Ωστόσο, είναι δύσκολο να εξακριβωθεί εάν η απομάκρυνση του Pb και του Cr οφείλεται σε ανεξάρτητη κατακρήμνιση ή σε δέσμευση των κατακρημνισμάτων στις βιοκροκίδες του ανάμικτου υγρού. Στην πράξη, η συνεισφορά της αλληλεπίδρασης των μεταλλικών κατακρημνισμάτων με τις βιοκροκίδες της ιλύος είναι σημαντική στην απομάκρυνση των αδιάλυτων μετάλλων, καθώς έχει παρατηρηθεί ότι μικρό μέρος αυτών καθιζάνει απουσία ανάμικτου υγρού (Sterritt & Lester, 1981). Εργαστηριακά πειράματα έδειξαν ότι το σημαντικότερο μέρος του Mn, του Ni και του Co απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης στον ανάμικτο υγρό όταν οι αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι μεγαλύτερες από 10 mg l^{-1} . Αντίθετα, η επίδραση της κατακρήμνισης είναι αμελητέα για συγκεντρώσεις μετάλλων μικρότερες του 1 mg l^{-1} (Brown & Lester, 1982). Οι Stephenson et al. (1987) εξετάζουν σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου την απομάκρυνση των μετάλλων από ενεργό ιλύ με διαφορετική συγκέντρωση στερεών και συμπεραίνουν ότι ο σημαντικότερος μηχανισμός απομάκρυνσης του Cu και του Cd είναι η αλληλεπίδραση των αδιάλυτων μετάλλων με τα καθιζάνοντα στερεά. Αντίθετα, το Ni βρίσκεται κυρίως σε διαλυτή μορφή στο ανάμικτο υγρό και δεν απομακρύνεται αποδοτικά. Οι Chang et al. (2007) απομόνωσαν την επίδραση της κατακρήμνισης στην απομάκρυνση των μετάλλων από το ανάμικτο υγρό και βρήκαν ότι σημαντικό (11 – 29%) μέρος των μετάλλων κατακρημνίζεται. Οι ερευνητές υπολόγισαν τις σταθερές των ισόθερμων προσρόφησης αφαιρώντας και συνυπολογίζοντας την επίδραση της κατακρήμνισης στην απομάκρυνση των μετάλλων. Η συνεκτίμηση της

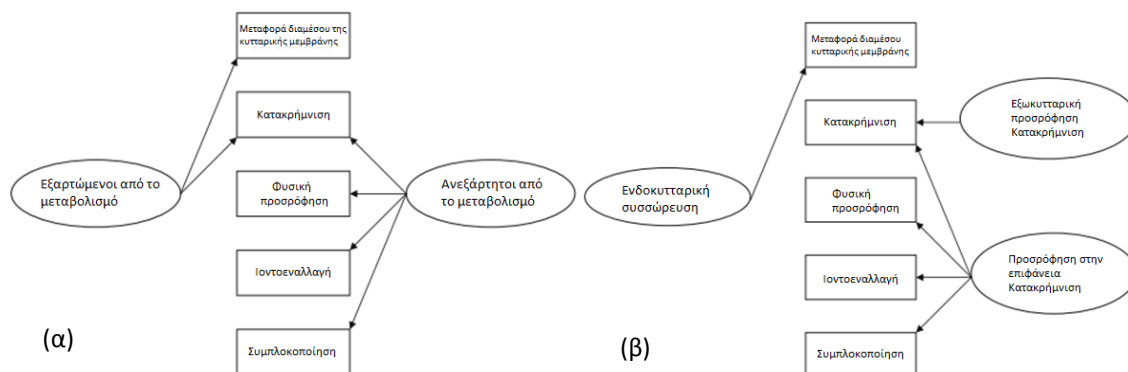
κατακρήμνιση μπορεί να οδηγήσει σε υπερεκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας της ιλύος. Η κατακρήμνιση μπορεί να εξαρτάται από τον κυτταρικό μεταβολισμό ή να είναι ανεξάρτητη από αυτόν. Στην πρώτη περίπτωση η απομάκρυνση των μετάλλων συνδέεται με το σύστημα άμυνας που αναπτύσσουν οι μικροοργανισμοί, καθώς αυτοί αντιδρούν στην παρουσία τοξικών μετάλλων παράγοντας προϊόντα τα οποία ευνοούν την κατακρήμνισή τους. Η κατακρήμνιση που δεν εξαρτάται από το μεταβολισμό του κυττάρου οφείλεται στην αλληλεπίδραση μεταξύ του μετάλλου και της επιφάνειας του κυττάρου (Ahalya et al., 2003). Στην πράξη είναι δύσκολο να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός μεταξύ των μετάλλων που κατακρημνίζονται ανεξάρτητα και αυτών που αλληλεπιδρούν με τις βιοκροκίδες και εγκλωβίζονται σε αυτές (Ziolko et al., 2011).

Η προσρόφηση των μετάλλων στις βιοκροκίδες της ενεργού ιλύος (βιορόφηση) πραγματοποιείται μέσω φυσικών και χημικών διεργασιών. Η βιορόφηση λαμβάνει χώρα ως παθητική δέσμευση των βαρέων μετάλλων στις αρνητικά φορτισμένες βιοκροκίδες και είναι ανεξάρτητη από το μεταβολισμό του κυττάρου, την ανάπτυξη και τη βιωσιμότητα των βακτηρίων. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός μπορεί να πραγματοποιηθεί από ζωντανούς και νεκρούς μικροοργανισμούς. Η προσρόφηση των μετάλλων πραγματοποιείται με (i) τη δημιουργία συμπλόκων στην επιφάνεια του κυττάρου κατόπιν αλληλεπίδρασης των μετάλλων με τις ενεργές θέσεις. Τα μέταλλα μπορεί να δεσμευτούν σε έναν απλό υποκαταστάτη ή σε υποκαταστάτες που σχηματίζουν περισσότερους από έναν δεσμούς, (ii) την ιοντοεναλλαγή: τα ιόντα K^+ , Na^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} που βρίσκονται στο κυτταρικό τοίχωμα και την κυτταρική μεμβράνη εναλλάσσονται με τα προς απομάκρυνση μεταλλικά κατιόντα, και (iii) την κατακρήμνιση (microprecipitation) η οποία δεν εξαρτάται από το μεταβολισμό του κυττάρου και μπορεί να οφείλεται στην αλληλεπίδραση του μετάλλου με την κυτταρική επιφάνεια. Τα μέταλλα εγκλωβίζονται στην κυτταρική δομή και προσροφώνται στις ενεργές θέσεις. Η προσρόφηση των μετάλλων πραγματοποιείται κυρίως λόγω διάχυσης των μεταλλικών ιόντων διαμέσου των βιοκροκίδων. Οι ενεργές θέσεις προσρόφησης των βιοκροκίδων περιλαμβάνουν τα εξωκυτταρικά πολυμερή και τις λειτουργικές ομάδες του κυτταρικού τοιχώματος, όπως για παράδειγμα είναι οι αμινικές, οι καρβοξυλικές και οι φωσφορικές ομάδες (Cho et al., 2010; Pagnanelli et al., 2009). Ο ρόλος των εξωκυτταρικών πολυμερών είναι πολύ σημαντικός για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την υγρή φάση και έχει μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία (Ha et al., 2010; Santos et al., 2010; Sheng et al., 2010; Guibaud et al., 2009; Joshi & Juwarkar, 2009; Guine et al., 2006; Toner et al., 2005; Arican et al., 2002; Brown & Lester 1982). Τα EPS αποτελούν τα συστατικά κατασκευής των μικροβιακών δομών και αποτελούν κυρίαρχα συστατικά της ενεργού ιλύος, αντιπροσωπεύοντας σημαντικό μέρος της μάζας της, κατέχοντας σημαντικό ρόλο στην κροκίδωση και τη συσσωμάτωση ως οργανικά πολυμερή που προέρχονται από τη δραστηριότητα μικροοργανισμών και την καθίζηση (Yu et al. 2006). Οι μικροοργανισμοί παράγουν εξωκυτταρικά πολυμερή που μπορεί να βρίσκονται στη μορφή κάψουλας που περιβάλλει το κυτταρικό τοίχωμα (δεσμευμένα στις βιοκροκίδες εξωκυτταρικά πολυμερή - EPS) ή να βρίσκονται ελεύθερα στο ανάμικτο υγρό (διαλυτά εξωκυτταρικά πολυμερή, SMP). Τα EPS αποτελούνται από πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, φωσφολιπίδια, νουκλεϊκά και χουμικά οξέα, καθώς και άλλες πολυμερείς ουσίες οι οποίες βρίσκονται στην επιφάνεια του κυττάρου ή εξωτερικά αυτού και επομένως είναι παγιδευμένες στον εξωκυτταρικό χώρο των βιοκροκίδων (Flemming & Wingender, 2006; Laspidou & Rittmann, 2002; Wingender et al., 1999). Τα εξωκυτταρικά πολυμερή προστατεύουν σε ένα βαθμό το κύτταρο από την τοξική δράση των μετάλλων, καθώς έχουν την ικανότητα να προσροφούν διαφορετικά είδη βαρέων μετάλλων (Arican et al., 2002). Τα κύτταρα της ενεργού ιλύος και το βιοφίλμ παράγουν περισσότερα EPS προκειμένου να προστατευτούν από την παρουσία τοξικών ουσιών, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα (Priester et al., 2006). Τα EPS διαθέτουν πολλές αρνητικά φορτισμένες θέσεις προσρόφησης των βαρέων μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών, όπως είναι οι αρωματικές, οι αλειφατικές στις πρωτεΐνες και οι υδρόφοβες περιοχές στους υδατάνθρακες (Flemming & Leis, 2002). Η παρουσία ποικίλων δραστικών ομάδων στα EPS, όπως είναι οι καρβοξυλικές, οι φωσφορικές, οι θειικές, οι φαινολικές και οι υδροξυλικές ομάδες συντελεί στη δημιουργία συμπλόκων με τα βαρέα μέταλλα (Ha et al., 2010; Joshi & Juwarkar, 2009; Liu & Fang, 2002). Οι δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ των μετάλλων και των EPS είναι ισχυροί. Η σύσταση των EPS καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την προτίμηση της ιλύος για τη δέσμευση ενός μετάλλου έναντι κάποιου άλλου. Για παράδειγμα, η μελέτη των Comte et al. (2008) έδειξε ότι τα EPS που αποτελούνται κυρίως από πρωτεΐνες και υδατάνθρακες ευνοούν τη δέσμευση του Pb έναντι του Cu, λόγω της μεγαλύτερης τάσης διασύνδεσης του πρώτου μετάλλου σε υποκαταστάτες που περιέχουν -O και -N. Η

συμμετοχή κάθε δραστικής ομάδας στην απομάκρυνση ενός μετάλλου εξαρτάται από τον αριθμό των θέσεων προσρόφησης, την προσβασιμότητα των ιόντων στις συγκεκριμένες θέσεις, τη χημική κατάσταση των θέσεων, την συγγένεια μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των θέσεων. Τα SMP μπορεί να εμφανίζουν μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα για ορισμένα βαρέα μέταλλα από αυτή των EPS (Pan et al., 2010; Comte et al., 2006). Το τελευταίο αποδίδεται στη μεγαλύτερη αναλογία των πρωτεϊνών στα SMP που αυξάνουν την ικανότητα δέσμευσης των μετάλλων. Η δέσμευση των μετάλλων στα SMP ενισχύει τη διαλυτότητα των μετάλλων (Holakoo et al., 2006). Κατά την προσρόφηση Ni, Cu και Zn στα EPS της ιλύος διαπιστώνεται ταυτόχρονη απελευθέρωση Ca^{2+} και Mg^{2+} στο διάλυμα, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ιοντοεναλλαγή εμπλέκεται στη διεργασία της προσρόφησης (Laurent et al., 2010; Gai et al., 2008; Yuncu et al., 2006). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Laurent et al. (2010) η ιοντοεναλλαγή φαίνεται να αποτελεί βασικότερο μηχανισμό για τη δέσμευση του Cd από ότι του Cu στα εξωκυτταρικά πολυμερή. Οι Pagnanelli et al. (2009) διεξάγοντας ποτενσιομετρικές αναλύσεις και φασματοσκοπία υπεριώθρου διαπιστώνουν ότι οι καρβοξυλικές και οι αμινικές ομάδες είναι κυρίως υπεύθυνες για τη δέσμευση του καδμίου και του μολύβδου στην ενεργό ιλύ. Η αποτελεσματικότητα των αμινομάδων στην απομάκρυνση των μεταλλικών κατιόντων επισημαίνεται και από τους Vijayaraghavan & Yun (2008) και τους Acheampong et al. (2010). Οι αμινομάδες εκτός των μεταλλικών κατιόντων δεσμεύουν μεταλλικά ανιόντα και χρώματα μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης ή δεσμών υδρογόνου. Οι Brown & Lester (1982) διαπιστώνουν ότι η κυτταρική κάψουλα μπορεί να κατέχει σημαντικότερο ρόλο στην απομάκρυνση του διαλυτού Cu και Cd από ότι του Ni, ανάλογα με τις λειτουργικές συνθήκες. Η συγκέντρωση των EPS στο σύστημα της EI εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες του συστήματος (HRT, SRT) με αυξημένα SRT να συνοδεύονται από χαμηλότερες συγκεντρώσεις των EPS (Μαλαμής, 2009). Αυτό κατ' επέκταση επηρεάζει την απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση των μετάλλων. Η σύσταση των EPS μεταβάλλεται όταν τα κύτταρα εκτίθενται σε βαρέα μέταλλα, καθώς αλλάζει η σύσταση του υποστρώματος. Για παράδειγμα, ο μικροοργανισμός *Pseudomonas aeruginosa* ανταποκρίνεται στην παρουσία Cu, παράγοντας EPS που εμφανίζουν μεγάλη ικανότητα δέσμευσης του συγκεκριμένου μετάλλου (Kazyl et al., 2002). Επίσης, η μεταβολή των λόγων C/P ή C/N της ενεργού ιλύος επηρεάζει την προσρόφηση των μετάλλων στα EPS (Yuncu et al., 2006; Brown & Lester, 1982). Η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων αποτελεί έναν ακόμα παράγοντα που μπορεί να επηρεάσει τη σύνθεση των EPS. Ο Li (2005) βρήκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του Fe στην ιλύ επηρεάζει τη σύσταση των EPS. Ορισμένα βακτήρια της ενεργού ιλύος δεν παράγουν κάψουλες ή εξωκυτταρικό υλικό και τα βαρέα μέταλλα δεσμεύονται στο κυτταρικό τοίχωμα μέσω προσρόφησης ή/και συσσωρεύονται στο κυτταρόπλασμα όπου συνδέονται με τους υποκαταστάτες που παρουσιάζουν τη μέγιστη συγγένεια (π.χ. πρωτεΐνες). Επιπλέον, ορισμένα μέταλλα εμφανίζουν τάση συσσώρευσης/δέσμευσης στην κυτταρική μεμβράνη.

Η κυτταρική πρόσληψη (ενδοκυτταρική συσσώρευση - intracellular accumulation) των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από το μεταβολισμό του κυττάρου και πραγματοποιείται από ζωντανά κύτταρα. Τα βαρέα μέταλλα διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη, εισέρχονται στο κύτταρο και συσσωρεύονται ενδοκυτταρικά (Malik, 2003). Ο μηχανισμός αυτός απαιτεί κατανάλωση ενέργειας (Wang & Chen, 2006). Ωστόσο, αρκετοί ερευνητές θεωρούν ότι η συμβολή του συγκεκριμένου μηχανισμού στην απομάκρυνση των μετάλλων είναι περιορισμένη στο σύστημα της ενεργού ιλύος (Santos et al., 2010; Aksu et al., 2002; Lamb & Tollefson, 1976; Patrick & Loutit, 1973), ιδιαίτερα όταν οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στην ενεργό ιλύ είναι υψηλές. Τα ζωντανά κύτταρα είναι ευαίσθητα στις υψηλές συγκεντρώσεις τοξικών ουσιών με αποτέλεσμα η πρόσληψη των μετάλλων να είναι συνήθως ιδιαίτερα μικρή (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Η συσσώρευση των μετάλλων στην ιλύ σε συστήματα συνεχούς λειτουργίας μπορεί να οδηγήσει σε καταστολή των μεταβολικών δραστηριοτήτων των μικροοργανισμών. Η συσσώρευση των μετάλλων στο κύτταρο μπορεί επίσης να πραγματοποιηθεί μέσω της δέσμευσης των μετάλλων σε ουσίες του υποστρώματος (Sterritt & Lester, 1980). Ο βαθμός συνεισφοράς της κυτταρικής πρόσληψης στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες του συστήματος, καθώς υψηλότερα SRT συνήθως αυξάνουν την πρόσληψη των μετάλλων. Η διάχυση των μετάλλων δυσχεραίνεται από την παρουσία μεταλλικών ιόντων με ίδιο φορτίο και ιοντική ακτίνα. Οι Lawson et al. (1984) χρησιμοποίησαν ενεργή και ανενεργή – επεξεργασμένη με φορμαλδεΰδη βιομάζα, ώστε να διαχωρίσουν την απομάκρυνση των μετάλλων που οφείλεται σε ενεργή πρόσληψη μέσα στο κύτταρο και σε παθητική προσρόφηση στα εξωκυτταρικά πολυμερή και στην επιφάνεια των κυττάρων. Η ενεργή βιομάζα

παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση για την προσρόφηση του Ni και του Cu, ενώ μεγαλύτερη πρόσληψη Cd επιτυγχάνεται από την ανενεργή βιομάζα. Οι Rudd et al. (1983) συμπεραίνουν ότι η δομή και τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της ενεργού ιλύος παίζουν σημαντικότερο ρόλο στην απομάκρυνση των μετάλλων από ότι η ενεργότητά της, καθώς η διογκωμένη ιλύς παρουσιάζει μεγαλύτερη προσρόφηση μετάλλων από την ιλύ που εμφανίζει ευνοϊκότερα χαρακτηριστικά καθίζησης. Στο Σχήμα 2.1(α,β) πραγματοποιείται κατηγοριοποίηση των μηχανισμών που εμπλέκονται στην απομάκρυνση των μετάλλων από την ενεργό ιλύ (Cho et al., 2010; Veglio & Beolchini 1997).



Σχήμα 2.1: Μηχανισμοί απομάκρυνσης των μετάλλων από την ενεργό ιλύ ανάλογα με (α) την εξάρτησή τους από το μεταβολισμό του κυττάρου και (β) τη θέση στην οποία βρίσκονται τα προς απομάκρυνση μέταλλα

Η μετατροπή ορισμένων μετάλλων σε πτητικές μορφές οφείλεται στη μικροβιακή δράση. Η διεργασία αυτή είναι εφικτή για τα στοιχεία εκείνα που μπορούν να μετατραπούν σε οργανομεταλλικές μορφές μέσω μεθυλίωσης, όπως είναι το As, ο Hg, ο Pb, το Se και το Te. Η μεθυλίωση του Hg που λαμβάνει χώρα κατά τη διάρκεια της αερόβιας επεξεργασίας είναι πολύ μικρή (<1%) με αποτέλεσμα η απομάκρυνσή του στην ατμόσφαιρα σε πτητική μορφή να είναι αμελητέα (Goldstone et al., 1990). Ορισμένα βακτήρια μετατρέπουν το Hg^{2+} σε Hg^0 , που είναι πτητικός. Η συνεισφορά του συγκεκριμένου μηχανισμού στην απομάκρυνση των μετάλλων θεωρείται ιδιαίτερα μικρή (Santos & Judd 2010). Συνεπώς, διάφοροι φυσικοχημικοί μηχανισμοί είναι υπεύθυνοι για την προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ. Ο βαθμός συνεισφοράς του κάθε μηχανισμού εξαρτάται από τις επικρατούσες στο σύστημα συνθήκες, το είδος του μετάλλου και την ιοντική του μορφή στο διάλυμα, τη σύσταση της υγρής φάσης, το είδος του προσροφητή και το είδος – τα χαρακτηριστικά της κάθε ενεργής θέσης που είναι υπεύθυνη για τη δέσμευση συγκεκριμένου μετάλλου.

Οι προσροφητικές ιδιότητες της ενεργού ιλύος και οι παράγοντες που επηρεάζουν τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων έχει διερευνηθεί από αρκετούς ερευνητές (Pagnanelli et al., 2009; Kumar et al., 2008; Hammairi et al., 2007; Al-Qodah, 2006; Wang et al., 2006; Gulnaz et al., 2005). Η μετατροπή της ιλύος από παραπροϊόν σε μέσο απομάκρυνσης των μετάλλων έχει αποκτήσει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον. Οι Smith et al. (2009) πραγματοποίησαν μία ανασκόπηση σε τεχνικές που έχουν εφαρμοστεί για την τροποποίηση της ιλύος με σκοπό την αύξηση των προσροφητικών ιδιοτήτων της. Η χημική ενεργοποίηση της ιλύος με χρήση αλκαλικών υδροξειδίων και ιδιαίτερα KOH συμβάλλει σε αύξηση της ειδικής επιφάνειάς της, ενώ η έκπλυση της ιλύος με οξέα (π.χ. HCl) είναι αποτελεσματική όταν συνοδεύεται από φυσική (θερμική) επεξεργασία. Η θερμική επεξεργασία της ενεργού ιλύος συμβάλλει σε αύξηση της δέσμευσης των βαρέων μετάλλων μέσω της αύξησης της ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητάς της. Ωστόσο, η φυσική – χημική επεξεργασία της ενεργού ιλύος δεν έχει αξιολογηθεί με οικονομικά κριτήρια στο πλαίσιο της ευρύτερης εφαρμογής της σε μεγάλη κλίμακα.

Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από την ιλύ μπορεί να γίνει είτε απευθείας κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ή με την εφαρμογή της περίσσειας ιλύος (παραπροϊόν) που παράγεται, σε ανεξάρτητα συστήματα επεξεργασίας. Ωστόσο, σε περίπτωση παρουσίας υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα υγρά απόβλητα απαιτείται κατάλληλη προεπεξεργασία αυτών πριν τη είσοδό τους στη βιολογική επεξεργασία για τη μείωση της συγκέντρωσής τους, προκειμένου να μην

ανασταλεί η μικροβιακή δραστηριότητα. Στις περιπτώσεις αυτές η περίσσεια ιλύς θα μπορούσε να εφαρμοστεί ως στάδιο προεπεξεργασίας.

Στην παρούσα διατριβή εξετάζεται η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με την εφαρμογή ιλύος σε εργαστηριακό αντιδραστήρα μεμβρανών διαλείποντος έργου, καθώς και σε πιλοτικό σύστημα MBR συνεχούς λειτουργίας. Στην πρώτη περίπτωση η περίσσεια ιλύς που λαμβάνεται από τη βιολογική επεξεργασία μεταφέρεται στο εργαστηριακό σύστημα, όπου φορτίζεται με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα να καταστέλλεται πλήρως η δράση των ζωντανών μικροοργανισμών. Επομένως, η απομάκρυνση των μετάλλων από την ιλύ διενεργείται αποκλειστικά μέσω κατακρήμνισης και βιορόφησης, χωρίς τη συνεισφορά της ενδοκυτταρικής συσσώρευσης που πραγματοποιείται από ζωντανά κύτταρα. Αντίθετα, στα πειράματα που λαμβάνουν χώρα στο συνεχούς λειτουργίας πιλοτικό σύστημα MBR η ενδοκυτταρική συσσώρευση συμμετέχει σε κάποιο βαθμό στην απομάκρυνση των μετάλλων, καθώς η ενεργός ιλύς αποτελείται και από ζωντανά κύτταρα. Επομένως, ο μηχανισμός απομάκρυνσης των μετάλλων περιλαμβάνει κατακρήμνιση, προσρόφηση και ενδοκυτταρική συσσώρευση.

Τα πλεονεκτήματα της εφαρμογής ενεργού ιλύος για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα συνοψίζονται στα ακόλουθα (Cho et al., 2010): (i) Οικονομική βιωσιμότητα. Η απομάκρυνση μετάλλων στο σύστημα βιολογικής επεξεργασίας δεν αυξάνει το κόστος της επεξεργασίας, καθώς αποτελεί μέρος του βιολογικού συστήματος επεξεργασίας. Επίσης η ιλύς αποτελεί παραπροϊόν το οποίο μπορεί να εφαρμοστεί για την απομάκρυνση μετάλλων σε ανεξάρτητα συστήματα επεξεργασίας. (ii) Υψηλή εκλεκτικότητα για τα βαρέα μέταλλα. Η ιλύς συνήθως χαρακτηρίζεται από υψηλή προσροφητική ικανότητα για τα βαρέα μέταλλα. Η εκλεκτικότητά της για συγκεκριμένο μέταλλο εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η σύσταση των υγρών αποβλήτων, το pH, η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων και η συγκέντρωση αυτών, η παρουσία οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών. (iii) Μπορεί να αναγεννηθεί. Με την εφαρμογή κατάλληλης επεξεργασίας υπάρχει δυνατότητα αναγέννησης της ιλύος και ανάκτησης των μετάλλων. Τόσο η ιλύς, όσο και τα μέταλλα μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν συμβάλλοντας στην οικονομική και περιβαλλοντική βιωσιμότητα της επεξεργασίας. (iv) Δεν συμβάλλει στην παραγωγή δευτερογενούς ρύπανσης, καθώς το ίδιο το παραπροϊόν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία. (v) Εμφανίζει ανταγωνιστική υπεροχή έναντι άλλων μεθόδων επεξεργασίας.

2.5 Συστήματα MBR

2.5.1 Εισαγωγή

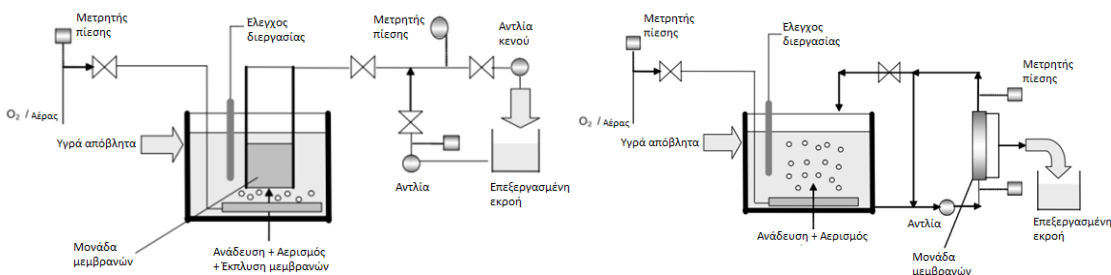
Το σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (Membrane Bioreactors - MBR) αποτελεί ένα εξελισσόμενο σύστημα βιολογικής επεξεργασίας υγρών αποβλήτων το οποίο έχει υιοθετηθεί τα τελευταία 20 χρόνια για την επεξεργασία αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (Lubello et al., 2007; Fatone et al., 2006; Blöcher et al., 2004). Σε αντίθεση με το συμβατικό σύστημα της ενεργού ιλύος όπου ο διαχωρισμός της επεξεργασμένης εκροής από το ανάμικτο υγρό πραγματοποιείται με βαρύτητα σε δεξαμενή καθίζησης, στο σύστημα MBR ο διαχωρισμός αυτός επιτυγχάνεται με διήθηση του υγρού διαμέσου μεμβρανών (Metcalf & Eddy, 2003). Η συνεχής βελτίωση του λόγου κόστους/αποτελεσματικότητας των συστημάτων MBR έχει συμβάλλει σημαντικά στην ευρεία υιοθέτηση των συστημάτων MBR (Judd, 2006; Coté et al., 2004). Στο σύστημα MBR δεν υπάρχει δεξαμενή τελικής καθίζησης και επομένως η ιλύς δεν χρειάζεται να έχει ευνοϊκά χαρακτηριστικά καθίζησης. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς δεν υφίστανται τα συνεπαγόμενα προβλήματα καθιζησιμότητας της ιλύος που αντιμετωπίζει το σύστημα της EI (Judd, 2006; Van der Roest et al., 2002; Stephenson et al., 2000). Η παραγόμενη εκροή από τις μεμβράνες MF/UF του συστήματος είναι κατάλληλη για απευθείας επαναχρησιμοποίηση μετά από ελαφρά απολύμανση ή για περαιτέρω επεξεργασία σε μονάδα αντίστροφης όσμωσης (Oron et al., 2008; 2007).

Οι μεμβράνες κατακρατούν τα αιωρούμενα στερεά, καθώς και μεγαλομοριακές ουσίες οι οποίες θα διέφευγαν στην τελική εκροή των συστημάτων που εφαρμόζουν Δεξαμενή Τελικής Καθίζησης (ΔΤΚ). Το διήθημα είναι υψηλής ποιότητας, συγκρίσιμο ή και καλύτερο ποιοτικά από αυτό των τριτοβάθμιων συστημάτων με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι δυνατότητες επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων με

ασφάλεια για τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον (Judd, 2006; Melin et al., 2006; Yang et al., 2006). Η επίτευξη υψηλής ποιότητας εκροής εξασφαλίζεται με την εφαρμογή μεμβρανών με μικρό μέγεθος πόρων, το οποίο κυμαίνεται από 0.02 – 1 μm ανάλογα με το είδος των μεμβρανών που χρησιμοποιούνται (μεμβράνες MF/UF). Οι μεμβράνες αυτές δεν επιτρέπουν τη διέλευση των αιωρούμενων σωματιδίων και των περισσότερων κολλοειδών ουσιών στην τελική εκροή.

2.5.2 Διατάξεις

Στα συστήματα MBR διακρίνονται δύο είδη διατάξεων: (i) το εξωτερικό MBR και το (ii) εμβαπτιζόμενο MBR. Στο εξωτερικό MBR οι μονάδες των μεμβρανών είναι τοποθετημένες εκτός του αντιδραστήρα, ενώ στο εμβαπτιζόμενο MBR οι μεμβράνες είναι βυθισμένες μέσα στο βιολογικό αντιδραστήρα (Σχήμα 2.2) Στο εξωτερικό MBR το ανάμικτο υγρό τροφοδοτείται υπό πίεση από το βιολογικό αντιδραστήρα στη μονάδα των μεμβρανών, όπου πραγματοποιείται η διεργασία της διήθησης. Η διήθηση διαμέσου των μεμβρανών έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία δύο ρευμάτων: (i) του συμπυκνώματος που το μεγαλύτερο μέρος του ανακυκλοφορείται πίσω στον αντιδραστήρα, ενώ ένα μικρό μέρος του αφαιρείται ως περίσσεια ιλύς και (ii) του διηθήματος που αποτελεί την επεξεργασμένη εκροή. Στο εξωτερικό MBR, το τροφοδοτούμενο ρεύμα εφαρμόζεται εφαπτομενικά της επιφάνειας των μεμβρανών (cross-flow filtration), ενώ η ταχύτητά του πρέπει να είναι μεγάλη (>0.5 m/s), ώστε να αναπτύσσεται τυρβώδης ροή στην επιφάνεια της μεμβράνης για να ευνοείται η αποκόλληση σωματιδίων από την επιφάνεια αυτής. Ωστόσο, αυτό αυξάνει σημαντικά τις ενεργειακές απαιτήσεις του συστήματος (Gunder, 2001). Στο εμβαπτιζόμενο σύστημα MBR η διήθηση διενεργείται μέσα στον αντιδραστήρα, όπου λαμβάνουν χώρα οι βιολογικές διεργασίες. Η διήθηση επιτυγχάνεται λόγω διαφοράς πίεσης μεταξύ του εσωτερικού των μεμβρανών και του ανάμικτου υγρού, καθώς εφαρμόζεται χαμηλή αρνητική πίεση στο εσωτερικό μέρος των μεμβρανών. Επομένως, το διήθημα (επεξεργασμένη εκροή) συλλέγεται από την έξοδο του συστήματος των μεμβρανών και η περίσσεια ιλύς αφαιρείται απευθείας από τον αντιδραστήρα. Τα εμβαπτιζόμενα συστήματα MBR έχουν δύο συστήματα αερισμού, ένα για την κάλυψη των βιολογικών απαιτήσεων σε οξυγόνο και ένα δεύτερο για τον περιορισμό την έμφραξης των μεμβρανών. Στο πρώτο σύστημα εισάγεται αέρας λεπτής φυσαλίδας ώστε το οξυγόνο να μπορεί να προσληφθεί εύκολα από τους μικροοργανισμούς, ενώ στο δεύτερο σύστημα εισάγεται αέρας χονδρής φυσαλίδας ο οποίος εισάγει διατμητικές τάσεις στην επιφάνεια των μεμβρανών οι οποίες συντελούν στην αποκόλληση σωματιδίων από την επιφάνεια των μεμβρανών (Shimizu et al., 1996). Το βασικότερο πλεονέκτημα των εμβαπτιζόμενων συστημάτων σε σύγκριση με τα εξωτερικά συστήματα είναι ότι έχουν χαμηλότερες ενεργειακές απαιτήσεις, καθώς η διήθηση πραγματοποιείται σε χαμηλότερες πιέσεις. Για αυτό τον λόγο τα τελευταία χρόνια έχουν επικρατήσει έναντι των εξωτερικών MBR, ιδιαίτερα όταν πρόκειται για μεγάλες εγκαταστάσεις (Μαλαμής, 2009). Επίσης υπάρχει μια παραλλαγή του εμβαπτιζόμενου συστήματος MBR στο οποίο οι μεμβράνες είναι τοποθετημένες σε ανεξάρτητη δεξαμενή, στην οποία διενεργείται μόνο η διήθηση. Η συγκεκριμένη διάταξη είναι γνωστή με τον όρο εξωτερικά εμβαπτισμένο MBR (Van der Roest et al., 2002).



Σχήμα 2.2: Εναλλακτικές διατάξεις συστημάτων MBR: (α) εμβαπτισμένο MBR, (β) εξωτερικό MBR (Cicek, 2003)

2.5.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Το σύστημα MBR εμφανίζει σημαντικά πλεονεκτήματα έναντι του συμβατικού συστήματος της ΕΙ. Η επεξεργασμένη εκροή είναι ανώτερη των συστημάτων ΕΙ καθώς οι μεμβράνες εμποδίζουν τη διείσδυση των αιωρούμενων στερεών στην εκροή (Stephenson et al., 2000; Visvanathan et al., 2000). Αυτό διευκολύνει την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων σε διάφορες εφαρμογές, καθώς απαιτείται μόνο μικρή δόση απολυμαντικού. Επιπλέον, το σύστημα MBR εμφανίζει λειτουργική ευελιξία καθώς μπορεί να

λειτουργήσει αποδοτικά σε υψηλούς χρόνους παραμονής (SRT > 20 ημέρες) σε συνδυασμό με υψηλές συγκεντρώσεις MLSS ($6 - 20 \text{ g l}^{-1}$). Η λειτουργία του συστήματος σε υψηλά MLSS μειώνει σημαντικά τον απαιτούμενο όγκο των βιολογικών αντιδραστήρων. Αντίθετα, στο συμβατικό σύστημα της ενεργού ιλύος συνήθως δεν εφαρμόζονται πολύ υψηλοί χρόνοι παραμονής στερεών, καθώς η ιλύς αποκτά δυσμενή χαρακτηριστικά καθίζησης με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διαδικασία διαύγασης. Η δυνατότητα λειτουργίας του συστήματος MBR σε υψηλά SRT έχει και άλλα οφέλη, καθώς μειώνεται σημαντικά η παραγωγή περίσσειας ιλύος και ευνοείται η ανάπτυξη μικροοργανισμών με χαμηλές ταχύτητες ανάπτυξης, όπως είναι οι νιτροποιητές. Επίσης, η απουσία δεξαμενής καθίζησης σε συνδυασμό με το μικρότερο απαιτούμενο όγκο των βιολογικών αντιδραστήρων μειώνει σημαντικά την απαιτούμενη έκταση της εγκατάστασης σε σχέση με αυτή που απαιτείται στα συμβατικά συστήματα EI. Η πλήρης κατακράτηση των στερεών στο σύστημα σημαίνει ότι ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) είναι τελείως ανεξάρτητος από το χρόνο παραμονής των στερεών γεγονός που προσδίδει ευελιξία στο χειρισμό του συστήματος. (Liu et al., 2004; Tazi-Pain et al., 2002). Η παραγόμενη εκροή του συστήματος MBR έχει μειωμένες συγκεντρώσεις μικρορρυπαντών και η ποιότητά της είναι τέτοια που επιτρέπει την ασφαλή επαναχρησιμοποίησή της για μη πόσιμες χρήσεις (Bolzonella et al., 2010; Libralato et al., 2010; Fatone et al., 2005)

Το βασικό μειονέκτημα του συστήματος MBR που περιορίζει την ευρύτερη εφαρμογή του είναι το αυξημένο λειτουργικό του κόστος σε σύγκριση με αυτό του συστήματος της EI. Το αυξημένο λειτουργικό κόστος κυρίως οφείλεται στην ανάγκη αντικατάστασης των μεμβρανών κάθε 7-10 χρόνια, στις αυξημένες ενεργειακές απαιτήσεις για τον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών (αερισμός μεμβρανών), και δευτερευόντως στην κατανάλωση χημικών για τον καθαρισμό των μεμβρανών (Stephenson et al., 2000; Μαλαμής, 2005). Τα λειτουργικά προβλήματα που έχουν εμφανίσει τα συστήματα MBR σχετίζονται και αυτά με τις μονάδες των μεμβρανών. Τα λύματα που εισέρχονται στις μονάδες των μεμβρανών πρέπει να έχουν υποστεί κατάλληλη προεπεξεργασία (μικρο-εσχαρισμό), ώστε να μειωθεί ο κίνδυνος φθοράς και έμφραξης των μεμβρανών. Επίσης, η βαθμιαία έμφραξη των μεμβρανών απαιτεί τον περιοδικό χημικό καθαρισμό του συστήματος. Παρότι ο χημικός καθαρισμός στις EEL έχει αυτοματοποιηθεί, δεν παύει να αυξάνει την πολυπλοκότητα του συστήματος (Μαλαμής, 2005).

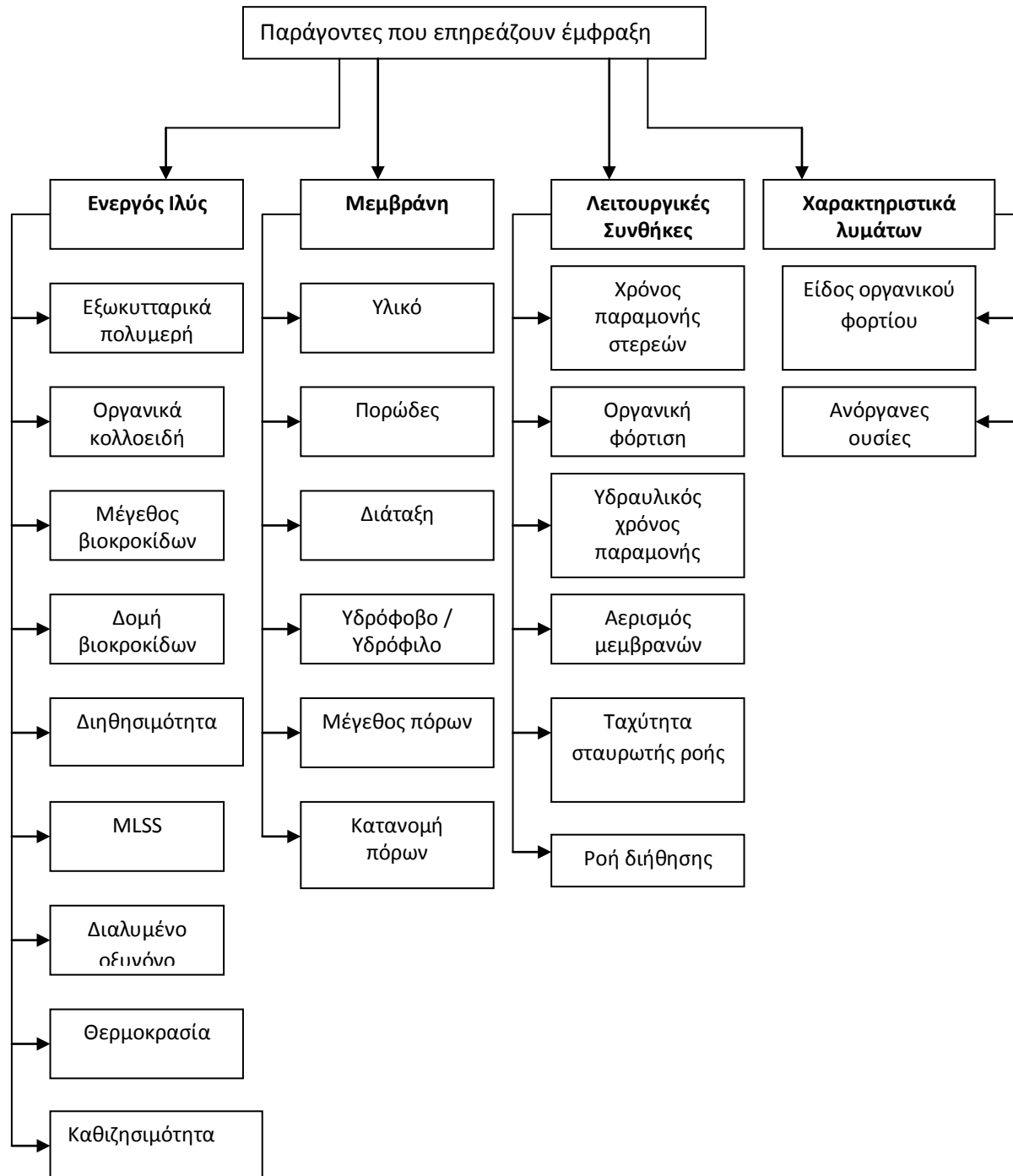
2.5.4 Έμφραξη μεμβρανών

Η έμφραξη των μεμβρανών ορίζεται ως η βαθμιαία απόθεση σωματιδίων στην επιφάνεια και στους πόρους των μεμβρανών και αποτελεί το βασικότερο λειτουργικό πρόβλημα των συστημάτων MBR. Τα συστατικά αυτά μπορεί να είναι αιωρούμενα στερεά, κolloειδή και διαλυτές ουσίες, κυρίως οργανικές αλλά και ανόργανες. Η έμφραξη που παρατηρείται στις μεμβράνες των MBR μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ανάλογα με: (i) τους μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης, (ii) το είδος των σωματιδίων που προκαλούν στην έμφραξη και (iii) την αντιστρεψιμότητα ή μη του φαινομένου. Οι μηχανισμοί έμφραξης που λαμβάνουν χώρα είναι οι ακόλουθοι (Metcalf & Eddy, 2003):

- Στένωση των πόρων των μεμβρανών (pore narrowing): προκαλείται από την προσρόφηση διαλυτών και μικροκolloειδών σωματιδίων στους πόρους των μεμβρανών
- Απόφραξη πόρων (pore plugging): προκαλείται από την επικάλυψη σωματιδίων στους πόρους των μεμβρανών. Τα σωματίδια αυτά έχουν ίδιο μέγεθος περίπου με αυτό των πόρων των μεμβρανών
- Δημιουργία ενός στρώματος στερεών (cake layer) στην επιφάνεια των μεμβρανών. Το στρώμα αυτό αυξάνει την εκλεκτικότητα των μεμβρανών.

Σημαντικό μέρος της έρευνας έχει επικεντρωθεί στη μελέτη του φαινομένου της έμφραξης των μεμβρανών και ιδιαίτερα στους παράγοντες που την επηρεάζουν. Οι παράγοντες αυτοί είναι πάρα πολλοί και αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, αυξάνοντας σημαντικά τη δυσκολία στη μελέτη του συγκεκριμένου φαινομένου. Ωστόσο, μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τέσσερις ομάδες: (α) τις λειτουργικές συνθήκες, (β) τα χαρακτηριστικά της βιομάζας, (γ) τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών και (δ) τα χαρακτηριστικά των τροφοδοτούμενων υγρών αποβλήτων. Τα χαρακτηριστικά που επιδρούν στην έμφραξη των μεμβρανών συνοψίζονται στο Σχήμα 2.3. Από τα λειτουργικά χαρακτηριστικά, η παράμετρος που φαίνεται ότι επιδρά περισσότερο είναι ο χρόνος παραμονής των στερεών στο σύστημα. Οι περισσότερες ερευνητικές αναφορές συγκλίνουν στο γεγονός ότι οι χαμηλοί χρόνοι παραμονής των στερεών συντελούν σε υψηλή έμφραξη, ενώ

η αύξηση του SRT μειώνει την έμφραξη των μεμβρανών (Ng et al., 2006; Zhang et al., 2006; Ahmed et al., 2007; Liang et al., 2007; Μαλαμής, 2009). Αυτό αποδίδεται κυρίως στις μειωμένες συγκεντρώσεις EPS που συνοδεύουν τα υψηλά SRT (Malamis & Andreadakis, 2009; Liang et al., 2007; Ng et al., 2006). Τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών μπορεί να έχουν σημαντική επίδραση στην έμφραξη των μεμβρανών κυρίως κατά τα αρχικά στάδια λειτουργίας του MBR όπου δεν υπάρχουν σημαντικές επικαθίσεις σωματιδίων στην επιφάνεια και το εσωτερικό των μεμβρανών και στις διεργασίες UF και MF κατά τις οποίες η διήθηση είναι μικρής διάρκειας.



Σχήμα 2.3: Παράμετροι που επηρεάζουν την έμφραξη των μεμβρανών

Η έμφραξη διακρίνεται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το βαθμό απομάκρυνσης των επικαθίσεων: (i) έμφραξη η οποία απομακρύνεται κατά τη λειτουργία του συστήματος (removable) και μπορεί εύκολα να αφαιρεθεί με φυσικές μεθόδους καθαρισμού, όπως με έκπλυση και/ή ο αερισμός των μεμβρανών. Η έμφραξη που οφείλεται στο σχηματισμό στρώματος στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης αποτελεί

συνήθως αναστρέψιμη έμφραξη και αρκετές φορές συνιστά το κυρίαρχο μέρος της συνολικής έμφραξης, (ii) έμφραξη η οποία δεν απομακρύνεται κατά τη λειτουργία του συστήματος και απαιτείται χημικός καθαρισμός για την απομάκρυνση των επικαθίσεων. Η έμφραξη αυτή μπορεί να αποδοθεί κυρίως στο μηχανισμό της στένωσης των πόρων καθώς και σε μόνιμες επικαθίσεις σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης και (iii) μόνιμη ή μη αναστρέψιμη έμφραξη (irreversible) η οποία δεν απομακρύνεται με κανένα μέσο καθαρισμού, συμπεριλαμβανομένου του χημικού καθαρισμού. Η στένωση των πόρων αποτελεί συνήθως το βασικό είδος μόνιμης έμφραξης (Μαλαμής, 2009; Meng et al., 2009). Ανάλογα με το είδος των επικαθίσεων η έμφραξη διακρίνεται σε βιολογική, οργανική και ανόργανη (Le-Chech et al., 2006). Η οργανική έμφραξη προκαλείται από την προσρόφηση οργανικών πολυμερών (κυρίως πρωτεϊνών και υδατανθράκων) στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης (Metzger et al., 2007). Η βιολογική έμφραξη οφείλεται στην προσκόλληση, την ανάπτυξη και το μεταβολισμό μικροοργανισμών ή βιοκροκίδων στην επιφάνεια της μεμβράνης (Pang et al., 2005; Wang et al., 2005) με την επακόλουθη προσκόλληση και έκκριση εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών και τη δημιουργία στρώματος στερεών (Jinsong et al., 2006; Liao et al., 2004; Visvanathan et al., 2000). Η ανόργανη έμφραξη προκαλείται λόγω κατακρήμνισης ανόργανων ουσιών που δημιουργούν επικαθίσεις στη μεμβράνη ή λόγω προσρόφησης ανόργανων ουσιών σε βιοκροκίδες της ιλύος που έχουν δεσμευτεί στη μεμβράνη. Η συνεισφορά της ανόργανης έμφραξης αναμένεται να είναι μεγαλύτερη στα συστήματα μεμβρανών που επεξεργάζονται υγρά απόβλητα επιβαρυμένα με σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Η δέσμευση των μετάλλων με τις αρνητικά φορτισμένες δραστικές ομάδες (π.χ. καρβοξυλικές, ανθρακικές, θειικές, φωσφορικές, υδροξυλικές) των βιοκροκίδων που έχουν παγιδευτεί στην επιφάνεια και το εσωτερικό των μεμβρανών επιτυγχάνει την απόθεση των σωματιδίων και συνεπώς την έμφραξη των μεμβρανών (Meng et al., 2009; Costa et al., 2006).

Σε αντίθεση με τα αστικά υγρά απόβλητα όπου η φύση των υγρών αποβλήτων δεν παρουσιάζει πολύ μεγάλες μεταβολές, η ετερογενής σύσταση των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων μπορεί να επιδράσει σημαντικά στην έμφραξη των μεμβρανών. Για παράδειγμα, έχει βρεθεί ότι ο σίδηρος αυξάνει την έμφραξη των μεμβρανών, καθώς οργανικά σύμπλοκα του μετάλλου όπως επίσης και υδροξείδια του σιδήρου επικάθονται στην επιφάνεια των μεμβρανών (Lyko et al., 2007). Σημαντικό άλλωστε πρόβλημα ανόργανης έμφραξης είναι αυτό των επικαθίσεων ανθρακικών αλάτων του ασβεστίου και του μαγνησίου (You et al., 2006; Ognier et al., 2002). Αντίστοιχα, βιομηχανικά υγρά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων όπως είναι ο μόλυβδος, ο ψευδάργυρος, το νικέλιο και το χρώμιο μπορούν να αυξήσουν τις επικαθίσεις στις μεμβράνες και επομένως να επιταχύνουν το φαινόμενο της έμφραξης (Danis & Aydiner, 2009). Η προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων συμβάλλει στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών. Επίσης, η προσθήκη κατάλληλων προσροφητικών υλικών στα υγρά απόβλητα ή στην ενεργό ιλύ του συστήματος επιτυγχάνει μείωση της έμφραξης των ουσιών μέσω της δέσμευσης ανόργανων (π.χ. μέταλλα), οργανικών και κολλοειδών ουσιών που σε διαφορετική περίπτωση θα επικάθονταν στη μεμβράνη (Malamis et al., 2010).

2.5.5 Απομάκρυνση μετάλλων από συστήματα MBR

Η υιοθέτηση των MBR για την βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων καθιστά αναγκαία την αξιολόγηση της απόδοσής τους αναφορικά με την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Η συμπεριφορά των μετάλλων κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων από τα συστήματα MBR αποτελεί αντικείμενο διερεύνησης αρκετών ερευνητικών εργασιών (Bolzonella et al., 2010; Crane et al., 2010; Santos et al., 2010; Santos & Judd; 2010). Οι μεμβράνες του συστήματος MBR απορρίπτουν τις σωματιδιακές ουσίες μεγέθους μικρότερου των 0.1 μm και επομένως τα μέταλλα που βρίσκονται σε τέτοιες μορφές. Επομένως, τα μέταλλα που δεσμεύονται στις βιοκροκίδες της ιλύος κατακρατούνται από τις μεμβράνες του συστήματος. Στον Πίνακα 2.3 συνοψίζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από αστικά υγρά απόβλητα σε συστήματα MBR. Σε αρκετές περιπτώσεις, η απόδοση του συστήματος είναι ικανοποιητική για την απομάκρυνση των περισσότερων μετάλλων, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα μέταλλα βρίσκονται κυρίως σε αδιάλυτη μορφή στο ανάμικτο υγρό.

Πίνακας 2.3: Συγκέντρωση ($\mu\text{g l}^{-1}$) μετάλλων στα υγρά απόβλητα και ποσοστιαία απομάκρυνση από συστήματα MBR

	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn	Συνθήκες	Αναφορά
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	0.5 >50	18.5 74.6	53.9 95.9	9.6 74	8.65 79.2	461 >90.2	MLSS: 4.0-5.6 g l ⁻¹ SRT: 55-67 d	Fatone et al., 2005
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	0.3 >27	18.8 75	43.4 95	9.6 74	9.71 86	427.3 94	MLSS: 4.8-9 g l ⁻¹ SRT: 40-60 d	Fatone et al., 2006
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	1.8 >90	38.0 >95	56.0 85	61.7 58	27.8 40	- -	MLSS: 4 g l ⁻¹ SRT: 11 d	Fatone et al., 2008b
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	1.8 >90	38.0 >95	56.0 89	61.7 63	27.8 46	- -	MLSS: 9 g l ⁻¹ SRT: 200 d	
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	1.8 >90	38.0 >95	56.0 72	61.7 50	27.8 66	- -	MLSS: 18 g l ⁻¹ SRT: >1000 d	
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	1.8 >90	38.0 >95	56.0 90	61.7 70	27.8 64	- -	MLSS: 16 g l ⁻¹ SRT: >1000 d	
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	1.0 >50	- -	53.0 90	50.0 88	74 50	274 51	SRT: 190 d HRT: 14 h	Cecchi et al., 2003
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	1.0 >50	- -	53.0 79	50.0 >98	74 89	274 94	SRT: >300d HRT: 14 h	
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	0.5 >50	18.5 75	53.9 96	9.6 74	8.7 79	461 >90	SRT: 55-67d HRT: 8 h	Fatone et al., 2005
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	- >99	- -	- 89	- 65	- 45	- 54	SRT: 190d HRT: 14 h	Innocenti et al., 2002
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	- >99	- -	- 72	- 50	- 65	- 80	SRT: >200 d HRT: 14 h	
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	- -	- 56	- 75	>68 -	- 32	- 59	SRT: 10 d -	Conklin et al., 2007
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	- -	- -	- -	- -	- -	- -	SRT: 20 d -	
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	- -	- 85	- 89	- -	- -	- 66	SRT: 30 d -	
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	- -	56.6 72	9.8 90	8.6 74	16.6 72	1233 83		Carletti et al., 2008
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	- 80	- -	- -	- 90	- 95	- -	MLSS: 18.4 g l ⁻¹ HRT: 7.9 h	Cattaneo et al., 2008
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	- -	<1-746.0 89	<1-1345.0 49	<1-16.0 100	<1-33.7 -	- -	MLSS: 5.0 g l ⁻¹	Dialynas & Diamadopoulos, 2009
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	0.9 >99	18 >99	79 94	51 88	71 48	306 77	MLSS: 9.2 g l ⁻¹ SRT: ~200 d	
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση	0.9 >99	18 >99	79 49	51 16	71 65	306 77	MLSS: 16.6 g l ⁻¹ SRT: >600 d	Bolzonella et al., 2010
Συγκέντρωση (%) Απομάκρυνση			10-40 48			100-400 8	MLSS: 9.72 g l ⁻¹ SRT: >40 d	Crane et al., 2010

Η γενική τάση που φαίνεται να επικρατεί στη σειρά απομάκρυνσης των μετάλλων από τα συστήματα MBR σύμφωνα με τα δεδομένα του Πίνακα 2.3 είναι: Ni<Pb<Cd<Zn<Cr<Cu. Ωστόσο, η σειρά αυτή είναι ενδεικτική και σε αρκετές μελέτες μπορεί να παρατηρηθούν διαφοροποιήσεις που οφείλονται σε διαφορές στις λειτουργικές συνθήκες των συστημάτων, στις ιδιότητες της ενεργού ιλύος και στη σύσταση των υγρών αποβλήτων.

Οι Fatone et al. (2008b) βρήκαν ότι η απομάκρυνση του χαλκού και του χρωμίου από ένα σύστημα MBR είναι αποτελεσματική, ενώ το νικέλιο απομακρύνεται σε μικρότερο βαθμό. Η απομάκρυνση του Fe και του Mn από αστικά υγρά απόβλητα με εφαρμογή συστήματος MBR βρέθηκε να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, καθώς ανέρχεται στο 99 και 92.3%, αντίστοιχα. Οι Dialynas & Diamadopoulos (2009) διαπίστωσαν ότι ο Pb και το Ni απομακρύνονται πλήρως από ένα MBR σύστημα, δείχνοντας ότι τα συγκεκριμένα μέταλλα βρίσκονται σε σωματιδιακή μορφή, ενώ το Cr και ο Cu απομακρύνονται σε ποσοστό 89 και 49% αντίστοιχα. Ωστόσο, σε όλες τις παραπάνω μελέτες οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στην είσοδο των συστημάτων MBR είναι πολύ χαμηλές (< 1.5 mg l⁻¹), καθώς πρόκειται για αστικά υγρά απόβλητα. Οι Bolzonella et al. (2010) κατηγοριοποίησαν τα μέταλλα σε τρεις ομάδες ανάλογα με την τάση τους να απομακρύνονται από τα αστικά υγρά απόβλητα με εφαρμογή του συστήματος MBR ή του συμβατικού συστήματος EI: μέταλλα που απομακρύνονται εύκολα και χαρακτηρίζονται από ποσοστιαία

απομάκρυνση >75% (Al, Ag, Ba, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Sn, V), μέταλλα που απομακρύνονται μερικώς με ποσοστιαίες απομακρύνσεις που κυμαίνονται από 40 – 60% (Co, Mn, Ni, Pb, Zn) και μέταλλα που απομακρύνονται δύσκολα, και εμφανίζουν απομακρύνσεις <25% As, B, and Se (Innocenti et al., 2002). Οι Cecchi et al. (2003) απομάκρυναν Cd, Cu, Pb, Ni και Zn σε ποσοστά >50%, 90%, 88%, 50% και 51% αντίστοιχα και παρατήρησαν ότι η αύξηση του SRT βελτιώνει την απομάκρυνση του Pb, του Ni και του Zn, ενώ επιδρά αρνητικά στην απομάκρυνση του Cu από ένα σύστημα MBR. Η μελέτη των Yang et al. (2009) δείχνει την αποτελεσματικότητα του MBR για την απομάκρυνση Fe και Mn από αστικά υγρά απόβλητα επιτυγχάνοντας ποσοστιαίες απομακρύνσεις 99% και 92.3% αντίστοιχα.

Οι παραπάνω ερευνητικές εργασίες εστιάζονται στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από αστικά υγρά απόβλητα που περιέχουν μικρές συγκεντρώσεις μετάλλων. Αντίθετα, η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα με τη χρήση συστημάτων MBR δεν έχει μελετηθεί επαρκώς.

2.5.6 Παράγοντες που επιδρούν στην απομάκρυνση μετάλλων σε συνεχή συστήματα

Οι παράγοντες που επιδρούν στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων συστήματα στα βιολογικής επεξεργασίας είναι οι ακόλουθες (Santos et al., 2010; Lester, 1987): (i) λειτουργικές παράμετροι, όπως είναι το SRT, η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου, η συγκέντρωση των MLSS, ο δείκτης καθιζημασιότητας της ιλύος, η απομάκρυνση των στερεών (Santos & Judd, 2010; Rossin et al., 1982; Sterritt & Lester, 1981). Οι δύο τελευταίες παράμετροι είναι σημαντικές κυρίως στο συμβατικό σύστημα EI, (ii) φυσικοχημικές παράμετροι, όπως είναι το είδος, η μορφή και η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, η διαλυτότητα του μετάλλου, η θερμοκρασία της ιλύος, το pH, η συγκέντρωση και το μέγεθος των υποκαταστατών, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στο σύστημα και η συγκέντρωση αυτών (Santos & Judd, 2010; Comte et al., 2008; Kemperton et al., 1987a; 1987b; Stephenson & Lester; 1987), (iii) βιοχημικές παράμετροι, με σημαντικότερες τη σύσταση και τη συγκέντρωση των EPS (Santos & Judd, 2010; Pagnanelli et al., 2009; Comte et al., 2008). Άλλες βιολογικοί παράμετροι περιλαμβάνουν τη συγκέντρωση υποκαταστατών που παράγονται από την ενεργό ιλύ και προϊόντα από τη λύση του κυττάρου. Οι παραπάνω παράγοντες καθορίζουν την κατανομή των μετάλλων μεταξύ της υγρής και της στερεάς φάσης (Nelson et al., 1981).

Σε σχετικά υψηλά SRT και συνεπώς υψηλές συγκεντρώσεις MLSS αυξάνεται ο αριθμός των βιοκροκίδων με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση και ο εγκλωβισμός ορισμένων μετάλλων. Επιπρόσθετα, η αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων ευνοείται, καθότι μειώνεται η συγκέντρωση ορισμένων διαλυτών υποκαταστατών (chelators) στο ανάμικτο υγρό μέσω βιοαποδόμησης με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διαθεσιμότητα των διαλυτών μετάλλων για προσρόφηση στην ενεργό ιλύ (Santos et al., 2010). Ωστόσο, σε πολύ υψηλά SRT η ποσότητα ιλύος που αφαιρείται από το σύστημα είναι μικρή με αποτέλεσμα πιθανό κορεσμό-συσσωμάτωση των θέσεων προσρόφησης και περιορισμό της απομάκρυνσης των μετάλλων. Αντίθετα, σε χαμηλά SRT και χαμηλή συγκέντρωση MLSS, ο μεγαλύτερος ρυθμός αφαίρεσης της ιλύος οδηγεί σε γρήγορη κυτταρική διαίρεση – αύξηση των βακτηρίων, δημιουργώντας νέες ενεργές θέσεις προσρόφησης των μετάλλων (Crane et al. 2010). Επιπλέον, σε πολύ υψηλά SRT η αποκόλληση των προϊόντων του μεταβολισμού των βακτηρίων και των EPS λόγω φαινομένων αποκροκίδωσης έχει ως αποτέλεσμα τη διατήρηση των μετάλλων στο υγρό μειώνοντας την απομάκρυνσή τους (Santos et al., 2010). Επίσης σε πολύ υψηλά SRT η μειωμένη απομάκρυνση μετάλλων μπορεί να αποδοθεί στην παραγωγή οργανικών ουσιών (chelates) που δρουν ως υποκαταστάτες, δεσμεύουν τα μέταλλα και αυξάνουν τη διαλυτότητά τους, με αποτέλεσμα να τα κατακρατούν στο υγρό και να εμποδίζουν την απομάκρυνσή τους.

Η παρουσία προϊόντων μεταβολισμού της ενεργού ιλύος σε υψηλά SRT έχει παρατηρηθεί από τους Saunders & Dick (1981) και Baskir & Hansford (1980) και τα αποτελέσματα της έρευνας των Sterritt & Lester (1981) και Rossin et al. (1982) έδειξαν ότι οι ουσίες αυτές συμβάλλουν στην διατήρηση της διαλυτότητας των μετάλλων. Οι Liao et al. (2001) παρατήρησαν αλλαγές στην επιφάνεια των βιοκροκίδων σε αυξημένα SRT, καθώς αυτές γίνονται περισσότερο υδρόφοβες και αρνητικά φορτισμένες με αποτέλεσμα να επηρεάζεται η απομάκρυνση των μετάλλων. Οι Kemperton et al. (1983) διερεύνησαν την επίδραση του SRT στη διαλυτότητα των μετάλλων, καθώς και το πώς η τελευταία επηρεάζει την απομάκρυνση και τη

συσσώρευση των μετάλλων στην ενεργό ιλύ συμβατικού συστήματος ΕΙ. Η αύξηση του SRT (από 3 σε 18 d) και της συγκέντρωσης MLSS του συστήματος οδηγεί σε σταδιακή μείωση της διαλυτότητας των μετάλλων στο ανάμικτο υγρό και σε μεγαλύτερη συσσώρευση ή δέσμευση αυτών από την ενεργό ιλύ. Οι Lawson et al. (1983) διαπιστώνουν την υψηλή συγγένεια του Cd, Cu, Co, Mn, Ni, και Ti με τα MLSS, η οποία είναι μεγαλύτερη για το Cu και το Cd. Οι ερευνητές αναφέρουν ότι η δέσμευση των μετάλλων στα MLSS εκφρασμένη ανά μονάδα μάζας στερεών μειώνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση των MLSS, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ενεργός ιλύς έχει περιορισμένη ικανότητα προσρόφησης μετάλλων. Παρόμοια είναι τα αποτελέσματα της έρευνας των Brown & Lester (1982) και Cheng et al. (1975). Οι Innocenti et al. (2002) βρήκαν ότι η απομάκρυνση του Al, Ag, Ba, Cd, Co, Fe, Hg, Mn, Ni, V και του Zn από σύστημα MBR αυξάνεται με την αύξηση του SRT από 10 σε >200 d, ενώ η αύξηση του SRT επιδρά κατασταλτικά στην απομάκρυνση του As, B, Cu, και του Pb. Η απομάκρυνση του Al και του Fe από σύστημα MBR αυξάνεται κατά 8 – 11% και κατά 10% αντίστοιχα, καθώς το SRT αυξάνεται από 190 σε >300 d (Carletti et al.; 2008; Fatone et al., 2006; Fatone et al., 2005; Innocenti et al., 2002). Η αύξηση του SRT από τις 10 στις 30 d οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης του Cr από 56 σε 81% (Conklin et al., 2007), ενώ με την αύξηση του SRT από 11 σε >1000 d παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης του Ni από 40 σε 89% και του Pb από 50 σε >98% (Fatone et al., 2005). Η απόδοση του MBR για την απομάκρυνση του Zn αυξάνεται από 51 σε 94% με την αύξηση του SRT από 10 σε >300 d (Innocenti et al., 2002). Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα διάφορων ερευνητικών δουλειών, συμπεραίνεται ότι η απομάκρυνση των μετάλλων από συστήματα MBR αυξάνεται κατά 12 – 66% με την αύξηση του SRT ή/και των MLSS. Ωστόσο, σε ορισμένες μελέτες παρατηρείται μια οριακή συγκέντρωση MLSS πέραν της οποίας δεν παρατηρείται αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Οι Fatone et al. (2008b) διαπίστωσαν ότι η λειτουργία του συστήματος σε πολύ υψηλά SRT (>1000 d) δεν βελτιώνει την απόδοση του MBR ως προς την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων κατά τη συνεπεξεργασία αστικών/βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, ενώ ταυτόχρονα αυξάνονται οι ενεργειακές απαιτήσεις για τον αερισμό της βιομάζας και απαιτείται αερόβια σταθεροποίηση της ιλύος (Germain et al., 2007; Judd 2006). Σε παρόμοια συμπεράσματα καταλήγουν οι Bolzonella et al. (2010), καθώς δεν διαπίστωσαν σημαντικές διαφορές στην απομάκρυνση των μετάλλων όταν τα MLSS αυξάνονται από τα 9.2 στα 16.6 g l⁻¹. Ο χρόνος παραμονής στερεών φαίνεται να μην επηρεάζει ιδιαίτερα την απομάκρυνση των μετάλλων που βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις ή που προσροφώνται εύκολα στην ενεργό ιλύ. Για παράδειγμα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα αρκετών μελετών, το Cd εμφανίζει υψηλή συγγένεια για την ενεργό ιλύ ή για τους υποκαταστάτες που βρίσκονται δεσμευμένοι σε αυτή με αποτέλεσμα να απομακρύνεται σχεδόν πλήρως. Συνεπακόλουθα, η αύξηση του SRT έχει μικρή επίδραση στην αύξηση της απομάκρυνσης (Fatone et al., 2008b). Τα αποτελέσματα της επίδρασης του SRT (ή των MLSS) είναι αντιφατικά για την απομάκρυνση ορισμένων μετάλλων. Η απομάκρυνση του Cu συνήθως αυξάνεται με την αύξηση του SRT (Fatone et al., 2008b; Conklin et al., 2007). Ωστόσο, η μείωση στην απομάκρυνση του Cu που παρατηρείται από ορισμένους ερευνητές με την αύξηση του SRT αποδίδεται σε ταυτόχρονη αύξηση του οργανικού φορτίου (Fatone et al., 2008b; Innocenti et al., 2002).

Ο χρόνος παραμονής στερεών δεν επηρεάζει μόνο τη συγκέντρωση των MLSS, αλλά επιδρά και σε άλλες κρίσιμες παραμέτρους του συστήματος, όπως είναι το COD και η συγκέντρωση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) της εξόδου με αυξημένα SRT να συνοδεύονται από χαμηλότερες συγκεντρώσεις COD και TSS στην έξοδο (Metcalf & Eddy, 2004). Η αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του σωματιδιακού φορτίου ευνοεί ταυτόχρονα την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το σύστημα (Ziolko et al., 2011). Η συγκέντρωση και η σύσταση των EPS αποτελεί βασική βιολογική παράμετρο στην απομάκρυνση των μετάλλων, καθότι καθορίζει σε μεγάλο βαθμό τον αριθμό και το είδος των διαθέσιμων θέσεων διασύνδεσης, όπως περιγράφεται στην Ενότητα 2.4. Στις περισσότερες ερευνητικές εργασίες, η αύξηση του SRT φαίνεται να συντελεί σε μείωση της συγκέντρωσης των EPS (εκφρασμένη ως mg ουσίας/gVSS), καθώς η μικρότερη διαθεσιμότητα της οργανικής τροφής έχει ως αποτέλεσμα να καταναλώνεται μέρος των διαθέσιμων EPS (Μαλαμής, 2009; Zhang et al., 2006). Ωστόσο, όταν η αύξηση του SRT συνοδεύεται και από αύξηση των MLSS, η συνολική συγκέντρωση των EPS εκφρασμένη σε mg l⁻¹ μπορεί να αυξάνεται λόγω της παρουσίας περισσότερων βιοκροκίδων στο δεδομένο βιολογικό αντιδραστήρα. Αυξημένες συγκεντρώσεις των EPS ευνοούν την απομάκρυνση των μετάλλων, καθώς προσφέρονται περισσότερες θέσεις διασύνδεσης. Οι Rossin et al. (1982) καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι οι αυξημένες απομακρύνσεις μετάλλων στα υψηλότερα SRT οφείλεται στην αύξηση των MLSS, καθώς και στην αλλαγή της σύνθεσης των

EPS και των μορφών στις οποίες βρίσκονται τα μέταλλα. Η μεταβολή του SRT επηρεάζει την κατανομή των EPS στη διαλυτή και την αδιάλυτη φάση που αποτελεί σημαντικό παράγοντα για την απομάκρυνση των μετάλλων, με τους μεγαλύτερους SRT να συνδέονται με την παρουσία λιγότερων διαλυτών EPS καθώς ευνοείται η βιοαποδόμηση αυτών (Μαλαμής, 2009). Επιπλέον, το SRT επηρεάζει την ποσότητα των βακτηρίων στο ανάμικτο υγρό που συνήθως παρουσιάζεται αυξημένη σε μεγαλύτερα SRT (Metcalf & Eddy, 2003). Οι αλλαγές στην ποικιλία των βακτηρίων που παρατηρούνται με τη μεταβολή του SRT συνοδεύονται από αλλαγές στη σύνθεση της επιφάνειας των βακτηριακών κυττάρων και από εκκρίσεις των EPS λόγω φαινομένων αποκροκίδωσης. Αλλαγές επίσης μπορεί να παρατηρηθούν στα προϊόντα μεταβολισμού του κυττάρου που απελευθερώνονται στο διάλυμα.

Η απομάκρυνση των μετάλλων επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την κατανομή του μεγέθους των αιωρούμενων στερεών. Οι Chen et al. (1974) βρήκαν ότι το 50% του χαλκού, του ψευδαργύρου, του καδμίου, του χρωμίου και του υδραργύρου προσροφάται σε βιοκροκίδες μεγέθους μεγαλύτερου των 8 μm. Αντίθετα, το 50% του νικελίου, του μολύβδου και του μαγγανίου προσροφάται σε βιοκροκίδες μεγέθους μικρότερου των 8 μm, οι οποίες δεν παρουσιάζουν καλά χαρακτηριστικά καθιζησιμότητας και συνήθως διαφεύγουν από την υπερχειλίση των δεξαμενών καθίζησης στην τελική εκροή του συμβατικού συστήματος ΕΙ. Αντίθετα, το σύστημα MBR κατακρατά τις βιοκροκίδες μικρότερου μεγέθους με αποτέλεσμα να απομακρύνει αποτελεσματικότερα τα μέταλλα που βρίσκονται προσροφημένα σε αυτές.

Η παρουσία διαλυτών ανόργανων ή οργανικών υποκαταστατών στο ανάμικτο υγρό και ο σχηματισμός συμπλόκων με τα βαρέα μέταλλα επηρεάζει την απομάκρυνσή τους, μειώνει το κλάσμα των μετάλλων που είναι διαθέσιμο για να απομακρυνθεί από τις βιοκροκίδες της ιλύος. Ο ρόλος των διαλυτών υποκαταστατών στην απομάκρυνση των μετάλλων στο συμβατικό σύστημα ΕΙ αποτυπώνεται από τους Lawson et al. (1984). Οι Cantwell et al. (1982) αναφέρουν ότι στα έξι από τα επτά δείγματα ιλύος το Νί βρίσκεται σε ιοντική μορφή σε ποσοστό μικρότερο του 1%, ενώ το μεγαλύτερο μέρος είναι δεσμευμένο σε διαλυτά οργανικά. Το γεγονός αυτό παρατηρείται και για άλλα μέταλλα (Sterrit & Lester, 1985), γεγονός που υποδηλώνει ότι σημαντικό μέρος των διαλυτών μετάλλων σχηματίζει σύμπλοκα με διαλυτούς οργανικούς υποκαταστάτες. Ο βαθμός στον οποίο λαμβάνει χώρα το παραπάνω εξαρτάται από την ικανότητα συμπλοκοποίησης των διαλυτών ουσιών που περιέχονται στην ιλύ με τα βαρέα μέταλλα (Stephenson & Lester, 1987). Οι υποκαταστάτες αυτοί μπορεί να είναι ανόργανα ή οργανικά μόρια (Stumm & Morgan, 1970) ή ανθρωπογενείς ενώσεις (Cheng et al., 1975). Το EDTA (Perry et al., 1984) και το NTA (Stoveland et al., 1979) αποτελούν παραδείγματα συνθετικών οργανικών μορίων. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Cantwell et al. (1982) και Laxen & Harrison (1981) η ενεργός ιλύς μπορεί να συμπλοκοποιήσει περισσότερα μέταλλα από αυτά που αρχικά περιέχονται στο ανάμικτο υγρό, ενώ πολύ μικρό μέρος των μετάλλων παραμένει σε ιοντική μορφή. Τα μέταλλα που δεσμεύονται σε διαλυτά οργανικά σύμπλοκα μπορούν να απομακρυνθούν από το σύστημα μόνο εάν προσροφηθούν ή παγιδευτούν στην ενεργό ιλύ. Ο Cu εμφανίζει μεγαλύτερη τάση διασύνδεσης με τα EPS της ενεργού ιλύος σχηματίζοντας σταθερότερα σύμπλοκα συγκριτικά με αυτά που σχηματίζει το Cd και το Ni (Rudd et al., 1983). Επομένως, ο Cu μπορεί να διαχωριστεί από τα διαλυτά σύμπλοκα και να απομακρυνθεί από την ενεργό ιλύ μέσω προσρόφησης - συμπλοκοποίησης με τα EPS. Αντίθετα, το Ni παρουσιάζει παρόμοια τάση δέσμευσης στα διαλυτά σύμπλοκα (συγγένεια με τη διαλυτή φάση) με το Cu (Cheng et al., 1975), αλλά ταυτόχρονα μικρότερη συγγένεια με την ενεργό ιλύ με αποτέλεσμα να απομακρύνεται σε μικρότερο βαθμό. Ο βαθμός συμπλοκοποίησης των μετάλλων με τις διαλυτές οργανικές ουσίες της ιλύος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH της ιλύος. Η παρουσία υψηλής συγκέντρωσης διαλυτού οργανικού φορτίου (DOM) στην ενεργό ιλύ σε αλκαλικό περιβάλλον βρέθηκε να μειώνει σημαντικά την προσρόφηση του Cu, του Ni και του Co στην ιλύ λόγω του σχηματισμού σταθερών συμπλόκων μεταξύ των μεταλλικών ουσιών και των μεταλλικών ιόντων (Wang et al., 2003). Αντίθετα, σε pH < 8 η επίδραση των διαλυτών οργανικών ουσιών στην ιλύ δεν ήταν ιδιαίτερα σημαντική. Τα μέταλλα που εμφανίζουν μεγάλη τάση διασύνδεσης με διαλυτά μακρομόρια μπορεί σε ένα βαθμό να απομακρύνονται αποτελεσματικότερα από το σύστημα MBR συγκριτικά με το συμβατικό σύστημα ΕΙ (Fatone et al., 2007; Comte et al., 2006). Για παράδειγμα, το Cd και ο Hg που χαρακτηρίζονται από υψηλή συγγένεια με τη βιομάζα ή με υποκατάστατες που είναι δεσμευμένοι στην ενεργό ιλύ απομακρύνονται αποτελεσματικά τόσο από το συμβατικό σύστημα ΕΙ, όσο και από το σύστημα

MBR. Ωστόσο, τα συστήματα μεμβρανών μπορεί να συμβάλλουν σε αποτελεσματικότερη κατακράτηση του Cr, του Cu και του Ni που δεσμεύονται σε κάποιο βαθμό σε μακρομοριακούς διαλυτούς υποκαταστάτες.

Το pH επηρεάζει την προσρόφηση των μετάλλων στις οργανικές και ανόργανες επιφάνειες των βιοκροκίδων με τη δημιουργία μεταλλικών συμπλόκων με τις ρίζες OH⁻, και με την αλλαγή στο επίπεδο πρωτονίων των άλλων οργανικών υποκαταστατών και των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων των βακτηρίων που είναι πιθανές θέσεις προσρόφησης των μετάλλων (Aksu et al., 2002). Σε τιμές pH μεγαλύτερες του ισοηλεκτρικού σημείου οι επιφάνειες των κυττάρων είναι αρνητικά φορτισμένες και η ιοντική κατάσταση των υποκαταστατών όπως είναι οι καρβοξυλικές, οι φωσφορικές, οι θειικές, οι υδροξυλικές και αμινικές ομάδες ευνοεί την αντίδραση με τα μεταλλικά κατιόντα. Η αύξηση του pH οδηγεί σε αποπρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων του κυττάρου με αποτέλεσμα την αύξηση της προσρόφησης. Σε χαμηλότερα pH, οι επιφάνειες των κυττάρων φορτίζονται θετικά με αποτέλεσμα να αναχαιτίζεται η δέσμευση των θετικά φορτισμένων ιόντων. Σε pH 6 – 8 οι λειτουργικές ομάδες της ενεργού υλός είναι αρνητικά φορτισμένες και τα μέταλλα έχουν υποστεί υδρόλυση με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφησή τους στις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες (Arıcan et al., 2002). Η ιοντοεναλλαγή άλλωστε που αποτελεί έναν από τους μηχανισμούς προσρόφησης γίνεται πιο αποτελεσματική όταν λιγότερα πρωτόνια ανταγωνίζονται με τα μεταλλικά κατιόντα για τις αρνητικά φορτισμένες θέσεις δέσμευσης. Η σημαντική επίδραση του pH στην ικανότητα δέσμευσης των EPS της υλός αποτυπώνεται από τα αποτελέσματα της μελέτης των Comte et al. (2008). Σε pH 4, η ικανότητα δέσμευσης των EPS για το Cu, το Pb και το Cd είναι ιδιαίτερα μικρή, καθώς προσφέρονται λίγες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Αντίθετα, η εικόνα αλλάζει σε pH 6 – 8, καθώς παρατηρείται αυξημένη προσρόφηση των μετάλλων, λόγω της αύξησης των αρνητικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων των EPS. Ο βαθμός επίδρασης του pH στην προσρόφηση των μετάλλων εξαρτάται από τη σύσταση των EPS και από το είδος του μετάλλου. Επιπρόσθετα, η μεταβολή του pH μπορεί να επηρεάσει την σειρά εκλεκτικότητας της υλός για τα διαφορετικά μέταλλα που περιέχονται στο ανάμικτο υγρό (Comte et al., 2008).

Το pH των αστικών υγρών αποβλήτων και κατ' επέκταση του ανάμικτου υγρού δεν παρουσιάζει πολύ μεγάλες αυξομειώσεις, καθώς αυτό συνήθως κυμαίνεται μεταξύ 6.7-8.5 (Santos et al., 2010). Ωστόσο, οι διακυμάνσεις αυτές μπορεί να έχουν αντίκτυπο στη διαλυτότητα συγκεκριμένων μετάλλων και επομένως να αυξήσουν ή να μειώσουν την κατακράτηση των μετάλλων από το σύστημα. Αυτό εξαρτάται κυρίως από το είδος του μετάλλου και τις αλληλεπιδράσεις του με την παραγόμενη βιομάζα. Για παράδειγμα, η προσομοίωση της κατανομής των μορφών μετάλλων (προσροφημένα / κατακρημνίσματα) στην ενεργό υλύ (pH=7.5) βάσει σταθερών συμπλοκοποίησης που διεξάγεται από τους Pagnanelli et al. (2009) αποκαλύπτει ότι ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης του Cd είναι η προσρόφηση, ενώ ο Pb απομακρύνεται κυρίως λόγω κατακρήμνισης, καθώς η διαλυτότητα των υδροξειδίων του μετάλλου στο συγκεκριμένο pH είναι χαμηλή. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Comte et al. (2008) συμπεραίνεται ότι ακόμα και μικρές μεταβολές του pH μπορεί να επηρεάσουν την κατακρήμνιση των μετάλλων στην επιφάνεια των σωματιδίων της υλός. Το pH του ανάμικτου υγρού επηρεάζει τη διαλυτότητα των μετάλλων και τους υποκαταστάτες που είναι υπεύθυνοι για τη δέσμευση των μεταλλικών ιόντων στο κυτταρικό τοίχωμα. Το pH των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων παρουσιάζει διακυμάνσεις ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους. Ωστόσο, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η βιολογική επεξεργασία τους απαιτείται ρύθμιση του pH στο εύρος τιμών που μπορεί να λειτουργήσει η ενεργός υλύς.

Η διαλυτότητα των μετάλλων και κάθε παράγοντας που μπορεί να την επηρεάσει επιδρούν σημαντικά στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα συστήματα που εφαρμόζουν ενεργό υλύ. Κάθε μέταλλο εμφανίζει διαφορετική συμπεριφορά με το Pb να βρίσκεται στην υλύ κυρίως σε σωματιδιακή μορφή (Pagnanelli et al., 2009; Karvelas et al., 2003). Το Ni εμφανίζεται συνήθως στη διαλυτή φάση, καθώς η μικρή συγγένεια του μετάλλου με τα αιωρούμενα στερεά και η δημιουργία συμπλόκων ενισχύουν την κινητικότητά του (Karvelas et al., 2003; Sorme & Lagerkvist, 2002). Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης των Karvelas et al. (2003) για την απομάκρυνση μετάλλων από το σύστημα της EI το Mn και ιδιαίτερα το Ni βρίσκονται κυρίως στη διαλυτή φάση, ενώ ο Cu, το Cr, το Cd, ο Zn και ιδιαίτερα ο Pb φαίνεται να συνδέονται κυρίως με τη σωματιδιακή φάση. Αντίστοιχα, οι Buzier et al. (2006) βρήκαν ότι ο Cu, ο Pb, το Cd και το Cr βρίσκονται κυρίως σε σωματιδιακή μορφή, ενώ το Ni και το Co παραμένουν διαλυτά με αποτέλεσμα να

εμφανίζουν χαμηλές απομακρύνσεις. Αρκετές ερευνητικές εργασίες έχουν δείξει ότι η συγκέντρωση των διαλυτών μορφών των μετάλλων αυξάνεται ή παραμένει σχετικά σταθερή σε σύγκριση με τη διαλυτή συγκέντρωση των μετάλλων των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων EI (Santos et al., 2010; Buzier et al. 2006; Karvelas et al., 2003). Σύμφωνα με τους Buzier et al. (2006) αυτό μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων με υποκαταστάτες που διατηρούν τα μέταλλα στην υγρή φάση και στην απελευθέρωση μετάλλων από τη σωματιδιακή στην υγρή φάση λόγω βιολογικών δραστηριοτήτων, όπως είναι η αυτοοξειδωση των μικροοργανισμών.

Στα συστήματα ενεργού ιλύος, η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων συνδέεται άμεσα με την ανάπτυξη και τη βιωσιμότητα των μικροοργανισμών της. Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων μπορεί να οδηγήσει σε αναχαίτιση της μικροβιακής δραστηριότητας της ιλύος και πλήρη καταστολή της κυτταρικής πρόσληψης με αποτέλεσμα την αστοχία της βιολογικής επεξεργασίας (Gikas, 2007; 2008). Ο βαθμός επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στην δραστηριότητα της ιλύος εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι το είδος και οι μορφές του μετάλλου, η παρουσία και η συγκέντρωση ανταγωνιστικών ιόντων, η σύσταση της ιλύος, η συγκέντρωση των MLSS, το SRT και το είδος των μικροοργανισμών. Επομένως, σε ένα συνεχές σύστημα κρίνεται απαραίτητος ο προσδιορισμός της ανθεκτικότητας των μικροοργανισμών στα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στα υγρά απόβλητα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης αυτών. Βάσει των αποτελεσμάτων του προσδιορισμού αυτού κρίνεται κατά πόσο απαιτείται κατάλληλη προεπεξεργασία πριν την είσοδο των υγρών αποβλήτων στη βιολογική επεξεργασία για τη μείωση της συγκέντρωσης αυτών σε επιτρεπτά επίπεδα. Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί ότι στα συστήματα που χρησιμοποιούν ανενεργή ιλύ (non-viable), η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα. Στην περίπτωση αυτή πραγματοποιείται παθητική δέσμευση μετάλλων μέσω βιορόφησης, η οποία δεν εξαρτάται από τη βιωσιμότητα των μικροοργανισμών, ενώ η ενδοκυτταρική συσσώρευση δεν συμμετέχει στο μηχανισμό απομάκρυνσης, καθώς απαιτεί ζωντανά κύτταρα.

Η οξειδωτική κατάσταση των μετάλλων επηρεάζει την απομάκρυνσή τους. Ο Lester (1987) αναφέρει ότι η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cr^{3+} από ένα συμβατικό σύστημα EI κυμαίνεται από 70 – 90%, ενώ το $Cr(IV)$ απομακρύνεται μόλις κατά ~20%. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα καταλήγουν οι Imai & Gloyna (1990), καθώς σε pH ιλύος 7 – 8 η απομάκρυνση του $Cr(IV)$ είναι μικρότερη του 25%, ενώ το Cr^{3+} απομακρύνεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90%. Σε μία άλλη μελέτη οι Stasinakis et al. (2003b) συγκρίνουν την απόδοση της EI για την απομάκρυνση του Cr^{3+} και του $Cr(IV)$. Σε pH 7, το 90% του Cr^{3+} προσροφάται στα στερεά, ενώ το υπόλοιπο κατακρημνίζεται. Αντίθετα, η απομάκρυνση του $Cr(IV)$ δεν ξεπερνά το 15%. Η μετατροπή του διαλυτού $Mn(II)$ σε αδιάλυτο $Mn(IV)$ κατά τη διάρκεια της βιολογικής επεξεργασίας συμβάλλει σε αποτελεσματική απομάκρυνση του Mn από το συμβατικό σύστημα EI (Karvelas et al., 2003). Η επίδραση άλλων παραμέτρων στην απομάκρυνση των μετάλλων από την ιλύ, όπως για παράδειγμα είναι το είδος του μετάλλου, η αρχική συγκέντρωση αυτού, η παρουσία και η συγκέντρωση ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων και άλλων ουσιών, αναλύεται στην Ενότητα 2.12.

2.6 Σύγκριση MBR και EI για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων

Το σύστημα MBR αναμένεται να έχει μεγαλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων συγκριτικά με το σύστημα EI, καθώς μπορεί να λειτουργεί σε υψηλότερους SRT και συνεπώς σε υψηλότερη συγκέντρωση MLSS που σημαίνει ότι περισσότερες θέσεις προσρόφησης είναι διαθέσιμες για τα μέταλλα. Το σύστημα MBR κατακρατά τις σωματιδιακές ουσίες και άλλες μακρομοριακές ουσίες μεγέθους μεγαλύτερου από το μοριακό σημείο αποκοπής των μεμβρανών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μέταλλα τα οποία έχουν προσροφηθεί σε βιοκροκίδες μικρότερου μεγέθους ή έχουν σχηματίσει σύμπλοκα με διαλυτά μακρομόρια να απομακρύνονται αποτελεσματικότερα από το σύστημα MBR συγκριτικά με το συμβατικό σύστημα EI. Ωστόσο, η λειτουργία του συστήματος MBR σε πολύ υψηλούς SRT μπορεί να οδηγήσει σε μικρότερες απομακρύνσεις μετάλλων από αυτές του συμβατικού συστήματος EI, που λειτουργεί σε χαμηλότερους SRT για τους λόγους που έχουν αναφερθεί στην Ενότητα 2.5.6.

Οι Santos & Judd (2010) συγκρίνουν την απόδοση του MBR με αυτή του συστήματος EI για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από αστικά υγρά απόβλητα. Τα συστήματα MBR επιτυγχάνουν σταθερά άλλα όχι σημαντικά μεγαλύτερες απομακρύνσεις από αυτές των συμβατικών συστημάτων EI (64 – 92% έναντι 51 – 87%). Τα ερευνητικά ευρήματα δείχνουν ότι η απομάκρυνση των μετάλλων οφείλεται κυρίως στη δέσμευσή τους στα στερεά με τα συστήματα MBR να εμφανίζουν αποτελεσματικότερη κατακράτησή τους σε σχέση με το σύστημα EI. Οι Bolzonella et al. (2010) βρήκαν ότι το σύστημα MBR βελτιώνει την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων κατά 10 – 15% συγκριτικά με το σύστημα EI, λόγω της αποτελεσματικότερης κατακράτησης των αιωρούμενων στερεών. Αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Cu και του Zn κατά 25% και 8% βρέθηκε με την εφαρμογή του συστήματος MBR από τους Santos et al. (2010). Ωστόσο, οι ερευνητές αναφέρουν ότι η παραγωγή υποκαταστατών από τα βακτήρια της ιλύος που αυξάνουν τη διαλυτότητα των μετάλλων θα έχει αρνητική επίδραση στην απομάκρυνση αυτών από σύστημα MBR που λειτουργεί σε υψηλά SRT σε μεγάλη κλίμακα. Οι Battistoni et al. (2007) βρήκαν ότι η εφαρμογή μεμβρανών UF ως τριτοβάθμιο σύστημα ή ως MBR βελτιώνει την απομάκρυνση των μετάλλων κατά 40-50% έναντι του συστήματος EI. Επιπλέον, το σύστημα MBR επιτυγχάνει υψηλότερες απομακρύνσεις μετάλλων από ότι το τριτοβάθμιο σύστημα μεμβρανών λόγω του σχηματισμού στρώματος στερεών στην επιφάνεια των μεμβρανών που τις καθιστά περισσότερο εκλεκτικές.

Οι Fatone et al. (2007, 2008b) συμπεραίνουν ότι τα μέταλλα που εμφανίζουν υψηλή συγγένεια με την επιφάνεια των κυττάρων απομακρύνονται εξίσου αποτελεσματικά από το σύστημα EI σύστημα. Τα συστήματα μεμβρανών μπορεί να επιτύχουν αποδοτικότερη κατακράτηση των μετάλλων που δεσμεύονται σε διαλυτά μακρομόρια. Οι ερευνητές αποδίδουν τη μεγαλύτερη απομάκρυνση του Ni, του Cu και του Cr από το σύστημα MBR έναντι του συμβατικού συστήματος στην αποτελεσματικότερη κατακράτηση ορισμένων διαλυτών συμπλόκων που έχουν δεσμεύσει τα συγκεκριμένα μέταλλα. Αντίθετα, το Cd και ο Ag που παρουσιάζουν μεγάλη τάση διασύνδεσης στην ιλύ και σε υποκαταστάτες που είναι δεσμευμένοι σε αυτή απομακρύνονται το ίδιο αποτελεσματικά από το MBR και το συμβατικό σύστημα EI. Οι Crane et al. (2010) αποδίδουν τη μικρότερη απόδοση του συστήματος MBR για την απομάκρυνση του Zn και του Cu συγκριτικά με αυτή του συστήματος EI στη λειτουργία του πρώτου συστήματος σε υψηλότερα SRT, που οδηγεί στην παραγωγή οργανικών υποκαταστατών που δεσμεύουν τα μέταλλα και παρεμποδίζουν την απομάκρυνσή τους.

2.7 Απομάκρυνση μετάλλων με την εφαρμογή συστημάτων μεμβρανών

2.7.1 Συστήματα μεμβρανών μικρο/υπερδιήθησης

Η χρήση των μεμβρανών έχει υιοθετηθεί σε πολλές εφαρμογές για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με σκοπό την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Η διήθηση διαμέσου μεμβρανών μπορεί να εφαρμοσθεί ως αυτοτελή διεργασία ή σε συνδυασμό με άλλες διεργασίες. Η μεμβράνη αποτελείται από ένα λεπτό φύλλο (πολυμερές, μεταλλικό ή κεραμικό υλικό) και αποτελεί ένα επιλεκτικό φράγμα που επιτρέπει τη διέλευση ορισμένων συστατικών του τροφοδοτούμενου ρεύματος, ενώ κατακρατά άλλα συστατικά του (Zeman & Zydney, 1996). Η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από (i) το μέγεθος των πόρων της μεμβράνης (μοριακό βάρος αποκοπής – MWCO) (ii) το υλικό κατασκευής και (iii) τη διάταξη. Το μέγεθος των πόρων των μεμβρανών προσδιορίζει το είδος της διεργασίας που λαμβάνει χώρα (μικροδιήθηση-MF, υπερδιήθηση-UF, νανοδιήθηση-NF, αντίστροφη όσμωση-RO) καθότι σε μεγάλο βαθμό καθορίζει ποιες ουσίες διαπερνούν τη μεμβράνη και ποιες συγκρατούνται από αυτή (Metcalf & Eddy, 2003). Τα συστήματα MBR χρησιμοποιούν μεμβράνες μικροδιήθησης (MF) ή υπερδιήθησης (UF). Στις MF και UF διεργασίες, ο διαχωρισμός του διηθήματος από το συμπύκνωμα επιτυγχάνεται λόγω της διαφοράς πίεσης που παρατηρείται μεταξύ του τροφοδοτούμενου ρεύματος και του διηθήματος. Η κατακράτηση των σωματιδίων από τις μεμβράνες MF και UF επιτυγχάνεται λόγω του μεγαλύτερου μεγέθους τους σε σύγκριση με τους πόρους των μεμβρανών. Οι μεμβράνες MF έχουν μέγεθος πόρων που κυμαίνεται από 10 – 1000 nm και επομένως είναι μικρότεροι σε μέγεθος από αυτούς των τυπικών φίλτρων. Οι μεμβράνες MF απομακρύνουν τα αιωρούμενα στερεά, ενώ δεν μπορούν να απομακρύνουν διαλυτές οργανικές και ανόργανες ουσίες (Metcalf & Eddy, 2003). Η μικροδιήθηση χρησιμοποιείται για την κατακράτηση ουσιών, το μέγεθος των οποίων κυμαίνεται από 0.08 μm έως 10 μm. Οι UF μεμβράνες έχουν μέγεθος πόρων από 2-

50 nm και μπορεί να απομακρύνουν από το τροφοδοτούμενο ρεύμα αιωρούμενα και κolloειδή σωματίδια, ιούς, κύστες καθώς και μεγάλου μοριακού βάρους διαλυτές οργανικές ουσίες, ενώ δεν μπορούν να κατακρατήσουν τα διαλυτά ανόργανα και τα μικρού μοριακού βάρους οργανικά σωματίδια (Metcalf & Eddy, 2003; Noble & Stern, 1995). Το μοριακό σημείο αποκοπής των μεμβρανών UF κυμαίνεται μεταξύ 2-500 kDa που είναι κοντά στο μοριακό βάρος των οργανικών ουσιών (Baker, 2004). Οι μεμβράνες UF και MF μπορούν να επεξεργασθούν υγρά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών και έχουν σχετικά χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις. Για αυτό το λόγο είναι κατάλληλες για εφαρμογή σε συστήματα MBR (Wintgens et al., 2003).

Το υλικό κατασκευής καθορίζει τις ιδιότητες της μεμβράνης και το πώς αντιδρά όταν έρχεται σε επαφή με το τροφοδοτούμενο ρεύμα, ενώ αρκετές έρευνες έχουν στραφεί στην κατασκευή μεμβρανών από υλικά που εμφανίζουν βελτιωμένα χαρακτηριστικά (Mueller et al., 2009; Chritterden et al., 2005; Humphrey & Keller II, 1997). Οι διάφορες διατάξεις που έχουν εφαρμοστεί για τις μονάδες των μεμβρανών εμφανίζουν ποικίλα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Η επιλογή της διάταξης γίνεται κυρίως με γνώμονα τη μεγιστοποίηση της επιφάνειας των μεμβρανών στο μικρότερο δυνατό όγκο, ώστε να μειωθεί ο απαιτούμενος όγκος του αντιδραστήρα και επομένως το κόστος, εξασφαλίζοντας παράλληλα την επιθυμητή ροή διαμέσου των μεμβρανών (Metcalf & Eddy, 2003). Οι διεργασίες διήθησης έχουν εφαρμοστεί σε αρκετές ερευνητικές εργασίες, συνήθως σε συνδυασμό με άλλες διεργασίες με σκοπό την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα. Στην παρούσα ενότητα πραγματοποιείται ανασκόπηση διαφορετικών συστημάτων/μεθόδων που έχουν εφαρμοστεί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα ή υδατικά διαλύματα. Τα συστήματα αυτά μπορεί να περιλαμβάνουν εφαρμογή μεμβρανών από διαφορετικά υλικά και διαφορετικό ονομαστικό σημείο αποκοπής, συνδυασμένη εφαρμογή προσρόφησης/συμπλοκοποίησης με την προσθήκη κατάλληλων υλικών και μεμβρανών διήθησης, παρασκευή και εφαρμογή μεμβρανών προσρόφησης/συμπλοκοποίησης.

Οι RO και NF μεμβράνες μπορούν να εφαρμοστούν ως αυτοτελή συστήματα για την απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων, λόγω του μικρού μεγέθους των πόρων τους που επιτρέπει την κατακράτησή τους. Ωστόσο, απαιτείται η εφαρμογή κατάλληλης προεπεξεργασίας όπως περιγράφεται αναλυτικά στην Ενότητα 2.7.2. Οι Qdais & Moussa (2004) εξέτασαν την απόδοση της αντίστροφης όσμωσης και της νανοδιήθησης για την απομάκρυνση Cu και Cd από συνθετικά υγρά απόβλητα. Η μονάδα RO απομακρύνει το Cu κατά 98% και το Cd κατά 99%, ενώ οι αντίστοιχες απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται από τη μονάδα NF κυμαίνονται από 84 – 95% και 82 – 97%, ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων. Τα συστήματα RO και NF παραμένουν το ίδιο αποτελεσματικά για την απομάκρυνση του Cu και Cd από υγρά απόβλητα που περιέχουν τα δύο μέταλλα μαζί, γεγονός που αποδεικνύει την δυνατότητα εφαρμογής των μεμβρανών αυτών για την επεξεργασία ρευμάτων υγρών αποβλήτων που συνήθως περιέχουν περισσότερα του ενός μέταλλου.

Το μέγεθος των MF και UF μεμβρανών είναι μεγαλύτερο από αυτό των διαλυτών μεταλλικών ιόντων στη μορφή ενυδατωμένων ιόντων ή μικρομοριακών συμπλόκων με αποτέλεσμα τα μέταλλα να διαπερνούν τη μεμβράνη. Η αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων απαιτεί την εφαρμογή κατάλληλης διεργασίας που επιτυγχάνει τη δέσμευσή τους σε μη διαλυτή μορφή πριν την εφαρμογή μεμβρανών. Στον Πίνακα 2.4 φαίνονται τα αποτελέσματα ερευνητικών εργασιών που εφαρμόζουν UF μεμβράνες σε συνδυασμό με άλλες διεργασίες για την απομάκρυνση των μετάλλων. Επιπλέον δίνονται τα βασικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών και κρίσιμες λειτουργικές παράμετροι.

Πίνακας 2.4: Απομάκρυνση μετάλλων με συνδυασμένη εφαρμογή υπερδιήθησης και άλλων διεργασιών

Υλικό	Διάταξη	Πίεση(bar)/pH	Επεξεργασία	Μέταλλο	C ₀ (mg l ⁻¹)	(%) Απόρριψη μετάλλων	Αναφορά
Πολυακρυλονιτρίλιο	Κοίλων ινών	1/7	Ανιοντικό τασιενεργό sodium dodecyl sulphate -UF SDS+μικκύλια-UF-ίνα ενεργού άνθρακα	Ni	29.3	96.3	Channarong et al., 2010
				Zn	32.7	96.7	
				Ni	29.3	99.3	
				Zn	32.7	99.9	
Πολυσουλφόνη	Κοίλων ινών	0.70/-	Μικκύλια (SDS)-UF	Cu Zn	50	92-98	Huang et al., 2010
Πολυανθρακικό	Επίπεδη	2.50/7	Μικκύλια (Sodium lauryl ether sulphate)-UF	Ni	11.7	98.6	Danis & Aydiner, 2009
Αναγεννημένη κυτταρίνη	Επίπεδη	3/-	Μικκύλια (SDS)-UF	Cd Zn	56.2 32.7	98 99	Landaburu-Aguirre et al., 2010
Κεραμική	Σωληνοειδής	1.8/7.47	Μικκύλια (dodecylbenzenesulphonic acid, dodecylamine) - UF	Pb	4.4-7.6	>99	Ferella et al., 2007
Πολυαιθεροσουλφόνη (Polyethersulphone)	Κοίλων ινών	1/7	Πολυμερές (carboxy methyl cellulose) - UF	Cu Cr ³⁺ Ni	10	97.6 99.5 99.1	Barakat & Schmidt, 2010
Κεραμική	Σωληνοειδής	4/5.5	Poly(acrylic acid) sodium-UF	Cu	160	99.5	Camarilloa et al., 2010
Πολυακρυλονιτρίλιο	-	-/6-7	Sodium polyacrylate, PEI-UF	Cr ³⁺	5	82-100	Korus & Loska, 2009
Πολυσουλφόνη	-	2/6.32	Poly(ammonium acrylate)-UF	Cd	112.4	99	Ennigrou et al., 2009

Η συνδυασμένη εφαρμογή υβριδικών συστημάτων που περιλαμβάνουν επίπλευση με προσρόφηση ή κατακρήμνιση και διαχωρισμό με μικροδιήθηση, έχει μελετηθεί εκτενώς στη βιβλιογραφία επιτυγχάνοντας υψηλές απομακρύνσεις μετάλλων (Pelek et al., 2006; Zamboulis et al., 2004; Blöcher et al., 2003; Mavron et al., 2003). Ο συνδυασμός δύο ή περισσότερων διεργασιών σε ένα υβριδικό σύστημα με τη μονάδα μεμβρανών να βρίσκεται εμβυθιζόμενη στο κελί επίπλευσης έχει τα πλεονεκτήματα της κάθε μεμονωμένης διεργασίας. Ταυτόχρονα, η απόδοση της συνδυασμένης διεργασίας είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη της κάθε διεργασίας ξεχωριστά (Pelek et al., 2006; Matis et al., 2005). Οι Blöcher et al. (2003) χρησιμοποίησαν συνδυασμένο υβριδικό σύστημα επίπλευσης, προσρόφησης με εφαρμογή ζεόλιθου και MF για την απομάκρυνση Cu, Ni και Zn από υγρά απόβλητα βιομηχανίας ηλεκτρονικών επιτυγχάνοντας συγκεντρώσεις μετάλλων στην επεξεργασμένη εκροή μικρότερες των 0.05 mg l⁻¹. Οι Mavron et al. (2003) βρήκαν ότι η συνδυασμένη εφαρμογή προσρόφησης, MF και επίπλευσης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων οδηγεί σε απομακρύνσεις Zn και Cu μεγαλύτερες του 97%, ενώ η απομάκρυνση του Ni είναι μικρότερη και ανέρχεται στο 84%. Οι Zamboulis et al. (2004) απομάκρυναν πλήρως τον Zn και τον Cu με τη συνδυασμένη εφαρμογή επίπλευσης και προσρόφησης σε συνθετικό ζεόλιθο. Οι Lazaridis et al. (2004) εφάρμοσαν διεργασία δύο σταδίων που οδηγεί σε πλήρη απομάκρυνση ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα. Το πρώτο στάδιο περιλαμβάνει προσρόφηση του μετάλλου στο ζεόλιθο ενώ στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται διαχωρισμός του επιβαρυσμένου με μέταλλο προσροφητή σε υβριδικό κελί που συνδυάζει επίπλευση και MF. Πλήρη απομάκρυνση Zn επιτυγχάνεται και από τους Pelek et al. (2006) με την εφαρμογή υβριδικού συστήματος επίπλευσης – MF σε συνδυασμό με χημική κατακρήμνιση (pH 9).

Η συνδυασμένη εφαρμογή συμπλοκοποίησης και UF αποτελεί εναλλακτική μέθοδο για τον επιλεκτικό διαχωρισμό των μετάλλων από το τροφοδοτούμενο ρεύμα (Kadioglu et al., 2010; Llanos et al., 2008; Canizares et al., 2007; Rivas et al., 2005). Τα μεταλλικά ιόντα δεσμεύονται σε μεγαλομοριακούς υποκαταστάτες (πολυμερή διαλυτά στο νερό ή πολυμερείς υποκαταστάτες, μικκύλια, κολλοειδή, πολυηλεκτρολύτη) δημιουργώντας σύμπλοκα μεγέθους μεγαλύτερου από αυτό των πόρων της μεμβράνης με αποτέλεσμα να κατακρατούνται από αυτές και να μην διαπερνούν στην επεξεργασμένη εκροή. Η μέθοδος χαρακτηρίζεται από υψηλή εκλεκτικότητα και χαμηλές ενεργειακές απαιτήσεις, ενώ η απόδοσή της εξαρτάται κυρίως από την επιλογή κατάλληλου μέσου συμπλοκοποίησης, μεγέθους μεμβρανών (MWC0) και λειτουργικών συνθηκών (pH, αναλογία υποκαταστάτη/μετάλλου, αρχική συγκέντρωση μετάλλου, κλπ). Στην μέθοδο πολυμερούς-UF (PEUF) εφαρμόζονται συνήθως μεγάλοι μοριακού βάρους πολυμερή διαλυτά στο νερό ή πολυμερείς υποκαταστάτες. Τα πολυμερή δεσμεύουν τα μέταλλα

σχηματίζοντας μακρομόρια μεγέθους μεγαλύτερου του μοριακού σημείου αποκοπής των μεμβρανών με αποτέλεσμα να κατακρατούνται από αυτές. Στη συνέχεια μπορεί να πραγματοποιηθεί κατάλληλη επεξεργασία του συμπυκνώματος που παράγεται από τις μεμβράνες με σκοπό την ανάκτηση των μεταλλικών ιόντων και την επαναχρησιμοποίηση του πολυμερούς. Η εύρεση κατάλληλου πολυμερούς στις PEUF διεργασίες αποτελεί αντικείμενο διερεύνησης αρκετών εργασιών. Οι βασικές παράμετροι που επηρεάζουν την απόδοση της PEUF διεργασίας είναι το είδος του μετάλλου και του πολυμερούς, η αναλογία του μετάλλου προς το πολυμερές και η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στο διάλυμα. Η υιοθέτηση συστήματος πολυμερούς-UF για την απομάκρυνση Cu από υγρά απόβλητα και Pb από διάλυμα με υψηλή συγκέντρωση ασβεστίου οδηγεί σε απομακρύνσεις μεγαλύτερες από 97% και 99%, αντίστοιχα (Llanos et al., 2008; Canizares et al., 2007). Οι Borbély & Nagy (2009) εφάρμοσαν σύστημα πολυμερούς – UF για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων επιτυγχάνοντας απομακρύνσεις Ni και Zn 93 και >99%, αντίστοιχα σε pH = 9. Η μεγαλύτερη απόδοση του συστήματος επιτυγχάνεται με την εφαρμογή μεμβρανών με το μικρότερο ονομαστικό σημείο αποκοπής (10 kDa), την επιλογή του κατάλληλου πολυμερούς και την εφαρμογή pH > 8. Οι Rivas et al. (2005) υιοθέτησαν ένα σύστημα που περιλαμβάνει UF υποβοηθούμενη από πολυηλεκτρολύτη για την απομάκρυνση Ni, Zn, Cu και Pb και διαπίστωσαν ότι η λειτουργία του συστήματος σε pH = 7 οδηγεί σε σημαντικές απομακρύνσεις μετάλλων. Οι Barakat & Schmidt (2010) απομάκρυναν Cu, Ni, και Cr³⁺ από υγρά συνθετικά απόβλητα σε ποσοστά 98.5, 76.4 και 97.1%, αντίστοιχα εφαρμόζοντας σύστημα πολυμερούς-UF σε pH = 7. Οι Molinari et al. (2006) εφάρμοσαν σύστημα πολυμερούς-UF για την απομάκρυνση Cu και πέτυχαν παραγωγή εκροής απαλλαγμένης από ιόντα μετάλλου, ενώ οι Petron & Nenon (2004) απομάκρυναν Cu, Pb, Ni και Zn σε ποσοστό 97.1, 95.4, 92.1 και 72.3%, αντίστοιχα εφαρμόζοντας συμπλοκοποίηση και μεμβράνες. Οι Juang & Shiau (2000) διερεύνησαν την απομάκρυνση Cu και Zn από συνθετικά υγρά απόβλητα χρησιμοποιώντας πολυμερούς (chitosan) σε συνδυασμό με μεμβράνες επιτυγχάνοντας απόρριψη σχεδόν 100 και 95%, αντίστοιχα σε pH 8.5–9.5. Η εφαρμογή πολυμερούς (chitosan) βελτιώνει κατά 6–10 φορές την απόδοση του συστήματος μεμβρανών ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα καταλήγουν οι Verbych et al. (2006). Οι Yang & Tsai (2006) διερεύνησαν την απόδοση ηλεκτρο-συμπλοκοποίησης και ηλεκτρο-διήθησης και απομάκρυναν Cu σε ποσοστό μεγαλύτερο του 92.9% από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

Η συνδυασμένη εφαρμογή μικκυλίων-UF εισήχθη από τους Scamehorn et al. τη δεκαετία του 1980 για την απομάκρυνση διαλυτών οργανικών ουσιών και πολυθετών μεταλλικών ιόντων από υδατικά διαλύματα (Landaburu-Aguirre et al., 2009). Η προσθήκη κατάλληλων ανιοντικών τασιενεργών ουσιών (π.χ. Sodium dodecyl sulphate-SDS) στο ρεύμα τροφοδοσίας συμβάλλει στη δέσμευση των βαρέων μετάλλων και την κατακράτησή τους από τις UF μεμβράνες. Η απόδοση της διεργασίας εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και τη συγκέντρωση των μετάλλων και των τασιενεργών, το pH του διαλύματος, το ιοντικό μέγεθος και τις λειτουργικές παραμέτρους της μεμβράνης. Η χρήση τασιενεργών ουσιών αυξάνει το λειτουργικό κόστος της επεξεργασίας. Η ανάκτησή τους από το συμπύκνωμα των μεμβρανών αυξάνει την οικονομική βιωσιμότητα της διεργασίας (Li et al., 2009). Επιπλέον, όταν δεν πραγματοποιείται κατάλληλη επεξεργασία ή διάθεση του συμπυκνώματος δημιουργείται δευτερογενής ρύπανση. Οι Channarong et al. (2010) διερεύνησαν την απομάκρυνση Ni και Zn από υδατικά διαλύματα χρησιμοποιώντας μικκύλια-UF και υβριδικό σύστημα ενεργού άνθρακα επιτυγχάνοντας απομακρύνσεις 99.3% και 99.9% αντίστοιχα, ενώ οι Landaburu-Aguirre et al. (2010) εφάρμοσαν μικκύλια-UF απομακρύνοντας το 98% και 99% του Zn και του Cd αντίστοιχα. Οι Sang et al. (2008) συνέκριναν την απόδοση συστημάτων που περιλαμβάνουν, προσρόφηση χωρίς διήθηση, απευθείας διήθηση (NF), χώμα-NF, διατομίτη-NF, μικκύλια-NF, με το τελευταίο σύστημα να είναι πιο αποτελεσματικό επιτυγχάνοντας απομακρύνσεις Pb, Cu και Cd μεγαλύτερες από 82%, 73% και 91% αντίστοιχα από υπόγεια ύδατα. Οι Fatin-Rouge et al. (2006) συμπέραναν ότι η χρήση μεμβρανών σε συνδυασμό με αλγινικό οξύ μπορεί αποτελεσματικά να απομακρύνει το Pb, το Cu και τον Zn, ενώ η απόδοση του συστήματος δεν είναι ικανοποιητική για την απομάκρυνση του Ni. Σε κάθε περίπτωση η εφαρμογή μεμβρανών με μικρότερο MWCO βελτιώνει την απόδοση του συστήματος, καθότι αυξάνει την ποσοστιαία απόρριψη των μετάλλων που βρίσκονται συνδεδεμένα με κάποιον υποκαταστάτη. Η εφαρμογή μεμβρανών με μεγαλύτερο MWCO δημιουργεί την ανάγκη λειτουργίας του συστήματος σε σημαντικά μεγαλύτερη αναλογία υποκαταστάτη/μέταλλο (Juang et al., 2003).

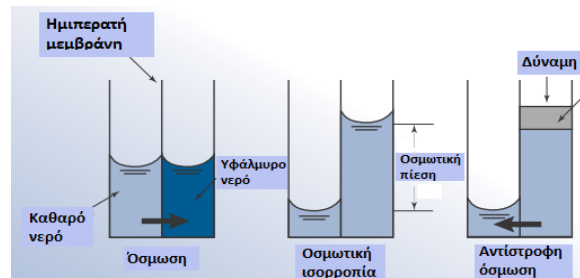
Οι μεμβράνες MF και UF χαρακτηρίζονται από μεγάλο μέγεθος πόρων και αδρανή επιφάνεια με αποτέλεσμα η μεμονωμένη εφαρμογή τους (χωρίς συνδυασμό με άλλη διεργασία) να μην επιτρέπει την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Για το λόγο αυτό αρκετές ερευνητικές δουλειές στρέφονται στην εφαρμογή μεμβρανών με βελτιωμένα χαρακτηριστικά, χρησιμοποιώντας για την παρασκευή/τροποποίησή τους πολυμερή και άλλα υλικά με αυξημένη προσροφητική και ιοντοεναλλακτική ικανότητα (Mbareck et al., 2009; Zou et al., 2009; Bessbousse et al., 2008). Οι μεμβράνες προσρόφησης (sorptive membranes) περιέχουν δραστικές ομάδες οι οποίες δεσμεύουν τα βαρέα μέταλλα μέσω συμπλοκοποίησης ή ιοντοεναλλαγής. Επομένως, τα βαρέα μέταλλα κατακρατούνται από τη μεμβράνη όταν έρχονται σε επαφή με αυτή, παρότι το μοριακό σημείο αποκοπής της μεμβράνης μπορεί να είναι σημαντικά μεγαλύτερο από το μέγεθος των μετάλλων. Οι μεμβράνες προσρόφησης συνδυάζουν τα πλεονεκτήματα της αποδοτικής απομάκρυνσης μετάλλων, των χαμηλών ενεργειακών απαιτήσεων και της υψηλής ροής διήθησης. Οι Mbareck et al. (2009) απομάκρυναν σχεδόν πλήρως το Pb, Cd και Cr³⁺ από υδατικά διαλύματα παρασκευάζοντας και εφαρμόζοντας μεμβράνες UF πολυσουλφόνης και πολυακρυλικού οξέος σε pH 5.7 επιτυγχάνοντας αύξηση της ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας των δραστικών μονάδων των μεμβρανών. Η εφαρμογή μεμβρανών UF από οξική κυτταρίνη-πολυσουλφόνη σε συνδυασμό με την προσθήκη πολυαιθυλαμίνη συμβάλλει σε αποτελεσματική απομάκρυνση μετάλλων (Cu, Ni, Zn, Cd) με τις υψηλότερες αποδόσεις να παρατηρούνται για το Cu, λόγω της μεγαλύτερης τάσης του να σχηματίζει δεσμούς με το πολυμερές (Sivakumar et al., 2005). Η παρασκευή μεμβρανών από μίγμα πολυμερών ουσιών που εμφανίζουν υψηλή συγγένεια με τα προς απομάκρυνση βαρέα μέταλλα έχει μελετηθεί και από άλλους ερευνητές (Arockiasamy et al., 2009; Sivakumar et al., 2006). Οι Zou et al. (2009) απομάκρυναν το 94% του Pb, το 92% του Zn, >99% του Cr³⁺, το 94% του Cd και το 93% του Cu χρησιμοποιώντας μεμβράνη κατασκευασμένη από ζεόλιθο. Αντίστοιχα, οι Covarrubias et al. (2008) εφάρμοσαν μεμβράνη από Faujasite-ζεόλιθο επιτυγχάνοντας απομάκρυνση του Cr³⁺ μεγαλύτερη του 95%. Οι Bessbousse et al. (2008) βρήκαν απομακρύνσεις 96%, 99% και 99.5% για Pb, Cu και Cd αντίστοιχα με μία μεμβράνη συμπλοκοποίησης που αποτελείται από poly(vinyl alcohol) και poly(ethyleneimine). Οι Saeed et al. (2008) τροποποίησαν χημικά τις νιτριλικές ομάδες νανοϊνών αποτελούμενες από πολυακρυλονιτρίλιο βελτιώνοντας τις προσροφητικές τους ιδιότητες για τη δέσμευση των μετάλλων (Cu, Pb). Η παρασκευή νανοϊνών από κατάλληλα πολυμερή και βιοπολυμερείς υποκαταστάτες για τον επιλεκτικό διαχωρισμό των βαρέων μετάλλων από το τροφοδοτούμενο ρεύμα έχει εξεταστεί και από άλλους ερευνητές (Haider & Park, 2009; Wu et al., 2010). Οι Saffaj et al. (2004) πέτυχαν 93, 93 και 96% απομακρύνσεις Pb, Cd και Cr³⁺ αντίστοιχα εφαρμόζοντας κεραμικές μεμβράνες υπερδιήθησης από TiO₂ (50%)-ZnAl₂O₄ (50%). Τα ευρήματα των προαναφερθέντων ερευνητικών δουλειών δείχνουν ότι οι μεμβράνες κατακρατούν σημαντικό μέρος των μετάλλων, με την προϋπόθεση ότι αυτά είτε βρίσκονται στην υγρή φάση δεσμευμένα με κατάλληλο υποκαταστάτη είτε δεσμευμένα στις δραστικές ομάδες των υλικών από τις οποίες παρασκευάζονται οι ίνες των μεμβρανών. Ωστόσο, η προεπεξεργασία που απαιτείται για τις μεμβράνες αυξάνει σημαντικά το κόστος των παραπάνω συστημάτων.

Παρά την εκτενή χρήση των UF μεμβρανών για την απομάκρυνση των μετάλλων δεν έχει πραγματοποιηθεί ερευνητική δουλειά που να εξετάζει την υιοθέτηση συνδυασμένων διεργασιών προσρόφησης με εφαρμογή ορυκτών ή/και ενεργού ιλύος-UF για την επεξεργασία διαφόρων ρευμάτων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Η προσθήκη ορυκτών ή/και ενεργού ιλύος στα υγρά απόβλητα συμβάλλει στη μεταφορά των μεταλλικών ιόντων από την υγρή στη στερεή φάση με αποτέλεσμα την αποτελεσματική κατακράτησή τους από τις UF μεμβράνες. Επίσης, ο βαθμός επίδρασης της σύστασης των υγρών αποβλήτων στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από αυτά με την εφαρμογή μεμβρανών διήθησης χρήζει περαιτέρω διερεύνησης.

2.7.2 Συστήματα RO και MBR-RO

Οσμωτική πίεση ορίζεται ως η πίεση που αναπτύσσεται μεταξύ δυο υδατικών διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης τα οποία διαχωρίζονται από μια ημιπερατή μεμβράνη λόγω της κίνησης του υγρού από το πυκνότερο στο αραιότερο διάλυμα για την εξομάλυνση της διαφοράς συγκέντρωσης. Η αντίστροφη όσμωση (RO) είναι η διεργασία κατά την οποία εφαρμόζεται πίεση μεγαλύτερη και αντίστροφη από την οσμωτική πίεση με αποτέλεσμα ο διαλύτης να κινείται από το διάλυμα υψηλότερης συγκέντρωσης σε αυτό

της χαμηλότερης, δηλαδή αντίστροφα από αυτό που παρατηρείται φυσικά με αποτέλεσμα να προκύπτουν ένα διάλυμα με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις του διαλύτη (διήθημα), καθώς και ένα επιβαρυσμένο ρεύμα (συμπύκνωμα) (Metcalf & Eddy, 2003). Η μεμβράνη RO είναι περατή στο διαλύτη (νερό), ενώ κατακρατά αποτελεσματικά τις διαλυμένες ουσίες. Η αρχή λειτουργίας των μεμβρανών αντίστροφης όσμωσης φαίνεται στο Σχήμα 2.4.



Σχήμα 2.4: Αρχή λειτουργίας μεμβρανών αντίστροφης όσμωσης (Davis & Cornwell, 2008)

Η αντίστροφη όσμωση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση διαλυμένων συστατικών του νερού με τη χρησιμοποίηση μεμβρανών που χαρακτηρίζονται από πόρους με πολύ χαμηλό μοριακό βάρος αποκοπής (Seader & Henley, 1998). Κατά τη διεργασία της αντίστροφης όσμωσης εφαρμόζεται εφαπτομενική ροή διήθησης καθότι βοηθάει στον περιορισμό των επικαθίσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Σε αντίθεση με τις μεμβράνες UF, οι μεμβράνες RO κατακρατούν τα διαλυμένα συστατικά του νερού. Οι διεργασίες RO απαιτούν την εφαρμογή υψηλότερων πιέσεων λόγω της μεγαλύτερης αντίστασης των μεμβρανών, ενώ θα πρέπει να υπερνικηθεί η οσμωτική πίεση που αναπτύσσεται στην επιφάνεια των μεμβρανών λόγω της συσσώρευσης αλάτων.

Η ανάκτηση του διηθήματος στα συστήματα RO που επεξεργάζονται υφάλμυρο νερό συνήθως κυμαίνεται από 50–80% (Metcalf & Eddy, 2003), ενώ ο βαθμός ανάκτησης είναι σαφώς μικρότερος όταν εφαρμόζονται σπειροειδείς διατάξεις με μονή συστοιχία μεμβρανών. Ο βαθμός ανάκτησης μεμονωμένα της κάθε μονάδας μεμβρανών σπειροειδούς διάταξης κυμαίνεται από 7–15%. Μεγαλύτερος βαθμός ανάκτησης συντελεί στην παραγωγή μικρότερου όγκου συμπυκνώματος που πρέπει να επεξεργαστεί και να διατεθεί κατάλληλα. Ωστόσο, το συμπύκνωμα που παράγεται χαρακτηρίζεται από υψηλότερη συγκέντρωση ρυπαντών, ενώ υπάρχει και κίνδυνος αύξησης των επικαθίσεων στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Ο βαθμός απόρριψης των ρυπαντών από τις μεμβράνες RO εξαρτάται από (i) το ιοντικό σθένος με τα πολυσθενή ιόντα να απομακρύνονται αποτελεσματικότερα από τα μονοσθενή, (ii) το βαθμό διάστασης, με τη μεγαλύτερη διάσταση να ευνοεί την απόρριψη, (iii) το μοριακό βάρος με τις ουσίες μεγαλύτερου μοριακού βάρους να απορρίπτονται ευκολότερα, (iv) την πολικότητα, με τη μεγαλύτερη πολικότητα να συνοδεύεται από μικρότερη απόρριψη, (v) το βαθμό ενυδάτωσης, με μεγαλύτερη απόρριψη να παρατηρείται για μεγαλύτερο βαθμό ενυδάτωσης.

Η απόδοση των συστημάτων RO εξαρτάται άμεσα από τις ιδιότητες του υλικού κατασκευής των μεμβρανών. Η φύση του πολυμερούς υλικού και η δομή της μεμβράνης καθορίζουν το βαθμό απόρριψης και τη ροή διήθησης της RO διεργασίας (Williams, 2003). Η επιλογή του κατάλληλου υλικού εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι τα αρχικά χαρακτηριστικά του ρεύματος τροφοδοσίας, η συγκέντρωση και το είδος των ουσιών που περιέχονται σε αυτό, το pH και η θερμοκρασία. Τα υλικά που εφαρμόζονται συνήθως για την κατασκευή των RO μεμβρανών είναι η όξινη κυτταρίνη και τα πολυαμίδια. Οι ασύμμετρες σύνθετες πολυαμιδικές λεπτού υμένα μεμβράνες (polyamide thin-film composite) αποτελούν τον πιο συνηθισμένο τύπο μεμβρανών στις διεργασίες RO και βρίσκουν ευρεία εφαρμογή τα τελευταία χρόνια. Στις τελευταίες ο λεπτός υμένας της μεμβράνης και το πορώδες υπόστρωμα αποτελούνται από διαφορετικά πολυμερή υλικά. Ο υμένας (συνήθως αποτελείται από αρωματικά πολυαμίδια) καθορίζει τη ροή διήθησης και την επιλεκτικότητα της μεμβράνης, ενώ το υπόστρωμα (συνήθως αποτελείται από πολυσουλφόνη) προσδίδει κυρίως μηχανική υποστήριξη (Judd & Jefferson, 2003; Williams, 2003). Οι πολυαμιδικές μεμβράνες πλεονεκτούν έναντι των όξινων κυτταρινούχων μεμβρανών καθότι: μπορούν να

λειτουργήσουν ικανοποιητικά σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>35°C) και σε μεγαλύτερο εύρος pH (3–11), επιτυγχάνουν μεγαλύτερη ροή διήθησης και βαθμό απόρριψης αλάτων και οργανικών ουσιών, παρουσιάζουν αντοχή σε βιολογική προσβολή-υποβάθμιση και δεν υδρολύονται. Οι πολυαμιδικές μεμβράνες χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη υδροφιλικότητα και πορώδες από αυτές που κατασκευάζονται από άλλα υλικά, όπως είναι η οξική κυτταρίνη. Ωστόσο, οι πολυαμιδικές μεμβράνες παρουσιάζουν μεγαλύτερη έμφραξη και ευαισθησία στο ελεύθερο χλώριο και σε άλλες οξειδωτικές ουσίες και το κόστος τους να είναι μεγαλύτερο από αυτό των όξινων κυτταρινούχων μεμβρανών (Kucera, 2010; Mackenzie, 2010). Η εφαρμογή κατάλληλης προεπεξεργασίας (UF ή MBR) περιορίζει την έμφραξη και βελτιώνει τη λειτουργία των πολυαμιδικών μεμβρανών. Οι σπειροειδείς μονάδες μεμβρανών εφαρμόζονται στη συντριπτική πλειοψηφία των συστημάτων RO. Η συγκεκριμένη διάταξη χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη επιφάνεια ανά μοναδιαίο όγκο, μέτρια έμφραξη και χαμηλότερο κόστος από τις επίπεδες και σωληνοειδείς διατάξεις μεμβρανών (Kucera, 2010; Singh et al., 2006; Williams, 2003).

Η τεχνολογία της αντίστροφης όσμωσης εφαρμόζεται ευρέως για την αφαλάτωση θαλασσινού και υφάλμυρου νερού, καθώς και για την επεξεργασία των υπόγειων υδάτων με στόχο την αφαίρεση των διαλυμένων συστατικών του νερού (Baker, 2004). Με την αντίστροφη όσμωση μπορούν να απομακρυνθούν πολύ μικρά σωματίδια που κυμαίνονται σε μέγεθος μεταξύ 0.1-1.0 nm, το χρώμα και η σκληρότητα του νερού και ιόντα νατρίου, χλωριόντα, νιτρικά και φωσφορικά κ.λ.π. (Metcalf & Eddy, 2003). Η διεργασία της RO εισάγεται ολοένα και περισσότερο ως στάδιο προχωρημένης επεξεργασίας των αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων λόγω των αυστηρών απαιτήσεων της περιβαλλοντικής νομοθεσίας για παραγωγή υψηλής ποιότητας εκροής που μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί με ασφάλεια σε διάφορους τομείς. Άλλες εφαρμογές της διεργασίας RO περιλαμβάνουν την παραγωγή υψηλής καθαρότητας νερού για τις βιομηχανίες μικροηλεκτρονικών συστημάτων και τις φαρμακευτικές βιομηχανίες, την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων για την ανάκτηση μετάλλων και βαφών, την προσυμπύκνωση γαλακτοκομικών προϊόντων κ.λ.π. Στα πλεονεκτήματα της εφαρμογής διεργασιών RO περιλαμβάνονται η υψηλή ροή διήθησης, η υψηλή πίεση λειτουργίας, η δυνατότητα λειτουργίας σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών και pH, η αντίσταση σε βιολογική προσβολή, η χημική σταθερότητα, η μηχανική αντοχή, η ευελιξία στη μεταβολή δυναμικότητας.

Η υιοθέτηση της RO διεργασίας είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την προχωρημένη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων παρέχοντας στις βιομηχανίες τη δυνατότητα συμμόρφωσης με τις αυστηρότερες απαιτήσεις της περιβαλλοντικής νομοθεσίας. Η RO χρησιμοποιείται ως τριτοβάθμιο στάδιο επεξεργασίας όταν υπάρχει απαίτηση παραγωγής πολύ υψηλής ποιότητας εκροής που μπορεί με ασφάλεια να επαναχρησιμοποιηθεί (Oron et al., 2008, 2006; Qin et al., 2006). Οι Ma et al. (2001) βρήκαν ότι η RO οδηγεί σε αποτελεσματική απομάκρυνση του οργανικού φορτίου από υγρά απόβλητα και φυσικά ύδατα επιτυγχάνοντας απομάκρυνση διαλυμένου οργανικού άνθρακα (DOC) 88% και μεγαλύτερη του 97%, αντίστοιχα. Οι Fakhri-Razi et al. (2009) συμπεραίνουν ότι οι RO μεμβράνες μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά το NaCl, άλλα μονοσθενή άλατα και διάφορες οργανικές ουσίες από υγρά απόβλητα που παράγονται από βιομηχανίες πετρελαίου και φυσικού αερίου. Επιπλέον, η διεργασία RO μπορεί να υιοθετηθεί αποτελεσματικά για την επεξεργασία επιβαρυμένων με βαρέα μέταλλα υγρών αποβλήτων που προέρχονται από διάφορους βιομηχανικούς κλάδους, με την προϋπόθεση ότι εφαρμόζεται κατάλληλη προεπεξεργασία. Στον Πίνακα 2.5 συνοψίζονται τα αποτελέσματα διαφόρων ερευνητικών εργασιών για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από συστήματα RO. Οι Mohammadi et al. (2009) απομάκρυναν χρώμιο σε ποσοστό 99% εφαρμόζοντας RO για την επεξεργασία συνθετικών υγρών αποβλήτων γαλβανιστηρίου. Οι Zhang et al. (2009b) διερεύνησαν την εφαρμογή συστήματος RO χαμηλής πίεσης (LPRO) για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυμένων με ιόντα Cu, επιτυγχάνοντας μέση ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου 85%. Η συνδυασμένη εφαρμογή RO και ηλεκτρόλυσης αυξάνει την απομάκρυνση του Cu στο 95%. Οι Ozaki et al. (2002) εξέτασαν την απόδοση μονάδας RO πολύ χαμηλής πίεσης τροφοδοσίας για το διαχωρισμό Cu, Ni και Cr(VI) από συνθετικά και πραγματικά υγρά απόβλητα γαλβανιστηρίου επιτυγχάνοντας απορρίψεις μετάλλων μεγαλύτερες από 95%. Η απομάκρυνση του Cu και του Ni είναι σχεδόν πλήρης όταν εφαρμόζεται πίεση 5 bar. Η αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης συμβάλλει σε αύξηση της ροής διήθησης και του βαθμού απόρριψης των μετάλλων. Οι Qdais & Moussa

(2004) αναφέρουν ότι η RO μπορεί να απομακρύνει το Cu κατά 98% και το Cd κατά 99% από συνθετικά υγρά απόβλητα.

Πίνακας 2.5: Χαρακτηριστικά και απόδοση μεμβρανών RO για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Είδος μεμβράνης	Υλικό	Διάταξη	Πίεση(bar)/ pH	Προεπεξεργασία	Μέταλλο	C ₀ (mg l ⁻¹)	(%) Απόρριψη μετάλλων	Αναφορά
ULPROM	Πολυαμίδιο	Επίπεδη	5/7-9	-	Cu Ni Cr	50 50 50	>95	Ozaki et al., 2002
CPA2	Πολυαμίδιο	-	15/7	UF -	Ni Ni	21	99.8 97	Qin et al., 2002
-	Πολυαμίδιο	Σπειροειδής	7/4-11	-	Cu Cd	200 200	98 99	Qdais & Moussa, 2004
RE2012- 100	Πολυαμίδιο	Σπειροειδής	3atm/7.8 3atm/5	- - EDTA EDTA	Cu Ni Cu Ni	100-500 100-500 100-500 100-500	>98 >98 >99.1 >99.1	Mohsen-Nia et al., 2007
LPRO	Πουσουλφινικό πολυμερές	Σπειροειδής	4.5/2-5	-	Cu Zn	-	98 99	Ujang & Anderson, 1996
TFM-75	Πολυαμίδιο	Σπειροειδής	3.8/5	Επίπλευση	Cu	15-100 15-100	>95	Sudilovskiy et al., 2008
TFM	Πολυαμίδιο	Σπειροειδής	-/4-8	Ενεργός άνθρακας-φίλτρο EDTA-ενεργός άνθρακας-φίλτρο	Ni Zn Ni Zn	44-169 64-170 152-181 152-181	>99.2 >98.8 99.7 99.6	Ipek, 2005
AG2521TF/ AG2540TF	Πολυαμίδιο	Σπειροειδής	1520 kPa/	MBR	Cu Cr	<1-38.7μg l ⁻¹ 5-23.4 μg l ⁻¹	99.99 99.99	Dialynas & Diamadopoulos, 2009
LPRO	Πολυαμίδιο	Σπειροειδής	0.6MPa/6	- Επίπλευση SDS-επίπλευση	Cu Cu Cu	10-100 25-1000 100	84-85 70-95 >90	Zhang et al., 2009b
SE RO	-	-	35/2-11	-	Cu	2000	>95	Cséfalvay et al., 2009

Η απόδοση των συστημάτων RO είναι σαφώς μεγαλύτερη αυτών που εφαρμόζουν μεμβράνες UF για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων, καθώς τα πρώτα μπορούν να απομακρύνουν επιτυχώς τις διαλυτές μορφές των μετάλλων. Παρότι το σύστημα RO μπορεί να παράγει ιδιαίτερα υψηλή ποιότητα εκροής, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις απαιτείται κατάλληλη φυσική, χημική ή/και βιολογική προεπεξεργασία ώστε να αυξηθεί η απόδοση της RO, να αποφευχθεί η πρόωρη έμφραξη των μεμβρανών της, να μειωθούν οι ενεργειακές απαιτήσεις του συστήματος και να αυξηθεί ο χρόνος ζωής των μεμβρανών (Fakhrul-Razi et al., 2009; Zhang et al., 2009a).

Το υψηλό αρχικό κόστος μεμβρανών, η υψηλή πίεση λειτουργίας και οι συνεπακόλουθα υψηλές ενεργειακές απαιτήσεις, η έμφραξη, η παραγωγή συμπυκνώματος επιβαρυσμένου με ρυπαντές που πρέπει να επεξεργαστεί και να απορριφθεί, η δημιουργία δευτερογενούς ρύπανσης λόγω των χημικών διαλυμάτων που χρησιμοποιούνται για τον καθαρισμό των μεμβρανών, η περιορισμένη διάρκεια ζωής των μεμβρανών είναι τα προβλήματα που συχνά απαντώνται σε μονάδες που εφαρμόζουν RO (Kurniawan et al., 2006). Η έμφραξη μπορεί να οφείλεται σε: (i) επικαθίσεις μικροοργανισμών στη μεμβράνη που οδηγεί στην ανάπτυξη και πολλαπλασιασμό των μικροοργανισμών στην επιφάνεια και το εσωτερικό της δημιουργώντας ένα βιοφίλμ στην επιφάνεια της μεμβράνης, (ii) επικαθίσεις οξειδίων του πυριτίου και άλλων μεταλλοξειδίων και ιζημάτων θειικού, ανθρακικού, φθοριούχου ασβεστίου, θειικού βαρίου και στροντίου, θειικού και ανθρακικού μαγνησίου και σιδήρου (scaling), (iii) οργανικές διαλυτές ουσίες, (iv) κolloειδείς ουσίες, (iv) επικαθίσεις μετάλλων (Fe, Mg, Al) (Chesters, 2009; Chong et al., 2008; Subramani & Hoek, 2008; Ang & Elimelech, 2007; Tran et al., 2007; Bergman 2005; Bartels 2004).

Η προεπεξεργασία του τροφοδοτούμενου ρεύματος μπορεί να περιλαμβάνει διάφορες διεργασίες καθίζηση, χημική κροκίδωση, προσρόφηση, ιοντοεναλλαγή, διήθηση με φίλτρα, εφαρμογή μεμβρανών

διήθησης, βιολογική επεξεργασία (MBR), απολύμανση (π.χ. χλωρίωση πριν την προεπεξεργασία και αποχλωρίωση με μεταδιθειώδες νάτριο μετά την προεπεξεργασία), ρύθμιση pH, προσθήκη αντικαθαλατωτικών για περιορισμό της έμφραξης κλπ (Kucera, 2010; Chian et al., 2006). Η επιλογή του κατάλληλου σχήματος προεπεξεργασίας εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του τροφοδοτούμενου ρεύματος, καθώς και από τις τελικές απαιτήσεις για τη διάθεση, ανακύκλωση, επαναχρησιμοποίηση της επεξεργασμένης εκροής. Διάφορα στάδια φυσικοχημικής προεπεξεργασίας έχουν προταθεί πριν την εφαρμογή της RO για την παραγωγή υψηλής ποιότητας εκροής από υγρά απόβλητα εργοστασίων πετρελαίου και φυσικού αερίου, τα οποία μπορεί να περιλαμβάνουν επίπλευση με αέρα, καθίζηση, αποσκήρυνση, διήθηση (Tao et al., 1993). Οι Cakmakce et al. (2008) διερεύνησαν διαφορετικές εναλλακτικές προεπεξεργασίας πριν την RO, καταλήγοντας ότι η συνδυασμένη εφαρμογή πρωτοβάθμιας καθίζησης, ελαιοδιαχωρισμού, επίπλευσης με διαλυμένο αέρα, MF, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και RO αποτελεί το πιο αποτελεσματικό σχήμα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων από βιομηχανίες πετρελαίου και φυσικού αερίου. Ο Ipek (2005) εφάρμοσαν συνδυασμένο σύστημα προεπεξεργασίας με προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και διήθηση με χρήση φίλτρων πριν την RO, επιτυγχάνοντας συνολικά απομακρύνσεις Ni και Zn μεγαλύτερες από 99.2 και 98.8%, αντίστοιχα.

Σύμφωνα με τα ευρήματα πολλών ερευνητών η MF ή UF θεωρείται το πιο κατάλληλο στάδιο προεπεξεργασίας καθώς αυξάνει την απόδοση της RO, ιδιαίτερα όταν το τροφοδοτούμενο ρεύμα περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών και κolloειδών σωματιδίων και πλεονεκτεί έναντι των συμβατικών μεθόδων προεπεξεργασίας (Zhang et al., 2009a; Cakmakce et al., 2008; Oron et al., 2007; Tam et al., 2007; Ipek, 2005). Σε αυτές τις διεργασίες τα αιωρούμενα στερεά, τα κolloειδή σωματίδια, τα βακτήρια και ορισμένες διαλυτές μεγαλομοριακές ουσίες (όταν εφαρμόζεται UF) απομακρύνονται από το σύστημα MF ή UF, ενώ η RO συμβάλλει σε αποτελεσματική απομάκρυνση διαλυμένων στερεών, οργανικών και ανόργανων ουσιών. Οι μεμβράνες UF λόγω του μικρότερου ονομαστικού σημείου αποκοπής τους συμβάλλουν σε μεγαλύτερη κατακράτηση κolloειδών σωματιδίων και βακτηρίων συγκριτικά με τις μεμβράνες MF, ενώ επιπλέον κατακρατούν διαλυτές μεγαλομοριακές οργανικές ουσίες. Η προεπεξεργασία με UF παρέχει σταθερά καλή ποιότητα εκροής επιτυγχάνοντας απομάκρυνση βακτηρίων >6 log, και θολότητα μικρότερη των 0.02 NTU. Η εφαρμογή MF ή UF προεπεξεργασίας στις RO διεργασίες ελαχιστοποιεί ή εξαλείφει την ανάγκη χημικής επεξεργασίας (Kucera, 2010). Οι Durham et al. (2001) συνοψίζουν και αξιολογούν τα αποτελέσματα διαφόρων μελετών, καταλήγοντας ότι η εφαρμογή MF ή UF μεμβρανών ως στάδιο προεπεξεργασίας συμβάλλει σε σημαντική μείωση του λειτουργικού κόστους της RO, αυξάνοντας σημαντικά την απόδοσή της κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Οι Zhang et al. (2009a) αναφέρουν ότι η τροφοδοσία μονάδας RO με υψηλής ποιότητας εκροή που παράγεται από σύστημα μεμβρανών πολυβινυλοχλωρίδιο – UF συμβάλλει σε αύξηση της απόδοσης και του χρόνου ζωής των μεμβρανών RO καθώς επιτυγχάνεται μείωση των επικαθίσεων, βελτίωση της ροής διήθησης, της ποιότητας της εκροής και της ανάκτησης. Το σύστημα PVC-UF απομακρύνει τη θολότητα, τα αιωρούμενα στερεά και το χρώμα σε ποσοστά 96.4, 88.3 και 50%, αντίστοιχα από δευτεροβάθμια επεξεργασμένη εκροή. Η απομάκρυνση σιδήρου, πυριτίου, στροντίου, θεικών και TOC από τη UF μονάδα είναι μικρή, αλλά ταυτόχρονα είναι καθοριστικής σημασίας για την αύξηση της απόδοσης της RO. Οι Kumar et al. (2006) εξέτασαν διαφορετικές μεθόδους προεπεξεργασίας όπως συμβατικά φίλτρα (1 μm), MF (0.1 μm) και UF μεμβράνες με διαφορετικά ονομαστικά σημεία αποκοπής (100 και 20 kDa), με τη μεγαλύτερη ροή διήθησης στη μονάδα RO να παρατηρείται όταν εφαρμόζονται οι μεμβράνες με το μικρότερο μέγεθος πόρων. Ο δείκτης πυκνότητας ιλύος (silt density index) του τροφοδοτούμενου ρεύματος στη μονάδα RO που χρησιμοποιείται για την εκτίμηση της έμφραξης στις RO μονάδες βρίσκεται να είναι σταθερά μικρότερος όταν προηγείται MF ή UF έναντι των συμβατικών μεθόδων προεπεξεργασίας (Durham et al., 2001; Chipps et al., 1995). Οι Oron et al. (2007) συμπεραίνουν ότι η UF συμβάλλει σε ικανοποιητική απομάκρυνση οργανικών ουσιών και παθογόνων μικροοργανισμών από τη δευτεροβάθμια επεξεργασία εκροής, ενώ η μετέπειτα εφαρμογή της RO μειώνει τα διαλυμένα στερεά και η επεξεργασμένη εκροή μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στη γεωργία. Οι ερευνητές αναφέρουν ότι το σύστημα UF-RO είναι πιο αποδοτικό για την παραγωγή κατάλληλης εκροής έναντι άλλων συστημάτων που δεν περιλαμβάνουν χρήση μεμβρανών ή μεμονωμένη εφαρμογή αυτών. Στην μελέτη τους οι Tam et al. (2007) εφαρμόζουν MF σύστημα για την προεπεξεργασία δευτεροβάθμιας επεξεργασμένης εκροής ακολουθούμενο από μονάδα RO. Η ποιότητα της παραγόμενης εκροής από το σύστημα MF κρίνεται ικανοποιητική καθώς επιτυγχάνεται

αποτελεσματική απόρριψη των στερεών, των E.Coli και των ιών. Η εκροή που παράγεται από τη μονάδα RO ικανοποιεί τα όρια που τίθενται για το πόσιμο νερό. Οι Qin et al. (2002) αναφέρουν ότι η απομάκρυνση του Ni από υγρά απόβλητα επιμεταλλωτηρίου με την εφαρμογή συστήματος RO ανέρχεται σε 99.8%, ενώ η εφαρμογή προεπεξεργασίας με UF μειώνει την έμφραξη των RO μεμβρανών και αυξάνει τη ροή διήθησης κατά 30–50%. Οι Salahi & Mohammadi (2010) διερεύνησαν σε εργαστηριακή κλίμακα την εφαρμογή της διεργασίας UF/RO για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων διυλιστηρίου. Η διεργασία της UF συντελεί σε 65% απομάκρυνση του COD, ενώ η συνδυασμένη εφαρμογή της μονάδας UF-RO απομακρύνει το COD, BOD₅ και τα TDS κατά 98, 98 και 95%, αντίστοιχα με την επεξεργασμένη εκροή να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί στους πύργους ψύξης του διυλιστηρίου. Σε αρκετές περιπτώσεις απαιτείται χλωρίωση πριν την εφαρμογή της προεπεξεργασίας για τον περιορισμό της εμφάνισης βιολογικής έμφραξης στις RO μεμβράνες. Σε αυτή την περίπτωση ακολουθεί αποχλωρίωση της UF/MF εκροής πριν την εισαγωγή της στο RO σύστημα, καθότι οι RO μεμβράνες είναι ευαίσθητες στην παρουσία οξειδωτικών ουσιών.

Σε πολλές εφαρμογές ο ρόλος του συστήματος MBR είναι διττός, καθώς επιτυγχάνει αποτελεσματική δευτεροβάθμια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και αποτελεί ταυτόχρονα αποτελεσματικό στάδιο προεπεξεργασίας πριν την εφαρμογή της RO. Το σύστημα MBR αποτελεί ιδανικό σύστημα προεπεξεργασίας για τη μετέπειτα επεξεργασία της εκροής με το σύστημα RO, καθώς απομακρύνει τα αιωρούμενα στερεά και σημαντικό μέρος των κολλοειδών ουσιών. Η συνδυασμένη εφαρμογή συστήματος MBR-RO δίνει τη δυνατότητα παραγωγής υψηλής ποιότητας εκροής που μπορεί με ασφάλεια να επαναχρησιμοποιηθεί ικανοποιώντας τις απαιτήσεις της ισχύουσας νομοθεσίας. Οι Tam et al. (2007) συμπεραίνουν ότι η υιοθέτηση του συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων οδηγεί στην παραγωγή εκροής με χαρακτηριστικά καλύτερα των απαιτήσεων που τίθενται για το πόσιμο νερό από την US EPA και τον WHO. Το σύστημα MBR απομακρύνει ικανοποιητικά τις οργανικές και κολλοειδείς ουσίες, το άζωτο, τα αιωρούμενα στερεά, τους ιούς, ενώ η εφαρμογή της RO βελτιώνει περαιτέρω την ποιότητα της εκροής, ιδιαίτερα σε σχέση με τα μικροβιολογικά και αισθητικά κριτήρια. Οι συγκεντρώσεις των περισσότερων βαρέων μετάλλων στην εκροή της μονάδας RO είναι μικρότερες από τα όρια που τίθενται για το πόσιμο νερό από διάφορα πρότυπα ποιότητας. Οι Dialynas & Diamadoroulios (2009) εξέτασαν συνδυασμένο σύστημα MBR-RO και καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι η τελική εκροή είναι πλήρως απαλλαγμένη από βαρέα μέταλλα και η περιεκτικότητά της σε οργανικό φορτίο είναι πολύ μικρή (DOC < 4 mg l⁻¹). Ωστόσο η διεργασία RO δεν απομακρύνει αποτελεσματικά το άζωτο. Οι Comerton et al. (2005) βρήκαν ότι η εκροή συστήματος MBR-RO ικανοποιεί τα κριτήρια επαναχρησιμοποίησης εστιάζοντας την έρευνά τους στην απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών, παραπροϊόντων απολύμανσης και νιτρικών. Οι Zhang et al. (2009c) εφάρμοσαν συνδυασμένο σύστημα MBR-RO για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων χαρτοβιομηχανίας επιτυγχάνοντας παραγωγή υψηλής ποιότητας εκροής που μπορεί με ασφάλεια να επαναχρησιμοποιηθεί σε διεργασίες της βιομηχανίας. Το MBR επιτυγχάνει 99, >99, 84% απομάκρυνση COD, TSS και αμμωνίας αντίστοιχα, ενώ η RO συμβάλλει σε περαιτέρω απομάκρυνση οργανικών, αγωγιμότητας, θολότητας και χρώματος. Οι Fakhri-Razi et al. (2009) αξιολόγησαν την απόδοση ενός αντιδραστήρα μεμβρανών διαδοχικών φάσεων ασυνεχούς λειτουργίας (MSBR) και μιας συνδυασμένης MSBR/RO διεργασίας για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανίες πετρελαίου. Η λειτουργία του MSBR συστήματος επιτυγχάνει απομάκρυνση COD, TOC, λιπών και ελαίων σε ποσοστά 90.9, 92 και 91.5%, αντίστοιχα. Η απομάκρυνση του Ni, Cu, Cr και Ba είναι μεγαλύτερη του 75%, ενώ το σύστημα απομακρύνει περισσότερο από το 59% του Sn και του Hg. Η επεξεργασία με RO μειώνει τις συγκεντρώσεις των αλάτων και των οργανικών σε πολύ χαμηλά επίπεδα με αποτέλεσμα η παραγόμενη εκροή από το σύστημα MSBR-RO εκροή να ικανοποιεί τις προϋποθέσεις επαναχρησιμοποίησης για άρδευση και σε διάφορες δραστηριότητες της βιομηχανίας. Οι You et al. (2008) εξέτασαν την αποτελεσματικότητα ενός αντιδραστήρα διαδοχικών φάσεων (SBR-ή εναλλασσόμενων κύκλων λειτουργίας), ενός αναερόβιου MBR (AMBR), ενός αναερόβιου-αερόβιου MBR (AOMBR) και μιας AOMBR-RO διεργασίας για την επεξεργασία συνθετικών υγρών αποβλήτων βαφείου-φινιριστηρίου. Το συνδυασμένο σύστημα AOMBR-RO συμβάλλει σε αποτελεσματικότερη απομάκρυνση ρυπαντών (COD, BOD, χρώμα, θολότητα, χλωρίοντα) συγκριτικά με τα υπόλοιπα συστήματα που εξετάζονται και η εκροή που παράγεται από αυτό ικανοποιεί τα κριτήρια επαναχρησιμοποίησης για άρδευση, και βιομηχανική χρήση ως νερό ψύξης. Οι Jacob et al. (2010) αναφέρουν ότι η εκροή που παράγεται από ένα σύστημα EI και

τροφοδοτείται σε σύστημα RO οδηγεί σε μεγαλύτερη μείωση της ροής διήθησης των μεμβρανών RO συγκριτικά με την εκροή από σύστημα MBR. Τα αποτελέσματα των παραπάνω ερευνών δείχνουν την αποτελεσματικότητα του συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και την παραγωγή υψηλής ποιότητας εκροής που μπορεί να διατεθεί για πολλαπλές χρήσεις. Ωστόσο, οι περισσότερες μελέτες εστιάζονται στην αξιολόγηση της απόδοσης του MBR-RO συστήματος για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων. Περεταίρω διερεύνηση απαιτείται στην εφαρμογή του συστήματος για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Επιπλέον, είναι σημαντική η αξιολόγηση της συμπεριφοράς του συστήματος όταν αυτό δέχεται επιβαρυμένα φορτία υγρών αποβλήτων με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων.

Κατά τη λειτουργία των μονάδων RO παράγονται μεγάλες ποσότητες ενός σημαντικά επιβαρυμένου ρεύματος αποβλήτων (συμπύκνωμα). Το συμπύκνωμα αποτελεί το παραπροϊόν της διεργασίας RO και είναι ιδιαίτερα τοξικό καθώς περιέχει μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ρυπαντών (μέταλλα, οργανικές ουσίες, βιολογικά συστατικά) από αυτές στο ρεύμα τροφοδοσίας της μονάδας. Η σύσταση του συμπυκνώματος εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του ρεύματος τροφοδοσίας, το είδος της προεπεξεργασίας που εφαρμόζεται πριν την RO μονάδα, την ανάκτηση, την πιθανή προσθήκη χημικών (π.χ. αντικαθαλατωτικά για τον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών). Τα χαρακτηριστικά του συμπυκνώματος που παράγεται όταν η RO εφαρμόζεται ως στάδιο επεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων παρουσιάζουν σημαντική μεταβλητότητα λόγω των διακυμάνσεων της σύστασης των υγρών αποβλήτων και των διαφορετικών λειτουργικών παραμέτρων των μεμβρανών. Η παρουσία σημαντικών συγκεντρώσεων μεταλλικών ιόντων και οργανικών ουσιών είναι πιθανή στο συμπύκνωμα που προέρχεται από τέτοιες εφαρμογές. Σε αυτή την περίπτωση δεν δυνατή είναι η απόρριψη (απευθείας ή έμμεση μέσω του αποχετευτικού δικτύου) του συμπυκνώματος λόγω των περιβαλλοντικών κινδύνων που εμπεριέχει (Ji et al., 2010; Khan et al., 2009; Van der Bruggen et al., 2003). Η εφαρμογή κατάλληλης επεξεργασίας του συμπυκνώματος μειώνει τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που συνδέονται με τη διάθεση του συμπυκνώματος. Τα χαρακτηριστικά του συμπυκνώματος μπορούν να βελτιωθούν και ο όγκος του μπορεί να μειωθεί με τη βελτιστοποίηση της διεργασίας μεμβρανών, που περιλαμβάνει την εφαρμογή κατάλληλης προεπεξεργασίας, την σωστή επιλογή μεμβρανών, λειτουργικών παραμέτρων και χημικών, τη λειτουργία του συστήματος σε κατάλληλη ανάκτηση. Ο βαθμός ανάκτησης καθορίζει τον όγκο του παραγόμενου συμπυκνώματος και τη συγκέντρωση των ρυπαντών σε αυτό. Η λειτουργία του συστήματος σε υψηλή ανάκτηση συμβάλλει στην παραγωγή μικρότερου όγκου συμπυκνώματος που πρέπει να διαχειριστεί κατάλληλα και συχνά προτιμάται στις μονάδες RO. Ωστόσο, η υψηλή ανάκτηση έχει ως αποτέλεσμα αυξημένες συγκεντρώσεις ρυπαντών στο συμπύκνωμα καθιστώντας το υπέρκορο κυρίως κοντά στην περιοχή της μεμβράνης. Το τελευταίο συμβάλλει στην αύξηση της ανόργανης έμφραξης των μεμβρανών RO και τη μείωση της απόδοσής της με αποτέλεσμα να απαιτείται εφαρμογή ολοένα και μεγαλύτερης πίεσης στη μονάδα μεμβρανών για τη διατήρηση της επιθυμητής ανηγμένης ροής διήθησης που σημαίνει αύξηση του λειτουργικού κόστους.

Η παραγωγή του συμπυκνώματος που απαιτεί κατάλληλη επεξεργασία ή διάθεση περιορίζει τεχνικά και οικονομικά την εφαρμογή της RO για την επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων (Van Hege et al., 2004, 2002; Van der Bruggen et al., 2003). Για το λόγο αυτό αρκετές έρευνες έχουν στραφεί στην επεξεργασία αυτού του επιβαρυμένου ρεύματος υγρών αποβλήτων. Ωστόσο, η ερευνητική πρόοδος στην επεξεργασία συμπυκνώματος που παράγεται από μονάδες RO όταν αυτές εφαρμόζονται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυμένων με σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο. Σε αρκετές διεργασίες αντίστροφης όσμωσης το παραγόμενο συμπύκνωμα ανακυκλοφορείται στην είσοδο της μονάδας RO προκειμένου να αυξηθεί ο βαθμός ανάκτησης της μονάδας και να μειωθεί ο όγκος του συμπυκνώματος (Kalderis, 2008; Tam et al., 2007). Ωστόσο, η ανακυκλοφορία του συμπυκνώματος οδηγεί σε αύξηση της έμφραξης των μεμβρανών.

Οι μέθοδοι που έχουν εφαρμοστεί για την επεξεργασία του συμπυκνώματος από τις μονάδες RO περιλαμβάνουν συμβατικές χημικές διεργασίες (π.χ. κατακρήμνιση ακολουθούμενη από διήθηση, κροκίδωση, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα), ηλεκτροδιάλυση, προχωρημένες μεθόδους οξειδωσης (π.χ. ηλεκτροχημική επεξεργασία, φωτοκατάλυση, οξειδωση με χρήση υπερχλω), συνδυασμό οξειδωσης και

βιολογικής επεξεργασίας (Zhang et al., 2011; Chaplin et al., 2010; Greenlee et al., 2010; Pérez et al. 2010; Badruzaman et al., 2009; Kalderis et al., 2008). Οι Kalderis et al. (2008) απομάκρυναν As, Sb και Ni κατά 89, 93 και 97.5%, αντίστοιχα από υγρά απόβλητα υδρομεταλλουργικών δραστηριοτήτων εφαρμόζοντας RO. Οι ερευνητές επεξεργάστηκαν το συμπύκνωμα που παράγεται από τη μονάδα RO με συνδυασμένη εφαρμογή RO και κατακρήμνισης με προσθήκη ασβέστου επιτυγχάνοντας 97.5% απομάκρυνση των μετάλλων. Οι Dialynas et al. (2008) διερεύνησαν την επεξεργασία του συμπυκνώματος που απορρίπτεται από ένα σύστημα MBR-RO κατά τη επεξεργασία υγρών αστικών αποβλήτων. Οι ερευνητές εφάρμοσαν φυσικοχημικές μεθόδους (κροκίδωση και προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα) και προχωρημένες μεθόδους οξειδωσης (ηλεκτροχημική επεξεργασία, φωτοκατάλυση, οξειδωση με χρήση υπερήχων), με την προσθήκη κοκκώδη ενεργού άνθρακα να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απομάκρυνση DOC (>91.3%). Οι Pérez et al. (2010) εξέτασαν τη χρήση μιας ηλεκτροχημικής μεθόδου για την επεξεργασία του συμπυκνώματος RO που παράγεται κατά την τριτοβάθμια επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιτυγχάνοντας απομακρύνσεις διάφορων κρίσιμων ρυπαντών σε ποσοστό μεγαλύτερο του 92%. Οι Huang et al. (2011) εφάρμοσαν οξειδωση-Fenton σε συνδυασμό με βιολογική επεξεργασία με χρήση φίλτρων για την επεξεργασία συμπυκνώματος επιβαρυμένου με Cu και Ni, το οποίο παράγεται από μονάδα RO που επεξεργάζεται υγρά απόβλητα επιμεταλλωτηρίου. Η εναπομένουσα συγκέντρωση του COD του Ni και του Cu στην τελική εκροή είναι μικρότερη από 40 mg l^{-1} , 0.5 mg l^{-1} και 0.3 mg l^{-1} , αντίστοιχα.

Ωστόσο, η εφαρμογή των περισσότερων από τις παραπάνω επεξεργασίες οδηγεί σε αύξηση του συνολικού κόστους της διεργασίας. Το κόστος επεξεργασίας του συμπυκνώματος καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την οικονομική βιωσιμότητα του συστήματος RO. Σε αυτό το πλαίσιο προκύπτει η ανάγκη εύρεσης μιας αποτελεσματικής και παράλληλα οικονομικά βιώσιμης επεξεργασίας συμπυκνώματος που προκύπτει από την εφαρμογή της αντίστροφης όσμωσης για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυμένων με σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων.

2.8 Προσρόφηση

Η προσρόφηση αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρυπαντών από υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα. Η εφαρμογή κατάλληλων προσροφητών για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων έχει μελετηθεί ευρέως στη βιβλιογραφία. Η προσρόφηση αποτελεί διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ο ρυπαντής μεταφέρεται από την υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού και συγκρατείται από αυτό μέσω φυσικών ή/και χημικών αλληλεπιδράσεων. Η προσρόφηση περιλαμβάνει τη συγκράτηση αερίων ή υγρών συστατικών μιγμάτων από την επιφάνεια ή/και την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους. Στη Χημική Μηχανική, η προσρόφηση αποτελεί μέθοδο διαχωρισμού κατά την οποία πραγματοποιείται μεταφορά συγκεκριμένων συστατικών από μία φάση ρευστού στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητή (McCabe et al., 1993). Ανάλογα με το είδος των δεσμών που εμπλέκονται στη διεργασία η προσρόφηση μπορεί να κατηγοριοποιηθεί σε φυσική, χημική και ηλεκτροστατική (Inglezakis & Roulouros, 2006).

Η φυσική προσρόφηση στην επιφάνεια των σωματιδίων οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals (διασποράς – άπωσης), καθώς και σε δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως (που οφείλονται στην πόλωση του μορίου και στις μόνιμες διπολικές και τετραπολικές ροπές των πολικών μορίων - αλληλεπιδράσεις πόλωσης, διπόλου, τετραπόλου) (Ruthven, 1984). Η συνεισφορά των δυνάμεων Van der Waals είναι δεδομένη σε κάθε περίπτωση που υπάρχει φυσική προσρόφηση, ενώ η συνεισφορά των ηλεκτροστατικών δυνάμεων (ηλεκτροστατική προσρόφηση) είναι σημαντική μόνο στην περίπτωση κατά την οποία οι προσροφητές έχουν ιοντική δομή (π.χ. ζεόλιθος), όπου παρατηρείται σημαντικό ηλεκτρικό πεδίο στην περιοχή της επιφάνειάς τους και παρουσιάζεται πολικότητα. Η ηλεκτροστατική προσρόφηση (ιοντοεναλλαγή) οφείλεται στις έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων coulomb και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου. Η ηλεκτροστατική προσρόφηση (ιοντοεναλλαγή) οφείλεται σε δυνάμεις έλξης Coulomb μεταξύ των ιόντων και των φορτισμένων λειτουργικών ομάδων (Inglezakis & Roulouros, 2006).

Η φυσική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια, παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες, είναι εξώθερμη, η θερμότητά της είναι κατά 2-3 φορές μικρότερη από τη θερμότητα της εξάτμισης και τα προσροφούμενα ιόντα κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού χωρίς κάποιο συγκεκριμένο σημείο συγκράτησής τους, ενώ η διεργασία είναι αντιστρεπτή (Ruthven, 1984). Η φυσική προσρόφηση είναι μη ειδική διεργασία όπου δεν λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων (McKay, 1996), ενώ είναι πιθανή η πόλωση του προσροφητή και περιλαμβάνει διαμοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των θέσεων που ευνοούνται ενεργειακά, οι οποίες είναι ανεξάρτητες από τις ηλεκτρονικές ιδιότητες των μορίων που εμπλέκονται. Αυτό το είδος της προσρόφησης είναι σταθερό σε θερμοκρασίες μικρότερες των 150°C (Inglezakis & Pouloropoulos, 2006).

Η χημική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ των ιόντων (μορίων) της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Στη χημική προσρόφηση πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων και των ειδικών θέσεων της επιφάνειας του προσροφητή με αποτέλεσμα το σχηματισμό χημικού δεσμού. Η χημική προσρόφηση (χημειορόφηση) είναι μία πολύ ειδική διεργασία χαρακτηρίζεται από υψηλή ενέργεια, μπορεί να λάβει χώρα σε ευρύ θερμοκρασιακό εύρος, η θερμότητά της είναι μεγαλύτερη από αυτή της φυσικής προσρόφησης, καθώς και κατά 2-3 φορές μεγαλύτερη από τη θερμότητα της εξάτμισης και είναι συνήθως μη αντιστρεπτή (Ruthven, 1984). Η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και της προσροφούμενης ουσίας είναι συγκρίσιμη της ισχύος των χημικών δεσμών (δεκάδες kcal/mol) και συνεπώς η χημική προσρόφηση είναι ισχυρότερη και περισσότερο σταθερή στις υψηλές θερμοκρασίες συγκριτικά με τη φυσική προσρόφηση. Λόγω του ότι αποτελεί μη αντιστρεπτή διεργασία η χημική προσρόφηση αναμένεται να είναι μονοστρωματική, ενώ αντίθετα η φυσική προσρόφηση μπορεί να είναι είτε μονοστρωματική είτε πολυστρωματική (McKay, 1996; Ruthven, 1984). Σε ένα σύστημα προσρόφησης μπορεί να παρατηρείται συνεισφορά τόσο της φυσικής όσο και της χημικής προσρόφησης. Εντούτοις, στα περισσότερα συστήματα προσρόφησης η διεργασία εξαρτάται κυρίως από τη φυσική προσρόφηση. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της φυσικής και χημικής προσρόφησης συνοψίζονται στον Πίνακα 2.6.

Πίνακας 2.6: Διαφορές φυσικής – χημικής προσρόφησης (Inglezakis & Pouloropoulos, 2006; Ruthven, 1984)

Παράμετρος	Φυσική προσρόφηση	Χημική προσρόφηση
Φύση - Μηχανισμός	Μη ειδική, αντιστρεπτή, δεν περιλαμβάνει διάσπαση των προσροφημένων ουσιών, δεν λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων, ενώ είναι πιθανή η πόλωση του προσροφητή	Ειδική, μπορεί να είναι μη αντιστρεπτή, λαμβάνει χώρα μεταφορά ηλεκτρονίων, συχνά πραγματοποιείται διάσπαση δεσμών μεταξύ των προσροφούμενων ουσιών και του προσροφητή
Κάλυψη επιφάνειας	Μονοστρωματική ή πολυστρωματική	Μονοστρωματική, πραγματοποιείται σε συγκεκριμένα ενεργά κέντρα
Θερμοκρασιακό εύρος	Σημαντική σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	Δεν υπάρχει περιορισμός στη θερμοκρασία. Πρακτικά η προσρόφηση δεδομένου μορίου είναι αποτελεσματική σε συγκεκριμένο θερμοκρασιακό εύρος.
Θερμότητα	Χαμηλή (λίγα kcal mol ⁻¹ 0.5-5 kcal mol ⁻¹) ίδια τάξη μεγέθους με τη λανθάνουσα θερμότητα συμπύκνωσης (condensation)	Υψηλή (>20 kcal mol ⁻¹)
Κινητική	Ταχεία	Συνήθως χαμηλή
Ενθαλπία	Εξαρτάται από παράγοντες, όπως είναι η πολικότητα, η μοριακή μάζα (συνήθως κυμαίνεται από 5-40 kJ mol ⁻¹)	Μεγάλο εύρος, εξαρτάται από την ισχύ του ιοντικού δεσμού (συνήθως 40 – 800 kJ mol ⁻¹)

Η προσρόφηση των ουσιών στα στερεά πραγματοποιείται λόγω της αυξημένης επιφανειακής ενέργειας του προσροφητή που οφείλεται στη μεγάλη επιφάνειά του. Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο υπάρχει τάση υποβάθμισης αυτής της ενέργειας. Αυτό επιτυγχάνεται με μείωση της επιφανειακής τάσης μέσω δέσμευσης εξωγενών ουσιών. Η επιφάνεια του στερεού μπορεί να χαρακτηριστεί ως εξωτερική όταν περιλαμβάνει εξογκώματα ή εσοχές (cavities) με πλάτος μεγαλύτερο του βάθους ή ως εσωτερική όταν περιλαμβάνει πόρους και εσοχές που έχουν βάθος μεγαλύτερο του πλάτους τους (Inglezakis & Pouloropoulos, 2006). Στην πραγματικότητα οι επιφάνειες δεν είναι λείες, καθώς παρουσιάζουν ανώμαλες

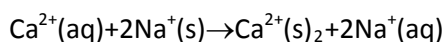
περιοχές σε μικροσκοπικό επίπεδο (εξογκώματα, κορυφές, προεξοχές). Οι περιοχές αυτές είναι ευαίσθητες σε πεδία δυνάμεων και τα άτομα του στερεού που βρίσκονται σε αυτές μπορούν να προσελκύσουν άτομα ή μόρια από το ρευστό που βρίσκεται γειτονικά με αυτό.

Η απόδοση της προσρόφησης καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη διαμόρφωση του πορώδους του προσροφητικού υλικού. Η δομή του πορώδους αποτελεί τη σημαντικότερη ιδιότητα του προσροφητικού μέσου που καθορίζει την καταλληλότητα της εφαρμογής του. Ο συνολικός αριθμός, το σχήμα και το μέγεθος των πόρων καθορίζει την προσροφητική χωρητικότητα, και το ρυθμό προσρόφησης. Ένα προσροφητικό υλικό θεωρείται κατάλληλο όταν παρέχει σημαντική προσροφητική χωρητικότητα και γρήγορη κινητική. Προκειμένου να ικανοποιηθούν αυτές οι απαιτήσεις το υλικό πρέπει να (i) χαρακτηρίζεται από μεγάλη επιφάνεια ή μεγάλο μικροπορώδη όγκο και (ii) σημαντικό δίκτυο πόρων (pore network) για τη μεταφορά των σωματιδίων στο εσωτερικό. Η πρώτη απαίτηση προϋποθέτει στερεό με μικρό μέγεθος πόρων και κατάλληλο πορώδες. Επομένως, το ορυκτό πρέπει να περιλαμβάνει συνδυασμό πόρων που ανήκουν στη μικροπορώδη και τη μακροπορώδη περιοχή (Do, 1998). Οι πόροι του στερεού μπορούν σύμφωνα με τη IUPAC να διαχωριστούν σε μικροπόρους (διάμετρος πόρων $d < 2$ nm), σε μεσοπόρους (διάμετρος πόρων $2 < d \leq 50$ nm) και σε μακροπόρους (διάμετρος πόρων $d > 50$ nm) (Rodríguez-Reinoso & Linares-Solano, 1989). Ένας πόρος μπορεί επίσης να είναι ανοικτός, καθώς μία εσοχή ή ένα κανάλι μπορεί να επικοινωνεί με την επιφάνεια του σωματιδίου ή κλειστός όταν δεν συνδέεται με την επιφάνεια. Τα προσροφούμενα μόρια μεταφέρονται από τους μακροπόρους στους μεσοπόρους και τελικά εισέρχονται στους μικροπόρους. Οι μικροπόροι συνήθως αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας με τη μεγαλύτερη συνεισφορά στο συνολικό όγκο των πόρων. Σε υλικά όπως είναι ο ζεόλιθος, οι μικροπόροι και οι μεσοπόροι ευθύνονται κυρίως για τα φαινόμενα προσρόφησης και οι μακροπόροι παίζουν τον ρόλο της “οδικής” αρτηρίας προς τα σημεία προσρόφησης του στερεού. Ο όγκος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους τους καθορίζουν την προσροφητική ικανότητα του προσροφητή.

Οι σημαντικότερες ιδιότητες του σωματιδίου που πρέπει να αξιολογούνται σε διεργασίες προσρόφησης είναι η επιφάνεια, το σχήμα, η κατανομή του μεγέθους των πόρων, η μηχανική αντοχή και η πυκνότητα. Το στερεό παρέχει εκτεταμένη επιφάνεια προκειμένου να λάβει χώρα η προσρόφηση, που αποτελεί άθροισμα της εσωτερικής και της εξωτερικής επιφάνειάς του. Η στερεή επιφάνεια περιλαμβάνει τόσο την επιφάνεια που καθορίζεται από το σχήμα του στερεού, όσο και την εσωτερική επιφάνεια που είναι αποτέλεσμα της πορώδους δομής. Η επιφάνεια του στερεού εκφράζεται ως ειδική επιφάνεια (m^2g^{-1}). Στην παρούσα ανάλυση γίνεται θεώρηση σφαιρικού σχήματος σωματιδίων. Ο προσδιορισμός της σφαιρικότητας δείχνει κατά πόσο το σχήμα των σωματιδίων προσεγγίζει το σφαιρικό σχήμα και υπολογίζεται από το λόγο της επιφάνειας σφαίρας ίδιου όγκου με αυτόν του σωματιδίου προς την πραγματική επιφάνεια του σωματιδίου. Τυπικές τιμές της σφαιρικότητας για τα κοκκώδη σωματίδια κυμαίνονται από 0.65 – 0.95.

2.9 Ιοντοεναλλαγή

Η ιοντοεναλλαγή αποτελεί βασική φυσικοχημική διεργασία η οποία λαμβάνει χώρα μεταξύ ενός ηλεκτρολύτη στην υγρή φάση και ενός στερεού ηλεκτρολύτη με τον οποίο βρίσκεται σε επαφή ο διαλυμένος ηλεκτρολύτης. Η ικανότητα του προσροφητή να εναλλάσσει ιόντα οφείλεται στις ιδιότητες της δομής του υλικού. Ο ιοντοεναλλάκτης χαρακτηρίζεται από περίσσεια θετικού ή αρνητικού φορτίου το οποίο βρίσκεται σε συγκεκριμένες θέσεις στη δομή του στερεού υλικού ή σε λειτουργικές ομάδες. Το φορτίο αυτό εξισορροπείται από εναλλάξιμα κατιόντα / ανιόντα (γνωστά ως ιόντα αντιστάθμισης) τα οποία μπορούν να μετακινηθούν με σχετική ευκολία μέσα στη μήτρα (matrix) του προσροφητή και μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα ιόντα ίσου φορτίου τα οποία βρίσκονται μέσα στο διαλύτη (Inglezakis & Rouloporoulos, 2006; Helfferich, 1995). Η ιοντοεναλλαγή περιλαμβάνει ανταλλαγή ιόντων μεταξύ των δύο αυτών υλικών και επομένως δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως χημική αντίδραση (Helfferich, 1995). Αποτελεί αντιστρεπτή διεργασία, η εξίσωση της οποίας μπορεί να δοθεί ως εξής:



όπου ο δείκτης (s)₂ σημαίνει πως το διασθενές Ca²⁺ καταλαμβάνει δυο θέσεις εναλλαγής. Επομένως, αποτελεί στοιχειομετρική διεργασία, όπου κάθε ιόν το οποίο μετακινείται από την υγρή φάση του διαλύματος στη στερεή φάση του προσροφητή αντικαθίσταται από ισοδύναμο ποσό άλλου ιοντικού είδους του ίδιου φορτίου. Στη συνήθη ρόφηση, η ουσία η οποία προσροφάται στο στερεό δεν αντικαθίσταται στο διάλυμα από κάποιο άλλο είδος.

Στη βιβλιογραφία είναι ευρέως αποδεκτό ότι η ιοντοεναλλαγή μπορεί να θεωρηθεί ως ειδική περίπτωση προσρόφησης. Αυτό είναι ιδιαίτερα χρήσιμο για πρακτικές εφαρμογές στις οποίες μπορεί να λαμβάνει χώρα τόσο ιοντοεναλλαγή όσο και συνήθης ρόφηση. Άλλωστε, τόσο στην ιοντοεναλλαγή όσο και στη προσρόφηση η μεταφορά μάζας από την υγρή στη στερεή φάση είναι κοινή, καθώς αποτελούν κυρίως διεργασίες διάχυσης (Inglezakis & Poulouros, 2006). Στην ιοντοεναλλαγή τα μεταλλικά ιόντα είναι τα προσροφούμενα είδη, σε αντίθεση με την προσρόφηση όπου ηλεκτρικά ουδέτερα συστατικά προσροφώνται (Noble & Terry, 2004). Στην παρούσα διατριβή στην οποία εξετάζονται διαφορετικοί προσροφητές, όπως είναι η ενεργός ιλύς, ο ζεόλιθος (κλινοπιπλόλιθος), ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης, χρησιμοποιείται ο όρος προσρόφηση προκειμένου να συμπεριλάβει τόσο τη συνήθη ρόφηση όσο και την ιοντοεναλλαγή.

Στην ιοντοεναλλαγή, όπως και στην προσρόφηση, βασικό ρόλο στην όλη διεργασία διαδραματίζει η διάχυση των ιόντων στην επιφάνεια και το εσωτερικό του προσροφητή και μικρότερο ρόλο (ή και καθόλου) οι χημικοί παράγοντες. Επομένως το φαινόμενο χαρακτηρίζεται κατά βάση ως φυσικό, καθώς η θερμότητα που εκλύεται είναι συνήθως μικρή (<10 kcal mol⁻¹) (Helfferich, 1962), και συχνά εμφανίζεται μικρότερη από 2 kcal/mol (Helfferich, 1995). Η ιοντοεναλλαγή είναι γρήγορη διεργασία, όπως συνήθως συμβαίνει στις διεργασίες που ελέγχονται από τη διάχυση και είναι ηλεκτροστατικής φύσης (Bradl, 2004). Ο ρυθμός της ιοντοεναλλαγής εξαρτάται από την κινητικότητα των ιόντων που λαμβάνουν μέρος στην εναλλαγή. Επομένως, η κινητική της ιοντοεναλλαγής διαχωρίζεται από την κινητική των χημικών αντιδράσεων. Η ιοντοεναλλαγή μπορεί να χαρακτηριστεί ως χημική μόνο όταν συνοδεύεται ή ακολουθείται από μια αντίδραση και τη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ των εισερχόμενων ιόντων και της μήτρας του στερεού (Inglezakis & Poulouros, 2006).

Καθώς το στερεό υλικό βρίσκεται σε συνεχή επαφή με το διαλύτη, οι πόροι του στερεού μπορεί να περιέχουν πέρα από τα ιόντα αντιστάθμισης και μόρια του διαλύτη. Ο διαλύτης μπορεί να διεισδύσει μέσα στο ιοντοεναλλάκτη και να προκαλέσει διόγκωση αυτού. Ο βαθμός της διόγκωσης εξαρτάται από το είδος των ιόντων αντιστάθμισης. Η ρόφηση ενός ηλεκτρολύτη αυξάνει την περιεκτικότητα του ιοντοεναλλάκτη σε ιόντα αντιστάθμισης. Τα προσροφημένα ιόντα εμφανίζονται στο περιβάλλον των ιόντων αντιστάθμισης του δικτύου του ιοντοεναλλάκτη και συνοδεύονται από ένα ισοδύναμο ποσό συνοδευτικών ιόντων αντιθέτου φορτίου (co-ions) (Ιγγλεζάκης, 2002). Αυτά είναι κινούμενα ιόντα με φορτίο ίδιου πρόσημου με αυτό του δικτύου.

Ως χωρητικότητα ιοντοεναλλάκτη (capacity) ορίζεται το σύνολο των αντισταθμιστικών ιόντων σε γραμμοισοδύναμα (counter ion equivalents) που περιέχονται ανά μονάδα μάζας του ιοντοεναλλάκτη. Η χωρητικότητα θεωρείται σταθερή και ανεξάρτητη των πειραματικών συνθηκών. Ωστόσο, υπάρχουν διάφοροι ορισμοί για την έννοια της χωρητικότητας όπως π.χ. η προσροφητική χωρητικότητα που αναφέρεται στη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας που δεσμεύεται λόγω της ρόφησης (και όχι λόγω ιοντοεναλλαγής), σε μια καθορισμένη συγκέντρωση ιοντοεναλλάκτη. Ως εκλεκτικότητα (selectivity) ορίζεται η ικανότητα που παρουσιάζουν οι προσροφητές στο να διαχωρίζουν και να προσροφούν επιλεκτικά τα διαφορετικά ιόντα (Ιγγλεζάκης, 2002).

2.10 Μηχανισμοί προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής

Προκειμένου να εξετασθεί η καταλληλότητα ενός προσροφητικού υλικού, απαιτείται τόσο ο χαρακτηρισμός της πορώδους δομής του, όσο και της σύστασης της επιφάνειάς του, που αποτελείται από διάφορες λειτουργικές ομάδες. Η προσρόφηση στις ενεργές επιφάνειες του προσροφητή οδηγεί στο σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής (outer sphere) και εσωτερικής (inner sphere) στοιβάδας. Τα σύμπλοκα

εξωτερικής στοιβάδας δημιουργούνται όταν παρεμβάλλονται μόρια νερού μεταξύ του προσροφημένου ιόντος και της λειτουργικής ομάδας του προσροφητή. Αντίθετα, στα σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας δεν παρεμβάλλεται κανένα μόριο νερού μεταξύ του ιόντος που έχει προσροφηθεί και της λειτουργικής ομάδας του προσροφητή (Zhou & Haynes, 2010).

Συνήθως, η προσρόφηση των κατιόντων στα μέσα προσρόφησης (π.χ. ζεόλιθος, μπεντονίτης) περιλαμβάνει τη δημιουργία τόσο συμπλόκων εξωτερικής (inner sphere complexes) όσο και εσωτερικής στοιβάδας (outer sphere complexes). Η ειδική προσρόφηση περιλαμβάνει το σχηματισμό συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας, ενώ η μη ειδική προσρόφηση περιλαμβάνει ασθενέστερα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας. Τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας δημιουργούνται μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κατιόντων και των αρνητικά φορτισμένων κέντρων. Επομένως, ο μηχανισμός προσρόφησης είναι αυτός της ιοντοεναλλαγής στις επίπεδες επιφάνειες (planar sites) του προσροφητή (Abollino et al., 2008; Malandrino et al., 2006).

Στα αρχικά στάδια της προσρόφησης, δημιουργούνται σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας στην εξωτερική επιφάνεια των ενεργών κέντρων προσρόφησης. Καθώς η συγκέντρωση των ιόντων αυξάνεται στην επιφάνεια του προσροφητή, τα ιόντα διεισδύουν στο εσωτερικό της επιφάνειας των ενεργών κέντρων σχηματίζοντας σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας. Τα σύμπλοκα αυτά δημιουργούνται με πυριτικές και αργλικές υδροξυλομάδες των προσροφητών και είναι πιο σταθερά από τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας λόγω του σχηματισμού ομοιοπολικών κυρίως δεσμών ή συνδυασμό ομοιοπολικών και ετεροπολικών δεσμών. Κατά τη δημιουργία τους ελευθερώνονται πρωτόνια με αποτέλεσμα να μειώνεται το pH του διαλύματος. Το είδος των σχηματιζόμενων συμπλόκων επηρεάζει το ρυθμό και την αναστρεψιμότητα της προσρόφησης. Συγκεκριμένα, η δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας είναι γρήγορη και αντιστρεπτή, ενώ ο σχηματισμός συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας είναι πιο αργός και συνήθως μη αναστρέψιμος (Doula & Ioannou, 2003). Βασικό χαρακτηριστικό των συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας είναι ότι επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Η δημιουργία των δύο αυτών ειδών συμπλόκων εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Ωστόσο, το pH επηρεάζει περισσότερο τη δημιουργία εσωτερικών συμπλόκων στοιβάδας, καθώς σε $pH < 4$ οι περισσότερες πυριτικές ($SiOH$) και αργλικές ($AlOH$) υδροξυλομάδες πρωτονιούνται με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση των μετάλλων (Abollino et al., 2008; Schindler et al., 1976). Εκτός των προαναφερθέντων μηχανισμών προσρόφησης, τα ιόντα μπορεί να απομακρυνθούν από την υγρή στη στερεή φάση λόγω της κατακρήμνισής τους στην επιφάνεια του προσροφητή (surface precipitation). Η προσθήκη του στερεού στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη μπορεί να μειώσει τη διαλυτότητα του μετάλλου και επομένως να ευνοήσει την κατακρήμνισή του στην επιφάνεια του στερεού ακόμη και σε μη κορεσμένο περιβάλλον. Όταν η κάλυψη της επιφάνειας του στερεού από τα μεταλλικά ιόντα είναι μικρή, υπερισχύει η δημιουργία συμπλόκων στοιβάδας στην επιφάνεια του στερεού. Με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων στην επιφάνεια του προσροφητή ευνοείται η συγκέντρωση ουσιών και συσσωματωμάτων στην επιφάνεια λόγω πυρήνωσης (nucleation). Η περεταίρω αύξηση της κάλυψης της επιφάνειας καθιστά την επιφανειακή κατακρήμνιση τον κυρίαρχο μηχανισμό (Dimirkou, 2007). Η επιφανειακή κατακρήμνιση εξαρτάται κυρίως από το pH του διαλύματος και τη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων σε αυτό (Bradl, 2004). Επίσης, σημαντικό ρόλο στην επιφανειακή κατακρήμνιση μπορεί να διαδραματίσει η συγκαταβύθιση ενός είδους μεταλλικού ιόντος το οποίο συμπαρασύρεται από ένα άλλο που περιέχεται σε υψηλές συγκεντρώσεις (Nagy & Κόγια, 2009). Η αύξηση του pH μπορεί να οδηγήσει σε αύξηση της επιφανειακής κατακρήμνισης. Επομένως, η προσθήκη προσροφητών οι οποίοι αυξάνουν σημαντικά το pH του διαλύματος ευνοεί την απομάκρυνση του μετάλλου από την υγρή φάση λόγω επιφανειακής κατακρήμνισης (Zhou & Haynes, 2010; Bradl, 2004). Τέλος, πρέπει να σημειωθεί ότι η επιφανειακή κατακρήμνιση είναι πιο αργή διεργασία σε σύγκριση με τη δημιουργία συμπλόκων (Hamidpour et al., 2010).

2.11 Εφαρμογή ορυκτών για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων

Η προσρόφηση αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα. Το ανταγωνιστικό πλεονέκτημα της συγκεκριμένης τεχνολογίας αυξάνεται όταν χρησιμοποιούνται χαμηλού κόστους υλικά που εμφανίζουν δυνατότητα αναγέννησης. Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως είναι ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης ανήκουν σε αυτή την κατηγορία υλικών. Το βασικό τους πλεονέκτημα είναι ότι μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά ένα μεγάλο εύρος βαρέων μετάλλων και η κινητική της προσρόφησης είναι γρήγορη. Η ενεργοποίηση των ορυκτών με θερμική ή χημική επεξεργασία μπορεί να αυξήσει την εκλεκτικότητά τους για συγκεκριμένα μέταλλα, αλλά ταυτόχρονα αυξάνει το κόστος και την πολυπλοκότητα της επεξεργασίας. Ορισμένες ερευνητικές εργασίες στο πλαίσιο βιβλιογραφικής ανασκόπησης συνοψίζουν τα αποτελέσματα της εφαρμογής των ορυκτών για την απομάκρυνση διαφορετικών βαρέων μετάλλων (Wang & Peng, 2010; Zhou & Haynes, 2010; Yadanaparthi et al., 2009; Sud et al., 2008; Bradl, 2004). Η αποτελεσματικότητα των ορυκτών για την απομάκρυνση συγκεκριμένων μετάλλων είναι συνάρτηση διαφόρων παραγόντων που αναλύονται στη συνέχεια της Ενότητας. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι οι περισσότερες μελέτες πραγματοποιούνται την εφαρμογή των ορυκτών για την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα, ενώ περιορισμένες είναι οι μελέτες που διερευνούν την συμπεριφορά των ορυκτών σε πραγματικά υγρά απόβλητα. Παράλληλα ερευνητικό κενό εντοπίζεται στη συγκριτική εξέταση της εφαρμογής των ορυκτών για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και διαφορετικά ρεύματα υγρών αποβλήτων, στη διερεύνηση της συμπεριφοράς των ορυκτών και των παραμέτρων που την επηρεάζουν στα διαφορετικά μέσα καθώς και στο πως μεταβάλλεται η επίδραση των διαφόρων παραμέτρων στην προσρόφηση όταν αυτή λαμβάνει χώρα σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης. Η διερεύνηση των ζητημάτων αυτών κρίνεται βαρύνουσας σημασίας, καθώς καθορίζει την καταλληλότητα ενός ορυκτού για την πρακτική πλέον εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα.

2.11.1 Φυσικός Ζεόλιθος

Ο φυσικός ζεόλιθος αποτελεί ένυδρο, αργιλοπυριτικό ορυκτό με κρυσταλλική, μικροπορώδη δομή. Δημιουργείται από τη χημική αντίδραση ορυκτών υδατικών διαλυμάτων με στερεά αργιλοπυριτικά άλατα υπό κατάλληλες περιβαλλοντικές και γεωλογικές συνθήκες. Τα πλέγματα του ζεόλιθου αποτελούνται από τετράεδρα του πυριτίου και του αργιλίου (SiO_4 και AlO_4), όπου ένα ιόν πυριτίου (Si^{4+}) ή αργιλίου (Al^{3+}) στο κέντρο του τετραέδρου βρίσκεται «περικυκλωμένο» από τέσσερα ιόντα οξυγόνου. Τα τετράεδρα πυριτίου είναι ουδέτερα καθώς κάθε ιόν οξυγόνου μοιράζεται με δύο συνορεύοντα τετράεδρα. Αντίθετα, στα τετράεδρα αργιλίου, η αντικατάσταση του πυριτίου από αργίλιο έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία αρνητικού φορτίου το οποίο εξισορροπείται με την προσέλκυση διαφόρων κατιόντων. Τα κατιόντα που συνήθως απαντώνται σε φυσικούς ζεόλιθους είναι το νάτριο, το κάλιο και το ασβέστιο, καθώς αυτά είναι ευκίνητα (Loizidou, 1982). Η δομή του κλινοπτιλόλιθου χαρακτηρίζεται από ελεύθερα κανάλια που καταλαμβάνονται από κατιόντα και από μόρια νερού και επομένως χαρακτηρίζεται από υψηλή ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα. Ο χημικός τύπος ενός ζεόλιθου εκφράζεται από τον ακόλουθο εμπειρικό τύπο (Ιγγλεζάκης, 2002): $\text{M}_{2/n} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, όπου (n) είναι το σθένος του κατιόντος M^{n+} , $x \geq 2$, $y \geq 4$.

Τα διαφορετικά είδη ζεόλιθων κατηγοριοποιούνται ανάλογα με τη διάταξη (τοπολογία) του κρυσταλλικού πλέγματος. Έως τώρα, έχουν αναγνωρισθεί βάσει του κρυσταλλικού τους πλέγματος από την Επιτροπή Δομής του Διεθνούς Οργανισμού Ζεόλιθου (Structure Commission of the International Zeolite Association), 191 διαφορετικοί τύποι ζεόλιθων (Kulprathiranj, 2010). Βασικό χαρακτηριστικό των ζεόλιθων αποτελεί το ενεργό πλάτος των καναλιών το οποίο καθορίζει την προσβασιμότητα των εισερχόμενων κατιόντων σε αυτά. Τα κανάλια των ζεόλιθων σχηματίζονται από διαφορετικούς συνδυασμούς συνδεδεμένων τετραέδρων. Τα κανάλια τα οποία είναι σχετικά πλατιά στα στενότερα σημεία μπορούν να δεχθούν μεγαλύτερα κατιόντα στη δομή τους (Deer et al., 1992). Οι θέσεις, το μέγεθος και ο αριθμός των κατιόντων που μπορούν να εναλλαχθούν πρέπει να συνυπολογιστούν, αφού μπορεί να αποτελέσουν εμπόδιο στην είσοδο των ιόντων στα κανάλια του ζεόλιθου, καθώς μπορεί να αλλάξουν τις διαστάσεις τους. Διαφορετικές ιοντικές μορφές του ίδιου ζεόλιθου μπορεί να παρουσιάζουν διαφορετική συμπεριφορά λόγω των διαφορετικών εναλλάξιμων κατιόντων του κρυσταλλικού πλέγματος (Barrer, 1987). Ο ζεόλιθος έχει διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές και χρησιμοποιείται ευρέως στην επεξεργασία αστικών και

βιομηχανικών υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων λόγω της υψηλής ιοντοεναλλακτικής και προσροφητικής του ικανότητας.

2.11.2 Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης αποτελεί αργιλικό, φυλλοπυριτικό ορυκτό το οποίο αποτελείται κυρίως από μοντμοριλλονίτη. Η κρυσταλλική δομή του μοντμοριλλονίτη αποτελείται από μονάδες αποτελούμενες από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου με ένα κεντρικό φύλλο οκταέδρου αργιλίου που είναι τοποθετημένο ανάμεσα από τα δύο τετράεδρα πυριτίου (Nagy & Κόγια, 2009). Τα φύλλα των τετράεδρων και των οκταέδρων συνδυάζονται με τέτοιο τρόπο, ώστε οι κορυφές των τετράεδρων κάθε φύλλου SiO_4 και ένα από τα στρώματα υδροξυλίων του οκταεδρικού φύλλου να δημιουργούν ένα κοινό στρώμα (Bhattacharyya & Gurta, 2008a). Το βασικό χαρακτηριστικό του μοντμοριλλονίτη είναι ότι επιτρέπει τη διείσδυση νερού και άλλων πολικών μορίων μεταξύ των στρωμάτων του με αποτέλεσμα να διογκώνεται σημαντικά (Cornelius, 1963). Επομένως, η απόσταση μεταξύ των φύλλων ποικίλει ανάλογα με τη διόγκωση που έχει υποστεί το ορυκτό. Διαφορετικά κατιόντα μπορεί να αντικαταστήσουν τα κατιόντα του μοντμοριλλονίτη. Συγκεκριμένα, στα τετράεδρα του πυριτίου, το αργίλιο μπορεί να αντικαταστήσει το πυρίτιο και στα οκταέδρα το αργίλιο μπορεί να αντικατασταθεί από άλλα ιόντα, όπως είναι αυτό του μαγνησίου. Ως αποτέλεσμα αυτών των αντικαταστάσεων, το φορτίο των στρωμάτων του μοντμοριλλονίτη είναι αρνητικά φορτισμένο με αποτέλεσμα αυτό να εξισορροπείται με την προσέλκυση κατιόντων όπως είναι τα ιόντα μαγνησίου. Αυτά τα κατιόντα είναι εναλλάξιμα με άλλα κατιόντα (Nagy & Κόγια, 2009).

2.11.3 Βερμικουλίτης

Ο βερμικουλίτης αποτελεί ένα είδος αργίλου το οποίο απαντάται στη φύση κυρίως στη μορφή μαγνησίου. Αποτελείται από δύο συνδεδεμένα τετραεδρικά φύλλα αργιλίου και πυριτίου τα οποία περικλείουν ένα οκταεδρικό φύλλο υδροξειδίου του μαγνησίου. Επομένως, τα δύο τετραεδρικά φύλλα είναι συνδεδεμένα μεταξύ τους με ένα οκταεδρικό φύλλο και για αυτό το λόγο η δομή του βερμικουλίτη συχνά αναφέρεται ως 2:1 φυλλοπυριτικό (Fleischer & Mandarino, 1991). Η δομή του βερμικουλίτη δείχνει ότι τα μόρια νερού δημιουργούν μια παραμορφωμένη (distorted) εξαγωνική διάταξη, η οποία συνδέεται με ένα οξυγόνο στη διάταξη των φύλλων του πυριτίου. Τα ιόντα του μαγνησίου βρίσκονται μεταξύ των φύλλων νερού (Weaver, 1989). Ο βερμικουλίτης έχει την ιδιότητα να διογκώνεται αρκετές φορές σε σχέση με τον αρχικό του όγκο όταν θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (900°C).

Η προσρόφηση μετάλλων σε μπεντονίτη και βερμικουλίτη πραγματοποιείται με: (1) την ανταλλαγή ιόντων λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των αρνητικά φορτισμένων επιφανειών του ορυκτού (δημιουργία εξωτερικών συμπλόκων) και (2) τη δημιουργία εσωτερικών συμπλόκων μεταξύ των πυριτικών (Si-O-) και των αργιλικών (Al-O-) ομάδων στις ακμές (edges) των σωματιδίων (Kraepiel et al., 1999; Mercier & Detellier, 1995). Ο δεύτερος μηχανισμός επηρεάζεται σε πολύ μεγάλο βαθμό από τη μεταβολή του pH, καθώς σε $\text{pH} < 4$ οι αργιλικές και πυριτικές ομάδες πρωτονιούνται με αποτέλεσμα να μειώνονται οι ενεργά διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης (Abollino et al., 2008).

2.12 Παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση των μετάλλων

Στην Ενότητα αυτή αναλύονται οι παράμετροι που επηρεάζουν την προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ και τα ορυκτά. Η αξιολόγηση της επίδρασης των διαφορετικών παραμέτρων είναι ιδιαίτερα σημαντική για την εφαρμογή των προσροφητών σε βιομηχανική κλίμακα. Η απόδοση των προσροφητών για τη δέσμευση των μετάλλων εξαρτάται από διάφορους φυσικοχημικούς παράγοντες που σχετίζονται τόσο με το διάλυμα όπου πραγματοποιείται η προσρόφηση, τα μέταλλα που προσροφώνται και με τον προσροφητή. Οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν το pH του διαλύματος, την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων σε αυτό, την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, το ιοντικό μέγεθος, το είδος του μετάλλου, την ιοντική ισχύ, τη θερμοκρασία, το είδος και το μέγεθος των σωματιδίων του προσροφητή, τη συγκέντρωση του προσροφητή, το είδος της προεπεξεργασίας του προσροφητή, την ταχύτητα ανάδευσης. Η μεμονωμένη ή/και συνεργιστική δράση των διαφορετικών παραγόντων στην απόδοση της προσρόφησης έχει μελετηθεί

από αρκετούς ερευνητές μέσω διενέργειας πειραμάτων διαλείποντος έργου και τα ευρήματά τους συνοψίζονται και αξιολογούνται στην παρούσα Ενότητα.

2.12.1 Είδος του μετάλλου

Το είδος του μετάλλου κατέχει σημαντικό ρόλο στην απόδοση της προσρόφησης. Στον Πίνακα 2.7 δίνονται οι βασικότερες ιοντικές ιδιότητες των μετάλλων. Η εκλεκτικότητα των προσροφητών ως προς τα διαφορετικά μεταλλικά ιόντα ποικίλει σημαντικά και καθορίζει την απόδοση της διεργασίας. Οι ιδιότητες του μετάλλου που επηρεάζουν την προσρόφηση περιλαμβάνουν τη δυνατότητα πόλωσης (polarizability), το δυναμικό ιονισμού (ionization potential-πυκνότητα φορτίου), την ηλεκτραρνητικότητα (electronegativity), την ηλεκτρονιακή συγγένεια (electron affinity), την ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης, την ενθαλπία ενυδάτωσης (enthalpy), την εντροπία ενυδάτωσης (entropy of hydration), τις σταθερές υδρόλυσης (hydrolysis constants), την ιοντική ακτίνα και την ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος (Zhou & Haynes, 2010). Τα ιόντα στα υδατικά τους διαλύματα δεν βρίσκονται ελεύθερα αλλά ενυδατωμένα, περιβαλλόμενα από μόρια νερού τα οποία είναι περισσότερα όσο μικρότερο είναι το μέγεθος και μεγαλύτερο το φορτίο του ιόντος. Το μέγεθος των ενυδατωμένων ιόντων επηρεάζει σημαντικά τη διάχυση του μετάλλου στον προσροφητή. Όσο περισσότερα μόρια νερού έχει ένα ιόν γύρω του τόσο πιο αργά κινείται. Επομένως, τα μεταλλικά ιόντα που χαρακτηρίζονται από μικρότερη ακτίνα ενυδάτωσης έχουν μεγαλύτερη ευκολία πρόσβασης στους πόρους και την επιφάνεια του προσροφητή. Αντίθετα, τα ιόντα με μεγαλύτερη ιοντική ακτίνα προκαλούν ταχύτερο κορεσμό των θέσεων προσρόφησης (Hui et al., 2005). Τα ενυδατωμένα ιόντα, τα οποία έχουν διαστάσεις μεγαλύτερες από το άνοιγμα των πόρων του στερεού για να εισέλθουν σε αυτούς πρέπει να εναλλάξουν ή να αποβάλλουν τα περιβάλλοντα νερά τους ή κάποια από αυτά (Ιγγλεζάκης, 2002).

Πίνακας 2.7: Ιοντικές ιδιότητες μετάλλων

Ιόν	Ιοντική ακτίνα (Å)	Ενυδατωμένη ιοντική ακτίνα (Å)	Δυναμικό ιονισμού	Ενθαλπία ενυδάτωσης (kcal mol ⁻¹)	Ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης (kcal mol ⁻¹)	Ηλεκτραρνητικότητα Pauling
Zn ²⁺	0.74	4.30	2.70	-494.8	-484.6	1.65
Ni ²⁺	0.69	4.04	3.17	-509.7	-494.2	1.91
Cu ²⁺	0.82	4.19	1.9	-507.8	-498.7	1.90
Cd ²⁺	0.95	4.26	2.8	-431.6	-419.2	1.69
Pb ²⁺	1.32	4.01	1.65	-432	-354	2.33
Cr ³⁺	0.65	4.61	4.62	-1470.1	-1047	1.66
Na ⁺	0.95	7.9	1.05	-100.7	-202	0.93
K ⁺	1.33	5.32	0.75	-80.8	-184	0.82
Ca ²⁺	0.99	9.6	1.01	-394	-588	1.00
Mg ²⁺	0.71	10.8	1.54	-459	-662	1.31
NH ₄ ⁺	1.4	5.37	0.71		-1329	

Η ηλεκτραρνητικότητα δείχνει την τάση του ατόμου να έλκει ηλεκτρόνια. Τα ιόντα με τη μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα δεσμεύονται με ισχυρότερους δεσμούς στην επιφάνεια του στερεού. Ο βαθμός ιονισμού αποτελεί μέτρο της ικανότητας των ιόντων να δεσμεύονται στο στερεό μέσω ηλεκτροστατικών δεσμών. Η μεγαλύτερη δυνατότητα ιονισμού σημαίνει ισχυρότερη έλξη των ιόντων στον προσροφητή στις θέσεις εκείνες που εμφανίζουν υψηλή πυκνότητα φορτίου (Mohan et al., 2006). Αντίθετα όταν στο πλέγμα των προσροφητών δημιουργείται ένα ασθενές ανιοντικό πεδίο, τότε ενισχύεται η εκλεκτικότητά τους στα ιόντα με χαμηλή πυκνότητα φορτίου. Επιπλέον, τα μεταλλικά ιόντα με τη μεγαλύτερη ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης εμφανίζουν μεγαλύτερη προτίμηση για την υγρή από ότι για τη στερεή φάση. Η ενέργεια ενυδάτωσης είναι υπεύθυνη για την αποβολή μορίων νερού που περιβάλλουν το κατιόν καθώς αυτό διαχέεται στο ορυκτό. Το ιόν με τη μικρότερη ενέργεια ενυδάτωσης μπορεί να απελευθερωθεί πιο εύκολα και πιο γρήγορα από τα μόρια νερού που το περιβάλλουν. Είναι γεγονός, ότι οι διαστάσεις των ενυδατωμένων ιόντων και η ενέργεια ενυδάτωσης τους δίνουν ένδειξη της εκλεκτικότητας των προσροφητών για αυτά. Ωστόσο, αυτό δεν είναι απόλυτο καθώς συνυπάρχουν παράμετροι που παίζουν καθοριστικό ρόλο στην εκλεκτικότητα του στερεού. Η γεωμετρία (προσανατολισμός ιόντων) για παράδειγμα των ιόντων και το πώς μεταβάλλουν τη διάταξή τους καθώς εισέρχονται στους πόρους του

προσοφητή αποτελεί μία από τις παραμέτρους αυτές. Περαιτέρω ανάλυση για την εκλεκτικότητα των προσροφητών γίνεται στη συνέχεια του παρόντος κεφαλαίου.

2.12.2 Αρχική συγκέντρωση μετάλλων στο διάλυμα

Η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα επιδρά σημαντικά στην απόδοση της διεργασίας. Ο βαθμός επίδρασης εξαρτάται από συνδυασμό παραμέτρων, όπως είναι η διαθεσιμότητα των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του προσροφητή και η ικανότητα των ομάδων αυτών να δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα (ιδιαίτερα στις υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτών). Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην δέσμευση των μετάλλων από τα ορυκτά και την ιλύ αποτελεί αντικείμενο μελέτης αρκετών ερευνητικών εργασιών (Πίνακας 2.8). Στις περισσότερες περιπτώσεις η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού και σε μείωση της συνολικής απόδοσης της προσρόφησης, εκφρασμένης σε ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου (Çoruh & Ergun, 2009; Erdem et al., 2009; Ijagbemi et al., 2009; Wu et al., 2008c). Σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου, η αναλογία των μεταλλικών ιόντων προς τη μάζα του προσροφητικού υλικού (διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης) είναι χαμηλή με αποτέλεσμα η προσρόφηση να μην εξαρτάται σημαντικά από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (Gupta & Bhattacharya, 2008; Vijayaraghavan & Yun, 2008). Σε υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων, περισσότερα μεταλλικά ιόντα είναι διαθέσιμα για προσρόφηση σε δεδομένη μάζα προσροφητή με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ανταγωνισμός των ιόντων για την κατάληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης. Αυτό οδηγεί σε μείωση της ποσοστιαίας προσρόφησης, αλλά και σε αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού. Η αρχική συγκέντρωση δρα ως κινητήρια δύναμη για την υπερνίκηση της αντίστασης στη διάχυση του μεταλλικού ιόντος διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων η κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά – διάχυση των ιόντων από την υγρή φάση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του στερεού αυξάνεται (Arief et al., 2008). Ωστόσο, με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου επέρχεται σταδιακός κορεσμός των ενεργών θέσεων προσρόφησης και μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων. Όταν το σύστημα επέλθει σε κατάσταση κορεσμού, η μετέπειτα αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων δεν συνοδεύεται από αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας ανά μονάδα μάζας στερεού. Ο προσδιορισμός της μέγιστης συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων για την οποία επέρχεται πλήρης κορεσμός του προσροφητή είναι ιδιαίτερα σημαντική στις πρακτικές εφαρμογές. Επιπλέον, ο βαθμός της επιφανειακής κατακρήμνιση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου, η κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή είναι μικρή με αποτέλεσμα η δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων να είναι ο επικρατών μηχανισμός προσρόφησης. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του μετάλλου ευνοείται η συγκέντρωση ουσιών και συσσωματωμάτων στην επιφάνεια. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε κορεσμό των επιφανειακών θέσεων προσρόφησης και η επιφανειακή κατακρήμνιση αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό (Doula & Dimirkou, 2008).

Οι Ijagbemi et al. (2009) βρήκαν ότι η συγκέντρωση του Ni που προσροφάται ανά μονάδα μάζας μοντμοριλονίτη αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης έως ένα συγκεκριμένο σημείο, πέρα από το οποίο η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου δεν επιδρά στην προσροφούμενη συγκέντρωση του μετάλλου. Σε αντίστοιχο συμπέρασμα κατέληξαν και οι Kaya & Ören (2005) για την προσρόφηση του Zn σε φυσικό και Na-μπεντονίτη. Οι Wu et al. (2008c) αναφέρουν ότι η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Zn οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης του μετάλλου στο βερμικουλίτη (από 1.85 σε 4.96 mg g⁻¹), και σε μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου (από 74 σε 10%).

Η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων συνδέεται άμεσα με τη βιωσιμότητα των μικροοργανισμών της ενεργού ιλύος. Στα συστήματα EI η παρουσία μετάλλων στα υγρά απόβλητα σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να οδηγήσει σε αναχαίτιση της μικροβιακής δράσης. Η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων σε συνδυασμό με τις βιολογικές και λειτουργικές συνθήκες του συστήματος καθορίζουν κατά πόσο απαιτείται κατάλληλη προεπεξεργασία για τη μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων πριν τη είσοδό τους στο βιολογικό αντιδραστήρα. Αντίθετα, στα συστήματα που εφαρμόζουν μη ενεργό ιλύ για την απομάκρυνση

των μετάλλων, η αρχική συγκέντρωση δεν αποτελεί περιοριστικό παράγοντα. Η απομάκρυνση των μετάλλων πραγματοποιείται μέσω παθητικής προσρόφησης, η απόδοση της οποίας είναι ανεξάρτητη από τις μεταβολικές δραστηριότητες και τη βιωσιμότητα του κυττάρου.

Πίνακας 2.8: Επίδραση της αρχική συγκέντρωσης των μετάλλων στην προσρόφησή τους σε ιλύ και αργιλοπυριτικά ορυκτά (μπεντονίτη, ζεόλιθο, βερμικουλίτη)

Μέταλλο	Προσροφητής	Εύρος C_0 ($mg\ l^{-1}$)	C_0 ($mg\ l^{-1}$) μέγιστης προσρόφησης	C_0 ($mg\ l^{-1}$) μέγιστης (%) απομάκρυνσης	Αναφορά
Ni, Cu, Pb	Κλινοπτιλόλιθος	10 - 800		10	Sprynskyy et al., 2006
Ni	Μοντμοριλλονίτης ZrO- μοντμοριλλονίτης TBA-μοντμοριλλονίτης	10 - 60	60	10	Gupta & Bhattacharyya, 2006; 2008
Ni	Κλινοπτιλόλιθος NaCl κλινοπτιλόλιθος HCl & NaCl κλινοπτιλόλιθος	12.5 - 200	200	12.5	Çoruh & Ergun, 2009
Ni	Μπεντονίτης (calcined bofe)	100 - 400		100	Vieira et al., 2010
Ni	Na - μοντμοριλλονίτης Τροποποιημένος με οξύ μοντμοριλλονίτης	50 - 100	100	50 75	Ijagbemi et al., 2010
Zn	Βερμικουλίτης	25 - 500	500	25	Wu et al., 2008c
Zn	Φυσικός Μπεντονίτης Na-μπεντονίτης	1 - 200	~60 - 200 ~80 - 200		Kaya & Ören, 2005
Zn	Φυσικός ζεόλιθος	37.27 - 659.03		32.27	Perić et al., 2004
Zn	Gordes ζεόλιθος Bigadic ζεόλιθος	1 - 20	14 (14 - 20) 14 (14 - 20)		Ören & Kaya, 2006
Zn, Cu	Ζεόλιθος	50 - 400		50	Erdem et al., 2004
Zn	Μπεντονίτης	30 - 50	50		Sen & Gomez, 2011
Cu, Ni, Cd	Ζεόλιθος	1-100	100		Kocaoba et al., 2007
Zn	Καθιζάνουσα ιλύς	3-100		3	Bhattacharya et al., 2006
Cu	Ξηραμένη ιλύς	100-400	400		Gulnaz et al., 2005
Cr ³⁺	Ενεργός ιλύς	100-170	170		Faout et al., 2008

2.12.3 Σύσταση υγρής φάσης

Το μέσο στο οποίο λαμβάνει χώρα η προσρόφηση επηρεάζει την απόδοση της διεργασίας. Στην πλειοψηφία των μελετών, η προσρόφηση διενεργείται σε υδατικά διαλύματα που εμπλουτίζονται με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων. Ωστόσο, η εξέταση της απόδοσης του προσροφητή για τα δέσμευση των μετάλλων από υγρά απόβλητα διαφορετικής προέλευσης είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την μετέπειτα εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα. Όπως αναφέρεται από τους Vieira dos Santos & Masini (2007) η συμπεριφορά του προσροφητή πρέπει να αξιολογείται στο μέσο που λαμβάνει χώρα η διεργασία στην πράξη. Η πρόβλεψη της προσροφητικής χωρητικότητας του υλικού σε υδατικό περιβάλλον δεν αντικατοπτρίζει την πραγματική συμπεριφορά του προσροφητή σε σύνθετα μέσα, όπως είναι τα υγρά απόβλητα. Η παρουσία οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών (ligands) στα υγρά απόβλητα και σε άλλα υδάτινα συστήματα επηρεάζει σημαντικά τη συμπεριφορά του προσροφητή, καθώς επιδρά τόσο στην απομάκρυνση του μετάλλου, όσο και στις επιφανειακές ιδιότητες του προσροφητή (Abollino et al., 2008; Malandrino et al., 2006; Doula & Ioannou, 2003). Ο σχηματισμός σταθερών μεταλλικών συμπλόκων με ουσίες των υγρών αποβλήτων, όπως είναι το οξικό οξύ, οι πρωτεΐνες και οι χουμικές ουσίες μπορεί να επηρεάσει την απομάκρυνση των μετάλλων (Katsoyiannis & Samara, 2007). Η επίδραση των υποκαταστατών στην προσρόφηση μπορεί να είναι ευνοϊκή ή αρνητική, ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του υποκαταστάτη, το είδος του προσροφητή και του μετάλλου. Η απόδοση του προσροφητή είναι συνήθως μικρότερη σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων από ότι σε υδατικά διαλύματα, γεγονός που μπορεί να οφείλεται: (i) στην παρουσία οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών που δεσμεύονται από το ορυκτό,

αλλά δεν παρασύρουν το μέταλλο μαζί τους, καθώς δεν δημιουργούν σύμπλοκα με αυτό με αποτέλεσμα να καταλαμβάνουν ενεργές θέσεις προσρόφησης (Malandrino et al., 2006). Το γεγονός αυτό οδηγεί σε αυξημένο ανταγωνισμό μεταξύ των υποκαταστατών και του μετάλλου για τη δέσμευση των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης (ii) στην παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στα υγρά απόβλητα, όπως είναι η NH_4^+ , το Ca^{2+} , το K^+ , το Mg^{2+} κ.λπ, για τα οποία τα μέσα προσρόφησης παρουσιάζουν σημαντική εκλεκτικότητα. Τα ιόντα αυτά καταλαμβάνουν κάποιες από τις ενεργές θέσεις προσρόφησης (Yang et al., 2009; Langella et al., 2000), (iii) στη δημιουργία αδιάλυτων συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και οργανικών και των ανόργανων υποκαταστατών που δεν δεσμεύονται από τον προσροφητή, καθώς και στη δέσμευση του μετάλλου από τα αιωρούμενα στερεά και τα κολλοειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων (Ziolko et al., 2009; Kempton et al., 1987b). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης για προσρόφηση και συνεπώς τη μείωση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού. Ωστόσο, ο σχηματισμός αδιάλυτων συμπλόκων/ιζημάτων μεταξύ του μετάλλου και ουσιών των υγρών αποβλήτων μπορεί να συμβάλλει σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου, (iv) στην τάση διασύνδεσης ορισμένων μετάλλων με διαλυτούς υποκαταστάτες, οι οποίοι δεν προσροφώνται και δεν παγιδεύονται στο προσροφητικό υλικό, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν αυξημένη κινητικότητα στα υγρά απόβλητα. Στην περίπτωση αυτή η δημιουργία διαλυτών συμπλόκων θεωρείται ανταγωνιστική της δημιουργίας επιφανειακών συμπλόκων και η προσρόφηση μειώνεται (Doula & Ioannou, 2003; Karvelas et al., 2003). Η μείωση της προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών μπορεί να οφείλεται στην παρεμπόδιση των ιόντων να φθάσουν στις ενεργές θέσεις προσρόφησης και στην κατάληψη θέσεων προσρόφησης από τους ίδιους τους υποκαταστάτες (Lackovic et al., 2004). Επιπλέον, τα ιζήματα/σύμπλοκα που δημιουργούνται ή δεσμεύονται στην επιφάνεια των ορυκτών καθιστούν ανενεργές (βουλώνουν) κάποιες θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διάχυση των ιόντων του μετάλλου στο εσωτερικό των ορυκτών. Σε ορισμένες, ωστόσο περιπτώσεις, η παρουσία οργανικών και ανόργανων ουσιών (που δρουν ως υποκατάστατες συμπλοκοποίησης - ligands) στα υγρά απόβλητα μπορεί να αυξήσει την απόδοση της προσρόφησης του μετάλλου στα ορυκτά μέσω των ακόλουθων μηχανισμών: (i) σχηματισμός αρνητικά φορτισμένων συμπλόκων ανάμεσα στους υποκαταστάτες και τα μεταλλικά ιόντα που αλληλεπιδρούν και δεσμεύονται στις θετικά φορτισμένες επιφάνειες των προσροφητών. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθότι οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της προσρόφησης ακόμα και σε χαμηλές τιμές pH, (ii) συμπλοκοποίηση του μετάλλου με υποκαταστάτες που έχουν δεσμευτεί στην επιφάνεια του στερεού, (iii) σχηματισμός επιφανειακών συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας μεταξύ των ιόντων του μετάλλου και των αρνητικά φορτισμένων υποκαταστατών–επιφανειακά σύμπλοκα, (iv) σχηματισμός θετικά φορτισμένων συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και των υποκαταστατών τα οποία δεσμεύονται από τα ορυκτά μέσω ιοντοεναλλαγής, (v) συσσώρευση των αρνητικά φορτισμένων υποκαταστατών στη διπλοστοιβάδα των θετικά φορτισμένων σωματιδίων που οδηγεί στη μείωση της ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ των ιόντων του μετάλλου και της επιφάνειας του προσροφητή (Abollino et al., 2008). Οι υποκαταστάτες μπορεί να αλληλεπιδρούν έμμεσα με την επιφάνεια του προσροφητή μεταβάλλοντας τις ηλεκτρικές της ιδιότητες. Για παράδειγμα, εάν ο υποκατάστατης είναι ένα ανιόν που προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού, καθιστά περισσότερο ευνοϊκή την αλληλεπίδραση (Coulombic interaction) μεταξύ του στερεού και του μετάλλου, ακόμα και αν η προσρόφηση του μετάλλου πραγματοποιηθεί σε θέση που απέχει από τον υποκαταστάτη (Doula & Ioannou, 2003). Ο σχηματισμός αδιάλυτων συμπλόκων μετάλλου–υποκαταστατών μπορεί να αυξήσει επίσης τη φαινομενική προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων. Γενικά, σχηματισμός μεταλλικών συμπλόκων που προσροφώνται ισχυρά από τον προσροφητή ευνοεί την προσρόφηση.

Ο βαθμός επίδρασης των υποκαταστατών στην απόδοση της προσρόφησης εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το είδος τους. Οι Malandrino et al. (2006) και οι Abollino et al. (2008) διερεύνησαν την επίδραση διαφορετικών υποκαταστατών (καρβοξυλικά οξέα, πολυάμινο καρβοξυλικά οξέα, EDTA, NTA, DTPA), στην προσρόφηση των μεταλλικών κατιόντων σε μπεντονίτη και βερμικουλίτη και συμπεραίνουν ότι η παρουσία ισχυρών υποκαταστατών (π.χ. EDTA, NTA, DTPA) που σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα συντελεί σε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται. Αντίθετα, η παρουσία ορισμένων καρβοξυλικών οξέων έχει μικρή επίδραση στην απομάκρυνση των μετάλλων. Αντίστοιχα, οι Abollino et al. (2003) αναφέρουν ότι η απόδοση της προσρόφησης των μετάλλων σε Na-μοντμοριλονίτη μειώνεται λόγω του σχηματισμού συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων – υποκαταστατών. Σε μία άλλη εργασία τους, οι Abollino et al. (2008) συμπεραίνουν ότι η παρουσία υποκαταστατών και η συγκέντρωσή τους αποτελούν

πιο κρίσιμες παραμέτρους για τη διεργασία της προσρόφησης συγκριτικά με το είδος του ορυκτού που εφαρμόζεται. Οι Álvarez-Ayuso et al. (2003) εφάρμοσαν φυσικό και συνθετικό (NaP1) ζεόλιθο για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου. Τα αποτελέσματα της έρευνάς τους έδειξαν ότι ο συνθετικός ζεόλιθος είναι αποτελεσματικός στην απομάκρυνση Ni και Zn από υγρά απόβλητα επιμεταλλωτηρίου, καθώς η προσροφητική του ικανότητα είναι παρόμοια με αυτή που προκύπτει σε συνθετικά διαλύματα. Αντίθετα, η παρουσία κυανίου στα υγρά απόβλητα επιμεταλλωτηρίου που περιέχουν Zn μειώνει την απόδοση του ορυκτού ως προς την απομάκρυνση του μετάλλου λόγω σχηματισμού συμπλόκου μεταξύ του Zn και του CN^- . Αντίστοιχη τάση ακολουθείται στην προσρόφηση του Zn στον Na-μπεντονίτη (Álvarez-Ayuso & García-Sánchez, 2003b). Συγκεκριμένα, βρέθηκε ότι η προσρόφηση Zn στο ορυκτό μειώνεται λόγω του σχηματισμού σταθερού συμπλόκου $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$, το οποίο δεν δεσμεύεται στην επιφάνεια του ορυκτού. Οι Pitcher et al. (2004) βρήκαν ότι η απόδοση του συνθετικού ζεόλιθου είναι συγκρίσιμη για την απομάκρυνση μετάλλων από όμβρια ύδατα αυτοκινητόδρομου που περιέχουν Zn, Cd, Pb και Cu. Αντίθετα, η εφαρμογή φυσικού ζεόλιθου σε όμβρια ύδατα εμφανίζει σημαντικά μικρότερη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων λόγω της παρουσίας διαλυτών ουσιών που παρεμποδίζουν τη δέσμευση των μετάλλων. Οι Naja et al. (2010) αξιολογώντας τα αποτελέσματα διαφορετικών ερευνητικών εργασιών αναφέρουν ότι στις περισσότερες περιπτώσεις που εφαρμόζεται βιομάζα ως μέσο προσρόφησης η δέσμευση των μετάλλων συνήθως μειώνεται παρουσία διαφόρων υποκαταστατών, με εξαίρεση την παρουσία OH^- . Αυτό σημαίνει ότι η βιομάζα εμφανίζει μικρότερη συγγένεια για τα σύμπλοκα μετάλλων-υποκαταστατών από ότι για τα ελεύθερα μεταλλικά κατιόντα, ενώ ταυτόχρονα ο ανταγωνισμός των υποκαταστατών με τη βιομάζα για τη δέσμευση των μεταλλικών κατιόντων συμβάλλει στη μείωση της προσρόφησης τους. Το τελευταίο παρατηρείται σε μεγαλύτερο βαθμό παρουσία ισχυρών υποκαταστατών που σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα (π.χ. EDTA).

Γενικά, η παρουσία ανιόντων στο διάλυμα μπορεί να οδηγήσει: (i) σε σχηματισμό συμπλόκων με τα μεταλλικά κατιόντα που παρουσιάζουν μεγαλύτερη συγγένεια για τον προσροφητή από ότι τα μέταλλα στην ελεύθερη μορφή τους (βελτίωση της προσρόφησης), (ii) δημιουργία συμπλόκων με χαμηλότερη συγγένεια για τον προσροφητή από αυτή των ελεύθερων μεταλλικών κατιόντων με αποτέλεσμα τη μείωση της προσρόφησης, (iii) διασύνδεση ορισμένων μετάλλων με ανιόντα που σχηματίζουν διαλυτές ουσίες οι οποίοι δεν παγιδεύονται στο προσροφητικό υλικό, με αποτέλεσμα τη μείωση της προσρόφησης, (iv) αλληλεπίδραση των ανιόντων με τον προσροφητή, μεταβάλλοντας την κατάσταση (ιδιότητες) των ενεργών του θέσεων που μπορεί να οδηγήσει στη μείωση ή στη βελτίωση της δέσμευσης των μεταλλικών κατιόντων (Naja et al., 2010; Volesky & Schiewer, 1999). Επιπρόσθετα, συμπλοκοποίηση των κατιόντων μπορεί να επηρεάσει την εναλλαγή τους, αφού σχετίζεται τόσο με το μέγεθος του κατιόντος που τελικά θα εναλλαχθεί όσο και με το ενεργό του φορτίο, που θα αποκτήσει μετά τη συμπλοκοποίησή του. Οι Yang et al. (2009) διαπιστώνουν ότι η επίδραση διαφορετικών ανιόντων (Cl^- , NO_3^- και ClO_4^-) στη δέσμευση Ni από μπεντονίτη σε υδατικό περιβάλλον είναι αμελητέα. Αντίθετα, η χαμηλή απομάκρυνση του Ni, Hg, Cu, Fe^{3+} και Cr^{3+} από το ζεόλιθο αποδίδεται στην παρουσία Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} και NO_3^- που σχηματίζουν πολύ σταθερά σύμπλοκα με τα μεταλλικά κατιόντα που μειώνουν τη προσρόφηση (Inglezakis et al., 2005; Inglezakis et al., 2003; Papachristou et al., 1993). Η επίδραση των ανιόντων στην προσρόφηση, στην περίπτωση που δεν παρατηρείται ταυτόχρονη καταβύθιση, προέρχεται από τη δημιουργία συμπλόκων μεταξύ αυτών και των μεταλλικών κατιόντων. Κάποιο ποσοστό του μετάλλου προσροφάται με τη συμπλοκοποιημένη του μορφή με αποτέλεσμα ένα μέρος των ανιόντων να παρασύρεται στη στερεή φάση. Η παρουσία υψηλής συγκέντρωσης ανιόντων στο διάλυμα που σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα με τα προς απομάκρυνση κατιόντα ευνοεί την παρουσία των κατιόντων σε μορφή συμπλόκων χαμηλότερου θετικού ή ακόμα και αρνητικού φορτίου με αποτέλεσμα τη μείωση της συγγένειας των κατιόντων με τις λειτουργικές ομάδες του προσροφητή. Συνεπώς, η συμπλοκοποίηση των μετάλλων με τα ανιόντα συντελεί στην ελάττωση του ενεργού φορτίου του μετάλλου και την αύξηση του μεγέθους του κατιόντος. Αυτό συμβάλλει συνήθως στη μείωση της προσρόφησης. Γενικά, ο προσροφητής προτιμά τα κατιόντα τα οποία δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με τα συνοδευτικά ανιόντα, ή εάν σχηματίζουν, τότε προτιμά αυτά τα κατιόντα των οποίων τα σύμπλοκα είναι ασταθή ή σχηματίζονται σε μικρές συγκεντρώσεις. Οι Inglezakis et al. (2005) βρήκαν ότι η επίδραση των ανιόντων στην προσρόφηση Cr^{3+} , Cu, Fe^{3+} και Pb ακολουθεί τη σειρά: $\text{HPO}_4^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- \approx \text{Br}^-$, ενώ τα αποτελέσματα της επίδρασης είναι σημαντικότερα για την προσρόφηση του Cu και του Pb, καθώς τα συγκεκριμένα μέταλλα σχηματίζουν σταθερότερα σύμπλοκα. Επιπλέον, η αρνητική

επίδραση του Cl^- στην προσρόφηση του Cu επιτείνεται λόγω της δημιουργίας συμπλόκου της μορφής $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{Cu}(\text{OH})_2$ στην επιφάνεια του ορυκτού. Η καταβύθιση των συμπλόκων στην επιφάνεια του προσροφητή επιταχύνει τον κορεσμό των ενεργών θέσεων προσρόφησης με αποτέλεσμα την έμφραξη των πόρων και την παρεμπόδιση της διάχυσης των κατιόντων σε αυτούς (Inglezakis et al., 2005; Rodriguez-Iznaga et al., 2000). Στην περίπτωση που πραγματοποιείται καταβύθιση ταυτόχρονα με την προσρόφηση, παρότι η συνολική απομάκρυνση των μετάλλων είναι συνήθως υψηλότερη, ωστόσο παρατηρείται μείωση του μέρους του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω προσρόφησης. Η προσρόφηση του Cu στο μπεντονίτη φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία Cl^- , SO_4^{2-} και HPO_4^{2-} στο διάλυμα. Συγκεκριμένα, η αύξηση της προσρόφησης του Cu στον μπεντονίτη οφείλεται στη δημιουργία συμπλόκων $\text{Cu}-\text{Cl}$ και $\text{CuOH}-\text{Cl}$. Η παρουσία PO_4^{3-} μπορεί να συντελέσει σε αύξηση της προσρόφησης λόγω της δημιουργίας συμπλόκων μεταξύ του Cu και των φωσφορικών ιόντων τα οποία μπορεί να δεσμευτούν στην επιφάνεια του προσροφητή. Η προσρόφηση του Cu στον μπεντονίτη μειώνεται με την προσθήκη SO_4^{2-} και HPO_4^{2-} στο διάλυμα, καθώς τα ιόντα αυτά σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με το Cu και ταυτόχρονα εμποδίζουν τη δημιουργία συμπλόκων Cu που δεσμεύονται από την επιφάνεια του ορυκτού. Επιπρόσθετα, η δημιουργία αρνητικά φορτισμένων μεταλλικών συμπλόκων {π.χ. $[\text{CuOH}-\text{SO}_4]^-$, $[\text{Cu}(\text{OH})_2-\text{SO}_4]^{2-}$ } συντελεί σε μείωση της προσρόφησης (Eren et al., 2010; Eren & Afsin, 2008). Ταυτόχρονα, η προσρόφηση του Pb στον μπεντονίτη φαίνεται να ευνοείται παρουσία ιόντων Cl^- , λόγω της δημιουργίας συμπλόκων $\text{Pb}-\text{Cl}$, $\text{PbOH}-\text{Cl}$ που εμφανίζουν συγγένεια με την επιφάνεια του προσροφητή (Eren et al., 2009).

Η παρουσία χουμικών οξέων στο διάλυμα ευνοεί την προσρόφηση του μετάλλου σε $\text{pH} < 8$, ενώ έχει αρνητική επίδραση σε $\text{pH} > 8$. Η αύξηση της προσρόφησης οφείλεται στην προσρόφηση αρνητικά φορτισμένων χουμικών οξέων στην επιφάνεια του στερεού με αποτέλεσμα τη βελτίωση των ηλεκτροστατικών ιδιοτήτων της επιφάνειάς του, που ευνοεί το σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και των χουμικών οξέων που έχουν δεσμευτεί στην επιφάνεια. Η αύξηση του pH οδηγεί στη δημιουργία διαλυτών συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και των χουμικών οξέων στο διάλυμα. Σε $\text{pH} > 8$ η επιφάνεια του στερεού φορτίζεται αρνητικά με αποτέλεσμα τη μείωση της προσρόφησης αρνητικά φορτισμένων χουμικών οξέων λόγω ηλεκτροστατικής άπωσης (Tan et al., 2008). Ο Adriano (2001) αναφέρει ότι η σειρά προτίμησης των χουμικών οξέων για τα μεταλλικά ιόντα είναι η ακόλουθη: $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Fe} > \text{Ni} \approx \text{Co} \approx \text{Zn} > \text{Mn} \approx \text{Ca}$. Η τάση άλλωστε των μετάλλων να δεσμεύονται με τα χουμικά οξέα αποκαλύπτεται από τα αποτελέσματα της μελέτης των Abate & Masini (2005), οι οποίοι βρήκαν ότι η τροποποίηση του βερμικουλίτη με χουμικά οξέα συμβάλλει σε αύξηση της προσρόφησης του Pb και του Cd από το διάλυμα. Στη μελέτη των Ibrahim et al. (2002) αναφέρεται ότι η προσρόφηση Ni και Zn σε ζεόλιθο ηφαιστειακής προέλευσης σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων που περιέχουν Na , K , Ca , Mg , είναι μόλις 27.5% και 2.2%, αντίστοιχα. Τέλος πρέπει να σημειωθεί ότι ορισμένα από τα μεταλλικά σύμπλοκα που δημιουργούνται μεταξύ των μετάλλων και των συστατικών των υγρών αποβλήτων έχουν σημαντικό μοριακό βάρος και μπορούν να κατακρατηθούν από τις μεμβράνες UF.

2.12.4 pH διαλύματος

Το pH αποτελεί σημαντική παράμετρο που πρέπει να ελέγχεται στις διεργασίες της προσρόφησης και της βιορόφησης, καθότι επηρεάζει το βαθμό ιονισμού, την ιοντική μορφή και τη διαλυτότητα των μετάλλων και το επιφανειακό φορτίο του προσροφητή (Ansari et al., 2011; Dimirkou, 2007; Hui et al., 2005; Lin & Yang, 2002). Η δραστηριότητα των λειτουργικών ομάδων του προσροφητή επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη μεταβολή του pH . Σε ισχυρά όξινο περιβάλλον ($\text{pH} < 4$) παρατηρείται σημαντικός ανταγωνισμός μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων και των πρωτονίων για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Επομένως, σε πολύ χαμηλά pH επέρχεται πρωτονίωση των δραστικών ομάδων του στερεού με αποτέλεσμα να επικρατούν οι θετικά φορτισμένες επιφάνειες και παρατηρείται μειωμένη έλξη μεταξύ του μετάλλου και του στερεού. Η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση του αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του προσροφητή έως ότου πραγματοποιηθεί αποπρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων που ευνοεί την ηλεκτροστατική έλξη και την προσρόφηση των κατιόντων (Acheampong et al., 2010; Farooq et al., 2010). Στις περισσότερες μελέτες η εύρεση του ισοηλεκτρικού σημείου (point of zero charge- pH_{pzc}) βοηθάει στον προσδιορισμό κατώτατου pH στο οποίο λαμβάνει χώρα η προσρόφηση (Ansari et al., 2011; Farooq et al., 2010). Στο ισοηλεκτρικό σημείο το καθαρό επιφανειακό φορτίο είναι μηδενικό και ο προσροφητής

εξισορροπεί ανάμεσα στην ανιοντική και την κατιονική του μορφή (ηλεκτρική ουδετερότητα). Σε pH διαλύματος μικρότερο του pH_{pzc} παρατηρείται πρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων του στερεού και επικρατούν οι θετικά φορτισμένες επιφάνειες. Στην περίπτωση αυτή είναι δυνατή η έλξη των αρνητικά φορτισμένων ιόντων. Η αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του pH_{pzc} συμβάλλει στην αποπρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων του προσροφητή, επικρατούν οι αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες και ευνοείται η έλξη των μεταλλικών κατιόντων.

Ωστόσο, σε πολύ υψηλά pH μειώνεται σημαντικά η διαλυτότητα των μετάλλων και ευνοείται η κατακρήμνιση των μεταλλικών συμπλόκων με αποτέλεσμα, τη μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσής τους στο διάλυμα και συνεπώς τη μείωση της προσρόφησης (Vijayaraghavan & Yun 2008). Η εύρεση του ανώτατου pH στο οποίο πραγματοποιείται η προσρόφηση γίνεται βάσει προσδιορισμού της διαλυτότητας και των μορφών που βρίσκεται το μέταλλο στα διαφορετικά pH του διαλύματος. Επομένως, το pH του διαλύματος δεν επηρεάζει μόνο την επιφανειακή δομή και τη δραστηριότητα των λειτουργικών ομάδων του προσροφητή αλλά και τη μορφή των μετάλλων που περιέχονται σε αυτό, καθώς και τη διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων για τη διεργασία της προσρόφησης (Esposito et al., 2002; Yang & Volesky, 1999b). Το pH καθορίζει το βαθμό υδρόλυσης, τη συμπλοκοποίηση με οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες, τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, την κατακρήμνιση, τις μορφές στις οποίες βρίσκονται τα μέταλλα και συνεπώς τη διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων για τη διεργασία της προσρόφησης (Esposito et al., 2002). Τα μέταλλα υδρολύονται, καθώς το pH αυξάνεται. Ο βαθμός υδρόλυσης, κατακρήμνισης και ο σχηματισμός μεταλλικών συμπλόκων εξαρτάται από το pH, το είδος του μετάλλου και την ιοντική σύσταση του διαλύματος (Hui et al., 2005). Η συνήθης αλληλουχία της υδρόλυσης περιλαμβάνει το σχηματισμό υδροξυλιωμένων μονομερών, η οποία ακολουθείται από το σχηματισμό πολυμερών και στη συνέχεια τη δημιουργία ιζημάτων με τη μορφή κρυσταλλικών οξειδίων (Hasan & Srivastava 2009; Baes & Mesmer, 1976). Οι διαφορετικές μορφές μετάλλου που επικρατούν στο διάλυμα με τη μεταβολή του pH παρουσιάζουν διαφορές στο φορτίο και την ικανότητα προσρόφησης στο στερεό. Για παράδειγμα, στην περίπτωση υδατικού διαλύματος Ni, οι López et al. (2000) αναφέρουν ότι όταν το pH κυμαίνεται στο εύρος 1 – 7, το Ni βρίσκεται στο διάλυμα κυρίως στη μορφή Ni^{2+} (90%), ενώ σε pH 9 συνυπάρχουν στο διάλυμα οι ακόλουθες μορφές Ni: Ni^{2+} (68%), $Ni_4OH_4^{4+}$ (10%) και $Ni(OH)^+$ (8.6%). Οι διαφορετικές μορφές του μετάλλου που παρατηρούνται με τις μεταβολές στο pH, επηρεάζουν τη φόρτιση και την προσρόφηση στη διεπιφάνεια υγρού – στερεού. Γενικά, σε pH μεγαλύτερο του 8 το μεγαλύτερο μέρος των περισσότερων μετάλλων απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης με αποτέλεσμα η συνεισφορά της προσρόφησης να είναι μικρή. Σε αρκετές περιπτώσεις η διενέργεια των πειραμάτων προσρόφησης σε αλκαλικό περιβάλλον καθιστά πολύπλοκη την αξιολόγηση ενός προσροφητή, καθώς σημαντικό μέρος του μετάλλου απομακρύνεται λόγω καταβύθισης (Iqbal & Saeed, 2007; Selatnia et al., 2004). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγάλη ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου, ενώ ταυτόχρονα η ποσότητα μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή είναι μικρή, καθώς η συγκέντρωση που παραμένει διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης είναι μειωμένη. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε αρκετές περιπτώσεις η πραγματική διαλυτότητα των μετάλλων μπορεί να διαφέρει από αυτή που υπολογίζεται θεωρητικά. Η πραγματική διαλυτότητα μπορεί να είναι μεγαλύτερη από τη θεωρητική λόγω των ημιτελών αντιδράσεων, του κακού διαχωρισμού κolloειδών και του σχηματισμού συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και διαφόρων υποκαταστατών. Σε άλλες περιπτώσεις, η πραγματική διαλυτότητα μπορεί να είναι μικρότερη από τη θεωρητική λόγω συγκαταβύθισης των μεταλλικών ιόντων (Pavlovic et al., 2007; Arak et al., 1999). Αρκετές είναι οι περιπτώσεις στις οποίες ο σχηματισμός μεταλλικών υδροξειδίων αρχίζει να παρατηρείται σε pH μικρότερα από αυτά που προβλέπονται θεωρητικά βάσει του υπολογισμού της σταθεράς γινομένου διαλυτότητας (Berber-Mendoza et al., 2006; Sun & Sköld, 2001). Για το λόγο αυτό ενδείκνυται ο προσδιορισμός της διαλυτότητας του μετάλλου στο διάλυμα (υγρή φάση) στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση. Σύμφωνα με τα παραπάνω είναι ιδιαίτερα σημαντική η εύρεση της βέλτιστης τιμής - εύρους pH, όπου επιτυγχάνεται η μέγιστη προσρόφηση. Στον Πίνακα 2.9 φαίνεται η επίδραση του pH στην προσρόφηση των μετάλλων από ορυκτά και ιλύ σύμφωνα με τα ευρήματα διάφορων ερευνητικών εργασιών. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων σε υψηλότερα pH οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην κατακρήμνιση τους.

Πίνακας 2.9: Επίδραση του pH στην προσρόφηση των μετάλλων σε ιλύ και αργιλοπυριτικά ορυκτά

Μέταλλο	Προσοροφητής	Εύρος pH	pH μέγιστης προσρόφησης	pH ελάχιστης προσρόφησης	Αναφορά
Cu	Ξηραμένη ιλύς	2-6	6	2	Gulnaz et al., 2005
Cu	Ενεργός ιλύς	1-5	4	1-2	Hammmaini et al., 2007
Ni	Ενεργός ιλύς	1-7	5	1-2	Hammmaini et al., 2007
Zn	Ενεργός ιλύς	1-7	7	1-2	Hammmaini et al., 2007
Pb	Ενεργός ιλύς	1-6	4	1-2	Hammmaini et al., 2007
Ni	Ενεργός ιλύς	1-4	4.5	1	Aksu et al., 2002
Pb	Ενεργός ιλύς	2-7	5-6	2	Leung et al., 2001
Cu	Ενεργός ιλύς	2-7	6	2	Leung et al., 2001
Pb	Ξηραμένη ιλύς	1-6	4	1	Wang et al., 2006b
Pb	Καθιζάνουσα ιλύς	3-7	7	5	Naiya et al., 2009
Cr ³⁺	Ζεόλιθος	2.5-7	4	2.5	Wu et al., 2008b
Pb	Κλινοπτιλόλιθος	2-4	2	4	Berber-Mendoza et al., 2006
Zn	Βερμικουλίτης Μοντμοριλλονίτης	2.5 - 8.0	7.0 - 8.0 3.5 - 8.0	2.5 3.0	Abollino et al., 2008
Ni	Βερμικουλίτης Μοντμοριλλονίτης	2.5 - 8.0	8.0 3.5 - 8.0	2.5 3.0	Abollino et al., 2008
Cu	Βερμικουλίτης Μοντμοριλλονίτης	2.5-8.0	7.0-8.0 3.5 - 8.0	2.5 2.5	Abollino et al., 2008
Pb	Βερμικουλίτης Μοντμοριλλονίτης	2.5-8.0	7.0-8.0 5.5 - 8.0	2.5 2.5	Abollino et al., 2008
Ni	Ζεόλιθος 4A	3, 4	4	3	Hui et al., 2005
Zn	Ζεόλιθος 4A	3, 4	4	3	Hui et al., 2005
Cu	Ζεόλιθος 4A	3, 4	4	3	Hui et al., 2005
Ni	Κλινοπτιλόλιθος	3.4 - 7.5	7.5	3.4	Sprynskyy et al., 2006
Ni	Κλινοπτιλόλιθος NaCl κλινοπτιλόλιθος HCl & NaCl κλινοπτιλόλιθος	3 - 9	7 - 8	3	Çoruh & Ergun, 2009
Ni	Συνθετικός ζεόλιθος	3 - 6	4 - 6	3	Álvarez-Ayuso et al., 2003
Ni	Μοντμοριλλονίτης ZrO-μοντμοριλλονίτης TBA-μοντμοριλλονίτης	1 - 10	10	1	Gupta & Bhattacharyya, 2006
Ni	GMZ Na-μπεντονίτης	2 - 12	≈ 8.5	2	Yang et al., 2009
Ni	Na-μπεντονίτης	2 - 9	6 - 8	2	Liu & Zhou, 2010
Ni	Na-μοντμοριλλονίτης	3 - 9	9	3	Song et al., 2009
Ni	Βερμικουλίτης Μοντμοριλλονίτης	2.5 - 8.0	8.0 3.5 - 8.0	2.5 3.0	Abollino et al., 2008
Ni	Na - μοντμοριλλονίτης Τροποποιημένος με οξύ μοντμοριλλονίτης	3 - 9.3	9.3	3	Ijagbemi et al., 2010
Zn	Gordes ζεόλιθος Bigadic ζεόλιθος	3 - 8	4 - 6 6	3	Ören & Kaya, 2006
Zn	Μπεντονίτης Συνθετικός E20 μπεντονίτης Συνθετικός A85 μπεντονίτης	2 - 9	5 - 6	3 2 2	Mockovčiaková et al., 2010
Zn	Μπεντονίτης	< 3 - 10	6	< 3	Mishra & Patel, 2009
Zn	Çankiri μπεντονίτης	2 - 10	8	2	Veli & Alyuz, 2007
Zn	Μπεντονίτης	2 - 10	6	2	Vieira et al., 2010
Zn	Βερμικουλίτης	1.3 - 6.3	4.4 - 6.3	1.3	Wu et al., 2008c

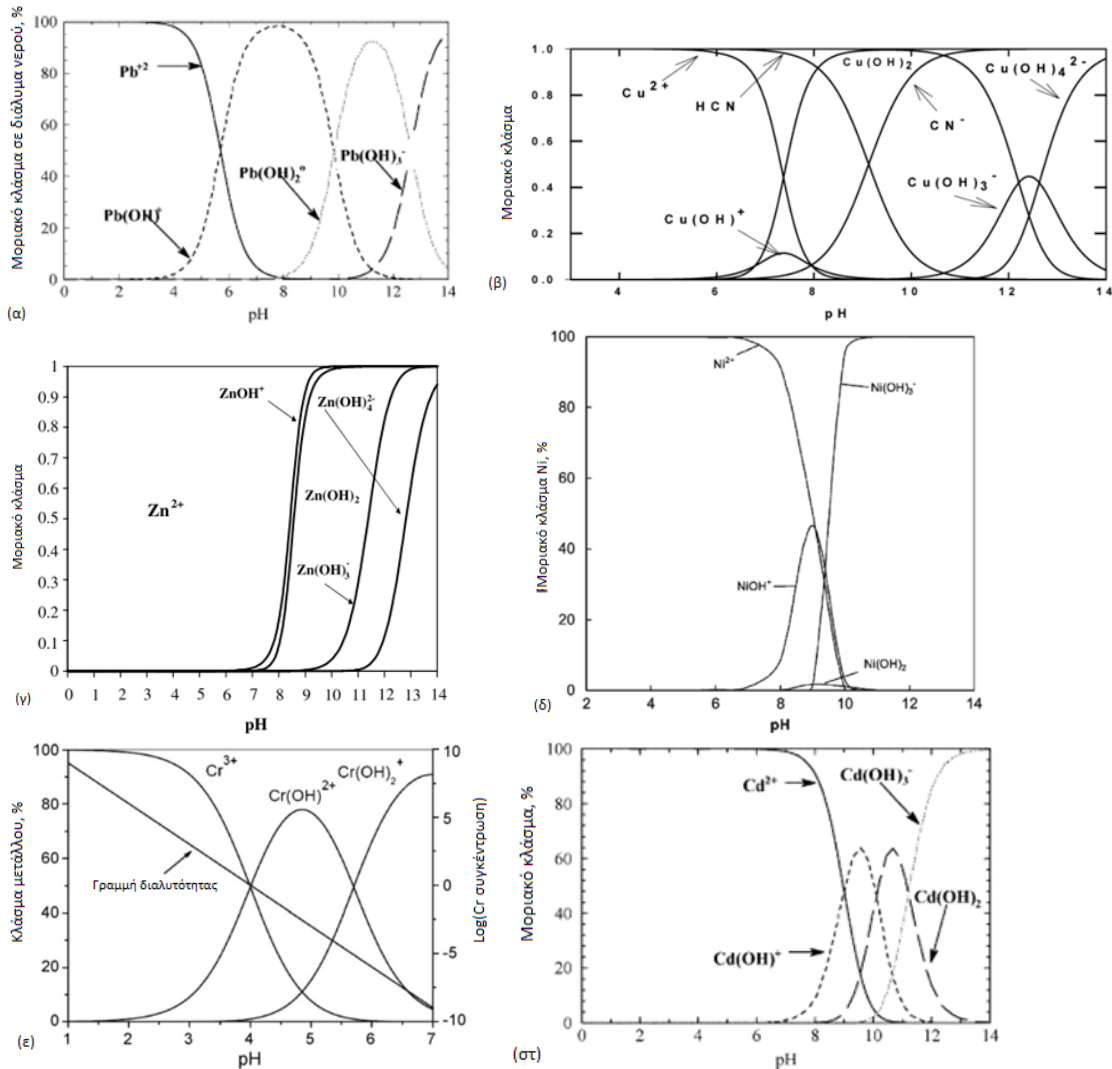
Η διαφορετική τάση που ακολουθεί η προσρόφηση των μετάλλων σε ενεργό ιλύ συναρτίζει της μεταβολής του pH σχετίζεται σε μεγάλο βαθμό και με τη φύση των δεσμών του κάθε μετάλλου με τη ιλύ (Bueno et al. 2008). Σε αρκετές μελέτες αναφέρεται ότι η μέγιστη προσρόφηση των μεταλλικών κατιόντων σε βακτηριακή βιομάζα λαμβάνει χώρα σε ελαφρά όξινο περιβάλλον (pH 5-6) (Bhatti et al., 2009; Hammmaini et al. 2007; Öztürk, 2007). Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη διαθεσιμότητα υποκαταστατών

(καρβοξυλικές, φωσφορικές, αμινικές ομάδες κ.λ.π.) που αυξάνουν το αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια του στερεού με αποτέλεσμα να ευνοείται η ιοντοεναλλαγή και να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη έλξη μεταξύ του μετάλλου και των λειτουργικών ομάδων. Σε ισχυρά όξινο περιβάλλον η μειωμένη προσρόφηση που παρατηρείται οφείλεται στη μειωμένη έλξη μεταξύ των ιόντων και της ιλύος καθώς οι υποκαταστάτες του κυτταρικού τοιχώματος πρωτονιώνονται και η επιφάνεια της βιομάζας γίνεται περισσότερο θετικά φορτισμένη. Ο ανταγωνισμός μεταξύ των πρωτονίων και των βαρέων μετάλλων μειώνει τη δυνατότητα προσρόφησης των τελευταίων. Το pH επομένως καθορίζει την πρωτονίωση/αποπρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων της ιλύος με αποτέλεσμα να επηρεάζει τη διαθεσιμότητά τους για την πρόσληψη των βαρέων μετάλλων. Επιπρόσθετα, η μείωση του pH σε χαμηλές τιμές μπορεί να οδηγήσει σε εκρόφηση του μετάλλου από μία θέση προσρόφησης. Το τελευταίο αποτελεί συνήθη πρακτική για την ανάκτηση των μεταλλικών ιόντων και την αναγέννηση της ιλύος.

Αντίστοιχα, στις περισσότερες μελέτες που περιλαμβάνουν ορυκτά (μπεντονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος) ως μέσα προσρόφησης των μεταλλικών κατιόντων, η μέγιστη προσρόφηση επιτυγχάνεται σε εύρος pH 5-8, ενώ σε $\text{pH} \leq 3$ παρατηρείται η μικρότερη προσρόφηση (Sen & Gomez, 2011; Ijagbemi et al., 2010; Mockončiaková et al., 2010; Mishra & Patel, 2009; Kocaoba et al., 2007). Παρότι σε κάποιες περιπτώσεις αναφέρεται ότι η μέγιστη απομάκρυνση μετάλλου λόγω προσρόφησης επιτυγχάνεται σε pH μεγαλύτερο του 8, πρέπει ωστόσο να επισημανθεί ότι σημαντικό μέρος του μετάλλου απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης η οποία ευνοείται σε αλκαλικό περιβάλλον. Η δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής και εσωτερικής και στοιβάδας κατά την προσρόφηση των μετάλλων στα αργιλοπυριτικά ορυκτά εξαρτάται από το pH. Η επίδραση του pH είναι μεγαλύτερη στο μηχανισμό σχηματισμού συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας, καθώς σε pH μικρότερο του 4, οι αργιλικές και πυριτικές υδροξυλομάδες πρωτονιούνται με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση των μετάλλων (Abollino et al., 2008; Schindler et al., 1976). Επομένως, ο βαθμός ιονισμού των υδροξυλομάδων στην επιφάνεια του προσροφητή εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το pH. Στα υψηλότερα pH (>8), ο σχηματισμός μεταλλικών υδροξειδίων και άλλων συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και υποκαταστατών οδηγεί σε σημαντική μείωση της προσροφούμενης συγκέντρωσης του μετάλλου. Η επίδραση του pH παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της εκλεκτικότητας των μετάλλων στο στερεό. Για παράδειγμα, οι Inglezakis et al. (2003) αναφέρουν ότι η προσρόφηση των μετάλλων ακολουθεί τη σειρά: $\text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Fe}^{3+} \approx \text{Cu}^{2+}$. Ωστόσο, η προσρόφηση του Cr^{3+} στον κλινοπιλόλιθο μειώνεται σημαντικά όταν η διεργασία λαμβάνει χώρα σε ισχυρά όξινο περιβάλλον με αποτέλεσμα την αλλαγή στη σειρά εκλεκτικότητας του ορυκτού: $\text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$. Η σταθερότητα του Pb στη σειρά της εκλεκτικότητας ανεξάρτητα από τη μεταβολή του pH (στο εύρος 2-4) υποδηλώνει τη μεγάλη προτίμηση του ζεόλιθου για το συγκεκριμένο μέταλλο. Αντίστοιχα, οι Feng et al. (2000) παρατηρούν ότι στο pH 6 η σειρά προσρόφησης των μετάλλων σε ζεόλιθο είναι $\text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+}$, ενώ στο pH 3 η σειρά αλλάζει ως εξής $\text{Pb}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Cd}^{2+}$. Οι Vieira dos Santos & Masini (2007) συμπεραίνουν ότι το pH παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της σειράς προσρόφησης των μετάλλων σε βερμικουλίτη που προστίθεται σε πραγματικά βιομηχανικά υγρά απόβλητα που περιέχουν Cu, Cd και Pb. Συγκεκριμένα, προκύπτουν οι ακόλουθες σειρές προσρόφησης των μετάλλων στο ορυκτό: $\text{Cu} < \text{Cd} < \text{Pb}$ σε $\text{pH}=4$, $\text{Cu} \approx \text{Cd} < \text{Pb}$ σε $\text{pH}=5$ και $\text{Cd} < \text{Cu} < \text{Pb}$ σε $\text{pH}=6$. Η επίδραση του pH στη μεταβολή της σειράς που ακολουθεί η εκλεκτικότητα του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη για διαφορετικά μεταλλικά κατιόντα αντικατοπτρίζεται στα αποτελέσματα των Abollino et al., (2008; 2003). Επιπλέον, η προσθήκη ορυκτών στο σύστημα επηρεάζει το pH του διαλύματος, προκαλώντας συνήθως αύξηση αυτού (Hui et al., 2005). Επομένως, η προσθήκη του στερεού στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη μπορεί να μειώσει τη διαλυτότητα του μετάλλου και να ευνοήσει την κατακρήμνισή του στην επιφάνεια του στερεού ακόμη και σε μη κορεσμένο περιβάλλον.

Σύμφωνα με τα διαγράμματα κατανομής των μορφών των μετάλλων συναρτήσει του pH (Σχήμα 2.5) φαίνεται ότι η κυρίαρχη μορφή του μολύβδου σε $\text{pH} \leq 4$ είναι τα Pb^{2+} , ενώ τα κατιόντα $\text{Pb}(\text{OH})^+$ αρχίζουν να σχηματίζονται σε pH μεγαλύτερο του 4. Η παρουσία του μολύβδου ως $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ξεκινά σε $\text{pH} > 8$. Ωστόσο, οι Berber-Mendoza et al. (2006) παρατήρησαν τη δημιουργία ιζημάτων μολύβδου σε $\text{pH} \geq 5.5$. Σε pH μικρότερο του 7, ο χαλκός, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος βρίσκονται κυρίως στη μορφή Cu^{2+} , Ni^{2+} και Zn^{2+} , ενώ σε μεγαλύτερα pH ξεκινά η υδρόλυση των μετάλλων (Cayllahua et al., 2009; Vásquez et al. 2007; Baraket,

2005) και ο σχηματισμός συμπλόκων με τα OH^- . Η κατακρήμιση των μετάλλων κυριαρχεί σε αλκαλικό περιβάλλον λόγω του σχηματισμού $\text{Ni}(\text{OH})_2$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$ και $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Η δημιουργία υδροξειδίων του χρωμίου λαμβάνει χώρα σε σχετικά χαμηλά pH. Επιπλέον, τα σύμπλοκα που δημιουργούνται μεταξύ των μετάλλων και των υδροξυλομάδων με την αύξηση του pH είναι πιθανό να καταβυθιστούν στην επιφάνεια του προσροφητή (Dimirkou, 2007; Hui et al., 2005). Ο βαθμός της επιφανειακής κατακρήμισης εξαρτάται από το pH και την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου.



Σχήμα 2.5: Κατανομή των μορφών των μετάλλων συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα, $T=25^\circ\text{C}$ (Cayllahua et al., 2009; Wu et al., 2008c; Vásquez et al., 2007; Berber-Mendoza et al., 2006; Baraket, 2005)

Συμπερασματικά, η προσρόφηση των μετάλλων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH, ενώ στα περισσότερα συστήματα προσρόφησης υπάρχει ένα εύρος pH στο οποίο επιτυγχάνεται βέλτιστη προσρόφηση. Επομένως, σε ένα σύστημα προσρόφησης είναι σημαντικός ο προσδιορισμός της ιοντικής κατάστασης των δραστικών ομάδων του προσροφητή και της χημείας του μεταλλικού διαλύματος στα διαφορετικά pH.

2.12.5 Συγκέντρωση προσροφητή

Η συγκέντρωση του προσροφητή αποτελεί κρίσιμη παράμετρο που επηρεάζει την αποτελεσματικότητα της διεργασίας, καθώς καθορίζει τη διαθεσιμότητα των θέσεων διασύνδεσης του στερεού με το μέταλλο. Σε αρκετές περιπτώσεις στη βιβλιογραφία μικρότερες συγκεντρώσεις προσροφητή οδηγούν σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλου που προσροφώνται ανά μονάδα μάζας στερεού και σε χαμηλότερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις μετάλλου (Arias & Shen; 2009; Bueno et al., 2008; Vijayaraghavan et al., 2006). Σε χαμηλές συγκεντρώσεις στερεού παρατηρείται αυξημένος ανταγωνισμός των μεταλλικών ιόντων για την κατάληψη

μειωμένων θέσεων προσρόφησης. Η αύξηση της συγκέντρωσης του στερεού οδηγεί στην αύξηση της ενεργής επιφάνειας του προσροφητή που σημαίνει ότι περισσότερες ενεργές θέσεις είναι διαθέσιμες για τη διεργασία της προσρόφησης για τον ίδιο όγκο υγρής φάσης, με αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται (Esposito et al., 2001). Ωστόσο, η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού μειώνεται, γεγονός που καθιστά τη διεργασία λιγότερο αποτελεσματική. Το τελευταίο μπορεί να οφείλεται σε ένα συνδυασμό παραγόντων. Σε υψηλές συγκεντρώσεις προσροφητή, η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου είναι ανεπαρκής για να καλύψει πλήρως τις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να παρατηρείται μικρή πρόσληψη μετάλλου ανά μονάδα μάζας προσροφητή (Tangaromsuk et al., 2002). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μέρος της ενεργής επιφάνειας να παραμένει ανεκμετάλλευτο. Αντίθετα, στις χαμηλές συγκεντρώσεις στερεού, η διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων είναι μεγαλύτερη ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε σύγκριση με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτού με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση. Ο συνδυασμός, επομένως, της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας θέσεων διασύνδεσης για τον ίδιο όγκο διαλύματος με τη μικρή (δεδομένη) διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων συντελεί σε μειωμένη προσρόφηση ανά μονάδα μάζας στερεού. Επιπλέον, η παρεμβολή μεταξύ των θέσεων προσρόφησης λόγω της αυξημένης συγκέντρωσης του στερεού μπορεί να οδηγήσει σε μικρότερη δέσμευση μετάλλου (Gadd et al., 1988). Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων του προσροφητή γίνονται πιο σημαντικές όταν η μάζα του προσροφητή στην υγρή φάση είναι μεγαλύτερη και μπορεί να προκαλέσουν φυσική αδρανοποίηση /παρεμπόδιση ορισμένων θέσεων προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση της προσρόφησης. Επιπλέον, οι αλληλεπιδράσεις αυτές πιθανά δημιουργούν ηλεκτροστατικές παρεμβολές/διαταραχές, καθώς η ηλεκτρική επιφανειακή φόρτιση στα στενά στοιβαγμένα σωματίδια μειώνει την έλξη μεταξύ των ιόντων του μετάλλου και της επιφάνειας του κάθε σωματιδίου (Sen & Gomez, 2011; Hammami et al., 2007). Ταυτόχρονα, η αλληλεπίδραση των σωματιδίων μπορεί να προκαλέσει την εκρόφιση ορισμένων μεταλλικών ιόντων, η προσρόφηση των οποίων στο στερεό είναι αντιστρέψιμη. Αντίθετα, σε μικρότερες συγκεντρώσεις προσροφητή τα μεταλλικά ιόντα δεν προσροφώνται μόνο στην επιφάνεια του στερεού, αλλά και στο εσωτερικό των σωματιδίων καθώς ευνοείται η διάχυση των ιόντων (Wang & Chen, 2006). Επομένως, παρότι ο αριθμός των θέσεων προσρόφησης ανά μονάδα μάζας στερεού θα έπρεπε να παραμένει σταθερός ανεξάρτητα από τη συνολική μάζα του προσροφητή, η αύξηση της ποσότητας του προσροφητή σε δεδομένο όγκο μειώνει τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων καθώς η ενεργή επιφάνεια φαίνεται να μειώνεται (Gupta & Bhattacharyya, 2006). Επιπλέον, ο προσροφητής επηρεάζει το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθεται με το τελευταίο συνήθως να αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του στερεού (Wang et al., 2007). Αυτό πιθανά οφείλεται στη συνεπακόλουθη αύξηση των αρνητικά φορτισμένων θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητή που μπορεί να προσροφούν περισσότερα πρωτόνια στην επιφάνεια του στερεού με αποτέλεσμα την αύξηση του pH του διαλύματος. Η συγκέντρωση του προσροφητή επηρεάζει την κινητική του συστήματος.

Οι περισσότεροι ερευνητές που εφαρμόζουν ορυκτά για τη δέσμευση των μετάλλων αναφέρουν ότι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ορυκτού στο διάλυμα συμβάλλουν σε αυξημένη συνολική απομάκρυνση μετάλλου και ταυτόχρονα σε μειωμένη συγκέντρωση μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ορυκτού (Vieira et al., 2010; Wu et al., 2010; Çoruh & Ergun, 2009; Yang et al., 2009; Gupta & Bhattacharyya, 2008). Αντίστοιχα είναι και τα ευρήματα των εργασιών που εξετάζουν την επίδραση της συγκέντρωσης της ιλύος στην απόδοση της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων (Bhatti et al., 2009; Nadeem et al., 2008; Hammami et al., 2007; Al-Qodah, 2006). Η αύξηση της συγκέντρωσης της ιλύος συμβάλλει σε αύξηση των λειτουργικών ομάδων που διατίθενται για τη δέσμευση των μετάλλων και σε αύξηση της συνολικής ποσότητας μετάλλου που απομακρύνεται. Αντίθετα, η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ιλύος συνήθως μειώνεται ή παραμένει περίπου σταθερή μετά από ένα σημείο. Αντίθετα με τα παραπάνω οι Kaya & Ören (2005) βρήκαν ότι η αύξηση της δόσης του ορυκτού έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απομάκρυνσης του Zn. Οι ερευνητές αναφέρουν ότι σε μικρότερες συγκεντρώσεις ορυκτού παρατηρείται αυξημένη προσρόφηση λόγω της αύξησης της διεπιφάνειας στερεού-υγρού που προκύπτει από τη διάλυση του αιωρήματος. Οι Wu et al. (2008c) συμπεραίνουν ότι για μία δεδομένη συγκέντρωση μετάλλου, η συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων που προσροφάται στο σημείο ισορροπίας μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού στην υγρή φάση έως ότου να

προσεγγιστεί μία κρίσιμη τιμή στην οποία όλα τα ιόντα έχουν προσροφηθεί στο ορυκτό και έτσι η απομάκρυνση του μετάλλου προσεγγίζει το 100%. Στον Πίνακα 2.10 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της συγκέντρωσης διαφορετικών ορυκτών στην προσρόφηση των μετάλλων.

Πίνακας 2.10: Επίδραση της συγκέντρωσης της ιλύος και των ορυκτών στην προσρόφηση των μετάλλων

Μέταλλο	Προσροφητής	Συγκέντρωση προσροφητή (g l ⁻¹)	Συγκέντρωση (g l ⁻¹) μέγιστης προσρόφησης	Συγκέντρωση (g l ⁻¹) μέγιστης (%) απομάκρυνσης	Αναφορά
Zn	Ιλύς	2.5-30		10-30	Bhattacharya et al., 2006
Cu	Ιλύς	0.25-3	0.25		Hammamni et al., 2007
Ni	Ιλύς	0.25-3	2		Hammamni et al., 2007
Zn	Ιλύς	0.25-3	0.25		Hammamni et al., 2007
Pb	Ιλύς	0.25-3	1		Hammamni et al., 2007
Zn	Ιλύς	1-6	6	6	Kargi & Cikla, 2007
Pb	Ιλύς	0.5-3	0.5		Nadeem et al., 2008
Ni, Pb	Μοντμοριλλονίτης ZrO-μοντμοριλλονίτης TBA-μοντμοριλλονίτης	2 - 6	2	6	Gupta & Bhattacharyya, 2006; 2008
Ni, Cu	Ζεόλιθος	2 - 22		22	Kocaoba et al., 2007
Ni, Cu, Pb, Zn	Κλινοπτιλόλιθος	25 - 100		100	Oter & Ackay, 2007
Zn	Τούρκικος ζεόλιθος	5-50		25 - 50	Beyazit et al., 2003
Pb	Τούρκικος ζεόλιθος	5-50		15-20	Beyazit et al., 2003
Ni, Zn	Ζεόλιθος	5 - 100		100	Cabrera et al., 2005
Ni, Cu	Na-μπεντονίτης	1 - 6		6	Liu & Zhou, 2010
Ni, Cu	Μοντμοριλλονίτης	2 - 30		30	Ijagbemi et al., 2009
Zn	Gordes ζεόλιθος Bigadic ζεόλιθος	1 - 10	1	1	Ören & Kaya, 2006
Ni	Na-μοντμοριλλονίτης	0.1 - 0.9		0.8 - 0.9	Song et al., 2009
Ni	Μπεντονίτης	0.1 - 5	0.1	5	Alandis et al., 2010
Ni	GMZ Na-μπεντονίτης	0.1 1.2		1 - 1.2	Yang et al., 2009
Zn	Ζεόλιθος 4A Ζεόλιθος 13X Μπεντονίτης	5 - 30		25 - 30	Purna Chandra Rao et al., 2006
Zn	Cankiri μπεντονίτης	1 - 9		4-9	Veli & Alyuz, 2007

2.12.6 Ρυθμός ανάδευσης

Η προσρόφηση αποτελεί μία διεργασία διάχυσης ο ρυθμός της οποίας μπορεί να ελέγχεται από τη διάχυση των ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή (external mass transfer) ή/και την ενδοσωματιδιακή διάχυση. Ο πρώτος μηχανισμός είναι σημαντικός κυρίως στα πρώτα στάδια της διεργασίας. Η εφαρμογή κατάλληλης ανάδευσης στο σύστημα προσρόφησης αυξάνει την κινητικότητα των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα και μπορεί να μειώσει την αντίσταση στη μεταφορά μάζας διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος (Park et al., 2010; Vijayaraghavan & Yun, 2008). Στη υγρή φάση οι τοπικές διαφορές των συγκεντρώσεων “διορθώνονται” με εφαρμογή ανάδευσης (Ιγγλεζάκης, 2002). Η ανάδευση δεν επηρεάζει το εσωτερικό των σωματιδίων της στερεάς φάσης. Ωστόσο επηρεάζει το πάχος του λεπτού στρώματος υγρού το οποίο είναι προσκολλημένο στην εξωτερική επιφάνεια κάθε στερεού σωματιδίου. Το πάχος του υγρού οριακού στρώματος (film thickness) που περικλείει τα σωματίδια του προσροφητή, είναι συνήθως της τάξης των 10⁻³ έως 10⁻² cm και συνήθως μειώνεται όσο ισχυρότερη είναι ανάδευση. Επομένως, με την αύξηση του ρυθμού ανάδευσης, αυξάνεται ο ρυθμός διάχυσης των μεταλλικών ιόντων από την υγρή φάση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή (Evans et al., 2002). Υπό συνθήκες ισχυρής ανάδευσης αναμένεται αύξηση του συντελεστή διάχυσης της μεταφοράς των μεταλλικών ιόντων από το υγρό στην επιφάνεια του προσροφητή (Shen &

Dunňjak, 2005). Στις περισσότερες περιπτώσεις, η αύξηση του ρυθμού ανάδευσης συμβάλλει σε αύξηση της προσρόφησης κυρίως κατά τα πρώτα στάδια της διεργασίας, όπου η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα είναι σημαντική. Η αύξηση του ρυθμού προσρόφησης με την αύξηση του ρυθμού ανάδευσης αντικατοπτρίζεται στα αποτελέσματα αρκετών ερευνητών που εφαρμόζουν ορυκτά και ενεργό ιλύ για τη δέσμευση των μετάλλων (Kocaoba et al., 2007; Stylianou et al., 2007; Malkoc, 2006).

Αντίθετα, σύμφωνα με τα ευρήματα άλλων ερευνητών η εφαρμογή ισχυρής ανάδευσης φαίνεται να μην επηρεάζει ή ακόμα και να έχει αρνητική επίδραση στην προσρόφηση των μετάλλων. Αυτό αποδίδεται (i) στο γεγονός ότι η διάχυση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή δεν επηρεάζει το ρυθμό της διεργασίας και δεν αποτελεί το ελέγχον στάδιο της προσρόφησης ή (ii) στο σπάσιμο των σωματιδίων του προσροφητή υπό συνθήκες έντονης ανάδευσης (φθορά στη δομή του προσροφητή). Οι Mellah & Chegrouche (1997) εφάρμοσαν τρεις διαφορετικούς ρυθμούς ανάδευσης (200, 350 και 500rpm) για την προσρόφηση του Zn σε μπεντονίτη και βρήκαν ότι κατά τα 15 πρώτα λεπτά της διεργασίας η προσρόφηση είναι μεγαλύτερη στο σύστημα που εφαρμόζεται η μικρότερη ανάδευση. Οι ερευνητές αποδίδουν αυτή τη συμπεριφορά στην έλλειψη ομοιογένειας ή στο σπάσιμο των σωματιδίων του προσροφητή. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα καταλήγουν και οι Bhatti et al. (2009), καθώς η αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης έως τα 100 rpm συμβάλλει σε αύξηση της προσρόφησης του Zn στη βιομάζα, ενώ περαιτέρω αύξηση οδηγεί σε μείωση της προσρόφησης του μετάλλου. Η μείωση αυτή μπορεί να οφείλεται στην εκρόφιση μέρους των ιόντων του μετάλλου από την επιφάνεια του προσροφητή. Αντίθετα, οι Trgo & Perić (2003) αναφέρουν ότι το πιθανό «σπάσιμο» των σωματιδίων του προσροφητή με τη ν αύξηση του ρυθμού ανάδευσης μπορεί να βελτιώσει την απόδοση της προσρόφησης, καθώς δημιουργούνται νέες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Οι Tararcevska et al. (2010) συμπεραίνουν ότι ο ρυθμός προσρόφησης του ψευδαργύρου στο ζεόλιθο δεν επηρεάζεται σημαντικά από το βαθμό ανάδευσης. Αυτό δείχνει ότι η διάχυση των μεταλλικών ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή δεν επηρεάζει το ρυθμό προσρόφησης και δεν αποτελεί το ελέγχον στάδιο της διεργασίας. Σύμφωνα με τα ευρήματα των Meshko et al. (2001) και McKay (1982) η επίδραση του ρυθμού ανάδευσης στη μεταβολή του συντελεστή διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή είναι πιο σημαντική όταν εφαρμόζονται χαμηλές ταχύτητες ανάδευσης (< 50 rpm). Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάδευση στο διάλυμα μπορεί να έχει φτάσει στο όριο της υδροδυναμικής της απόδοσης, με αποτέλεσμα περαιτέρω μεταβολή του ρυθμού ανάδευσης να μην επιδρά στο ρυθμό προσρόφησης ακόμα και στη διεργασίες που ελέγχονται από την επιφανειακή διάχυση.

2.12.7 Μέγεθος σωματιδίων προσροφητή

Σε αρκετές ερευνητικές εργασίες διερευνάται η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του στερεού στην προσρόφηση των μετάλλων (Πίνακας 2.11). Η ειδική επιφάνεια του προσροφητή εξαρτάται από το μέγεθος των πόρων των σωματιδίων, την κατανομή του μεγέθους των πόρων και την τραχύτητα της επιφάνειας. Τα σωματίδια μικρότερου μεγέθους (διαμέτρου) έχουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση και να απαιτείται μικρότερος χρόνος για να επέλθει το σύστημα σε ισορροπία. Η αύξηση της προσρόφησης που παρατηρείται με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων οφείλεται στην αύξηση της προσβασιμότητας στις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Κάθε θέση προσρόφησης ή ιοντοεναλλαγής χαρακτηρίζεται από τη διαθεσιμότητά της (availability) και την προσβασιμότητα αναφορικά με το εισερχόμενο μεταλλικό ιόν. Η διαθεσιμότητα των ενεργών κέντρων προσρόφησης παραμένει σχεδόν ίδια ανάμεσα στα σωματίδια μικρότερου και μεγαλύτερου μεγέθους, καθώς η συγκέντρωση των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης παραμένει πρακτικά σταθερή. Ωστόσο, η προσβασιμότητα των μεταλλικών ιόντων στις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης διευκολύνεται όταν ο προσροφητής αποτελείται από σωματίδια μικρότερου μεγέθους, καθώς οι δίοδοι για τη διάχυση των ιόντων είναι πιο μικροί (Inglezakis & Pouloroulos, 2006).

Η αύξηση της προσρόφησης των μετάλλων με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του στερεού έχει παρατηρηθεί από αρκετούς ερευνητές (Bhatti et al., 2009; Nadeem et al., 2008; Sprynsky et al., 2006; Ören & Kaya, 2006; Donat et al., 2005). Ωστόσο, σε άλλες ερευνητικές εργασίες αναφέρεται ότι το μέγεθος των σωματιδίων δεν επιδρά ή έχει μικρή επίδραση στην διεργασία της προσρόφησης (Malandrino et al., 2006;

Bosso & Enzweiler, 2002). Το μικρό μέγεθος των σωματιδίων αποτελεί μία από τις προϋποθέσεις για να αποτελεί η διάχυση στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή το ελέγχον στάδιο της διεργασίας. Το μέγεθος των σωματιδίων επηρεάζει κυρίως την εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων και σε μικρότερο βαθμό την εσωτερική επιφάνεια αυτών (Ren & Kaya, 2006; Bosso & Enzweiler, 2002). Η εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων αυξάνεται με την μείωση του μεγέθους τους. Επομένως, ο βαθμός επίδρασης του μεγέθους των σωματιδίων στην προσρόφηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το εάν η διάχυση στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή αποτελεί ελέγχον στάδιο της διεργασίας. Οι Ouki & Kavannagh (1999) αναφέρουν ότι η μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων δεν επιδρά στην απόδοση της προσρόφησης, καθώς η τελευταία πραγματοποιείται στο εσωτερικό των πόρων του. Οι Bosso & Enzweiler (2002) παρατηρούν ότι η μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων του σκολεσίτη δεν επιδρά στην απόδοση της προσρόφησης συμπεραίνοντας ότι η εξωτερική επιφάνεια του ορυκτού έχει μικρό ρόλο στη δέσμευση των μετάλλων, ενώ οι εσωτερικές θέσεις είναι κυρίως υπεύθυνες για την ιοντοεναλλαγή. Το αντίθετο παρατηρείται για τη δέσμευση των μετάλλων στον φιλλιπσίτη. Επομένως, φαίνεται ότι όταν η διάχυση στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό προσρόφησης, η μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό την απόδοση της διεργασίας. Αντίθετα, στις διεργασίες προσρόφησης που ελέγχονται από την ενδοσωματιδιακή διάχυση η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων φαίνεται να εξασθενεί. Έχει βρεθεί ότι η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων είναι πιο σημαντική στα αρχικά στάδια της προσρόφησης (Shen & Dunjak, 2005; Wingenfelder et al., 2005; Malliou et al., 1994). Αυτό μπορεί να αποδοθεί στο ότι η διάχυση στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή είναι σημαντική κυρίως στα αρχικά στάδια της προσρόφησης και επομένως η εξωτερική επιφάνεια επιδρά στη διεργασία.

Πίνακας 2.11: Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων των ορυκτών και της ιλύος στην προσρόφηση των μετάλλων

Μέταλλο	Προσροφητής	Εύρος μεγέθους σωματιδίων (μm)	Μέγεθος σωματιδίων (μm) μέγιστης προσρόφησης	Αναφορά
Cu, Zn	Ιλύς	250, 310, 500, 710, 1000	250	Bhatti et al., 2009
Cu	Ιλύς	<63, 630–1250, 1250–2500	<63	Gulnaz et al., 2005
Pb	Ιλύς	250, 500, 750, 1000	250	Nadeem et al., 2008
Ni, Cu, Pb	Κλινοπιπλόλιθος	1400 – 2000, 500 - 710 120 - 350	120 - 350	Sprynskyy et al., 2006
Ni, Pb, Cu, Zn	Σκολεσίτης	>250, 177 – 250, 149 – 177, 62 – 149, <62	(καμία επίδραση)	Bosso & Enzweiler, 2002
Ni, Pb,	Μπεντονίτης	53 – 300	53	Donat et al., 2005
Ni, Zn, Cr, Pb, Cu	Βερμικουλίτης	<90, 90 – 300, <300	< 90 (μικρή επίδραση)	Malandrino et al., 2006
Ni, Cu	Βερμικουλίτης	2000 – 1000, 600 – 1000, 200 – 600, <100	<100	Álvarez-Ayuso, & García-Sánchez, 2003a
Zn, Pb	Ζεόλιθος	2500 – 5000, 1000 – 2500 300 – 1000, <300	<300 (μικρή επίδραση)	Wingenfelder et al., 2005
Zn	Bigadic ζεόλιθος Gordes ζεόλιθος	212 – 300, 106 – 212, 53 – 106	53 – 106	Ören & Kaya, 2006
Zn, Cu, Pb	Ζεόλιθος	250 – 300, 150 – 250, 125 – 200, 90 – 125	90 – 125	Baker et al., 2009
Zn, Pb	Τούρκικος ζεόλιθος	1000 – 2000, 840 – 1000, 590 – 840, 500 – 590, 420 – 500, 300 – 420	300 – 420	Beyazit et al., 2003

Οι Inglezakis & Roulouropoulos, (2006) αναφέρουν ότι η διενέργεια πειραμάτων με σωματίδια διαφορετικής διαμέτρου οδηγεί στην εύρεση του σταδίου που ελέγχει το ρυθμό της προσρόφησης. Ο ρυθμός της διάχυσης είναι αντιστρόφως ανάλογος της ακτίνας του σωματιδίου όταν η επιφανειακή διάχυση αποτελεί το ελέγχον στάδιο και αντιστρόφως ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας της ακτίνας του σωματιδίου, όταν η ενδοσωματιδιακή διάχυση ελέγχει τη διεργασία. Επιπλέον, τα σωματίδια του προσροφητή πρέπει να εμφανίζουν ανθεκτικότητα στις εφαρμοζόμενες πιέσεις και τις ακραίες συνθήκες που εφαρμόζονται

συνήθως στους διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης/εκρόφησης κατά τη διάρκεια της αναγέννησης (Volesky, 2001). Επομένως, κρίνεται απαραίτητη η διενέργεια προκαταρκτικών πειραμάτων επιλογής κατάλληλου μεγέθους προσροφητή.

2.12.8 Παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων

Αρκετή ερευνητική έμφαση έχει δοθεί στη μελέτη της προσρόφησης σε μονοσυστατικά συστήματα, ενώ η μελέτη της προσρόφησης σε πολυσυστατικές εκροές είναι περιορισμένη. Ωστόσο, τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από διάφορους βιομηχανικούς κλάδους περιέχουν διάφορα συστατικά στα οποία περιλαμβάνονται και ανταγωνιστικά μεταλλικά κατιόντα και ανιόντα. Η παρουσία και άλλων ιόντων εκτός του προς απομάκρυνση μετάλλου μπορεί έχει αρνητική επίδραση στη διεργασία της προσρόφησης (Wang & Chen, 2006). Η αποκλειστική αξιολόγηση της συμπεριφοράς ενός προσροφητή για τη δέσμευση ενός μετάλλου από υδατικά διαλύματα παρέχει ελλιπείς πληροφορίες, καθώς η συμπεριφορά του παρουσιάζει σημαντικές διαφορές, όταν αυτός εφαρμόζεται σε πολυσυστατικά υγρά απόβλητα. Η απόδοση της προσρόφησης δεν εξαρτάται μόνο από τις ιδιότητες του προσροφητή και τις φυσικοχημικές παραμέτρους του διαλύματος, αλλά και από το είδος (τις ιδιότητες) και τη συγκέντρωση των ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων καθώς και από την εκλεκτικότητα του προσροφητή σε αυτά. Η προσρόφηση γίνεται ανταγωνιστική, με τα μεταλλικά ιόντα να ανταγωνίζονται μεταξύ τους για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Η ανταγωνιστική προσρόφηση αποτελεί αντικείμενο σχετικά περιορισμένων εργασιών (Ansari et al., 2011; Naja & Volesky, 2006; Pagnanelli et al., 2002). Η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στο διάλυμα συνήθως μειώνει την απόδοση του προσροφητή για τη δέσμευση συγκεκριμένου μετάλλου συγκριτικά με αυτή που θα προέκυπτε για τη δέσμευση του κάθε μετάλλου ξεχωριστά σε μονοσυστατικά μεταλλικά διαλύματα. Ωστόσο, η συνολική ικανότητα του προσροφητή για τη δέσμευση όλων των μετάλλων από το διάλυμα παραμένει σχεδόν σταθερή. Ο βαθμός μείωσης της απόδοσης του προσροφητή για συγκεκριμένο μεταλλικό ιόν εξαρτάται από τη συγγένεια και την εκλεκτικότητα του προσροφητή για το ιόν σε σύγκριση με τα ανταγωνιστικά ιόντα, καθώς και από τις ιοντικές ιδιότητες και τη συγκέντρωση του κάθε ιόντος. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση ενός προσροφητή σχετίζονται με τα χαρακτηριστικά των θέσεων προσρόφησης, τις ιδιότητες των μεταλλικών ιόντων και τα χαρακτηριστικά του διαλύματος (Hui et al., 2005; Aksu et al., 2002).

Πολλές από τις λειτουργικές ομάδες της ιλύος δεν είναι «ειδικές-συγκεκριμένες» για τη δέσμευση συγκεκριμένου μετάλλου, με αποτέλεσμα η παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων να ενισχύει τον ανταγωνισμό για την κατάληψή τους. Οι χημικές αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα μεταξύ των διαφορετικών μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή οδηγούν σε αυξημένο ανταγωνισμό για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης (Bueno et al., 2008). Για το λόγο αυτό, η προσρόφηση ενός μετάλλου από πολυστοιχειακό σύστημα ενεργού ιλύος είναι μικρότερη από αυτή που προσδιορίζεται απουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων. Η μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα, η μικρότερη ιοντική ακτίνα (ενυδάτωσης), το μεγαλύτερο δυναμικό αναγωγής και το μεγαλύτερο σθένος των μεταλλικών ιόντων ενισχύουν τη συγγένεια και την αλληλεπίδραση αυτών με τη βιομάζα (Ansari et al., 2011; Sağ et al., 2002). Ο βαθμός μείωσης της προσρόφησης του προς απομάκρυνση μετάλλου εξαρτάται από το είδος και τις ιδιότητες του ανταγωνιστικού μετάλλου, καθώς και τη συγκέντρωσή του. Η αύξηση της τελευταίας οδηγεί συνήθως σε μείωση της προσρόφησης του μετάλλου. Οι Aksu et al. (2002) αναφέρουν ότι η συγκέντρωση του Ni που προσροφάται σε ενεργό ιλύ σε μονοσυστατικά συστήματα σε pH=4.5 είναι 60.2 mg g⁻¹, ενώ μειώνεται στα 53 mg g⁻¹ παρουσία Cr(IV) στο διάλυμα. Η αύξηση της συγκέντρωσης του Cr(IV) συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης του Ni στην ιλύ, ενώ σημαντικό ρόλο στο βαθμό ανταγωνισμού των μεταλλικών ιόντων παίζει το pH του διαλύματος. Σε ισχυρά όξινο pH (=1) ευνοείται η προσρόφηση του Cr(IV) έναντι του Ni. Οι Guibaud et al. (2003) μελέτησαν τη συμπλοκοποίηση μετάλλων σε εξωκυτταρικά πολυμερή ενεργού ιλύος σε ανταγωνιστικό περιβάλλον και βρήκαν ότι η σειρά διασύνδεσης των μετάλλων είναι η εξής Cu>Pb>Cd. Η προσρόφηση του Cu και του Pb στην ιλύ μειώνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης ενός εκ των δύο μετάλλων συγκριτικά με αυτή που προκύπτει όταν το κάθε μέταλλο βρίσκεται σε μονοσυστατικό διάλυμα. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η ταυτόχρονη προσρόφηση Cu και Pb σε ενεργό ιλύ είναι ανταγωνιστική. Ωστόσο, η συνολική προσροφητική χωρητικότητα της ενεργού ιλύος για το σύνολο των μετάλλων [Pb+Cu] βρέθηκε μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει για το κάθε μέταλλο

ξεχωριστά. Παρότι οι περισσότερες θέσεις προσρόφησης χαρακτηρίζονται από ικανότητα δέσμευσης και των δύο μετάλλων, ωστόσο ορισμένες θέσεις μπορεί να συνδέονται αποκλειστικά με τη δέσμευση του Cu ή του Pb (Sağ et al., 2003). Η προσροφητική χωρητικότητα της ιλύος για τη δέσμευση του Cu και του Zn μειώνεται κατά 30%, όταν τα δύο μέταλλα συνυπάρχουν (Utigikar et al. 2000).

Η σειρά εκλεκτικότητας των μετάλλων εξαρτάται από το βαθμό ενυδάτωσής τους, το δυναμικό ιονισμού και την ηλεκτραρνητικότητα (McBride, 1989). Το Cr^{3+} έχει μεγαλύτερο σθένος συγκριτικά με τον Zn και τον Cu με αποτέλεσμα να δημιουργεί ισχυρότερους δεσμούς με τις αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες. Η κατανομή ηλεκτρονίων στα τροχιακά των μετάλλων παίζει σημαντικό ρόλο στη δημιουργία δεσμών με τις λειτουργικές ομάδες. Ο Zn δεν διαθέτει ελεύθερο τροχιακό για να σχηματίσει ισχυρούς δεσμούς με τις αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες (Liu et al., 2009). Επομένως, η συγγένεια του Zn είναι μικρότερη από αυτή του Cr και του Cu. Ένα μέταλλο με μικρή ιοντική ακτίνα ενυδάτωσης και ελεύθερο τροχιακό χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη ευκολία δέσμευσης με το προσροφητικό υλικό.

Η προσρόφηση του κάθε μετάλλου επηρεάζεται σε διαφορετικό βαθμό λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών μετάλλων. Συνήθως, το μέταλλο που παρουσιάζει μεγαλύτερη συγγένεια για τον προσροφητή είναι άμεσα προσροφήσιμο και παρουσιάζει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα έναντι των υπολοίπων μετάλλων. Για παράδειγμα η προσρόφηση του Pb στην ιλύ μειώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό παρουσία Hg^{2+} , ενώ η παρουσία του Cr^{3+} επιδρά σε σημαντικά μικρότερο βαθμό (Otero et al., 2009). Αντίστοιχα, μεγαλύτερη μείωση στην προσρόφηση του Cu παρατηρείται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον Hg^{2+} και μικρότερη μείωση παρουσία Pb. Η εκλεκτικότητα της ιλύος για τη δέσμευση των μετάλλων από πολυσυστατικό περιβάλλον ακολουθεί τη σειρά $\text{Hg}^{2+} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cr}^{3+}$. Σε κάθε περίπτωση, ο υπολογισμός της μέγιστης προσροφητικής χωρητικότητας της ιλύος για τη δέσμευση κάθε μετάλλου σε μονοσυστατικό και πολυσυστατικό διάλυμα δείχνει ότι η προσρόφηση μειώνεται με την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Αντίστοιχα, σύμφωνα με τη μελέτη των Leung et al. (2001) η προσρόφηση του Cu σε βακτήρια (*P. Pseudoalcaligenes*) που απομονώνονται από την ενεργό ιλύ μειώνεται λόγω της ανταγωνιστικής παρουσίας Pb, ενώ δεν επηρεάζεται σημαντικά από την παρουσία Ni. Επιπλέον, παρατηρήθηκε μέτρια μείωση της προσρόφησης του Pb παρουσία Cu, ενώ η ταυτόχρονη παρουσία Ni συμβάλλει σε μικρή μόνο μείωση της προσρόφησης του Pb. Η προσρόφηση του Ni αναχαιτίζεται σε σημαντικό βαθμό παρουσία Cu ή Pb με το ποσοστό αναχαιτίσης να αυξάνεται καθώς αυξάνονται οι προστιθέμενες συγκεντρώσεις των ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων.

Παρότι, η προσρόφηση των διαφορετικών μετάλλων μπορεί να υφίσταται μείωση στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά διαλύματα, ωστόσο η σειρά προσρόφησης μπορεί να παραμένει ίδια. Οι Antoniadis et al. (2007) βρήκαν ότι ο συντελεστής κατανομής των μετάλλων σε χώμα τροποποιημένο με ιλύ σε μονοσυστατικά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Ni}$. Η σειρά αυτή παραμένει ίδια όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε ανταγωνισμό, παρόλο που ο συντελεστής κατανομής του κάθε μετάλλου μειώνεται σημαντικά. Επιπλέον, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων επηρεάζει την προσρόφηση των μετάλλων στα διαφορετικά κλάσματα της ιλύος (ιοντοεναλλάξιμο, ανθρακικό, οξειδία Fe/Mn, οργανικό, υπολειμματικό). Οι Van Hullebusch et al. (2005) βρήκαν ότι η προσροφητική ικανότητα του κλάσματος των ανθρακικών και των οργανικών ουσιών/σουλφιδίων της ιλύος για το Ni και το Co μειώνεται σημαντικά, όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε ανταγωνιστικές συνθήκες. Αντίθετα, η παρουσία Fe βρέθηκε να έχει μικρή επίδραση στην προσρόφηση των δύο μετάλλων στα διαφορετικά κλάσματα ιλύος. Επομένως, ορισμένα μέταλλα (π.χ. Pb, Cu) εμφανίζουν μεγάλη συγγένεια με την ενεργό ιλύ, με αποτέλεσμα η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων να μην επηρεάζει σημαντικά την προσρόφησή τους. Αντίθετα, άλλα μέταλλα, όπως είναι ο Zn και το Ni δεσμεύονται με ασθενέστερους δεσμούς στις λειτουργικές ομάδες της ιλύος και συνεπώς η προσρόφησή τους αναχαιτίζεται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία μετάλλων για τα οποία η ιλύς εμφανίζει μεγαλύτερη προτίμηση. Οι Naja et al. (2010) βασιζόμενοι σε διαφορετικές βιβλιογραφικές πηγές αναφέρουν ότι η δέσμευση των βαρέων μετάλλων στη βιομάζα αναχαιτίζεται σε μικρότερο βαθμό από τα αλκαλικά μέταλλα (K, Na) από ότι από τα βαρέα μέταλλα (π.χ. Pb, Cu). Η δέσμευση των αλκαλικών μετάλλων στις λειτουργικές ομάδες της βιομάζας είναι ασθενέστερη από αυτή των βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα η παρουσία τους σε ανταγωνιστικό περιβάλλον να μην παρεμποδίζει σημαντικά τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων.

Τα μεταλλικά ιόντα που έχουν μικρότερη ιονική ακτίνα ενυδάτωσης έχουν μεγαλύτερη πρόσβαση στην επιφάνεια του ορυκτού και εμφανίζουν μεγαλύτερη ευκολία διάχυσης στους πόρους του. Αντίθετα, η παρουσία ιόντων με μεγαλύτερη ακτίνα ενυδάτωσης προκαλεί ταχύτερο κορεσμό των θέσεων προσρόφησης. Επιπλέον, η ηλεκτραρνητικότητα και το δυναμικό ιονισμού δίνουν ένδειξη για την ισχύ της συγκράτησης των μεταλλικών ιόντων στο στερεό. Τα μέταλλα με τη μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα εμφανίζουν ισχυρότερη δέσμευση στον προσροφητή. Επιπλέον, τα μέταλλα με το μεγαλύτερο δυναμικό ιονισμού κατακρατούνται ισχυρά από τις ενεργές θέσεις που εμφανίζουν υψηλή πυκνότητα αρνητικού φορτίου. Ωστόσο, η αλληλεπίδρασή τους με ορισμένες λειτουργικές ομάδες του προσροφητή μπορεί να είναι ασθενέστερη από αυτή άλλων μετάλλων με μικρότερο δυναμικό ιονισμού (Mohan et al., 2006). Όπως προαναφέρεται, η προσρόφηση των μετάλλων που εμφανίζουν μεγαλύτερη συγγένεια με τα ορυκτά υφίσταται μικρή παρεμπόδιση σε ανταγωνιστικό περιβάλλον μεταλλικών ιόντων. Αντίστοιχα, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων επιδρά σε μεγαλύτερο βαθμό στην προσρόφηση των μετάλλων που συγκρατούνται με ασθενέστερους δεσμούς στα ενεργά κέντρα των ορυκτών. Για παράδειγμα, η εκλεκτικότητα του ζεόλιθου 4A για τη δέσμευση των μετάλλων από πολυσυστατικό περιβάλλον ακολουθεί τη σειρά: $\text{Cu} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$ (Hui et al., 2005). Η αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στο σύστημα οδηγεί σε σημαντική μείωση της προσρόφησης του Zn, του Co και του Ni στο ορυκτό. Ο ισχυρός ανταγωνισμός των μεταλλικών ιόντων για την κατάληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης παρουσία Cu και Cr^{3+} οδηγεί σε μειωμένη δέσμευση των υπολοίπων μετάλλων. Η παραπάνω σειρά εκλεκτικότητας δεν μπορεί να αποδοθεί στην ακτίνα ενυδάτωσης των ιόντων, ούτε στην ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης. Τα μέταλλα με τη μεγαλύτερη ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης θα έπρεπε να εμφανίζουν μεγαλύτερη προτίμηση για την υγρή από ότι για την στερεή φάση. Οι ερευνητές αποδίδουν τη μεγαλύτερη προσρόφηση του Cu και του Cr^{3+} στη μεγαλύτερη κατακρήμνιση των μεταλλικών υδροξειδίων τους στην επιφάνεια ή τους πόρους του ορυκτού. Αντίστοιχη παρατήρηση καταγράφεται από τους Panayotova & Velikov, (2003). Η μεγαλύτερη εκλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου για το Pb συμβάλλει σε σημαντική μείωση της προσρόφησης του Ni, του Cu και του Zn όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον (Oter & Akcay, 2007), με τη μικρότερη μείωση να παρατηρείται για την προσρόφηση του Zn. Η εκλεκτικότητα του ορυκτού για τη δέσμευση των διαφορετικών μετάλλων σε πολυσυστατικό περιβάλλον ακολουθεί τη σειρά $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni}$, η οποία είναι ίδια με αυτή που προκύπτει όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε μονοσυστατικά διαλύματα. Η ανταγωνιστική παρουσία Cu και Cd στο διάλυμα δεν παρεμποδίζει την προσρόφηση του Pb σε Na-ζεόλιθο (Tao et al., 2010). Το γεγονός αυτό οφείλεται στην υψηλή εκλεκτικότητα του ζεόλιθου για το Pb, καθώς η προτίμηση του ορυκτού για τα μεταλλικά κατιόντα μειώνεται κατά τη σειρά $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd}$. Οι Spryngskyy et al. (2006) βρήκαν ότι η σειρά εκλεκτικότητας του κλινοπτιλόλιθου για τα μεταλλικά κατιόντα σε ανταγωνιστικό περιβάλλον μειώνεται ως εξής: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni}$. Η προσρόφηση του Ni για το οποίο το ορυκτό δεν παρουσιάζει ιδιαίτερα μεγάλη εκλεκτικότητα μειώνεται σημαντικά λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών μετάλλων, ενώ μικρότερη είναι η επίδραση των ανταγωνιστικών κατιόντων στην προσρόφηση των υπόλοιπων μετάλλων. Η μεγάλη προτίμηση του Na-μπεντονίτη για το Cu μπορεί να εξηγήσει τη σημαντική μείωση στην προσρόφηση του Ni που παρατηρείται όταν τα δύο μέταλλα συνυπάρχουν στο διάλυμα (Liu & Zhou, 2010). Σε αντίστοιχα συμπεράσματα καταλήγουν οι Futalan et al. (2010), καθώς αναφέρουν ότι η προσρόφηση του Ni στον μπεντονίτη παρεμποδίζεται σε μεγάλο βαθμό λόγω της παρουσίας Pb ή Cu στο διάλυμα. Ωστόσο, η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στο ορυκτό σε μη ανταγωνιστικό σύστημα είναι μεγαλύτερη από τη συνολική συγκέντρωση μετάλλων που προσροφάται από το διάλυμα που περιέχει και τα δύο μέταλλα μαζί. Η υψηλή εκλεκτικότητα του μπεντονίτη για το Cu επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα των Ulmanu et al. (2003), σύμφωνα με τα οποία η ανταγωνιστική παρουσία Cd στο διάλυμα δεν μειώνει την προσρόφηση του Cu. Σε άλλη ερευνητική μελέτη αναφέρεται ότι η προσρόφηση του Pb στο μπεντονίτη δεν επηρεάζεται από την παρουσία Zn στο διάλυμα, ενώ αντίθετα σημαντική μείωση της προσρόφησης του Zn παρατηρείται λόγω της ανταγωνιστικής παρουσίας του Pb (Mishra & Patel, 2009). Αντίθετα, οι Olu-Owolabi et al. (2010) παρατήρησαν ότι η προσρόφηση του Cu και του Cd στο μπεντονίτη μειώνεται όταν τα δύο μέταλλα συνυπάρχουν στο διάλυμα με τη μείωση να είναι σημαντικότερη για την προσρόφηση του Cu. Ωστόσο, η προσροφητική ικανότητα του ορυκτού είναι μεγαλύτερη για το Cu σε σύγκριση με το Cd, όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε μονοσυστατικά διαλύματα.

Η θερμοκρασία του διαλύματος επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της ανταγωνιστικής προσρόφησης. Σύμφωνα με τα ευρήματα των Liu et al. (2009) η προσρόφηση του Cu, του Ni και του Zn από την ιλύ καταπιέζεται όταν και τα τρία μέταλλα συνυπάρχουν στα υγρά απόβλητα, με τη μεταβολή της θερμοκρασίας να κατέχει σημαντικό ρόλο στο βαθμό αναχαίτισης της προσρόφησης του κάθε μετάλλου. Η προσρόφηση του Zn μειώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό παρουσία Cu ή/και Cr με τις διαφορές να γίνονται πιο σημαντικές καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία. Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση των μετάλλων στους 10°C ακολουθεί τη σειρά Cu>Cr>Zn, ενώ η σειρά που προκύπτει με την αύξηση της θερμοκρασίας της ιλύς στους 30-50°C είναι Cr>Cu>Zn, γεγονός που υποδηλώνει ότι η προσρόφηση του Cr³⁺ ευνοείται έναντι των υπολοίπων μετάλλων στις υψηλότερες θερμοκρασίες ιλύος. Οι Donat et al. (2005) αναφέρουν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας συμβάλλει σε μείωση της παρεμπόδισης της προσρόφησης, που προέρχεται λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας Ni και Pb στο διάλυμα. Η προσρόφηση του Pb βρέθηκε να είναι περισσότερο ευαίσθητη παρουσία Ni και Cu από ότι Cd, ενώ η σειρά προσρόφησης των μετάλλων στο μπεντονίτη από πολυσυστατικό διάλυμα είναι Pb>Cu>Ni>Cd.

Παρότι η προσρόφηση ενός συγκεκριμένου μετάλλου μειώνεται παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, σε αρκετές περιπτώσεις η συνολική δέσμευση των μετάλλων από το ορυκτό αυξάνεται. Για παράδειγμα οι Jha et al. (2008) βρήκαν ότι η προσρόφηση του Ni και του Cu σε σύνθετο υλικό ενεργού άνθρακα – ζεόλιθου μειώνεται όταν τα δύο μέταλλα βρίσκονται μαζί στο διάλυμα, ενώ η μείωση γίνεται μεγαλύτερη όταν στο σύστημα προστίθεται και Cd. Ωστόσο, η προσροφητική χωρητικότητα του στερεού για το σύνολο των μετάλλων είναι μεγαλύτερη στα πολυσυστατικά διαλύματα, δείχνοντας ότι μετά την προσρόφηση συγκεκριμένου μετάλλου από μονοσυστατικό σύστημα παραμένουν ελεύθερες ενεργές θέσεις. Αυτό συμβαίνει διότι ορισμένες θέσεις προσρόφησης του στερεού έχουν ικανότητα δέσμευσης συγκεκριμένων μετάλλων.

Η αρχική συγκέντρωση των ανταγωνιστικών μετάλλων στο διάλυμα παίζει καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της σειράς με την οποία δεσμεύονται από το ορυκτό σε ανταγωνιστικό περιβάλλον. Η παρουσία ενός μετάλλου σε μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα συνήθως συνοδεύεται από μεγαλύτερη προσρόφηση ανά μονάδα μάζας στερεού, γεγονός που του δίνει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα έναντι των υπολοίπων μετάλλων που συνυπάρχουν στο διάλυμα. Οι Ibrahim et al. (2002) αποδίδουν τη σειρά εκλεκτικότητας του ζεόλιθου για τα διαφορετικά μέταλλα (Ni>Cr³⁺>Cu>Fe>Zn) σε μεγάλο βαθμό στη σειρά που ακολουθεί η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στα υγρά απόβλητα γαλβανιστηρίου (Ni>Cu>Cr>Fe>Zn). Το Ni διαθέτει σημαντικά μεγαλύτερη συγκέντρωση για ιοντοεναλλαγή σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μέταλλα με αποτέλεσμα να βρίσκεται πρώτο στη σειρά εκλεκτικότητας. Ωστόσο, η συγκέντρωση δεν είναι ο μόνος παράγοντας που επηρεάζει την ανταγωνιστική προσρόφηση, γεγονός που φαίνεται από τη συμπεριφορά του ορυκτού για τη δέσμευση του Cr³⁺ και του Cu. Το ιονικό μέγεθος, το φορτίο, η ενέργεια ενυδάτωσης, το σθένος, το δυναμικό ιονισμού αποτελούν άλλες παραμέτρους που καθορίζουν τη σειρά εκλεκτικότητας των μετάλλων. Ο ζεόλιθος με υψηλό λόγο Si/Al εμφανίζει μεγάλη προτίμηση στα μονοσθενή ιόντα με χαμηλή πυκνότητα φορτίου. Ανάμεσα στα δισθενή μεταλλικά ιόντα η εκλεκτικότητα καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από την ενέργεια ενυδάτωσης με το ορυκτό να προτιμά τα ιόντα με τη μικρότερη ενέργεια ενυδάτωσης. Το ορυκτό εμφανίζει μεγαλύτερη προτίμηση για τα μέταλλα που έχουν μεγαλύτερο σθένος (φαινόμενο καθαρά ηλεκτροστατικό), γεγονός που εξηγεί τη μεγαλύτερη προσρόφηση του Cr³⁺ έναντι του Cu²⁺. Ανάμεσα στα μέταλλα με το ίδιο σθένος, η εκλεκτικότητα συνήθως αυξάνεται με τη μείωση της ιονικής ακτίνας ενυδάτωσης. Οι Wu et al. (2010) συμπεραίνουν ότι η προσθήκη ιόντων Cd και H⁺ στο σύστημα συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης του Zn στο βερμικουλίτη με την αύξηση της συγκέντρωσης των ανταγωνιστικών κατιόντων να αυξάνει την επίδρασή τους στην προσρόφηση. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν κατά τη μελέτη της προσρόφησης του Zn σε βερμικουλίτη, όταν αυτή διενεργείται σε διάλυμα που περιέχει Zn-Cd-K (Wu et al., 2008c). Οι Covelo et al. (2007) διερεύνησαν την ανταγωνιστική προσρόφηση βαρέων μετάλλων σε βερμικουλίτη καταλήγοντας στην ακόλουθη σειρά εκλεκτικότητας: Cu>Zn>Pb>Cd>Cr>Ni. Επομένως, η προσρόφηση και η κατακράτηση του Cu φαίνεται να είναι πιο ισχυρή έναντι των υπολοίπων μετάλλων με αποτέλεσμα να προτιμάται από το βερμικουλίτη παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Οι Abollino et al. (2003) αναφέρουν ότι η μεγαλύτερη πυκνότητα φορτίου συμβάλλει σε μεγαλύτερη ηλεκτροστατική έλξη των μεταλλικών ιόντων στο Na-βερμικουλίτη. Η σειρά εκλεκτικότητας του ορυκτού στα μέταλλα είναι Cr³⁺>Ni>Mn>Zn>Cu>Cd=Pb. Στη

συγκεκριμένη περίπτωση τα μέταλλα με τη μεγαλύτερη ιονική ακτίνα και τη μικρότερη πυκνότητα φορτίου εμφανίζουν δυσμενή χαρακτηριστικά προσρόφησης, ενώ ταυτόχρονα επηρεάζονται περισσότερο από την πρωτονίωση των επιφανειακών ομάδων του προσροφητή στα χαμηλά pH με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η πρόσληψή τους.

Η ανταγωνιστική παρουσία αλκαλικών μετάλλων και μετάλλων αλκαλικών γαιών στο διάλυμα μπορεί να επηρεάσει σημαντικά την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στο ορυκτό με την αύξηση της συγκέντρωσης των πρώτων να περιορίζει συνήθως την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων. Οι Yang et al. (2009) αναφέρουν ότι η ταυτόχρονη παρουσία ιόντων Na^+ , Ca^{2+} και K^+ συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης του Ni στο GMZ-μπεντονίτη, λόγω του ανταγωνισμού για τη δέσμευση των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του προσροφητή. Το Ca^{2+} βρέθηκε να έχει μεγαλύτερη επίδραση στη δέσμευση του Ni από το μπεντονίτη, έναντι των υπολοίπων ανταγωνιστικών ιόντων. Οι El-Bayaa et al. (2009) βρήκαν ότι η παρουσία Na^+ στο διάλυμα έχει μικρότερη επίδραση στην προσρόφηση του Cr^{3+} και του Cu^{2+} από αυτή του NH_4^+ και του K^+ , γεγονός που οφείλεται στη λιγότερο ανταγωνιστική φύση του Na^+ . Το Na^+ χαρακτηρίζεται από μεγάλη ακτίνα ενυδάτωσης και σχηματίζει εξωτερικής στοιβάδας με το ορυκτό. Η προσρόφηση του Ni και του Cd στο ζεόλιθο και το μπεντονίτη μειώνεται σημαντικά λόγω της συνύπαρξης Mg^{2+} , Ca^{2+} και Fe^{3+} (Purna Chandra Rao et al., 2006). Η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων είναι μεγαλύτερη για το ζεόλιθο (4A και 13X) από ότι για το μπεντονίτη, ενώ η παρουσία Mg συμβάλλει σε μεγαλύτερη μείωση της προσρόφησης του Zn και του Cd στα ορυκτά.

Η εκλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου για τα διάφορα κατιόντα ακολουθεί την σειρά: $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$, ενώ έχει παρατηρηθεί ότι το συγκεκριμένο είδος ζεόλιθου είναι σταθερότερο σε όξινο περιβάλλον και εμφανίζει υψηλή εκλεκτικότητα για πολλά βαρέα μέταλλα (Ιγγλεζάκης, 2002). Παράλληλα, η μελέτη της εναλλαγής των κατιόντων Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και NH_4^+ έδειξε ότι ο κλινοπτιλόλιθος εμφανίζει μεγαλύτερη προτίμηση για το NH_4^+ , Na^+ και K^+ , με τα τελευταία να παρουσιάζουν μιας και δύο τάξεις μεγέθους μεγαλύτερους συντελεστές διάχυσης στη στερεά φάση από αυτούς του Ca^{2+} και του Mg^{2+} αντίστοιχα. Η ιοντοεναλλακτική συμπεριφορά του κλινοπτιλόλιθου εξαρτάται από την ιονική ακτίνα των ιόντων που εναλλάσσονται. Για παράδειγμα, τα ιόντα Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , ως άνυδρα ιόντα μπορούν να περάσουν από τα κανάλια του κλινοπτιλόλιθου. Ωστόσο, εάν τα ιόντα ενυδατωθούν έχουν περίπου το ίδιο μέγεθος με τα κανάλια των πόρων του κλινοπτιλόλιθου και μπορούν να εναλλαχθούν αλλά με δυσκολία (Ιγγλεζάκης, 2002). Σύμφωνα με το μοντέλο των Eisenmann-Sherry η εκλεκτικότητα ενός ζεόλιθου για τα διάφορα ιόντα είναι συνάρτηση της ελεύθερης ενέργειας ενυδάτωσης τους, καθώς και της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης με τα ιόντα του ζεολιθικού πλέγματος (Sherry, 1969). Η προτίμηση του ορυκτού για ένα συγκεκριμένο μεταλλικό ιόν έναντι κάποιου άλλου εξαρτάται από το αν υπερσχύει η ηλεκτροστατική ενέργεια (Coulombic energy) της αλληλεπίδρασης αυτών με το ανιοντικό πλέγμα ή η διαφορά τους στην ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης. Στους ζεόλιθους με χαμηλό λόγο Si/Al, οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλό φορτίο πλέγματος και συνεπακόλουθα μεγάλη χωρητικότητα, η εκλεκτικότητα μειώνεται με την αύξηση της ακτίνας του ιόντος και προτιμώνται τα κατιόντα με υψηλότερη πυκνότητα φορτίου όταν εναλλάσσονται μονοσθενή με μονοσθενή ιόντα. Όταν εναλλάσσονται μονοσθενή με δισθενή ιόντα ο ζεόλιθος με το χαμηλό λόγο Si/Al συνήθως προτιμά τα δισθενή κατιόντα. Στους ζεόλιθους με υψηλό λόγο Si/Al, οι οποίοι εμφανίζουν χαμηλό φορτίο πλέγματος και συνεπώς χαμηλότερη χωρητικότητα, η εκλεκτικότητα μειώνεται με την αύξηση (κατά απόλυτη τιμή) της ελεύθερης ενέργειας ενυδάτωσης των ιόντων. Όσον αφορά τον κλινοπτιλόλιθο, μέσα στο πλέγμα του δημιουργείται ένα ασθενές ανιοντικό πεδίο το οποίο ενισχύει την εκλεκτικότητά του (i) στα ιόντα με χαμηλή πυκνότητα φορτίου, όπως είναι το NH_4^+ και το Cs^+ όταν εναλλάσσονται μονοσθενή με μονοσθενή ιόντα και ii) στα ιόντα με χαμηλή ενέργεια ενυδάτωσης, όπως είναι ο Pb^{2+} , όταν εναλλάσσονται δισθενή με μονοσθενή ιόντα.

Η σειρά εκλεκτικότητας μεταλλικών κατιόντων σε κλινοπτιλόλιθο με λόγο Si/Al: 4.2, δίνεται από του Caruto & Pepe (2007) ως εξής: $\text{Cs}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} \approx \text{Cu}^{2+}$. Η παρουσία του Cs^+ και της NH_4^+ στην αρχή της σειράς επιβεβαιώνει την εκλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου στα μονοσθενή κατιόντα με χαμηλή πυκνότητα φορτίου. Επίσης, η υψηλή εκλεκτικότητα του ορυκτού στο Pb^{2+} οφείλεται στη χαμηλή ενέργεια ενυδάτωσης του. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα καταλήγουν και οι Langella et al. (2000) που αναφέρουν ότι

η εκλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου στα διαφορετικά κατιόντα ακολουθεί τη σειρά: $\text{NH}_4^+ > \text{Pb}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} \approx \text{Zn}^{2+}$. Επομένως, η εκλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου καθορίζεται κυρίως από την ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης των ανταγωνιστικών ιόντων και στη βάση αυτή προκύπτει η ακολουθεί σειρά εκλεκτικότητας: $\text{Ba}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Cu}^{2+}$ (Ιγγλεζάκης, 2002; Tsitsishvili et al., 1992). Σύμφωνα με τους Blanchard (1984), η εκλεκτικότητα του Na-κλινοπτιλόλιθου για τα μεταλλικά κατιόντα ακολουθεί τη σειρά: $\text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cu}^{2+}$, $\text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$, $\text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$, ενώ παρόμοια είναι τα αποτελέσματα της μελέτης των Ουκί & Kavannagh (1997; 1999), καθώς η απόδοση του κλινοπτιλόλιθου για την απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικά διαλύματα μειώνεται ως εξής: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Zn} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Ni}$. Οι Wang & Peng (2010) συνοψίζουν τις σειρές εκλεκτικότητας κλινοπτιλόλιθων διαφορετικής προέλευσης για τα βαρέα μέταλλα σε ανταγωνιστικό περιβάλλον από τις οποίες επιβεβαιώνεται η εμφανής προτίμηση του ορυκτού για το Pb^{2+} . Η εκλεκτικότητα του φυσικού ζεόλιθου για τα ανταγωνιστικά μεταλλικά ιόντα μειώνεται κατά τη σειρά: $\text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (Wang et al., 2007; Farkäs et al., 2005).

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η ενέργεια ενυδάτωσης, η πυκνότητα του φορτίου (αναλογία σθένους/ακτίνα ιόντος), και οι διαστάσεις του ενυδατωμένου ιόντος δίνουν μία ένδειξη της προτίμησης του ορυκτού για τα διαφορετικά μέταλλα σε ανταγωνιστικό περιβάλλον. Ωστόσο, η εκλεκτικότητα ενός ορυκτού για ένα μέταλλο έναντι κάποιου άλλου σε ανταγωνιστικό περιβάλλον εξαρτάται και από άλλους παράγοντες, όπως για παράδειγμα είναι η γεωμετρία ή ο προσανατολισμός του ιόντος. Για παράδειγμα, το ιόν του αμμωνίου παρότι έχει υψηλή ενέργεια ενυδάτωσης (-1329 kcal/mol) εμφανίζεται συνήθως στην αρχή της σειράς εκλεκτικότητας του κλινοπτιλόλιθου. Αυτό σε μεγάλο βαθμό συμβαίνει, καθώς το NH_4^+ διαπερνά με ευκολία τα κανάλια του κλινοπτιλόλιθου, καθώς μεταβάλλει την διάταξη του με τέτοιο τρόπο ώστε να διέρχεται από αυτά (Ιγγλεζάκης, 2002). Οι Inglezakis et al. (2005) βρήκαν ότι η ανταγωνιστική παρουσία NH_4^+ , K^+ , Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+} , Li^+ στο διάλυμα μειώνει σημαντικά την προσρόφηση του Cu^{2+} στον κλινοπτιλόλιθο, ενώ μικρή μείωση παρατηρείται για την προσρόφηση του Pb^{2+} . Η σημαντικότερη επίδραση των ανταγωνιστικών κατιόντων στη δέσμευση του Cu οφείλεται στη μικρότερη εκλεκτικότητα του ορυκτού για το συγκεκριμένο μέταλλο. Συγκεκριμένα, η προτίμηση του ζεόλιθου για τα διαφορετικά κατιόντα ακολουθεί τη σειρά: $\text{Pb}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Cr}^{3+} \geq \text{Cu}^{2+}$. Παρότι η ενέργεια ενυδάτωσης του Cu είναι μικρότερη από αυτή του Cr και του Fe, ο ζεόλιθος εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για τα τελευταία μέταλλα. Τα τρία μέταλλα σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με τα μόρια νερού. Η διαφορά, ωστόσο, έγκειται στη γεωμετρία των συμπλόκων που σχηματίζουν τα μέταλλα. Το Cr^{3+} και ο Fe^{3+} έχουν αριθμό συνδιατάξεως 6 και σχηματίζουν οκταεδρικά σύμπλοκα, ενώ ο Cu^{2+} έχει αριθμό συνδιατάξεως 4 και σχηματίζει τετραεδρικά σύμπλοκα. Επομένως, είναι πιθανό η κίνηση του ενυδατωμένου Cu^{2+} στο ζεολιθικό πλέγμα να παρεμποδίζεται στερεοχημικά. Η παρουσία NH_4^+ συμβάλλει σε μεγαλύτερη παρεμπόδιση της προσρόφησης των μετάλλων σε σχέση με τα υπόλοιπα ανταγωνιστικά ιόντα. Αυτό οφείλεται τόσο στη μεγάλη εκλεκτικότητα του κλινοπτιλόλιθου για το συγκεκριμένο κατιόν, όσο και στη δημιουργία NH_4^+ -μεταλλικών συμπλόκων που δεν δεσμεύονται στο ορυκτό. Η σειρά επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων στην προσρόφηση των μετάλλων είναι η εξής: $\text{NH}_4^+ > \text{K}^+$, $\text{Ca}^{2+} \geq \text{Na}^+$, $\text{Mg}^{2+} \approx \text{Li}^+$. Παράλληλα, η εκλεκτικότητα του ορυκτού για τα ανταγωνιστικά ιόντα ακολουθεί τη σειρά $\text{K}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ (Wang et al., 2007). Οι Teutli-Sequeira et al. (2009) συμπεραίνουν ότι η παρουσία Ca^{2+} στο διάλυμα παρεμποδίζει σε μεγαλύτερο βαθμό την προσρόφηση Cd^{2+} σε ζεόλιθο συγκριτικά με το Mg^{2+} , το Na^+ και το NH_4^+ . Η μεγαλύτερη επίδραση του Ca^{2+} έναντι του Mg^{2+} πιθανά οφείλεται στη μικρότερη ενέργεια ενυδάτωσης του πρώτου κατιόντος με αποτέλεσμα να προτιμάται από το ζεόλιθο που εμφανίζει χαμηλό ανιοντικό πεδίο (χαμηλή πυκνότητα φορτίου). Στο χαμηλό λόγο Si/Al και στη χαμηλή πυκνότητα φορτίου της δομής του ζεόλιθου αποδίδουν οι Wingenfelder et al. (2005) τη μεγαλύτερη παρεμπόδιση της προσρόφησης του Zn και του Cd με την αύξηση της συγκέντρωσης του Ca στο διάλυμα και ταυτόχρονα τη μικρή παρεμπόδιση του Pb. Ο Pb^{2+} χαρακτηρίζεται από τη μικρότερη ενέργεια ενυδάτωσης με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση του στο ζεόλιθο και η παρουσία του στο διάλυμα να συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης του Cd και του Zn, ενώ η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων (π.χ. Ca^{2+}) να έχει μικρή επίδραση στην προσρόφηση του Pb^{2+} . Η παρουσία Mg^{2+} στα υγρά απόβλητα προκαλεί μικρή μείωση της προσρόφησης του Ni και του Zn σε τροποποιημένο με NaCl ζεόλιθο σε διάλυμα που περιέχει ταυτόχρονα Pb, Cu, Cd, Zn και Ni. Αντίθετα, η παρουσία του Mg^{2+} σε διάλυμα που περιέχει αποκλειστικά Ni ή Zn συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης του στο ορυκτό. Επιπλέον, η απομάκρυνση του Ni και του Zn από το ζεόλιθο μειώνεται σημαντικά παρουσία Pb, Cu ή Cd στο σύστημα Panayotova & Velikov (2003; 2002). Ωστόσο, υπάρχουν παραδείγματα

ερευνών που αναφέρουν ότι η παρουσία αλκαλικών μετάλλων και μετάλλων αλκαλικών γαιών δεν επιδρά σημαντικά την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στο ορυκτό. Για παράδειγμα οι Ibrahim et al. (2002) αναφέρουν ότι η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων Na^+ , K^+ , Ca^{2+} δεν παρεμποδίζει την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων στο ζεόλιθο. Στον Πίνακα 2.12 δίνεται η προσρόφηση των διαφορετικών μετάλλων στα ορυκτά και την ιλύ σε μονοσυστατικά και σε πολυσυστατικά διαλύματα. Είναι εμφανές, ότι στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων συμβάλλει σε μείωση της δέσμευσης του εξεταζόμενου μετάλλου.

Πίνακας 2.12: Ανταγωνιστική προσρόφηση μεταλλικών κατιόντων σε ορυκτά και ιλύ

Προσοφητής	Προσρόφηση σε πολυσυστατικό δ/μα (mg g^{-1})	Προσρόφηση σε μονοσυστατικό δ/μα (mg g^{-1})	Αναφορά
Ξηραμένη ιλύς	Pb (Pb, Cd): 29	Pb: 30.3	Pagnanelli et al., 2009
Ζωντανή ενεργός ιλύς	Cu (Cu-Pb): 127.1 Pb(Pb-Cu): 114.0	Cu: 118.8 Pb: 132.6	Sağ et al., 2003
Μη ζωντανή ενεργός ιλύς	Cu (Cu, Zn): 1.9 Zn(Cu, Zn): 1.5	Cu: 5.9 Zn: 3.4	Utgikar et al., 2000
Πυρολυμένη ιλύς	Pb (Pb-Hg): 16.6 Pb (Pb-Cu): 31.2 Pb (Pb-Cr): 19.5 Cu (Cu-Hg): 5.1 Cu (Cu-Pb): 4.5 Cu (Cu-Cr): 3.3	Pb: 40.3 Cu: 6.7	Otero et al., 2009
Χημικά ενεργοποιημένη ιλύς	Pb (Pb-Hg): 29.2 Pb (Pb-Cu): 37.3 Pb (Pb-Cr): 43.5 Cu (Cu-Hg): 10.1 Cu (Cu-Pb): 29.9 Cu (Cu-Cr): 23.7	Pb: 64.1 Cu: 30.7	Otero et al., 2009
Αναερόβια κοκκώδης ιλύς (Nedalco)	Ni (Ni-Co): 8.85 Ni (Ni-Co-Fe): 7.50	Ni: 13.33	Van Hullebusch et al., 2005
Αναερόβια κοκκώδης ιλύς (Eerbeek)	Ni (Ni-Co): 7.95 Ni (Ni-Co-Fe): 7.10	Ni: 12.02	Van Hullebusch et al., 2005
Κλινοπιλλόλιθος	Ni (Pb, Zn, Cu, Ni): 0.5 Zn (Pb, Zn, Cu, Ni): 3.53 Cu (Pb, Zn, Cu, Ni): 2.80 Pb (Pb, Zn, Cu, Ni): 123.9	Ni: 5.08 Zn: 8.21 Cu: 28.85 Pb: 302.5	Oter & Akcay, 2007
Ζεόλιθος	Zn (Zn, Cd): 2.02 Zn (Zn, Pb): 0.88	Zn: 3.926	Minceva et al., 2007
Μπεντονίτης	Pb (Pb, Zn): 7.56 Zn (Pb, Zn): 5.80	Pb: 7.56 Zn: 9.12	Mishra & Patel, 2009
Na-μπεντονίτης	Ni (Ni, Cu): 10.91	Ni: 13.97	Liu & Zhou, 2010
Βερμικουλίτης	Zn (Zn, Cd): 0.10 Zn (Zn, H): 0.10	Zn: 0.85	Wu et al., 2010
Βερμικουλίτης	Zn (Zn, Cd, K): 0.70	Zn: 1.06	Wu et al., 2008c

2.12.9 Ιοντική ισχύς

Η ιοντική ισχύς του διαλύματος αποτελεί ακόμα μία παράμετρο που παίζει καθοριστικό ρόλο στη διεργασία της προσρόφησης. Όπως άλλωστε προαναφέρεται τα υγρά απόβλητα περιέχουν εκτός των βαρέων μετάλλων και άλλα ανταγωνιστικά μεταλλικά κατιόντα, όπως είναι το Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , καθώς και ορισμένα ανιόντα τα οποία μπορεί να παρεμποδίσουν τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων. Η επίδραση της ιοντικής ισχύος μπορεί να αποδοθεί στον ανταγωνισμό μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων, τη μεταβολή στο pH του διαλύματος, τις αλλαγές στο διεπιφανειακό δυναμικό και στη δραστηριότητα των μετάλλων ή στις αλλαγές στις ιδιότητες της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας. Όταν η επιφάνεια του προσροφητή έρχεται σε επαφή με τα μεταλλικά ιόντα στο διάλυμα, δεσμεύονται περιβαλλόμενα από μία

ηλεκτρική διπλοστοιβάδα λόγω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μειώνεται με την αύξηση της ιοντικής ισχύος. Η μείωση της συνολικής αλληλεπίδρασης οφείλεται στη μείωση των δυνάμεων άπωσης της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, καθώς η διπλοστοιβάδα συμπιέζεται σε υψηλή ιοντική ισχύ, ενώ οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals παραμένουν ανεξάρτητες της ιοντικής ισχύος του διαλύματος. Το επιφανειακό δυναμικό μειώνεται με τη συμπίεση της διπλοστοιβάδας, ενώ η πυκνότητα φορτίου της επιφάνειας παραμένει σταθερή. Η συμπίεση της διπλοστοιβάδας μπορεί να ευνοήσει την προσέγγιση των μεταλλικών ιόντων στον προσροφητή με αποτέλεσμα σε κάποιες περιπτώσεις να παρατηρείται υψηλή προσρόφηση σε υψηλή ιοντική ισχύ (Gai et al., 2008; Esparza-Soto et al., 2003). Ωστόσο, ο ανταγωνισμός μεταξύ των κατιόντων του ηλεκτρολύτη (π.χ. Na^+ , K^+) και των προς απομάκρυνση μετάλλων για τις δεδομένες θέσεις προσρόφησης μπορεί να μειώσει τη συνολική συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων που προσροφώνται στην επιφάνεια του στερεού (Eren et al., 2010; Vijayaraghavan & Yun, 2008; Dönmez & Aksu, 2002).

Επομένως, η αύξηση της ιοντικής ισχύος μπορεί να επηρεάσει την προσρόφηση μέσω της μείωσης της δραστηριότητας των μετάλλων στην υγρή φάση, την αύξηση της συγκέντρωσης των ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα, την αλλαγή του επιφανειακού φορτίου του προσροφητή (Zhou & Haynes, 2010; Baker et al., 2009). Η μείωση της δραστηριότητας των μετάλλων με την αύξηση της ιοντικής ισχύος οφείλεται στην αύξηση της συγκέντρωσης των συνοδευτικών ανιόντων του ηλεκτρολύτη (π.χ. Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-}) που δημιουργούν σύμπλοκα με τα προς απομάκρυνση μεταλλικά κατιόντα, τα οποία δεν δεσμεύονται από τον προσροφητή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων για προσρόφηση και συνεπακόλουθα τη μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού. Αρκετές μελέτες έχουν δείξει ότι σε χαμηλή ιοντική ισχύ διαλύματος, η προσρόφηση των μετάλλων στα αργιλοπυριτικά ορυκτά λαμβάνει χώρα τόσο στις επίπεδες επιφάνειες του υλικού (δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας) όσο και στις ακμές-κορυφές των θέσεων του (δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας). Εντούτοις, η αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος σημαίνει αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων (π.χ. Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+}) τα οποία ανταγωνίζονται με τα βαρέα μέταλλα ιδιαίτερα για τις επίπεδες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια (planar sites) οι οποίες σε αρκετές περιπτώσεις εμφανίζουν μικρότερη συγγένεια για τα βαρέα μέταλλα (El Bayaa et al., 2009; Abollino et al., 2008; Undabeytia et al., 2002). Συνεπώς, σε υψηλή ιοντική ισχύ η προσρόφηση των μετάλλων λαμβάνει χώρα κυρίως μέσω της δημιουργίας συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας με τις λειτουργικές ομάδες στις ακμές του προσροφητή που παρουσιάζουν μεγάλη συγγένεια για τα βαρέα μέταλλα.

Διάφορα ανόργανα άλατα έχουν χρησιμοποιηθεί για την εξέταση της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση, τα οποία περιλαμβάνουν NaCl , NaNO_3 , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , NaClO_4 (El Bayaa et al., 2009; Arief et al., 2008). Τα αποτελέσματα αρκετών ερευνητικών εργασιών δείχνουν ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος συνοδεύεται από μείωση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται (Baker et al., 2009; Álvarez-Ayuso et al., 2003). Ωστόσο, άλλες μελέτες δείχνουν ότι η αύξηση της ιοντικής ισχύος έχει πολύ μικρή επίδραση στην προσρόφηση (Baker et al., 2009; Trgo & Perić, 2003) ή ακόμα και θετική συνεισφορά στην δέσμευση του μετάλλου (Wu et al., 2010). Η επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος (Song et al., 2009; Yang et al., 2009). Οι El-Bayaa et al. (2009) διερεύνησαν την επίδραση της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση του Cu και του Cr^{3+} στο βερμικουλίτη χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις KCl , NaCl και NH_4Cl και παρατήρησαν μείωση της απόδοσης της προσρόφησης λόγω της δημιουργίας συμπλόκων μεταξύ του μετάλλων και των ιόντων Cl^- . Η παρουσία υψηλών συγκεντρώσεων ανιόντων αυξάνει τη συνεισφορά της συμπλοκοποίησης, αλλά μειώνει τη συνεισφορά της ιοντοεναλλαγής και συνεπώς της προσρόφησης. Η μείωση της προσρόφησης των μετάλλων (Cu , Zn και Co) στον μπεντονίτη λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης NaCl και CaCl_2 αποτυπώνεται από τους Anirudhan & Suchithra (2010). Η δημιουργία ουδέτερων (CuCl_2 , ZnCl_2 , CoCl_2), αλλά και αρνητικά φορτισμένων συμπλόκων (CuCl_3^- , CuCl_4^{2-} , ZnCl_3^- , ZnCl_4^{2-} , CoCl_3^- , CoCl_4^{2-}) μειώνει την απόδοση της προσρόφησης. Ταυτόχρονα, ο ανταγωνισμός του Na^+ και του Ca^{2+} με τα βαρέα μέταλλα για τις ενεργές θέσεις προσρόφησης μειώνει τη δέσμευση των τελευταίων. Η αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος με την προσθήκη NaCl (0.1 mol/l) συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης του Cu σε κοκκώδη υλύ σε pH 3-5, λόγω του αυξημένου ανταγωνισμού μεταξύ του Cu και του Na για τις διαθέσιμες θέσεις

προσρόφησης (Gai et al., 2008). Ωστόσο, η μεγάλη προσρόφηση που παρατηρείται σε υψηλή ιοντική ισχύ διαλύματος (0.5 mol/l) πιθανά οφείλεται στη συμπίεση της διπλοστοιβάδας που ευνοεί την προσέγγιση των μεταλλικών ιόντων με τον προσροφητή. Οι Jeon et al. (2005) αναφέρουν ότι η επίδραση της ιοντικής ισχύος λόγω της προσθήκης NaCl στην προσρόφηση των μετάλλων στη ενεργό ιλύ οφείλεται στον ανταγωνισμό του Na με τα βαρέα μέταλλα για τη δημιουργία δεσμών ηλεκτροστατικής φύσης με τις λειτουργικές ομάδες της ιλύος (δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας). Το Na⁺ δεν δεσμεύεται στον προσροφητή με ομοιοπολικούς δεσμούς και συνεπώς δεν ανταγωνίζεται άμεσα με τα βαρέα μέταλλα που δημιουργούν σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας. Οι αποπρωτονιομένες λειτουργικές ομάδες της ιλύος (π.χ. καρβοξυλικές, θειικές κ.λ.π.) είναι αρνητικά φορτισμένες με αποτέλεσμα να έλκουν ηλεκτροστατικά κάθε κατιόν με ευνοϊκά χαρακτηριστικά. Τα υγρά απόβλητα μπορεί να περιέχουν διάφορα είδη ηλεκτρολυτών με αποτέλεσμα η ιοντική ισχύς τους να είναι υψηλή. Σε υψηλή ιοντική ισχύ, οι θέσεις προσρόφησης περιβάλλονται από τα αντισταθμιστικά ιόντα του ηλεκτρολύτη (counter ions) με αποτέλεσμα να χάνουν μερικώς το φορτίο τους, γεγονός που συμβάλλει στην εξασθένηση της δημιουργίας δεσμών μέσω ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης. Το τελευταίο μπορεί να συμβάλλει σε αδρανοποίηση του μηχανισμού της ιοντοεναλλαγής μεταξύ των βαρέων μετάλλων και του προσροφητή. Τα μέταλλα που συνδέονται με ισχυρούς δεσμούς στις ενεργές θέσεις προσρόφησης δεν επηρεάζονται σημαντικά από την ιοντική ισχύ. Όπως έχει προαναφερθεί, τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας επηρεάζονται σε σημαντικό βαθμό από την ιοντική ισχύ του διαλύματος, ενώ η επίδραση του pH είναι σημαντικότερη στη δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας (Abollino et al., 2008; Doula & Ioannou, 2003).

Η αξιολόγηση της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην προσρόφηση μπορεί να αποτελέσει απλή μέθοδο διαχωρισμού της δημιουργίας συμπλόκων εσωτερικής και εξωτερικής στοιβάδας. Τα κατιόντα του ηλεκτρολύτη ανταγωνίζονται με τα προς απομάκρυνση μέταλλα για τη δημιουργία δεσμών κυρίως ηλεκτροστατικής φύσης με τις λειτουργικές ομάδες του προσροφητή, ενώ δεν επηρεάζουν σημαντικά την προσρόφηση των μετάλλων που συνδέονται με ισχυρούς δεσμούς (π.χ. ομοιοπολικούς) με τις θέσεις προσρόφησης (Jeon et al., 2005). Από αρκετούς ερευνητές αναφέρεται ότι όταν η ιοντική ισχύς επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση, η δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό, ενώ στην αντίθετη περίπτωση επικρατεί η δέσμευση των μετάλλων μέσω της δημιουργίας συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας (Echeverría et al., 2003; Lützenkirchen, 1997). Οι Yang et al. (2009) παρατήρησαν ότι η προσρόφηση του Ni στο μπεντονίτη επηρεάζεται από τη μεταβολή της συγκέντρωσης του NaClO₄ σε pH < 8, ενώ γίνεται ανεξάρτητη αυτής σε μεγαλύτερα pH. Στα χαμηλότερα pH (<8), ο κύριος μηχανισμός της προσρόφησης είναι αυτός της ιοντοεναλλαγής (δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας), ενώ σε pH > 8 επικρατεί η δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας. Αντίστοιχα, η προσρόφηση του Ni σε Na-μοντοριλονίτη βρέθηκε να επηρεάζεται από την αύξηση της συγκέντρωσης του NaClO₄ σε pH < 7, ενώ με αύξηση του pH σε μεγαλύτερες τιμές η ιοντική ισχύς δεν επιδρά στην απομάκρυνση του μετάλλου. Το γεγονός αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η ιοντοεναλλαγή είναι σημαντικότερη στα χαμηλότερα pH. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της μελέτης των Echeverría et al. (2005), σε pH < 5 η προσρόφηση του Pb στον ιλλίτη μειώνεται σημαντικά με την αύξηση της συγκέντρωσης του NaNO₃ με την ιοντοεναλλαγή να αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό απομάκρυνσης του μετάλλου, ενώ σε pH > 6 η ιοντική ισχύς δεν επηρεάζει την προσρόφηση του μετάλλου. Ουά Ivarez-Ayuso et al. (2003) αναφέρουν ότι αύξηση της συγκέντρωσης του Ca(NO₃)₂·4H₂O στο διάλυμα μειώνει την προσρόφηση του Ni, του Zn και του Cd, υποδηλώνοντας ότι η ιοντοεναλλαγή αποτελεί τον κυρίαρχη διεργασία απομάκρυνσής τους. Η ανταγωνιστική παρουσία του Ca(NO₃)₂·4H₂O επιδρά περισσότερο στην προσρόφηση του Ni και του Zn, συμβάλλοντας σε μείωση της δέσμευσής τους κατά 55-60%, καθώς η ενέργεια ενυδάτωσης του Ca²⁺ είναι αρκετά μικρότερη από αυτή του Ni και του Zn. Αντίθετα, η ιοντική ισχύς έχει μικρή επίδραση στην προσρόφηση του Cr και του Cu, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η καταβύθιση στο στερεό είναι κυρίως υπεύθυνη για τη δέσμευση των μετάλλων. Οι Eren et al. (2010) αποδίδουν τη μείωση της προσρόφησης του Cu στον μπεντονίτη που παρατηρείται με την αύξηση της συγκέντρωσης του KNO₃ στο διάλυμα στην τάση του K⁺ να σχηματίζει σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας με τις λειτουργικές ομάδες του προσροφητή. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η ηλεκτροστατική έλξη αποτελεί σημαντικό μηχανισμό, καθώς με την αύξηση της ιοντικής ισχύος μειώνεται η πρόσβαση των ιόντων Cu στην επιφάνεια του μετάλλου. Επιπλέον, η προσρόφηση του μετάλλου στο μπεντονίτη σε pH 3 – 5, επηρεάζεται σημαντικά από την ιοντική ισχύ, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο βασικός μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η δημιουργία συμπλόκων

εξωτερικής στοιβάδας μέσω της ιοντοεναλλαγής. Σε $pH > 5$, η προσρόφηση δεν επηρεάζεται από την ιοντική ισχύ και πραγματοποιείται μέσω της δημιουργίας συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας με τις πυριτικές και αργλικές υδροξυλομάδες στην επιφάνεια του προσροφητή (Eren & Afsin, 2008).

2.12.10 Θερμοκρασία

Η θερμοκρασία αποτελεί σημαντική παράμετρο στη διεργασία προσρόφησης, καθώς σχετίζεται με τη θερμοδυναμική του συστήματος. Η θερμοκρασία συνδέεται άμεσα με την κινητική ενέργεια των μεταλλικών ιόντων στην υγρή φάση με αποτέλεσμα να επηρεάζει τη διάχυση των ιόντων στη στερεά φάση. Ο βαθμός επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσροφητική ικανότητα του στερεού εξαρτάται από τη δομή και τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες του προσροφητή. Η αύξηση της θερμοκρασίας συνήθως ευνοεί την προσρόφηση του μετάλλου στο στερεό λόγω της αύξησης της επιφανειακής δραστηριότητας και της κινητικής ενέργειας του μετάλλου. Με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται ο ρυθμός διάχυσης των μεταλλικών ιόντων στο μέσο προσρόφησης, λόγω της μείωσης του ιξώδους του διαλύματος. Επιπλέον, η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει την ισορροπία της προσρόφησης και μεταβάλλει την προσροφητική ικανότητα του στερεού για τη δέσμευση του μετάλλου στην ισορροπία (Nouri et al., 2007). Συχνά, σε υψηλότερες θερμοκρασίες παρατηρείται μεγαλύτερη συγγένεια του προσροφητή για το μέταλλο ή αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης του στερεού. Ακόμα σε αυξημένες θερμοκρασίες η ενέργεια του συστήματος διευκολύνει τη δέσμευση των ιόντων στην επιφάνεια του προσροφητή (Goyal et al., 2003; Puranik & Paknikar, 1999).

Η αύξηση της προσρόφησης των μετάλλων με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος μπορεί να οφείλεται στους ακόλουθους λόγους: (i) αύξηση της κινητικής ενέργειας του συστήματος με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η πρόσβαση των ιόντων σε ενεργές θέσεις προσρόφησης, (ii) αύξηση της επιφανειακής δραστηριότητας του προσροφητή με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη συγγένεια του προσροφητή για το μέταλλο ή αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης του στερεού, (iii) μικρότερη αντίσταση του υγρού οριακού στρώματος στη μεταφορά των μεταλλικών ιόντων από την υγρή φάση στην επιφάνεια του προσροφητή. Η αύξηση της θερμοκρασίας και της κινητικής ενέργειας οδηγεί σε μείωση του πάχους του υγρού οριακού στρώματος που περικλείει τα σωματίδια του προσροφητή με αποτέλεσμα τη μείωση της αντίστασης της μεταφοράς του μετάλλου στην επιφάνεια του στερεού, γεγονός που διευκολύνει τη διάχυση των ιόντων στα σωματίδια του προσροφητή. Συνήθως, η αύξηση της θερμοκρασίας συνοδεύεται από αύξηση του συντελεστή διάχυσης των μεταλλικών ιόντων στη στερεή φάση και συνήθως αυξάνεται ο ρυθμός της επιφανειακής διάχυσης (Crini & Badot, 2008; Malkoc, 2006). Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση των διαφόρων δυνάμεων που δρουν επιβραδυντικά μέσα στο πλέγμα των προσροφητών και ταυτόχρονα η ενυδατωμένη ακτίνα των κατιόντων γίνεται μικρότερη, καθώς η διαλύτωση ελαττώνεται (Ιγγλεζάκης, 2002). Ωστόσο, η μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας μπορεί να προκαλέσει αλλοίωση της δομής του προσροφητή και φθορά των ενεργών θέσεων προσρόφησης με αποτέλεσμα τη μείωση της προσρόφησης. Αυτός είναι ο λόγος που συχνά επιλέγεται η θερμοκρασία δωματίου για τη διενέργεια της προσρόφησης (Park et al., 2010; Vijayaraghavan & Yun, 2008). Επιπλέον, η λειτουργία του συστήματος σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες αυξάνει το λειτουργικό κόστος. Η μεταβολή της θερμοκρασίας προκαλεί μεταβολή των θερμοδυναμικών παραμέτρων του συστήματος, όπως είναι μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs (ΔG°), η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH°) και η μεταβολή της εντροπίας (ΔS°). Ο προσδιορισμός αυτών των παραμέτρων βοηθά στην κατανόηση του μηχανισμού της προσρόφησης και περιγράφεται στην Ενότητα 4.5.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στα ορυκτά και την ιλύ μελετηθεί από αρκετούς ερευνητές (Πίνακας 2.13). Η προσρόφηση των μετάλλων στην ενεργό ιλύ εξαρτάται από τη θερμοκρασία, με την προϋπόθεση ότι η συνολική ενθαλπία των αλληλεπιδράσεων δεν είναι μηδενική. Η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει αρκετές παραμέτρους οι οποίες είναι σημαντικές για την προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ. Συγκεκριμένα, η μεταβολή της θερμοκρασίας μπορεί να έχει επίδραση (i) στη σταθερότητα των μορφών των μεταλλικών ιόντων που αρχικά εισάγονται στο διάλυμα, (ii) στη σταθερότητα των συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και των λειτουργικών ομάδων του προσροφητή, (iii) στο κυτταρικό τοίχωμα των μικροοργανισμών, (iv) στον ιονισμό των χημικών ομάδων του κυτταρικού τοιχώματος (Sağ & Kutsal, 2000; Bedell & Darnall, 1990). Οι Vegli & Beolchini (1997) βρήκαν ότι η

μεταβολή της θερμοκρασίας στο εύρος 20 - 35°C επηρεάζει σε μικρό βαθμό την απόδοση της βιορόφησης. Η βελτίωση της απόδοσης της προσρόφησης σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχει παρατηρηθεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες (Liu et al., 2009; Erenturk & Malkoc, 2007). Αντίθετη τάση παρατηρείται από άλλους ερευνητές, καθώς λόγω της εξώθερμης φύσης ορισμένων διεργασιών προσρόφησης η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μικρότερη προσρόφηση μετάλλου (Bhatti, 2009; Iddou & Quali, 2008; Radmanathy, 2008). Στον Πίνακα 2.13 συνοψίζονται τα αποτελέσματα διαφόρων ερευνητικών εργασιών αναφορικά με την επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων, καθώς και τις βασικές θερμοδυναμικές παραμέτρους του συστήματος.

Πίνακας 2.13: Επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση των μετάλλων σε ορυκτά και ιλύ – θερμοδυναμικές παράμετροι του συστήματος

Μέταλλο	Προσροφητής	Εύρος T (°C)	T (°C) μέγιστης προσρόφησης	Θερμοδυναμικές παράμετροι	Αναφορά
Cr	Ιλύς	20-50	20	ΔG : -15.18 kJ mol ⁻¹ (στους 20°C) ΔH^0 : - 41.21 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : -88.3 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Iddou & Quali, 2008
Cu	Ιλύς	10-50	50	-	Liu et al., 2009
Pb	Ιλύς	30-50	50	ΔG : -6.714 kJ mol ⁻¹ (στους 30°C) ΔH^0 : 30.35 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : 122 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Naiya et al., 2009
Ni	Ζεόλιθος	25 - 65	65	ΔG : -9.7 kJ mol ⁻¹ (στους 25°C) ΔH^0 : 37.9 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : 160 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Rajic et al., 2010
Ni	GMZ Na-μπεντονίτης	30 - 60	60	ΔG : -17.24 kJ mol ⁻¹ (στους 30°C) ΔH^0 : 10.92 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : 92.8 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Yang et al., 2009
Pb	Μπεντονίτης	20 - 60	60	ΔG : -38.99 kJ mol ⁻¹ (στους 20°C) ΔH^0 : 26.24 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : 133.15 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Donat et al., 2005
Cu	Μοντμοριλλονίτης	15 - 40	40	ΔG : 9.95 kJ mol ⁻¹ (στους 25°C) ΔH^0 : 13.27 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : 77 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Ijagbemi et al., 2009
Ni	Μοντμοριλλονίτης	15 - 40	40	ΔG : 4.30 kJ mol ⁻¹ (στους 25°C) ΔH^0 : 28.9 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : 82.5 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Ijagbemi et al., 2009
Pb	Μοντμοριλλονίτης	30 - 40	30	ΔG : -35.2 kJ mol ⁻¹ (στους 30°C) ΔH^0 : -31.5 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : -114.3 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Gupta & Bhattacharyya, 2008
Ni	Calcined Bofe μπεντονίτης	20 - 75	20	ΔG : -1.39 kJ mol ⁻¹ (στους 20°C) ΔH^0 : -7.33 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : -20.33 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Vieira et al., 2010
Zn	Ζεόλιθος	25 - 45	45	ΔG : -19.7 kJ mol ⁻¹ (στους 25°C) ΔH^0 : 7.76 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : 91.9 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Minceva et al., 2008
Pb	Ζεόλιθος	25 - 45	45	ΔG : -13.37 kJ mol ⁻¹ (στους 25°C) ΔH^0 : 6.40 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : 68.3 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Minceva et al., 2008
Zn	Ζεόλιθος A	25 - 60	60	ΔG : 39.45 kJ mol ⁻¹ (στους 25°C) ΔH^0 : 7.50 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : -107.21 J mol ⁻¹ K ⁻¹	El-Kamash et al., 2005
Zn	Na-κλινοπτιλόλιθος	25 - 65	65	ΔG : -14.1 kJ mol ⁻¹ (στους 25°C) ΔH^0 : 22.4 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : 123 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Stojakovic et al., 2011
Cu	Μπεντονίτης	20-45	45	ΔG : -20.37 kJ mol ⁻¹ (στους 20°C) ΔH^0 : 20.32 kJ mol ⁻¹ ΔS^0 : 139.82 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Zhao et al., 2010

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των περισσότερων μελετών η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά ευνοείται στις υψηλότερες θερμοκρασίες, καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας συνοδεύεται από αύξηση της δέσμευσης του μετάλλου στον προσροφητή (Liu & Zhou, 2010; Rajic et al., 2010; Ijagbemi et al., 2009; Yang et al., 2009). Αντίθετα, οι Gupta & Bhattacharyya (2008) παρατήρησαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος από τους 30 στους 40°C συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης του Ni και του Pb στον μοντμοριλονίτη γεγονός που υποδηλώνει εξώθερμη διεργασία. Οι ερευνητές αποδίδουν αυτή τη συμπεριφορά στην τάση των μεταλλικών ιόντων να απελευθερώνονται από τη στερεή στην υγρή φάση με την αύξηση της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διαλυτότητα των μετάλλων στο διάλυμα και να μειώνεται η συγκέντρωση αυτών που παραμένει δεσμευμένη στο στερεό. Μείωση της προσρόφησης των μεταλλικών κατιόντων στα ορυκτά με την αύξηση της θερμοκρασίας έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές (Sen & Gomez, 2011; Berek et al., 1997; Mellah & Chegrouche, 1997).

Συμπερασματικά, η αξιολόγηση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην απόδοση της προσρόφησης και η εκτίμηση των θερμοδυναμικών παραμέτρων του συστήματος κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του προσροφητή σε μεταβαλλόμενες θερμοκρασίες και την αξιολόγηση της καταλληλότητας του υπό αυτές τις συνθήκες.

2.12.11 Αξιολόγηση της επίδρασης των διαφορετικών παραμέτρων στην απόδοση της προσρόφησης

Η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά και την ιλύ εξαρτάται από πληθώρα παραμέτρων. Οι παράμετροι, όμως, εκείνες που επηρεάζουν περισσότερο τη διεργασία είναι το pH του διαλύματος, το είδος και η συγκέντρωση του προσροφητή και η ιονική ισχύς. Επιπρόσθετα, φαίνεται ότι η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και άλλων οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών έχει δυσμενή επίδραση στην απόδοση του προσροφητή. Σε κάθε περίπτωση, η καταλληλότητα ενός προσροφητή για την απομάκρυνση ενός ή περισσότερων μετάλλων θα πρέπει να εξετάζεται στο περιβάλλον που πρόκειται να εφαρμοστεί. Η αποτίμηση της καταλληλότητας του προσροφητή πρέπει να βασίζεται στη συγκριτική αξιολόγηση της επίδρασης των διαφορετικών παραγόντων, όπως είναι το pH, η σύσταση της υγρής φάσης, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και άλλων ουσιών στην απόδοση του προσροφητή για τη δέσμευση του προς απομάκρυνση μετάλλου.

2.12.12 Επιλογή προσροφητή

Το είδος του προσροφητή παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της διεργασίας. Η επιλογή του κατάλληλου προσροφητή εξαρτάται άμεσα από τη φύση της εφαρμογής. Οι παράμετροι που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη είναι το είδος του προς απομάκρυνση μετάλλου, η προέλευση και η σύσταση των υγρών αποβλήτων. Από άποψη πρακτικής εφαρμογής η διαθεσιμότητα και το κόστος αποτελούν βασικούς παράγοντες που καθορίζουν τη βιωσιμότητα της χρήσης ενός προσροφητή. Η αξιολόγηση της απόδοσης του προσροφητή για την απομάκρυνση των μετάλλων μπορεί να στηριχθεί στα δεδομένα ισορροπίας και κινητικής. Στις περισσότερες ερευνητικές εφαρμογές η απόδοση των προσροφητών εξετάζεται σε υδατικά διαλύματα μετάλλων. Ωστόσο, η συμπεριφορά ενός προσροφητή εξαρτάται άμεσα από το περιβάλλον στο οποίο περιέχεται. Για παράδειγμα, για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου σε μεγάλο όγκο απαιτείται η εφαρμογή προσροφητή που εμφανίζει υψηλή συγγένεια με το προς απομάκρυνση μέταλλο. Στην περίπτωση επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με υψηλή συγκέντρωση μετάλλου σε μικρότερο όγκο απαιτείται εφαρμογή προσροφητή με υψηλή προσροφητική χωρητικότητα (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Επομένως, η αξιολόγηση της καταλληλότητας του προσροφητικού υλικού πρέπει να γίνεται στο μέσο που θα λάβει χώρα η προσρόφηση. Η εξέταση της απόδοσης του προσροφητή για τη δέσμευση των μετάλλων από υγρά απόβλητα διαφορετικής προέλευσης παρέχει ιδιαίτερα χρήσιμες πληροφορίες για τη μετέπειτα εφαρμογή του σε βιομηχανική κλίμακα.

Η διενέργεια των ισόθερμων ισορροπίας στις ίδιες πειραματικές συνθήκες αποτελούν κατάλληλη μέθοδο για την αξιολόγηση και τη σύγκριση της απόδοσης διαφορετικών προσροφητών. Οι παράμετροι που προκύπτουν από τις εξισώσεις των ισόθερμων που εφαρμόζονται για να περιγράψουν την ισορροπία του συστήματος μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη σύγκριση της απόδοσης διαφορετικών συστημάτων

προσρόφησης. Για παράδειγμα η σύγκριση των συντελεστών q_m (μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα του στερεού) και k_L (συγγένεια του προσροφητή) που προκύπτουν από την εξίσωση Langmuir, επιτρέπει την εύρεση του αποτελεσματικότερου προσροφητή για τη δεδομένη εφαρμογή (Ενότητα 4.1). Υψηλές τιμές των q_m και k_L ενισχύουν την αποδοτικότητα των προσροφητών (Wang & Chen, 2009; Vijayaraghavan & Yun, 2008).

Αρκετοί ερευνητές αξιολογούν την απόδοση ενός προσροφητή βάσει της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων που επιτυγχάνεται σε δεδομένες συνθήκες. Ωστόσο, οι τιμές που προκύπτουν βάσει του κριτηρίου αυτού είναι μόνο ενδεικτικές, καθώς στον υπολογισμό τους δεν λαμβάνεται υπόψη το συνολικό εύρος των συγκεντρώσεων του μετάλλου. Ο προσδιορισμός της (%) απομάκρυνσης του μετάλλου μπορεί να δώσει μία προκαταρκτική ένδειξη της απόδοσης των προσροφητικών υλικών, καθώς από αρκετούς ερευνητές θεωρείται ότι αποτελεί μόνο ποιοτικό κριτήριο (Wang & Chen, 2009; Kratochvil & Volesky, 1998). Εντούτοις, στις πρακτικές εφαρμογές συχνά ενδιαφέρει η συνολική αποτίμηση της απόδοσης ενός συστήματος που μπορεί να συνδυάζει την προσρόφηση με άλλες διεργασίες, όπως είναι η κατακρήμνιση, η συμπλοκοποίηση, η διήθηση κ.λ.π. Σε αυτές τις περιπτώσεις ο υπολογισμός της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου είναι απαραίτητος για την εύρεση της απόδοσης του συστήματος στο σύνολο των διεργασιών που αυτό περιλαμβάνει. Άλλωστε, τα υγρά απόβλητα περιλαμβάνουν διάφορες οργανικές και ανόργανες ουσίες που μπορεί να δεσμεύουν τα μέταλλα μέσω της δημιουργίας αδιάλυτων συμπλόκων/ιζημάτων. Οι διεργασίες αυτές αυξάνουν συνήθως τη συνολική απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του μετάλλου, αλλά μειώνουν ταυτόχρονα την απόδοση της προσρόφησης. Σε ένα τέτοιο περιβάλλον, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει ο υπολογισμός της συνεισφοράς του προσροφητή στην απομάκρυνση των μετάλλου. Η αξιολόγηση των προσροφητών μπορεί ταυτόχρονα να στηριχθεί και στα δεδομένα κινητικής. Συγκεκριμένα, η εξέταση της κινητικής τους συστήματος είναι απαραίτητη για την εύρεση του ρυθμού της προσρόφησης, του συντελεστή διάχυσης και του χρόνου που απαιτείται για την προσέγγιση της ισορροπίας, ενώ ταυτόχρονα υποδεικνύει τους μηχανισμούς με τους οποίους πραγματοποιείται. Επιπλέον, στην αξιολόγηση των διαφορετικών προσροφητών θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι θερμοδυναμικές παράμετροι (ΔG° , ΔH° and ΔS°) του συστήματος. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων αυτών βοηθάει στην κατανόηση του μηχανισμού της προσρόφησης. Ο υπολογισμός των παραμέτρων αυτών αποκαλύπτει την ενδόθερμη ή την εξώθερμη φύση της προσρόφησης, το αυθόρμητο ή μη αυθόρμητο του χαρακτήρα της, τη συγγένεια του προσροφητή με το προς απομάκρυνση μέταλλο καθώς και κατά πόσο η προσρόφηση ευνοείται θερμοδυναμικά (Farooq et al., 2010).

Για την ολοκληρωμένη αποτίμηση της απόδοσης ενός προσροφητή και την εφαρμογή του σε μεγαλύτερη κλίμακα πρέπει να γίνεται συνεκτίμηση των δεδομένων που προκύπτουν από την εξέταση της ισορροπίας, της κινητικής και των θερμοδυναμικών παραμέτρων του συστήματος. Η μεταφορά των προσροφητών από την εργαστηριακή κλίμακα σε μεγάλο μέγεθος εφαρμογές αποτελεί αντικείμενο συζήτησης αρκετών ερευνητών (Wang & Chen, 2009; Volesky, 2007). Προκειμένου να επιτευχθεί αποτελεσματική μεταφορά του προσροφητή σε βιομηχανική κλίμακα απαιτείται η διενέργεια λεπτομερών εργαστηριακών αναλύσεων που αφορούν στη: (i) βελτιστοποίηση των συνθηκών για την επίτευξη μέγιστης προσροφητικής ικανότητας, (ii) μελέτη και αξιολόγηση της επίδρασης διαφορετικών παραμέτρων στην απόδοση του προσροφητή, (iii) αξιολόγηση της συμπεριφοράς του προσροφητή σε διαφορετικά ρεύματα υγρών αποβλήτων, (iv) αξιολόγηση της απόδοσης του προσροφητή σε διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες. Η διερεύνηση των δυνατοτήτων εφαρμογής των προσροφητικών υλικών σε βιομηχανική κλίμακα πρέπει να γίνεται στο πλαίσιο τριών αξόνων: (i) της αξιολόγησης των ανταγωνιστικών τεχνολογιών (π.χ. κατακρήμνιση, συμπλοκοποίηση, ηλεκτροχημικές μέθοδοι, αντίστροφη όσμωση), (ii) της αξιολόγηση του κόστους των προσροφητών και (iii) της αξιολόγηση του μεγέθους της αγοράς (Volesky & Naja, 2005). Η δυνατότητα συνδυασμού της προσρόφησης με άλλες διεργασίες μπορεί να συμβάλει σε αύξηση της συνολικής απόδοσης για την απομάκρυνση των μετάλλων δίνοντάς της ανταγωνιστικό πλεονέκτημα έναντι άλλων τεχνικών.

Η ιλύς αποτελεί παραπροϊόν που παράγεται κατά τη λειτουργία των ΕΕΥΑ. Η εφαρμογή της ιλύος ως μέσο απομάκρυνσης των μετάλλων αποτελεί ιδιαίτερα ελκυστική λύση με οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη. Επιπλέον, η απομάκρυνση των μετάλλων από την ιλύ μπορεί να πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια

της βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων σε συστήματα συνεχούς λειτουργίας. Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά είναι υλικά χαμηλού κόστους, ενώ ταυτόχρονα χαρακτηρίζονται από μεγάλη διαθεσιμότητα (Bhattacharyya & Gupta, 2008a). Τα αποτελέσματα αρκετών ερευνητικών εφαρμογών αποκαλύπτουν τη μεγάλη αποτελεσματικότητα των ορυκτών και της ιλύος για την απομάκρυνση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Επιπλέον, η δυνατότητα αναγέννησης των συγκεκριμένων προσροφητών και η επαναχρησιμοποίησή τους αυξάνει την οικονομική βιωσιμότητα της εφαρμογής τους (Park et al., 2010; Lesmana et al., 2009). Ωστόσο, περεταίρω διερεύνηση απαιτεί η αποτελεσματικότητα των ορυκτών και της ιλύος για την απομάκρυνση των μετάλλων κατά την επεξεργασία διαφορετικών ρευμάτων υγρών αποβλήτων. Η ενεργοποίηση των ορυκτών και της ιλύος με εφαρμογή κατάλληλης θερμικής ή/και χημικής επεξεργασίας μπορεί να συμβάλλει σε αύξηση των προσροφητικών τους ιδιοτήτων (Olu-Owolabi & Unuabonah, 2010; Çoruh & Ergun, 2009; Smith et al., 2009). Ωστόσο, το κόστος της ενεργοποίησης των προσροφητών αυξάνει το συνολικό κόστος της επεξεργασίας. Προκείμενου να αποφευχθεί η πρόσθετη οικονομική επιβάρυνση, είναι προτιμότερη η εφαρμογή των προσροφητών στη φυσική τους μορφή με την προϋπόθεση ότι εμφανίζουν σημαντική εκλεκτικότητα για το προς απομάκρυνση μέταλλο.

2.13 Αναγέννηση προσροφητή και ανάκτηση μετάλλων

Η προσρόφηση αποτελεί μία απλή και αποτελεσματική διεργασία για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα, ειδικά όταν χρησιμοποιούνται χαμηλού κόστους υλικά. Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις το προσροφητικό υλικό δεν ανακυκλώνεται. Η αναγέννηση του προσροφητή και η ανάκτηση του μετάλλου επιτρέπει τη μετέπειτα επαναχρησιμοποίησή τους. Η φύση και η συγκέντρωση των προσροφούμενων μετάλλων υποδεικνύουν τη διαχειριστική μέθοδο που πρέπει να ακολουθηθεί. Η απευθείας διάθεση των προσροφητών ως απόβλητο (σε χώρους ταφής επικίνδυνων αποβλήτων) δεν αποτελεί περιβαλλοντικά βιώσιμη και οικονομικά συμφέρουσα επιλογή. Τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως είναι ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης χαρακτηρίζονται από μεγάλη διαθεσιμότητα, καθώς είναι άφθονα στη φύση και το κόστος τους είναι χαμηλό. Επομένως, εκ πρώτης όψεως η ανακύκλωσή τους δεν φαίνεται αναγκαία. Εντούτοις, η ανάπτυξη βιώσιμων τεχνολογιών επεξεργασίας υγρών αποβλήτων απαγορεύει τη δημιουργία δευτερογενούς ρύπανσης (παραγωγή αποβλήτου), ενώ ταυτόχρονα απαιτεί τη διατήρηση των φυσικών πόρων. Είναι γεγονός ότι οι προσροφητικές ιδιότητες των ορυκτών και της ιλύος και οι παράγοντες που επηρεάζουν τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων έχουν μελετηθεί σε αρκετές ερευνητικές εργασίες. Ωστόσο, μικρή έμφαση έχει δοθεί στη δυνατότητα αναγέννησής τους, καθώς οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί προς αυτή την κατεύθυνση είναι περιορισμένες. Η αναγέννηση του προσροφητή επιτρέπει την ανάκτηση τόσο του στερεού, όσο και του μετάλλου από το συμπυκνωμένο διάλυμα αναγέννησης, αυξάνοντας τις δυνατότητες επαναχρησιμοποίησής τους. Η δυνατότητα αναγέννησης ενός προσροφητή συχνά καθορίζει την καταλληλότητα εφαρμογής του σε βιομηχανική κλίμακα (Park et al., 2010; Acheampong et al., 2010). Επομένως, οι μελέτες που στρέφονται σε αυτήν την κατεύθυνση θεωρούνται απαραίτητες για την μελλοντική πρακτική εφαρμογή του ορυκτού και μπορούν να καταστήσουν την προσρόφηση μια πιο ελκυστική μέθοδο επεξεργασίας (Gedik & Imamoglu, 2008).

Η αναγέννηση και η εκρόφηση συνήθως περιλαμβάνει μία ή συνδυασμό κάποιων από τις ακόλουθες μεθόδους: θερμική επεξεργασία (αύξηση της θερμοκρασίας), αλλαγή της χημικής κατάστασης του διαλύματος (μεταβολή του pH), χρήση κατάλληλων χημικών (διαλυμάτων αναγέννησης) που ευνοούν την αντικατάσταση του προσροφημένου μετάλλου με κάποιο άλλο για το οποίο ο προσροφητής παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα (Lesmana et al., 2009). Η επιλογή της μεθόδου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του προσροφητή και από τη φύση των δεσμών που συγκρατούν τα βαρέα μέταλλα στον προσροφητή (μηχανισμός προσρόφησης) (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Η θερμική επεξεργασία μπορεί να αποτελέσει κατάλληλη μέθοδο για την αποδέσμευση των μετάλλων από τον προσροφητή στην περίπτωση που αυτά συγκρατούνται με ασθενείς δεσμούς (Lesmana et al., 2009). Η χρήση κατάλληλων χημικών κρίνεται απαραίτητη για την εκρόφηση μετάλλων που έχουν δεσμευτεί με ισχυρούς δεσμούς στο προσροφητικό υλικό. Το χημικό μέσο που εφαρμόζεται ως διάλυμα αναγέννησης παρέχει ιόντα στα οποία ο προσροφητής εμφανίζει μεγαλύτερη συγγένεια με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται η αντικατάσταση των βαρέων μετάλλων με αυτά. Συνεπώς, η εύρεση του κατάλληλου διαλύματος εκρόφησης που θα παρέχει

στον προσροφητή ανταγωνιστικότερα ιόντα ως προς αυτά που έχει ήδη προσροφήσει αποτελεί κρίσιμη παράμετρο της όλης διεργασίας. Διάφορα χημικά έχουν εξεταστεί για την εκρόφηση των μετάλλων από ορυκτά και ιλύ τα οποία περιλαμβάνουν NaOH, HCl, HNO₃, NH₄Cl, CaCl₂, KNO₃, KClO₃, NH₃ (Gedik & Imamoglu, 2008; Sugiyama et al. 2008; Vasylechko et al., 2003). Επιπλέον, το διάλυμα εκρόφησης πρέπει να μην καταστρέφει τη δομή του προσροφητή, να έχει χαμηλό κόστος, να μην επιβαρύνει το περιβάλλον και να είναι αποτελεσματικό.

Στον Πίνακα 2.14 παρουσιάζονται συγκριτικά τα αποτελέσματα διαφορετικών ερευνητικών εργασιών αναφορικά με τη βέλτιστη απόδοση αναγέννησης που επιτυγχάνεται κατόπιν εφαρμογής κατάλληλου χημικού. Το είδος, η συγκέντρωση και το pH του διαλύματος αναγέννησης παίζει καθοριστικό ρόλο στην απόδοση της εκρόφησης. Η εύρεση καταλλήλου χημικού εκρόφησης που θα παρέχει κατιόντα για τα οποία ο προσροφητής παρουσιάζει μεγαλύτερη συγγένεια σε σύγκριση με τα ήδη προσροφούμενα μέταλλα αποτελεί κρίσιμο παράγοντα για την επίτευξη της μέγιστης απόδοσης της διεργασίας της αναγέννησης. Το τελευταίο βέβαια εξαρτάται από το είδος του προσροφητή και το είδος του μετάλλου που έχει προσροφηθεί σε αυτόν. Για παράδειγμα, οι Vasylechko et al. (2003) εξέτασαν την απόδοση διαφορετικών ειδών και συγκεντρώσεων διαλυμάτων εκρόφησης (KNO₃, KClO₃, NH₃, HNO₃) για την αναγέννηση ζεόλιθου επιβαρυμένου με Cd και βρήκαν ότι τα άλατα καλίου συμβάλλουν στην αποτελεσματικότερη αποδέσμευση του μετάλλου. Ταυτόχρονα η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος αναγέννησης (αύξηση ιοντικής ισχύος) βελτιώνει την απόδοση της εκρόφησης. Σε αρκετές περιπτώσεις παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του χημικού ευνοεί την αναγέννηση του προσροφητή, καθώς οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας εκρόφησης του μετάλλου (Vasylechko et al., 2003). Η αύξηση της ιοντικής ισχύος του διαλύματος εκρόφησης σημαίνει ότι περισσότερα κατιόντα (π.χ. Na⁺, K⁺, NH₄⁺, Ca²⁺, H⁺) ανταγωνίζονται στο διάλυμα για την κατάληψη των θέσεων προσρόφησης με αποτέλεσμα να αυξάνεται η δυνατότητα αποδέσμευσης των ήδη προσροφούμενων μετάλλων από τη στερεή στην υγρή φάση (Yuan et al., 2007). Επιπλέον, αύξηση της ιοντικής ισχύος οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης των συνοδευτικών ανιόντων του ηλεκτρολύτη (π.χ. Cl⁻, NO₃⁻) με αποτέλεσμα να ευνοείται ο σχηματισμός συμπλόκων μεταξύ αυτών και των εκροφούμενων μετάλλων, γεγονός που συντελεί στη μεγαλύτερη συγκράτησή τους στην υγρή φάση. Σε υψηλή ιοντική ισχύ, η συμπίεση της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας που περιβάλλει τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες ευνοεί την εκρόφηση των μεταλλικών κατιόντων (Yuan et al., 2007; Xu & Zhao, 2005). Η απόδοση διαφορετικών ειδών χημικών που εφαρμόζονται για την εκρόφηση Zn από ζεόλιθο βρέθηκε ότι ακολουθεί τη σειρά EDTA>NaCl>NaNO₃>NaOAc>NaHCO₃>Na₂CO₃>NaOH>Ca(OH)₂ (Li et al., 2007). Η μείωση του pH του διαλύματος σε χαμηλές τιμές συνήθως ευνοεί την εκρόφηση των μεταλλικών κατιόντων. Σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, η παρουσία πρωτονίων σε υψηλές συγκεντρώσεις συμβάλλει στον αυξημένο ανταγωνισμό τους με τα προσροφημένα μεταλλικά κατιόντα με αποτέλεσμα να ευνοείται η εκρόφηση των τελευταίων. Το χαμηλό pH ευνοεί τη διάλυση των μετάλλων που έχουν καταβυθιστεί στην επιφάνεια του προσροφητή (Zhou & Haynes, 2010). Επιπλέον, η αύξηση του pH σε μεγάλες τιμές συμβάλλει σε αλλαγές στο είδος των επιφανειακών συμπλόκων, αύξηση της επιφανειακής κατακρήμνισης, αύξηση του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας που δεν ευνοούν την εκρόφηση των μεταλλικών κατιόντων (Zaman et al., 2009). Συνήθως, ο ρυθμός εκρόφησης των μετάλλων είναι αρκετά μικρότερος από το ρυθμό προσρόφησης τους. Ταυτόχρονα παρατηρείται μεγαλύτερη δυσκολία στη εκρόφηση μετάλλων που έχουν υψηλή συγγένεια με τον προσροφητή (Zhou & Haynes, 2010). Η ενέργεια ενεργοποίησης της εκρόφησης είναι μεγαλύτερη από αυτή της προσρόφησης (Zaman et al., 2009).

Η απόδοση της αναγέννησης υποδηλώνει το βαθμό της αναστρεψιμότητας της διεργασίας και παρέχει πληροφορίες για το μηχανισμό δέσμευσης των μετάλλων στο μέσο προσρόφησης. Η επίτευξη σημαντικής ποσοστιαίας αποδέσμευσης μετάλλου με εφαρμογή συγκεκριμένου χημικού δείχνει ότι η προσρόφηση του μετάλλου είναι αναστρέψιμη και λιγότερο ειδική. Αυτό σημαίνει ότι η δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας μέσω ιοντοεναλλαγής αποτελεί τον κύριο μηχανισμό δέσμευσης των μετάλλων κατά την προσρόφηση (Businelli et al., 2003). Αντίθετα, η χαμηλή απόδοση εκρόφησης σημαίνει ότι ορισμένες διεργασίες που εμπλέκονται στην προσρόφηση είναι μη αναστρέψιμες ή πολύ αργά αναστρέψιμες. Στις περιπτώσεις αυτές, η δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας και η επιφανειακή κατακρήμνιση αποτελούν συνήθως τους βασικούς μηχανισμούς προσρόφησης. Αυτός είναι ο λόγος στον οποίο αποδίδουν οι Hamidrou et al. (2010) την εξαιρετικά χαμηλή εκρόφηση του Pb από τον μπεντονίτη και το

ζεόλιθο που παρατηρούν με την εφαρμογή διαλύματος 0.01 M Ca(NO₃)₂. Επιπλέον, η διάχυση του Pb στα κανάλια του ζεόλιθου και η υψηλή εκλεκτικότητα του ορυκτού για το συγκεκριμένο μέταλλο δυσχεραίνει την αντιστρεψιμότητα της διεργασίας. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η απόδοση της αναγέννησης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του χημικού που εφαρμόζεται για την εκρόφηση. Ένα διάλυμα εκρόφησης θεωρείται αποδοτικό όταν παρέχει στον προσροφητή κατιόντα που παρουσιάζουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα ως προς το μέταλλο που έχει ήδη προσροφηθεί, ώστε να ευνοηθεί η αντικατάσταση αυτού. Το Ca²⁺ έχει μεγαλύτερη ενέργεια ενυδάτωσης συγκριτικά με αυτή του Pb²⁺ με αποτέλεσμα να μην αποτελεί ιδιαίτερα ανταγωνιστικό ιόν. Άλλωστε, τα αποτελέσματα προηγούμενων ερευνών έχουν δείξει την υψηλή προτίμηση των ορυκτών για το Pb και ταυτόχρονα τη μικρή επίδραση της ανταγωνιστικής παρουσίας του Ca²⁺ στην προσρόφηση του συγκεκριμένου μετάλλου (Wingenfelder et al., 2005). Η μεγάλη εκλεκτικότητα του ζεόλιθου για το Pb²⁺ μειώνει την επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων που παρέχονται από το διάλυμα αναγέννησης με αποτέλεσμα να καθίσταται δύσκολη η εκρόφηση του (Hamidpour et al., 2010; Inglezakis et al., 2005).

Η ιλύς που εφαρμόζεται για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων σε συστήματα συνεχούς λειτουργίας ή διαλείποντος έργου επιβαρύνεται με σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα να απαιτείται ειδική διαχείριση μετά την αφαίρεσή της από το σύστημα. Η επιλογή της μεθόδου αναγέννησης ενός μέσου βιορόφησης εξαρτάται από το κατά πόσο η προσρόφηση πραγματοποιείται με παθητική δέσμευση των βαρέων μετάλλων και είναι ανεξάρτητη από το μεταβολισμό του κυττάρου (βιορόφηση) ή αν πραγματοποιείται από ζωντανά κύτταρα και συνεπώς εξαρτάται από το μεταβολισμό του κυττάρου. Όταν η βιορόφηση αποτελεί το βασικό μηχανισμό απομάκρυνσης, η αποδέσμευση των μετάλλων από το προσροφητή μπορεί να πραγματοποιηθεί εύκολα με φυσική/χημική μέθοδο, χρησιμοποιώντας κατάλληλα χημικά έκλουσης. Αυτά μπορεί να περιλαμβάνουν οξέα (HCl, H₂SO₄, HNO₃, οξικό οξύ, κ.λ.π.), βάσεις (NaOH, NH₄OH κ.λ.π.), άλατα (CaCl₂, Na₂CO₃, KHCO₃, EDTA κ.λ.π.). Όταν η δέσμευση των μετάλλων γίνεται μέσω κυτταρικής πρόσληψης, η εκρόφηση δυσχεραίνεται και απαιτείται εφαρμογή ισχυρού οξέος ή βάσης ή θερμική επεξεργασία (καύση) (Park et al., 2010). Ωστόσο, η δέσμευση των μετάλλων από την ενεργό ιλύ πραγματοποιείται κυρίως μέσω βιορόφησης, ενώ η συνεισφορά της κυτταρικής πρόσληψης είναι πολύ μικρή έως αμελητέα (Aksu et al., 2002; Nelson et al., 1981).

Πίνακας 2.14: Βέλτιστη απόδοση αναγέννησης προσροφητών που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή διαφορετικών διαλυμάτων εκρόφησης

Μέταλλο	Προσροφητής	Δ/μα αναγέννησης	Κύκλοι αναγέννησης	Απόδοση αναγέννησης (%)	Αναφορά
Cd	Κλινοπτιλόλιθος	NaCl (κλίνη)	5	72-97	Gedik & Imamoglu, 2008
Pb	Ζεόλιθος	30g l ⁻¹ NaCl (κλίνη)	1	95	Turan et al., 2005
Cd	Κλινοπτιλόλιθος	NaNO ₃ (batch)	8	Όγκος δ/τος αναγέννησης 2-4 φορές μικρότερος από τον αρχικό όγκο του δ/τος	Medvidović et al., 2006
Cd	Κλινοπτιλόλιθος	1 M KNO ₃ (batch)	1	92	Vasylechko et al., 2003
Ni	Μοντμοριλονίτης	0.1M HCl (batch)	3	50.4-58.7	Ijagbemi et al., 2010
Zn	Ζεόλιθος	NaCl (κλίνη)	6	56	Cui & Grace, 2006
Pb Cd	Μπεντονίτης	0.01 M Ca(NO ₃) ₂	4	31 63	Hamidpour et al., 2010
Pb Cd	Ζεόλιθος	0.01 M Ca(NO ₃) ₂	4	3 16	Hamidpour et al., 2010
Zn, Pb, Cu, Ni, Cd	Ενεργός ιλύς	HCl (pH=1)	1	85-100	Hammamni et al., 2007
Zn, Pb, Cu, Ni, Cd	Ενεργός ιλύς	1mM EDTA	1	~100% (σημαντική μείωση στον 3 ^ο κύκλο)	Hammamni et al., 2007
Cd	Ενεργός ιλύς	0.1M H ₂ SO ₄	4	94% στον 1 ^ο κύκλο 8% στον 4 ^ο κύκλο	Al-Qodah, 2006
Cd	Ιλύς	1M HNO ₃	1	26.3	Choi & Yun, 2006
Pb, Ni, Cu, Zn, Cr	Ενεργός ιλύς	20% v/v H ₂ SO ₄ , 80°C	1	11, 74, 86, 72, 99	Stylianou et al., 2007

Η εκρόφιση συνήθως επηρεάζεται από τον όγκο του διαλύματος εκρόφισης, ο οποίος πρέπει να είναι όσο το δυνατόν μικρότερος, ώστε να επιτευχθεί μέγιστη συγκέντρωση μετάλλου στον ελάχιστο δυνατό όγκο (Volesky, 2001). Ταυτόχρονα, ο όγκος του διαλύματος πρέπει να είναι επαρκής, ώστε να παρέχει τη μέγιστη διαλυτότητα του εκροφούμενου μετάλλου (αποφυγή κατακρήμνισης). Η αναγέννηση του προσροφητή οδηγεί στην παραγωγή μικρότερου όγκου απορριπτόμενου ρεύματος που περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Gedik & Imamoglu, 2008; Medvidović et al., 2006). Στο συμπυκνωμένο διάλυμα αναμένονται συγκεντρώσεις μετάλλου έως και δέκα φορές μεγαλύτερες από τις αρχικές συγκεντρώσεις που περιέχονται στο ανεπεξέργαστο διάλυμα (Vijayaraghavan et al., 2006). Η ανάκτηση των μετάλλων από το συμπυκνωμένο διάλυμα μπορεί να γίνει με διάφορες μεθόδους, όπως είναι διαχωρισμός με χρήση υπερήχων, ηλεκτρολυτική ανάκτηση (ηλεκτροαπόθεση) (Laurent et al., 2010; Li et al., 2010).

Όπως προαναφέρεται ένα από τα πλεονεκτήματα της αναγέννησης είναι ότι ο προσροφητής μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των μετάλλων (Sugiyama et al., 2008). Μετά την αναγέννηση ο προσροφητής πρέπει να επανέρχεται κοντά στην αρχική του κατάσταση, αναφορικά με τη μορφολογία και την αποτελεσματικότητά του. Ωστόσο, κατά την αναγέννηση των προσροφητών εμπεριέχεται ο κίνδυνος καταστροφής της δομής τους και περιορισμού ή ακόμα και απώλειας της προσροφητικής τους ικανότητας. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις στη βιβλιογραφία, όπου παρατηρείται καταστροφή της δομής του υλικού ή περιορισμός των προσροφητικών τους ιδιοτήτων μετά την αναγέννηση του λόγω της χρήσης ισχυρών οξέων ή βάσεων (Lesmana et al., 2009; Pehlivan & Altun, 2008; Vijayaraghavan & Yun, 2008). Για παράδειγμα, οι Hammami et al. (2007) παρατήρησαν ότι η εφαρμογή HCl είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την εκρόφιση βαρέων μετάλλων από την ιλύ, επιτυγχάνοντας ποσοστιαία αποδέσμευση 85-100%. Εντούτοις, η χρήση του HCl καταστέλλει την προσροφητική ικανότητα της ιλύος με αποτέλεσμα να μην μπορεί να εφαρμοστεί σε διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης/εκρόφισης. Αντίθετα, το EDTA σε συγκέντρωση 1mM επιτυγχάνει σχεδόν πλήρη εκρόφιση των μετάλλων, ενώ παράλληλα επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση της ιλύος για τη δέσμευση των μετάλλων σε περιορισμένο ωστόσο αριθμό (3) διαδοχικών κύκλων. Όσο μικρότερη είναι η ποσοστιαία αναγέννηση του προσροφητή σε ένα κύκλο προσρόφησης/εκρόφισης, τόσο μικρότερη είναι η δέσμευση του μετάλλου στον επόμενο κύκλο προσρόφησης.

Ωστόσο, ακόμα και όταν ο προσροφητής μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί σε ικανοποιητικό αριθμό διαδοχικών κύκλων προσρόφησης/εκρόφισης, η τελική του διάθεση πρέπει να διευθετηθεί. Ο βαθμός αναγέννησης μειώνεται σταδιακά με το πέρασμα των διαδοχικών κύκλων και το προσροφητικό υλικό που αφαιρείται στο τέλος είναι συνήθως επιβαρυνμένο με σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Η συνήθης οδός που ακολουθείται για τη διαχείριση του κορεσμένου προσροφητή περιλαμβάνει ταφή σε ειδικούς χώρους επικίνδυνων αποβλήτων ή καύση. Όμως, οι αυξημένοι φόροι που τίθενται για την ταφή και ο κίνδυνος ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα καθιστούν την επιλογή αυτή λιγότερο ελκυστική. Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις στη βιβλιογραφία στις οποίες ο προσροφητής που έχει επιβαρυνθεί με συγκεκριμένο μέταλλο επαναχρησιμοποιείται για την προσρόφιση κάποιας άλλης ουσίας (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Το τελευταίο συμβάλλει σε αύξηση της οικονομικής βιωσιμότητας του συστήματος.

Σε κάθε περίπτωση, τόσο τα ορυκτά όσο και η ιλύς μετά την αλληπάλληλη εφαρμογή για την εξυγίανση των επιβαρυνμένων με μέταλλα βιομηχανικών εκρών πρέπει να αντιμετωπίζονται ως υλικά που έχουν εξυπηρετήσει το σκοπό τους. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι η διάθεση της παραγόμενης περίσσειας ιλύος αποτελεί ένα σημαντικό πρόβλημα για τις βιομηχανίες. Η εφαρμογή της ιλύος για την προσρόφιση των μετάλλων προσδίδει προστιθέμενη αξία σε αυτό το παραπροϊόν. Η ολοκληρωμένη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που περιλαμβάνει απομάκρυνση των μετάλλων, αναγέννηση του προσροφητή, ανάκτηση των μετάλλων και επαναχρησιμοποίηση τόσο των μετάλλων όσο και του προσροφητή κινείται στο πλαίσιο της βιώσιμης ανάπτυξης, καθώς παρέχει οικονομικά και περιβαλλοντικά οφέλη.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

3.1 Μεθοδολογία

Ο βασικός ερευνητικός στόχος της διατριβής είναι η διερεύνηση της εφαρμογής συνδυασμένων διεργασιών που βασίζονται στη χρήση μεμβρανών για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων ρυπαντών από διαφορετικά ρεύματα βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Στο Σχήμα 3.1 απεικονίζεται διαγραμματικά η μεθοδολογία που ακολουθείται στη διατριβή.

Ο βασικός ερευνητικός στόχος υλοποιείται με την εφαρμογή τόσο εργαστηριακών συστημάτων με αντιδραστήρες διαλείποντος έργου όσο και πιλοτικών συστημάτων συνεχούς λειτουργίας. Η εφαρμογή εργαστηριακών συστημάτων στοχεύει κυρίως στην κατάλληλη προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων, ώστε να μπορούν να απορριφθούν με ασφάλεια στο αποχετευτικό δίκτυο των αστικών υγρών αποβλήτων ή να οδηγηθούν για περαιτέρω βιολογική επεξεργασία. Οι πιλοτικές εφαρμογές στοχεύουν στην κύρια επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, ώστε η επεξεργασμένη εκροή να μπορεί να επαναχρησιμοποιεί με ασφάλεια. Προκειμένου να ελεγχθεί η καταλληλότητα της επεξεργασμένης εκροής από τα πιλοτικά και εργαστηριακά συστήματα επεξεργασίας, οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων συγκρίνονται με τα προτεινόμενα όρια της US EPA για γεωργική άρδευση και τα όρια που προσδιορίζονται από την US EPA για απόρριψη βιομηχανικών υγρών αποβλήτων στο αστικό αποχετευτικό δίκτυο.

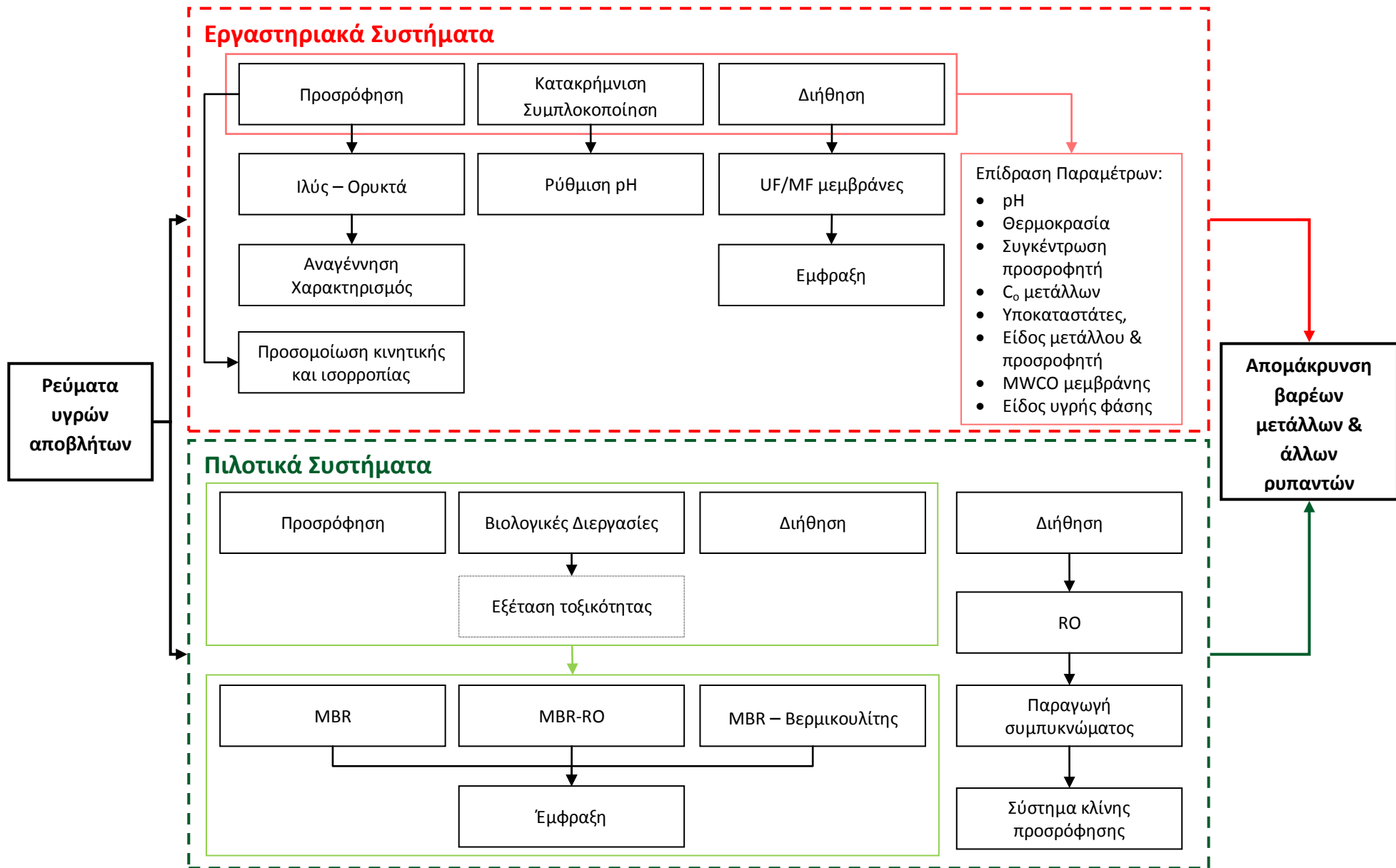
Συγκεκριμένα, εφαρμόζονται εργαστηριακά συστήματα που εξετάζουν τις διεργασίες της προσρόφησης (και βιορόφησης) των μετάλλων σε κατάλληλους προσροφητές, της κατακρήμνισης/συμπλοκοποίησης των μετάλλων και της διήθησης των υγρών αποβλήτων. Η προσρόφηση των μετάλλων επιτυγχάνεται με τη χρήση φυσικών ορυκτών (βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθου-κλινοπιτιλόλιθου) και ενεργού ιλύος, η κατακρήμνιση των μετάλλων με κατάλληλη ρύθμιση του pH και η διήθηση με την εφαρμογή μεμβρανών υπερδιήθησης (UF) και μικροδιήθησης (MF). Οι διεργασίες αυτές εξετάζονται τόσο ως μεμονωμένα συστήματα, όπως είναι η απλή UF, αλλά κυρίως συνδυαστικά με άλλες μεθόδους επεξεργασίας με στόχο τη μεγιστοποίηση της απόδοσής τους σε σχέση με την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και άλλων ρυπαντών, όπως είναι η οργανική ύλη και το χρώμα. Επομένως, εξετάζονται οι συνδυασμένες διεργασίες κατακρήμνισης/συμπλοκοποίησης-προσρόφησης-UF/MF, προσρόφησης-UF/MF. Η αποτίμηση της απόδοσης και η συγκριτική αξιολόγηση των διεργασιών επιτυγχάνεται εξετάζοντας την επίδραση διαφόρων παραμέτρων, όπως είναι το είδος και η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, το είδος, η συγκέντρωση και το μέγεθος των σωματιδίων του προσροφητή, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, η παρουσία και το είδος των υποκαταστατών στην υγρή φάση, το μοριακό βάρος αποκοπής των μεμβρανών. Η επίδραση κάθε παραμέτρου διερευνάται με τη μεταβολή της εξεταζόμενης παραμέτρου, διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές στο μέτρο που αυτό είναι δυνατό. Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων εξετάζεται για διαφορετικά είδη υγρής φάσης, τα οποία περιλαμβάνουν υδατικά διαλύματα, υγρά απόβλητα εμπλουτισμένα με βαρέα μέταλλα, ανάμικτο υγρό και βιομηχανικά υγρά απόβλητα από αντιπροσωπευτικούς βιομηχανικούς κλάδους.

Προκειμένου να ταυτοποιηθούν τα ιόντα-λειτουργικές ομάδες που εμπλέκονται στη διεργασία της προσρόφησης πραγματοποιείται λεπτομερής χαρακτηρισμός των υλικών με τη χρήση XRD, XRF, FT-IR, SEM-EDX. Στο πλαίσιο της ολοκληρωμένης διαχείρισης των υγρών αποβλήτων εξετάζεται η αναγέννηση του ζεόλιθου χρησιμοποιώντας κατάλληλο διάλυμα εκρόφησης και η επαναχρησιμοποίηση του ορυκτού. Παράλληλα, διερευνάται η κινητική της προσρόφησης, ώστε να αποκαλυφθεί ο μηχανισμός δέσμευσης των μετάλλων από τα ορυκτά, που ταυτόχρονα οδηγεί στον προσδιορισμό του ρυθμού προσρόφησης και του χρόνου που απαιτείται για να επέλθει το σύστημα σε ισορροπία. Η εξέταση αυτή διενεργείται με τη σύγκριση των πειραματικών δεδομένων κινητικής με υφιστάμενες εξισώσεις κινητικής και διάχυσης. Επίσης, εξετάζεται η ισορροπία του συστήματος με τη σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με υφιστάμενες εξισώσεις ισόθερμων ισορροπίας.

Επιπρόσθετα, οι διεργασίες της προσρόφησης, της διήθησης, καθώς και οι απαιτούμενες βιολογικές διεργασίες (οξειδωση οργανικής ύλης, νιτροποίηση) εξετάζονται σε πιλοτικά συστήματα συνεχούς λειτουργίας. Τα πιλοτικά συστήματα που εφαρμόζονται είναι τα ακόλουθα: MBR, MBR-RO και MBR-βερμικουλίτης. Βασικό στόχο αποτελεί η εξέταση της απόδοσης των συστημάτων αυτών ως προς την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Παράλληλα, εξετάζονται και άλλες παράμετροι των συστημάτων που κρίνονται σημαντικές και σχετίζονται κυρίως με τις βιολογικές διεργασίες και την ανάπτυξη της βιομάζας στο σύστημα MBR. Η απόδοση των συστημάτων MBR και RO διερευνάται ως προς την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από αστικά υγρά απόβλητα, αλλά και από υγρά απόβλητα τα οποία περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Επίσης, εξετάζεται η δυνατότητα προσθήκης ορυκτών (βερμικουλίτη) στο ανάμικτο υγρό του αντιδραστήρα με στόχο τη βελτίωση της απόδοσης του συστήματος τόσο ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων, όσο και ως προς τη δραστηριότητα της βιομάζας. Πρέπει να σημειωθεί, ότι η διενέργεια των πειραμάτων στα πιλοτικά συστήματα πραγματοποιείται με τη λειτουργία αυτών σε σταθερές συνθήκες. Συγκεκριμένα, παράμετροι, όπως είναι ο χρόνος παραμονής των στερεών, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής, οι ροές διήθησης και έκπλυσης στο σύστημα MBR διατηρούνται σταθερές. Επίσης, στο σύστημα RO διατηρούνται σταθερές η πίεση λειτουργίας και η ανακυκλοφορία του συμπυκνώματος. Ωστόσο, υπάρχουν παράμετροι, οι οποίες κατά τη λειτουργία των πιλοτικών συστημάτων παρουσιάζουν διαφοροποιήσεις, όπως είναι η σύσταση των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων, το pH και η θερμοκρασία. Η εφαρμογή συστημάτων βιολογικής επεξεργασίας βιομηχανικών υγρών αποβλήτων προϋποθέτει την αποτελεσματική ανάπτυξη της βιομάζας χωρίς προβλήματα αναχαιτίσής της από τοξικές ουσίες. Στην κατεύθυνση αυτή διενεργούνται εργαστηριακά πειράματα για τον προσδιορισμό της δραστηριότητας της ετεροτροφικής και της αυτοτροφικής βιομάζας. Η διάθεση του συμπυκνώματος το οποίο παράγεται από τη μονάδα RO, προϋποθέτει την επεξεργασία του, καθώς περιέχει ρυπαντές σε υψηλότερες συγκεντρώσεις από αυτές του τροφοδοτούμενου ρεύματος. Η επεξεργασία του συμπυκνώματος πραγματοποιείται με τη λειτουργία κλίνης προσρόφησης σταθερής ροής πληρωμένης με φυσικό και επαναχρησιμοποιημένο ζεόλιθο. Σημαντικό ζήτημα αποτελεί η διάθεση της περίσσειας ιλύος στο έδαφος, καθώς η παρουσία σημαντικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων σε μορφή που παρουσιάζει μεγάλη κινητικότητα μπορεί να την καταστήσει τοξική. Στο πλαίσιο αυτό, προσδιορίζονται οι χημικές μορφές των μετάλλων στην ιλύ, εφαρμόζοντας κατάλληλη μέθοδο διαδοχικών εκχυλίσεων. Ταυτόχρονα, εξετάζεται η αποδέσμευση των βαρέων μετάλλων από την ιλύ με όξινη επεξεργασία.

Με την εξέταση συνδυασμένων διεργασιών, εργαστηριακών και πιλοτικών εφαρμογών, αλλά και τη αξιοποίηση παραπροϊόντων των διεργασιών, όπως είναι η ενεργός ιλύς και το συμπύκνωμα RO η παρούσα έρευνα στοχεύει στην ολοκληρωμένη διαχείριση των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων.

Τέλος, τόσο στα εργαστηριακά όσο και στα πιλοτικά συστήματα εξετάζεται το βασικό λειτουργικό πρόβλημα που συνδέεται με την έμφραξη των μεμβρανών. Η έμφραξη αποτιμάται τόσο με τον υπολογισμό της μείωσης της διαπερατότητας των μεμβρανών με το χρόνο, όσο και με τη μελέτη των επικαθίσεων σε ίνες μεμβρανών χρησιμοποιώντας SEM-EDX. Συγκεκριμένα, διερευνάται η επίδραση (α) των διαφορετικών ρευμάτων υγρών αποβλήτων, (β) των προσροφητικών υλικών και (γ) των βαρέων μετάλλων στην έμφραξη των μεμβρανών.

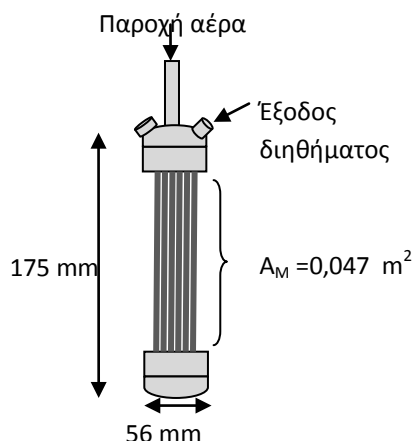


Σχήμα 3.1: Διαγραμματική απεικόνιση μεθοδολογίας διδακτορικής διατριβής

3.2 Συστήματα διαλείποντος έργου

3.2.1 Αντιδραστήρες μεμβρανών υπερδιήθησης και μικροδιήθησης

Στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής σχεδιάστηκε και κατασκευάστηκε πρότυπο εργαστηριακό (batch) σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης (UF). Το σύστημα αυτό χρησιμοποιείται για όλα τα πειράματα UF που διενεργούνται. Συγκεκριμένα η συσκευή χρησιμοποιείται για τα πειράματα UF που αφορούν (1) στη διερεύνηση της απομάκρυνσης των μετάλλων και άλλων ρυπαντών από υδατικά διαλύματα, ενεργό ιλύ, πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα που συλλέγονται από βιομηχανικές μονάδες με την προσθήκη προσροφητικών υλικών και απουσία αυτών, υπό ελεγχόμενες συνθήκες και (2) στην εύρεση του βαθμού μείωσης της διαπερατότητας των μεμβρανών UF λόγω της διήθησης διαφορετικών ρευμάτων υγρών αποβλήτων και τη διερεύνηση της μείωσης της έμφραξης των μεμβρανών με τη χρήση συγκεκριμένων πρόσθετων ουσιών. Το σύστημα αποτελείται από κυλινδρικό αντιδραστήρα διαλείποντος έργου συνολικού όγκου 6.5 l (διαμέτρου 150 mm και ύψους 380 mm) κατασκευασμένο από plexiglas στον οποίο εμβαπτίζεται η εργαστηριακή μονάδα μεμβρανών UF. Η μονάδα μεμβρανών (ZW-1) είναι τύπου κοίλων ινών, έχει ενεργό εμβαδόν ίσο με 0.047 m² και προμηθεύτηκε από την εταιρεία GE Water & Process Technologies. Στο Σχήμα 3.2 απεικονίζεται η μονάδα μεμβρανών ZW-1 του εργαστηριακού συστήματος υπερδιήθησης, ενώ τα βασικά της χαρακτηριστικά συνοψίζονται στον Πίνακα 3.1. Επίσης στον ίδιο Πίνακα δίνονται τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών μικροδιήθησης (MF) που χρησιμοποιούνται σε ορισμένα πειράματα διήθησης.



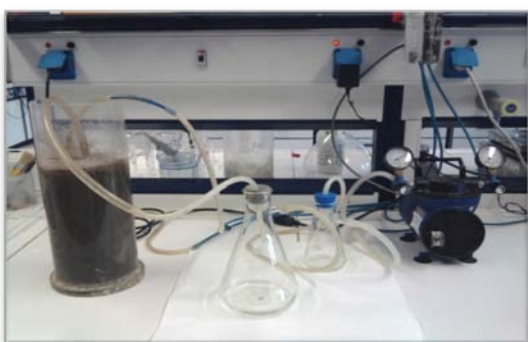
Σχήμα 3.2: Απεικόνιση μονάδας μεμβρανών ZW-1 του εργαστηριακού συστήματος υπερδιήθησης

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης (UF) και μεμβρανών μικροδιήθησης (MF)

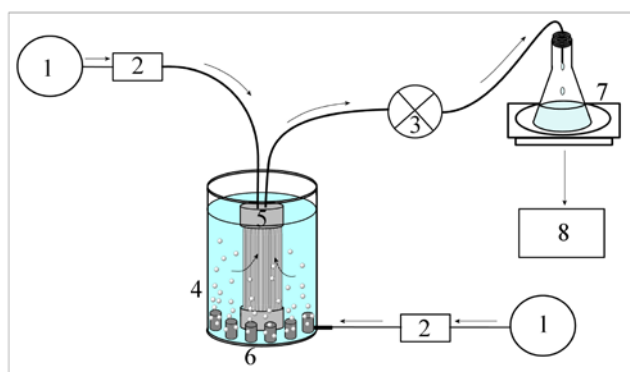
Χαρακτηριστικό	Μεμβράνη UF	Μεμβράνη MF
Κατασκευαστής	GE Water and Process	Whatman
Τύπος μονάδας μεμβρανών	ZW-1	
Υλικό	PVDF	Αναγεννημένη κυτταρίνη
Διάταξη μονάδας μεμβρανών	Κοίλες ίνες	
Ονομαστική εξωτερική/εσωτερική διάμετρος ινών	1.9/1.0	
Τυπική διαμεμβρανική πίεση (kPa)	10-55	
Μέγιστη διαμεμβρανική πίεση λειτουργίας (kPa)	62	
Μέγιστη πίεση έκπλυσης (kPa)	55	
Ονομαστική διάμετρος πόρων μεμβρανών	0.04 μm	0.45 μm
Εμβαδόν επιφάνειας μεμβρανών	0.047 m ²	0.00174 m ²
Μοριακό βάρος αποκοπής (MWCO)	200 kDa	-
Εύρος pH λειτουργίας	5-10	3-12
pH καθαρισμού	2.0-10.5	
Πίεση λειτουργίας	< 0.6 bar	< 0.8 bar
Μέγιστη έκθεση σε OCl ⁻ (ppm-h)	1.000.000	
Μέγιστη συγκέντρωση OCl ⁻ για καθαρισμό (ppm)	1000	
Μέγιστη παροχή αέρα (m ³ h ⁻¹)	1.8	
Θερμοκρασία λειτουργίας	< 40°C	< 80°C

Το υλικό κατασκευής της μεμβράνης είναι το φθορίδιο του πολυβινυλίου (PVDF – Polyvinylidene Fluoride), που ανήκει στην κατηγορία των φθοριοπολυμερών και χρησιμοποιείται σε εφαρμογές που απαιτούν υψηλή καθαρότητα και αντοχή σε οξέα και βάσεις. Το ονομαστικό μέγεθος των πόρων των μεμβρανών είναι 0.04 μm , ενώ το μοριακό βάρος αποκοπής των μεμβρανών είναι 200 kDa. Η ροή πραγματοποιείται από το εξωτερικό προς το εσωτερικό της μεμβράνης και κάθετα στη μονάδα κοίλων ινών.

Το σύστημα διαθέτει διπλό μηχανισμό αερισμού τόσο για τον αερισμό των μεμβρανών όσο και για την ανάδευση των υγρών αποβλήτων. Στον πυθμένα του αντιδραστήρα υπάρχουν 8 οπές διαμέτρου 0.5 cm στις οποίες τοποθετούνται διαχυτήρες, ώστε να παρέχεται αέρας για την ανάδευση των υγρών αποβλήτων. Οι οπές συνδέονται στον πυθμένα με μία κεντρική οπή η οποία βρίσκεται στη βάση και πλαγίως του αντιδραστήρα από όπου πραγματοποιείται η εμφύσηση του αέρα. Οι διαχυτήρες εξασφαλίζουν τον απαραίτητο αερισμό λεπτών φυσαλίδων. Ο αερισμός με μεγάλες φυσαλίδες παρέχεται απευθείας στη μονάδα των μεμβρανών. Η έξοδος του διηθήματος συνδέεται με αντλία κενού τύπου WP6122050 της Millipore, ώστε να παρέχεται το κατάλληλο κενό για τη διενέργεια της διήθησης. Το διήθημα συλλέγεται σε κωνική φιάλη του ενός λίτρου, η οποία είναι τοποθετημένη σε ζυγό, ώστε να μετράται η μάζα του διηθήματος και επομένως ο όγκος του υγρού ανά μονάδα χρόνου. Το πρότυπο σύστημα UF απεικονίζεται στο Σχήμα 3.3, ενώ η διάταξή του δίνεται στο Σχήμα 3.4.



Σχήμα 3.3: Απεικόνιση της διάταξης του πρότυπου εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης



Σχήμα 3.4: Διάταξη εργαστηριακού συστήματος υπερδιήθησης (1) αντλία παροχής αερισμού, (2) ροόμετρο αέρα, (3) αντλία κενού, (4) αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, (5) μονάδα μεμβρανών, (6) διαχυτήρες, (7) ζυγός και (8) PC

Η καθαρή μεμβράνη τοποθετείται στον αντιδραστήρα και πραγματοποιείται πείραμα διήθησης 15 λεπτών με καθαρό νερό υπό μεταβαλλόμενη διαμεμβρανική πίεση (TMP), ώστε να υπολογισθεί η αρχική αντίσταση στη ροή διήθησης. Τα πρώτα 5 λεπτά εφαρμόζεται TMP 20 kPa, τα επόμενα 5 λεπτά, 30 kPa και τα τελευταία 5 λεπτά 40 kPa. Ανά 5 λεπτά η πειραματική διαδικασία διακόπτεται για μερικά δευτερόλεπτα, ώστε το διήθημα που έχει συλλεχθεί να ζυγιστεί και να καταγραφεί η μάζα αυτού. Έχοντας μετρήσει τη μάζα του διηθήματος υπολογίζεται ο όγκος του διηθήματος, η ροή διήθησης J και η διαπερατότητα της καθαρής μεμβράνης L_0 σε $\text{l m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$ (Σχέσης 3.2). Η διαπερατότητα της καθαρής μεμβράνης υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης της ροής διήθησης διορθωμένης στους 20°C συναρτήσεως της διαμεμβρανικής πίεσης που εφαρμόζεται κάθε φορά. Η τιμή της αρχικής διαπερατότητας της καθαρής μεμβράνης αποτελεί μέτρο αποτίμησης της αρχικής κατάστασης της μεμβράνης του συστήματος πριν

αρχίσει η διήθηση των διαφορετικών ρευμάτων υγρών αποβλήτων. Στη συνέχεια υγρά απόβλητα (3.5 l) εμπλουτισμένα με σταθερή αρχική συγκέντρωση μετάλλων (σε μονοσυστατικό ή/και πολυσυστατικό διάλυμα) εισάγονται στον αντιδραστήρα, πραγματοποιείται κατάλληλη ρύθμιση του pH και ακολουθεί διήθηση αυτών υπό σταθερή TMP 30 kPa για 60 λεπτά. Τα διαφορετικά ρεύματα υγρών αποβλήτων που επεξεργάζονται με το σύστημα UF για όλους τους πειραματικούς κύκλους δίνονται συγκεντρωτικά στον Πίνακα 3.2, ενώ τα αρχικά χαρακτηριστικά τους δίνονται στις Ενότητες 6.1 και στο Κεφάλαιο 7.

Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων παρέχεται αερισμός με διοχέτευση χονδρών φυσαλίδων αέρα (8 l min^{-1}) στη μονάδα των μεμβρανών για τον περιορισμό της έμφραξης, καθώς και αερισμός με διοχέτευση λεπτών φυσαλίδων (8 l min^{-1}) στα υγρά απόβλητα, ώστε να διατηρούνται υπό συνεχή ανάδευση. Το διήθημα επιστρέφει πίσω στον αντιδραστήρα ώστε να παραμένουν σχετικά σταθερά τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων. Η παροχή αέρα ελέγχεται με δύο ροόμετρα τύπου EK-3NR. Η διήθηση διακόπτεται ανά 5 λεπτά για μερικά δευτερόλεπτα, ώστε το διήθημα που έχει συλλεχθεί να ζυγιστεί και να υπολογιστεί ο όγκος του διηθήματος, η ροή διήθησης J_{200c} και η διαπερατότητα της μεμβράνης βάσει της Εξίσωσης 3.2. Το διήθημα που συλλέγεται κατά τα χρονικά διαστήματα των 10, 20, 40 και 60 λεπτών αναλύεται για τον προσδιορισμό συγκεκριμένων ρυπαντικών παραμέτρων, ώστε να υπολογιστεί η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνσή τους. Το διήθημα που συλλέγεται επιστρέφεται κάθε φορά στον αντιδραστήρα, ώστε να ελαχιστοποιηθεί η αλλοίωση των αρχικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων κατά τη διάρκεια του πειράματος. Με το πέρας της διήθησης των υγρών αποβλήτων πραγματοποιείται χημικός καθαρισμός της μονάδας των μεμβρανών σε διάλυμα NaOCl ($1000 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}_2$) για τουλάχιστον 2 ώρες και έπειτα σε διάλυμα κιτρικού οξέος συγκέντρωσης 4000 mg l^{-1} για 1 ώρα. Με αυτόν τον τρόπο, εξασφαλίζεται η καθαρότητα της μεμβράνης πριν από την έναρξη κάθε πειράματος. Οι ακριβείς πειραματικές συνθήκες που εφαρμόζονται, καθώς και οι ρυπαντές που προσδιορίζονται σε κάθε πειραματικό κύκλο (π.χ. μέταλλα, οργανικό φορτίο, χρώμα) δίνονται στη συνέχεια του κεφαλαίου αυτού. Η διαπερατότητα των μεμβρανών προσδιορίζεται καθόλη τη διάρκεια του πειράματος διήθησης. Ωστόσο, η αξιολόγηση της έμφραξης των μεμβρανών επιλέγεται να πραγματοποιηθεί βάσει των αποτελεσμάτων της διαπερατότητας των μεμβρανών που προκύπτουν στο τέλος του πειράματος διήθησης (60 λεπτά), καθώς η συγκεκριμένη χρονική περίοδος θεωρείται ικανοποιητική για την αποτίμηση της έμφραξης των μεμβρανών. Η διαπερατότητα των μεμβρανών ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα της καθαρής μεμβράνης και διορθωμένη στους ($L/L_0, 20^\circ\text{C}$) χρησιμοποιείται ως μέσο αποτίμησης της έμφραξης των μεμβρανών σε κάθε χρονική στιγμή καθόλη τη διάρκεια του πειράματος διήθησης.

Πίνακας 3.2: Ρεύματα υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων (Υ.Α.) που επεξεργάζονται με το σύστημα μεμβρανών UF

Ρεύμα αποβλήτων	Μέταλλο
Υδατικά διαλύματα (υδ.δ/τα)	Cr^{3+} , Ni, Zn, Cu, Pb
Ανάμικτο υγρό ενεργού ιλύος	Cr^{3+} , Ni, Zn, Cu, Pb
Διήθημα ιλύος	Cr^{3+} , Ni, Zn, Cu, Pb
Πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα	Ni, Zn, Cu, Pb
Διήθημα πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων	Ni, Zn, Cu, Pb
Υ.Α. από μεταλλουργία, επιμεταλλωτήρια, γαλβανιστήρια	Ni, Zn, Cu, Pb, Cr^{3+} , Cd
Υ.Α. από βαφεία φινιριστήρια	Ni, Zn, Cu, Pb
Υ.Α. από χημική βιομηχανία	Ni, Zn, Cu, Pb, Cr^{3+} , Cd

Κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων διήθησης στο εργαστηριακό σύστημα μεμβρανών UF πραγματοποιούνται μετρήσεις των λειτουργικών χαρακτηριστικών του συστήματος. Ειδικότερα, προσδιορίζονται:

- Η ροή διήθησης (J) του υγρού διαμέσου των μεμβρανών ανά μονάδα επιφάνειας των μεμβρανών (membrane flux σε $\text{l m}^{-2}\text{h}^{-1}$) που υπολογίζεται βάσει της σχέσης:

$$J = \frac{Q}{A_M} \quad 3.1$$

όπου: Q (l h^{-1}): Παροχή υγρού διαμέσου των μεμβρανών
 A_m (m^2): Ενεργό εμβαδόν μεμβρανών (m^2)

- Η διαπερατότητα των μεμβρανών (L) δίνεται από το λόγο της ροής διήθησης προς τη διαμεμβρανική πίεση:

$$L = \frac{J}{TMP} \quad 3.2$$

όπου: L: Διαπερατότητα μεμβρανών ($\text{l m}^{-2}\text{-h}^{-1}\text{-bar}^{-1}$)

J: Ροή διήθησης ($\text{l m}^{-2}\text{h}^{-1}$):

TMP: Διαμεμβρανική πίεση (bar ή kPa)

Για κάθε ροή διήθησης καταγράφεται η θερμοκρασία του υγρού στον αντιδραστήρα με χρήση διακριβωμένου ψηφιακού θερμομέτρου (SERIE P400, DK6233). Προκειμένου τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τη συνεχή λειτουργία του συστήματος να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους απαιτείται διόρθωση της ροής διήθησης στους 20°C βάσει του ακόλουθου εμπειρικού τύπου:

$$J_{20^\circ\text{C}} = J_T \times 1.024^{(20-T)} \quad 3.3$$

όπου: J_T : Ροή διήθησης σε θερμοκρασία T ($\text{l m}^{-2}\text{h}^{-1}$)

$J_{20^\circ\text{C}}$: Ροή διήθησης διορθωμένη στους 20°C ($\text{l m}^{-2}\text{h}^{-1}$)

Η διόρθωση της ροής στους 20°C είναι απαραίτητη προκειμένου να γίνει σύγκριση του βαθμού έμφραξης που παρατηρείται σε κάθε κύκλο λειτουργίας του συστήματος, καθώς η θερμοκρασία επηρεάζει το ιξώδες του υγρού και επομένως το βαθμό έμφραξης των μεμβρανών. Η ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών ΔL_{60} (%) λόγω της διήθησης των υγρών αποβλήτων για 60 λεπτά προσδιορίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta L_{60} (\%) = \frac{L_0 - L_{60}}{L_0} \times 100 \quad 3.4$$

όπου: L_0 : Διαπερατότητα καθαρής μεμβράνης ($\text{l m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$)

L_{60} : Διαπερατότητα μεμβράνης στο τέλος του πειράματος διήθησης ($\text{l m}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}$)

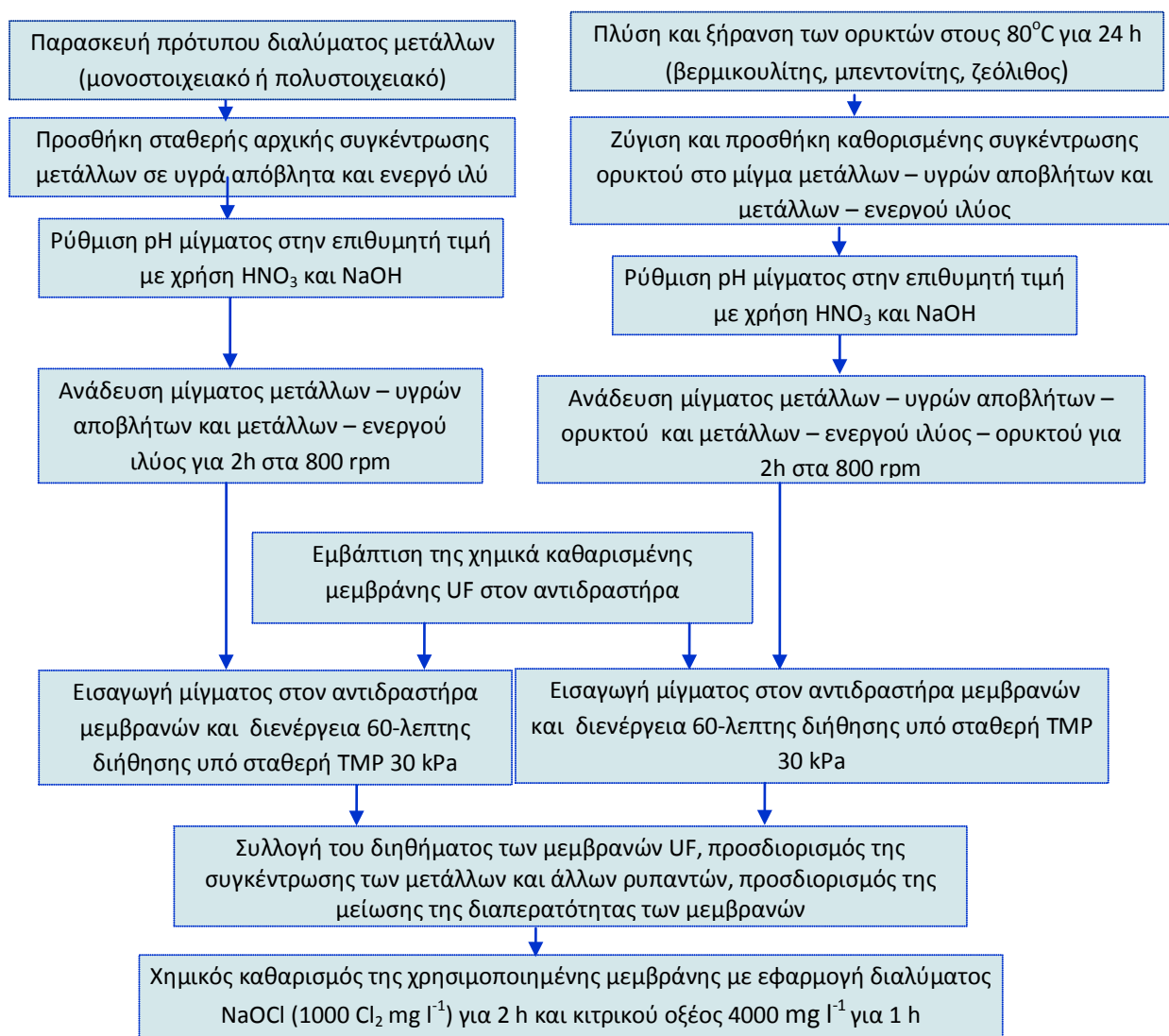
Τα χαρακτηριστικά των μεμβρανών μικροδιήθησης δίνονται στον Πίνακα 3.1. Τα πειράματα MF διενεργούνται υπό σταθερή διαμεμβρανική πίεση 30 kPa σε μία συσκευή διήθησης που συνδέεται με αντλία κενού τύπου WP6122050 της Millipore. Η επίπεδη μονάδα MF μεμβρανών τοποθετείται στη συσκευή διήθησης και λαμβάνει χώρα κάθετη ροή διήθησης.

3.2.2 Συνδυασμένη διεργασία προσρόφησης - υπερδιήθησης

Στα πειράματα που εξετάζεται η συνδυασμένη διεργασία προσρόφησης – υπερδιήθησης ακολουθείται η εξής διαδικασία: Σταθερή συγκέντρωση ενός (μονοσυστατικό διάλυμα) ή περισσοτέρων του ενός (πολυσυστατικό διάλυμα) μετάλλου προστίθεται σε 3.5 l ενεργού ιλύος, το pH ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή και ακολουθεί ανάδευση του μίγματος για 2 ώρες στα 800 rpm για να πραγματοποιηθεί η διεργασία της προσρόφησης. Στο τέλος της ανάδευσης προστίθεται στην εμπλουτισμένη με το μέταλλο ενεργό ιλύ σταθερή συγκέντρωση ορυκτού (βερμικουλίτη, μπεντονίτη ή ζεόλιθος), πραγματοποιείται ρύθμιση του pH και ακολουθεί ανάδευση του μίγματος για άλλες 2 ώρες στα 800 rpm. Θεωρείται ότι κατά τη διάρκεια της δεύτερης ανάδευσης λαμβάνει χώρα μόνο η διεργασία της προσρόφησης του μετάλλου στο ορυκτό, καθώς η προσρόφηση του μετάλλου στην ιλύ έχει ολοκληρωθεί κατά τη διάρκεια της πρώτης ανάδευσης της ιλύος με το μέταλλο απουσία ορυκτού. Επομένως, η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει στην υγρή φάση (ενεργό ιλύ) μετά το πέρας της πρώτης ανάδευσης είναι η διαθέσιμη συγκέντρωση για την προσρόφηση στα ορυκτά κατά τη διάρκεια της δεύτερης ανάδευσης.

Η παραπάνω πειραματική διαδικασία πραγματοποιείται και σε υγρά απόβλητα (3.5 l) εμπλουτισμένα με την ίδια αρχική συγκέντρωση μετάλλων (σε μονοσυστατικό ή/και πολυσυστατικό διάλυμα μετάλλων) στα οποία έχει επιπλέον προστεθεί συγκεκριμένη συγκέντρωση προσροφητικών υλικών (ιλύς, ζεόλιθος, μπεντονίτης, βερμικουλίτης) για τη μείωση του ρυπαντικού τους φορτίου, καθώς και για τον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών. Η προσθήκη του προσροφητικού υλικού ακολουθείται από κατάλληλη ρύθμιση του pH και ανάδευση για καθορισμένο χρονικό διάστημα (δύο ώρες) στα 800 rpm με χρήση μηχανικού αναδευτήρα της Heidolph τύπου RZR1. Το χρονικό διάστημα ανάδευσης των 2 ωρών θεωρείται

ικανοποιητικό για να λάβει χώρα η διεργασία της προσρόφησης. Στο Σχήμα 3.5 παρουσιάζεται διαγραμματικά η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για την επεξεργασία των διαφορετικών ρευμάτων υγρών αποβλήτων εμπλουτισμένων με μέταλλα με την εφαρμογή συνδυασμένου συστήματος ενεργού ιλύος – φυσικών ορυκτών – UF.



Σχήμα 3.5: Διάγραμμα ροής της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθείται στα συνδυασμένα συστήματα υγρών αποβλήτων – ορυκτών – μεμβρανών UF και ενεργού ιλύος – ορυκτών – μεμβρανών UF

Τα υλικά προσρόφησης που εφαρμόζονται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι τα ακόλουθα: (1) ενεργός ιλύς, (2) βερμικουλίτης, (3) μπεντονίτης, (4) ζεόλιθος, (5) ενεργός ιλύς–βερμικουλίτης, (6) ενεργός ιλύς–μπεντονίτης, (7) ενεργός ιλύς–ζεόλιθος. Επιπλέον, διενεργούνται επιλεκτικά πειράματα με εφαρμογή συνδυασμένων διεργασιών προσρόφησης που περιλαμβάνουν (1) ενεργό ιλύ–μπεντονίτη–βερμικουλίτη, (2) ενεργό ιλύ–μπεντονίτη–ζεόλιθο και (3) ενεργό ιλύ–βερμικουλίτη–ζεόλιθο. Στον Πίνακα 3.3 δίνεται το είδος των πρόσθετων ουσιών που εφαρμόζονται σε υδατικά διαλύματα μετάλλων και σε διαφορετικά ρεύματα υγρών αποβλήτων για την προσρόφηση των μετάλλων και άλλων ρυπαντών. Τα φυσικά ορυκτά προστίθενται τόσο στο ανάμικτο υγρό (ενεργό ιλύ), όσο και σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα προκειμένου να μειωθεί η συγκέντρωση των μετάλλων και των άλλων ρυπαντών. Στα συνδυασμένα συστήματα ενεργού ιλύος–ορυκτών προηγείται πάντοτε η διενέργεια ενός πειράματος αναφοράς όπου εφαρμόζεται μόνο ενεργός ιλύς και UF ώστε να προσδιοριστεί η περεταίρω απομάκρυνση των μετάλλων που επιτυγχάνεται λόγω προσθήκης ορυκτού. Επίσης, πείραμα αναφοράς διενεργείται και στα συστήματα υγρών αποβλήτων–ορυκτών κατά το οποίο πραγματοποιείται απευθείας διήθηση των υγρών αποβλήτων χωρίς την προσθήκη ορυκτού. Στα παραπάνω πειράματα διήθησης υπολογίζεται τόσο η μείωση της

διαπερατότητας των μεμβρανών λόγω της 60-λεπτης διήθησης του ανάμικτου υγρού και των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων $(\Delta L_{60})_{\text{ΑΝΑΦΟΡΑΣ}}$, όσο και η μείωση της διαπερατότητας λόγω της 60-λεπτης διήθησης του μίγματος ενεργού ιλύος–ορυκτών και του μίγματος υγρών αποβλήτων–φυσικών ορυκτών $(\Delta L_{60})_{\text{ΜΙΓΜΑ}}$. Η διαφορά τους δίνει τη μείωση ή την αύξηση της έμφραξης των μεμβρανών λόγω της παρουσίας των υπό εξέταση μέσων προσρόφησης:

- $(\Delta L_{60})_{\text{ΑΝΑΦΟΡΑΣ}} > (\Delta L_{60})_{\text{ΜΙΓΜΑ}}$ τότε το πρόσθετο συμβάλλει στον περιορισμό της έμφραξης
- $(\Delta L_{60})_{\text{ΑΝΑΦΟΡΑΣ}} < (\Delta L_{60})_{\text{ΜΙΓΜΑ}}$ τότε το πρόσθετο συμβάλλει σε αύξηση της έμφραξης

Πίνακας 3.3: Μέσα προσρόφησης που εφαρμόζονται στα υδατικά διαλύματα και τα διαφορετικά ρεύματα υγρών αποβλήτων

Ρεύμα υδατικών διαλυμάτων – υγρών αποβλήτων	Μέσο προσρόφησης
Υδατικά διαλύματα μετάλλων	Φυσικά ορυκτά (ζεόλιθος, μπεντονίτης, βερμικουλίτης)
Ανάμικτο υγρό εμπλουτισμένο με μέταλλα	Ιλύς, φυσικά ορυκτά, ιλύς + φυσικά ορυκτά
Διήθημα ενεργού ιλύος	Φυσικά ορυκτά
Πρωτοβάθμια υ.α. εμπλουτισμένα με μέταλλα	Φυσικά ορυκτά
Διήθημα υγρών αποβλήτων	Φυσικά ορυκτά
Υ.Α. από μεταλλουργία, επιμεταλλωτήρια, γαλβανιστήρια	Φυσικά ορυκτά
Υ.Α. από βαφεία φινιριστήρια	Ιλύς, φυσικά ορυκτά, ιλύς + φυσικά ορυκτά
Υ.Α. από χημική βιομηχανία	Φυσικά ορυκτά

3.2.3 Συνδυασμένη διεργασία προσρόφησης - μικροδιήθησης

Επιπρόσθετα, πραγματοποιήθηκαν επιλεκτικά πειράματα μικροδιήθησης για την επεξεργασία διαφορετικών ρευμάτων υγρών αποβλήτων (Πίνακας 3.2) με και χωρίς την προσθήκη προσροφητικών ουσιών. Σκοπό των πειραμάτων αυτών αποτελεί η διερεύνηση κρίσιμων λειτουργικών παραμέτρων που επηρεάζουν την απομάκρυνση των μετάλλων και άλλων ρυπαντών. Το είδος των μεμβρανών (MF ή UF) που εφαρμόζεται για την επεξεργασία των διαφόρων ρευμάτων υγρών αποβλήτων σε κάθε πειραματικό κύκλο δίνεται στις ενότητες που ακολουθούν.

3.2.4 Διεργασία προσρόφησης – διήθησης δύο σταδίων

Στη διεργασία προσρόφησης – UF δύο σταδίων η δέσμευση του μετάλλου από την ιλύ και το ορυκτό πραγματοποιείται σε δύο διακριτά στάδια. Κατά το πρώτο στάδιο διενεργείται η προσρόφηση του μετάλλου στην ενεργό ιλύ, ενώ κατά το δεύτερο στάδιο που ακολουθεί πραγματοποιείται η προσρόφηση του μετάλλου στο ορυκτό (βερμικουλίτης, μπεντονίτης ή ζεόλιθος). Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: στο πρώτο στάδιο, σταθερή συγκέντρωση ενός (μονοσυστατικό διάλυμα) ή περισσοτέρων του ενός (πολυσυστατικό διάλυμα) μετάλλου προστίθεται σε 3.5 l ενεργού ιλύος σταθερής συγκέντρωσης στερεών (MLSS), το pH ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή και ακολουθεί ανάδευση του μίγματος για 2 ώρες στα 800 rpm για να πραγματοποιηθεί η διεργασία της προσρόφησης. Ακολουθεί διήθηση του μίγματος για 1 ώρα στο σύστημα μεμβρανών UF, όπως ακριβώς περιγράφεται στην Ενότητα 3.2.2, το διήθημα συλλέγεται και μετράται η συγκέντρωση του μετάλλου που περιέχεται σε αυτό. Στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας στο διήθημα της ιλύος που συλλέγεται από το πρώτο στάδιο προστίθεται σταθερή συγκέντρωση ορυκτού, πραγματοποιείται ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή και ακολουθεί ανάδευση του μίγματος για άλλες 2 ώρες στα 800 rpm για τη διενέργεια της προσρόφησης στο ορυκτό. Ακολουθεί μεταφορά του μίγματος στον αντιδραστήρα υπερδιήθησης και διήθηση αυτού για 1 ώρα υπό σταθερή TMP (30 kPa). Το διήθημα συλλέγεται και μετράται η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει σε αυτό. Κατά το πρώτο στάδιο εξετάζεται η απόδοση του συστήματος ιλύος – UF και προσδιορίζεται η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω της προσρόφησης στην ιλύ. Η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει στο διήθημα που συλλέγεται από το πρώτο στάδιο αποτελεί τη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου για τη διεργασία της προσρόφησης στο ορυκτό που λαμβάνει χώρα κατά το δεύτερο στάδιο. Από το δεύτερο στάδιο της διεργασίας προσδιορίζεται η απόδοση του συστήματος ορυκτού - UF μεμβρανών και υπολογίζεται η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω προσρόφησης στο ορυκτό που περιέχεται στο διήθημα του ανάμικτου υγρού.

Η απόδοση της διεργασίας δυο σταδίων συγκρίνεται με την απόδοση του συστήματος στο οποίο η ιλύς και ορυκτό εφαρμόζονται μαζί σε ένα στάδιο (ανταγωνιστικό περιβάλλον) (Ενότητα 3.2.2). Μεταξύ του πρώτου και του δεύτερου σταδίου της διεργασίας πραγματοποιείται χημικός καθαρισμός των μεμβρανών, καθώς και πείραμα διήθησης με καθαρό νερό, όπως περιγράφεται στην Ενότητα 3.2.1. Παράλληλα, προσδιορίζεται η μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών UF λόγω της διήθησης ιλύος εμπλουτισμένης με μέταλλο κατά το πρώτο στάδιο, καθώς και λόγω της διήθησης της εκροής που συλλέγεται από το πρώτο στάδιο και περιέχει το ορυκτό.

Επιπλέον, η διεργασία δύο σταδίων εξετάζεται για σύστημα που εφαρμόζει υγρά απόβλητα και ορυκτό (βερμικουλίτη, μπεντονίτη, ή ζεόλιθο) ως μέσο προσρόφησης για την απομάκρυνση του μετάλλου από το διήθημα των υγρών αποβλήτων. Κατά το πρώτο στάδιο σταθερή συγκέντρωση ενός (μονοσυστατικό διάλυμα) ή περισσοτέρων του ενός (πολυσυστατικό διάλυμα) μετάλλου προστίθεται σε 3.5 l υγρών αποβλήτων γνωστής αρχικής σύστασης, το pH ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή 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 UF, το διήθημα συλλέγεται και προσδιορίζεται η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει σε αυτό. Η συγκέντρωση του μετάλλου που μετράται 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 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 διάλυμα διηθείται διαμέσου των UF μεμβρανών, το διήθημα συλλέγεται και προσδιορίζεται η περιεκτικότητά του σε μέταλλο. Κατά το πρώτο στάδιο προσδιορίζεται η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω καταβύθισης σε μορφή υδροξειδίων, καθώς και λόγω σχηματισμού ιζημάτων/συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και συγκεκριμένων ουσιών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα στο δεδομένο pH που εξετάζεται και κατακρατούνται από τις μεμβράνες UF. Κατά το δεύτερο στάδιο προσδιορίζεται η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται από το διήθημα των 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 υγρά απόβλητα που περιέχουν το μέταλλο (1 στάδιο), όπως περιγράφεται στην Ενότητα 3.2.2.

3.3 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων μετάλλων

Η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων μετάλλων (10000 mg l^{-1}) πραγματοποιείται με τη διάλυση των αντίστοιχων νιτρικών αλάτων τους σε απιονισμένο νερό. Τα νιτρικά άλατα επιλέγονται λόγω της υψηλής τους διαλυτότητας και της σχετικής ουδετερότητας των νιτρικών (NO_3^-) αναφορικά με τη συμπλοκοποίηση. Επιπλέον, τα νιτρικά άλατα παραμένουν σε ιοντική μορφή στο διάλυμα. Τα νιτρικά άλατα που χρησιμοποιούνται είναι τα εξής: $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων Ni^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} και Cd^{2+} αντίστοιχα. Στη συνέχεια, τα πρότυπα διαλύματα μετάλλων αραιώνονται κατάλληλα στις επιθυμητές συγκεντρώσεις. Τα πολυστοιχειακά διαλύματα μετάλλων περιέχουν δύο ή περισσότερα από τα παραπάνω διαλύματα μετάλλων στις επιθυμητές συγκεντρώσεις (π.χ. 320 mg l^{-1} από δύο ή περισσότερα μέταλλα), ενώ στα μονοστοιχειακά διαλύματα μετάλλων κάθε μέταλλο προστίθεται ξεχωριστά στην επιθυμητή συγκέντρωση (π.χ. 320 mg l^{-1} από ένα μόνο μέταλλο). Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιούνται είναι υψηλής αναλυτικής ακρίβειας και προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Merck.

3.4 Παράμετροι που επιδρούν στην απομάκρυνση των μετάλλων

Οι παράμετροι που εξετάζονται ως προς την επίδρασή τους στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα μετάλλων και από τα διαφορετικά ρεύματα υγρών αποβλήτων με την εφαρμογή των διεργασιών της προσρόφησης, μικρο/υπερδιήθησης και συνδυασμένων διεργασιών προσρόφησης – MF/UF περιλαμβάνουν: (1) την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, (2) τη

σύσταση των υγρών αποβλήτων (σύσταση υγρής φάσης προσρόφησης), (3) το είδος του μετάλλου και την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στην υγρή φάση (μονοσυστατικά / πολυσυστατικά διαλύματα) (4) το pH της υγρής φάσης (5) το είδος, τη συγκέντρωση και το μέγεθος των πόρων των φυσικών ορυκτών που χρησιμοποιούνται ως μέσα προσρόφησης – ιοντοεναλλαγής, (6) τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών (MLSS) της λύσης που χρησιμοποιείται ως μέσο προσρόφησης, (7) το χρόνο επαφής του μετάλλου στην υγρή φάση με το προσροφητικό υλικό και την κινητική που ακολουθεί η διεργασία της προσρόφησης, (8) τη σχέση ισορροπίας της υγρής – στερεής φάσης, (9) το μοριακό βάρος αποκοπής των μεμβρανών, (10) τη θερμοκρασία.

3.4.1 Είδος μετάλλου και παρουσία του σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα

Τα υπό εξέταση μεταλλικά ιόντα είναι: Zn^{+2} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} και Cd^{2+} . Η παρασκευή των πρότυπων διαλυμάτων τους γίνεται βάσει της διαδικασίας που περιγράφεται στην Ενότητα 3.3. Η απομάκρυνση των μετάλλων αυτών διερευνάται τόσο από πολυσυστατικά όσο και από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα και από διαφορετικά ρεύματα υγρών αποβλήτων (Πίνακας 3.2) με εφαρμογή των συνδυασμένων διεργασιών προσρόφησης – MF ή UF. Το είδος των μετάλλου, η παρουσία του σε μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό διάλυμα και το είδος της υγρής φάσης προσρόφησης που εφαρμόζονται σε κάθε πειραματικό κύκλο συνοψίζονται στον Πίνακα 3.4. Οι αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων και οι υπό εξέταση λειτουργικές συνθήκες για την απομάκρυνση του κάθε μετάλλου δίνονται για κάθε πειραματικό κύκλο ξεχωριστά στις ακόλουθες ενότητες του παρόντος Κεφαλαίου.

Πίνακας 3.4: Σύνοψη του είδους του μετάλλου, της υγρής φάσης και του διαλύματος (μονοσυστατικό/πολυσυστατικό) που εφαρμόζεται στα συστήματα προσρόφησης – MF/UF

Μέταλλο	Είδος υγρής φάσης προσρόφησης	Διάλυμα (Μέταλλο)	A/A Ενότητας
Zn	Υδατικό διάλυμα	(Zn), (Ni, Zn, Cu, Pb), (Ni, Zn)	6, 7
Zn	Ανάμικτο υγρό Διήθημα ανάμικτου υγρού	(Zn), (Ni, Zn, Cu, Pb) (Zn), (Ni, Zn, Cu, Pb)	6
Zn	Πρωτοβάθμια επεξεργασμένα Υ.Α. ^α Διήθημα πρωτοβάθμιων Υ.Α.	(Zn), (Ni, Zn, Cu, Pb) (Zn), (Ni, Zn, Cu, Pb)	6
Zn	Υ.Α. επιμεταλλωτηρίου	(Zn), (Ni, Zn)	7
Zn	Υ.Α. βαφείων-φινιριστηρίων	(Ni, Zn, Cu, Pb)	7
Zn	Υ.Α. χημικής βιομηχανίας	(Ni, Zn, Cu, Pb, Cr), (Ni, Zn, Cu, Pb Cr, Cd)	7
Zn	Υγρά απόβλητα μεταλλουργίας	(Ni, Zn, Cu, Pb, Cr), (Ni, Zn, Cu, Pb, Cd), (Ni, Zn, Cu, Pb)	7
Ni	Υδατικό διάλυμα	(Zn), (Ni, Zn, Cu, Pb), (Ni, Zn)	6, 7
Ni	Ανάμικτο υγρό Διήθημα ανάμικτου υγρού	(Ni), (Ni, Zn, Cu, Pb) (Ni), (Ni, Zn, Cu, Pb)	6
Ni	Πρωτοβάθμια επεξεργασμένα Υ.Α. Διήθημα πρωτοβάθμιων Υ.Α.	(Ni), (Ni, Zn, Cu, Pb) (Ni), (Ni, Zn, Cu, Pb)	6
Ni	Υ.Α. επιμεταλλωτηρίου	(Ni), (Ni, Zn)	7
Ni	Υ. Α. βαφείων-φινιριστηρίων	(Ni, Zn, Cu, Pb)	7
Ni	Υ.Α. χημικής βιομηχανίας	(Ni, Zn, Cu, Pb, Cr), (Ni, Zn, Cu, Pb Cr, Cd)	7
Ni	Υ.Α. μεταλλουργίας	(Ni, Zn, Cu, Pb, Cr), (Ni, Zn, Cu, Pb, Cd), (Ni, Zn, Cu, Pb)	7
Cu	Υδατικό διάλυμα	(Cu), (Ni, Zn, Cu, Pb)	6
Cu	Ανάμικτο υγρό Διήθημα ανάμικτου υγρού	(Cu), (Ni, Zn, Cu, Pb) (Cu), (Ni, Zn, Cu, Pb)	6
Cu	Πρωτοβάθμια επεξεργασμένα Υ.Α. Διήθημα πρωτοβάθμιων Υ.Α.	(Cu), (Ni, Zn, Cu, Pb) (Cu), (Ni, Zn, Cu, Pb)	6
Cu	Υ.Α. βαφείων-φινιριστηρίων	(Ni, Zn, Cu, Pb)	7
Cu	Υ.Α. χημικής βιομηχανίας	(Ni, Zn, Cu, Pb, Cr) (Ni, Zn, Cu, Pb Cr, Cd)	7
Cu	Υ.Α. μεταλλουργίας	(Ni, Zn, Cu, Pb, Cr), (Ni, Zn, Cu, Pb, Cd), (Ni, Zn, Cu, Pb)	7
Pb	Υδατικό διάλυμα	(Pb), (Ni, Zn, Cu, Pb)	6
Pb	Ανάμικτο υγρό Διήθημα ανάμικτου υγρού	(Pb), (Ni, Zn, Cu, Pb) (Pb), (Ni, Zn, Cu, Pb)	6

Pb	Πρωτοβάθμια επεξεργασμένα Υ.Α. Διήθημα πρωτοβάθμιων Υ.Α.	(Pb), (Ni, Zn, Cu, Pb) (Pb), (Ni, Zn, Cu, Pb)	6
Pb	Υ.Α. βαφείων-φινιριστηρίων	(Ni, Zn, Cu, Pb)	7
Pb	Υ.Α. χημικής βιομηχανίας	(Ni, Zn, Cu, Pb, Cr) (Ni, Zn, Cu, Pb, Cr, Cd)	7
Pb	Υ.Α. μεταλλουργίας	(Ni, Zn, Cu, Pb, Cr), (Ni, Zn, Cu, Pb, Cd), (Ni, Zn, Cu, Pb)	7
Cr ³⁺	Υδατικό διάλυμα	(Cr)	6
Cr ³⁺	Ανάμικτο υγρό Διήθημα ανάμικτου υγρού	(Cr) (Cr)	6
Cr ³⁺	Υ.Α. απόβλητα χημικής βιομηχανίας	(Ni, Zn, Cu, Pb, Cr), (Ni, Zn, Cu, Pb, Cr, Cd)	7
Cr ³⁺	Υ.Α. μεταλλουργίας	(Ni, Zn, Cu, Pb, Cr), (Ni, Zn, Cu, Pb, Cd)	7
Cd	Υ.Α. χημικής βιομηχανίας	(Ni, Zn, Cu, Pb, Cr, Cd)	7
Cd	Υ.Α. μεταλλουργίας	(Ni, Zn, Cu, Pb, Cd)	7

^aΥ.Α.: Υγρά Απόβλητα

3.4.2 Σύσταση υγρής φάσης

Τα διαφορετικά ρεύματα των υδατικών διαλυμάτων και των υγρών αποβλήτων που είναι εμπλουτισμένα με ένα ή και περισσότερα μέταλλα (Πίνακας 3.4) αποτελούν τα διαφορετικά είδη υγρών φάσεων που επεξεργάζονται με το συνδυασμένο σύστημα προσρόφησης (ιλύς ή ορυκτά, ιλύς & ορυκτά) – MF/UF. Τα προσροφητικά υλικά που προστίθενται σε κάθε είδος υγρής φάσης για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά ή πολυσυστατικά διαλύματα δίνονται στον Πίνακα 3.3. Τα αρχικά χαρακτηριστικά της υγρής φάσης επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση του συστήματος προσρόφησης – MF/UF ως προς την απομάκρυνση των υπό εξέταση μετάλλων, όπως λεπτομερώς αναλύεται στις Ενότητες του 6.4 & 6.5. Για το λόγο αυτό πριν την έναρξη κάθε πειράματος προσρόφησης – διήθησης πραγματοποιείται ταυτοποίηση της σύστασης των προς επεξεργασία υγρών αποβλήτων ώστε να καταστεί δυνατή : (1) η εύρεση των αρχικών χαρακτηριστικών της υγρής φάσης (π.χ. pH, TSS, μορφές αζώτου και φωσφόρου, ανθρακικά, οργανικό φορτίο, SO₄²⁻, Cl⁻, ανταγωνιστικά ως προς το μέταλλο ιόντα, ουσίες που δρουν ως μέσα συμπλοκοποίησης, κολλοειδή σωματίδια κ.λ.π.) που επηρεάζουν την απομάκρυνση του κάθε μετάλλου μέσω της δημιουργίας ιζημάτων/συμπλόκων, καθώς και τη συμπεριφορά/αποτελεσματικότητα των μέσων προσρόφησης ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων στο σύστημα διήθησης, (2) η σύγκριση της απόδοσης των διεργασιών προσρόφησης – MF/UF ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων από διαφορετικά είδη υγρής φάσης (Πίνακας 3.4) που χαρακτηρίζονται από διαφορετικά αρχικά χαρακτηριστικά. Η σύγκριση αυτή κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική καθότι θα επιτρέψει την εξαγωγή συμπερασμάτων για τη δυνατότητα εφαρμογής των συστημάτων προσρόφησης - MF/UF σε βιομηχανίες που παράγουν απόβλητα διαφορετικής αρχικής σύστασης και διαθέτουν σύστημα βιολογικής επεξεργασίας αυτών, (3) η σύγκριση της απόδοσης του κάθε ορυκτού (μπεντονίτη, ζεόλιθου, βερμικουλίτη) ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων από την υγρή φάση διαφορετικής αρχικής σύστασης, (4) η διερεύνηση της συμπεριφοράς του καθενός από τα υπό εξέταση μέταλλα (σε μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό διάλυμα) στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαφορετικά είδη υγρής φάσης που εφαρμόζονται κατά τις διεργασίες MF ή UF και στις συνδυασμένες διεργασίες προσρόφησης – MF ή UF:

(i) Τα *υδατικά διαλύματα* μετάλλων αποτελούν την υγρή φάση στην οποία προστίθενται τα ορυκτά για τη δέσμευση των μετάλλων. Το σύστημα που εφαρμόζεται για την απομάκρυνση των μετάλλων περιλαμβάνει υδατικό διάλυμα (υγρή φάση) – ορυκτό (μέσο προσρόφησης) – μεμβράνες MF ή UF. Βασικό χαρακτηριστικό που ελέγχεται και ρυθμίζεται είναι το pH του υδατικού διαλύματος του μετάλλου στο οποίο προστίθεται το ορυκτό. Επιπλέον, εφαρμόζεται σύστημα υδατικού διαλύματος μετάλλου (υγρή φάση) - MF ή UF μεμβρανών για την εύρεση της συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω καταβύθισης στη μορφή υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων στο δεδομένο pH που διενεργούνται τα πειράματα.

(ii) Το *ανάμικτο υγρό* που όπως προαναφέρεται αποτελεί το μέσο προσρόφησης (σύστημα ενεργού ιλύος - διήθησης) των μετάλλων που δίνονται στον Πίνακα 3.4, αλλά ταυτόχρονα και την υγρή φάση προσρόφησης στα πειράματα που εφαρμόζονται ορυκτά ως μέσα προσρόφησης/ιοντοεναλλαγής (σύστημα ενεργού ιλύος – ορυκτών – διήθησης). Η προέλευση, η δειγματοληψία, καθώς και οι αναλύσεις

που διενεργούνται για την προσδιορισμό των αρχικών χαρακτηριστικών της ενεργού ιλύος δίνονται στις Ενότητες 3.6, 3.7 και 3.10. Επιπλέον, η εκροή που προκύπτει από τη MF/UF του εμπλουτισμένου με μέταλλα ανάμικτου υγρού διαμέσου μεμβρανών με μέγεθος πόρων 0.45 μm ή 0.04 μm αντίστοιχα αποτελεί την υγρή φάση στην οποία προστίθενται τα τρία ορυκτά για την περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων μέσω της διεργασίας της προσρόφησης. Τα συστήματα που εξετάζονται για τη μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων περιλαμβάνουν (1) ιλύ (υγρή φάση & μέσο προσρόφησης) – MF/UF, (2) ιλύ (μέσο προσρόφησης και υγρή φάση) – ορυκτό (μέσο προσρόφησης) - MF/UF, (3) διήθημα ιλύος (υγρή φάση) – ορυκτό (μέσο προσρόφησης) - MF/UF.

(iii) Τα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα αποτελούν άλλο είδος υγρής φάσης που εξετάζεται. Η προέλευσή τους δίνεται στην Ενότητα 3.6. Τα υγρά απόβλητα αποτελούν τυπικά πρωτοβάθμια αστικά υγρά απόβλητα που εμπλουτίζονται με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις ενός ή περισσότερων βαρέων μετάλλων (Πίνακα 3.4) Έχουν υποστεί κατάλληλη προεπεξεργασία, που περιλαμβάνει εσχάρωση με εσχάρες των 20 mm, εξάμωση και πρωτοβάθμια καθίζηση. Οι παράμετροι που προσδιορίζονται για την ταυτοποίηση των πρωτοβάθμιων υγρών αποβλήτων δίνονται στον Πίνακα 3.8. Επίσης, η εκροή που παράγεται από τη διήθηση των επιβαρυμένων με μέταλλα πρωτοβάθμιων υγρών αποβλήτων διαμέσου μεμβρανών MF/UF αποτελεί την υγρή φάση στην οποία προστίθενται τα ορυκτά για την περαιτέρω μείωση της εναπομένουσας συγκέντρωσης των μετάλλων. Συγκεντρωτικά, τα συστήματα που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων αποτελούνται από (1) πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (υγρή φάση) - MF/UF για την εύρεση της συγκέντρωσης των μετάλλων που απομακρύνονται λόγω σχηματισμού ιζημάτων/συμπλόκων με ουσίες που περιέχονται στα λύματα στο δεδομένο pH (λόγω δηλαδή της σύστασης της υγρής φάσης), (2) υγρά απόβλητα (υγρή φάση) – ορυκτό (μέσο προσρόφησης) - MF/UF και (3) διήθημα υγρών αποβλήτων (υγρή φάση) – ορυκτό (μέσο προσρόφησης) – MF/UF.

(iv) Τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα που αποτελούν την υγρή φάση στην οποία προστίθενται τα μέταλλα που δίνονται στον Πίνακα 3.4 για να εξεταστεί η απομάκρυνσή τους με την εφαρμογή διεργασιών MF ή UF ή συνδυασμένων διεργασιών προσρόφησης (ιλύς, φυσικά ορυκτά) – MF ή UF συλλέγονται από 5 βιομηχανίες που ανήκουν στον κλάδο των βαφείων-φινιριστηρίων (B-Φ), 7 βιομηχανίες που εντάσσονται στον κλάδο της παραγωγής βασικών μετάλλων και κατασκευής μεταλλικών προϊόντων (M) και 3 βιομηχανίες που ανήκουν στον κλάδο της παραγωγής χημικών ουσιών και προϊόντων (ΧΜ - χημικές βιομηχανίες). Οι βιομηχανίες αυτές εδρεύουν στην ευρύτερη περιοχή Οινοφύτων – Σχηματαρίου (Νομός Βοιωτίας) που παρουσιάζει έντονη βιομηχανική δραστηριότητα και ταυτόχρονα αντιμετωπίζει σημαντικά προβλήματα ρύπανσης, όπως είναι η υποβάθμιση της ποιότητας των υδάτων του ποταμού Ασωπού λόγω της ανεξέλεγκτης διάθεσης των επεξεργασμένων ή των ανεπεξέργαστων υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Τα υγρά απόβλητα που συλλέγονται από τις παραπάνω μονάδες παρουσιάζουν διαφορετικά αρχικά ποσοτικά και ποιοτικά χαρακτηριστικά που εξαρτώνται από την παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται σε κάθε βιομηχανία, καθώς και από τις πρώτες ύλες που εφαρμόζονται σε αυτή. Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής εξετάζεται η δυνατότητα απόρριψης των υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις βιομηχανικές μονάδες κατόπιν κατάλληλης προεπεξεργασίας τους με την εφαρμογή των διεργασιών προσρόφησης – MF ή UF σε ένα κεντρικό αποχετευτικό αγωγό ώστε να ακολουθήσει η επεξεργασία τους στην υφιστάμενη Ε.Ε.Λ. Σχηματαρίου και Οινοφύτων.

Η λήψη δειγμάτων υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις παραπάνω βιομηχανίες πραγματοποιείται από την είσοδο (ανεπεξέργαστη εισροή) των υφιστάμενων συστημάτων επεξεργασίας των αποβλήτων που διαθέτουν αυτές. Η λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων διενεργείται βάσει των προδιαγραφών που περιγράφονται στο Πρωτόκολλο Δειγματοληψιών και Αναλύσεων (Ενότητα 3.6). Η επιλογή των συγκεκριμένων βιομηχανικών μονάδων από τις οποίες πραγματοποιείται λήψη υγρών αποβλήτων, έγινε διότι αφενός μεν οι δραστηριότητες που αναπτύσσουν είναι αντιπροσωπευτικές των δραστηριοτήτων και άλλων βιομηχανιών που υπάγονται στους υπό εξέταση κλάδους και αφετέρου δε λόγω της διαφορετικών αρχικών χαρακτηριστικών που εμφανίζουν τα παραγόμενα υγρά απόβλητά τους. Το τελευταίο γεγονός, κρίνεται ιδιαίτερα σημαντικό καθότι δίνεται η δυνατότητα αξιολόγησης και σύγκρισης της απόδοσης των εφαρμοζόμενων διεργασιών προσρόφησης – MF/UF στην επεξεργασία υγρών βιομηχανικών αποβλήτων διαφορετικής αρχικής σύστασης με σκοπό την απομάκρυνση των μετάλλων και άλλων ρυπαντών που περιέχονται σε αυτά. Στη συνέχεια γίνεται μία σύντομη παρουσίαση των βιομηχανιών αυτών ανά κλάδο,

με έμφαση στα στάδια της παραγωγικής τους διαδικασίας και τις βασικές πρώτες και βοηθητικές ύλες που εφαρμόζονται σε αυτά και που οδηγούν στην παραγωγή επιβαρυμένων υγρών αποβλήτων.

Τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από βιομηχανίες του κλάδου των βαφείων – φινιριστηρίων (Β-Φ) αποτελούν την υγρή φάση για την απομάκρυνση των μετάλλων που φαίνονται στον Πίνακα 3.4, στα οποία προστίθενται ιλύς, ορυκτά ή ιλύς σε συνδυασμό με ορυκτά ως μέσα προσρόφησης (Πίνακας 3.3). Τα δείγματα υγρών αποβλήτων συλλέγονται από 5 βιομηχανικές μονάδες που δραστηριοποιούνται στη βαφή και το φινίρισμα κλωστοϋφαντουργικών προϊόντων και παρουσιάζουν διαφορετική αρχική σύσταση. Τα δείγματα αυτά εμπλουτίζονται με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Στον Πίνακα 3.5 παρουσιάζονται οι παραγωγικές διαδικασίες που ακολουθούνται στις 5 βιομηχανίες, καθώς και οι βασικές πρώτες και βοηθητικές ύλες που χρησιμοποιούνται στα διάφορα στάδιά τους που συνδέονται με την παραγωγή επιβαρυμένων υγρών αποβλήτων με διαφορετικά ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά.

Πίνακας 3.5: Κύρια στάδια παραγωγικής διαδικασίας που ακολουθούνται στα 5 βαφεία – φινιριστήρια (Β-Φ), πηγές υγρών αποβλήτων, πρώτες και βοηθητικές ύλες που χρησιμοποιούνται σε αυτά και συνδέονται με την παραγωγή υγρών αποβλήτων

Β-Φ	Στάδια παραγωγικής διαδικασίας	Στάδια παραγωγής υγρών αποβλήτων	Βασικές πρώτες και βοηθητικές ύλες
1	Πλύσιμο, προλεύκανση, βαφή, πλύσιμο, στέγνωμα, φινίρισμα, ποιοτικός έλεγχος, μέτρημα, κοπή, συσκευασία	Πλύσιμο, βαφή, λεύκανση, φινίρισμα, στρατσώνα πύργου ψύξης, απορρίψεις κατά την αναγέννηση του αποσκληρυντή της επεξεργασίας νερού, εκπλύσεις δαπέδων και μηχανών	Χρώματα/βαφές (direct, reactive και dispersed), βοηθητικά πρόσθετα βαφής, μαλακτικά, διαβρέκτες, οργανικοί σταθεροποιητές, διάφορα πρόσθετα, H ₂ O ₂ , ανόργανα άλατα, απορρυπαντικά
2	Πλύσιμο, καψάλισμα, λεύκανση, πλύσιμο, μερσερισμός, βαφή, πλύσιμο, στέγνωμα, φινίρισμα, συσκευασία	Πλύσιμο, λεύκανση, μερσερισμός, βαφή, φινίρισμα, εκπλύσεις δαπέδων και μηχανών	Χρώματα/βαφές (direct, reactive και dispersed), βοηθητικά πρόσθετα βαφής, καυστική και ανθρακική σόδα, H ₂ O ₂ , HCOOH, μαλακτικά, διαβρέκτες, απορρυπαντικά, αντιαφριστικά
3	Τύλιγμα, καψάλισμα, πλύσιμο, λεύκανση, βαφή, πλύσιμο, στέγνωμα, φινίρισμα, συσκευασία, αποθήκευση	Πλύσιμο, λεύκανση, βαφή, φινίρισμα, εκπλύσεις δαπέδων και μηχανών	Χρώματα/βαφές (reactive και mordant), πρόσθετα, H ₂ O ₂ , καυστική σόδα, χλώριο, μαλακτικά, διαβρέκτες, απορρυπαντικά
4	Ψυχρή βαφή, φινίρισμα, πλύσιμο, προ-λεύκανση, λεύκανση, βαφή, στύψιμο, φινίρισμα, στέγνωμα, ποιοτικός έλεγχος, συσκευασία / δίπλωμα	Ψυχρή βαφή και φινίρισμα, πλύσιμο, προλεύκανση, λεύκανση και βαφή (κύριο ρεύμα αποβλήτων), στύψιμο, φινίρισμα, απορρίψεις κατά την αναγέννηση του αποσκληρυντή της επεξεργασίας νερού, στρατσώνα νερών από ψύξη δεξαμενής βαφής	Χρώματα/βαφές (organic, reactive και basic), βοηθητικά πρόσθετα βαφής, ανόργανα άλατα, οργανικοί σταθεροποιητές, υδροξείδιο του νατρίου, απορρυπαντικά, διαβρέκτες, τασιενεργά
5	Τύλιγμα, καψάλισμα, πλύσιμο, μερσερισμός, βαφή, πλύσιμο, στέγνωμα, φινίρισμα, συσκευασία, αποθήκευση	Πλύσιμο, μερσερισμός, βαφή, φινίρισμα, εκπλύσεις δαπέδων και μηχανών	Χρώματα/ βαφές (direct, reactive, basic, pigment και dispersed), βοηθητικά πρόσθετα βαφής, ανθρακική και καυστική σόδα, NaCl, H ₂ O ₂ , μαλακτικά, διαβρέκτες, απορρυπαντικά, θειικό νάτριο, υδροξείδιο του νατρίου

Κατά την παραγωγική τους διαδικασία τα πέντε βαφεία-φινιριστήρια χρησιμοποιούν νερό σε μεγάλες ποσότητες σε όλες τις επιμέρους διαδικασίες. Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα των βαφείων φινιριστηρίων προέρχονται κυρίως από τα στάδια της υγρής επεξεργασίας του υλικού που λαμβάνουν χώρα. Η ποσότητα και ποιότητα των υγρών αποβλήτων που παράγονται από τα 5 βαφεία-φινιριστήρια διαφέρουν σημαντικά ανάλογα με την εφαρμοζόμενη παραγωγική διαδικασία και τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες. Οι παράμετροι που προσδιορίζονται κατά την ταυτοποίηση της αρχικής σύστασης των υγρών αποβλήτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8, ενώ οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό των παραμέτρων αυτών περιγράφονται αναλυτικά στην Ενότητα 3.13. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων που διενεργούνται για την ταυτοποίηση των αρχικών χαρακτηριστικών των δειγμάτων των υγρών αποβλήτων που λαμβάνονται από τις 5 βιομηχανίες παρουσιάζονται και αναλύονται στην Ενότητα 7.1.1. Η διακύμανση των ποσοτικών και των ποιοτικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων αποβλήτων εξαρτάται τόσο από τον χρόνο διάρκειας κάθε σταδίου επεξεργασίας όσο και από τη δυνατότητα εκκένωσης ταυτόχρονα πολλών δεξαμενών. Τα συστήματα που εφαρμόζονται για την επεξεργασία των Υ.Α. περιλαμβάνουν (1) υγρά

απόβλητα Β-Φ (1-5) (υγρή φάση)–MF/UF για την εύρεση της συγκέντρωσης των μετάλλων που απομακρύνονται λόγω σχηματισμού ιζημάτων/συμπλόκων με ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα των Β-Φ σε δεδομένη τιμή pH (λόγω δηλαδή της σύστασης των υγρών αποβλήτων των Β-Φ), (2) υγρά απόβλητα Β–Φ (1-5) (υγρή φάση)–ενεργός ιλύς (μέσο προσρόφησης) - MF/UF (3) υγρά απόβλητα Β–Φ (2-4) (υγρή φάση)–ορυκτό (μέσο προσρόφησης)–MF/UF και (4) υγρά απόβλητα Β–Φ (1-5) (υγρή φάση)–ενεργός ιλύς (μέσο προσρόφησης)–ορυκτό (μέσο προσρόφησης)–MF/UF.

Τα υγρά απόβλητα που παράγονται από τις μεταλλουργικές βιομηχανίες (επιμεταλλωτήρια, γαλβανιστήρια κλπ) αποτελούν την υγρή φάση για την απομάκρυνση (1) Ni, Zn, Cu, Pb, Cr και Cd από πολυσυστατικά διαλύματα μετάλλων, και (2) Ni και Zn τόσο από μονοσυστατικά, όσο και από δισυστατικά διαλύματα μετάλλων (Πίνακας 3.4) στο σύστημα MF ή UF μεμβρανών απουσία προσροφητικού υλικού αλλά και με την προσθήκη συγκεκριμένης συγκέντρωσης αυτού. Τα δείγματα των υγρών αποβλήτων που συλλέγονται από τις 7 μεταλλουργικές βιομηχανίες (Μ) χαρακτηρίζονται από διαφορετικά αρχικά ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά που διαμορφώνονται κυρίως από την δραστηριότητα που λαμβάνει χώρα στην κάθε βιομηχανία, την παραγωγική διαδικασία που ακολουθείται και από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται (Πίνακας 3.6).

Πίνακας 3.6: Κύρια στάδια παραγωγικής διαδικασίας που ακολουθείται στις 7 μεταλλουργικές βιομηχανίες (Μ), πρώτες και βοηθητικές ύλες που χρησιμοποιούνται, καθώς και πηγές υγρών αποβλήτων

Μ	Δραστηριότητα	Στάδια παραγωγικής διαδικασίας	Στάδια παραγωγής υγρών αποβλήτων	Βασικές πρώτες και βοηθητικές ύλες
1	Επεξεργασία επιφάνειας μετάλλων	Απολίπανση, μηχανική κατεργασία, επιμετάλλωση, καθαρισμός, προστασία, λίπανση, αποχρωματισμός, συγκόλληση, έλεγχος, κοπή/βαφή, εφαρμογή, ποιοτικός έλεγχος	Εκκενώσεις λουτρών επιμεταλλώσεων, αποχρωματισμός-ξέπλυμα, απορρίψεις αντίστροφης όσμωσης, στρατσάνα πύργων ψύξης	Ελαιολιπαντικά, χημικά επιμεταλλώσεων, συντήρησης και χρώματα
2	Χύτευση μετάλλων – παραγωγή γαλβανισμένων μεταλλικών εξαρτημάτων	Επεξεργασία μετάλλου, γαλβάνισμα (καθαρισμός μετάλλου, επιμετάλλωση)	Εκκενώσεις λουτρών κατά τον καθαρισμό των μεταλλικών επιφανειών, εκκενώσεις λουτρών επιμετάλλωσης (λουτρά Zn και υδροχλωρικού οξέος)	Μεταλλικά εξαρτήματα σιδήρου
3	Παραγωγή βασικών πολύτιμων μετάλλων και άλλων μη σιδηρούχων μετάλλων	Χύτευση, διέλαση αλουμινίου, προθέρμανση πρώτων υλών, κοπή, πρέσα, ψύξη, εφελκυσμός, κοπή, τεχνική γήρανση, κατεργασία σκλήρυνσης, τμήμα κατασκευών, παραγωγή πάνελ, βαφή, χημική κατεργασία, ηλεκτροστατική βαφή	Νερά ψύξης κατά τη θέρμανση και τον καθαρισμό μπιγетών, υγρά κατά το στάδιο της παραγωγής προφίλ, υγρά κατά την ηλεκτροστατική βαφή και το στάδιο της επεξεργασίας, απορρίψεις κατά την αναγέννηση του αποσκληρυντή από την επεξεργασία του νερού	Κράμα αλουμινίου σε μορφή χελώνας, μπιγέτες αλουμινίου, φύλλα αλουμινίου, πυρίτιο, πούδρα βαφής, Προπανοδιουσκοανικός εστέρας (PDI), πολυόλη, συλλιπάσματα, υλικό επιτιτανώσης, υλικό ενεργοποίησης, υλικό απολύμανσης
4	Κατασκευή ειδών μαχαιροποιίας, εργαλείων και σιδηρικών	Προετοιμασία ελάσματος, κατασκευή αδαμαντοφόρου πλακιδίου, προσχηματισμός, πρόφρυξη, φρύξη, καθαρισμός προϊόντος, ρεκτιφιέ / ακτίνωση, ποιοτικός έλεγχος, συναρμολόγηση, διεργασίες προετοιμασίας εργαλείου	Υγρά απόβλητα κατά το ρεκτιφιέ των πλακιδίων, υγρά απόβλητα από το τρόχισμα των πλακιδίων, υγρά απόβλητα χημείου, απορρίψεις αναγέννησης αποσκληρυντή επεξεργασίας νερού	Μεταλλικές σκόνες (Fe, Co, Cu, Sn), διαμάντι, οργανικοί διαλύτες, ελάσματα σιδηρούχα
5	Παραγωγή βασικών πολύτιμων μετάλλων και άλλων μη σιδηρούχων μετάλλων	Διέλαση (καθαρισμός, παραγωγή προφίλ, επεξεργασία), ηλεκτροστατική βαφή (χημική προεργασία, βαφή), θερμομονωτικό προφίλ	Νερά ψύξης κατά τη θέρμανση και τον καθαρισμό μπιγетών, υγρά κατά το στάδιο της παραγωγής προφίλ, υγρά κατά την ηλεκτροστατική βαφή, υγρά κατά το στάδιο της επεξεργασίας	Μπιγέτα αλουμινίου, πούδρα βαφής

6	Παραγωγή βασικών πολύτιμων μετάλλων και άλλων μη σιδηρούχων μετάλλων	Κοπή, προθέρμανση, πρεσάρισμα, αποξείδωση, ψυχρός υποβιβασμός, κοπή ευθυγράμμιση, διαμόρφωση άκρων, ποιοτικός έλεγχος, ανόπτηση, συσκευασία	Νερά ψύξης κατά τη θέρμανση και το καθαρισμό μπιγетών, υγρά κατά το στάδιο της παραγωγής προφίλ, υγρά κατά την ηλεκτροστατική βαφή, υγρά κατά το στάδιο της επεξεργασίας	Μπιγέτες ορειχάλκου ποικίλης χημικής σύστασης, χαλυβδοταινίες, πρωτογενή υλικά (χαλκός, ψευδάργυρος, μόλυβδος κλπ.), επιστροφές εμπορίου, επιστροφές εργοστασίων
7	Κατεργασία και επικάλυψη μετάλλων	Κατεργασία, συγκόλληση ψυχρό γαλβάνισμα (απολίπανση, αποχρωματισμός, επιμετάλλωση σε διαδοχικά λουτρά), βαφή, έψηση, περιτύλιγμα-συσκευασία	Ψυχρός γαλβανισμός, ξέπλυμα, εκκενώσεις λουτρών επιμετάλλωσης και λουτρών έκπλυσης κατά τον καθαρισμό της μεταλλικής επιφάνειας, εκκενώσεις λουτρού έκπλυσης κατά την προκατεργασία	Χάλυβας, αλουμίνιο, σιλβωτικό Zn, υδροχλωρικό οξύ, χλωριούχο αμμώνιο, βασικό Zn, χρώματα

Τα απόβλητα που προέρχονται από τις παραγωγικές διαδικασίες των παραπάνω μεταλλουργικών βιομηχανιών καθορίζονται από τα στάδια και τον τύπο της επεξεργασίας που υπόκειται το μέταλλο. Τα υγρά απόβλητα των μεταλλουργικών βιομηχανιών προέρχονται συνήθως από την απόρριψη του συνόλου ή μέρους των διαλυμάτων των χρησιμοποιημένων μπάνιων επιμετάλλωσης ή επιχρωμάτωσης και από την απόρριψη των υγρών των δεξαμενών καθαρισμού και έκπλυσης των αντικειμένων. Συνήθως, τα λουτρά καθαρισμού και έκπλυσης ανανεώνονται πολύ συχνά ανάλογα με την ποιότητα καθαρισμού που απαιτείται στο προϊόν, είτε με απόρριψη μέρους τους και συνεχή συμπλήρωση είτε με ολική απόρριψη. Τα μπάνια επιμετάλλωσης δεν ανανεώνονται συχνά. Συνήθως γίνεται απόρριψη μέρους της συνολικής ποσότητας με σκοπό τον καθαρισμό του αντίστοιχου μπάνιου, ενώ ολική απόρριψη πραγματοποιείται σε περίπτωση αλλοίωσης των ποιοτικών χαρακτηριστικών του μπάνιου ή σε περιπτώσεις ατυχήματος (για παράδειγμα διάβρωση της δεξαμενής). Γενικά, τα ποιοτικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων ποικίλουν σημαντικά, ανάλογα με το είδος επεξεργασίας που εφαρμόζεται στο μέταλλο και το μπάνιο που χρησιμοποιείται. Όσον αφορά στα υγρά που προέρχονται από τα μπάνια καθαρισμού των επιφανειών, αυτά παρουσιάζουν υψηλό ρυπαντικό φορτίο, οργανικό και ανόργανο. Οι ρύποι προέρχονται από τις διάφορες ουσίες που απομακρύνονται από την επιφάνεια επιμετάλλωσης. Μια άλλη πηγή αποβλήτων προκύπτει κατά την απομάστευση των κυκλωμάτων ψύξης που χρησιμοποιούνται τόσο στη χύτευση όσο και σε διάφορες μηχανές επεξεργασίας των μετάλλων. Τέλος, στα απόβλητα των περισσότερων μονάδων περιλαμβάνονται τα σαπουνέλαια και ορυκτέλαια.

Τα συστήματα που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων αποτελούνται από (1) υγρά απόβλητα των M(1-7) (υγρή φάση)-MF/UF για την εύρεση της συγκέντρωσης των μετάλλων που απομακρύνονται λόγω σχηματισμού αδιάλυτων μορφών των μετάλλων (ιζημάτων/συμπλόκων με ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα των μεταλλουργικών βιομηχανιών στο δεδομένο pH), (2) υγρά απόβλητα των M(4-6) (υγρή φάση)-ιλύς (μέσο προσρόφησης)-MF/UF (3) υγρά απόβλητα των M(1-7) (υγρή φάση)-ορυκτό (μέσο προσρόφησης)-MF/UF και (4) υγρά απόβλητα των M(4-6) (υγρή φάση)-ιλύς (μέσο προσρόφησης)-ορυκτό (μέσο προσρόφησης)-MF/UF.

Τα υγρά απόβλητα που παράγονται από τις βιομηχανίες του κλάδου παραγωγής χημικών ουσιών και προϊόντων αποτελούν την υγρή φάση για την απομάκρυνση Ni, Zn, Cu, Pb, Cr και Cd από πολυσυστατικά μίγματα μετάλλων στο σύστημα MF/UF μεμβρανών με εφαρμογή συγκεκριμένης συγκέντρωσης και είδους προσροφητικού υλικού (ορυκτού). Τα δείγματα υγρών αποβλήτων συλλέγονται από 3 χημικές βιομηχανίες (ΧΜΒ), η παραγωγική διαδικασία των οποίων, καθώς και οι πρώτες ύλες που εφαρμόζονται σε αυτές δίνονται στον Πίνακα 3.7. Οι μονάδες που εξετάζονται παρουσιάζουν σημαντική ανομοιογένεια, ως προς τα προϊόντα που παράγουν και τις παραγωγικές διαδικασίες που ακολουθούνται με αποτέλεσμα την παραγωγή υγρών αποβλήτων με διαφορετικά αρχικά χαρακτηριστικά.

Τα συστήματα που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων αποτελούνται από (1) υγρά απόβλητα των ΧΜ (1-3) (υγρή φάση)-MF/UF και (2) υγρά απόβλητα των ΧΜ (1-3) (υγρή φάση)-ορυκτό (μέσο προσρόφησης)-MF/UF.

Πίνακας 3.7: Κύρια στάδια παραγωγικής διαδικασίας που ακολουθείται στις 3 χημικές βιομηχανίες (ΧΜ), πηγές υγρών αποβλήτων, πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται σε αυτά και συνδέονται με την παραγωγή υγρών αποβλήτων

ΧΜ	Δραστηριότητα	Στάδια παραγωγικής διαδικασίας	Στάδια παραγωγής υγρών αποβλήτων	Βασικές πρώτες και βοηθητικές ύλες
1	Ανακύκλωση πολυαιθυλενίου και πολυπροπυλενίου για παραγωγή κόκκων πλαστικών προϊόντων και κόκκων πολυαιθυλενίου	Ανακύκλωση πολυαιθυλενίου (τεμαχισμός, θρυμματισμός, πλύσιμο, φυγοκέντρηση, παραλαβή τρήμεματος, εκβολή, ψύξη, κοπή) Ανακύκλωση πολυπροπυλενίου	Έκπλυση φίλτρων καθαρισμού του νερού πλύσης του θρυμματισμένου πολυαιθυλενίου (νερό με διαλυμένα ξένα σωματίδια, χαρτί, χρώμα)	Σκραπ πολυαιθυλενίου Σκραπ πολυπροπυλενίου
2	Παραγωγή σαπουνιών, απορρυπαντικών και προϊόντων καθαρισμού	Ζύγιση και πρόσμιξη πρώτων υλών, συσκευασία, εμφιάλωση	Πλύσιμο δεξαμενών ανάμιξης που περιέχουν χημικά, διαλύτες και άλλες ουσίες, βοηθητικού εξοπλισμού και μηχανών εμφιάλωσης	Λιπαρά οξέα, γλυκερίνη, τριαιθαλοαμίνη, προπυλενογλυκόλη, σιλικόνες, φυσικά εκχυλίσματα, γαλακτωματοποιητές, διαλυτικά, χημικά πρόσθετα
3	Παραγωγή βασικών χημικών προϊόντων	Ανάμιξη σε λέβητες συμπίκνωσης ανάμιξης τυποποίηση, αποθήκευση, συσκευασία	Απορρίψεις από αναγέννηση αποσκληρυντή, καθαρισμός εξοπλισμού και χώρων παραγωγής	Sabopal GL-18, sabopalTD 6, alcoldueesilesilico berfix luso, πεντοξειδίο του φωσφόρου

Οι φυσικοχημικές παράμετροι που προσδιορίζονται στα υγρά απόβλητα των παραπάνω βιομηχανιών είναι το pH, η ηλεκτρική αγωγιμότητα, το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS), τα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS), τα λίπη και έλαια, το νιτρικό άζωτο ($\text{NO}_3\text{-N}$), το νιτρώδες άζωτο ($\text{NO}_2\text{-N}$), το αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4\text{-N}$), το ολικό (TN) και το οργανικό άζωτο ($\text{N}_{\text{οργανικό}}$), οι ολικές φαινόλες, τα ορθοφωσφορικά ($\text{PO}_4\text{-P}$), ο ολικός φώσφορος, τα θειϊκά ιόντα (SO_4^{2-}), τα ανιόντα κυανίου (CN^-), φθορίου (F) και χλωρίου (Cl^-), το ελεύθερο χλώριο (Cl_2) και τα μέταλλα: Pb, Cu, Zn, Fe, Ni, Cd, Mn, Ag, Co, Cr, Cr^{6+} , K, Na, Ca και Mg.

Οι αναλυτικές μέθοδοι που εφαρμόζονται για τον προσδιορισμό των αρχικών χαρακτηριστικών των διαφορετικών δειγμάτων που αποτελούν την υγρή φάση στα πειράματα προσρόφησης των μετάλλων περιγράφονται στην Ενότητα 3.13. Επιπλέον, οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που προστίθενται κάθε φορά στην υγρή φάση προσρόφησης, καθώς και οι συνθήκες που διερευνώνται κατά τη μελέτη της απομάκρυνσης των μετάλλων από τα δείγματα διαφορετικής αρχικής σύστασης παρουσιάζονται στις Ενότητες 3.4.15-3.4.17. Στον Πίνακα 3.8 δίνονται συγκεντρωτικά τα αρχικά χαρακτηριστικά που προσδιορίζονται κατά την ταυτοποίηση της σύστασης των διαφορετικών υγρών φάσεων πριν τη διεξαγωγή κάθε πειράματος απομάκρυνσης μετάλλων κατά τη διεργασία προσρόφησης-MF ή UF μεμβρανών.

Πίνακας 3.8: Παράμετροι που ταυτοποιούνται για το χαρακτηρισμό της αρχικής σύστασης των υγρών φάσεων

Υγρή φάση	Παράμετρος
Ανάμικτο υγρό (ιλύς)	pH, SS, VSS, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NH}_4\text{-N}$, μέταλλα, ιχνοστοιχεία, COD κολλοειδών ουσιών, pH, OUR
Πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα	TSS, VSS, TDS, COD, διαλυτό COD, κολλοειδές COD, IC, DOC, pH, TN, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, αγωγιμότητα, Cr, Cu, Mn, Fe, Ni, Pb, Zn, Cd, K, Na, Mg, Ca, Αλκαλικότητα CaCO_3
Υγρά απόβλητα βαφείων φινιριστηρίων (BF1-5)	pH, TSS, VSS, COD, DOC, IC, SO_4^{2-} , Cl^- , TN, $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, $\text{N}_{\text{οργανικό}}$, TP, $\text{PO}_4\text{-P}$, χρώμα, φαινόλες, F, CN^- , λίπη και έλαια, Pb, Zn, Ni, Cd, Cr, Cr^{6+} , Cu, Fe, Mn, K, Na, Ca, Mg,
Υγρά απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών (M1-M7)	pH, TSS, VSS, COD, DOC, TOC, IC, SO_4^{2-} , Cl^- , $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, TN, $\text{N}_{\text{οργανικό}}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, TP, φαινόλες, F, CN^- , λίπη και έλαια, χρώμα, Pb, Zn, Ni, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Na, Ca, Mg,
Υγρά απόβλητα χημικών βιομηχανιών (ΧΜ1-3)	pH, TSS, VSS, COD, DOC, IC, SO_4^{2-} , Cl^- , $\text{NH}_4\text{-N}$, $\text{NO}_3\text{-N}$, $\text{NO}_2\text{-N}$, TN, $\text{N}_{\text{οργανικό}}$, $\text{PO}_4\text{-P}$, TP, φαινόλες, F, CN^- , λίπη και έλαια, χρώμα, Pb, Zn, Ni, Cd, Cr, Cu, Fe, K, Na, Ca, Mg

Στον Πίνακα 3.9 συνοψίζονται τα συστήματα που εφαρμόζονται για την επεξεργασία των διαφορετικών ρευμάτων υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων ρυπαντικών παραμέτρων.

Πίνακας 3.9: Συστήματα που εφαρμόζονται για την επεξεργασία διαφορετικών ρευμάτων υγρών αποβλήτων

Υγρή φάση	Σύστημα ^α	A/A Ενότητας
Υδατικά διαλύματα	UF, ορυκτά – UF	6, 7
Ανάμικτο υγρό (ιλύς)	UF, ενεργός ιλύς – UF, ορυκτά – ιλύς – UF	6
Πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα	UF, ορυκτά – UF	6
Υγρά απόβλητα βαφείων φινιριστηρίων (BΦ1-5)	UF (BΦ1-5), ορυκτά – UF (BΦ2-4), ενεργός ιλύς – UF (BΦ1-5), ορυκτά – ιλύς – UF (B-Φ1-5)	7
Υγρά απόβλητα μεταλλουργικών βιομηχανιών (M1-M7)	UF (M1-M7), ορυκτά – UF (M1-M7), ενεργός ιλύς – UF (M4-M6), ορυκτά – ενεργός ιλύς – UF (M4-M6)	7
Υγρά απόβλητα χημικών βιομηχανιών (XMB1-3)	UF (XM1-3), ορυκτά – UF(XM1-3)	7

^αΟρισμένα πειράματα διενεργούνται με εφαρμογή μεμβρανών MF επιπλέον αυτών που πραγματοποιούνται με τις UF μεμβράνες.

3.4.3 Αρχική συγκέντρωση μετάλλου

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στην απομάκρυνση αυτών εξετάζεται τόσο σε μονοσυστατικά όσο και σε πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα, σε ανάμικτο υγρό και σε πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα κατά τη συνδυασμένη διεργασία προσρόφησης–MF ή UF. Αρχικά, παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα, ανάμικτο υγρό και υγρά απόβλητα που περιέχουν ένα μόνο μέταλλο (μονοσυστατικά) σε αρχική συγκέντρωση που κυμαίνεται από 10–500 / 8000 mg l⁻¹ ή περισσότερα του ενός μετάλλου σε συγκέντρωση από 10–500 / 8000 mg l⁻¹ από το κάθε μέταλλο (πολυσυστατικά) σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στην Ενότητα 3.3. Ακολουθεί ρύθμιση του pH των διαλυμάτων σε σταθερή τιμή και διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών MF/UF. Στα πειράματα που εφαρμόζεται ενεργός ιλύς πραγματοποιείται ανάδευση του μίγματος ιλύος–μετάλλων για 2 ώρες στα 800 rpm πριν τη διήθηση αυτού προκειμένου να λάβει χώρα η διεργασία της προσρόφησης. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στην απομάκρυνσή τους στα συστήματα MF/UF εξετάζεται εφαρμόζοντας ιλύ τόσο απουσία ορυκτού (σύστημα ιλύος–MF/UF), όσο και με την ταυτόχρονη παρουσία ιλύος και ορυκτού (σύστημα ιλύος–ορυκτού–MF/UF). Έπειτα για το δεύτερο σύστημα, σταθερή συγκέντρωση ορυκτού (μπεντονίτη, βερμικουλίτη ή ζεόλιθου) προστίθεται στο ανάμικτο υγρό που περιέχει 10–500 mg l⁻¹ ενός ή και περισσότερων μετάλλων και το pH ρυθμίζεται σε σταθερή τιμή. Το μίγμα αναδεύεται για 2 ώρες στα 800 rpm και στη συνέχεια διηθείται διαμέσου μεμβρανών MF/UF. Το διήθημα συλλέγεται και ανιχνεύεται το περιεχόμενό του σε μέταλλα. Επιπλέον, δείγματα ιλύος και υγρών αποβλήτων που αρχικά περιέχουν 10–500 / 8000 mg l⁻¹ από ένα ή περισσότερα μέταλλα διηθούνται από μεμβράνες MF/UF, και πραγματοποιείται προσθήκη συγκεκριμένης συγκέντρωσης ορυκτού στο διήθημα που λαμβάνεται για να διερευνηθεί η περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων. Επισημαίνεται ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που ανιχνεύονται στο διήθημα της ιλύος και των υγρών αποβλήτων αποτελούν τις διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλων για τη διεργασία της προσρόφησης στα ορυκτά.

3.4.4 pH υγρής φάσης

Η επίδραση του pH της υγρής φάσης στην απομάκρυνση των μετάλλων μελετάται σε υδατικά διαλύματα, ενεργό ιλύ, στο διήθημα της ιλύος, σε υγρά απόβλητα, στο διήθημα των υγρών αποβλήτων και σε υγρά απόβλητα που προέρχονται από διαφορετικούς βιομηχανικούς κλάδους τόσο απουσία ορυκτών, όσο και με την προσθήκη σταθερής συγκέντρωσης ορυκτών. Αρχικά, πραγματοποιείται εμπλουτισμός των δειγμάτων με σταθερή αρχική συγκέντρωση μετάλλου (π.χ. 320 mg l⁻¹ από ένα μόνο μέταλλο στα μονοσυστατικά συστήματα και από το κάθε μέταλλο στα πολυσυστατικά συστήματα), ρύθμιση του pH των δειγμάτων στο εύρος 3–9 σε σταθερή θερμοκρασία και διήθηση αυτών διαμέσου μεμβρανών MF/UF. Το διήθημα των μεμβρανών συλλέγεται και ακολουθεί μέτρηση της περιεχόμενης συγκέντρωσής τους σε μέταλλα. Η ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή πραγματοποιείται με προσθήκη αμελητέου όγκου 0.1 M NaOH και HNO₃ ώστε να αποφευχθεί η μεταβολή του όγκου του διαλύματος.

Η απαιτούμενη ρύθμιση του pH πραγματοποιείται πάντοτε μετά την προσθήκη των ορυκτών στα δείγματα των υδατικών διαλυμάτων, της ιλύος (και του διηθήματός της) και των υγρών αποβλήτων (και του διηθήματός τους), ακολουθεί ανάδευση των μιγμάτων για 2 ώρες στα 800 rpm ώστε να λάβει χώρα η διεργασία της προσρόφησης/ιοντοεναλλαγής και διήθηση αυτών μέσω των μεμβρανών MF/UF. Στα δείγματα που περιέχουν ενεργό ιλύ και μέταλλα πραγματοποιείται 2 ώρες ανάδευση στα 800 rpm, ώστε να λάβει χώρα η διεργασία της προσρόφησης και έπειτα προσθήκη ορυκτού. Τα δείγματα μετάλλων που δεν περιέχουν κάποιο προσροφητικό υλικό (ιλύ, ορυκτά) ομογενοποιούνται μέσω ανάδευσης για 30 λεπτά μετά τη ρύθμιση του pH τους.

Η μελέτη της επίδρασης της μεταβολής του pH (3-9) στην απομάκρυνση συγκεκριμένης αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου από υδατικά διαλύματα στα οποία δεν έχει γίνει προσθήκη ορυκτών επιτρέπει την εύρεση της συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω καταβύθισης με τη μορφή υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων (πιθανά με τη μορφή συγκαταβύθισης) σε κάθε τιμή του pH και συνεπώς της διαλυτής συγκέντρωσης αυτού που παραμένει διαθέσιμη για την προσρόφηση στα συστήματα που προστίθεται ενεργός ιλύ ή ορυκτό. Η εξέταση της μεταβολής του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από το διήθημα των υγρών αποβλήτων επιτρέπει την εύρεση της συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω καταβύθισης στα υγρά απόβλητα. Η διερεύνηση της επίδρασης της μεταβολής του pH στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα εμπλουτισμένα με μέταλλα και βιομηχανικά υγρά απόβλητα απουσία ορυκτών επιτρέπει τον υπολογισμό σε κάθε pH της συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω της δημιουργίας αδιάλυτων ιζημάτων/συμπλόκων των μετάλλων με συγκεκριμένες ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα. Ταυτόχρονα, υπολογίζεται η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει διαθέσιμη για την προσρόφηση στα ορυκτά όταν τα τελευταία προστίθενται σε περιβάλλον πρωτοβάθμιων ή βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Η εξέταση της μεταβολής του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από το διήθημα ιλύος επιτρέπει την εύρεση της συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω καταβύθισης στο ανάμικτο υγρό. Η μελέτη της επίδρασης της μεταβολής του pH στην βαρέων μετάλλων από ενεργό ιλύ συγκεκριμένης συγκέντρωσης αιωρούμενων στερεών απουσία ορυκτών οδηγεί στον υπολογισμό της συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω καταβύθισης και προσρόφησης στην ενεργό ιλύ και παράλληλα της συγκέντρωσης που παραμένει διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης στα ορυκτά που προστίθενται στην ιλύ κατά την εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος ιλύος-ορυκτού-διήθησης. Σε κάθε pH πραγματοποιείται υπολογισμός της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (q_t σε mg g^{-1}) βάσει της Σχέσης 3.6), έχοντας αφαιρέσει την ποσότητα του μετάλλου που βρίσκεται αρχικά στο υγρό σε σωματιδιακή μορφή (είτε λόγω καταβύθισης, συμπλοκοποίησης με τα συστατικά των υγρών αποβλήτων, ή προσρόφησης σε αιωρούμενα στερεά).

3.4.5 Είδος, συγκέντρωση και μέγεθος σωματιδίων φυσικών ορυκτών

Τα τρία διαφορετικά είδη ορυκτών που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων μέσω των διεργασιών της προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής είναι ο ζεόλιθος (κλινιπτινόλιθος), ο μπεντονίτης (μοντμοριλονίτης) και ο βερμικουλίτης. Η περιγραφή των ορυκτών πραγματοποιείται στην Ενότητα 2.11. Η απόδοση του κάθε ορυκτού για την απομάκρυνση των υπό εξέταση μετάλλων από τα παραπάνω δείγματα εξετάζεται με τη διενέργεια πειραμάτων προσρόφησης σε συστήματα διαλείποντος έργου που περιλαμβάνουν μεμβράνες MF/UF ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στην Ενότητα 3.2.2 για διαφορετικές παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτές είναι η σύσταση της υγρής φάσης και η πιθανή παρουσία ουσιών και άλλων ιόντων που δρουν ανταγωνιστικά με το μέταλλο, το pH και η θερμοκρασία του διαλύματος, το είδος του μετάλλου και η παρουσία του σε μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό διάλυμα, η συγκέντρωση και το μέγεθος των σωματιδίων του ορυκτού, η ταυτόχρονη παρουσία άλλου προσροφητικού υλικού (π.χ. ιλύος ή άλλου ορυκτού), ο χρόνος επαφής του ορυκτού με το μέταλλο. Επιπλέον, η εξαγωγή συμπερασμάτων για το βαθμό επίδρασης των παραπάνω παραμέτρων στην αποτελεσματικότητα του καθενός από τα τρία ορυκτά πραγματοποιείται μεταβάλλοντας κάθε φορά μία μόνο παράμετρο (π.χ. αρχική σύσταση υγρής φάσης) και διατηρώντας τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές. Η σύγκριση της απόδοσης των τριών ορυκτών για την απομάκρυνση των υπό εξέταση μετάλλων

από τα διαφορετικά δείγματα υγρής φάσης προσρόφησης επιτυγχάνεται μεταβάλλοντας μόνο τον τύπο του ορυκτού και διατηρώντας όλες τις υπόλοιπες πειραματικές συνθήκες σταθερές.

Οι συγκεντρώσεις των τριών ορυκτών που εξετάζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων από το ανάμικτο υγρό και από τα πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα με τη συνδυασμένη διεργασία προσρόφησης–MF/UF κυμαίνονται από 2.5–50 g l⁻¹. Στην περίπτωση των διεργασιών προσρόφησης όπου εφαρμόζονται δύο ορυκτά μαζί (μπεντονίτης–βερμικουλίτης, ζεόλιθος–βερμικουλίτης, μπεντονίτης–ζεόλιθος), 5 g l⁻¹ από το κάθε ορυκτό προστίθεται στο ανάμικτο υγρό της ιλύος και ακολουθεί διήθηση διαμέσου μεμβρανών UF. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται είναι ίδια με αυτήν που περιγράφεται στην Ενότητα 3.2.2 διατηρώντας σταθερά τα αρχικά χαρακτηριστικά, το pH και τη θερμοκρασία της υγρής φάσης, το είδος και την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, το μέγεθος των σωματιδίων του ορυκτού. Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων των ορυκτών στην απόδοση της προσρόφησης των μετάλλων εξετάζεται επιλεκτικά για την περίπτωση εφαρμογής βερμικουλίτη για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου στο συνδυασμένο σύστημα ιλύος–βερμικουλίτη–UF. Ο βερμικουλίτης εφαρμόζεται σε κοκκομετρίες < 0.18 mm, 0.18–0.50 mm, 0.50–1.4 mm και 1.4–2.0 mm σε σταθερή συγκέντρωση (5 g l⁻¹), σταθερά αρχικά χαρακτηριστικά υγρής φάσης, και σταθερή αρχική συγκέντρωση μετάλλου. Η κατάλληλη κοκκομετρία επιτυγχάνεται με την λειοτρίβιση του ορυκτού και τη διέλευσή του διαμέσου κόσκινου. Επιπλέον, στα συγκεκριμένα πειράματα αξιολογείται η επίδραση της εφαρμογής βερμικουλίτη με διαφορετικό μέγεθος σωματιδίων στην έμφραξη των μεμβρανών του συστήματος.

3.4.6 Συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών ενεργού ιλύος

Η ενεργός ιλύς είναι το μέσο που εφαρμόζεται για την απομάκρυνση των μετάλλων μέσω της προσρόφησης αυτών στις βιοκροκίδες της στα συστήματα ενεργού ιλύος–MF/UF και ενεργού ιλύος–ορυκτών–MF/UF. Η επίδραση της συγκέντρωσης των αιωρούμενων στερεών της ιλύος στην προσρόφηση των υπό εξέταση μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα εξετάζεται σε σταθερό pH, απουσία ορυκτού μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών (SS) από 2.9–12.9 g l⁻¹. Η ιλύς αφήνεται να καθιζάνει για αρκετές ώρες και το υπερκείμενο υγρό αφαιρείται. Η συμπυκνωμένη ιλύς που χαρακτηρίζεται από υψηλή συγκέντρωση SS υποβάλλεται σε διαδοχικές αραιώσεις και λαμβάνονται δείγματα ιλύος με διαφορετικές συγκεντρώσεις SS. Οι αραιώσεις της ιλύος πραγματοποιούνται χρησιμοποιώντας την εκροή που λαμβάνεται από το σύστημα MBR την ίδια χρονική στιγμή που διενεργείται και η δειγματοληψία της ιλύος, έτσι ώστε να μην αλλοιωθούν τα χαρακτηριστικά της. Στη συνέχεια, τα δείγματα της ιλύος εμπλουτίζονται με σταθερή αρχική συγκέντρωση μετάλλου στα μονοσυστατικά μίγματα και περισσότερων του ενός μετάλλου στα πολυσυστατικά μίγματα, γίνεται κατάλληλη ρύθμιση του pH και ακολουθεί ανάδευση των μιγμάτων για 2 ώρες στα 800 rpm και διήθηση αυτών διαμέσου των μεμβρανών MF/UF, όπως περιγράφεται στην Ενότητα 3.2.2. Το εύρος των SS της ιλύος που διερευνάται στα πειράματα προσρόφησης του κάθε μετάλλου τόσο σε μονοσυστατικά, όσο και σε πολυσυστατικά διαλύματα δίνεται στον Πίνακα 3.12. Η επίδραση της συγκέντρωσης των SS στην προσρόφηση των μετάλλων εκτιμάται βάσει του υπολογισμού της συγκέντρωσης των μετάλλων που δεσμεύονται ανά γραμμάριο στερεών ιλύος (q_t σε mg g⁻¹) βάσει της Σχέσης 3.6. Επιπλέον, των παραπάνω διενεργούνται επιλεκτικά πειράματα κατά τα οποία διερευνάται η επίδραση των στερεών της ιλύος στην απομάκρυνση των μετάλλων παρουσία σταθερής συγκέντρωσης και μεγέθους σωματιδίων ορυκτών (μπεντονίτη, βερμικουλίτη, ζεόλιθου) στην ιλύ. Τα πειράματα αυτά πραγματοποιούνται στις ίδιες συνθήκες με αυτές που εφαρμόζονται στα πειράματα εύρεσης της επίδρασης των MLSS στην απομάκρυνση των μετάλλων χωρίς την προσθήκη ορυκτού. Με τον τρόπο αυτό εξάγεται η απόδοση της ιλύος απουσία και παρουσία σταθερής συγκέντρωσης ορυκτών, καθώς και η απόδοση των ορυκτών παρουσία ιλύος σε διαφορετικές συγκεντρώσεις στερεών στην απομάκρυνση των μετάλλων.

3.4.7 Κινητική προσρόφησης

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ και τα ορυκτά πραγματοποιείται σε συστήματα διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα μετάλλων, προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο πειραματικός έλεγχος και να ελεγχθεί η εφαρμογή των

μοντέλων κινητικής αντίδρασης (που προβλέπουν ότι το ελέγχον στάδιο στην ιοντοεναλλαγή/προσρόφηση είναι η αντίδραση) και των μοντέλων διάχυσης που επιτρέπουν τον υπολογισμό του συντελεστή διάχυσης των ιόντων στη στερεά φάση. Στα μονοσυστατικά διαλύματα, η κινητική της προσρόφησης του Ni, του Zn και του Pb εξετάζεται σε pH 6, του Cu σε pH 5.5 και 6, του Cr³⁺ σε pH 5.5. Στα δισυστατικά (Ni, Zn) και στα πολυσυστατικά (Ni, Zn, Pb, Cu) συστήματα η κινητική της προσρόφησης των μετάλλων μελετάται σε pH 6. Η συγκέντρωση του μετάλλου που προστίθεται αρχικά σε κάθε σύστημα είναι σταθερή. Ωστόσο, η διαλυτή συγκέντρωση του μετάλλου που υπάρχει αρχικά για τη διεργασία της προσρόφησης στο δεδομένο pH διαφέρει ανάλογα με τη σύσταση της υγρής φάσης, το είδος του μετάλλου και την παρουσία του σε μονοσυστατικό, δισυστατικό ή πολυσυστατικό σύστημα (Πίνακα 3.10).

Η διερεύνηση της κινητικής πραγματοποιείται για την προσρόφηση των μετάλλων σε (1) ορυκτά (μπεντονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος) που βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα, (2) ορυκτά παρουσία ιλύος, (3) ορυκτά που έχουν προστεθεί σε πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, (4) ορυκτά που περιέχονται σε υγρά απόβλητα που προέρχονται από τον βιομηχανικό κάδο των επιμεταλλωτηρίων (δείγμα M7), (5) ιλύ χωρίς την προσθήκη ορυκτών. Στα πειράματα όπου εξετάζεται η κινητική της προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά ακολουθείται η εξής διαδικασία: σταθερή αρχική συγκέντρωση ενός (στα μονοσυστατικά διαλύματα μετάλλων) ή περισσότερων του ενός μετάλλου (στα πολυσυστατικά διαλύματα μετάλλων) προστίθεται στην υγρή φάση προσρόφησης που μπορεί να είναι (1) υδατικό διάλυμα, (2) ενεργός ιλύς σταθερής συγκέντρωσης SS, (3) πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, (4) υγρά απόβλητα της μεταλλουργικής βιομηχανίας M7. Στη συνέχεια συγκεκριμένη συγκέντρωση (10 g l⁻¹) ορυκτού (μπεντονίτης, βερμικουλίτης ή ζεόλιθος) προστίθεται σε υάλινη φιάλη των 1000 ml που περιέχει 500 ml της επιβαρυμένης με σταθερή συγκέντρωση μετάλλου υγρής φάσης και πραγματοποιείται κατάλληλη ρύθμιση του pH σε σταθερή τιμή. Κατά τη διάρκεια εξέλιξης του πειράματος πραγματοποιείται συνεχής καταγραφή και ρύθμιση του pH του μίγματος εάν το τελευταίο απαιτηθεί. Ακολουθεί ισχυρή ανάδευση του μίγματος στα 800 rpm στους 25±2°C. Επισημαίνεται ότι για τη μελέτη της κινητικής του ίδιου μετάλλου στα τρία ορυκτά, πραγματοποιείται προσθήκη των τελευταίων σε υγρή φάση ίδιας αρχικής σύστασης, ώστε να καταστεί δυνατή η σύγκριση της απόδοσης και των συντελεστών που προκύπτουν από τα μοντέλα της κινητικής για την προσρόφηση του μετάλλου στα τρία είδη ορυκτών. Η χρονική διάρκεια των πειραμάτων της κινητικής εξαρτάται από το είδος του μετάλλου που εξετάζεται, την παρουσία σε μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό διάλυμα, το είδος του ορυκτού που εφαρμόζεται, το είδος και τα αρχικά χαρακτηριστικά της υγρής φάσης προσρόφησης και καθορίζεται από τα πειράματα ισορροπίας που περιγράφονται στην Ενότητα 3.4.8. 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 από τη υγρή φάση προσρόφησης λαμβάνονται σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, διηθούνται διαμέσου μεμβρανών και ακολουθεί ανίχνευση της συγκέντρωσης του μετάλλου που παραμένει στην υγρή φάση. Ο συνολικός όγκος που λαμβάνεται κατά τη δειγματοληψία είναι μικρότερος από το 2% του συνολικού όγκου του διαλύματος. Τα πειράματα επαναλήφθηκαν 3 φορές. Η συγκέντρωση (q_t σε mg g⁻¹) του μετάλλου που προσροφάται στα ορυκτά που περιέχονται στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης υπολογίζεται βάσει της Εξίσωσης (3.6) από το πηλίκιο της διαφοράς μεταξύ της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου που ανιχνεύεται στην υγρή φάση (και είναι διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης στα ορυκτά) και της τελικής συγκέντρωσης αυτού που απομένει στην υγρή φάση τη χρονική στιγμή t, με τη συγκέντρωση του ορυκτού (g l⁻¹). Επισημαίνεται ότι στα πειράματα εξέτασης της κινητικής της προσρόφησης του μετάλλου στα ορυκτά παρουσία ιλύος, το ορυκτό προστίθεται στην υγρή φάση μετά την ολοκλήρωση της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων στην ιλύ. Συνεπώς, η συγκέντρωση του μετάλλου που δεν προσροφάται στην ιλύ αποτελεί τη διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στο ορυκτό.

Η παραπάνω πειραματική διαδικασία ακολουθείται και για την εξέταση της κινητικής της προσρόφησης των μετάλλων σε ιλύ απουσία ορυκτού. Σταθερή αρχική συγκέντρωση μετάλλου (σε μονοσυστατικό και πολυσυστατικό διάλυμα) προστίθεται σε ιλύ σταθερής συγκέντρωσης SS, το pH ρυθμίζεται κατάλληλα, η θερμοκρασία διατηρείται στους 25±2°C και ακολουθεί πλήρης ανάδευση του μίγματος (800 rpm) για την απαιτούμενη χρονική διάρκεια. Δείγματα λαμβάνονται το υπερκείμενο του ανάμικτου υγρού ανά καθορισμένα χρονικά διαστήματα, διηθούνται και ανιχνεύεται η περιεχόμενη συγκέντρωσή τους σε

μέταλλο. Η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στην υλύ (q_t mg g^{-1}) υπολογίζεται βάσει της Εξίσωσης (3.6) από το πηλίκο της διαφοράς μεταξύ της συγκέντρωσης του μετάλλου στην υγρή φάση που είναι αρχικά διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης και της τελικής συγκέντρωσης του μετάλλου που απομένει στην υγρή φάση κάθε χρονική στιγμή, προς τη συγκέντρωση SS (g l^{-1}) της υλύος. Σε κάθε περίπτωση στα παραπάνω πειράματα η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στην υλύ απουσία ορυκτών, καθώς και αυτή που προσροφάται στα ορυκτά που περιέχονται σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης προσρόφησης (π.χ. υδατικό διάλυμα, υλύ, υγρά απόβλητα) υπολογίζεται έχοντας αφαιρέσει (από την αρχικά προστιθέμενη συγκέντρωση μετάλλου) τη συγκέντρωση του αδιάλυτου μετάλλου που πιθανά καταβυθίζεται/συμπλοκοποιείται στο δεδομένο pH που διενεργούνται τα πειράματα.

Τα αποτελέσματα που εξάγονται από τα πειράματα της κινητικής εφαρμόζονται στις εξισώσεις των μοντέλων πρώτης, δεύτερης τάξης και Elovich που δίνονται στην Ενότητα 4.2, για τον προσδιορισμό των συντελεστών τους, καθώς και στις εξισώσεις που περιγράφουν τα μοντέλα διάχυσης (εξωτερική μεταφορά μάζας, ενδοσωματιδιακή διάχυση, Reichenberg, ομοιογενής διάχυση για $t \rightarrow \infty$ και Vermeulen) (Ενότητα 4.3) για τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης των μετάλλων στη στερεά φάση και των υπόλοιπων σταθερών των μοντέλων αυτών.

3.4.8 Ισόθερμες προσρόφησης

Οι ισόθερμες προσρόφησης εξετάζονται μέσω πειραμάτων ισορροπίας για την προσρόφηση των μετάλλων σε (1) ορυκτά που βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα, (2) ορυκτά που βρίσκονται σε πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, (3) ορυκτά που προστίθενται στην εκροή που προκύπτει κατόπιν διήθησης υγρών αποβλήτων διαμέσου μεμβρανών μεγέθους 0.45 μm (διεργασία δύο σταδίων) (4) ορυκτά παρουσία υλύος (η οποία αποτελεί ταυτόχρονα την υγρή φάση για τα ορυκτά και το μέσο προσρόφησης για τα μέταλλα), (5) ορυκτά που προστίθενται στην εκροή που προκύπτει κατόπιν διήθησης του ανάμικτου υγρού διαμέσου μεμβρανών με μέγεθος πόρων 0.45 μm (διεργασία δύο σταδίων), (5) ορυκτά που προστίθενται στα υγρά απόβλητα της μεταλλουργικής βιομηχανίας (M7), (6) ενεργό υλύ απουσία ορυκτών. Οι ισόθερμες εξετάζονται για την προσρόφηση των μετάλλων τόσο από μονοσυστατικά όσο και από πολυσυστατικά μίγματα. Τα συστήματα που εξετάζονται κατά τη διενέργεια των πειραμάτων ισορροπίας δίνονται στον Πίνακα 3.10.

Η διαδικασία που ακολουθείται για τη διεξαγωγή των ισόθερμων ισορροπίας στα πειράματα που εφαρμόζονται ορυκτά (βερμικουλίτης, μπεντονίτης και ζεόλιθος) είναι η ακόλουθη: Σταθερή συγκέντρωση ορυκτού (10 g l^{-1}) προστίθεται σε υάλινες φιάλες των 1000 ml και αναμειγνύεται με 500 ml διαλύματος (υγρή φάση) που περιέχει ένα ή περισσότερα από τα υπό εξέταση μέταλλα στο εύρος συγκεντρώσεων που δίνεται στον Πίνακα 3.10. Στη συνέχεια πραγματοποιείται κατάλληλη ρύθμιση του pH του διαλύματος στην επιθυμητή τιμή (5.5 ή 6 ανάλογα με το μέταλλο που εξετάζεται) με προσθήκη αμελητέου όγκου 1 M NaOH και 1 M HNO_3 . Οι φιάλες διατηρούνται στη επιθυμητή θερμοκρασία ισορρόπησης ($25 \pm 2^\circ C$) σε αυτορυθμιζόμενα υδατόλουτρα, χωρίς ανάδευση. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνεται 0.5 έως 1 ml δείγματος από την υγρή φάση και διηθείται διαμέσου μεμβρανών MF με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μετάλλου που παραμένει σε αυτή. Η κατάσταση ισορροπίας επιβεβαιώνεται όταν η συγκέντρωση του μετάλλου που ανιχνεύεται στην υγρή φάση παραμένει σταθερή για τουλάχιστον τέσσερα δείγματα. Η συνολική ποσότητα των δειγμάτων που λαμβάνονται δεν ξεπερνά το 2.5% του συνολικού όγκου του μίγματος. Ο όγκος αυτός θεωρείται αμελητέος, καθώς δεν επηρεάζει το σύστημα ισορρόπησης. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά τρεις επαναλήψεις. Η συγκέντρωση (q_e σε mg g^{-1}) του μετάλλου που προσροφάται στα ορυκτά (στερεά φάση προσρόφησης) που περιέχονται στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης στην ισορροπία υπολογίζεται βάσει της Εξίσωσης (3.6) από το πηλίκο της διαφοράς μεταξύ της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου στην υγρή φάση (και είναι διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης στα ορυκτά) και της τελικής συγκέντρωσης αυτού που απομένει στην υγρή φάση στο χρόνο ισορροπίας, προς τη συγκέντρωση του ορυκτού (g l^{-1}).

Από τα δεδομένα του Πίνακα 3.10 παρατηρείται ότι στα μονοσυστατικά διαλύματα οι αρχικές συγκεντρώσεις που εξετάζονται στα πειράματα για την εξαγωγή των ισόθερμων του Ni, του Zn, και του Cr

είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες που εξετάζονται για την εξαγωγή των ισόθερμων του Cu και του Pb. Η εφαρμογή μεγαλύτερων αρχικών συγκεντρώσεων στην περίπτωση του Cu και του Pb γίνεται καθότι σημαντική συγκέντρωση των μετάλλων αυτών καταβυθίζεται στη δεδομένη τιμή του pH που διενεργούνται τα πειράματα ισορροπίας. Επομένως, οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις των δύο μετάλλων στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης για τη διεργασία της προσρόφησης είναι σημαντικά μικρότερη από την αρχικά προστιθέμενη στην υγρή φάση συγκέντρωση. Επιπλέον, τα μέσα προσρόφησης παρουσιάζουν μεγάλη εκλεκτικότητα για τα συγκεκριμένα μέταλλα με αποτέλεσμα να τα απομακρύνουν σχεδόν πλήρως όταν οι αρχικές συγκεντρώσεις τους είναι μικρές. Η εξέταση μικρότερου εύρους αρχικών συγκεντρώσεων θα οδηγούσε σε εσφαλμένα συμπεράσματα για το είδος της ισόθερμης που ακολουθεί η προσρόφηση του Pb και του Cu. Στα πολυσυστατικά διαλύματα μετάλλων παρατηρείται μικρότερη καταβύθιση του Cu και του Pb σε σύγκριση με την καταβύθιση που λαμβάνει χώρα όταν το κάθε μέταλλο βρίσκεται σε μονοσυστατικό διάλυμα στο δεδομένο pH και για το λόγο αυτό εξετάζονται μικρότερες αρχικές συγκεντρώσεις στα πειράματα ισορροπίας.

Η παραπάνω διαδικασία ακολουθείται και για την εξαγωγή των ισόθερμων ισορροπίας στα συστήματα που εφαρμόζουν ενεργό ιλύ χωρίς την προσθήκη ορυκτού. Στα πειράματα αυτά ένα ή περισσότερα μέταλλα σε εύρος συγκεντρώσεων που δίνεται στον Πίνακα 3.10 προστίθενται σε υάλινη φιάλη των 1000 ml που περιέχει 500 ml ιλύος σταθερής αρχικής συγκέντρωσης στερεών (MLSS). Το pH του μίγματος ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή (5.5 ή 6) και η φιάλη διατηρείται σε υδατόλουτρο στη επιθυμητή θερμοκρασία ισορρόπησης ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) έως ότου να επέλθει η κατάσταση ισορροπίας. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνεται 0.5 έως 1 ml δείγματος από το ανάμικτο υγρό και διηθείται διαμέσου MF μεμβρανών με σκοπό τον προσδιορισμό της εναπομένουσας σε αυτό συγκέντρωσης μετάλλου. Η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στην ιλύ στην ισορροπία (q_e σε mg g^{-1}) υπολογίζεται βάσει της Εξίσωσης 3.6, από το πηλίκιο της διαφοράς μεταξύ της συγκέντρωσης του μετάλλου στην υγρή φάση που είναι αρχικά διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης και της τελικής συγκέντρωσης του μετάλλου που απομένει στην υγρή φάση στο χρόνο ισορροπίας, προς τη συγκέντρωση ($g l^{-1}$) στερεών της ιλύος. Σε κάθε περίπτωση για την εξαγωγή των ισόθερμων προσρόφησης η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στην ιλύ απουσία ορυκτών, καθώς και αυτή που προσροφάται στα ορυκτά που περιέχονται σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης προσρόφησης υπολογίζεται έχοντας αφαιρέσει (από την αρχικά προστιθέμενη συγκέντρωση μετάλλου) τη συγκέντρωση του μετάλλου που πιθανά καταβυθίζεται στη δεδομένη τιμή pH (5.5 ή 6) που διενεργούνται τα πειράματα ισορροπίας. Επισημαίνεται ότι στα πειράματα εξέτασης της ισορροπίας της προσρόφησης του μετάλλου στα ορυκτά παρουσία ιλύος, το ορυκτό προστίθεται στην υγρή φάση μετά την ολοκλήρωση της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων στην ιλύ. Συνεπώς, η συγκέντρωση του μετάλλου που δεν προσροφάται στην ιλύ αποτελεί τη διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στο ορυκτό.

Στα συστήματα προσθήκης των ορυκτών στο διήθημα των υγρών αποβλήτων, η διαδικασία που ακολουθείται για την εξαγωγή των ισόθερμων ισορροπίας περιλαμβάνει δύο στάδια και είναι η ακόλουθη (διεργασία δύο σταδίων): Στο πρώτο στάδιο, ένα (μονοστοιχειακό) ή περισσότερα μέταλλα (πολυστοιχειακό) προστίθενται σε 500 ml υγρών απόβλητων στο εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων που δίνονται στον Πίνακα 3.10. Το pH των μιγμάτων ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή και ακολουθεί ανάδευση για 30 min στα 800 rpm. Τα εμπλουτισμένα με μέταλλο υγρά απόβλητα διηθούνται διαμέσου μεμβρανών MF. Μετά από κάθε διήθηση, συλλέγεται το σύνολο του διηθήματος και ανιχνεύεται η περιεκτικότητά του σε μέταλλο (πρώτο στάδιο). Κατά το δεύτερο στάδιο, σταθερή συγκέντρωση ορυκτού ($10 g l^{-1}$) προστίθεται στις φιάλες που περιέχουν τα 450 ml διηθήματος, πραγματοποιείται κατάλληλη ρύθμιση του pH (στην ίδια τιμή με αυτή του πρώτου σταδίου). Το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων των μετάλλων που είναι διαθέσιμες για προσρόφηση στα ορυκτά καθορίζεται από την απόδοση του πρώτου σταδίου. Οι φιάλες διατηρούνται στη επιθυμητή θερμοκρασία ισορρόπησης ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) σε αυτορυθμιζόμενα υδατόλουτρα, χωρίς ανάδευση. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνεται 0.5 έως 1 ml δείγματος από την υγρή φάση του συστήματος προσρόφησης και διηθείται διαμέσου MF μεμβρανών με σκοπό τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του μετάλλου που παραμένει σε αυτή και την επιβεβαίωση της κατάστασης ισορροπίας.

Η μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης των μετάλλων σε ορυκτά που περιέχονται στο διήθημα της ιλύος πραγματοποιείται βάσει της ακόλουθης διαδικασίας (διεργασία δύο σταδίων): Συγκεκριμένα, ένα ή

περισσότερα μέταλλα στο εύρος συγκεντρώσεων που δίνεται στον Πίνακα 3.10 προστίθενται σε υάλινη φιάλη των 1000 ml που περιέχει 500 ml υλός σταθερής συγκέντρωσης στερεών. Το pH του μίγματος ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή (5.5 ή 6) και η φιάλη διατηρείται σε υδατόλουτρο στη επιθυμητή θερμοκρασία ισορρόπησης ($25\pm 2^\circ\text{C}$) έως ότου να επέλθει ισορροπία. Ο χρόνος που απαιτείται για την αποκατάσταση ισορροπίας είναι γνωστός από το πείραμα εφαρμογής ενεργού για την προσρόφηση των μετάλλων απουσία ορυκτού. Μόλις ολοκληρωθεί το πρώτο στάδιο, το ανάμικτο υγρό (συνολικός όγκος) διηθείται διαμέσου μεμβρανών MF ($0.45\ \mu\text{m}$), ώστε να ληφθεί το σύνολο του διηθήματος και να ανιχνευτεί η περιεκτικότητά του σε μέταλλο. Κατά το δεύτερο στάδιο σταθερή συγκέντρωση ορυκτού ($10\ \text{g l}^{-1}$) προστίθεται στις φιάλες που περιέχουν τα 450 ml διηθήματος, πραγματοποιείται κατάλληλη ρύθμιση του pH (στην ίδια τιμή με αυτή του πρώτου σταδίου). Το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων των μετάλλων που είναι διαθέσιμες για προσρόφηση στα ορυκτά καθορίζεται από την απόδοση του πρώτου σταδίου. Οι φιάλες διατηρούνται στη επιθυμητή θερμοκρασία ισορρόπησης ($25\pm 2^\circ\text{C}$) σε αυτορυθμιζόμενα υδατόλουτρα, χωρίς ανάδευση. Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνεται 0.5 έως 1 ml δείγματος από την υγρή φάση του συστήματος προσρόφησης και διηθείται διαμέσου μεμβρανών MF με σκοπό τον προσδιορισμό της εναπομένουσας συγκέντρωσης του μετάλλου και την επιβεβαίωση της κατάστασης ισορροπίας.

Τα πειραματικά δεδομένα που λαμβάνονται από τα πειράματα ισορροπίας εφαρμόζονται στις εξισώσεις των μοντέλων που περιγράφουν το είδος των ισόθερων ισορροπίας και δίνονται στην Ενότητα 4.1. Στον Πίνακα 3.10 φαίνεται η αρχική συγκέντρωση (C_0) κάθε μετάλλου που προστίθεται στο σύστημα στα συγκεκριμένα πειράματα, καθώς και η συγκέντρωση αυτού που παραμένει διαθέσιμη (C_{60}) στο δεδομένο pH για τη διεργασία της προσρόφησης στο στερεό. Η τελευταία προκύπτει, έχοντας αφαιρέσει την επίδραση της κατακρήμνισης/συμπλοκοποίησης.

Πίνακας 3.10: Συγκέντρωση μετάλλου που προστίθεται αρχικά στο σύστημα και διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση για προσρόφηση σε δεδομένο pH στα πειράματα κινητικής και ισορροπίας

Προσοροφητής/Υγρή φάση	Μέταλλο/Διάλυμα ^α	Κινητική		Ισορροπία	
		C_0 (mg l^{-1})	C_{60} (mg l^{-1})	Εύρος C_0 (mg l^{-1})	Εύρος C_{60} (mg l^{-1})
Ορυκτό/Υδατικό διάλυμα (pH=6)	Ni / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	309.1	10-500	9.1-488.2
Ορυκτό/Υδατικό διάλυμα (pH=6)	Zn / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	306.0	10-500	8.9-479.4
Ορυκτό/Υδατικό διάλυμα (pH=6)	Cu / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	229.0	10-500	8.3-363.5
Ορυκτό/Υδατικό διάλυμα (pH=6)	Pb / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	178.9	10-500 (1000)	8.2-258.5 (530.8)
Ορυκτό/Υδατικό διάλυμα (pH=6)	Ni / ΜΣ	320 / 200	308.3 / 190.1	10-500	9.0-484.2
Ορυκτό/Υδατικό διάλυμα (pH=6)	Zn / ΜΣ	320 / 200	304.7 / 183.3	10-500	9.3-480.8
Ορυκτό/Υδατικό διάλυμα (pH=6)	Cu / ΜΣ	320	135.1	10-500	4.3-283.3
Ορυκτό/Υδατικό διάλυμα (pH=5.5)	Cu / ΜΣ	320	267.2	10-500	6.9-435.2
Ορυκτό/Υδατικό διάλυμα (pH=6)	Pb / ΜΣ	320	76.9	10-3200	0.81-2110.9
Ορυκτό/Υδατικό διάλυμα (pH=5.5)	Cr / ΜΣ	320	271.9	10-500	6.6-427.1
Ενεργός υλός/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Ni / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	309.1	10-500	9.1-488.2
Ενεργός υλός/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Zn / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	306.0	10-500	8.9-479.4
Ενεργός υλός/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Cu / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	229.0	10-500	8.3-363.5
Ενεργός υλός/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Pb / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	178.9	10-500 (700)	8.2-258.5 (430.9)
Ενεργός υλός/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Ni / ΜΣ	320	308.3	10-500	9.0-484.2
Ενεργός υλός/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Zn / ΜΣ	320	304.7	10-500	9.3-480.8
Ενεργός υλός/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Cu / ΜΣ	320	135.1	10-500	4.3-283.3
Ενεργός υλός/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Cu / ΜΣ	320	267.2	10-500	6.9-435.2
Ενεργός υλός/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Pb / ΜΣ	320	76.9	10-3200	0.81-2110.9
Ενεργός υλός/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Cr / ΜΣ	320	271.9	10-500	6.6-427.1
Ορυκτό/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Ni / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	259.1	10-500	5.4-412.4
Ορυκτό/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Zn / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	253.3	10-500	4.9-395.2
Ορυκτό/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Cu / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	77.4	10-500	0.5-121
Ορυκτό/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Pb / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	36.3	10-500 (700)	0.6-50.5 (91.9)
Ορυκτό/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Ni / ΜΣ	320	222.4	10-500	5.6-347.7
Ορυκτό/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Zn / ΜΣ	320	145.1	10-500	0.5-254.9
Ορυκτό/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Cu / ΜΣ	320	7.86	10-900	0.5-150.1
Ορυκτό/Ανάμικτο υγρό (pH=5.5)	Cu / ΜΣ	320	66.1	10-500	1.0-115.1
Ορυκτό/Ανάμικτο υγρό (pH=6)	Pb / ΜΣ	-	-	500-3200	0.9-29.8

Ορυκτό/ Ανάμικτο υγρό (pH=5.5)	Cr / ΜΣ	320	153.46	10-500	2.9-253.5
Ορυκτό/ Υγρά απόβλητα (pH=6)	Ni / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	243.0	10-500	4.9-378.1
Ορυκτό/ Υγρά απόβλητα (pH=6)	Zn / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	220.9	10-500	3.8-321.1
Ορυκτό/ Υγρά απόβλητα (pH=6)	Cu / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	18.8	50-1200	0.5-94.6
Ορυκτό/ Υγρά απόβλητα (pH=6)	Pb / ΠΣ (Ni, Zn, Cu, Pb)	320	5.0	100-1800	0.2-191.9
Ορυκτό/ Υγρά απόβλητα (pH=6)	Ni / ΜΣ	320	216.2	10-500	3.8-399.4
Ορυκτό/ Υγρά απόβλητα (pH=6)	Zn / ΜΣ	320	154.3	10-500	3.0-241.1
Ορυκτό/ Υγρά απόβλητα (pH=6)	Cu / ΜΣ	320	27.1	10-700	0.13-105.1
Ορυκτό/ Υγρά απόβλητα (pH=5.5)	Cu / ΜΣ	320	88.7	10-500	2.3-162.3
Ορυκτό/ Υγρά απόβλητα (pH=6)	Pb / ΜΣ	320	5.7	100-4800	1.0-1110
Ορυκτό/Υδατικό διάλυμα (pH=6)	Ni / ΔΣ (Ni, Zn)	200	195.4	10-500	9.0 - 487.0
Ορυκτό/Υδατικό διάλυμα (pH=6)	Zn / ΔΣ (Ni, Zn)	200	183.8	10-500	9.1-482.3
Ορυκτό/Υγρά απόβλητα της Μ7	Ni / ΔΣ (Ni, Zn)	200	153.7	10-500	6.9 – 399.2
Ορυκτό/Υγρά απόβλητα της Μ7	Zn / (Ni, Zn)	200	120.0	10-500	6.2 - 314.0
Ορυκτό/Υγρά απόβλητα της Μ7	Ni / ΜΣ	200	143.0	10-500	6.8-378.2
Ορυκτό/Υγρά απόβλητα της Μ7	Zn / ΜΣ	200	106.6	10-500	5.1-309.0

^a ΠΣ: Πολυσυστατικό, ΔΣ: Δισυστατικό, ΜΣ: Μονοσυστατικό

Υποσημείωση: Η διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στα ορυκτά που περιέχονται στο διήθημα της ιλύος ή των υγρών αποβλήτων στη διεργασία δύο σταδίων είναι ίδια με αυτή που είναι διαθέσιμη στο σύστημα ενός σταδίου (απευθείας προσθήκη ορυκτών στην ιλύ ή στα υγρά απόβλητα). Συνεπώς, το εύρος αρχικών συγκεντρώσεων που περιέχεται στο διήθημα υγρών αποβλήτων και το διήθημα ιλύος καθορίζεται από την απόδοση του πρώτου σταδίου της διεργασίας που περιλαμβάνει διήθηση διαμέσου μεμβρανών MF (0.45 μm)

3.4.9 Θερμοκρασία

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση των μετάλλων εξετάζεται για τις ακόλουθες περιπτώσεις:

(1) κατά τη συνδυασμένη διεργασία προσρόφησης – UF μεταβάλλοντας σταδιακά τη θερμοκρασία της ενεργού ιλύος από τους 10 στους 55°C. Η ενεργός ιλύς εισάγεται σε ηλεκτρικό ψυχόμενο υδατόλουτρο για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας της στους 10°C, και σε ηλεκτρικό θερμαινόμενο υδατόλουτρο για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας στους 25 και 55 °C (Σχήμα 3.6).



Σχήμα 3.6: Διάταξη υπερδιήθησης υπό ελεγχόμενη θερμοκρασία

Μετά την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας, η ιλύς εμπλουτίζεται με σταθερή αρχική συγκέντρωση μετάλλου (Ni, Cu ή Cr σε μονοσυστατικό διάλυμα) και προστίθεται σταθερή συγκέντρωση ορυκτού (ζεόλιθος, μπεντονίτης ή βερμικουλίτης). Το pH του μίγματος ρυθμίζεται κατάλληλα στην επιθυμητή τιμή (5.5 ή 6) και ακολουθεί ανάδευση του μίγματος για 2 ώρες στην επιθυμητή θερμοκρασία. Στη συνέχεια το μίγμα εισάγεται στον αντιδραστήρα UF, ο οποίος βρίσκεται τοποθετημένος στο ψυχομένο ή το θερμαινόμενο υδατόλουτρο για τη διατήρηση της επιθυμητής θερμοκρασίας του μίγματος καθόλη τη διάρκεια του πειράματος διήθησης. Το διήθημα συλλέγεται και πραγματοποιείται μέτρηση της συγκέντρωσης του μετάλλου που παραμένει σε αυτό για την κάθε θερμοκρασία του μίγματος στην οποία διεξάγονται τα πειράματα. Η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία της ιλύος (10 - 55°C) χωρίς την προθήκη ορυκτού σε αυτή (πειράμα αναφοράς). Η μέτρηση και ο συνεχής έλεγχος της θερμοκρασίας κατά τη διάρκεια του πειράματος γίνεται με χρήση διακριβωμένου ψηφιακού θερμόμετρου (SERIE P400, DK6233).

(2) σε αντιδραστήρες προσρόφησης διαλείποντος έργου με μεταβολή της θερμοκρασίας του υδατικού διαλύματος μετάλλου στο εύρος από 25-85°C. Το υδατικό διάλυμα που περιέχει συγκεκριμένη αρχική συγκέντρωση νικελίου εισάγεται σε ηλεκτρικό υδατόλουτρο για τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του στην επιθυμητή τιμή (25, 40, 50, 65 και 85°C). Στη συνέχεια, συγκεκριμένη συγκέντρωση ορυκτού προστίθεται στο διάλυμα του μετάλλου, γίνεται κατάλληλη ρύθμιση του pH και το μίγμα αναδεύεται για 2 ώρες στην επιθυμητή θερμοκρασία. Κατά τη διάρκεια του πειράματος πραγματοποιείται συνεχής παρακολούθηση της θερμοκρασίας με τη χρήση ψηφιακού θερμομέτρου SERIE P400. Ακολουθεί διήθηση του μίγματος διαμέσου μεμβρανών MF και προσδιορίζεται η περιεχόμενη συγκέντρωση του διηθήματος σε μέταλλο για την κάθε θερμοκρασία που εξετάζεται.

3.4.10 Συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών και κολλοειδών σωματιδίων

Η επίδραση των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) των υγρών αποβλήτων στην απομάκρυνση των μετάλλων (Ni, Zn, Cu, Pb) εξετάζεται μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση των TSS και διατηρώντας όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές. Ανεπεξέργαστα αστικά υγρά απόβλητα λαμβάνονται λαμβάνοντα από ΕΕΛ και αφήνονται να καθιζάνουν για αρκετές ώρες. Το υπερκείμενο υγρό αφαιρείται και το υγρό που παραμένει το οποίο χαρακτηρίζεται από υψηλότερη συγκέντρωση TSS υποβάλλεται σε διαδοχικές αραιώσεις ώστε να προκύψουν δείγματα υγρών αποβλήτων με διαφορετικές συγκεντρώσεις TSS. Το υπερκείμενο υγρό χρησιμοποιείται ως αραιωτικό μέσο, ώστε να μην αλλοιωθούν τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων. Τα δείγματα εμπλουτίζονται με μέταλλα (Ni, Zn, Cu και Pb), ώστε η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων σε αυτά να είναι 320 mg l⁻¹ σε μονοσυστατικό και πολυσυστατικό σύστημα υγρών αποβλήτων, γίνεται κατάλληλη ρύθμιση του pH, ακολουθεί ανάδευση για 30 min στα 800 rpm και διήθηση των δειγμάτων διαμέσου των UF μεμβρανών. Οι διαφορές που προκύπτουν στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων οφείλονται στην διαφορετική συγκέντρωση των TSS των υγρών αποβλήτων. Στα συγκεκριμένα πειράματα δεν πραγματοποιείται προσθήκη προσροφητικού υλικού. Το εύρος των TSS που προκύπτει από την παραπάνω διαδικασία είναι 140–810 mg l⁻¹.

Επίσης η επίδραση των TSS και των κολλοειδών σωματιδίων στην απομάκρυνση των μετάλλων διερευνάται με την εξέταση της απομάκρυνσης των μετάλλων με την εφαρμογή της διεργασίας UF σε υγρά απόβλητα με συγκέντρωση TSS = 520 mg l⁻¹ και στο διήθημα αυτών, που προκύπτει κατόπιν διήθησης από μεμβράνες UF (0.04 μm) που είναι απαλλαγμένο από στερεά και κολλοειδή σωματίδια. Τόσο τα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα, όσο και το διήθημα αυτών περιέχουν 320 mg l⁻¹ ενός μετάλλου (Ni, Zn, Cu, Pb) στο μονοσυστατικό διάλυμα και 320 mg l⁻¹ από κάθε μέταλλο στο πολυσυστατικό διάλυμα, ενώ το pH του ρυθμίζεται στην ίδια τιμή (6). Οι διαφορές στις απομακρύνσεις των μετάλλων στα δύο διηθήματα οφείλονται στην παρουσία των στερεών και των κολλοειδών σωματιδίων στα υγρά απόβλητα. Τέλος, η επίδραση των TSS διερευνάται χρησιμοποιώντας βιομηχανικά υγρά απόβλητα τα οποία χαρακτηρίζονται από πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε TSS. Τα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα της Χημικής Βιομηχανίας (XM1) περιέχουν TSS = 42467 mg l⁻¹. Τα υγρά απόβλητα της XM1 αφήνονται να καθιζάνουν για αρκετές ώρες (>24 h) και στη συνέχεια αφαιρείται το υπερκείμενο υγρό το οποίο χαρακτηρίζεται από αρκετά μικρότερη συγκέντρωση TSS (5124 mg l⁻¹). Τα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα καθώς και το υπερκείμενο υγρό αυτών εμπλουτίζονται με Ni, Zn, Cu, Pb, Cr³⁺ ώστε η αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου να είναι 50 mg l⁻¹ (πολυσυστατικό σύστημα), γίνεται ρύθμιση του pH (6.7 και 4) και τα δείγματα διηθούνται διαμέσου των μεμβρανών UF. Η εκροή συλλέγεται και μετρώνται οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Οι διαφορές στις απομακρύνσεις των μετάλλων οφείλονται στην προσρόφηση των μετάλλων στο σωματιδιακό φορτίο των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων που δεν έχουν υποστεί καθίζηση. Τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιούνται για pH ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων και υπερκείμενου υγρού αυτών ίσο με 6.7 (χωρίς ρύθμιση) και 4 (με κατάλληλη ρύθμιση). Το τελευταίο pH (4) επιλέγεται ώστε να περιοριστεί η καταβύθιση/συμπλοκοποίηση των μετάλλων (και ιδιαίτερα του Cu, Pb, Cr) και να προσδιοριστεί η συνεισφορά της προσρόφησης αυτών στα αιωρούμενα στερεά των υγρών αποβλήτων.

3.4.11 Επίδραση ανιόντων (υποκαταστατών) στην απομάκρυνση των μετάλλων

Σκοπό των πειραμάτων αποτελεί η διερεύνηση της επίδρασης επιλεγμένων ουσιών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα στην απομάκρυνση των μετάλλων απουσία και παρουσία ορυκτών. Στον Πίνακα 3.11

συνοψίζονται οι ουσίες που διερευνώνται για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοστοιχειακό ή πολυστοιχειακό διάλυμα, καθώς και οι αντίστοιχες πειραματικές συνθήκες. Οι παράμετροι που εξετάζονται περιλαμβάνουν το είδος και τη συγκέντρωση των ουσιών, το είδος του μετάλλου και την παρουσία του σε μονοστοιχειακό ή πολυστοιχειακό διάλυμα, το pH της υγρής φάσης και το είδος αυτής (υδατικά διαλύματα ή υγρά απόβλητα). Το πολυστοιχειακό διάλυμα περιέχει Ni, Zn, Cu, Pb σε συγκέντρωση 320 mg l⁻¹ από κάθε μέταλλο. Επιπλέον, σε ορισμένα συστήματα εξετάζεται η επίδραση της παρουσίας συγκεκριμένων ανιόντων στην προσρόφηση μετάλλων σε ορυκτά (μπεντονίτη, βερμικουλίτη, ζεόλιθο).

Πίνακας 3.11: Εξεταζόμενες παράμετροι κατά την επίδραση επιλεγμένων ανιόντων στην απομάκρυνση μετάλλων

Μέταλλο/Διάλυμα	Ουσία	Συγκέντρωση ουσίας (mg l ⁻¹)	Συγκέντρωση μετάλλου	Υγρή φάση	Ορυκτό	pH
Ni, Zn, Cu, Pb / Μονοστοιχειακό	CO ₃ ²⁻	50, 100, 200, 300, 500, 1000	320	Υδατικό διάλυμα	-	6
Ni, Zn, Cu, Pb / Πολυστοιχειακό ^α	CO ₃ ²⁻	50, 100, 200, 300, 500, 1000	320 (από κάθε μέταλλο)	Υδατικό διάλυμα	-	6
Pb, Zn, Cu/ Μονοστοιχειακό	SO ₄ ²⁻	50, 100, 200, 300, 400, 500	320	Υδατικό διάλυμα	-	6
Ni, Zn, Cu, Pb / Πολυστοιχειακό ^α	SO ₄ ²⁻	50, 100, 200, 300, 400, 500	320 (από κάθε μέταλλο)	Υδατικό διάλυμα	-	6
Ni, Zn, Cu, Pb / Μονοστοιχειακό	PO ₄ -P	3, 5, 7, 10, 15, 20, 30	320	Υδατικό διάλυμα	-	6
Ni, Zn, Cu, Pb / Πολυστοιχειακό ^α	PO ₄ -P	3, 5, 7, 10, 15, 20, 30	320 (από κάθε μέταλλο)	Υδατικό διάλυμα	-	6
Pb, Ni/ Μονοστοιχειακό	Cl ⁻	50, 100, 200, 500, 1000, 2000	320	Υδατικό διάλυμα	-	6
Ni, Zn, Cu, Pb / Πολυστοιχειακό ^α	Cl ⁻	50, 100, 200, 500, 1000, 2000	320 (από κάθε μέταλλο)	Υδατικό διάλυμα	-	6
Ni, Zn, Cu / Μονοστοιχειακό	SO ₄ ²⁻	35 ^β	320	Υγρά απόβλητα	-	3, 6, 9
Ni, Zn, Cu / Μονοστοιχειακό	SO ₄ ²⁻	300, 1000 ^γ	320	Υγρά απόβλητα	-	3, 6, 9
Ni / Μονοστοιχειακό	SO ₄ ²⁻	35, 300, 1000	320	Υγρά απόβλητα	10g/l βερμικουλίτη	3, 6, 9
Zn, Cu / Μονοστοιχειακό	SO ₄ ²⁻	35, 300, 1000	320	Υγρά απόβλητα	10g/l μπεντονίτη	3, 6, 9
Cu, Pb / Μονοστοιχειακό	PO ₄ -P	11.55 ^β	320	Υγρά απόβλητα	-	3, 6, 9
Cu, Pb / Μονοστοιχειακό	PO ₄ -P	20, 40 ^γ	320	Υγρά απόβλητα	-	3, 6, 9
Cu, Pb / Μονοστοιχειακό	PO ₄ -P	11.55, 20, 40	320	Υγρά απόβλητα	10g/l μπεντονίτη	3, 6, 9

^α διάλυμα Ni, Zn, Cu, Pb που περιέχει το κάθε μέταλλο σε συγκέντρωση 320 mg l⁻¹

^β αρχική συγκέντρωση SO₄²⁻ και PO₄-P στα υγρά απόβλητα, χωρίς να πραγματοποιηθεί εμπλουτισμός με ανιόντα

^γ συγκέντρωση SO₄²⁻ ή PO₄-P στα υγρά απόβλητα που προκύπτει μετά τον εμπλουτισμό τους με ανιόντα

Αρχικά παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα ανθρακικών (CO₃²⁻), ορθοφωσφορικών (PO₄-P), θειικών (SO₄²⁻), και χλωριόντων (Cl⁻) συγκέντρωσης 10000 mg l⁻¹. Για την παρασκευή τους πραγματοποιείται διάλυση των αντίστοιχων αλάτων (Na₂CO₃, Na₃PO₄, Na₂SO₄, NaCl) τους σε απιονισμένο νερό. Τα άλατα πριν τη χρήση τους ξηραίνονται για 2 h στους 103-105°C και τοποθετούνται σε αφυγραντή. Τα πρότυπα διαλύματα αραιώνονται κατάλληλα στις επιθυμητές συγκεντρώσεις για τη διενέργεια των πειραμάτων. Στη συνέχεια περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθείται για την εξέταση διαφορετικών παραμέτρων στην απομάκρυνση των μετάλλων παρουσία συγκεκριμένων ανιόντων.

- Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης των ανιόντων στην απομάκρυνση μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα: παρασκευάζονται υδατικά διαλύματα με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις CO₃²⁻ (50–1000 mg l⁻¹), SO₄²⁻ (50–500 mg l⁻¹), PO₄-P (3–30 mg l⁻¹) και Cl⁻ (50–2000 mg l⁻¹). Κάθε διάλυμα περιέχει ένα μόνο είδος ανιόντων. Το εύρος συγκεντρώσεων που εξετάζεται επιλέγεται με γνώμονα τις συγκεντρώσεις των συγκεκριμένων ιόντων που συναντώνται σε πραγματικά υγρά απόβλητα ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους. Τα διαλύματα που περιέχουν τα ανιόντα εμπλουτίζονται με ένα (μονοστοιχειακό) ή περισσότερα μέταλλα (πολυστοιχειακό), ώστε η συγκέντρωση κάθε μετάλλου σε αυτά να είναι 320 mg l⁻¹ και το pH των διαλυμάτων ρυθμίζεται στο 6. Παράλληλα, παρασκευάζεται διάλυμα μετάλλου σε pH = 6, χωρίς την προσθήκη ανιόντων, ώστε να προσδιοριστεί η επίδραση της κατακρήμνισης λόγω του σχηματισμού μεταλλικών υδροξειδίων στην απομάκρυνση των

μετάλλων. Ακολουθεί ομογενοποίηση των διαλυμάτων μέσω ανάδευσης, διήθηση των διαλυμάτων με μεμβράνες MF και μέτρηση της περιεχόμενης συγκέντρωσης των μετάλλων στο διήθημα. Με αυτόν τον τρόπο προσδιορίζεται η επίδραση της παρουσίας διαφορετικών ανιόντων στην απομάκρυνση των μετάλλων σε σταθερό pH.

- Επίδραση της συγκέντρωσης των ανιόντων ($\text{PO}_4\text{-P}$ και SO_4^{2-}) και του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα με και χωρίς την προσθήκη ορυκτού. Αρχικά, πραγματοποιείται ταυτοποίηση της σύστασης των πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων αστικής προέλευσης. Με τον τρόπο αυτό προσδιορίζεται η αρχική περιεκτικότητα των υγρών αποβλήτων σε $\text{PO}_4\text{-P}$, SO_4^{2-} και σε άλλες ουσίες. Η πειραματική διαδικασία περιλαμβάνει τρία στάδια κατά τα οποία εξετάζεται:

(i) η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα γνωστής σύστασης σε $\text{PO}_4\text{-P}$ και SO_4^{2-} σε μεταβαλλόμενο pH απουσία ορυκτών. Τα αποτελέσματα της ταυτοποίησης των υγρών αποβλήτων αποκαλύπτουν την περιεχόμενη συγκέντρωσή τους σε $\text{PO}_4\text{-P}$ και SO_4^{2-} . Τα υγρά απόβλητα εμπλουτίζονται με μέταλλο (μονοστοιχειακό), ώστε η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου σε αυτά να είναι ίση με 320 mg l^{-1} και το pH τους ρυθμίζεται στο 3, 6, 9 με χρήση HNO_3 και NaOH . Ακολουθεί ομογενοποίηση των δειγμάτων με μηχανική ανάδευση και διήθηση αυτών διαμέσου μεμβρανών MF. Τα διηθήματα συλλέγονται και μετράται η περιεχόμενη συγκέντρωσή τους σε μέταλλα. Το πείραμα αυτό επιτρέπει την εύρεση της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα με γνωστή περιεκτικότητα σε $\text{PO}_4\text{-P}$ και SO_4^{2-} . Ωστόσο, η πολύπλοκη σύσταση των υγρών αποβλήτων και η παρουσία σε αυτά πολλών οργανικών και ανόργανων ουσιών που μπορεί να δρουν ως υποκαταστάτες για τα μέταλλα δεν καθιστά δυνατή την απομόνωση της επίδρασης των $\text{PO}_4\text{-P}$ και SO_4^{2-} στην απομάκρυνση των μετάλλων. Εντούτοις, η σύγκριση των αποτελεσμάτων του συγκεκριμένου πειράματος με αυτά που προκύπτουν κατά τη διενέργεια των πειραμάτων σε υδατικά διαλύματα στο ίδιο pH και σε κοντινή αρχική συγκέντρωση σε $\text{PO}_4\text{-P}$, SO_4^{2-} μπορεί να δώσει μια ένδειξη της συνεισφοράς των συγκεκριμένων ανιόντων στην απομάκρυνση των μετάλλων από υγρά απόβλητα.

(ii) απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση $\text{PO}_4\text{-P}$ και SO_4^{2-} και μεταβαλλόμενο pH απουσία ορυκτών. Γνωρίζοντας την συγκέντρωση των SO_4^{2-} στα υγρά απόβλητα, τα τελευταία εμπλουτίζονται κατάλληλα με διάλυμαθειικών, ώστε η αρχική περιεκτικότητά τους σε SO_4^{2-} να είναι 300 και 1000 mg l^{-1} . Τα υγρά απόβλητα εμπλουτίζονται με Ni, Zn ή Cu (μονοστοιχειακό σύστημα), ώστε η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων σε αυτά να είναι ίση με 320 mg l^{-1} και το pH των δειγμάτων ρυθμίζεται στο 3, 6, 9. Τα διαλύματα ομογενοποιούνται, διηθούνται με μεμβράνες MF και τα διηθήματα αναλύονται για την προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων. Αντίστοιχη διαδικασία ακολουθείται στα πειράματα διερεύνησης της παρουσίας διαφορετικών συγκεντρώσεων $\text{PO}_4\text{-P}$ στην απομάκρυνση του Pb και του Cu από υγρά απόβλητα και μεταβαλλόμενο pH. Σε αυτήν τη περίπτωση, τα υγρά απόβλητα εμπλουτίζονται κατάλληλα με $\text{PO}_4\text{-P}$, προκειμένου να προκύψουν οι συγκεντρώσεις των 20 και 40 mg l^{-1} και ακολουθεί η περιγραφείσα διαδικασία. Τα αποτελέσματα του πρώτου και δεύτερου πειραματικού σταδίου συγκρίνονται και αποκαλύπτεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης συγκεκριμένων ανιόντων στην απομάκρυνση διαφορετικών βαρέων μετάλλων σε διαφορετικά pH υγρών αποβλήτων.

(iii) απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα παρουσία $\text{PO}_4\text{-P}$ και SO_4^{2-} σε διαφορετικά pH με την προσθήκη ορυκτών. Η πειραματική διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή που περιγράφεται στα στάδια (i) και (ii) με τη διαφορά ότι το σύστημα περιλαμβάνει την προσθήκη σταθερής συγκέντρωσης (10 g l^{-1}) ορυκτού. Στα υγρά απόβλητα που περιέχουν Pb, Cu ή Zn προστίθεται μπεντονίτης, ενώ στα υγρά απόβλητα που εμπλουτίζονται με Ni εφαρμόζεται βερμικουλίτης. Η ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή (3, 6 ή 9) πραγματοποιείται κάθε φορά μετά την προσθήκη των ορυκτών. Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα των τριών σταδίων εξάγεται η συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων παρουσία διαφορετικής συγκέντρωσης ανιόντων σε διαφορετικά pH υγρών αποβλήτων.

3.4.12 Μοριακό βάρος αποκοπής μεμβρανών

Η επίδραση του μεγέθους των πόρων των μεμβρανών στην απομάκρυνση των μετάλλων (Ni, Cu, Pb, Zn) εξετάζεται με τη εφαρμογή μεμβρανών με μοριακό βάρος αποκοπής τα 300 kDa, τα 200 kDa, 100 kDa, τα 10 kDa και το 1 kDa. Οι μεμβράνες που εφαρμόζονται είναι κατασκευασμένες από πολυαιθεροσουλφόνη και προμηθεύτηκαν από την εταιρεία Millipore. Η συσκευή διήθησης που χρησιμοποιείται για τα συγκεκριμένα πειράματα είναι η Amicon 8050 Stirred cell και φαίνεται στο Σχήμα 3.7. Η συσκευή διήθησης

λειτουργεί με πεπιεσμένο αέριο άζωτο πίεσεως έως 5 bar. Η μεμβράνη τοποθετείται στη βάση της συσκευής, ενώ το δείγμα εισάγεται στο εσωτερικό της συσκευής η οποία κλείνει με πώμα που διαθέτει βαλβίδα εκτόνωσης του αερίου. Κατά τη διάρκεια της διήθησης διοχετεύεται αέριο άζωτο πίεσης συνήθως 2-3 bar, ενώ παράλληλα η συσκευή τοποθετείται σε μαγνητικό αναδευτήρα, ώστε το δείγμα να βρίσκεται υπό συνεχή ανάδευση. Η πίεση του αερίου αζώτου και η μαγνητική ανάδευση διευκολύνουν τη διεργασία της διήθησης. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτεί ο χειρισμός των μεμβρανών. Οι μεμβράνες, πριν από κάθε χρήση, ξεπλένονται και τοποθετούνται σε δοχείο με απιονισμένο νερό για περίπου 30 λεπτά. Μετά τη χρήση τους τοποθετούνται σε διάλυμα καθαρισμού για τουλάχιστον 30 λεπτά. Το διάλυμα καθαρισμού περιέχει 0.1N NaOH και 100 mg l⁻¹ NaOCl. Μετά το χημικό καθαρισμό ακολουθεί ξέπλυμα των μεμβρανών με απιονισμένο νερό. Οι μεμβράνες μετά τη χρήση τους τοποθετούνται σε διάλυμα αιθανόλης 10% και αποθηκεύονται στο ψυγείο στους 4°C ώστε να χρησιμοποιηθούν ξανά. Κάθε μεμβράνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περίπου 30 διηθήσεις.

Αρχικά πραγματοποιείται προσθήκη ενός από τα υπό εξέταση μέταλλα (Ni, Zn, Cu, Pb) σε υδατικό διάλυμα και σε υγρά απόβλητα σε εύρος συγκεντρώσεων από 10–400 mg l⁻¹ και το pH του δείγματος ρυθμίζεται στην επιθυμητή τιμή (6 για το Ni, τον Zn, το Pb και 5.5 για το Cu και το Cr). Η θερμοκρασία του διαλύματος διατηρείται σταθερή στους 25°C. Στη συνέχεια το δείγμα εισάγεται στη συσκευή διήθησης όπου εφαρμόζεται κάθε φορά μεμβράνη με διαφορετικό σημείο αποκοπής και πραγματοποιείται διήθηση αυτού. Τα εξεταζόμενα μοριακά βάρη αποκοπής είναι 300, 100, 10 και 1 kDa.



Σχήμα 3.7: Συσκευή κλασματοποίησης Amicon 8050 Stirred cell

3.4.13 Εξεταζόμενες παράμετροι για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων λόγω διεργασιών προσρόφησης - διήθησης

Στον Πίνακα 3.12 (α–στ) συνοψίζονται οι παράμετροι που διερευνώνται για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από μονοστοιχειακά και πολυστοιχειακά διαλύματα με την εφαρμογή των διεργασιών MF/UF, προσρόφησης–MF/UF. Επιπλέον, δίνονται οι πειραματικές συνθήκες του συστήματος ανά εξεταζόμενη παράμετρο.

Πίνακας 3.12(α): Παράμετροι που διερευνώνται για την απομάκρυνση του Ni από μονοσυστατικά διαλύματα

Εξεταζόμενη παράμετρος	Υγρή φάση ^α	C ₀ μετάλλου (mg l ⁻¹)	MWCO & μέγεθος πόρων (kDa, μm)	Είδος προσροφητή ^β	Συγκέντρωση ορυκτού (g l ⁻¹)	Μέγεθος σωματιδίων ορυκτού (mm)	MLSS (g l ⁻¹)	TSS (mg l ⁻¹)	Ρυθμός ανάδευσης (rpm)	Χρόνος επαφής (min)	pH	T(°C)
MWCO μεμβράνης, C ₀ μετάλλου	Υδ. δ/μα Υ.Α.	10 – 400 10 – 400	1 - 300 kDa	- -	- -	- -	- -	- 228	500 500	- -	6	25
C ₀ μετάλλου	Υδ. δ/μα Υ.Α. Α.Υ.	10 – 500 10 – 500 10 – 500	0.04 μm	- - Ιλύς	- - -	- - -	- - 4.7	- 228 -	- - 800	- 30 120	6	25
C ₀ μετάλλου	Υδ. δ/μα Υ.Α. Α.Υ.	10 – 500 10 – 500 10 – 500	0.04 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ.	10 10 10	< 0.18 - -	- - 4.7	- 228 -	800 800 800	120 120 120	6	25
Είδος προσροφητή ^γ	Υδ. δ/μα Υ.Α. Α.Υ. Α.Υ.	10 – 500 10 – 500 10 – 500 10 – 500	0.04 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Ιλύς	10 10 10 -	< 0.18 < 0.18 < 0.18 -	- - 4.7 4.7	- 228 - -	800 / - 800 / - 800 / - 800 / -	t _{eq} ^δ t _{eq} t _{eq} t _{eq}	6	25
Είδος & συγκέντρωση ορυκτού	Υδ. δ/μα Υ.Α. Α.Υ.	320 320 320	0.04 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ.	5, 7.5, 10, 15 5, 7.5, 10, 15 5, 7.5, 10, 15	< 0.18 < 0.18 < 0.18	- - 3.6 – 5.7	- 228 -	800 800 800	120 120 120	6	25
MLSS	Α.Υ.	320	0.04 μm	Ιλύς	-	-	3.0-10.9	-	800	120	6	25
TSS	Υ.Α.	320	0.04 μm	-	-	-	-	140 – 810	800	30	6	25
pH	Υδ. δ/μα Υ.Α. Α.Υ.	320 320 320	0.45 μm	- - Ιλύς	- - -	- - -	- - 4.75	- 228 -	- 800 800	- 30 120	3 - 9	25
pH	Υδ. δ/μα Υ.Α. Α.Υ.	320 320 320	0.45 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ.	10 10 10	< 0.18 < 0.18 < 0.18	- - 4.75	- 228 -	800 800 800	120 120 120	3 - 9	25
Θερμοκρασία	Υδ. δ/μα Α.Υ. Α.Υ.	320	0.45 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Ιλύς Βερμ., μπετ., ζεολ.	10 - 10	< 0.18 - < 0.18	- 5.7 5.7	- - -	800 800 800	120 120 120	6	25 – 85 10 – 55 10 – 55
Παρουσία ανιόντων ^ε (CO ₃ ⁻² , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ -P, Cl ⁻)	Υδ. δ/μα Υ.Α.	320 320	0.45 μm	- - / Βερμ.	- - / 10	- < 0.18	- -	- 114	- 800	- 30	6, 2-9 3, 6, 9	25
Διεργασία δύο σταδίων (είδος υγρής φάσης) ^{στ}	Υ.Α./ Δ.Υ.Α Α.Υ./ Δ.Α.Υ.	10 – 500/ ^ζ 10 – 500/ ^ζ	0.04 μm	-/Βερμ., μπετ., ζεολ. -/Βερμ., μπετ., ζεολ.	- / 10	- / < 0.18	- 4.7/ -	228 / - -	800 800	30 / 120 30 / 120	6 / 6	25 / 25
Κινητική	Υδ. δ/μα Υ.Α. Α.Υ. Α.Υ.	320 320 320 320	0.45 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Ιλύς	10 10 10 -	< 0.18 < 0.18 < 0.18 -	- - 4.7 4.7	- 228 - -	800 800 800 800	260 260 260 260	6	25
Ισόθερμες ^η (είδος υγρής φάσης,	Υδ. δ/μα Υ.Α.	10 – 500 10 – 500	0.45 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ.	10 10	< 0.18 < 0.18	- -	- 228	- -	t _{eq} ^δ t _{eq}	6	25

είδος προσροφητή)	A.Y.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	4.7	-	-	t _{eq}		
	A.Y.	10 – 500		Ιλύς	-	-	4.70	-	-	t _{eq}		
	Δ.Υ.Α.	θ		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	228	-	t _{eq}		
	Δ.Α.Υ.	θ		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	4.70	-	-	t _{eq}		

Πίνακας 3.12(β): Παράμετροι που εξετάζονται για την απομάκρυνση του Zn από μονοσυστατικά διαλύματα

Εξεταζόμενη παράμετρος	Υγρή φάση ^α	C ₀ μετάλλου (mg l ⁻¹)	MWCO & μέγεθος πόρων (kDa, μm)	Είδος προσροφητή ^β	Συγκέντρωση ορυκτού (g l ⁻¹)	Μέγεθος σωματιδίων ορυκτού (mm)	MLSS (g l ⁻¹)	TSS (mg l ⁻¹)	Ρυθμός ανάδευσης (rpm)	Χρόνος επαφής (min)	pH	T(°C)
MWCO μεμβράνης, C ₀ μετάλλου	Υδ. δ/μα	10 – 400	1 - 300 kDa	-	-	-	-	-	500	-	6	25
	Υ.Α.	10 – 400		-	-	-	-	341	500	-		
C ₀ μετάλλου	Υδ. δ/μα	10 – 500	0.04 μm	-	-	-	-	-	-	-	6	25
	Υ.Α.	10 – 500		-	-	-	-	341	-	30		
	A.Y.	10 – 500		Ιλύς	-	-	5.84	-	800	120		
C ₀ μετάλλου	Υδ. δ/μα	10 – 500	0.04 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	-	800	120	6	25
	Υ.Α.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.			-	341	800	120		
	A.Y.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.			5.84	-	800	120		
Είδος προσροφητή ^γ	Υδ. δ/μα	10 – 500	0.04 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	-	800 / -	t _{eq} ^δ	6	25
	Υ.Α.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	341	800 / -	t _{eq}		
	A.Y.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	5.84	-	800 / -	t _{eq}		
	A.Y.	10 – 500		Ιλύς	-	-	5.84	-	800 / -	t _{eq}		
	A.Y.	320		Ζεολ. & μπετ.	10 (5 & 5)	< 0.18	4.80	-	800	120 / 260		
	A.Y.	320		Ζεολ. & βερμ.	10 (5 & 5)	< 0.18	4.80	-	800	120 / 260		
	A.Y.	320		Βερμ. & μπετ.	10 (5 & 5)	< 0.18	4.80	-	800	120 / 260		
	Υδ. δ/μα	320		Ζεολ. & μπετ.	10 (5 & 5)	< 0.18	-	-	800	260		
	Υδ. δ/μα	320		Ζεολ. & βερμ.	10 (5 & 5)	< 0.18	-	-	800	260		
Υδ. δ/μα	320	Βερμ. & μπετ.	10 (5 & 5)	< 0.18	-	-	800	260				
Είδος & συγκέντρωση ορυκτού	Υδ. δ/μα	320	0.04 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	5, 7.5, 10, 15	< 0.18	-	-	800	120	6	25
	Υ.Α.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	5, 7.5, 10, 15	< 0.18	-	341	800	120		
	A.Y.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	5, 7.5, 10, 15	< 0.18	4.8 – 8.3	-	800	120		
Μέγεθος σωματιδίων ορυκτού	A.Y.	320	0.04 μm	Βερμ.	5	< 0.18, 0.18–0.50, 0.50–1.4, 1.4–2.0	3.7	-	800	120	6	25
MLSS	A.Y.	320	0.04 μm	Ιλύς	-	-	4.55 -10.92	-	800	120	6	25
	A.Y.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	3.79-11.33	-	800	120		
TSS	Υ.Α.	320	0.04 μm	-	-	-	-	140 – 810	800	30	6	25
pH	Υδ. δ/μα	320	0.45 μm	-	-	-	-	-	-	-	3 - 9	25
	Υ.Α.	320		-	-	-	-	341	800	30		
	A.Y.	320		Ιλύς	-	-	4.55	-	800	120		
pH	Υδ. δ/μα	320	0.45 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	180	-	-	800	120	3 - 9	25
	Υ.Α.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	180	-	341	800	120		
	A.Y.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	180	4.55	-	800	120		

Παρουσία ανιόντων ^ε (CO ₃ ⁻² , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ -P, Cl ⁻)	Υδ. δ/μα Υ.Α.	320 320	0.45 μm	- -/ Μπετ.	- -/ 10	- 180	- -	- 114	- 800	- 30	6, 2-9 3, 6, 9	25
Διεργασία δύο σταδίων (είδος υγρής φάσης) ^{στ}	Υ.Α./ Δ.Υ.Α Α.Υ./ Δ.Α.Υ.	10 – 500/ ^ζ 10 – 500/ ^ζ	0.04 μm	-/Βερμ., μπετ., ζεολ. -/Βερμ., μπετ., ζεολ.	- / 10	- / < 0.18	- 5.84 / -	341 / - -	800 800	30 / 120 30 / 120	6 / 6	25 / 25
Κινητική	Υδ. δ/μα	320	0.45 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	180	-	-	800	260	6	25
	Υ.Α.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	180	-	341	800	260		
	Α.Υ.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	180	5.3	-	800	260		
	Α.Υ.	320		Ιλύς	-	-	5.3	-	800	260		
	Α.Υ.	320		Ζεολ. & μπετ.	10 (5 & 5)	180	5.3	-	800	260		
	Α.Υ.	320		Ζεολ. & βερμ.	10 (5 & 5)	180	5.3	-	800	260		
	Α.Υ.	320		Βερμ. & μπετ.	10 (5 & 5)	180	5.3	-	800	260		
	Υδ. δ/μα	320		Ζεολ. & μπετ.	10 (5 & 5)	180	-	-	800	260		
	Υδ. δ/μα	320		Ζεολ. & βερμ.	10 (5 & 5)	180	-	-	800	260		
Υδ. δ/μα	320	Βερμ. & μπετ.	10 (5 & 5)	180	-	-	800	260				
Ισόθερμες ^η (είδος υγρής φάσης, είδος προσροφητή)	Υδ. δ/μα	10 – 500	0.45 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	180	-	-	-	t _{eq} ^ο	6	25
	Υ.Α.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	180	-	341	-	t _{eq}		
	Α.Υ.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	180	5.84	-	-	t _{eq}		
	Α.Υ.	10 – 500		Ιλύς	-	-	5.84	-	-	t _{eq}		
	Δ.Υ.Α.	θ		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	180	-	341	-	t _{eq}		
	Δ.Α.Υ.	θ		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	180	5.84	-	-	t _{eq}		

Πίνακας 3.12(γ): Παράμετροι που εξετάζονται για την απομάκρυνση του Cu από μονοσυστατικά διαλύματα

Εξεταζόμενη παράμετρος	Υγρή φάση ^α	C ₀ μετάλλου (mg l ⁻¹)	MWCO & μέγεθος πόρων (kDa, μm)	Είδος προσροφητή ^β	Συγκέντρωση ορυκτού (g l ⁻¹)	Μέγεθος σωματιδίων ορυκτού (mm)	MLSS (g l ⁻¹)	TSS (mg l ⁻¹)	Ρυθμός ανάδευσης (rpm)	Χρόνος επαφής (min)	pH	T(°C)
MWCO μεμβράνης, C ₀ μετάλλου	Υδ. δ/μα Υ.Α.	10 – 400 10 – 400	1 - 300 kDa	- -	- -	- -	- -	- 242	500 500	- -	6	25
C ₀ μετάλλου	Υδ. δ/μα	10 – 900	0.04 μm	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Υ.Α.	10 – 500		-	-	-	-	242	-	30	6, 5.5	25
	Α.Υ.	10 – 500		Ιλύς ^ι	-	-	5.33, 5.52 ^ι	-	800	120	-	-
C ₀ μετάλλου	Υδ. δ/μα	10 – 500	0.04 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	-	< 0.18	-	-	800	120	-	-
	Υ.Α.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	242	800	120	5.5, 6	25
	Α.Υ.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	-	< 0.18	5.33, 5.52 ^ι	-	800	120	-	-
Είδος προσροφητή ^γ	Υδ. δ/μα	10 – 500	0.04 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	-	800 / -	t _{eq} ^ο	5.5, 6	25
	Υ.Α.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	242	800 / -	t _{eq}		
	Α.Υ.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	5.33, 5.52 ^ι	-	800 / -	t _{eq}		
	Α.Υ.	10 – 500		Ιλύς	-	-	5.33, 5.52 ^ι	-	800 / -	t _{eq}		
Είδος & συγκέντρωση ορυκτού	Υδ. δ/μα	320	0.04 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	5, 7.5, 10, 15	< 0.18	-	-	800	120	5.5, 6	25
	Υ.Α.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	5, 7.5, 10, 15	< 0.18	-	242	800	120		
	Α.Υ.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	5, 7.5, 10, 15, 20, 50	< 0.18	3.71 – 5.32,	-	800	120		

							5.52 ^κ					
MLSS	A.Y.	320	0.04 μm	Ιλύς	-	-	2.99 – 11.09	-	800	120	5.5, 6	25
TSS	Y.A.	320	0.04 μm	-	-	-	-	140 – 810	800	30	6	25
pH	Yδ. δ/μα	320	0.45 μm	-	-	-	-	-	-	-	3 - 9	25
	Y.A.	320		-	-	-	-	242	800	30		
	A.Y.	320		Ιλύς	-	-	5.52	-	800	120		
pH	Yδ. δ/μα	320	0.45 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	-	800	120	3 - 9	25
	Y.A.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	242	800	120		
	A.Y.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	5.52	-	800	120		
Θερμοκρασία	A.Y.	320	0.45 μm	Ιλύς	-	-	5.07	-	800	120	5.5	10 – 55
	A.Y.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	5.07	-	800	120		
Παρουσία ανιόντων ^ε (CO ₃ ⁻² , SO ₄ ⁻² , PO ₄ -P, Cl ⁻)	Yδ. δ/μα	320	0.45 μm	-	-	-	-	-	-	-	6, 2-9	25
Y.A.	320	- / Μπετ.		- / 10	< 0.18	-	114	800	30			
Διεργασία δύο σταδίων (είδος υγρής φάσης) ^{στ}	Y.A./ Δ.Y.A	10 – 500/ ^ζ	0.04 μm	-/Βερμ., μπετ., ζεολ.	- / 10	- / < 0.18	5.33 / -	242 / -	800	30 / 120	5.5 / 5.5	25 / 25
A.Y./Δ.A.Y.	10 – 900/ ^ζ	-/Βερμ., μπετ., ζεολ.		-								
Κινητική	Yδ. δ/μα	320	0.45 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	-	800	180	5.5, 6	25
	Y.A.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	242	800	180		
	A.Y.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	5.33, 5.52 ^ι	-	800	180		
	A.Y.	320		Ιλύς	-	-	5.33, 5.52 ^ι	-	800	180		
Ισόθερμες ^η (είδος υγρής φάσης, είδος προσροφητή)	Yδ. δ/μα	10 – 500	0.45 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	-	-	t _{eq} ^ο	5.5, 6	25
	Y.A.	10–500/10–700 ^λ		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	242	-	t _{eq}		
	A.Y.	10–500/10–900 ^λ		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	5.33, 5.52 ^ι	-	-	t _{eq}		
	A.Y.	10 – 500/10–900 ^λ		Ιλύς	-	-	5.33, 5.52	-	-	t _{eq}		
	Δ.Y.A.	θ		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	242	-	t _{eq}		
	Δ.A.Y.	θ		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	5.33, 5.52	-	-	t _{eq}		

Πίνακας 3.12(δ): Παράμετροι που εξετάζονται για την απομάκρυνση του Pb από μονοσυστατικά διαλύματα

Εξεταζόμενη παράμετρος	Υγρή φάση ^α	C ₀ μετάλλου (mg l ⁻¹)	MWCO & μέγεθος πόρων (kDa, μm)	Είδος προσροφητή ^β	Συγκέντρωση ορυκτού (g l ⁻¹)	Μέγεθος σωματιδίων ορυκτού (mm)	MLSS (g l ⁻¹)	TSS (mg l ⁻¹)	Ρυθμός ανάδευσης (rpm)	Χρόνος επαφής (min)	pH	T(°C)
MWCO μεμβράνης, C ₀ μετάλλου	Yδ. δ/μα Y.A.	10 – 400 10 – 400	1 - 300 kDa	- -	- -	- -	- -	- 259	500 500	- -	6	25
C ₀ μετάλλου	Yδ. δ/μα Y.A. A.Y.	10 – 4800 10 – 4800 10 – 3200	0.04 μm	- - Ιλύς	- - -	- - -	- - 5.32	- 259 -	- 800 800	- 30 120	6	25
C ₀ μετάλλου	Yδ. δ/μα Y.A. A.Y.	10 – 3200 10 – 4800 10 – 3200	0.04 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	- - 5.32	- 259 -	800 800 800	120 120 120	6	25
Είδος προσροφητή ^γ	Yδ. δ/μα Y.A. A.Y.	10 – 3200 10 – 4800 10 – 3200	0.04 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ.	10 10 10	< 0.18 < 0.18 < 0.18	- - 5.32	- 259 -	800 / - 800 / - 800 / -	t _{eq} ^ο t _{eq} t _{eq}	6	25

	A.Y.	10 – 3200		Ιλύς	-	-	5.32	-	800 / -	t _{eq}		
Είδος & συγκέντρωση ορυκτού	Υδ. δ/μα	320, 1000	0.04 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	5, 7.5, 10, 15	< 0.18	-	-	800	120	6	25
	Y.A.	320, 1000		Βερμ., μπετ., ζεολ.	5, 7.5, 10, 15	< 0.18	-	259	800	120		
	A.Y.	320, 1000		Βερμ., μπετ., ζεολ.	5, 7.5, 10, 1 5	< 0.18	4.52, 4.74 ^μ	-	800	120		
MLSS	A.Y.	320, 1000	0.04 µm	Ιλύς	-	-	3.02 – 11.32	-	800	120	6	25
TSS	Y.A.	320	0.04 µm	-	-	-	-	140 – 810	800	30	6	25
pH	Υδ. δ/μα	320, 1000	0.45 µm	-	-	-	-	-	-	-	3 - 9	25
	Y.A.	320, 1000		-	-	-	-	259	800	30		
	A.Y.	320, 1000		Ιλύς	-	-	4.48	-	800	120		
pH	Υδ. δ/μα	320, 1000	0.45 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	-	800	120	3 - 9	25
	Y.A.	320, 1000		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	259	800	120		
	A.Y.	320, 1000		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	4.48	-	800	120		
Παρουσία ανιόντων ^ε (CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ -P, Cl)	Υδ. δ/μα Y.A.	320 320	0.45 µm	- -/ Μπετ.	- -/ 10	- < 0.18	- -	- 114	- 800	- 30	6, 2-9 3, 6, 9	25
Διεργασία δύο σταδίων (είδος υγρής φάσης) ^{στ}	Y.A./ Δ.Y.A A.Y./ Δ.A.Y.	10 – 4800/ ^ζ 10 – 3200/ ^ζ	0.04 µm	-/Βερμ., μπετ., ζεολ. -/Βερμ., μπετ., ζεολ.	- / 10	- / < 0.18	- 5.32 / -	259 / - -	800 800	30 / 120 30 / 120	6 / 6	25 / 25
Κινητική	Υδ. δ/μα	320	0.45 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	-	800	180	6	25
	Y.A.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	259	800	180		
	A.Y.	320		Ιλύς	-	-	5.32	-	800	180		
Ισόθερμες ^η (είδος υγρής φάσης, είδος προσροφητή)	Υδ. δ/μα	10 – 3200	0.45 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	-	-	t _{eq} ^ο	6	25
	Y.A.	100 – 4800		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	259	-	t _{eq}		
	A.Y.	500 – 3200		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	5.32	-	-	t _{eq}		
	A.Y.	500 – 3200		Ιλύς	-	-	5.32	-	-	t _{eq}		
	Δ.Y.A.	θ		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	259	-	t _{eq}		
	Δ.A.Y.	θ		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	5.32	-	-	t _{eq}		

Πίνακας 3.12(ε): Παράμετροι που εξετάζονται για την απομάκρυνση του Cr³⁺ από μονοστατικά διαλύματα

Εξεταζόμενη παράμετρος	Υγρή φάση ^α	C ₀ μετάλλου (mg l ⁻¹)	MWCO & μέγεθος πόρων (kDa, µm)	Είδος προσροφητή ^β	Συγκέντρωση ορυκτού (g l ⁻¹)	Μέγεθος σωματιδίων ορυκτού (mm)	MLSS (g l ⁻¹)	Ρυθμός ανάδευσης (rpm)	Χρόνος επαφής (min)	pH	T(°C)
C ₀ μετάλλου	Υδ. δ/μα A.Y.	10 – 500 10 – 500	0.04 µm	- Ιλύς	- -	- -	- 4.67	- 800	- 120	5.5	25
C ₀ μετάλλου	Υδ. δ/μα A.Y.	10 – 500 10 – 500	0.04 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	- 4.67	800 800	120 120	5.5	25
Είδος προσροφητή ^γ	Υδ. δ/μα A.Y. A.Y.	10 – 500 10 – 500 10 – 500	0.04 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Ιλύς	10 10 -	< 0.18 < 0.18 -	- 4.67 4.67	800 / - 800 / - 800 / -	t _{eq} ^ο t _{eq} t _{eq}	5.5	25
Είδος & συγκέντρωση ορυκτού	Υδ. δ/μα A.Y.	320 320	0.04 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ.	2.5, 5, 10, 15 2.5, 5, 10, 1 5	< 0.18 < 0.18	- 3.25 – 6.5	800 800	120 120	5.5	25
MLSS	A.Y.	320	0.04 µm	Ιλύς	-	-	3.25 – 9.15	800	120	5.5	25
pH	Υδ. δ/μα	320	0.45 µm	-	-	-	-	-	-	3 - 9	25

	A.Y.	320		Ιλύς	-	-	6.04	800	120		
pH	Υδ. δ/μα	320	0.45 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	800	120	3 - 9	25
	A.Y.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	6.04	800	120		
Θερμοκρασία	A.Y.	320	0.45 µm	Ιλύς	10	< 0.18	3.12, 4.81, 5.48	800	120	5.5	10 – 55 10 - 55
	A.Y.			Βερμ., μπετ., ζεολ.	10		3.12, 4.81, 5.48	800	120		
Κινητική	Υδ. δ/μα	320	0.45 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	800	260	5.5	25
	A.Y.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	4.67	800	260		
	A.Y.	320		Ιλύς	-	-	4.67	800	260		
Ισόθερμες ¹ (είδος υγρής φάσης, είδος προσροφητή)	Υδ. δ/μα	10 – 500	0.45 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	-	t _{eq} ^δ	5.5	25
	A.Y.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	4.67	-	t _{eq}		
	A.Y.	10 – 500		Ιλύς	-	-	4.67	-	t _{eq}		

Πίνακας 3.12(στ): Παράμετροι που εξετάζονται για την απομάκρυνση του Ni, Zn, Cu, Pb από πολυσυστατικά διαλύματα (Ni, Zn, Cu, Pb)

Εξεταζόμενη παράμετρος	Υγρή φάση ^α	C ₀ μετάλλου (mg l ⁻¹) ^γ	MWCO & μέγεθος πόρων (kDa, µm)	Είδος προσροφητή ^β	Συγκέντρωση ορυκτού (g l ⁻¹)	Μέγεθος σωματιδίων ορυκτού (mm)	MLSS (g l ⁻¹)	TSS (mg l ⁻¹)	Ρυθμός ανάδευσης (rpm)	Χρόνος επαφής (min)	pH	T(°C)
C ₀ μετάλλου	Υδ. δ/μα	10 – 500	0.04 µm	-	-	-	-	-	-	-	6	25
	Υ.Α.	10 – 500		-	-	-	259	-	30			
	A.Y.	10 – 500		Ιλύς	-	5.22	-	800	120			
C ₀ μετάλλου	Υδ. δ/μα	10 – 500	0.04 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	-	-	-	800	120	6	25	
	Υ.Α.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	259	800			
	A.Y.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	-	5.22	-	800	120			
Είδος προσροφητή ^γ	Υδ. δ/μα	10 – 500	0.04 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	-	800 / -	t _{eq} ^δ	6	25
	Υ.Α.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	259	800 / -	t _{eq}		
	A.Y.	10 – 500		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	5.22	-	800 / -	t _{eq}		
	A.Y.	10 – 500		Ιλύς	-	5.22	-	800 / -	t _{eq}			
Είδος & συγκέντρωση ορυκτού	Υδ. δ/μα	320	0.04 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	5, 7.5, 10, 15	< 0.18	-	-	800	120	6	25
	Υ.Α.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	5, 7.5, 10, 15	< 0.18	-	259	800			
	A.Y.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	5, 7.5, 10, 1 5	< 0.18	4.81 – 5.33	-	800			
MLSS	A.Y.	320	0.04 µm	Ιλύς	-	-	3.48 – 11.08	-	800	120	6	25
TSS	Υ.Α.	320	0.04 µm	-	-	-	-	140 – 810	800	30	6	25
	Β.Υ.Α	50		-	-	-	5124, 42467	800	30	4, 6, 7		
pH	Υδ. δ/μα	320	0.45 µm	-	-	-	-	-	-	-	3 - 9	25
	Υ.Α.	320		-	-	-	259	800	30			
	A.Y.	320		Ιλύς	-	5.30	-	800	120			
pH	Υδ. δ/μα	320	0.45 µm	Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	-	800	120	3 - 9	25
	Υ.Α.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	-	259	800			
	A.Y.	320		Βερμ., μπετ., ζεολ.	10	< 0.18	5.30	-	800			
Παρουσία ανιόντων ^ε (CO ₃ ⁻² , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ -P,	Υδ. δ/μα	320	0.45 µm	-	-	-	-	-	-	-	6, 2-9	25

Cl)												
Διεργασία δύο σταδίων (είδος υγρής φάσης) ^{στ}	Υ.Α./ Δ.Υ.Α Α.Υ./ Δ.Α.Υ.	10 – 500/ ^ζ 10 – 500/ ^ζ	0.04 μm	-/Βερμ., μπετ., ζεολ. -/Βερμ., μπετ., ζεολ.	- / 10	- / < 0.18	- 5.22 / -	259 / - -	800 800	30 / 120 30 / 120	6 / 6	25 / 25
Κινητική	Υδ. δ/μα Υ.Α. Α.Υ. Α.Υ.	320 320 320 320	0.45 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Ιλύς	10 10 10 -	< 0.18 < 0.18 < 0.18 -	- - 5.22 5.22	- 259 - -	800 800 800 800	260 260 260 260	6	25
Ισόθερμες ^η (είδος υγρής φάσης, είδος προσροφητή)	Υδ. δ/μα Υ.Α. Α.Υ. Α.Υ. Δ.Υ.Α. Δ.Α.Υ.	10 – 500 ^ξ 10 – 500 ^ξ 10 – 500 ^ξ 10 – 500 ^ξ θ θ	0.45 μm	Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ. Ιλύς Βερμ., μπετ., ζεολ. Βερμ., μπετ., ζεολ.	10 10 10 - 10 10	< 0.18 < 0.18 < 0.18 - < 0.18 < 0.18	- - 5.22 5.22 - 5.22	- 259 - - 259 -	- - - - - -	t _{eq} ^θ t _{eq} t _{eq} t _{eq} t _{eq} t _{eq}	6	25

^α Α.Υ.: ανάμικτο υγρό, Υ.Α.: πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, Υδ. δ/μα: υδατικό διάλυμα, Β.Υ.Α.: βιομηχανικά υγρά απόβλητα, Δ.Υ.Α.: διήθημα υγρών αποβλήτων από μεμβράνες UF,

Δ.Α.Υ.: διήθημα ανάμικτου υγρού από μεμβράνες UF

^β Βερμ.: βερμικουλίτης, μπετ.: μπεντονίτης, ζεολ.: ζεόλιθος

^γ Η σύγκριση της απόδοσης μεταξύ των διαφορετικών ορυκτών για την απομάκρυνση του μετάλλου γίνεται βάσει των αποτελεσμάτων των πειραμάτων ισορροπίας (ισόθερμες) και κινητικής

^δ t_{eq}: χρόνος που απαιτείται για να επέλθει το σύστημα σε ισορροπία

^ε Η περιγραφή των παραμέτρων που εξετάζονται στα πειράματα διερεύνησης της επίδρασης των ανιόντων στην απομάκρυνση των μετάλλων γίνεται στον Πίνακα 3.11

^{στ} οι τιμές που βρίσκονται αριστερά της «/» αφορούν στις συνθήκες που εφαρμόζονται στο πρώτο στάδιο του συστήματος, ενώ οι τιμές που βρίσκονται δεξιά της «/» αφορούν στις συνθήκες που εφαρμόζονται στο δεύτερο στάδιο αυτού

^ζ το εύρος αρχικών συγκεντρώσεων που περιέχεται στο Δ.Υ.Α. και στο Δ.Α.Υ. καθορίζεται από την απόδοση του πρώτου σταδίου της διεργασίας που περιλαμβάνει διήθηση υγρών αποβλήτων ή ανάμικτου υγρού διαμέσου μεμβρανών UF

^η από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας προκύπτουν συμπεράσματα για επίδραση του είδους της υγρής φάσης προσρόφησης, του είδους του προσροφητή, καθώς και για τη διεργασία ενός και δύο σταδίων

^θ το εύρος αρχικών συγκεντρώσεων που περιέχεται στο Δ.Υ.Α. και στο Δ.Α.Υ. καθορίζεται από την απόδοση του πρώτου σταδίου της διεργασίας που περιλαμβάνει διήθηση υγρών αποβλήτων ή ανάμικτου υγρού διαμέσου MF μεμβρανών (0.45 μm)

^ι MLSS = 5.33 g l⁻¹ στα πειράματα που διενεργούνται σε pH = 5.5, MLSS = 5.52 g l⁻¹ στα πειράματα που διενεργούνται σε pH = 6

^κ MLSS = 3.71 - 5.32 g l⁻¹ στα πειράματα που διενεργούνται σε pH = 5.5, MLSS = 5.52 g l⁻¹ στα πειράματα που διενεργούνται σε pH = 6

^λ C₀: 10 – 500 mg l⁻¹ σε pH 5.5, C₀ = 10 – 700 mg l⁻¹ στα Υ.Α. και Δ.Υ.Α. σε pH = 6, C₀ = 10 – 900 mg l⁻¹ στο Α.Υ. και Δ.Α.Υ. σε pH = 6.

^μ MLSS = 4.52 g l⁻¹ στα πειράματα που διενεργούνται για C₀ = 320 mg l⁻¹, MLSS = 4.74 g l⁻¹ στα πειράματα που διενεργούνται για C₀ = 1000 mg l⁻¹

^ν Το πολυστοιχειακό διάλυμα περιέχει 320 mg l⁻¹ ή 10 – 500 mg l⁻¹ από το κάθε μέταλλο

^ξ για το Pb εξετάζονται αρχικές συγκεντρώσεις 10 – 1000 mg l⁻¹ στα υδ. δ/τα, 10 – 700 mg l⁻¹ στο Α.Υ. και Δ.Α.Υ., 100 – 1800 mg l⁻¹ στα Υ.Α. και Δ.Υ.Α., ενώ για το Cu 50 – 1200 mg l⁻¹ στα Υ.Α. και Δ.Υ.Α. Σημειώνεται ότι, για τις συγκεκριμένες περιπτώσεις εξετάζεται μεγαλύτερο εύρος αρχικών συγκεντρώσεων, διότι η διαθέσιμη συγκέντρωσή τους στην υγρή φάση είναι μικρότερη από αυτή των υπολοίπων μετάλλων που περιέχονται στο σύστημα.

3.4.14 Βασικοί Υπολογισμοί

Η συνολική απόδοση (% A_M) των συστημάτων που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$(\%)A_M = \frac{C_0 - C_\tau}{C_0} \times 100 \quad 3.5$$

όπου: C_0 (mg l^{-1}) είναι συγκέντρωση του μετάλλου που προστίθεται αρχικά στο σύστημα και C_τ (mg l^{-1}) η συγκέντρωση του μετάλλου που μετράται στην έξοδο του συστήματος. Αντίστοιχα, υπολογίζονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις άλλων ρυπαντών, όπως είναι το χρώμα και το οργανικό φορτίο από τα υγρά απόβλητα με την εφαρμογή των υπό εξέταση συστημάτων. Η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (ορυκτό ή ιλύ) τη χρονική στιγμή t (q_t σε mg g^{-1}) υπολογίζεται από τη σχέση:

$$q_t = \frac{(C_{\delta 0} - C_\tau)V}{m} \quad 3.6$$

όπου $C_{\delta 0}$ είναι η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση τη χρονική στιγμή $t = 0$, C_τ είναι η συγκέντρωση του μετάλλου που ανιχνεύεται στο υγρό (διήθημα μεμβρανών) σε χρόνο t , V (l) είναι ο όγκος του διαλύματος και m (g) είναι η μάζα του προσροφητικού υλικού. Η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στη στερεά φάση στην ισορροπία υπολογίζεται όταν η συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση προσεγγίσει τη συγκέντρωση ισορροπίας ($C_\tau = C_e$). Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται στη στερεά φάση δεν λαμβάνει υπόψη τη συγκέντρωση του μετάλλου που κατά την προσθήκη του προσροφητικού υλικού δεν βρίσκεται σε διαλυτή μορφή (λόγω καταβύθισης ή/και συμπλοκοποίησης). Η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται μπορεί να εκφραστεί σε διάφορες μονάδες ανάλογα με το σκοπό της έρευνας: για παράδειγμα σε mg μεταλλικών ιόντων ανά γραμμάριο προσροφητή όταν πρόκειται για μηχανικές διεργασίες ή σε mmol/g όταν λαμβάνεται υπόψη η στοιχειομετρία και ο μηχανισμός της διεργασίας. Στην παρούσα διατριβή η απόδοση των προσροφητών για τη δέσμευση των μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα γίνεται βάσει του υπολογισμού του q_t , q_e και q_m σε mg g^{-1} , καθώς οι τιμές που προκύπτουν αποκτούν περισσότερο πρακτική σημασία. Ωστόσο, για λόγους σύγκρισης τα q_m δίνονται και σε mmol/g , ώστε να καταστεί δυνατή η σύγκριση της απόδοσης των προσροφητών για τη δέσμευση των διαφορετικών μετάλλων. Ο συντελεστής κατανομής (ml g^{-1}) του κατιόντος που προσροφάται δίνεται από τη Σχέση:

$$k_d = \frac{(C_{\delta 0} - C_\tau)}{C_\tau} \times \frac{V}{m} \quad 3.7$$

Ο συντελεστής κατανομής που προσδιορίζεται στην ισορροπία ($k_d = C_e/q_e$) αποτελεί μέτρο της εκλεκτικότητας του προσροφητή για τα μεταλλικά κατιόντα.

3.4.15 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βαφείων – φινιριστηρίων

Δείγματα υγρών αποβλήτων συλλέγονται από 5 βιομηχανίες του κλάδου των βαφείων - φινιριστηρίων (B-Φ). Το πρωτόκολλο δειγματοληψίας, καθώς και οι μέθοδοι προετοιμασίας των δειγμάτων δίνονται στις Ενότητες 3.6 και 3.13, αντίστοιχα. Τα υγρά απόβλητα των B-Φ (1-5) που χαρακτηρίζονται από διαφορετική αρχική σύσταση εμπλουτίζονται με μέταλλα [Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} και Ni^{2+}], ώστε η αρχική συγκέντρωση του κάθε μετάλλου σε αυτά να είναι σταθερή (200 mg l^{-1}) (πολυσυστατικό διάλυμα). Ο εμπλουτισμός των υγρών αποβλήτων με μέταλλα γίνεται καθότι το αρχικό περιεχόμενο τους σε αυτά παρουσιάζει διακυμάνσεις, ανάλογα με την ημέρα συλλογής των δειγμάτων και τη γραμμή της παραγωγικής διαδικασίας που είναι κάθε φορά σε λειτουργία. Για το σκοπό αυτό παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα των παραπάνω μετάλλων (10000 mg l^{-1}) με τη διάλυση των αντίστοιχων νιτρικών αλάτων τους όπως περιγράφεται στην Ενότητα 3.3.

Τα σχήματα επεξεργασίας που εφαρμόζονται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των B-Φ (1-5) είναι τα ακόλουθα: (1) UF των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων χωρίς ρύθμιση του pH, (2) UF με ρύθμιση του pH των υγρών αποβλήτων στο 6, (3) ενεργός ιλύς-UF και (4) ενεργός ιλύς-ορυκτά-UF. Ο ρόλος της κάθε διεργασίας στην απομάκρυνση των μετάλλων, αλλά και η συνεργιστική δράση όλων των διεργασιών αξιολογείται. Η επίδραση της καταβύθισης και της συμπλοκοποίησης στην απομάκρυνση των

μετάλλων εξετάζεται σε διαφορετικά pH υγρών αποβλήτων, ενώ ταυτόχρονα αξιολογείται η αποκλειστική συνεισφορά της προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά και την ενεργό ιλύ.

Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων μελετάται σε υδατικά διαλύματα ρυθμίζοντας το pH τους στο εύρος 5-9 και σε ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα των Β-Φ (1-5) χωρίς ρύθμιση του pH. Τα δείγματα υγρών αποβλήτων που συλλέγονται από τα 5 Β-Φ χαρακτηρίζονται από διαφορετικά pH που κυμαίνονται στο εύρος 5.63–9.21. Τόσο τα υδατικά διαλύματα όσο και τα υγρά απόβλητα εμπλουτίζονται με πολυσυστατικό διάλυμα μετάλλων Cu, Pb, Zn και Ni (200 mg l^{-1} από το κάθε μέταλλο) και διηθούνται διαμέσου μεμβρανών UF, χωρίς την προσθήκη προσροφητικού υλικού. Η διήθηση των υδατικών διαλυμάτων επιτρέπει τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων που απομακρύνεται λόγω καταβύθισης στη μορφή υδροξειδίων και όξινων ανθρακικών στα διαφορετικά pH. Ταυτόχρονα, η διήθηση των υγρών αποβλήτων (ΒΦ 1-5) οδηγεί στην εκτίμηση της συγκέντρωσης των μετάλλων που απομακρύνεται από το σύστημα λόγω καταβύθισης και συμπλοκοποίησης των μετάλλων με ουσίες των υγρών αποβλήτων. Ωστόσο, το διαφορετικό pH των δειγμάτων των υγρών αποβλήτων δεν καθιστά δυνατή τη σύγκριση της απομάκρυνσης των μετάλλων που οφείλεται στην αρχική σύσταση αυτών. Για το λόγο αυτό, η επίδραση των αρχικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων των 5 Β-Φ στην απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα UF διερευνάται σε σταθερό pH (=6). Η ρύθμιση του pH των υγρών αποβλήτων των Β-Φ (1-5) στο 6 γίνεται με προσθήκη HNO_3 και NaOH .

Τα μέσα προσρόφησης που χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των Β-Φ (1-5) είναι η ενεργός ιλύς και τα ορυκτά. Τα αρχικά χαρακτηριστικά της ιλύος που προστίθεται στα υγρά απόβλητα δίνονται στον Πίνακα 5.5 (Κεφάλαιο 5). Τα ορυκτά (μπεντονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος) εφαρμόζονται στο σύστημα UF, καθώς και στο σύστημα ενεργού ιλύος – UF σε σταθερή συγκέντρωση (10 g l^{-1}) για την περαιτέρω επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Το μέγεθος των σωματιδίων των ορυκτών που χρησιμοποιούνται στα συγκεκριμένα πειράματα είναι $<0.18 \text{ mm}$.

Η διερεύνηση της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων, του χρώματος και του οργανικού φορτίου (COD) από τα υγρά απόβλητα των Β-Φ (1-5) πραγματοποιείται εξής: αρχικά τα δείγματα των υγρών αποβλήτων εμπλουτίζονται με πολυσυστατικό διάλυμα μετάλλων, ώστε η αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου σε αυτά να είναι 200 mg l^{-1} . Τρία διαφορετικά είδη πολυσυστατικών μιγμάτων μετάλλων παρασκευάζονται: (i) 3.5 l υγρών αποβλήτων, (ii) 2 l ενεργού ιλύος + 1.5 l υγρών αποβλήτων, (iii) 2 l ενεργού ιλύος + 1.5 l υγρών αποβλήτων + 10 g l^{-1} ορυκτού (βερμικουλίτη, μπεντονίτη, ζεόλιθου). Η μέση αρχική συγκέντρωση των στερεών της ενεργού ιλύος είναι 9.1 g l^{-1} και μειώνεται στα 5.2 g l^{-1} στο τελικό διάλυμα λόγω αραιώσης. Επιπρόσθετα, προκειμένου να διατηρηθεί σταθερή στα 200 mg l^{-1} η αρχική συγκέντρωση μετάλλων στα μίγματα υγρών αποβλήτων (ii) και (iii), η ενεργός ιλύς που προστίθεται σε αυτά εμπλουτίζεται με την ίδια συγκέντρωση μετάλλων όπως και τα υγρά απόβλητα. Τα πολυσυστατικά διαλύματα μετάλλων που δεν περιέχουν κάποιο μέσο προσρόφησης αναδεύονται για 30 min στα 800 rpm. Τα πολυσυστατικά μίγματα ενεργού ιλύος–υγρών αποβλήτων και ορυκτών–ενεργού ιλύος–υγρών αποβλήτων αναδεύονται για 2 h στα 800 rpm για να λάβει χώρα η διεργασία της προσρόφησης. Στη συνέχεια τα μίγματα μεταφέρονται στο σύστημα υπερδιήθησης και ακολουθεί διήθηση αυτών σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφεται στις Ενότητες 3.2.1 και 3.2.2. Η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων ($\% A_M$) που επιτυγχάνεται από την εφαρμογή των διαφορετικών συστημάτων επεξεργασίας υπολογίζεται βάσει της Σχέσης 3.5. Η συγκέντρωση (q_t σε mg g^{-1}) των μετάλλων που προσροφάται υπολογίζεται από τη Σχέση 3.6. Επιπλέον, εξετάζεται η επίδραση των UF μεμβρανών, της ενεργού ιλύος και των ορυκτών στην ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος του οργανικού φορτίου. Στα μίγματα μετάλλων που περιλαμβάνουν ενεργό ιλύ ως μέσο προσρόφησης (μίγμα ii & iii) πραγματοποιούνται μετρήσεις OUR (Ενότητα 3.10.2), ώστε να εξακριβωθεί εάν η ιλύς είναι ανενεργή.

3.4.16 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου

Δείγματα υγρών αποβλήτων συλλέγονται από μεταλλουργική βιομηχανία που δραστηριοποιείται στην κατεργασία και επικάλυψη μετάλλων (M7). Τα υγρά απόβλητα της M7 εμπλουτίζονται με Ni και Zn μαζί ώστε η αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου σε αυτά να είναι 200 mg l^{-1} (δισυστατικό διάλυμα) και με Ni ή

Zn ξεχωριστά ώστε η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου να είναι 200 mg l⁻¹ (μονοσυστατικό διάλυμα). Η επιλογή των 200 mg l⁻¹ γίνεται, καθώς αποτελεί τυπική συγκέντρωση μετάλλων που συναντάται στα υγρά απόβλητα των επιμεταλλωτηρίων. Ο εμπλουτισμός με μέταλλα γίνεται καθότι η περιεκτικότητα των υγρών αποβλήτων σε αυτά παρουσιάζει διακυμάνσεις ανάλογα με την ημέρα συλλογής των δειγμάτων και τη γραμμή της παραγωγικής διαδικασίας που βρίσκεται σε λειτουργία τη δεδομένη στιγμή (π.χ. εκκενώσεις λουτρών επιμετάλλωσης).

Τα Σχήματα επεξεργασίας που εφαρμόζονται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων της M7 περιλαμβάνουν (1) UF των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων με ρύθμιση του pH στο 6 και (2) ορυκτά – UF. Τα ορυκτά που χρησιμοποιούνται για να βελτιώσουν την απόδοση του συστήματος υπερδιήθησης μέσω προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής είναι ο βερμικουλίτης και ο μπεντονίτης. Τα συγκεκριμένα ορυκτά επιλέγονται καθότι τα αποτελέσματα της Ενότητας 6 έδειξαν ότι ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά για την απομάκρυνση του Zn και του Ni αντίστοιχα από τα διαφορετικά είδη υγρής φάσης. Ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης προστίθενται στα υγρά απόβλητα της M7 σε σταθερή συγκέντρωση, ίση με 10 g l⁻¹ και το μέγεθος των σωματιδίων του που χρησιμοποιείται στα συγκεκριμένα πειράματα είναι <0.18 mm. Στον Πίνακα 3.13 συνοψίζονται οι παράμετροι που εξετάζονται κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων της M7.

Πίνακας 3.13: Παράμετροι που εξετάζονται κατά την επεξεργασία των Υ.Α. της μεταλλουργικής βιομηχανίας M7

Υγρή φάση	Μέγεθος μεμβράνης (μm)	Μέταλλο	C ₀ (mg l ⁻¹)	Σύστημα ^α	pH	Προσροφητής	Συγκέντρωση ορυκτού (g l ⁻¹)	Χρόνος επαφής (min)
Υ.Α. (M7), Υδ. δ/μα	0.04	Ni, Zn	200 από κάθε μέταλλο	ΔΣ (Ni- Zn)	3-10	-	-	-
Υ.Α. (M7), Υδ. δ/μα	0.04	Ni, Zn	200 από κάθε μέταλλο	ΔΣ (Ni-Zn)	3-10	Μπεντονίτης Βερμικουλίτης	10	120
Υ.Α. (M7), Υδ. δ/μα	0.04	Ni, Zn	200	ΜΣ	6, 8	-	-	-
Υ.Α. (M7), Υδ. δ/μα	0.04	Ni, Zn	200	ΜΣ	6,8	Μπεντονίτης Βερμικουλίτης	10	120
Υ.Α. (M7), Υδ. δ/μα	0.45	Ni, Zn	10-500 από κάθε μέταλλο	ΔΣ (Ni-Zn)	6	Μπεντονίτης Βερμικουλίτης	10	t _{eq}
Υ.Α. (M7), Υδ. δ/μα	0.45	Ni, Zn	10-500	ΜΣ	6	Μπεντονίτης Βερμικουλίτης	10	t _{eq}
Υ.Α. (M7), Υδ. δ/μα	0.45	Ni, Zn	200 από κάθε μέταλλο	ΔΣ (Ni-Zn)	6	Μπεντονίτης Βερμικουλίτης	10	320
Υ.Α. (M7), Υδ. δ/μα	0.45	Ni, Zn	200	ΜΣ	6	Μπεντονίτης Βερμικουλίτης	10	320

^αΜΔ: μονοσυστατικό διάλυμα/ ΔΣ: δισυστατικό διάλυμα

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωση των μετάλλων στην απόδοση των συστημάτων εξετάζεται τόσο σε μονοσυστατικά όσο και σε δισυστατικά υγρά απόβλητα της M7 παρουσία και απουσία ορυκτών σε αυτά. Το εύρος αρχικών συγκεντρώσεων που εξετάζεται κυμαίνεται από 10–500 mg l⁻¹, ενώ το pH των υγρών αποβλήτων διατηρείται σταθερό στο 6. Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων από δισυστατικά διαλύματα διερευνάται με τη ρύθμιση του pH των υγρών αποβλήτων της M7 και των υδατικών διαλυμάτων (για λόγους σύγκρισης) στο εύρος 3–10 απουσία και με την προσθήκη ορυκτού (10 g l⁻¹). Όταν στα υγρά απόβλητα προστίθεται μπεντονίτης και βερμικουλίτης η ρύθμιση του pH πραγματοποιείται μετά την προσθήκη του ορυκτού, ακολουθεί ανάδευση στα 800 rpm για 2 h μεταφορά των μιγμάτων στο σύστημα υπερδιήθησης. Η μεθοδολογία που ακολουθείται για τη μελέτη της επίδρασης των διαφορετικών παραμέτρων στην απομάκρυνση των μετάλλων περιγράφεται αναλυτικά στην Ενότητα 3.4. Επιπλέον, η περιγραφή των συστημάτων UF και ορυκτών–UF, καθώς και η πειραματική διαδικασία και οι συνθήκες λειτουργίας τους δίνονται στις Ενότητες 3.2.1 και 3.2.2, αντίστοιχα.

Δείγματα από το διήθημα UF συλλέγονται και αναλύονται ώστε να προσδιοριστεί το περιεχόμενό τους σε Ni, Zn, TOC, COD και χρώμα. Επιπρόσθετα, η μείωση της ροή διήθησης που οφείλεται στην 60-λεπτη

διήθηση των υγρών αποβλήτων της M7, προσδιορίζεται ογκομετρώντας το παραγόμενο διήθημα και συνεπακόλουθα υπολογίζεται η μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών (Σχέση 3.4). Η συγκέντρωση του Ni και του Zn που προσροφάται στα ορυκτά σε χρόνο t (q_t σε mg g^{-1}) δίνεται από τη Σχέση 3.6. Η ποσότητα μετάλλου που προσροφάται στη στερεά φάση στην ισορροπία υπολογίζεται όταν η συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση προσεγγίσει τη συγκέντρωση ισορροπίας ($C_t = C_e$ και $q_t = q_e$). Τα παραπάνω πειράματα πραγματοποιούνται για λόγους σύγκρισης σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν ίδια συγκέντρωση Ni και Zn σε δισυστατικό σύστημα. Επιπλέον, επιλεκτικά πειράματα διενεργούνται σε υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα με pH 6 και 8, στα οποία το Ni και ο Zn βρίσκονται σε μονοσυστατικά διαλύματα. Τα τελευταία πειράματα διενεργούνται για τη σύγκριση της απόδοσης των συστημάτων κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν δισυστατικά και μονοσυστατικά διαλύματα Ni και Zn. Προκειμένου, να διερευνηθεί η κατακράτηση των μετάλλων από τις μεμβράνες UF λόγω του σχηματισμού ιζημάτων και συμπλόκων με ουσίες των υγρών αποβλήτων της M7, πραγματοποιείται διήθηση υγρών αποβλήτων που περιέχει πολύ χαμηλή συγκέντρωση μετάλλων ($<1 \text{ mg l}^{-1}$). Το δείγμα αυτό λαμβάνεται ημέρα κατά την οποία δεν πραγματοποιήθηκε εκκένωση των λουτρών επιμετάλλωσης της βιομηχανίας. Στη συνέχεια το ίδιο δείγμα υγρών αποβλήτων εμπλουτίζεται με Ni και Zn ($C_0=200 \text{ mg l}^{-1}$) και πραγματοποιείται διήθηση διαμέσου των UF μεμβρανών. Η διαφορά στη συγκέντρωση των ανιόντων και των κατιόντων μεταξύ των δύο δειγμάτων που λαμβάνονται από την επεξεργασμένη εκροή των UF μεμβρανών δείχνει το μέρος του μετάλλου που έχει δεσμευτεί σε ανόργανες ουσίες των υγρών αποβλήτων (σε μορφή ιζημάτων/συμπλόκων) και κατακρατάται αποτελεσματικά από τις μεμβράνες.

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά που περιέχονται στα υγρά απόβλητα της M7 και σε υδατικά διαλύματα γίνεται ακολουθώντας τη μεθοδολογία που εξηγείται στην Ενότητα 3.4.7. Τα πειράματα κινητικής πραγματοποιούνται σε μονοσυστατικά και δισυστατικά διαλύματα Ni και Zn ($C_0 = 200 \text{ mg l}^{-1}$), η συγκέντρωση του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη είναι 10 g l^{-1} και το pH ρυθμίζεται στο 6. Ο όγκος των διαλυμάτων είναι 500 ml και η χρονική διάρκεια του πειράματος είναι 320 min. Η διαδικασία που ακολουθείται για τη διεξαγωγή των ισόθερμων ισορροπίας αναλύεται στην Ενότητα 3.4.8. Το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων Ni και Zn που προστίθενται αρχικά στα υγρά απόβλητα της M7 και σε υδατικά διαλύματα είναι 10–500 mg l^{-1} από ένα μόνο μέταλλο στα μονοσυστατικά διαλύματα και από το κάθε μέταλλο στα δισυστατικά διαλύματα. Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις για προσρόφηση στα ορυκτά στα πειράματα κινητικής και προσρόφησης δίνονται στον Πίνακα 3.10. Η δόση του ορυκτού είναι 10 g l^{-1} και το pH της υγρής φάσης = 6. Ο όγκος της υγρής φάσης είναι 500 ml.

3.4.17 Απομάκρυνση ρυπαντών από βιομηχανικά υγρά απόβλητα

Δείγματα υγρών αποβλήτων συλλέγονται από (α) 6 βιομηχανίες που ανήκουν στον κλάδο της μεταλλουργίας (M1–M6), (β) 3 βιομηχανίες που δραστηριοποιούνται στην παραγωγή χημικών ουσιών και προϊόντων (XM1 – XM3) και (γ) 3 βιομηχανίες που εντάσσονται στον κλάδο των βαφείων – φινιριστηρίων (BF 2–BF 4). Τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών εμφανίζουν διαφορετικά αρχικά χαρακτηριστικά, που δίνονται στον Πίνακα 7.11. Η αρχική σύσταση των υγρών αποβλήτων διαμορφώνεται κυρίως από τις πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στα διαφορετικά στάδια της παραγωγικής διαδικασίας των βιομηχανικών μονάδων. Στους Πίνακες 3.5–3.7 φαίνονται οι πρώτες ύλες καθώς και τα κύρια στάδια της παραγωγικής διαδικασίας, που συνδέονται με τα παραγωγή των υγρών αποβλήτων τους. Η λήψη αντιπροσωπευτικών δειγμάτων διενεργείται βάσει των προδιαγραφών που περιγράφονται στο Πρωτόκολλο Δειγματοληψιών και Αναλύσεων (Ενότητα 3.6), η προετοιμασία των δειγμάτων περιγράφεται στην Ενότητα 3.7, ενώ οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την πλήρη ταυτοποίηση των αρχικών χαρακτηριστικών τους δίνονται στην Ενότητα 3.13. Οι παράμετροι που ταυτοποιούνται κατά τον χαρακτηρισμό των υγρών αποβλήτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 3.8. Τα ανεπεξέργαστα ή μερικώς επεξεργασμένα υγρά απόβλητα που συλλέγονται από τις βιομηχανίες αποτελούν την υγρή φάση στα πειράματα διήθησης - προσρόφησης για την απομάκρυνση συγκεκριμένων μετάλλων. Τα μέταλλα και η αρχική συγκέντρωση αυτών (50 mg l^{-1} και 200 mg l^{-1}) στα διαφορετικά δείγματα υγρών αποβλήτων δίνονται στον Πίνακα 7.11. Στα υγρά απόβλητα των μεταλλουργικών και χημικών βιομηχανιών η συγκέντρωση κάθε μετάλλου είναι 50 mg l^{-1} , ενώ στα υγρά απόβλητα των βαφείων–φινιριστηρίων η συγκέντρωση κάθε

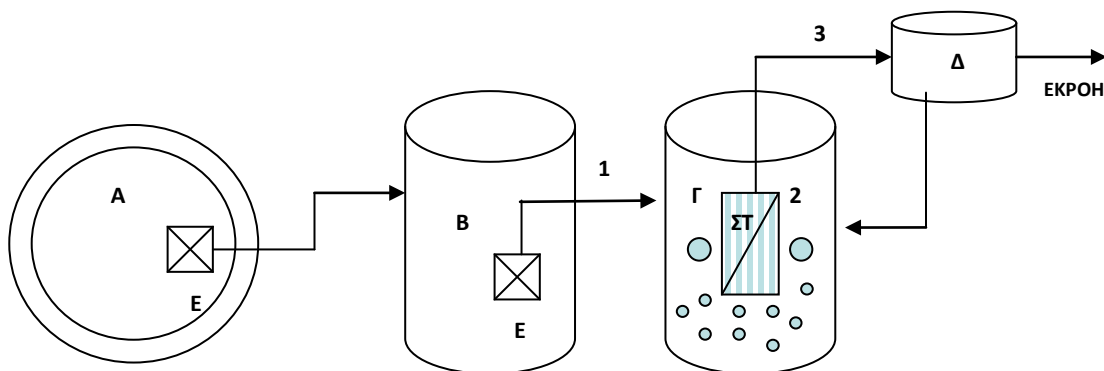
μετάλλου είναι 200 mg l^{-1} . Σε όλες τις περιπτώσεις εξετάζονται πολυσυστατικά μίγματα μετάλλων. Ο εμπλουτισμός των υγρών αποβλήτων με σταθερή αρχική συγκέντρωση βαρέων μετάλλων γίνεται ώστε να καταστεί δυνατή η σύγκριση της απόδοσης των διαφορετικών συστημάτων για την επεξεργασία διαφορετικών ρευμάτων υγρών αποβλήτων. Τα συστήματα που εφαρμόζονται για την επεξεργασία των διαφορετικών ρευμάτων υγρών αποβλήτων περιλαμβάνουν (α) απευθείας UF των υγρών αποβλήτων, (β) ορυκτά-UF, (γ) ενεργό ιλύ-UF, (δ) ορυκτά-ενεργός ιλύς-UF. Στα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών Μ1-3 και ΧΜ1-3 εφαρμόζονται τα σχήματα επεξεργασίας (α) και (β), ενώ τα υγρά απόβλητα των Μ4-6 και ΒΦ2-4, εφαρμόζονται τα συστήματα (α)-(δ). Η διάταξη που χρησιμοποιείται για τα πειράματα προσρόφησης-UF, καθώς και τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της δίνονται στις Ενότητες 3.2.1 και 3.2.2. Η επεξεργασμένη εκροή του συστήματος UF και των συνδυασμένων συστημάτων προσρόφησης-UF συλλέγεται και αναλύεται το περιεχόμενό της σε Ni, Zn, Cu, Pb, Cr, Cd, COD και χρώμα. Με αυτόν τον τρόπο γίνεται αποτίμηση και σύγκριση της απόδοσης των διαφορετικών συστημάτων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων με διαφορετικά ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά. Στα συγκεκριμένα πειράματα, δεν πραγματοποιείται ρύθμιση του pH των υγρών αποβλήτων, ώστε να γίνει αξιολόγηση της απόδοσης των συστημάτων επεξεργασίας χωρίς να έχει προηγηθεί καμία μεταβολή των αρχικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων διήθησης προσδιορίζεται η ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών ΔL_{60} υπολογίζεται από τη Σχέση 3.4. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση των μετάλλων είναι τα φυσικά ορυκτά (μπεντονίτης, ζεόλιθος και βερμικουλίτης) και η ενεργός ιλύς. Η μέση συγκέντρωση των MLSS της ιλύος είναι 5.2 g l^{-1} , ενώ πραγματοποιούνται μετρήσεις OUR (Ενότητα 3.11), ώστε να εξακριβωθεί εάν η ιλύς είναι ανενεργή. Τα ορυκτά προστίθενται στην υγρή φάση σε συγκέντρωση 10 g l^{-1} και το μέγεθος των σωματιδίων τους είναι μικρότερο των 0.18 mm . Η συγκεκριμένη δόση ορυκτών και το μέγεθος των πόρων τους υπολογίζεται βάσει των αποτελεσμάτων της Ενότητας 6. Τα ορυκτά όταν προστίθενται σε μορφή σκόνης παραμένουν ευκολότερα σε αιώρηση από ότι τα κοκκώδη ορυκτά με τον αερισμό που εφαρμόζεται στο σύστημα. Η συγκέντρωση (q_t σε mg g^{-1}) των μετάλλων που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ενεργού ιλύς ή ορυκτού υπολογίζεται από τη Σχέση 3.6.

3.5 Συστήματα συνεχούς λειτουργίας

3.5.1 Πιλοτικό σύστημα MBR

Το πιλοτικό σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβρανών (MBR) προμηθεύτηκε από την εταιρία GE Water & Process Technologies και λειτούργησε στο Κέντρο Ερευνών και Εφαρμογών Υγειονομικής Τεχνολογίας (ΚΕΡΕΦΥΤ) της ΕΥΔΑΠ Α.Ε. στη Μεταμόρφωση Αττικής για 400 περίπου ημέρες από το Οκτώβριο του 2009 μέχρι το Δεκέμβριο του 2010. Η πιλοτική μονάδα είναι εμβαπτιζόμενης διάταξης (Submerged MBR), η μονάδα των μεμβρανών είναι τύπου κοίλων ινών (hollow fibres) με τη διήθηση να πραγματοποιείται από το εξωτερικό μέρος των μεμβρανών προς το εσωτερικό τους (outside-in filtration). Το σύστημα τροφοδοτείται με αστικά υγρά απόβλητα από την εγκατάσταση του ΚΕΡΕΦΥΤ τα οποία έχουν υποστεί εσχарισμό με ράβδους που έχουν διάκενο 20 mm , εξάμμωση καθώς και πρωτοβάθμια καθίζηση. Μέρος των πρωτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων της εγκατάστασης τροφοδοτείται με υποβρύχια αντλία σε δεξαμενή εξισορρόπησης που έχει όγκο 2 m^3 . Ο χρόνος παραμονής των λυμάτων στη δεξαμενή εξισορρόπησης ανέρχεται περίπου σε 6-8 ώρες. Η υποβρύχια αντλία έχει ρυθμισθεί ώστε να λειτουργεί με χρονοδιακόπτη για 15 λεπτά την ώρα. Γύρω από την αντλία έχει τοποθετηθεί εύκαμπτη πλαστική σήτα με διάκενα 1.0 mm , ώστε να ελαχιστοποιείται η διείσδυση τριχών, ινών και άλλων αντικειμένων τα οποία αυξάνουν σημαντικά την έμφραξη των μεμβρανών και πιθανόν να φθείρουν τις μεμβράνες. Στη συνέχεια τα λύματα τροφοδοτούνται με δεύτερη υποβρύχια αντλία υπό πίεση, από τη δεξαμενή εξισορρόπησης στον αερόβιο βιολογικό αντιδραστήρα του συστήματος MBR. Η μονάδα των μεμβρανών με την οποία επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός της εκροής από το ανάμικτο υγρό είναι εμβαπτιζόμενη στον αερόβιο βιολογικό αντιδραστήρα. Ο αερόβιος βιολογικός αντιδραστήρας έχει συνολικό όγκο 230 λίτρα, ενώ ο λειτουργικός όγκος της δεξαμενής αερισμού είναι 210 λίτρα. Η επιθυμητή στάθμη του υγρού στον αερόβιο αντιδραστήρα ρυθμίζεται με τη χρήση φλοτέρ. Στο βιολογικό αντιδραστήρα έχουν εγκατασταθεί διαχυτήρες για την παροχή λεπτής φυσαλίδας αέρα προκειμένου να πραγματοποιηθούν οι απαραίτητες βιολογικές διεργασίες καθώς και σύστημα παροχής χονδρής φυσαλίδας αέρα προκειμένου να περιορισθεί η έμφραξη των μεμβρανών.

Ο διαχωρισμός του επεξεργασμένου υγρού από την ενεργό ιλύ επιτυγχάνεται με τη διήθηση αυτού διαμέσου των μεμβρανών που είναι τοποθετημένες στον αερόβιο αντιδραστήρα. Η διεργασία της διήθησης επιτυγχάνεται με την εφαρμογή χαμηλής υποπίεσης στο εσωτερικό των μεμβρανών ώστε το υγρό να κινηθεί λόγω διαφοράς πίεσης μέσα από τους πόρους των μεμβρανών. Αντίθετα τα αιωρούμενα στερεά της ιλύος κατακρατούνται από τις μεμβράνες. Ειδικότερα, η επεξεργασμένη εκροή διαπερνά τους πόρους της μεμβράνης ενώ η ιλύς παραμένει στο εξωτερικό μέρος των μεμβρανών και μέσα στη δεξαμενή αερισμού. Η υποπίεση δημιουργείται από ηλεκτρομαγνητική αντλία διήθησης τύπου Integral Series 180 (GA) της IDEX Corporation. Το διήθημα συλλέγεται προσωρινά σε μια δεξαμενή συλλογής του διηθήματος 20 λίτρων και έπειτα το επεξεργασμένο υγρό διοχετεύεται στην τελική έξοδο με περισταλτική αντλία τύπου Masterflex 7518-02 της Cole-Parmer Instrument Co, ενώ ένα μικρό μέρος αυτής υπερχειλίζει πίσω στη δεξαμενή αερισμού. Με τον τρόπο αυτό επιτυγχάνεται σταθερός υδραυλικός χρόνος παραμονής ανεξάρτητα από τη ροή διήθησης. Η δεξαμενή συλλογής διηθήματος απαιτείται προκειμένου να υπάρχει διαθέσιμο επεξεργασμένο υγρό για την περιοδική έκπλυση της μεμβρανών. Η διεργασία λαμβάνει χώρα σε επαναλαμβανόμενους κύκλους των 10 λεπτών, με 9 λεπτά και 40 δευτερόλεπτα συνεχούς διήθησης να ακολουθούνται από 20 δευτερόλεπτα έκπλυσης των μεμβρανών. Κατά τη διάρκεια της έκπλυσης η ροή διήθησης αντιστρέφεται με αποτέλεσμα το επεξεργασμένο υγρό να εκτοπίζει τα σωματίδια που έχουν συσσωρευτεί στην επιφάνεια των μεμβρανών. Η αντιστροφή της ροής διήθησης πραγματοποιείται αυτόματα από την ηλεκτρομαγνητική αντλία διήθησης, μετά από σχετική ρύθμιση στον πίνακα ελέγχου. Στο Σχήμα 3.8 φαίνεται η διάταξη του συστήματος MBR και στο Σχήμα 3.9 φωτογραφίες της μονάδας.



Σχήμα 3.8: Διάταξη πιλοτικού συστήματος MBR: (Α) δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, (Β) δεξαμενή εξισορρόπησης, (Γ) αερόβιος βιολογικός αντιδραστήρας με εμβαπτιζόμενη μονάδα μεμβρανών, (Δ) δεξαμενή συλλογής εκροής, (Ε) υποβρύχια αντλία, (ΣΤ) μονάδα μεμβρανών, Σημεία δειγματοληψίας: (1) εισροή, (2) ενεργός ιλύς, (3) εκροή



Σχήμα 3.9: Φωτογραφίες πιλοτικού συστήματος MBR

Η λειτουργία της πιλοτικής μονάδας ρυθμίζεται από κεντρικό πίνακα ελέγχου από τον οποίο μπορεί να καθορισθεί η ένταση και η διάρκεια της ροής διήθησης, της ροής έκπλυσης και η ένταση του αερισμού χονδρών φυσαλίδων αέρα. Στην είσοδο του βιολογικού αντιδραστήρα έχει τοποθετηθεί φλοτέρ για τη ρύθμιση της στάθμης της δεξαμενής. Με αυτόν τον τρόπο ελέγχεται η ροή εισόδου των λυμάτων στο βιολογικό αντιδραστήρα, ώστε να μην υπερχειλίζει το ανάμικτο υγρό από τον αντιδραστήρα. Επίσης, ένα δεύτερο φλοτέρ που είναι τοποθετημένο στο βιολογικό αντιδραστήρα διακόπτει την ηλεκτροδότηση του συστήματος εάν η στάθμη του ανάμικτου υγρού φθάσει σε χαμηλά επίπεδα, ενώ την επαναφέρει όταν η στάθμη επανέλθει στα επιθυμητά επίπεδα. Με αυτόν τον τρόπο προστατεύεται ο ηλεκτρομηχανολογικός εξοπλισμός και οι μεμβράνες οι οποίες δεν πρέπει να έρθουν σε επαφή με την ατμόσφαιρα για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η αφαίρεση λύος πραγματοποιείται απευθείας από το βιολογικό αντιδραστήρα με κατάλληλη βάνα. Τόσο η δεξαμενή εξισορρόπησης όσο και η δεξαμενή αερισμού έχουν μονωθεί με πετροβάμβακα, ώστε η θερμοκρασία του υγρού να διατηρείται κοντά στα τυπικά επίπεδα θερμοκρασίας των λυμάτων της Μεταμόρφωσης.

Συνολικά διενεργήθηκαν 5 πειραματικοί κύκλοι λειτουργίας του συστήματος MBR. Η διάρκεια του κάθε πειραματικού κύκλου και τα χαρακτηριστικά του δίνεται στην Ενότητα 9.

3.5.1.1 Χαρακτηριστικά Μονάδας Μεμβρανών MBR

Η μονάδα των μεμβρανών είναι τύπου κοίλων ινών και έχει ενεργό εμβαδόν ίσο με 0.93 m² (10 ft²). Το υλικό κατασκευής των μεμβρανών είναι το φθορίδιο πολυβινυλίου (PVDF - Polyvinylidene Fluoride). Το ονομαστικό μέγεθος πόρων των μεμβρανών είναι 0.04 μm, ενώ το απόλυτο μέγεθος πόρων είναι 0.1 μm (Πίνακας 3.14).

Πίνακας 3.14: Χαρακτηριστικά μονάδας μεμβρανών πιλοτικού συστήματος MBR

Παράμετρος	Τιμή
Τύπος μονάδας	ZW-10
Είδος μεμβρανών	Κοίλες ίνες
Ονομαστική Εξωτερική/Εσωτερική Διάμετρος Ινών	1.9/1.0
Ενεργό Εμβαδόν Μεμβρανών (m ²)	0.93
Ονομαστικό μέγεθος πόρων μεμβρανών (μm)	0.04
Μοριακό βάρος αποκοπής (kDa)	200
Τυπική διαμεμβρανική πίεση (kPa)	10 - 55
Μέγιστη διαμεμβρανική πίεση λειτουργίας (kPa)	62
Μέγιστη πίεση έκπλυσης (kPa)	55
Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας (°C)	40
pH λειτουργίας	5.0 – 9.0
pH καθαρισμού	2.0 – 10.5
Μέγιστη έκθεση σε Cl ₂ (ppm-h)	1 000 000
Μέγιστη συγκέντρωση Cl ₂ για καθαρισμό (ppm)	2000
Μέγιστη παροχή αέρα (m ³ h ⁻¹)	4.0

3.5.1.2 Μέτρηση λειτουργικών παραμέτρων

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος MBR πραγματοποιούνται μετρήσεις των υδραυλικών και λειτουργικών χαρακτηριστικών του συστήματος. Συγκεκριμένα, προσδιορίζονται:

- Η στιγμιαία ροή διήθησης ($J_{\text{στιγμιαίο}} - \text{l m}^{-2}\text{h}^{-1}$) του υγρού ανά μονάδα επιφάνειας των μεμβρανών.
- Η ροή έκπλυσης ($J_{\text{έκπλυσης}} - \text{l m}^{-2}\text{h}^{-1}$) του υγρού ανά μονάδα επιφάνειας των μεμβρανών
- Η διαμεμβρανική πίεση (TMP - kPa ή bar)
- Η θερμοκρασία, το pH και το DO του ανάμικτου υγρού
- Η θερμοκρασία και το pH των λυμάτων στη δεξαμενή εξισορρόπησης
- Η παροχή εξόδου ($Q_{\text{εξόδου}}$) του συστήματος MBR

Η στιγμιαία ροή διήθησης, η ροή έκπλυσης, καθώς και η παροχή εξόδου μετρώνται καθημερινά με τον προσδιορισμό του όγκου του υγρού που συλλέγεται σε δεδομένο χρόνο. Οι τιμές των μετρήσεων της

διαμεμβρανικής πίεσης και της θερμοκρασίας στο βιολογικό αντιδραστήρα καταγράφονται on-line. Συγκεκριμένα, η μέτρηση και η καταγραφή της διαμεμβρανικής πίεσης πραγματοποιείται με ψηφιακό καταγραφικό αναλογικού σήματος, τύπου Easylog 40KH ακρίβειας 0.25 kPa συνδεδεμένο με μεταδότη πίεσης, τύπου S-10 της εταιρίας Wika και της θερμοκρασίας με καταγραφικό τύπου Easylog 40NSW ακρίβειας 0.1°C. Επιπλέον, η μέτρηση της θερμοκρασίας επιβεβαιώνεται περιστασιακά με pHμετρο MP125 της Mettler Toledo. Η μέση ροή διήθησης του υγρού υπολογίζεται με το συνυπολογισμό της έκπλυσης κατά τη διάρκεια του 10-λεπτου κύκλου λειτουργίας. Η παροχή εξόδου $Q_{\text{εξόδου}}$ προσδιορίζεται μέσω της μέτρησης του όγκου του υγρού που προωθεί η περισταλτική αντλία από τη δεξαμενή προσωρινής συλλογής του επεξεργασμένου υγρού προς την έξοδο του συστήματος. Επιπλέον, σε καθημερινή βάση πραγματοποιείται μέτρηση της θερμοκρασίας και του pH των λυμάτων στη δεξαμενή πρωτοβάθμιας καθίζησης, τη δεξαμενή εξισορρόπησης και τη δεξαμενή προσωρινής συλλογής του επεξεργασμένου υγρού με pHμετρο πεδίου MP125 της Mettler Toledo. Το διαλυμένο οξυγόνο στο βιολογικό αντιδραστήρα μετράται δύο φορές την εβδομάδα με οξυγονόμετρο WTW OXI 315i.

Η ροή διήθησης διαμέσου των μεμβρανών διακρίνεται στη στιγμιαία ροή διήθησης και στη μέση ροή διήθησης. Η μέση ροή διήθησης λαμβάνει υπόψη τον όγκο του υγρού που επιστρέφει στις μεμβράνες λόγω της έκπλυσης. Η στιγμιαία ροή διήθησης δίνεται από το λόγο της παροχής προς το ενεργό εμβαδόν των μεμβρανών:

$$J_{\text{στιγμιαίο}} = Q_{\text{στιγμιαίο}} / A_M \quad 3.8$$

όπου $J_{\text{στιγμιαίο}}$ είναι η στιγμιαία ροή διήθησης του υγρού διαμέσου των μεμβρανών ($l \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$), $Q_{\text{στιγμιαίο}}$ είναι η στιγμιαία παροχή του υγρού διαμέσου των μεμβρανών ($ml \text{ min}^{-1}$) και A_M είναι το ενεργό εμβαδόν μεμβρανών (m^2). Προκειμένου τα αποτελέσματα που λαμβάνονται από τη συνεχή λειτουργία του συστήματος να είναι συγκρίσιμα μεταξύ τους πραγματοποιείται διόρθωση της ροής διήθησης στους 20°C χρησιμοποιώντας τη Σχέση (3.3).

Κατά τη διάρκεια της έκπλυσης, υπολογίζεται η ροή έκπλυσης από την ακόλουθη σχέση:

$$J_{\text{έκπλυσης}} = Q_{\text{έκπλυσης}} / A_M \quad 3.9$$

όπου $J_{\text{έκπλυσης}}$ είναι η στιγμιαία ροή έκπλυσης ($l \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$) και $Q_{\text{έκπλυσης}}$ είναι η στιγμιαία παροχή έκπλυσης ($ml \text{ min}^{-1}$).

Η μέση παροχή διήθησης υπολογίζεται μετά την αφαίρεση του όγκου του διηθήματος που επιστέφει πίσω στη δεξαμενή αερισμού κατά τη διάρκεια της έκπλυσης:

$$Q_{\text{μέσο}} = (9.6 \times Q_{\text{στιγμιαίο}} - 0.4 \times Q_{\text{έκπλυσης}}) / 10 \quad 3.10$$

$$J_{\text{μέσο}} = Q_{\text{μέσο}} / A_M \quad 3.11$$

όπου $Q_{\text{μέσο}}$ είναι η μέση παροχή διήθησης ($ml \text{ min}^{-1}$) και $J_{\text{μέσο}}$ είναι η μέση ροή διήθησης ($l \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}$)

Η αντίσταση των μεμβρανών (R) στη ροή διήθησης, δίνεται από τη Σχέση:

$$R = \frac{TMP}{\mu \times J} \quad 3.12$$

Όπου R είναι η αντίσταση της μεμβράνης στη ροή διήθησης (m^{-1}) και μ είναι το ιξώδες του διηθήματος ($kg \text{ m}^{-1} \text{ s}^{-1}$)

Ο χρόνος παραμονής στερεών SRT ορίζεται ως ο λόγος των στερεών του αντιδραστήρα προς τα στερεά που αφαιρούνται από τον αντιδραστήρα. Η γενική εξίσωση υπολογισμού του SRT για αερόβιο αντιδραστήρα σε σύστημα ενεργού ιλύος είναι η ακόλουθη:

$$SRT = \frac{MLSS \times V_{\Delta A}}{w \times SS_u + TSS_{εξ} (Q - w)} \quad 3.13$$

Όπου $V_{\Delta A}$: ο όγκος του αερόβιου αντιδραστήρα (l), SS_u : η συγκέντρωση αφαιρούμενης ιλύος ($mg \text{ l}^{-1}$), $TSS_{εξ}$: η συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών εκροής ($mg \text{ l}^{-1}$), Q: η παροχή εισερχόμενων λυμάτων ($l \text{ d}^{-1}$), w: η παροχή περίσσειας ιλύος ($l \text{ d}^{-1}$).

Στο σύστημα MBR η εκροή δεν περιέχει αιωρούμενα στερεά ($TSS_{εξ} = 0$), ενώ η ιλύς αφαιρείται απευθείας από τον αερόβιο αντιδραστήρα ($SS_u = MLSS$). Επομένως η εξίσωση 3.13 απλοποιείται στην εξής μορφή:

$$SRT = \frac{V_{\Delta A}}{w} \quad 3.14$$

Η οργανική φόρτιση του συστήματος (F/M , $\text{g COD g}^{-1} \text{VSS}^{-1} \text{d}^{-1}$) αποτελεί θεμελιώδη λειτουργική παράμετρο και ορίζεται ως ο λόγος της παρεχόμενης τροφής προς τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται στο σύστημα:

$$\frac{F}{M} = \frac{\text{COD}_{\text{ΕΙΣ}} \times Q}{\text{MLVSS} \times V_{\Delta\Delta}} \quad 3.15$$

$\text{COD}_{\text{ΕΙΣ}}$: η εισερχόμενη οργανική ύλη (mg l^{-1})

Ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) αποτελεί το χρόνο παραμονής των υγρών αποβλήτων στο πιλοτικό σύστημα και ορίζεται ως εξής:

$$\text{HRT} = \frac{V_{\Delta\Delta}}{Q} \times 24 \quad 3.16$$

3.5.1.3 Πρωτόκολλο περιορισμού της έμφραξης

Ο περιορισμός της έμφραξης των μεμβρανών επιτυγχάνεται με συνδυασμό μεθόδων καθαρισμού. Οι μέθοδοι καθαρισμού που χρησιμοποιούνται στο πιλοτικό σύστημα είναι (α) η έκπλυση των μεμβρανών, (β) η παροχή αερισμού χονδρών φυσαλίδων με στόχο την απομάκρυνση των στερεών που έχουν επικαθίσει στην επιφάνεια των μεμβρανών και (γ) ο χημικός καθαρισμός με τη χρήση υποχλωριώδους νατρίου (NaOCl) για την απομάκρυνση των οργανικών ουσιών και κιτρικού οξέος για την απομάκρυνση των ανόργανων ουσιών. Η έκπλυση εκτοπίζει τα συσσωρευμένα σωματίδια από την επιφάνεια των μεμβρανών στο ανάμικτο υγρό. Ο λόγος της παροχής έκπλυσης προς την παροχή διήθησης που εφαρμόζεται είναι ίσος με 1.3 με τη ροή διήθησης να είναι $22.3 \text{ l m}^{-2}\text{h}^{-1}$ και τη ροή έκπλυσης να είναι $26.8 \text{ l m}^{-2}\text{h}^{-1}$. Η παροχή χονδρών φυσαλίδων αέρα πραγματοποιείται με την εμφύσηση αέρα διαμέσου αγωγού διαμέτρου $\frac{3}{4}$ " ο οποίος διατρέχει κάθετα τις μεμβράνες και καταλήγει στο κάτω άκρο της μονάδας. Ο αέρας εξέρχεται από το κάτω άκρο της μονάδας και καθώς ανέρχεται κατά μήκος της επιφάνειας των ινών των μεμβρανών εισάγει διατμητικές τάσεις στην επιφάνειά τους. Με τον τρόπο αυτό ευνοείται η αποκόλληση σωματιδίων από την επιφάνεια των μεμβρανών και επιβραδύνεται η έμφραξη.

Όταν η διαμεμβρανική πίεση φθάσει σε υψηλά επίπεδα ($>50\text{-}60 \text{ kPa}$), τότε απαιτείται χημικός καθαρισμός των μεμβρανών. Το σύστημα τίθεται εκτός λειτουργίας και η μονάδα των μεμβρανών αφαιρείται από το βιολογικό αντιδραστήρα και τοποθετείται σε διάλυμα NaOCl ($1000 \text{ mg l}^{-1} \text{Cl}_2$) για 8 ώρες προκειμένου να απομακρυνθούν τα οργανικά σωματίδια που έχουν προσκολληθεί στις μεμβράνες. Στη συνέχεια η μονάδα των μεμβρανών ξεπλένεται και τοποθετείται σε διάλυμα κιτρικού οξέος 4000 mg l^{-1} για 4 ώρες. Η βιομάζα μεταφέρεται σε μια δεξαμενή προσωρινής αποθήκευσης, όπου και παραμένει υπό συνθήκες αερισμού. Η δεξαμενή αερισμού ξεπλένεται και πληρώνεται με καθαρό νερό. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται το πείραμα μέτρησης της διαπερατότητας και της ολικής αντίστασης της φραγμένης μονάδας μεμβρανών στη ροή διήθησης καθαρού νερού (L_T και R_T αντίστοιχα). Η μέτρηση της διαπερατότητας των μεμβρανών και της αντίστασής τους στη ροή διήθησης επιτυγχάνεται με τη βαθμιαία αύξηση της ροής διήθησης και την καταγραφή της αντίστοιχης διαμεμβρανικής πίεσης και της θερμοκρασίας του νερού, χωρίς όμως η πίεση να υπερβεί τα 60 kPa . Η διήθηση πραγματοποιείται πάντοτε με καθαρό νερό για αυτό το λόγο το πείραμα είναι ευρέως γνωστό με τον όρο 'clean water permeability test'. Σε κάθε ροή διήθησης καταγράφεται η αντίστοιχη διαμεμβρανική πίεση καθώς και η θερμοκρασία ώστε να γίνει διόρθωση της ροής στους 20°C . Η διαπερατότητα υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης της ροής διήθησης διορθωμένης στους 20°C συναρτήσει της διαμεμβρανικής πίεσης (Σχέση 3.2). Αντίστοιχα, η αντίσταση των μεμβρανών στη ροή διήθησης του υγρού προσδιορίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης της διαμεμβρανικής πίεσης συναρτήσει του γινομένου της ροής διήθησης επί το ιξώδες του υγρού διορθωμένο στους 20°C (Σχέση 3.12).

Προκειμένου να προσδιοριστεί το είδος της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος MBR πραγματοποιούνται διαδοχικές απομακρύνσεις των διαφόρων κλασμάτων των ουσιών που έχουν επικαθίσει στην επιφάνεια των και στο εσωτερικό των μεμβρανών και προσδιορίζονται οι αντίστοιχες αντιστάσεις στη ροή διήθησης σε καθαρό νερό. Η ολική αντίσταση R_T (m^{-1}) που συναντά το υγρό καθώς

διέρχεται μέσα από τους πόρους των μεμβρανών δίνεται ως το άθροισμα των επιμέρους αντιστάσεων που παρατηρούνται: (i) αντίσταση λόγω του υλικού της μεμβράνης, (ii) αντίσταση λόγω του σχηματισμού στρώματος στερεών στην επιφάνεια των μεμβρανών, (iii) αντίσταση λόγω επικαθίσεων οργανικών κolloειδών και διαλυτών σωματιδίων, (iv) αντίσταση λόγω επικαθίσεων ανόργανων κolloειδών και διαλυτών ουσιών και (v) αντίσταση λόγω μόνιμης έμφραξης.

Η διαδικασία είναι η ακόλουθη: (i) Η μονάδα των μεμβρανών υποβάλλεται επί 18 ώρες σε αερισμό μέσα στο νερό προκειμένου να αφαιρεθούν τα στερεά σωματίδια που έχουν προσκολληθεί στην επιφάνεια των μεμβρανών. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται χειρωνακτική αφαίρεση των εναπομείναντα στερεών σωματιδίων. Ο χειρωνακτικός καθαρισμός αποσκοπεί στην απομάκρυνση κυρίως τριχών και ινών που έχουν τυλιχθεί γύρω από τις ίνες των μεμβρανών και έχουν παρασύρει μαζί τους βιομάζα και δεν είναι δυνατόν να αφαιρεθούν με την εφαρμογή αερισμού. Με το πέρας αυτής της διαδικασίας έχουν αφαιρεθεί τα οργανικά και ανόργανα στερεά σωματίδια από τη μονάδα των μεμβρανών. Η δεξαμενή αδειάζει και εισάγεται εκ νέου καθαρό νερό. Πραγματοποιείται για δεύτερη φορά το πείραμα μέτρησης της διαπερατότητας και της αντίστασης των μεμβρανών στη ροή διήθησης (L_1 και R_1 αντίστοιχα), όπως αυτό έχει περιγραφεί παραπάνω. Οι τιμές που λαμβάνονται από τα αποτελέσματα του πειράματος δίνουν την έμφραξη χωρίς να συνυπολογίζεται η συνεισφορά του στρώματος των στερεών που επικάθεται στις μεμβράνες. (iii) Εισάγεται στη δεξαμενή διάλυμα NaOCl με τελική συγκέντρωση $1000 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cl}_2$ σε θερμοκρασία $25-30^\circ\text{C}$. Το NaOCl αφήνεται να δράσει για όλη τη νύχτα ώστε να αφαιρέσει τα οργανικά κolloειδή και διαλυτά σωματίδια που έχουν προσροφηθεί στις μεμβράνες. Η δεξαμενή αδειάζει και ξεπλένεται καλά, ώστε να απομακρυνθεί τελείως το χημικό. Εισάγεται νερό και επαναλαμβάνεται το πείραμα μέτρησης της διαπερατότητας και της αντίστασης των μεμβρανών (L_2 και R_2 αντίστοιχα). Αφαιρώντας την τιμή της αντίστασης R_2 από την τιμή της αντίστασης R_1 υπολογίζεται η συνεισφορά των οργανικών κolloειδών και διαλυτών σωματιδίων στην αύξηση της αντίστασης των μεμβρανών στη ροή διήθησης του υγρού. (iv) Εισάγεται στη δεξαμενή κιτρικό οξύ με τελική συγκέντρωση 4000 mg l^{-1} , ενώ πραγματοποιείται ρύθμιση της τιμής του pH στο 2 με προσθήκη HCl. Το κιτρικό οξύ αφήνεται να δράσει για 6 τουλάχιστον ώρες. Το κιτρικό οξύ απομακρύνει ανόργανα σωματίδια που έχουν προσκολληθεί στις μεμβράνες. Η δεξαμενή αδειάζει και ξεπλένεται τόσο η μονάδα των μεμβρανών όσο και η δεξαμενή. Η δεξαμενή πληρώνεται ξανά με νερό και πραγματοποιείται εκ νέου το πείραμα μέτρησης της διαπερατότητας και της αντίστασης των μεμβρανών (L_k και R_k αντίστοιχα). (v) Η διαφορά που παρουσιάζουν οι τιμές αυτές σε σύγκριση με τις αρχικές τιμές της αχρησιμοποίητης μεμβράνης δίνουν τη μόνιμη έμφραξη που έχει επέλθει στις μεμβράνες.

3.5.2 Πιλοτικό σύστημα αντίστροφης όσμωσης (RO)

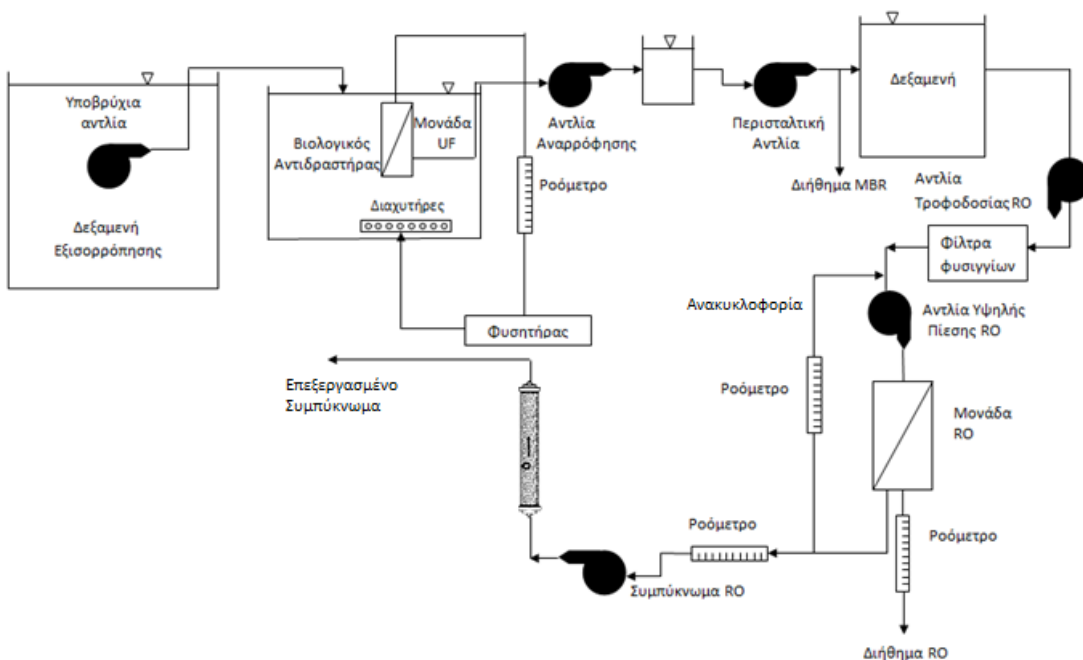
Το σύστημα αντίστροφης όσμωσης λειτούργησε περιοδικά με τη διοχέτευση σε αυτό εκροής του MBR κατά τον 4^ο και 5^ο λειτουργικό κύκλο. Συγκεκριμένα, κατά τη λειτουργία του συστήματος MBR μέρος της επεξεργασμένης εκροής αποθηκεύεται σε δεξαμενή 200 l και από εκεί τροφοδοτείται στο σύστημα RO. Έπειτα το διήθημα αντλείται με μια αντλία τροφοδοσίας υπό πίεση 2 bar. Το σύστημα RO αποτελείται από δύο συστοιχίες μεμβρανών TW30-4021 παράγοντας επεξεργασμένο νερό με παροχή 2.36 l min^{-1} για εισερχόμενη ροή 5.90 l min^{-1} . Μέρος του συμπυκνώματος ανακυκλοφορείται στο σύστημα RO ώστε να αυξάνεται η ανάκτηση του συστήματος η οποία κυμαίνεται γύρω στο 40%. Η πίεση λειτουργίας του συστήματος κυμαίνεται μεταξύ $10 \pm 2 \text{ bar}$. Οι μονάδες των μεμβρανών RO υπόκεινται περιοδικά σε χημικό καθαρισμό χρησιμοποιώντας 20 mg l^{-1} χημικό Kathon WTE της Rohm and Haas. Τα χαρακτηριστικά του συστήματος RO συνοψίζονται στον Πίνακα 3.15, στο Σχήμα 3.10 δίνονται φωτογραφίες της μονάδας RO, ενώ στο Σχήμα 3.11 απεικονίζεται η συνολική διάταξη του συστήματος MBR-RO.

Πίνακας 3. 15: Χαρακτηριστικά συστήματος RO

Χαρακτηριστικά	RO
Κατασκευαστής μεμβρανών	DOW
Μονάδα μεμβρανών	Δύο (2) TW30-4021
Εμβαδόν επιφάνειας (m ²)	6.6
Υλικό μεμβρανών	Πολυαμίδιο λεπτού υμένα
Διάταξη μονάδας	Σπειροειδής
Πίεση λειτουργίας (bar)	8 – 12
Δυναμικότητα (m ³ d ⁻¹)	3.4



Σχήμα 3.10: Φωτογραφίες πιλοτικού συστήματος RO



Σχήμα 3.11: Διάταξη πιλοτικού συστήματος MBR-RO

Κατά τη διεργασία της αντίστροφης όσμωσης ο βαθμός ανάκτησης του διηθήματος (%r - recovery), δίνεται από τη σχέση:

$$(\%)r = \frac{J_p}{J_F} \quad 3.17$$

όπου, J_p και J_F είναι η ροή ($l \text{ min}^{-1}$) του διηθήματος και του ρεύματος τροφοδοσίας, αντίστοιχα. Η ποσοστιαία απόρριψη ή κατακράτηση (%R-rejection) των ουσιών από τις μεμβράνες RO δίνεται από τη σχέση:

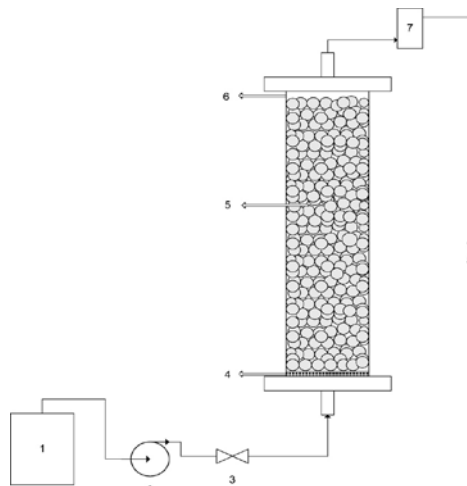
$$(\%)R = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad 3.18$$

όπου C_0 και C είναι η συγκέντρωση (mg l^{-1}) των ουσιών στο ρεύμα τροφοδοσίας και στο διήθημα, αντίστοιχα. Ο βαθμός συμπύκνωσης (CF-concentration factor) κάθε ουσίας υπολογίζεται συναρτήσει του βαθμού ανάκτησης από τη σχέση:

$$CF = \frac{1}{1 - R} \quad 3.19$$

3.5.3 Διάταξη κλίνης ιοντοεναλλαγής σταθερής ροής

Το παραγόμενο συμπύκνωμα από το σύστημα RO τροφοδοτείται σε κλίνη σταθερής ροής η οποία είναι πληρωμένη με φυσικό ζεόλιθο (κλινοπτιλόλιθο). Ο ζεόλιθος κοσκινίζεται στην επιθυμητή κοκκομετρία των 1.0-1.4 mm, ξεπλένεται με νερό και ξηραίνεται στους 80°C για 24 h. Έπειτα τοποθετείται σε αφυγραντή μέχρι τη χρήση του. Τα πειράματα σταθερών κλινών πραγματοποιούνται σε κλίνη ύψους 70cm και διαμέτρου 2cm. Η στήλη είναι κατασκευασμένη από plexiglas και έχει σχεδιαστεί κατάλληλα έτσι ώστε να μπορεί να πληρωθεί με το αντίστοιχο ορυκτό. Προσοχή δίνεται στην πάχτωση της κλίνης με τα ορυκτά έτσι ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα σχάσεων. Η διάταξη της κλίνης σταθερής ροής φαίνεται στο Σχήμα 3.12. Η πειραματική διάταξη αποτελείται από: (1) δοχείο όπου τοποθετείται το συμπύκνωμα, (2) περισταλτική αντλία, (3) βαλβίδα, (4) πλαστικό κόσκινο, (5) πληρωτικό υλικό, (6) στήλη από plexiglas, (7) δοχείο δειγματοληψίας, (8) έξοδος.



Σχήμα 3.12: Σύστημα σταθερής κλίνης ιοντοεναλλαγής για την επεξεργασία του συμπυκνώματος RO

Το συμπύκνωμα τροφοδοτείται στη στήλη με σταθερή ροή 14.7 BV/h (53.9 ml min^{-1}), χρησιμοποιώντας κατάλληλη περισταλτική αντλία (Heidolph PD5006) με ανοδική πορεία ώστε να διασφαλίζεται η ομοιόμορφη διαβροχή όλων των σωματιδίων του ορυκτού και να αποφεύγεται η δημιουργία διόδων λόγω βαρύτητας. Στην έξοδο της στήλης είναι προσαρμοσμένο, σε κοντινή απόσταση, πλαστικό δοχείο για δειγματοληψία. Η διάρκεια των πειραμάτων είναι 60 λεπτά, ενώ δείγματα συλλέγονται από την έξοδο της στήλης σε προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα (10, 20, 40 και 60 λεπτά). Τα δείγματα διηθούνται διαμέσου μεμβρανών Whatman 0.45 μm και μετράται η συγκέντρωση Cu, Pb, Ni και Zn. Η επεξεργασία του συμπυκνώματος πραγματοποιείται μόνο κατά τον 5^ο κύκλο λειτουργίας του συστήματος MBR-RO. Σε κάθε

πείραμα η κλίνη πληρώνεται με αχρησιμοποίητο ζεόλιθο ώστε τα αποτελέσματα μεταξύ των διαφορετικών πειραμάτων να είναι συγκρίσιμα. Μετά το πέρας κάθε πειράματος πραγματοποιείται αναγέννηση του ζεόλιθου με τη διέλευση διαλύματος αναγέννησης 1 M KCl για 4 ώρες με παροχή 2.0 BV/h. Έπειτα επαναλαμβάνεται το πείραμα τροφοδοτώντας στη στήλη με τον αναγεννημένο ζεόλιθο το ίδιο συμπύκνωμα με πριν. Δείγματα συλλέγονται από την έξοδο της στήλης σε χρόνο 10 - 60 λεπτά από την έναρξη του πειράματος, διηθούνται διαμέσου μεμβρανών 0.45 μm και προσδιορίζεται εκ νέου η συγκέντρωση σε Cu, Pb, Ni και Zn.

3.6 Πρωτόκολλο δειγματοληψιών και αναλύσεων

Αναπτύχθηκε και ακολουθήθηκε κατάλληλο πρωτόκολλο δειγματοληψίας για τη συλλογή δειγμάτων (1) από το πιλοτικό σύστημα MBR-RO, (2) υγρών αποβλήτων από τις βιομηχανίες του κλάδου των βαφείων-φινιριστηρίων, της μεταλλουργίας και της παραγωγής χημικών ουσιών και προϊόντων, (3) υγρών αποβλήτων για τη διενέργεια των πειραμάτων προσρόφησης στα συστήματα διαλείποντος έργου, (4) από το εργαστηριακό σύστημα προσρόφησης-MF / UF.

3.6.1 Δειγματοληψία στο πιλοτικό σύστημα MBR-RO

Τα δείγματα λαμβάνονται από πέντε διαφορετικά σημεία:

- τον αγωγό που τροφοδοτεί τη μονάδα MBR από τη δεξαμενή εξισορρόπησης με υγρά απόβλητα για τη λήψη *πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών απόβλητων*.
- τον αερόβιο αντιδραστήρα του συστήματος MBR για τη συλλογή δειγμάτων *ενεργού ιλύος*.
- τον αγωγό ο οποίος διοχετεύει το διήθημα από τη μονάδα των μεμβρανών προς τη δεξαμενή προσωρινής συλλογής του συστήματος MBR για τη λήψη δείγματος *δευτεροβάθμια επεξεργασμένης εκροής (έξοδος MBR)* που αποτελεί ταυτόχρονα και την εισροή στη πιλοτική μονάδα RO.
- τον αγωγό διοχέτευσης του διηθήματος της RO για τη συλλογή της επεξεργασμένης εκροής της RO
- τον αγωγό απόρριψης του συμπυκνώματος της RO για τη *συλλογή του συμπυκνώματος* που παράγεται από την πιλοτική μονάδα RO

Οι δειγματοληψίες πραγματοποιούνται πάντα σε γυάλινα σκεύη. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι οι δειγματοληψίες πραγματοποιούνται τις ημέρες που το σύστημα λειτουργεί σε μόνιμες συνθήκες.

3.6.2 Δειγματοληψία υγρών αποβλήτων στις βιομηχανικές μονάδες

Η συλλογή των δειγμάτων υγρών αποβλήτων διενεργείται από 5 βιομηχανίες που ανήκουν στον κλάδο των βαφείων-φινιριστηρίων (B-Φ), 7 βιομηχανίες που εντάσσονται στον κλάδο της παραγωγής βασικών μετάλλων και κατασκευής μεταλλικών προϊόντων (M) και από 3 βιομηχανίες που ανήκουν στον κλάδο της παραγωγής χημικών ουσιών και προϊόντων (ΧΜ - χημικές βιομηχανίες). Οι βιομηχανίες αυτές εδρεύουν στην ευρύτερη περιοχή Οινοφύτων-Σχηματαρίου (Νομός Βοιωτίας). Προκειμένου να εξασφαλισθεί η αξιοπιστία, η επαναληψιμότητα και η αντιπροσωπευτικότητα των αποτελεσμάτων των αναλύσεων που εφαρμόζουν βιομηχανικά υγρά απόβλητα, η συλλογή των τελευταίων πραγματοποιείται βάσει του ακόλουθου Πρωτοκόλλου Δειγματοληψίας: η διενέργεια της δειγματοληψίας γίνεται δια χειρός (manually) σε καθαρά γυάλινα ή πλαστικά δοχεία συλλογής, ενώ για δείγματα που περιέχουν οργανικές ουσίες, επιβάλλεται χρήση υποδοχέων από πολυ-τετραφθοροαιθυλένιο (PTFE). Η λήψη των δειγμάτων των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων γίνεται στην είσοδο (ανεπεξεργαστη εισροή) των υφιστάμενων συστημάτων επεξεργασίας των αποβλήτων, που διαθέτουν οι υπό εξέταση βιομηχανίες, προκειμένου να το δείγμα αποβλήτων που λαμβάνεται να είναι αντιπροσωπευτικό της παραγωγικής διαδικασίας που ακολουθείται σε κάθε βιομηχανία. Σημειώνεται ότι όλες οι υπό εξέταση βιομηχανίες από τις οποίες λαμβάνονται υγρά απόβλητα διαθέτουν σύστημα φυσικοχημικής ή/και βιολογικής επεξεργασίας των παραγόμενων υγρών αποβλήτων τους. Όταν κρίνεται απαραίτητο πραγματοποιείται επαναληπτική δειγματοληψία, ώστε να καλυφθεί το εύρος πιθανών μεταβολών της παραγωγής. Ο όγκος του δείγματος του υγρού αποβλήτου που λαμβάνεται είναι επαρκής τόσο για τη διενέργεια των αναλύσεων προσδιορισμού της αρχικής του σύστασης και των πειραμάτων επεξεργασίας του στα συστήματα προσρόφησης-MF/UF, όσο και για τη διεξαγωγή επαναληπτικών μετρήσεων και την εξασφάλιση της επαναληψιμότητας αυτών. Μετά τη δειγματοληψία γίνεται άμεση μεταφορά των δειγμάτων στο

εργαστήριο όπου διεξάγεται και η ανάλυσή τους. Η αποθήκευση και μεταφορά των δειγμάτων στο εργαστήριο γίνεται με φορητό ψυγείο ώστε να διατηρηθούν στη θερμοκρασία των 4°C. Ο προσδιορισμός ορισμένων παραμέτρων του δείγματος πρέπει να είναι άμεσος, ενώ το δείγμα αποθηκεύεται και συντηρείται κατάλληλα για να πραγματοποιηθούν σε σύντομο χρονικό διάστημα οι αναλύσεις για την εύρεση εκείνων των παραμέτρων που δεν απαιτούν άμεσο προσδιορισμό. Με τον τρόπο αυτόν, επιβραδύνονται οι βιολογικές δράσεις, η υδρόλυση των χημικών ενώσεων και συμπλόκων, ενώ μειώνεται η πτητικότητα ορισμένων συστατικών του δείγματος. Η συντήρηση των δειγμάτων περιλαμβάνει αποθήκευση σε χαμηλή θερμοκρασία (4°C) ή/και οξίνιση των δειγμάτων με HNO₃ ή H₂SO₄ σε τιμή pH < 2. Η δειγματοληψία και συντήρηση των δειγμάτων υγρών αποβλήτων γίνονται βάσει των προτεινόμενων μεθόδων δειγματοληψίας και συντήρησης δειγμάτων της EPA (1982) και των Πρότυπων Μεθόδων (ΑΡΗΑ, 1998).

3.6.3 Δειγματοληψία στα συστήματα προσρόφησης διαλείποντος έργου

Όλες οι μετρήσεις στα συστήματα προσρόφησης διαλείποντος έργου πραγματοποιούνται με δειγματοληψία υγρού. Η συγκεκριμένη μέθοδος προτιμάται από την ανάλυση στερεού διότι η δεύτερη είναι ιδιαίτερα χρονοβόρα αφού απαιτεί αφαίρεση του στερεού από το διάλυμα και ανάλυση. Συνεπώς, κάθε πείραμα που απαιτεί δειγματοληψία σε διάφορα χρονικά διαστήματα, όπως είναι τα πειράματα κινητικής επαναλαμβάνεται τόσες φορές όσες απαιτούν οι μετρήσεις. Επίσης, η δειγματοληψία υγρού, απαιτώντας ελάχιστο χρόνο, επιτρέπει την επανάληψη του κάθε πειράματος για τον έλεγχο της επαναληψιμότητας και την εξαγωγή σφάλματος. Ωστόσο, επειδή το σύστημα είναι ετερογενές (υγρό-στερεό), ο συνολικός όγκος της δειγματοληψίας πρέπει να είναι ελάχιστος, διότι σε διαφορετική περίπτωση το σύστημα διαταράσσεται. Η μέθοδος της δειγματοληψίας από υγρό, σε ανάλογα πειράματα προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής σε συστήματα διαλείποντος έργου (batch), έχει συχνά χρησιμοποιηθεί στη σχετική βιβλιογραφία (Ιγγλεζάκης, 2002, Inglezakis et al., 2004). Ο συνολικός όγκος που λαμβάνεται κατά τη δειγματοληψία είναι μικρότερος από το 4% του συνολικού όγκου του διαλύματος. Ο όγκος του δείγματος που λαμβάνεται κυμαίνεται από 0.5 έως 4 ml. Μετά τη λήψη δείγματος υγρού ακολουθεί διήθηση αυτού διαμέσου μεμβρανών Whatman με μέγεθος πόρων 0.45 μm, ώστε να πραγματοποιηθεί πλήρης διαχωρισμός του υγρού από το στερεό. Μετά τη λήψη των δειγμάτων πραγματοποιείται κατάλληλη αραιώση αυτών σε 25 έως 100 ml με χρήση οξινισμένου απιονισμένου νερού (pH=1.4-1.8).

3.6.4 Δειγματοληψία στο εργαστηριακό σύστημα προσρόφησης – υπερδιήθησης

Η λήψη δειγμάτων στο εργαστηριακό σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης πραγματοποιείται στα ακόλουθα σημεία:

- (1) είσοδος του αντιδραστήρα μεμβρανών για τη λήψη δειγμάτων ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων
- (2) κωνική φιάλη συλλογής διηθήματος του 1 l που βρίσκεται στην έξοδο του συστήματος μεμβρανών UF για τη συλλογή της επεξεργασμένης εκροής

Στα συνδυασμένα εργαστηριακά συστήματα που περιλαμβάνουν προσρόφηση – υπερδιήθηση, παρεμβάλλεται η διενέργεια ενός επιπλέον σταδίου κατά το οποίο πραγματοποιείται η διεργασία της προσρόφησης και επομένως η συλλογή των δειγμάτων γίνεται από:

- (1) τον αντιδραστήρα προσρόφησης διαλείποντος έργου πριν την προσθήκη των προσροφητικών υλικών για τη λήψη δειγμάτων ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων
- (2) τον αντιδραστήρα προσρόφησης μετά την ολοκλήρωση της ανάδευσης και συνεπώς του μεγαλύτερου μέρους της διεργασίας της προσρόφησης για τη συλλογή του υγρού δείγματος. Το δείγμα που λαμβάνεται από τον αντιδραστήρα προσρόφησης στο τέλος της ανάδευσης αποτελεί ουσιαστικά και το δείγμα εισόδου στον αντιδραστήρα μεμβρανών υπερδιήθησης.
- (3) την έξοδο του συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης για τη συλλογή της επεξεργασμένης εκροής.

Η συλλογή δειγμάτων από την επεξεργασμένη εκροή του συστήματος UF πραγματοποιείται ανά καθορισμένα χρονικά διαστήματα των 10, 20, 40 και 60 λεπτών για να ακολουθήσει η ανάλυση αυτών και να προσδιοριστεί η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνσή μετάλλων και άλλων ρυπαντών. Το διήθημα που συλλέγεται επιστρέφεται κάθε φορά στον αντιδραστήρα ώστε να ελαχιστοποιηθεί η αλλοίωση των αρχικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων κατά τη διάρκεια του πειράματος.

3.7 Προετοιμασία προσροφητικών υλικών και υγρών αποβλήτων

3.7.1 Χαρακτηριστικά και προετοιμασία ορυκτών

Ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης είναι τα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά που εφαρμόζονται για τη διενέργεια της προσρόφησης των μετάλλων και άλλων ρυπαντών, καθώς για τη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών στα πειράματα διήθησης των διαφορετικών ρευμάτων υγρών αποβλήτων. Τα ορυκτά αυτά είναι Μεσογειακής προέλευσης, χαμηλού κόστους και χαρακτηρίζονται από υψηλή ικανότητα προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής. Ο φυσικός ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος) και ο μπεντονίτης (μοντμοριλονίτης) προμηθεύτηκαν από την εταιρεία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά S.A., ενώ ο φυσικός βερμικουλίτης προμηθεύτηκε από την εταιρεία Mathios Refractories S.A. Ο ζεόλιθος προμηθεύτηκε στην κοκκομετρία των 2.5–5.0 mm και σε μορφή σκόνης (διάμετρος πόρων < 0.18 mm), ο μπεντονίτης σε μορφή σκόνης (< 0.18 mm), ενώ ο βερμικουλίτης προμηθεύτηκε σε κοκκομετρία 2.0–5.0 mm. Η καθαρότητα των ορυκτών κυμαίνεται από 75 - 85% σύμφωνα με τα δεδομένα των προμηθευτών. Το ειδικό βάρος (specific gravity) του βερμικουλίτη είναι 2.52 g cm^{-3} , του μπεντονίτη 2.34 g cm^{-3} και του ζεόλιθου $2.01\text{-}2.26 \text{ g cm}^{-3}$. Η φαινόμενη πυκνότητα (bulk density) του βερμικουλίτη είναι 0.925 g cm^{-3} , του μπεντονίτη 0.75 g cm^{-3} και του ζεόλιθου 0.95 g cm^{-3} . Τα ορυκτά χρησιμοποιούνται στη φυσική τους μορφή χωρίς πρόσθετη χημική ή θερμική προεπεξεργασία, πέραν της ξήρανόσ τους. Η προετοιμασία των ορυκτών πριν την εφαρμογή τους στα πειράματα προσρόφησης περιλαμβάνει έκπλυση των ορυκτών με απιονισμένο νερό, ξήρανη στους 80°C για τουλάχιστον 24 ώρες, τεμαχισμό, κοσκίνιση για την επίτευξη της επιθυμητής διαμέτρου σωματιδίων (κόσκινο RETSCH) και ζύγιση της κατάλληλης μάζας αυτών για την προσθήκη τους στα υγρά απόβλητα στην επιθυμητή συγκέντρωση. Σύμφωνα με τα στοιχεία της προμηθεύτριας εταιρείας η ελάχιστη περιεκτικότητα του ζεόλιθου σε κλινοπτιλόλιθο είναι 85% και 15% σε άλλα ορυκτά. Αντίστοιχα, ο μπεντονίτης αποτελείται κυρίως από μοντμοριλονίτη με ελάχιστη περιεκτικότητα 75%. Οι συγκεντρώσεις και η διάμετρος των σωματιδίων των ορυκτών που εφαρμόζονται στα πειράματα προσρόφησης δίνονται στον Πίνακα 3.12.

Ο χαρακτηρισμός της δομής και της μορφολογίας των ορυκτών πραγματοποιείται μέσω της διενέργειας αναλύσεων XRD, XRF, SEM-EDX και ποροσιμετρίας αζώτου.

3.7.2 Χαρακτηριστικά και προετοιμασία ενεργού ιλύος

Τα δείγματα ενεργού ιλύος που λαμβάνονται από το ανάμικτο υγρό του συστήματος MBR υπόκεινται σε χώνευση και διήθηση, ώστε τα μέταλλα που είναι δεσμευμένα στις βιοκροκίδες να εισέλθουν στη διαλυτή φάση και να προσδιοριστεί η συγκέντρωσή τους. Συγκεκριμένα πραγματοποιείται χώνευση δειγμάτων ενεργού ιλύος:

(1) για τον προσδιορισμό της αρχικής περιεκτικότητάς της ενεργού ιλύος σε μέταλλα πριν τον εμπλουτισμό της με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις των υπό εξέταση μετάλλων στα πειράματα που διενεργούνται στο εργαστηριακό σύστημα προσρόφησης – UF/MF

(2) για τον προσδιορισμό της ολικής συγκέντρωσης των μετάλλων που περιέχονται στην ενεργό ιλύ (διαλυτή και σωματιδιακή μορφή) στα πειράματα που διενεργούνται στο πιλοτικό σύστημα MBR. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης των μετάλλων που βρίσκονται σε διαλυτή μορφή στο βιολογικό αντιδραστήρα του συστήματος MBR πραγματοποιείται απευθείας διήθηση των δειγμάτων της ενεργού ιλύος διαμέσου μεμβρανών Whatman $0.45 \mu\text{m}$.

Η διαδικασία χώνευσης που ακολουθείται είναι η εξής: συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος ενεργού ιλύος ($2.1 \text{ g} - 2.2 \text{ g}$ σε υδαρή μορφή) ιλύος τοποθετείται σε ειδικό υποδοχέα (κωνική φιάλη χώνευσης) και πραγματοποιείται προσθήκη $4 \text{ ml H}_2\text{SO}_4$ καθαρότητας 97%. Η κωνική φιάλη τοποθετείται σε διακριβωμένη συσκευή χώνευσης της HACH (μοντέλο 23130-20, -21) σε θερμοκρασία 440°C και μετά την πάροδο 5 λεπτών προστίθενται σε αυτή με χωνί $16,7 \text{ ml}$ διαλύματος H_2O_2 30%. Όταν ολοκληρωθεί η προσθήκη του υπεροξειδίου του υδρογόνου που σηματοδοτείται από τη στιγμή που θα πέσει και η τελευταία σταγόνα αυτού στο διάλυμα που περιέχεται στην κωνική φιάλη και το διάλυμα γίνει διαυγές, η τελευταία αφήνεται ένα λεπτό επιπλέον στη συσκευή χώνευσης. Στην περίπτωση που το χρώμα του διαλύματος δεν γίνει διαυγές μετά την ολοκλήρωση της προσθήκης του H_2O_2 πραγματοποιείται επιπλέον προσθήκη $8.4 \text{ ml H}_2\text{O}_2$ στο διάλυμα. Στη συνέχεια, η κωνική φιάλη απομακρύνεται από τη συσκευή χώνευσης και αφήνεται έως ότου το διάλυμα αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου. Ακολουθεί διήθηση του διαλύματος διαμέσου

φίλτρων GF/C της Whatman, ογκομέτρηση του διηθήματος και μέτρηση της συγκέντρωσης των μετάλλων που περιέχονται σε αυτό, πιθανά κατόπιν κατάλληλης αραιώσης. Προκειμένου να επιτευχθεί η παραλαβή όλου του διαλύματος που περιέχεται στην κωνική φιάλη γίνεται σταδιακή προσθήκη 70 ml απιονισμένου νερού κατά τη διάρκεια της διήθησης του διαλύματος. Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του Fe και του Ni εφαρμόζεται επιπλέον της παραπάνω διαδικασίας ένα ακόμα στάδιο πριν τη διήθηση του διαλύματος. Όταν το διάλυμα που περιέχεται στη φιάλη αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου, προστίθενται σε αυτή 70 ml απιονισμένου νερού και επανατοποθετείται στη συσκευή χώνευσης στους 204°C για ακόμα 15 λεπτά και ακολουθεί η παραπάνω διαδικασία. Η συγκέντρωση κάθε μέταλλου που περιέχεται αρχικά στην ενεργό ιλύ, υπολογίζεται από το πηλίκο του γινομένου της συγκέντρωσης του μετάλλου που ανιχνεύεται στο διήθημα επί τον τελικό όγκο του διαλύματος που λαμβάνεται από τη διήθηση προς την ποσότητα του δείγματος ενεργού ιλύος:

$$C_{\text{μετάλλου}} = \frac{C_{\text{διηθήματος}} \times V_{\text{διηθήματος}}}{m_{\text{ενεργού ιλύος}}} \quad 3.20$$

3.7.3 Προετοιμασία δειγμάτων υγρών αποβλήτων

Η προετοιμασία των δειγμάτων υγρών αποβλήτων που συλλέγονται από τη δεξαμενή εξισορρόπησης που τροφοδοτεί με λύματα το πιλοτικό σύστημα MBR καθώς και από τις βιομηχανικές μονάδες που εξετάζονται γίνεται ανάλογα με τις απαιτήσεις της μεθόδου που εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της κάθε παραμέτρου. Η μέτρηση ορισμένων παραμέτρων (όπως είναι pH, TOC, TC, IC) απαιτεί την χρησιμοποίηση του δείγματος ως έχει, χωρίς να προηγηθεί προετοιμασία-επεξεργασία, εκτός από αραιώση. Αντίθετα, για τον προσδιορισμό κάποιων άλλων παραμέτρων (π.χ. μέταλλα, COD, DOC TOC, TN, NH₄-N, NO₃-N, Cl⁻, SO₄²⁻, PO₄-P κ.λ.π.) πρέπει να προηγηθεί κατάλληλη προετοιμασία του δείγματος που μπορεί να περιλαμβάνει χώνευση ή/και διήθηση διαμέσου φίλτρων ή μεμβρανών με μέγεθος πόρων 1.2 μm ή 0.45 μm. Η προετοιμασία των δειγμάτων υγρών αποβλήτων που απαιτείται για κάθε μέτρηση δίνεται στην Ενότητα 3.13 που περιγράφεται η μέθοδος προσδιορισμού κάθε παραμέτρου.

3.8 Προσδιορισμός δομής, μορφολογίας και χημικής σύστασης δειγμάτων

Στον Πίνακα 3.16 δίνονται οι αναλύσεις που διενεργούνται σε κάθε είδος δείγματος προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο χαρακτηρισμός τους.

Πίνακας 3.16: Αναλύσεις χαρακτηρισμού δειγμάτων

Δείγμα	Ανάλυση	Στόχος ανάλυσης
Ορυκτά (ζεόλιθος, μπεντονίτης, βερμικουλίτης)	XRD, XRF, SEM, ποροσιμετρία αζώτου	Χαρακτηρισμός ορυκτών
Ίνες μεμβρανών	SEM-EDX	Προσδιορισμός επικαθίσεων που συμβάλλουν στην έμφραξη
Ενεργός ιλύς	SEM-EDX, FT-IR	Χαρακτηρισμός ιλύος

3.8.1 Περίθλαση ακτίνων X (XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X (XRD) εφαρμόζεται για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων των υλικών, καθώς και για το χαρακτηρισμό των δομικών χαρακτηριστικών των φάσεων αυτών (μέγεθος κρυστάλλων, εσωτερικές τάσεις, κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, ατέλειες, δομή). Η ανάλυση XRD των δειγμάτων πραγματοποιείται με τη χρήση περιθλασίμετρου ακτίνων X τύπου Siemens, μοντέλο D-5000, το οποίο αποτελείται από ένα καθοδικό σωλήνα με μονοχρωμάτορα γραφίτη και αντικάθοδο χαλκού (Cu-Kα). Η μονάδα λειτουργεί στα 30 mA και στα 40 kV σε θερμοκρασία δωματίου. Η μέτρηση στηρίζεται στην περίθλαση των ακτίνων X από το δείγμα και εξάγονται διαγράμματα που δείχνουν τις χαρακτηριστικές κορυφές του δείγματος και περιλαμβάνουν τη σχετική ένταση και τη γωνία εμφάνισης (d-spacings) της κάθε κορυφής. Η προεπεξεργασία των δειγμάτων για τη διενέργεια της ανάλυσης XRD περιλαμβάνει την πλύση τους με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των επιφανειακών προσμίξεων, ξήρανση στους 105°C και τοποθέτηση σε ξηραντήρες. Ακολουθεί κοσκίνιση-λειοτρίβιση των δειγμάτων για την παραλαβή τους σε μορφή πούδρας (διάμετρος σωματιδίων <180 μm) ώστε να αποφευχθεί ο επιλεκτικός

προσανατολισμός των κρυσταλλιτών και στη συνέχεια τοποθετούνται σε ειδικό φορέα για την εξαγωγή των κρυσταλλογραφικών δεδομένων σύμφωνα με την τυπική διαδικασία που περιγράφεται στο εγχειρίδιο του οργάνου. Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται σάρωση των δειγμάτων με CuKα ακτινοβολία (1.5406 \AA) από $2 \leq 2\theta \leq 70^\circ$ με ταχύτητα σάρωσης $0.02^\circ/\text{sec}$. Η ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) των κρυσταλλικών ενώσεων γίνεται με χρήση της βάσης δεδομένων της JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Για κάθε δείγμα πραγματοποιούνται τρεις επαναλήψεις.

3.8.2 Φθορισμός ακτίνων X (XRF)

Η ανάλυση φθορισμού ακτίνων X διενεργείται για τον προσδιορισμό της χημικής σύστασης των υλικών. Η ανάλυση XRF πραγματοποιείται με τη χρήση οργάνου διασποράς μήκους κύματος (Wavelength - Dispersive XRF) μοντέλου ARL ADVANT XP. Το όργανο διαθέτει διάταξη (κρύσταλλο) για την ανάλυση της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας X, η οποία γίνεται βάσει του διαφορετικού μήκους κύματος των εκπεμπόμενων από τα στοιχεία φασματικών γραμμών. Η ανάλυση φθορισμού ακτίνων X αποτελεί μη καταστρεπτική μέθοδο στοιχειακής ανάλυσης των υλικών. Η πηγή παράγει πρωτογενή ακτινοβολία ακτίνων X, η οποία εξερχόμενη προσπίπτει στο προς ανάλυση δείγμα και δημιουργεί τη χαρακτηριστική δευτερογενή ακτινοβολία ακτίνων X των στοιχείων του δείγματος (Όξενκιουν, 2006). Το σύστημα ανίχνευσης χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της θέσης των κορυφών της φθοριζόμενης ακτινοβολίας για την ποιοτική ανάλυση, ενώ από τη μέτρηση της έντασης των κορυφών προκύπτει η ημιποσοτική ανάλυση και η σύσταση του δείγματος. Για κάθε δείγμα πραγματοποιούνται τρεις επαναλήψεις. Η προεπεξεργασία των ορυκτών για τη διενέργεια της XRF ανάλυσης περιλαμβάνει έκπλυση με απιονισμένο νερό, ξήρανση στους 105°C , ομογενοποίηση μέσω λειοτρίβισης και κοσκίνιση προκειμένου να επιτευχθεί διάμετρος κόκκων της τάξης των $40 \mu\text{m}$ (πούδρα).

3.8.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με φασματοφωτόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (SEM-EDX)

Ο προσδιορισμός της δομής και της μορφολογίας, καθώς και η ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των υλικών πραγματοποιείται με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) Quanta 200 της FEI με δυνατότητα εστίασης 3.5nm , συνδυασμένο με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDX). Η μελέτη των υλικών με την ηλεκτρονική μικροσκοπία μπορεί να δώσει πολλές λεπτομέρειες της δομής τους. Το Quanta 200 επιτυγχάνει μεγεθύνσεις μεγαλύτερες των $100,000\times$ με διακριτική ικανότητα 6 nm , ενώ χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου ως πηγή ηλεκτρονίων. Η λειτουργία του SEM στηρίζεται στις αλληλεπιδράσεις του προς εξέταση δείγματος και της προσπίπτουσας σε αυτό δέσμης ηλεκτρονίων. Η SEM παρέχει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφάνειας, εφαρμόζοντας παράλληλα ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη ηλεκτρονίων παρέχοντας τη δυνατότητα διενέργειας ημι-ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης του εξεταζόμενου υλικού. Η βασική αρχή της EDX στηρίζεται στη συλλογή και στην ανίχνευση της ακτινοβολίας X, η οποία εκπέμπεται από ένα δοκίμιο κατά τη μελέτη του με τεχνική SEM. Τα δεδομένα που προκύπτουν κατά τη μέτρηση συγκρίνονται με αντίστοιχα δεδομένα προτύπων δειγμάτων που βρίσκονται στην τράπεζα δεδομένων του λειτουργικού προγράμματος EDX Genesis και προκύπτει η χημική ανάλυση του δείγματος. Συγκεκριμένα, το όργανο παρέχει τη δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης σε ένα σημείο του δείγματος, οπότε προκύπτουν φάσματα της κλασικής μορφής αλλά και τη δυνατότητα ανάλυσης της ευρύτερης περιοχής. Στη δεύτερη περίπτωση η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει το δείγμα σταματώντας σε συγκεκριμένα σημεία όπου μετρά την εκπομπή των ακτίνων X που φθάνουν στον ανιχνευτή. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία κάθε σημείου παρουσιάζεται σε μορφή χάρτου κατανομής των διαφόρων στοιχείων. Τα αποτελέσματα από την εξέταση των δειγμάτων με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο παρουσιάζονται: (1) με την μορφή εικόνων μορφολογίας, επιφάνειας και κατανομής φάσεων, (2) με τα χαρακτηριστικά φάσματα ακτίνων X και (3) με την απεικόνιση της κατανομής των διαφόρων στοιχείων στην επιφάνεια του δείγματος.

Η προεπεξεργασία των ορυκτών για τη μελέτη της δομής και της μορφολογίας τους μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης περιλαμβάνει ελαφρά έκπλυση αυτών και ξήρανση στους 105°C . Η διάμετρος των σωματιδίων των ορυκτών είναι μικρότερη των $0.18 \mu\text{m}$. Επιπλέον, η ανάλυση SEM-EDX διενεργείται

προκειμένου να εξετασθούν οι επικαθίσεις στην επιφάνεια των ινών μεμβρανών που δημιουργούνται κατά τη λειτουργία του εργαστηριακού συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης και του πιλοτικού συστήματος MBR. Συγκεκριμένα, ένα μέρος της ίνας των μεμβρανών αφαιρείται, τεμαχίζεται σε ίνες μήκους 3-4 cm, και ξηραίνεται στους 80°C. Το δείγμα επικολλάται επάνω στο δειγματοφόρο με τη χρήση διπλής όψης αυτοκόλλητης ταινίας άνθρακα και καθαρίζεται χρησιμοποιώντας πεπιεσμένο αέρα.

3.9 Προσδιορισμός θεωρητικής και ενεργής ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας ορυκτών

Η πιο σημαντική ιδιότητα των ορυκτών και κυρίως του ζεόλιθου, όσον αφορά την ιοντοεναλλαγή, είναι η ικανότητά τους να ροφούν και να συγκρατούν στη δομή τους τα κατιόντα τα οποία είναι αναγκαίο να απομακρυνθούν από κάποιο διάλυμα. Ο ποσοτικός χαρακτηρισμός των ιοντοεναλλακτών πραγματοποιείται βάσει του προσδιορισμού της χωρητικότητάς τους, που ορίζεται ως ο αριθμός των ιοντογενών κέντρων (ionogenic groups), σε γραμμοισοδύναμα, τα οποία περιέχονται σε συγκεκριμένη ποσότητα υλικού. Η θεωρητική ή ολική χωρητικότητα (TCEC), είναι μια σταθερά η οποία χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των ζεόλιθων (Inglezakis, 2002). Η ολική ή θεωρητική χωρητικότητα των τριών ορυκτών εκτιμάται από τη χημική ανάλυση (XRF) των ορυκτών με δύο τρόπους (1) βάσει τη ισοδύναμης ποσότητας του Al (meq g^{-1}) και (2) από το άθροισμα των γραμμοισοδυνάμων των αντισταθμιστικών κατιόντων Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} ανά γραμμάριο υλικού (Langella et al., 2000; Artioli et al., 1985; Κανάρη, 1981). Ωστόσο, όλα αυτά τα ιόντα που υπολογίζονται από τη χημική ανάλυση των ορυκτών συνήθως δεν είναι εναλλάξιμα, είτε διότι αποτελούν συστατικά προσμίξεων, είτε διότι βρίσκονται σε θέσεις τέτοιες που καθιστούν την εναλλαγή αδύνατη (Artioli et al., 1985). Συνεπώς, μέρος της θεωρητικής χωρητικότητας μπορεί να είναι ανενεργό αφού συνήθως συμπεριλαμβάνει μη εναλλάξιμα ιόντα.

Για τους παραπάνω λόγους κρίνεται απαραίτητος ο προσδιορισμός της ποσότητας των ιόντων, που μπορούν πραγματικά να εναλλαχθούν. Η διαθέσιμη χωρητικότητα (MCEC), η οποία μετράται με ιοντοεναλλακτικές μεθόδους, εκφράζεται με την ποσότητα των πραγματικά εναλλάξιμων ιόντων του υλικού (Barrer, 1982). Η MCEC αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά για κάθε ιοντοεναλλάκτη και είναι ανεξάρτητη από τις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες (Inglezakis, 2005). Η διαθέσιμη ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα (MCEC) των ορυκτών μετράται σύμφωνα με την μέθοδο NH_4Ac (Stylianiou et al., 2007; Dohrmann, 2006). Η συγκεκριμένη μέθοδος επιλέγεται καθότι τα ορυκτά εμφανίζουν μεγάλη εκλεκτικότητα στα ιόντα NH_4^+ με αποτέλεσμα να ευνοείται η εναλλαγή τους με κατιόντα που βρίσκονται στο κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών (Duman & Tunc, 2008; Inglezakis et al., 2005). Η μέθοδος περιλαμβάνει διαδοχικές ισορροπήσεις του ορυκτού με διάλυμα οξικού αμμωνίου. Συγκεκριμένη ποσότητα ορυκτού αφήνεται να ισορροπήσει για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα με διάλυμα συγκεκριμένου όγκου και συγκέντρωσης οξικού αμμωνίου, και στη συνέχεια το διάλυμα ανανεώνεται. Συγκεκριμένα, 2.0 g ορυκτού εισάγονται σε υάλινη φιάλη των 100 ml στην οποία προστίθενται 50 ml διαλύματος 3M NH_4Ac σε pH 7.0. Η φιάλη διατηρείται στην επιθυμητή θερμοκρασία ($25 \pm 2^\circ\text{C}$) σε αυτορυθμιζόμενο υδατόλουτρο και το διάλυμα αφήνεται να ισορροπήσει για 24 h χωρίς ανάδευση. Ακολουθεί διήθηση και συλλογή του διηθήματος και του ορυκτού. Το ορυκτό προστίθεται σε 50 ml διαλύματος 3M NH_4Ac (pH=7) για χρόνο επαφής 1 h. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται με προσθήκη 40 ml 3M NH_4Ac για 1 h και στη συνέχεια με προσθήκη απιονισμένου νερού για 45 min. Η περίσσεια ηλεκτρολύτη (που βρίσκεται στην υγρή φάση) διαχωρίζεται από το ορυκτό μέσω διαδοχικών εκπλύσεων με απιονισμένο νερό. Κατόπιν φυγοκέντρωσης το υπερκείμενο υγρό που λαμβάνεται από κάθε στάδιο έκπλυσης διηθείται διαμέσου μεμβρανών. Τα διηθήματα που συλλέγονται από τις διαδοχικές διηθήσεις αναλύονται αθροιστικά για των προσδιορισμό των εναλλάξιμων κατιόντων. Το σύνολο των ιόντων που έχει εναλλάξει το ορυκτό με την NH_4^+ αντιπροσωπεύει τη διαθέσιμη χωρητικότητα.

Η διαθέσιμη χωρητικότητα των ορυκτών είναι συνήθως μικρότερη από την θεωρητική χωρητικότητα αυτών. Η διαφορά οφείλεται στην παρουσία κάποιων κατιόντων που είτε δεν μπορούν να απομακρυνθούν από δομή των ορυκτών, καθώς συγκρατούνται με ισχυρούς δεσμούς σε αυτά, είτε αποτελούν μέρος των προσμίξεων των υλικών και συνεπώς δεν είναι ιοντοεναλλάξιμα (Inglezakis et al., 2005). Η θεωρητική (TCEC), καθώς και η ενεργή (MCEC) ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα των ορυκτών εκφράζονται σε

γραμμοϊσοδύναμα ιόντος ανά γραμμάριο στερεού (mg g^{-1}). Η μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα (q_m) των ορυκτών για το κάθε μέταλλο προσδιορίζεται εφαρμόζοντας στις εξισώσεις ισόθερων δύο και τριών παραμέτρων στα δεδομένα που προκύπτουν από τη διενέργεια των πειραμάτων ισορροπίας, ακολουθώντας τη μεθοδολογία που περιγράφεται στην Ενότητα 3.4.8. Το q_m εκφράζει τη μέγιστη ποσότητα των μεταλλικών κατιόντων που μπορούν να προσροφηθούν ανά συγκεκριμένη ποσότητα στερεού. Το q_m δίνεται σε mg g^{-1} (ή mol g^{-1}) και είναι διαφορετικό για κάθε μέταλλο, ενώ εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες (π.χ. είδος μετάλλου, σύσταση υγρής φάσης, παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, pH, κ.λ.π.). Ο προσδιορισμός του q_m είναι απαραίτητος για τις πρακτικές εφαρμογές της προσρόφησης, καθότι επιτρέπει την πειραματική σύγκριση της απόδοσης των προσροφητικών υλικών για τη δέσμευση διαφορετικών μετάλλων.

3.10 Χαρακτηρισμός ενεργού ιλύος

Ενεργός ιλύς εφαρμόζεται κατά τις διεργασίες MF/UF για την απομάκρυνση των μετάλλων και άλλων ρυπαντών από τα διαφορετικά ρεύματα υγρών αποβλήτων μέσω της διεργασίας της προσρόφησης. Η ενεργός ιλύς συλλέγεται από τη δεξαμενή αερισμού του πιλοτικού συστήματος MBR που επεξεργάζεται αστικά λύματα και λειτουργεί σε μόνιμες συνθήκες. Η συλλογή της ιλύος πραγματοποιείται την ίδια ημέρα (ή το πολύ 2-3 μέρες πριν) από την ημέρα διεξαγωγής του κάθε πειράματος προσρόφησης και φυλάσσεται σε ψυγείο στους 4°C , ώστε να ελαχιστοποιηθεί η αλλοίωση των χαρακτηριστικών της. Η ενεργός ιλύς δεν υπόκειται σε καμία θερμική ή χημική προεπεξεργασία πριν τη χρήση της προκειμένου να προσδιοριστεί η προσροφητική της ικανότητα στην υφιστάμενη της μορφή. Τα δείγματα ενεργού ιλύος αναλύονται για τον προσδιορισμό του αρχικού περιεχομένου τους σε βαρέα μέταλλα, οι συγκεντρώσεις των οποίων ανιχνεύονται συστηματικά να είναι αμελητέες ($< 0.2 \text{ mg l}^{-1}$). Για τον προσδιορισμό των μετάλλων αρχικά πραγματοποιείται χώνευση του δείγματος της ενεργού ιλύος, διήθηση αυτού και μέτρηση της συγκέντρωσης των μετάλλων ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στην Ενότητα 3.13.16.

Ακολουθεί ταυτοποίηση των αρχικών χαρακτηριστικών της ενεργού ιλύος που περιλαμβάνει τον προσδιορισμό των ακόλουθων παραμέτρων: pH, SMP, MLSS, MLVSS, $\text{NO}_3\text{-N}$ και $\text{NH}_4\text{-N}$, COD κολλοειδών ουσιών μεγάλου μεγέθους ($1.2\text{--}0.04 \mu\text{m}$). Ο προσδιορισμός της δραστηριότητας της ετεροτροφικής βιομάζας γίνεται μέσω της διεξαγωγής πειραμάτων μέτρησης της μέγιστης ταχύτητας αποξυγόνωσης ($\text{OUR}_{\text{max λυμάτων}}$). Το $\text{OUR}_{\text{max λυμάτων}}$ προσδιορίζεται μέσω της προσθήκης περίσσειας ποσότητας φρέσκων λυμάτων και την καταγραφή της συγκέντρωσης του διαλυμένου οξυγόνου με το χρόνο. Η μέτρηση του $\text{OUR}_{\text{max λυμάτων}}$ διενεργείται σε ενεργό ιλύ πριν και μετά την προσθήκη καθορισμένων αρχικών συγκεντρώσεων των υπό εξέταση μετάλλων. Η ακριβής πειραματική διαδικασία που ακολουθείται στις μετρήσεις του $\text{OUR}_{\text{max λυμάτων}}$ δίνεται στην Ενότητα 3.10.2.

3.10.1 Φασματοσκοπία υπεράυθρου (FT-IR)

Η ανάλυση FT-IR επιτρέπει τον προσδιορισμό των λειτουργικών ομάδων της ενεργού ιλύος, οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων. Η κύρια περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος που παρουσιάζει ενδιαφέρον για αναλυτικούς σκοπούς είναι το μέσο IR, από 4000 έως 400 κυματαριθμούς, cm^{-1} (κυματαριθμός = $1/\lambda$, όπου λ =μήκος κύματος σε cm). Η ακτινοβολία από την πηγή προσπίπτει σε ένα διαχωριστή δέσμης που αποτελείται από ένα φιλμ γερμανίου σε υπόστρωμα KBr, διαπερατό στο κυρίως IR. Λόγω της ημιδιαπερατότητάς του δημιουργούνται δύο δέσμες, από τις οποίες η μία προσκρούει στο σταθερό κάτοπτρο και η άλλη ανακλάται στο κινητό κάτοπτρο, η απόσταση του οποίου μεταβάλλεται κατά λίγα mm από το διαχωριστή δέσμης. Οι δύο αυτές δέσμες ενώνονται, διασχίζουν το δείγμα και προσκρούουν ως σύνολο στον ανιχνευτή. Το κυριότερο εξάρτημα είναι το συμβολόμετρο με το κινητό κάτοπτρο. Βάσει του σήματος που εξέρχεται του συμβολομέτρου λαμβάνεται το συμβολόγραμμα που είναι συνάρτηση της θέσης του κινούμενου κατόπτρου και δίνει πληροφορίες ταυτόχρονα για όλες τις επιμέρους IR συχνότητες. Με τη βοήθεια ενός laser He-Ne μετράται η θέση του κινούμενου κατόπτρου. Η τελική εικόνα ενός φάσματος FT-IR είναι η αποκωδικοποίηση του συμβολογράμματος με τον μετασχηματισμό Fourier. Η μέτρηση διενεργείται βάσει της τεχνικής ATR (Attenuated Total Reflectance). Η τεχνική αυτή αφορά δείγματα διαφόρων μορφών και απαιτείται η χρήση

του εξαρτήματος ATR PRO 410-S με κρύσταλλο Ge (Γερμανίου) ο οποίος επιτρέπει τη μέτρηση έως τα 700 cm^{-1} . Το δείγμα ιλύος πριν την ανάλυση ξηραίνεται στους 60°C.

3.10.2 Μέτρηση ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR)

Τα πειράματα μέτρησης της μέγιστης ταχύτητας αποξυγόνωσης, που αναφέρονται ως πειράματα OUR (Oxygen Uptake Rate), έχουν ως σκοπό τον προσδιορισμό της δραστηριότητας της ετεροτροφικής βιομάζας υπό συνθήκες περίσσειας τροφής. Το πείραμα πραγματοποιείται σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch), όπου βιομάζα βρίσκεται σε συνθήκες αερισμού. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: 500 ml ανάμικτου υγρού από τον αντιδραστήρα του MBR συλλέγονται και μεταφέρονται στο εργαστήριο όπου τοποθετούνται από 250 ml σε δύο κωνικές φιάλες του 1 λίτρου και παραμένουν αεριζόμενες. Ακολούθως στη μία κωνική φιάλη προστίθεται 250 ml φρέσκια πρωτοβάθμια εκροή λυμάτων, ενώ στην άλλη φιάλη προστίθεται διάλυμα 1000 mg l^{-1} οξικού νατρίου η αρχική συγκέντρωση του οποίου στη βιομάζα είναι 250 mg l^{-1} . Το pH στα μίγματα διατηρείται σε 7.3 ± 0.2 και η θερμοκρασία σε $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$, ενώ προστίθεται και θειουρία (10-12 mg l^{-1}) για την αναχαίτιση της διεργασίας της νιτροποίησης. Στα 10 λεπτά από την ανάμιξη συλλέγονται δείγματα τα οποία τοποθετούνται σε φιάλες BOD υπό ελαφρά ανάδευση και μετρείται η μείωση του DO με το χρόνο τοποθετώντας το οξυγονόμετρο τύπου WTW OXI 315i μέσα στη φιάλη του BOD. Η ένδειξη του DO καταγράφεται κάθε μισό λεπτό για συνολικό χρονικό διάστημα 5-8 λεπτά. Η τιμή του OUR υπολογίζεται από την κλίση του διαγράμματος του DO συναρτήσει του χρόνου. Μετά το πέρας της πρώτης μέτρησης του OUR, το μίγμα βιομάζας - οξικού οξέος μεταφέρεται και πάλι στο δοχείο, όπου παραμένει υπό συνθήκες συνεχούς αερισμού μέχρι να συμπληρωθούν 30 λεπτά από την ανάμιξη της βιομάζας με το οξικό οξύ. Μετά την πάροδο των 30 λεπτών το παραπάνω πείραμα επαναλαμβάνεται. Το μέγιστο OUR λαμβάνεται από τη μέγιστη τιμή μεταξύ της τιμής του OUR που υπολογίζεται στα 10 λεπτά και της τιμής του OUR που υπολογίζεται στα 30 λεπτά. Η επιλογή του χρονικού διαστήματος των 10 και των 30 λεπτών για τη μέτρηση της μέγιστης ταχύτητας αποξυγόνωσης OUR_{max} , γίνεται ώστε οι μικροοργανισμοί να έχουν ένα μικρό χρονικό περιθώριο, προκειμένου να προσαρμοσθούν στις συνθήκες περίσσειας τροφής που εισάγονται με την προσθήκη οξικού οξέος. Η τιμή του OUR κανονικοποιείται διαιρώντας την με τα VSS του μίγματος. Κατά τους πειραματικούς κύκλους στους οποίους η βιομάζα περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Cu, Pb, Ni και Zn) και προκειμένου να αποφευχθεί η αραίωση των συγκεντρώσεων αυτών των μετάλλων, η προσθήκη τους γίνεται και στα λύματα και το οξικό οξύ. Η αναχαίτιση της ετεροτροφικής βιομάζας λόγω της προσθήκης μετάλλων υπολογίζεται από την ποσοστιαία διαφορά της τιμής του μέγιστου OUR του πειράματος αναφοράς (στο οποίο δεν πραγματοποιείται προσθήκη μετάλλων) σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του μέγιστου OUR που υπολογίζεται όταν στο ανάμικτο υγρό έχει προστεθεί συγκεκριμένη ποσότητα μετάλλων. Για τη μέτρηση των VSS λαμβάνονται δύο δείγματα και για την εξαγωγή του τελικού αποτελέσματος χρησιμοποιείται ο μέσος όρος των δύο μετρήσεων.

3.10.3 Μέτρηση ταχύτητας νιτροποίησης

Το πείραμα μέτρησης της ταχύτητας νιτροποίησης, γνωστό με τον όρο AUR (ammonium uptake rate) εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της δραστηριότητας των αυτοτροφικών βακτηρίων στην ενεργό ιλύ. Το πείραμα πραγματοποιείται σε εργαστηριακούς αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch), όπου ενεργός ιλύς βρίσκεται σε συνθήκες αερισμού. Περίσσεια ποσότητα αμμωνιακού αζώτου προστίθεται στη ενεργό ιλύ και μετράται ανά τακτά χρονικά διαστήματα η συγκέντρωση του νιτρικού αζώτου στη βιομάζα. Συγκεκριμένα η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: δείγμα βιομάζας (500 ml) λαμβάνεται από το βιολογικό αντιδραστήρα του συστήματος MBR και μεταφέρεται στο εργαστήριο, όπου αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος ($25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$) και στη συνέχεια τοποθετείται σε κωνική φιάλη όπου και παραμένει υπό συνθήκες αερισμού. Έπειτα, προστίθεται περίσσεια ποσότητα διαλύματος χλωριούχου αμμωνίου (NH_4Cl), ώστε να εξασφαλισθεί η ύπαρξη αρχικής συγκέντρωσης $\text{NH}_4\text{-N}$ 40 mg l^{-1} στην ιλύ. Η βιομάζα υποβάλλεται σε αερισμό όλη τη διάρκεια του διεξαγωγής του πειράματος, ώστε η συγκέντρωση του DO να μην είναι χαμηλότερη από 4 mg l^{-1} . Κατά τη διάρκεια του πειράματος παρατηρείται μείωση του pH, λόγω της νιτροποίησης που λαμβάνει χώρα. Το pH της ιλύος διατηρείται στα επίπεδα του 7.4 ± 0.2 με την προσθήκη σταγόνων διαλύματος NaOH. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα (30-40 min) αφαιρείται μικρή ποσότητα ιλύος (περίπου 10 ml) η οποία φυγοκεντρείται στα 3000 g και διηθείται άμεσα μέσω μεμβρανών

με μέγεθος πόρων 0.45 μm (Whatman) ώστε να αποφευχθεί, η περαιτέρω νιτροποίηση μέχρι τη διεξαγωγή της ανάλυσης. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται ο προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου στο διήθημα και υπολογίζεται το AUR ως η κλίση της αύξησης του νιτρικού αζώτου με το χρόνο. Η τιμή του AUR κανονικοποιείται διαιρώντας την με τα VSS του μίγματος. Για τη μέτρηση των VSS λαμβάνονται δύο δείγματα και για την εξαγωγή του τελικού αποτελέσματος χρησιμοποιείται ο μέσος όρος των δύο μετρήσεων ($\text{mgNO}_3\text{-N g}^{-1}\text{VSS}^{-1}\text{h}^{-1}$). Κατά τους πειραματικούς κύκλους στους οποίους η βιομάζα περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων (Cu, Pb, Ni και Zn) και προκειμένου να αποφευχθεί η αραίωση των συγκεντρώσεων αυτών των μετάλλων, οι συγκεκριμένες συγκεντρώσεις βαρέων προστίθενται και στο διάλυμα NH_4Cl .

3.10.4 Εξωκυτταρικά πολυμερή

Στην παρούσα Ενότητα περιγράφεται η διαδικασία που ακολουθείται για τον προσδιορισμό των διαλυτών εξωκυτταρικών πολυμερών (SMP) της ιλύος. Τα SMP είναι διαλυμένα στο ανάμικτο υγρό και επομένως δεν απαιτείται διαδικασία αποδέσμευσής τους. Η βιομάζα που συλλέγεται από τη δεξαμενή αερισμού κατά τη δειγματοληψία φυγοκεντρείται άμεσα για 15 λεπτά στα 3500 g. Μετά τη φυγοκέντρηση ακολουθεί διήθηση της βιομάζας διαμέσου φίλτρου Whatman GF/C 1.2 μm. Στο διήθημα προσδιορίζεται η συγκέντρωση των ολικών SMP. Η μέτρηση των SMP γίνεται σε όρους ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).

3.11 Προσδιορισμός τοξικότητας βαρέων μετάλλων στην ενεργό ιλύ

Η τοξική επίδραση του νικελίου, του χαλκού, του ψευδαργύρου και του μολύβδου σε ετεροτροφική βιομάζα ενεργού ιλύος εξετάζεται με τη διενέργεια πειραμάτων εύρεσης της μέγιστης ταχύτητας αποξυγόνωσης (OUR). Ενεργός ιλύς συλλέγεται από το βιολογικό αντιδραστήρα πιλοτικού συστήματος MBR το οποίο επεξεργάζεται αστικά υγρά απόβλητα. 300ml ιλύος τοποθετούνται σε κάθε φιάλη (Erlenmeyer flask) των 1000ml και παραμένει αεριζόμενη με κατάλληλους διαχυτήρες ώστε το διαλυμένο οξυγόνο να παραμένει σε υψηλά επίπεδα. Οι φιάλες παραμένουν σε θερμοκρασία δωματίου ($25\pm 2^\circ\text{C}$). Στη συνέχεια προστίθεται οξικό νάτριο (CH_3COONa) έτσι ώστε η συγκέντρωσή του στο μίγμα βιομάζας-οξικού οξέος να είναι 250 mg l^{-1} καθώς και θειουρία ώστε η τελική συγκέντρωσή της στο μίγμα να είναι 10-12 mg l^{-1} προκειμένου να αναχαιτισθεί η διεργασία της νιτροποίησης. Έπειτα προστίθεται συγκεκριμένη συγκέντρωση μετάλλου στο μίγμα ιλύος-οξικού οξέος και το pH ρυθμίζεται στα 7.3 ± 0.2 . Οι εξεταζόμενες συγκεντρώσεις μετάλλων είναι 10, 40, 70, 100 και 320 mg l^{-1} , ενώ σε μία φιάλη δεν προστίθεται μέταλλο και αποτελεί το πείραμα αναφοράς. Τριάντα (30) λεπτά μετά την ανάμιξη της ενεργού ιλύος με τα μέταλλα λαμβάνονται δείγματα από κάθε φιάλη και τοποθετούνται σε δοχεία μέτρησης του BOD υπό ελαφρά ανάδευση μετρίεται η μείωση του DO με το χρόνο. Μετρήσεις λαμβάνονται κάθε 30 sec για 7-8 λεπτά περίπου. Το DO μετρίεται με οξυγονόμετρο τύπου WTWOXI 315i. Η αναχαιτίση της ετεροτροφικής βιομάζας λόγω της προσθήκης μετάλλων υπολογίζεται από την ποσοστιαία διαφορά της τιμής του μέγιστου OUR του πειράματος αναφοράς σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του μέγιστου OUR που υπολογίζεται για τη συγκεκριμένη ποσότητα μετάλλων

$$\text{Αναχαιτίση Ετεροτροφικής Βιομάζας (\%)} = \frac{\text{OUR}_1 - \text{OUR}_2}{\text{OUR}_1} \times 100 \quad 3.21$$

Όπου: OUR_1 ($\text{mgO}_2 \text{ g}^{-1}\text{VSSh}^{-1}$) είναι το μέγιστο OUR στο πείραμα αναφοράς (χωρίς προσθήκη μετάλλου), ενώ το OUR_2 ($\text{mgO}_2 \text{ g}^{-1}\text{VSSh}^{-1}$) είναι το μέγιστο OUR όταν έχει προστεθεί συγκεκριμένη ποσότητα μετάλλου στη βιομάζα. Σε όλα τα πειράματα μέτρησης του OUR γίνεται αναγωγή στα VSS. Για τον προσδιορισμό της επίδρασης των φυσικών αργιλοπυριτικών ορυκτών στη μείωση της τοξικότητας και στον περιορισμό της αναχαιτίσης της ετεροτροφικής βιομάζας η παραπάνω διαδικασία επαναλαμβάνεται με τη διαφοροποίηση ότι προστίθενται 10 g l^{-1} ζεόλιθου και μπεντονίτη στη βιομάζα. Η προσθήκη των ορυκτών πραγματοποιείται μετά την προσθήκη του οξικού οξέος και των μετάλλων.

Επιπλέον, εξετάσθηκε η τοξικότητα των μετάλλων (Ni, Cu, Zn, Pb) τόσο στην ετεροτροφική όσο και στην αυτοτροφική βιομάζα κατά τη λειτουργία του πιλοτικού συστήματος MBR. Για την εξέταση της αναχαιτίσης της δραστηριότητας της ετεροτροφικής και αυτοτροφικής βιομάζας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις OUR (Ενότητα 3.10.2) και AUR αντίστοιχα σε όλους τους κύκλους λειτουργίας του συστήματος MBR. Έπειτα

πραγματοποιήθηκε σύγκριση των μέσων τιμών OUR και AUR χωρίς και με την προσθήκη μετάλλων και χρησιμοποιήθηκαν οι σχέσεις 3.13 και 3.14 για την εύρεση της ποσοστιαίας αναχαίτισης της ετεροτροφικής και αυτοτροφικής βιομάζας αντίστοιχα.

$$\text{Αναχαίτιση Αυτοτροφικής Βιομάζας (\%)} = \frac{\text{AUR}_1 - \text{AUR}_2}{\text{AUR}_1} \times 100 \quad 3.22$$

Όπου: AUR_1 ($\text{mgNO}_3\text{-N/gVSS-h}$) είναι το AUR στο πείραμα αναφοράς (χωρίς προσθήκη μετάλλου), ενώ το AUR_2 ($\text{mgNO}_3\text{-N/gVSS-h}$) είναι το μέγιστο AUR όταν έχει προστεθεί συγκεκριμένη ποσότητα μετάλλου στη βιομάζα.

3.12 Προσδιορισμός των χημικών μορφών των βαρέων μετάλλων στην ιλύ

Ο προσδιορισμός των μορφών στις οποίες βρίσκονται τα βαρέα μέταλλα στην ενεργό ιλύ του συστήματος MBR κατά τη διάρκεια του δεύτερου λειτουργικού κύκλου πραγματοποιείται μέσω διαδοχικών εκχυλίσεων (sequential extraction) βάσει της συνδυασμένης μεθόδου που αναπτύχθηκε από τους Rauret et al. (1999) Hlavay & Polyak (1998) και Bodog et al. (1996). Βάσει της συγκεκριμένης μεθόδου γίνεται διαχωρισμός των μορφών των μετάλλων που συνδέονται με διαφορετικά κλάσματα της ιλύος: (i) μέταλλα σε ιοντοεναλλάξιμη μορφή (exchangeable-ιοντοεναλλάξιμο κλάσμα) και δεσμευμένα με ανθρακικά συστατικά της ιλύος (carbonates), (ii) μέταλλα δεσμευμένα με οξείδια Fe/Mn ή μέταλλα στη μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων (reducible-αναγωγικό κλάσμα), (iii) μέταλλα συνδεδεμένα με οργανικές ουσίες (organics – οργανικό κλάσμα) και σουλφίδια (sulphide), (iv) μέταλλα σε υπολειμματική μορφή – δυσδιάλυτη μορφή μετάλλων (residuals – υπολειμματικό κλάσμα). Δείγματα ιλύος λαμβάνονται από το ανάμικτο υγρό του συστήματος MBR τη χρονική στιγμή που διακόπτεται ο εμπλουτισμός των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων με Cu, Ni, Pb και Zn σε πολυστοιχειακό διάλυμα (κατά την ολοκλήρωση των 6 ωρών) κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του 2^{ου} πειρατικού κύκλου που λαμβάνει χώρα τις μέρες λειτουργίας 35-77. Η περιεκτικότητα της ιλύος σε μέταλλα είναι γνωστή. Η περιεχόμενη συγκέντρωση των μετάλλων στην ιλύ προσδιορίζεται κατόπιν χώνευσης της ιλύος ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στην Ενότητα 3.13.16. Μέρος της ιλύος ξηραίνεται στους 60-70°C και τοποθετείται σε αφυγραντή για τη χρήση της στις αναλύσεις.

Προσδιορισμός ιοντοεναλλάξιμης/ανθρακικής μορφής μετάλλων: 1g ξηραμένης ιλύος εκχυλίζεται με 40 ml διαλύματος HOAc , 0,11M (το pH ρυθμίζεται στο 2.8 με χρήση HNO_3) για 16 ώρες υπό συνεχή ανάδευση (25 °C). Ακολουθεί φυγοκέντρηση του μίγματος για 20 min στα 3000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό διαχωρίζεται (προστίθεται 0.5 ml HNO_3) και αναλύεται το περιεχόμενό του σε μέταλλα. Παράλληλα πραγματοποιείται έκπλυση του υπολείμματος με 20ml απιονισμένου νερού σε κλειστή φιάλη με ανάδευση για 15 min και ακολουθεί φυγοκέντρηση για 20 min στα 3000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό απορρίπτεται, ενώ το στερεό υπόλειμμα συλλέγεται.

Προσδιορισμός μετάλλων δεσμευμένων με οξείδια Fe/Mn (στάδιο 2): Το υπόλειμμα που συλλέγεται από το 1^ο στάδιο εκχυλίζεται με 40ml διαλύματος $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 0.5M (το pH ρυθμίζεται στο 2 με χρήση HNO_3) για 16 ώρες υπό συνεχή ανάδευση (25°C). Το υπερκείμενο υγρό διαχωρίζεται από το στερεό υπόλειμμα και αναλύεται η περιεχόμενη συγκέντρωσή του σε μέταλλα. Το υπόλειμμα πλένεται με 20 ml απιονισμένου νερού σε κλειστή φιάλη με ανάδευση για 15 min και ακολουθεί φυγοκέντρηση για 20 min στα 3000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό απορρίπτεται και το στερεό υπόλειμμα συλλέγεται.

Προσδιορισμός μετάλλων δεσμευμένων με οργανικές ουσίες και σουλφίδια (στάδιο 3): Στο υπόλειμμα που συλλέγεται από το 2^ο στάδιο προστίθενται 10 ml διαλύματος H_2O_2 8.8M (το pH ρυθμίζεται στο 2-3 με χρήση HNO_3) και αφήνεται για 1 ώρα στους 25°C υπό περιοδική ανάδευση. Η χώνευση συνεχίζεται για 1 ώρα στους 85±2°C σε υδατόλουτρο και στη συνέχεια η θερμοκρασία αυξάνεται ώστε ο όγκος του διαλύματος να μειωθεί σε λιγότερο από 3 ml. Ακολουθεί προσθήκη 10 ml διαλύματος H_2O_2 8.8M, θέρμανση της φιάλης στους 85±2°C και χώνευση για 1 ώρα. Η θέρμανση συνεχίζεται έως ότου όγκος του διαλύματος να μειωθεί στο ~ 1 ml (όχι μέχρι ξηρού). Όταν το διάλυμα αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου, γίνεται προσθήκη 50 ml διαλύματος NH_4Oac 1M (το pH ρυθμίζεται στο 2 με HNO_3) και αναδεύεται για 16 ώρες (25°C). Το υπερκείμενο υγρό διαχωρίζεται από το στερεό υπόλειμμα και ανιχνεύεται το περιεχόμενό του σε μέταλλα. Το υπόλειμμα πλένεται με 20 ml απιονισμένου νερού με ανάδευση για 15 min και ακολουθεί φυγοκέντρηση για 20 min στα 3000 rpm. Το υπερκείμενο υγρό απορρίπτεται και το στερεό υπόλειμμα συλλέγεται.

Προσδιορισμός μετάλλων σε υπολειμματική μορφή (στάδιο 4): Στο υπόλειμμα που συλλέγεται από το 3^ο στάδιο προστίθενται 7.5 ml πυκνού HNO₃ και 5ml HClO₄. Η χώνευση του μίγματος πραγματοποιείται σε υδατόλουτρο για 2 ώρες στους 100°C. Όταν το διάλυμα αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος, προστίθενται σε αυτό 1.5 ml πυκνού HNO₃ και απιονισμένο νερό μέχρι τελικού όγκου 50 ml και ακολουθεί προσδιορισμός της περιεκτικότητάς του σε μέταλλα.

3.12.1 Εκχύλιση βαρέων μετάλλων από ιλύ με όξινη επεξεργασία

Μετά τον προσδιορισμό της κατανομής των μετάλλων στα διαφορετικά κλάσματα εξετάζεται η δυνατότητα αποδέσμευσης αυτών από την ιλύ με εφαρμογή H₂SO₄ συγκέντρωσης 10% v/v. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η εξής: 4.0 g επιβαρυμένης με μέταλλα (Cu, Ni, Pb, Zn) ιλύος προστίθενται σε 20 ml εκχυλιστικού διαλύματος έτσι ώστε να προκύψει αναλογία μάζας ιλύος (g) προς όγκο οξέος (ml) 1:5. Η απόδοση της εκρόφησης των μετάλλων εξετάζεται σε πέντε διαφορετικούς χρόνους επαφής (15, 30, 45, 60 και 240 min), ενώ η θερμοκρασία αποτελεί σταθερή παράμετρο (T=25°C). Μετά την ολοκλήρωση της διεργασίας πραγματοποιείται φυγοκέντρηση στα 3000 rpm και ανίχνευση της περιεκτικότητας του υπερκείμενου υγρού σε μέταλλα. Στη συνέχεια υπολογίζεται η απόδοση της αποδέσμευσης που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή H₂SO₄ για τα διαφορετικά μέταλλα σε διαφορετικούς χρόνους εκχύλισης.

3.13 Τυπικές αναλύσεις - Μετρήσεις τυπικών παραμέτρων

3.13.1 Ολικά (TSS), πτητικά (VSS) αιωρούμενα στερεά και ολικά διαλυτά στερεά (TDS)

Ο προσδιορισμός των ολικών αιωρούμενων στερεών (TSS) και των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) και των ολικών διαλυτών στερεών (TDS) πραγματοποιείται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους 2540 D, 2540 E και 2540 C, αντίστοιχα (APHA, 1998). Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται είναι τα GF/C της Whatman με μέγεθος πόρων 1.2 μm. Καθαρά φίλτρα τοποθετούνται σε κλίβανο στους 550°C για 20 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία και τυχόν πτητικές ενώσεις. Τα φίλτρα τοποθετούνται σε αφυγραντή για τουλάχιστον 20 λεπτά ώστε να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίζονται ώστε να βρεθεί η μάζα του καθαρού φίλτρου. Στη συνέχεια, γνωστός όγκος υγρού (40 ml για τα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα, 4 ml για την ιλύ και 250 ml για την εκροή των συστημάτων) διηθείται κάθε φορά μέσω του προζυγισμένου φίλτρου. Έπειτα τα φίλτρα ξηραίνονται σε κλίβανο για τουλάχιστον 2 ώρες στους 103^ο-105^οC, τοποθετούνται για τουλάχιστον 15 λεπτά σε αφυγραντή ώστε να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια ζυγίζονται. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των TSS γίνεται βάσει της ακόλουθης σχέσης:

$$TSS = \frac{M_B - M_A}{V} \times 10^6 \quad 3.23$$

όπου, M_B: μάζα φίλτρου μετά την ξήρανση στους 103^ο-105^οC (g), M_A: μάζα καθαρού φίλτρου (g), V: όγκος δείγματος (ml).

Για τη συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών του ανάμικτου υγρού χρησιμοποιείται ο συμβολισμός MLSS (Mixed Liquor Suspended Solids)

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

$$VSS = \frac{M_B - M_F}{V} \times 10^6 \quad 3.24$$

όπου, M_F: Μάζα φίλτρου μετά τους 550°C (g), V: όγκος δείγματος (ml).

Για τη συγκέντρωση των πτητικών αιωρούμενων στερεών του ανάμικτου υγρού χρησιμοποιείται ο συμβολισμός MLVSS (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids)

Ο προσδιορισμός των ολικών διαλυτών στερεών (TDS) περιλαμβάνει την ακόλουθη διαδικασία: Καθαρή πορσελάνινη κάψα τοποθετείται σε κλίβανο ξήρανσης στους 180 ± 2 °C για μια ώρα. Η κάψα τοποθετείται σε αφυγραντή για τουλάχιστον 20 λεπτά και στη συνέχεια ζυγίζεται. Συγκεκριμένος όγκος δείγματος διηθείται υπό κενό διαμέσου φίλτρων GF/C της Whatman με μέγεθος πόρων 1.2 μm. Το διήθημα (γνωστός

όγκος) συλλέγεται, μεταφέρεται στην προζυγισμένη κάψα, η οποία εισάγεται σε κλίβανο ξήρανσης για τουλάχιστον στους $180 \pm 2^\circ\text{C}$ έως ότου να απομακρυνθεί πλήρως το υγρό. Η κάψα τοποθετείται σε ξηραντήρα για τουλάχιστον 20 λεπτά και έπειτα ζυγίζεται. Η αύξηση του βάρους της κάψας αντιστοιχεί στα ολικά διαλυτά στερεά. Ο όγκος του δείγματος πρέπει να είναι τέτοιος ώστε το στερεό υπόλειμμα να μην ξεπερνά τα 200 mg προκειμένου να εξασφαλιστεί η πλήρης απομάκρυνση του υγρού από αυτό. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των TDS (mg l^{-1}) γίνεται βάσει της σχέσης:

$$\text{TDS} = \frac{M_E - M_\Delta}{V} \times 10^6 \quad 3.25$$

όπου, M_E : μάζα κάψας μετά την ξήρανση στους $180 \pm 2^\circ\text{C}$ (g), M_Δ : μάζα καθαρής κάψας (g), V όγκος δείγματος (ml).

3.13.2 COD

Οι μετρήσεις του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) πραγματοποιούνται με χρήση αντιδραστηρίων της εταιρίας Merck (Spectroquant COD test) για εύρος συγκεντρώσεων $4\text{-}40 \text{ mg l}^{-1}$, $10\text{-}150 \text{ mg l}^{-1}$, $50\text{-}500 \text{ mg l}^{-1}$, $25\text{-}1500 \text{ mg l}^{-1}$ και $300\text{-}3500 \text{ mg l}^{-1}$ (αντίστοιχοι κωδικοί 1.14560.0001, 1.14540.0001, 1.14690.0001, 1.14690.0001, 1.14541.0001, 1.14691.0001), ανάλογα με την εκτιμώμενη συγκέντρωση του δείγματος. Η ανάλυση στηρίζεται στην κλασική μέθοδο οξείδωσης οργανικών και ανόργανων ενώσεων παρουσία διχρωμικού καλίου (Μέθοδος 5220D, APHA, 1998). Συγκεκριμένη ποσότητα δείγματος (2 ή 3 ml, ανάλογα με το είδος των έτοιμων αντιδραστηρίων) εισάγεται στο φιαλίδιο του COD που περιέχει τα αντιδραστήρια. Παράλληλα, ίδια ποσότητα απιονισμένου νερού τοποθετείται σε άλλο φιαλίδιο, για την παρασκευή του τυφλού δείγματος (blank). Κατόπιν τα φιαλίδια ανακινούνται και τοποθετούνται για χώνευση στους 148°C για δύο ώρες σε θερμοαντιδραστήρα (C-TECH / 1540). Μετά τη χώνευση τα φιαλίδια αφήνονται να αποκτήσουν θερμοκρασία περιβάλλοντος και τοποθετούνται στο φωτόμετρο Φωτόμετρο Spectroquant Nona60, της Merck για μέτρηση. Πρώτα διενεργείται η μέτρηση του τυφλού δείγματος, βάσει της οποίας πραγματοποιείται διόρθωση της μέτρησης του προς ανάλυση δείγματος. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται με την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων γνωστής συγκέντρωσης COD. Τα πρότυπα διαλύματα παρασκευάζονται από όξινο φθαλικό κάλιο (potassium hydrogen phthalate ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$)).

Το COD των κολλοειδών ουσιών ($1.2\text{-}0.04 \mu\text{m}$) υπολογίζεται από τη διαφορά του COD του διηθήματος που λαμβάνεται μετά από διήθηση διαμέσου φίλτρων GF/C με μέγεθος πόρων $1.2 \mu\text{m}$ και του COD του διηθήματος των μεμβρανών UF με διάμετρο πόρων $0.04 \mu\text{m}$. Το διαλυτό COD μετριέται στο διήθημα που συλλέγεται μετά από διήθηση από μεμβράνες Whatman μεγέθους $0.45 \mu\text{m}$. Ωστόσο, στο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης το πραγματικά διαλυτό COD περιλαμβάνει ουσίες μεγέθους μικρότερου των $0.04 \mu\text{m}$, καθώς το τελευταίο αποτελεί το ονομαστικό σημείο αποκοπής των μεμβρανών. Το σωματιδιακό COD περιλαμβάνει ουσίες μεγέθους μεγαλύτερου των $1.2 \mu\text{m}$.

3.13.3 Ολικός άνθρακας, ολικός οργανικός άνθρακας, ανόργανος άνθρακας

Με τη μέτρηση της τιμής του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) 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. Η μέτρηση του ολικού άνθρακα (TC), του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και του ανόργανου άνθρακα (IC) σε υγρά δείγματα πραγματοποιείται με τη χρήση του οργάνου Total Organic Analyzer (TOC-V). Η μέθοδος που ακολουθείται βασίζεται στο εγχειρίδιο του οργάνου.

Προσδιορισμός TC: Το δείγμα εισάγεται απευθείας στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη. Ο συνολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται (στους 720°C) στον σωλήνα καύσης και παράγεται διοξείδιο του άνθρακα (CO_2). 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.

Προσδιορισμός IC: Ο ανόργανος άνθρακας αναφέρεται στο διοξείδιο του άνθρακα και στα ανθρακικά άλατα που πιθανά περιέχονται στο δείγμα. Οξινίζοντας το δείγμα με υδροχλωρικό οξύ (HCl 2N) σε pH χαμηλότερο του 3, τα ανθρακικά άλατα που περιέχονται στο δείγμα μετατρέπονται σε διοξείδιο του άνθρακα. Κατόπιν, διαχέεται από το δείγμα το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας), οπότε το διοξείδιο του άνθρακα που παράχθηκε αυτό που υπήρχε διαλυμένο στο δείγμα, οδηγούνται σε ένα αφυγραντή, όπου απομακρύνεται η υγρασία. 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.

Προσδιορισμός TOC: Το TOC προσδιορίζεται με τη μέθοδο από τη διαφορά του TC με το IC (μέθοδος: TC – IC). Η μέθοδος αυτή συνίσταται για δείγματα που περιέχουν $IC \leq \frac{1}{2} TC$.

Για την ανάλυση παρασκευάζονται πρότυπες καμπύλες αναφοράς ($1 - 10 \text{ mg l}^{-1}$, $10 - 100 \text{ mg l}^{-1}$ και $100 - 1000 \text{ mg l}^{-1}$) ανάλογα με την εκτιμώμενη συγκέντρωση του δείγματος σε TC και σε IC. Για τη δημιουργία πρότυπης καμπύλης αναφοράς TC, παρασκευάζεται πρότυπο διάλυμα TC διαλύοντας 2.125 g όξινου φθαλικού καλίου ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) σε 1 l υπερκάθαρου νερού. Για την παρασκευή πρότυπου διαλύματος IC, 3.50 g όξινου ανθρακικού νατρίου (NaHCO_3) και 4.41 g ανθρακικού νατρίου (Na_2CO_3) διαλύονται σε 1 l υπερκάθαρου νερού. Πριν τη χρήση τους τα αντιδραστήρια του $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ και NaHCO_3 στους $103-105^\circ\text{C}$ για 1 και 2 h αντίστοιχα και στη συνέχεια τοποθετούνται σε αφυγραντή. Τα πρότυπα διαλύματα που παρασκευάζονται περιέχουν TC και IC συγκέντρωσης 1000 mg l^{-1} . Αυτά αραιώνονται κατάλληλα, ώστε να προκύψουν ώστε να προκύψουν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις και να δημιουργηθούν οι πρότυπες καμπύλες αναφοράς. Επιπλέον, το πρώτο σημείο κάθε καμπύλης προκύπτει από μέτρηση υπερκάθαρου νερού με μηδενική συγκέντρωση TC, IC (περιεκτικότητα $TC < 10 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$). Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται με τη μέτρηση των πρότυπων διαλυμάτων TC ($10 - 1000 \text{ mg l}^{-1}$) και IC ($10 - 1000 \text{ mg l}^{-1}$) ως δείγματα με αποδέκτες τιμές απόκλισης της τάξης του 1.5%. Ο διαλυτός οργανικός άνθρακας (DOC) προσδιορίζεται κατόπιν διήθησης των υγρών αποβλήτων διαμέσου μεμβρανών Whatman με διάμετρο πόρων $0.45 \text{ } \mu\text{m}$. Το οργανικό περιεχόμενο του διηθήματος αποτελεί τη συγκέντρωση του DOC.

3.13.4 Ολικό άζωτο (TN)

Η μέτρηση του ολικού αζώτου (TN) σε υγρά δείγματα πραγματοποιείται με χρήση του οργάνου TOC (TOC-V) με τη μονάδα TNM-1 της Shimadzu. Η μέθοδος μέτρησης βασίζεται στις οδηγίες του εγχειριδίου λειτουργίας του οργάνου. Η μέθοδος TNM-1, σύμφωνα με το πρότυπο ASTM D5176 βασίζεται στην ανάφλεξη-οξειδωση του δείγματος και ανίχνευση διοξειδίου του αζώτου με χημειοφωταύγεια (chemiluminescence). Τα δείγματα που περιέχουν άζωτο εισάγονται στο σωλήνα με καταλύτη πλατίνας (Pt) στους 720°C . Το δεσμευμένο άζωτο μετατρέπεται σε μονοξείδιο του αζώτου (NO) το οποίο οξειδώνεται σε διοξείδιο του αζώτου (NO_2) παρουσία όζοντος και ανιχνεύεται στον ανιχνευτή χημειοφωταύγειας. Για την παρασκευή της πρότυπης καμπύλης αναφοράς του TN, 7.219 g νιτρικού καλίου (KNO_3) διαλύονται σε 1 l υπερκάθαρου νερού. Το αντιδραστήριο του KNO_3 πριν τη χρήση του ξηραίνεται για 3 h στους $105-110^\circ$ και τοποθετείται σε αφυγραντή. Το πρότυπο διάλυμα περιέχει TN σε συγκέντρωση 1000 mg l^{-1} και στη συνέχεια αραιώνεται κατάλληλα στις επιθυμητές συγκεντρώσεις, ώστε να δημιουργηθεί η πρότυπη καμπύλη αναφοράς. Το πρώτο σημείο της καμπύλης αναφοράς λαμβάνεται με μέτρηση υπερκάθαρου νερού με μηδενική συγκέντρωση TN. Για τον έλεγχο της μεθόδου τα πρότυπα διαλύματα TN ($10 - 100 \text{ mg l}^{-1}$) μετρώνται ως δείγματα, με αποδεκτή τιμή απόκλισης της τάξης του 3%.

3.13.5 Αμμωνιακό άζωτο ($\text{NH}_4\text{-N}$)

Ο προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4\text{-N}$) πραγματοποιείται με χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Ammonium test) με κωδικούς 1.14752.0001, 1.14752.0002 και 1.00683.0001. Η περιοχή μέτρησης των συγκεντρώσεων $\text{NH}_4\text{-N}$ κυμαίνεται από $0.01 - 0.5 \text{ mg l}^{-1}$ (1.14752.0001), $0.05 - 3.00 \text{ mg l}^{-1}$ (1.14752.0002) και $2.0 - 150 \text{ mg l}^{-1}$ (1.00683.0001). Εναλλακτικά, χρησιμοποιούνται τα αντιδραστήρια με κωδικό 1.14544.0001 με δυνατότητα μέτρησης $\text{NH}_4\text{-N}$ συγκέντρωσης από $0.5 - 16.0 \text{ mg l}^{-1}$. Η μέθοδος που ακολουθείται για την ανάλυση στηρίζεται στις μεθόδους EPA 350.1, 4500- NH_3D (APHA, 1998) και ISO 7150/1. Το δείγμα διηθείται από μεμβράνη Whatman ($0.45 \text{ } \mu\text{m}$). Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε η συγκέντρωσή του σε $\text{NH}_4\text{-N}$ να εμπίπτει στο εύρος τιμών της μεθόδου. Συγκεκριμένος όγκος αραιωμένου

διηθήματος (0.1, 0.2 ή 0.6 ml, ανάλογα με τον κωδικό του αντιδραστηρίου) αναμιγνύεται με 5 ml αντιδραστηρίου NH₄-1 και το φιαλίδιο ανακινείται. Ακολουθεί προσθήκη μιας δόσης αντιδραστηρίου NH₄-2 και το φιαλίδιο ανακινείται. Έπειτα από 15 λεπτά αναμονή το υγρό εισάγεται σε κατάλληλη κυψελίδα (μεγέθους 10 ή 50 mm) και η συγκέντρωση του NH₄-N μετράται στο φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Η μέτρηση του τυφλού δείγματος (blank) πραγματοποιείται με αντικατάσταση του δείγματος με απιονισμένο νερό. Το όριο ανίχνευσης της ανάλυσης εξαρτάται από τον κωδικό των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιείται με κατώτατο όριο τα 0.01 mg l⁻¹. Ο έλεγχος της μεθόδου διενεργείται με μέτρηση πρότυπου διαλύματος αμμωνίας.

3.13.6 Νιτρικό άζωτο (NO₃-N)

Ο προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου (NO₃-N) πραγματοποιείται με τη χρήση έτοιμων αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Nitrate test) με κωδικό 1.09713.0001 και 1.09713.0002. Η περιοχή μέτρησης των συγκεντρώσεων NO₃-N κυμαίνεται από 0.1–5.0 mg l⁻¹ (1.09713.0001) και 1.0–25.0 mg l⁻¹ (1.09713.0002). Εναλλακτικά χρησιμοποιούνται τα αντιδραστήρια με κωδικό 1.14563.0001 με δυνατότητα μέτρησης εύρους συγκεντρώσεων από 0.5–15.0 mg l⁻¹ NO₃-N. Η μέθοδος ανάλυσης στηρίζεται στη μέθοδο ISO 7890/1. Το δείγμα διηθείται από μεμβράνη Whatman (0.45 μm). Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε η συγκέντρωση NO₃-N να εμπίπτει στο εύρος τιμών της μεθόδου. Στη συνέχεια 1.0 ml αραιωμένου διηθήματος τοποθετείται σε φιαλίδιο που περιέχει 4.0 ml αντιδραστηρίου NO₃-1. Το φιαλίδιο δεν ανακινείται και προστίθενται σε αυτό 0.5 ml αντιδραστηρίου NO₃-2 και ακολουθεί ανάμιξη. Το φιαλίδιο παραμένει για 10 λεπτά σε κατάσταση ηρεμίας και η συγκέντρωση του NO₃-N μετράται σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Η μέτρηση του τυφλού δείγματος πραγματοποιείται με αντικατάσταση του δείγματος με απιονισμένο νερό. Το όριο ανίχνευσης της ανάλυσης εξαρτάται από τον κωδικό των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιείται με κατώτατο όριο το 0.1 mg l⁻¹. Ο έλεγχος της μεθόδου διενεργείται με μέτρηση πρότυπου διαλύματος νιτρικών.

3.13.7 Νιτρώδες άζωτο (NO₂-N)

Ο προσδιορισμός του νιτρώδους αζώτου (NO₂-N) πραγματοποιείται με τη χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Nitrite test) με κωδικό 1.14776.0001 και 1.14776.0002. Η περιοχή μέτρησης των συγκεντρώσεων NO₂-N κυμαίνεται από 0.002–0.20 mg l⁻¹ mg l⁻¹ (1.14776.0001) και 0.02–1.00 mg l⁻¹ (1.14776.0002). Η μέθοδος ανάλυσης βασίζεται στις μεθόδους EPA 354.1, 4500-NO₂-B (APHA, 1998) και EN 26 777. Το δείγμα διηθείται διαμέσου μεμβρανών Whatman (0.45 μm) και αραιώνεται κατάλληλα. Στη συνέχεια, 5 ml δείγματος εισάγονται στο φιαλίδιο όπου προστίθεται μία δόση αντιδραστηρίου NO₂-1 και το φιαλίδιο ανακινείται. Έπειτα από 15 λεπτά ακολουθεί μέτρηση της συγκέντρωσης του NO₂-N σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Ο έλεγχος της μεθόδου διενεργείται με μέτρηση πρότυπου διαλύματος νιτρώδων (π.χ. KNO₂). Το οργανικό άζωτο (N_{οργανικό}) προσδιορίζεται από τη διαφορά της συγκέντρωσης μεταξύ των ανόργανων διαλυτών μορφών N (NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N) και του ολικού N.

3.13.8 Ολικός φώσφορος (TP)

Ο προσδιορισμός του ολικού φωσφόρου (TP) πραγματοποιείται με τη χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Phosphorus test) με κωδικό 1.14543.0001 που επιτρέπει την ανίχνευση συγκέντρωσης TP που κυμαίνεται στο εύρος 0.05–5.0 mg l⁻¹. Η ανάλυση βασίζεται στις μεθόδους EPA 365.2, 4500-P (APHA, 1998) και ISO 6878. Το δείγμα (5 ml) μεταφέρεται αδιάητο κατόπιν αραιώσης σε κυβέτα πέψης, προστίθεται μία δόση αντιδραστηρίου P1-K και πραγματοποιείται ανάμιξη. Ακολουθεί χώνευση σε θερμοαντιδραστήρα (C-TECH / 1540) στους 120°C για 30 λεπτά και έπειτα αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος. Στη συνέχεια 5 ml του δείγματος μεταγγίζονται σε φιαλίδιο, όπου προστίθενται 5 σταγόνες αντιδραστηρίου P2-K, πραγματοποιείται ανάδευση και προσθήκη μιας δόσης αντιδραστηρίου P3-K. Το φιαλίδιο ανακινείται και αφήνεται σε ηρεμία για 5 λεπτά, ώστε να ακολουθήσει μέτρηση της συγκέντρωσης του TP (ως P₂O₅) σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck.

3.13.9 Ορθοφωσφορικά (PO₄-P)

Ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών-P (PO₄-P) πραγματοποιείται με τη χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Phosphate Test) με κωδικό 1.14848.0001 και 1.14848.0002. Το εύρος συγκεντρώσεων PO₄-P που μπορεί να ανιχνευτεί κυμαίνεται από 0.010–1.000 mg l⁻¹ (1.14848.0001) και 0.05–5.00 mg l⁻¹ (1.14848.0002). Η ανάλυση στηρίζεται στις μεθόδους EPA 365.2, 3, 4500-P E (ΑΡΗΑ, 1998), ISO 6878/1 και EN 1189. Το δείγμα διηθείται από μεμβράνη Whatman (0.45 μm). Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε η συγκέντρωση των PO₄-P να βρίσκεται στο εύρος των ορίων ανίχνευσης της μεθόδου. Σε φιαλίδιο που περιέχει 5 ml διηθήματος προστίθενται πέντε σταγόνες αντιδραστηρίου PO₄-1 και το διάλυμα αναμιγνύεται. Ακολουθεί προσθήκη μιας δόσης αντιδραστηρίου PO₄-2, ανάμιξη και αναμονή για 5 λεπτά. Το διάλυμα μεταφέρεται στην κυψελίδα και προσδιορίζεται η συγκέντρωση του PO₄-P σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται με τη χρήση του πρότυπου διαλύματος φωσφορικών.

3.13.10 Θειικά (SO₄²⁻)

Ο προσδιορισμός των θειικών (SO₄²⁻) πραγματοποιείται με τη χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Sulphate Test) με κωδικό 1.14548.0001 με δυνατότητα μέτρησης συγκεντρώσεων SO₄²⁻ που κυμαίνονται από 5–250 mg l⁻¹. Η μέθοδος ανάλυσης βασίζεται στις μεθόδους EPA 375.4 και την 4500-SO₄²⁻ E (ΑΡΗΑ, 1998). Το δείγμα διηθείται από μεμβράνη Whatman (0.45 μm) και κατόπιν κατάλληλης αραιώσης (εάν αυτό απαιτείται) εισάγεται σε φιαλίδιο (5 ml δείγματος). Στη συνέχεια προστίθεται μία δόση αντιδραστηρίου SO₄-1K, ακολουθεί ανάδευση και παραμονή για 2 λεπτά. Η συγκέντρωση των SO₄²⁻ μετράται σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας το Combicheck 10 της Merck.

3.13.11 Χλωριόντα (Cl⁻)

Ο προσδιορισμός των χλωριόντων (Cl⁻) διενεργείται με χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Chloride Test) με κωδικό 1.14897.0001. Το εύρος συγκεντρώσεων Cl⁻ που ανιχνεύεται κυμαίνεται από 2.5–25 mg l⁻¹ και 10–250 mg l⁻¹. Η ανάλυση βασίζεται στις μεθόδους 4500-Cl⁻ E (ΑΡΗΑ, 1998) και ISO 9297. Το δείγμα διηθείται από μεμβράνες Whatman (0.45 μm) και αραιώνεται κατάλληλα εφόσον αυτό απαιτείται. Η διαδικασία που ακολουθείται για τη μέτρηση Cl⁻ στο εύρος συγκεντρώσεων 2.5–25 mg l⁻¹ είναι η εξής: Το δείγμα (5 ml) εισάγεται σε φιαλίδιο, προστίθενται 2.5 ml αντιδραστηρίου Cl-1, ακολουθεί ανάμιξη. Στη συνέχεια προστίθενται 0.5 ml αντιδραστηρίου Cl-2, το φιαλίδιο ανακινείται και αφήνεται σε ηρεμία για 1 λεπτό. Το διάλυμα μεταφέρεται στην κυψελίδα ώστε να ακολουθήσει μέτρηση σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Για τον προσδιορισμό Cl⁻ στο εύρος συγκεντρώσεων 10–250 mg l⁻¹ ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τη διαφορά ότι αρχικά εισάγεται στο φιαλίδιο 1 ml δείγματος. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας το Combicheck 10 της Merck.

3.13.12 Φθοριόντα (F⁻)

Ο προσδιορισμός των φθοριόντων (F⁻) πραγματοποιείται με χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Fluoride Test) με κωδικό 1.14598.0001 ή 1.14598.0002. Η περιοχή μέτρησης των συγκεντρώσεων F⁻ κυμαίνεται από 0.10–2.0 mg l⁻¹ (1.14598.0001) και από 1.0–20.0 mg l⁻¹ (1.14598.0002). Η ανάλυση βασίζεται στις μεθόδους EPA 340.3 και 4500-F⁻ E (ΑΡΗΑ, 1998). Το δείγμα διηθείται από μεμβράνες Whatman (0.45 μm) και αραιώνεται κατάλληλα εάν αυτό απαιτείται. Για τη μέτρηση των F⁻ στο εύρος συγκεντρώσεων 0.10–2.0 mg l⁻¹, 2 ml αντιδραστηρίου F-1 προστίθενται σε φιαλίδιο και αναμιγνύονται με 5.0 ml δείγματος. Στη συνέχεια προστίθεται μία δόση αντιδραστηρίου F-2 και το περιεχόμενο αναμιγνύεται και αφήνεται σε ηρεμία για 5 λεπτά. Ακολουθεί μέτρηση σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Για τη μέτρηση των F⁻ στην περιοχή συγκεντρώσεων 1.0–20.0 mg l⁻¹, ακολουθείται η ίδια διαδικασία με τη διαφορά της προσθήκης 0.5 ml δείγματος σε 5 ml απιονισμένου νερού. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται με την παρασκευή και μέτρηση πρότυπου διαλύματος φθοριούχου καλίου (KF).

3.13.13 Χρώμα

Το περιεχόμενο των δειγμάτων σε χρώμα προσδιορίζεται φωτομετρικά σύμφωνα με τη μέθοδο πλατίνας – κοβαλτίου (platinum-cobalt test method). Η ανάλυση βασίζεται στις μεθόδους ASTM D 1209, APHA 2120B, DIN 53409 (Hongve & Åkesson, 1996). Η περιοχή μέτρησης των συγκεντρώσεων του χρώματος, εξαρτάται από το μέγεθος της κυψελίδας. Συγκεκριμένα, το εύρος συγκεντρώσεων που ανιχνεύεται κυμαίνεται από 0–500 mg Pt/l (κυψελίδα μεγέθους 10 mm) και 0–500 mg Pt/l (κυψελίδα μεγέθους 10 mm). Το δείγμα διηθείται διαμέσου μεμβρανών Whatman (0.45 μm) και το διήθημα εισάγεται στην κυψελίδα. Ο προσδιορισμός πραγματοποιείται φωτομετρικά σε μήκος κύματος 340 nm με χρήση φωτόμετρου Spectroquant Nova 60 της Merck.

3.13.14 Φαινόλες

Οι φαινόλες προσδιορίζονται με χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Phenol Test) με κωδικό 1.00856.0001. Η ανάλυση βασίζεται στις μεθόδους στις μεθόδους EPA 420.1, 5530 (APHA, 1998) και ISO 6439. Το εύρος συγκεντρώσεων που μετράται κυμαίνεται από 0.10–5.00 (κυψελίδα μεγέθους 10 mm). Το δείγμα διηθείται διαμέσου μεμβρανών Whatman (0.45 μm), συλλέγεται, αραιώνεται (εφόσον αυτό απαιτείται) και 10 ml αυτού εισάγονται σε φιαλίδιο. Στη συνέχεια, προστίθεται 1.0 ml αντιδραστηρίου Ph-1, ακολουθεί ανάμιξη και προσθήκη μιας δόσης αντιδραστηρίου Ph-3. Το φιαλίδιο ανακινείται και αφήνεται για 10 min σε ηρεμία. Το περιεχόμενο μεταφέρεται στην κυψελίδα και ακολουθεί μέτρηση της περιεκτικότητάς του σε φαινόλες σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται με την παρασκευή και μέτρηση πρότυπου διαλύματος φαινόλης (C₆O₅OH).

3.13.15 Κυάνιο (CN⁻)

Ο προσδιορισμός των ιόντων CN⁻ πραγματοποιείται με χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Phenol Test) με κωδικό 109701. Η ανάλυση βασίζεται στις μεθόδους EPA 335.2 και ISO 6703. Το εύρος συγκεντρώσεων CN⁻ που μπορεί να ανιχνευτεί κυμαίνεται από 0.002–0.10 mg l⁻¹. Το pH του δείγματος πρέπει να κυμαίνεται μεταξύ 4.5 και 8.0. Το δείγμα (10 ml) μεταφέρεται αδιήθητο κατόπιν αραιώσης (εάν απαιτείται) σε κυβέτα πέψης, προστίθεται μία δόση αντιδραστηρίου CN-1 και πραγματοποιείται ανάμιξη. Ακολουθεί χώνευση σε θερμοαντιδραστήρα (C-TECH / 1540) στους 120°C για 30 λεπτά και αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος. Κατόπιν, προστίθενται στο δείγμα 3 σταγόνες αντιδραστηρίου CN-2, ακολουθεί ανάμιξη ενώ το pH του δείγματος πρέπει να κυμαίνεται από 4.5–8.0. Στη συνέχεια 5 ml δείγματος μεταφέρονται σε φιαλίδιο, όπου προστίθεται μία δόση αντιδραστηρίου CN-3, πραγματοποιείται ανάδευση και προσθήκη μιας δόσης αντιδραστηρίου CN-3. Το φιαλίδιο ανακινείται και αφήνεται σε ηρεμία για 10 λεπτά, ώστε να ακολουθήσει μέτρηση της συγκέντρωσης του CN⁻ σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck.

3.13.16 Προσδιορισμός μετάλλων

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων πραγματοποιείται με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) με χρήση του οργάνου VARIAN AA240FS Fast Sequential. Το συγκεκριμένο μοντέλο δίνει τη δυνατότητα διαδοχικής μέτρησης μετάλλων σε διαλύματα που περιέχουν περισσότερα του ενός μέταλλο. Η ανάλυση πραγματοποιείται βάσει της πρότυπης μεθόδου 3111, 3111 A των πρότυπων μεθόδων (APHA, 1998). Επιπλέον, υπάρχει η δυνατότητα σύνδεσης της ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη (GTA120 graphite tube atomizer), ο οποίος προμηθεύτηκε από τη VARIAN και διαθέτει αυτόματο δειγματολήπτη.

Στην Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης (AAS) με άμεση εκνέφωση, το δείγμα εκνεφούται και ατομοποιείται στη φλόγα. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την καθοδική λυχνία, της οποίας η κάθοδος αποτελείται από το προς προσδιορισμό στοιχείο, οδηγείται μέσα από τη φλόγα σε ένα μονοχρωμάτορα και κατόπιν στον ανιχνευτή, ο οποίος μετρά το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται. Η απορρόφηση εξαρτάται από την παρουσία των ελευθέρων μη διεγερμένων ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, που θα προσεγγίσουν στη φλόγα. Εφόσον το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικό του μετάλλου

που θα προσδιορισθεί, η ενέργεια η οποία θα απορροφηθεί από τη φλόγα φανερώσει το ύψος της συγκέντρωσης του μετάλλου στο δείγμα.

Η προετοιμασία των δειγμάτων υγρών αποβλήτων περιλαμβάνει οξίνιση με χρήση HNO_3 1N και διήθηση διαμέσου Whatman μεμβρανών μεγέθους 1.2 μm . Η προετοιμασία των δειγμάτων ενεργού ιλύος περιλαμβάνει χώνευση σε θερμοκρασία 440°C σε διακριβωμένη συσκευή χώνευσης της HACH και διήθηση από μεμβράνες με διάμετρο πόρων 1.2 μm . Πριν τη διενέργεια της μέτρησης των μετάλλων πραγματοποιείται οξίνιση των δειγμάτων με χρήση HNO_3 1N, σε pH μικρότερο του 3, που ευνοεί την ατομοποίηση αυτού. Η οξίνιση του δείγματος γίνεται με τον ίδιο τύπο και την ίδια συγκέντρωση οξέος χρησιμοποιείται για την παρασκευή των προτύπων για την καμπύλη αναφοράς. Το διάλυμα HNO_3 1:1 προετοιμάζεται με προσθήκη του πυκνού νιτρικού οξέος σε ίσο όγκο υπερκάθαρου νερού.

Για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων και των ιχνοστοιχείων παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα με γνωστές συγκεντρώσεις αυτών για τη δημιουργία της καμπύλης αναφοράς που εφαρμόζεται για την βαθμονόμηση του οργάνου. Η επιλογή των συγκεντρώσεων των πρότυπων διαλυμάτων γίνεται ανάλογα με τη γραμμική περιοχή μέτρησης του κάθε μετάλλου. Τα πρότυπα της καμπύλης αναφοράς παρασκευάζονται με χρήση έτοιμων πυκνών πρότυπων διαλυμάτων μετάλλων που προμηθεύονται από τη MERCK. Επιπλέον, το πρώτο σημείο της καμπύλης αναφοράς αντιστοιχεί στην απορρόφηση του τυφλού προτύπου που περιέχει υπερκάθαρο νερό και HNO_3 στην ίδια συγκέντρωση με αυτή που περιέχεται στα υπόλοιπα πρότυπα της καμπύλης αναφοράς και στα προς μέτρηση δείγματα.

Η μέτρηση των βαρέων μετάλλων γίνεται με ατομοποίηση με φλόγα όταν δεν υπάρχει απαίτηση επίτευξης πολύ χαμηλού ορίου ανίχνευσης ή με θερμαινόμενο φούρνο γραφίτη όταν η εφαρμογή απαιτεί τη μέτρηση των μετάλλων σε χαμηλότερα όρια ανίχνευσης. Η ατομική απορρόφηση με φλόγα εφαρμόζει ακετυλένιο-αέρα ως μίγμα καυσίμου-οξειδωτικού αερίου για τη μέτρηση των βαρέων μετάλλων, όπως είναι ο Cu, ο Pb, το Ni, ο Zn, το Mn, ο Fe και το Cr, ενώ χρησιμοποιεί μίγμα πρωτοξειδίου του αζώτου-ακετυλενίου για τη μέτρηση των ιχνοστοιχείων, όπως είναι το K, Na, Ca και το Mg. Στον Πίνακα 3.17 δίνεται η γραμμική περιοχή του κάθε μετάλλου, τα πρότυπα διαλύματα μετάλλου που παρασκευάζονται για την δημιουργία της καμπύλης αναφοράς κατά τη βαθμονόμηση του οργάνου καθώς και το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ατομικής απορρόφησης με φλόγα και με φούρνο γραφίτη.

Πίνακας 3.17: Όρια ανίχνευσης των μεθόδων της ατομικής απορρόφησης με φλόγα και με φούρνο γραφίτη (ΑΡΗΑ, 1998)

Μέταλλο	Γραμμική περιοχή (mg l^{-1})	Πρότυπα καμπύλης αναφοράς (mg l^{-1})	Όριο ανίχνευσης (mg l^{-1}) μεθόδου AAS φλόγας	Όριο ανίχνευσης ($\mu\text{g l}^{-1}$) μεθόδου AAS με φούρνο γραφίτη
Pb	0-10	0, 2.5, 5, 10	0.05	0.25
Cu	0-4	0, 1, 2, 4	0.01	0.5
Zn	0-1	0, 0.2, 0.4, 0.8	0.005	0.05
Cd	0-1	0, 0.25, 0.5, 1	0.002	0.01
Cr	0-5	0, 1.5, 2.5, 5	0.02	0.08
Fe	0-4	0, 1, 2, 4	0.02	1
K	0-1	0, 0.25, 0.5, 1	0.005	
Na	0-0.8	0, 0.2, 0.4, 0.8	0.002	
Ca	0-0.8	0, 0.2, 0.4, 0.8	0.003	
Mg	0-0.8	0, 0.2, 0.4, 0.8	0.0005	
Mn	0-4	0, 1, 2, 4	0.01	0.5
Ni	0-6	0, 1.5, 3, 6	0.02	0.9

Το όργανο είναι συνδεδεμένο με H/Y, εφοδιασμένο με κατάλληλο λογισμικό (5.1 Base, PRO and CFR software) για τις ρυθμίσεις του οργάνου και την καταγραφή των αποτελεσμάτων. Για κάθε μέταλλο αναπτύσσεται και αποθηκεύεται στο λογισμικό που διαθέτει το όργανο η μέθοδος μέτρησής του που περιλαμβάνει και τις παραμέτρους προσδιορισμού του κάθε στοιχείου. Το συγκεκριμένο μοντέλο ατομικής απορρόφησης επιτρέπει τη δημιουργία μεθόδων διαδοχικής μέτρησης μετάλλων (ανάπτυξη

πολυστοιχειακών μεθόδων μέτρησης) στις οποίες καθορίζεται και η σειρά ανάλυσης των στοιχείων. Οι ρυθμίσεις του οργάνου γίνονται αυτόματα μέσω του λογισμικού που διαθέτει και την επιλογή της κατάλληλης μεθόδου μέτρησης. Τοποθετείται η κατάλληλη καθοδική πολυστοιχειακή λυχνία για την ανάλυση και επιλέγεται η μέθοδος μέτρησης. Μετρώνται οι σειρές των προτύπων του προς εξέταση στοιχείου και λαμβάνεται αυτόματα η καμπύλη αναφοράς. Στη συνέχεια μετρώνται οι σειρές δειγμάτων και λαμβάνεται και καταγράφεται άμεσα το αποτέλεσμα της μέτρησης σε συγκέντρωση. Για τον έλεγχο της καμπύλης αναφοράς γίνεται μέτρηση ενός προτύπου ως δείγμα κάθε φορά που ολοκληρώνεται η μέτρηση μιας σειράς 20 δειγμάτων.

3.13.17 Λίπη και έλαια

Κατά τον προσδιορισμό λιπών και ελαίων, δεν γίνεται μέτρηση της ποσότητας μιας συγκεκριμένης χημικής ουσίας, αλλά ποσοτικός προσδιορισμός ομάδων ουσιών με παρόμοια φυσικά χαρακτηριστικά, βάσει της κοινής τους διαλυτότητας σε ένα οργανικό διαλύτη. Επομένως, ο όρος «λίπη και έλαια», αναφέρεται στο σύνολο των ουσιών που ανακτώνται μετά από εκχύλιση με κατάλληλο οργανικό διαλύτη. Η ανάλυση βασίζεται στη μέθοδο 5520 B (APHA, 1998). Το δείγμα οξινίζεται με H_2SO_4 σε $pH \leq 2$. Συγκεκριμένος όγκος δείγματος (200 ml) μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη. Η μεταφορά του δείγματος γίνεται με ογκομετρικό κύλινδρο, ο οποίος ξεπλένεται προσεκτικά με περίπου 30 ml n-εξανίου. Το εξάνιο από τις εκπλύσεις μεταφέρεται ποσοτικά στη διαχωριστική χοάνη και ακολουθεί έντονη ανάδευση για 2 λεπτά. Η χοάνη αφήνεται σε ηρεμία προκειμένου να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός των φάσεων. Η υδατική φάση απομακρύνεται και μεταφέρεται στη φιάλη του δείγματος. Η οργανική φάση διηθείται μέσω ηθμού που περιέχει 10g θειϊκού νατρίου και συλλέγεται σε καθαρή προζυγισμένη κωνική φιάλη. Η εκχύλιση επαναλαμβάνεται ακόμα δύο φορές με 30ml εξανίου (κάθε φορά). Όλα τα εκχυλίσματα συλλέγονται τελικά σε καθαρή προζυγισμένη κωνική φιάλη (εισάγεται $105^\circ C$ για 20 λεπτά και σε αφυγραντή για 20 λεπτά πριν την ζύγιση). Ο ηθμός με το θειϊκό νάτριο εκπλένεται με 10 ή 20 ml εξανίου, το οποίο συλλέγεται επίσης στην φιάλη. Ο διαλύτης (εξάνιο) απομακρύνεται με θέρμανση σε ατμόλουτρο. Όταν απομακρυνθεί όλη η ποσότητα του διαλύτη, η φιάλη τοποθετείται σε φούρνο στους $105^\circ C$ για τουλάχιστον μία ώρα και σε αφυγραντή για τουλάχιστον 20 λεπτά. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται με τη μέτρηση ηλιέλαιου. Η περιεκτικότητα ($mg\ l^{-1}$) του δείγματος σε λίπη υπολογίζεται βάσει της σχέσης:

$$\text{Λίπη \& έλαια} = \frac{M_B - M_A}{V} \times 10^6 \quad 3.26$$

όπου, M_A : μάζα καθαρής κωνικής φιάλης (g), M_B : μάζα κωνικής φιάλης μετά την ξήρανση στους $105^\circ C$ (g), V : όγκος δείγματος (ml).

3.13.18 Αλκαλικότητα ($CaCO_3$)

Οι κύριες συνιστώσες της αλκαλικότητας είναι τα όξινα ανθρακικά (HCO_3^-) και ανθρακικά (CO_3^{2-}) ιόντα και τα ιόντα υδροξυλίου (OH^-). Σε $pH > 10$ παρατηρείται σημαντική συγκέντρωση υδροξυλικής αλκαλικότητας, σε εύρος $pH\ 8.3-10$, συνυπάρχουν τα HCO_3^- και CO_3^{2-} σε σημαντικές συγκεντρώσεις, ενώ σε εύρος pH από $4.5-8.3$, η αλκαλικότητα εμφανίζεται με την μορφή των όξινων ανθρακικών ιόντων. Ο προσδιορισμός της αλκαλικότητας πραγματοποιείται με τιτλοδότηση γνωστού όγκου δείγματος με πρότυπο διάλυμα $H_2SO_4\ 6\ N$ έως τελική τιμή $pH = 4.5$, και τη χρήση χρωματομετρικών δεικτών, βάσει της διαδικασίας που περιγράφεται στις πρότυπες μεθόδους (APHA, 1998). Η αλκαλικότητα εκφράζεται σε ισοδύναμη συγκέντρωση ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$), του οποίου το γραμμομόριο είναι 100 g και το γραμμοϊσοδύναμο $50\ g\ (mg\ l^{-1}\ CaCO_3 = 50 \times meq\ l^{-1}\ CaCO_3)$

$$\text{αλκαλικότητα} \left(\frac{mg\ CaCO_3}{l} \right) = \frac{(ml\ H_2SO_4) \times (6N\ H_2SO_4) \times 50 \times 1000}{V} \quad 3.27$$

όπου V : όγκος δείγματος (ml).

Στον Πίνακα 3.18 συνοψίζονται οι μέθοδοι στις οποίες στηρίζεται η μέτρηση βασικών παραμέτρων, τα όργανα μέτρησης που χρησιμοποιούνται για τον προσδιορισμό τους και το όριο ανίχνευσης κάθε μεθόδου.

Πίνακας 3.18: Μέθοδοι ανάλυσης, όργανα μέτρησης και όρια ανίχνευσης μεθόδων για των προσδιορισμό βασικών παραμέτρων

α/α	Παράμετρος	Μέθοδος	Όργανο μέτρησης	Όριο ανίχνευσης
1	pH	Standard Methods: 4500, 2510	Mettler Toledo MCC 227	-
2	TDS	Standard Methods: 2540C	Ζυγός Mettler Toledo PB 303-S	0.02 mg l ⁻¹
3	TSS	Standard Methods: 2540D		0.02 mg l ⁻¹
4	VSS	Standard Methods: 2540E		0.02 mg l ⁻¹
5	TS	Standard methods: 2540B		0.02 mg l ⁻¹
6	Pb	Standard methods: 3111		Varian AA240 FS Flame atomic absorption spectroscopy / graphite furnace
7	Cu		0.01 mg l ⁻¹ /0.5 µg l ⁻¹	
8	Zn		0.005 mg l ⁻¹ /0.05 µg l ⁻¹	
9	Cd		0.002 mg l ⁻¹ /0.01 µg l ⁻¹	
10	Cr		0.02 mg l ⁻¹ /0.08 µg l ⁻¹	
11	Ni		0.08 mg l ⁻¹ /1 µg l ⁻¹	
12	Fe		0.02 mg l ⁻¹ /1 µg l ⁻¹	
13	Mn		0.01 mg l ⁻¹ /0.5 µg l ⁻¹	
14	K	Standard methods: 3111	Varian AA240 FS atomic absorption spectroscopy (πρωτοξειδίου του αζώτου – ακετυλενίου)	0.005 mg l ⁻¹
15	Na			0.002 mg l ⁻¹
16	Ca			0.003 mg l ⁻¹
17	Mg			0.0005 mg l ⁻¹
18	Χρώμα	Hazen: (Pt -Co Standard method) (ASTM D 1209)	Φωτόμετρο Spectroquant Nova60, Merck	0 mgPt l ⁻¹
19	NH ₄ – N	EPA 350,1 , APHA 4500-NH ₃ D & ISO 7150/1 Ammonium Test Kit: Merck (No 114752)	Φωτόμετρο Spectroquant Nova60, Merck	0.01 mg l ⁻¹
20	SO ₄	Sulphate Test Kit , Merck No 114548, 114564 (EPA 375.4 and St. M. 4500)	Φωτόμετρο Spectroquant Nova60, Merck	5 mg l ⁻¹
21	F ⁻	Fluoride Test Kit, Merck No 114598 (EPA 340.3 , St. M. 4500)	Φωτόμετρο Spectroquant Nova60, Merck	0.10 mg l ⁻¹
22	Cl ⁻	Chloride Test Kit , Merck No 1145897	Φωτόμετρο Spectroquant Nova60, Merck	2.5 mg l ⁻¹
23	Cl ₂	Chlorine Cell Test Kit, Merck No 100597 (EPA 330.5, St. M. 4500, ISO 7393)	Φωτόμετρο Spectroquant Nova60, Merck	0.03 mg l ⁻¹
24	NO ₂ - N	Nitrite Test Kit , Merck No 114776 (EPA 354.1 , St. M. 4500)	Φωτόμετρο Spectroquant Nova60, Merck	0.002 mg l ⁻¹
25	NO ₃ - N	Nitrate Test Kit, Merck No 1.09713.0001 1.09713.0002 (ISO 7890/1)	Φωτόμετρο Spectroquant Nova60, Merck	0.10 mg l ⁻¹
26	P _{ολικός}	Phosphate Cell Test Kit, Merck No 114543 (EPA 365.2, St. M. 4500, ISO 6878)	Φωτόμετρο Spectroquant Nova60, Merck	0.05 mg l ⁻¹
27	PO ₄ – P	EPA 365.2+3 , US Standard methods 4500-P E, ISO 6878/1 & EN 1189 Phosphate Test Kit: Merck (No 114848)	Φωτόμετρο Spectroquant Nova60, Merck	0.01 mg l ⁻¹
28	Φαινόλες	EPA 420,1 US Standard Methods 5530 & ISO 6439 Phenols Test Kit: Merck (No 100856)	Φωτόμετρο Spectroquant Nova60, Merck	0.025 mg l ⁻¹
29	COD	EPA 410,4 Us Standard Methods 5220 D & ISO 15705 COD Cell Test Kit: Merck (No 114560,114540,114541)	Φωτόμετρο Spectroquant Nova60, Merck	4 mg l ⁻¹
30	CN ⁻	Cyanide Test Kit , Merck No 109701 (EPA 335.2 , ISO 6703)	Φωτόμετρο Spectroquant Nova60, Merck	0.002 mg l ⁻¹
31	Λίπη - Έλαια	Standards Methods: 5520B	Ζυγός Mettler Toledo PB 303-S	0.5 mg l ⁻¹
32	TOC	Total Organic Analyzer (TOC-V _{CSH})	TOC-V _{CSH} Shimadzu	4 µg l ⁻¹
33	TOC	Total Organic Analyzer (TOC-V _{SH}) Solid Sample Module 5500	TOC-V _{CSH} Shimadzu SSM 5500	0.1 mg l ⁻¹
34	TN	Total Organic Analyzer (TOC- V _{CSH})	TOC-V _{CSH} Shimadzu	1 µg l ⁻¹

	Total Nitrogen Measurement Unit	TNM-1	
--	---------------------------------	-------	--

3.14 Συστήματα προσρόφησης – εκρόφησης ζεόλιθου

Ο ζεόλιθος είναι το ορυκτό που χρησιμοποιείται σε πειράματα προσρόφησης – εκρόφησης και στους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης. Το μέγεθος των σωματιδίων ζεόλιθου στα συγκεκριμένα πειράματα είναι 1.0 – 1.4 mm. Η επιθυμητή διάμετρος σωματιδίων επιτυγχάνεται με κοσκίνιση. Τα αποτελέσματα της Ενότητας 6.9 έδειξαν ότι η χρήση μικρότερου μεγέθους σωματιδίων ορυκτού (π.χ. <0.18 mm) είναι πιο αποτελεσματική για την προσρόφηση των μετάλλων συγκριτικά με τα μεγαλύτερα μεγέθη σωματιδίων. Ωστόσο, η εφαρμογή του ζεόλιθου σε μορφή σκόνης θα δυσχέρανε το διαχωρισμό του και τη συνολική απομάκρυνσή του από την υγρή φάση με αποτέλεσμα πιθανή απώλεια μάζας του ορυκτού που προστίθεται στη συνέχεια στο διάλυμα αναγέννησης. Για το λόγο αυτό επιλέγεται η κοκκομετρία των 1.0 – 1.4 mm, που επιτρέπει τη συνολική συλλογή του ζεόλιθου που χρησιμοποιείται στο πείραμα προσρόφησης και τη μεταφορά του στο διάλυμα αναγέννησης χωρίς απώλεια μάζας. Ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται χωρίς χημική ή θερμική προεπεξεργασία, ώστε να μειωθεί το συνολικό κόστος της διεργασίας. Πρότυπα διαλύματα Pb και Zn παρασκευάζονται με τη διάλυση των αντίστοιχων νιτρικών αλάτων τους [Pb(NO₃)₂, Zn(NO₃)₂·6H₂O] σε απιονισμένο νερό.

Τα πειράματα προσρόφησης πραγματοποιούνται σε τρία διαφορετικά είδη υγρής φάσης: υδατικά διαλύματα, εκροή MBR, πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (ΠΕΥΑ). Οι παράμετροι που μετρούνται για την ταυτοποίηση της αρχικής σύστασης των πρωτοβάθμιων υγρών αποβλήτων και της δευτεροβάθμια επεξεργασμένης εκροής είναι: pH, TSS, VSS, COD, TN, NH₄-N, NO₃-N, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, K⁺. Η αρχική συγκέντρωση του Zn και του Pb στην υγρή φάση είναι 320 mg l⁻¹ (μονοσυστατικά διαλύματα). Ο όγκος του διαλύματος στους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου είναι 500 ml. Η συγκέντρωση του ζεόλιθου που προστίθεται στα διαλύματα είναι 10 g l⁻¹ και έπειτα το pH τους ρυθμίζεται στο 3.5 ώστε να αποφευχθεί χημική κατακρήμνιση των μετάλλων. Το σύστημα αφήνεται χωρίς ανάδευση σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) έως ότου να επέλθει η ισορροπία (10 h). Στα συγκεκριμένα πειράματα δεν πραγματοποιείται ανάδευση, ώστε να αποφευχθεί ο θρυμματισμός του ζεόλιθου. Στο τέλος του πειράματος μετράται η συγκέντρωση του Zn και του Pb στο διάλυμα και υπολογίζεται η ποσότητα του προσροφούμενου μετάλλου (Σχέση 3.6 για C_τ = C_ε). Ο ζεόλιθος που έχει προσροφήσει Zn και Pb διαχωρίζεται από την υγρή φάση με διήθηση του υγρού διαμέσου μεμβρανών μεγέθους 0.45 μm και συλλέγεται. Ακολουθεί ελαφρά έκπλυση του ορυκτού έτσι ώστε να απομακρυνθούν επιφανειακές επικαθίσεις, καθώς και η ποσότητα του μετάλλου που βρίσκεται ακόμα στην υγρή φάση. Το ορυκτό ξηραίνεται στους 80°C και τοποθετείται σε ξηραντήρα. Ο φορτισμένος με Pb ή Zn ζεόλιθος εισάγεται στο διάλυμα εκρόφησης (350 ml). Τα διαλύματα εκρόφησης που εξετάζονται και οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους είναι: HNO₃ σε συγκεντρώσεις 5 και 10% (κ.β.), NaCl, KCl και NH₄Cl σε συγκεντρώσεις 0.1 M, 0.5 M, 1 M, 3 M και 5 M. Το ορυκτό παραμένει στο διάλυμα εκρόφησης έως ότου να επέλθει ισορροπία (20 h). Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνεται 0.5 ml διαλύματος και μετράται η συγκέντρωση του μετάλλου που έχει εκροφηθεί μέχρι να επέλθει ισορροπία. Η απόδοση της εκρόφησης (% E) υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$(\%) E = \frac{Q_{ed}}{q_{ea}} \times 100 \quad 3.28$$

Όπου Q_{ed} (mg g⁻¹) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου που απελευθερώνεται από το ορυκτό στο διάλυμα και q_{ea} (mg g⁻¹) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου που έχει προσροφηθεί στην ισορροπία. Ο συνολικός όγκος που λαμβάνεται κατά τη δειγματοληψία είναι μικρότερος από το 4% του συνολικού όγκου του διαλύματος. Το διάλυμα αναγέννησης που παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση εκρόφησης (3 M KCl για το μόλυβδο και 1 M KCl για τον ψευδάργυρο), εφαρμόζεται για την εξέταση της κινητικής και της ισορροπίας του συστήματος.

3.14.1 Κινητική προσρόφησης – εκρόφησης

Τα πειράματα κινητικής διενεργούνται για την προσρόφηση του Zn και του Pb στο ζεόλιθο που περιέχεται σε υδατικά διαλύματα, σε εκροή MBR και σε πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα καθώς και για την εκρόφηση των μετάλλων αυτών σε διάλυμα KCl. Η διαδικασία που ακολουθείται για τη μελέτη των κινητικών της προσρόφησης και εκρόφησης είναι πανομοιότυπη με αυτή της Ενότητας 3.4.7 καθώς λαμβάνονται δείγματα (0.5 ml) από το διάλυμα προσρόφησης/εκρόφησης σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα, διηθούνται διαμέσου μεμβρανών (0.45 μm) και ακολουθεί ανίχνευση της συγκέντρωσης του μετάλλου. Η συγκέντρωση του μετάλλου (q_{td} σε $mg\ g^{-1}$) που προσροφάται στο ζεόλιθο σε κάθε χρονική στιγμή t δίνεται από τη Σχέση 3.6. Στην περίπτωση της εκρόφησης η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει προσροφημένη στο ορυκτό σε χρόνο t (Q_{td} σε $mg\ g^{-1}$) δίνεται από τη Σχέση:

$$q_{td} = \frac{(C_{ea} - C_{td})V'}{m} \quad 3.29$$

όπου C_{ea} ($mg\ l^{-1}$) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου που έχει προσροφηθεί στο ορυκτό στην ισορροπία και επομένως είναι διαθέσιμη για τη διεργασία της εκρόφησης, C_{td} ($mg\ l^{-1}$) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα αναγέννησης σε χρόνο t , V' είναι ο όγκος (350 ml) του διαλύματος αναγέννησης και m είναι η μάζα του ορυκτού (5 g). Η συγκέντρωση του μετάλλου που εκροφάται ανά μονάδα μάζας ορυκτού στην υγρή φάση σε χρόνο t (Q_{td} σε $mg\ g^{-1}$) δίνεται από τη Σχέση:

$$Q_{td} = \frac{C_{td}V'}{m} \quad 3.30$$

Οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις των μετάλλων για τις διεργασίες της προσρόφησης και της εκρόφησης δίνονται στον Πίνακα 3.19.

3.14.2 Ισορροπία προσρόφησης – εκρόφησης

Τα πειράματα ισορροπίας διενεργούνται για την προσρόφηση Zn και Pb στο ζεόλιθο που περιέχεται σε υδατικά διαλύματα, σε εκροή MBR και σε πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων μετάλλων που εξετάζεται κυμαίνεται από 10–500 $mg\ l^{-1}$ (μονοσυστατικά διαλύματα). Τα διαλύματα εκρόφησης που χρησιμοποιούνται είναι 3M KCl και 1M KCl για τον Pb και τον Zn αντίστοιχα. Η διαδικασία που ακολουθείται για τη διεξαγωγή των πειραμάτων ισορροπίας περιγράφεται αναλυτικά στην Ενότητα 3.4.8. Το εύρος των διαθέσιμων συγκεντρώσεων των μετάλλων για εκρόφηση από το ζεόλιθο καθορίζεται από τη συγκέντρωση των μετάλλων που έχει ήδη προσροφηθεί στο ορυκτό στην ισορροπία. Στον Πίνακα 3.19 δίνεται το εύρος των αρχικά διαθέσιμων συγκεντρώσεων των μετάλλων για τη διεργασία της προσρόφησης και της εκρόφησης. Η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο ζεόλιθο στην ισορροπία δίνεται από τη Σχέση 3.6, όπου $C_t = C_e$. Στην περίπτωση της εκρόφησης η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει προσροφημένη στο ορυκτό στην ισορροπία (q_{ed} σε $mg\ g^{-1}$) δίνεται από τη σχέση:

$$q_{ed} = \frac{(C_{ea} - C_{ed})V'}{m} \quad 3.31$$

όπου C_{ea} ($mg\ l^{-1}$) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου που έχει προσροφηθεί στο ορυκτό στην ισορροπία και επομένως είναι διαθέσιμη για τη διεργασία της εκρόφησης, C_{ed} ($mg\ l^{-1}$) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα αναγέννησης στην ισορροπία, V' είναι ο όγκος (350 ml) του διαλύματος αναγέννησης και m είναι η μάζα του ορυκτού (5 g). Η ανάλυση των ισόθερμων γίνεται βάσει της συγκέντρωσης του μετάλλου που παραμένει προσροφημένη στη στερεή φάση στην ισορροπία μετά την ολοκλήρωση της εκρόφησης. Στα πειράματα εξέτασης της εκρόφησης στην ισορροπία δεν πραγματοποιείται ρύθμιση του pH, ώστε να μην εισαχθούν ανταγωνιστικά ιόντα στο διάλυμα εκρόφησης.

Πίνακας 3.19: Διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλων στα πειράματα εξέτασης της ισορροπίας και της κινητικής της προσρόφησης και εκρόφησης

Μέταλλο	Υγρή φάση Προσρόφησης	Εύρος C_{e0} ($mg\ l^{-1}$) / pH	Εύρος C_{π} ($mg\ l^{-1}$) ^a	$C_{\delta(0)}$ ($mg\ l^{-1}$) / pH	C_{π} ($mg\ l^{-1}$) ^a
		Ισόθερμη προσρόφησης	Ισόθερμη Εκρόφησης	Κινητική προσρόφησης	Κινητική εκρόφησης
Zn	Υδατικό δ/μα	10 - 500 / pH = 3.5	6.61 – 150.57	320	132.29
Zn	Εκροή MBR	10 - 500 / pH = 3.5	6.01 – 134.94	320	118.19
Zn	ΠΕΥΑ	10 - 500 / pH = 3.5	5.31 – 123.39	320	97.88
Pb	Υδατικό δ/μα	10 - 500 / pH = 3.5	8.67 – 267.12	320	228.99

Pb	Εκρόη MBR	10 - 500 / pH = 3.5	8.60 – 247.82	320	222.45
Pb	ΠΕΥΑ	10 - 500 / pH = 3.5	8.41 – 223.96	320	203.42

^a Η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για τη διεργασία της εκρόφησης είναι η συγκέντρωση αυτών που έχει προσροφηθεί στο ζεόλιθο στην ισορροπία της προσρόφησης.

3.14.3 Διαδοχικοί κύκλοι αναγέννησης ζεόλιθου και ανάκτησης μετάλλων

Τα διαλύματα εκρόφησης που συντελούν στη μέγιστη εκρόφηση του μετάλλου (3 M KCl για το Pb και 1 M KCl για τον Zn) εφαρμόζονται στα πειράματα αναγέννησης του ζεόλιθου. Τα πειράματα αναγέννησης περιλαμβάνουν διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης/εκρόφησης Pb και Zn. Όταν η εκρόφηση των μετάλλων από το ζεόλιθο προσεγγίζει την ισορροπία, το ορυκτό ξεπλένεται απαλά ώστε να απομακρυνθεί το διάλυμα εκρόφησης από την επιφάνειά του, ξηραίνεται στους 80°C και τοποθετείται σε ξηραντήρα έως ότου να χρησιμοποιηθεί στον επόμενο κύκλο προσρόφησης/εκρόφησης. Οι επαναλαμβανόμενοι κύκλοι πραγματοποιούνται για όλα τα υπό εξέταση είδη υγρής φάσης (υδατικά διαλύματα, εκρόη MBR, ΠΕΥΑ). Μετά την ολοκλήρωση κάθε κύκλου προσρόφησης/εκρόφησης τα δείγματα του αναγεννημένου ζεόλιθου χρησιμοποιούνται για περαιτέρω προσρόφηση και εκρόφηση Pb και Zn ακολουθώντας τη διαδικασία που περιγράφεται στην Ενότητα 3.14.2. Συνολικά διενεργούνται 12 κύκλοι προσρόφησης/εκρόφησης και τρεις επαναλήψεις αυτών.

4. ΜΟΝΤΕΛΑ ΚΙΝΗΤΙΚΩΝ ΚΑΙ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ – ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ

4.1 Ισόθερμες ισορροπίας

Ως ισόθερμη ρόφησης ορίζεται η εξίσωση ή η καμπύλη που συνδέει τη συγκέντρωση της ουσίας που έχει ροφηθεί στη στερεά φάση με τη συγκέντρωσή της στο διάλυμα, και για δεδομένη θερμοκρασία είναι σταθερή. Τα μοντέλα ισόθερμων που εφαρμόζονται για να περιγράψουν την ισορροπία της διεργασίας προσρόφησης μπορούν να κατηγοριοποιηθούν στα εμπειρικά και τα μηχανιστικά. Τα εμπειρικά μοντέλα δεν μπορούν να περιγράψουν το μηχανισμό της πρόσληψης του μετάλλου από το μέσο προσρόφησης, ωστόσο η εφαρμογή τους επιτρέπει την περιγραφή και πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος βάσει των πειραματικών δεδομένων. Αντίθετα, η εφαρμογή των μηχανιστικών μοντέλων βασίζεται στο μηχανισμό της πρόσληψης του μετάλλου και καθιστά δυνατή την απεικόνιση, την πρόβλεψη αλλά και την εξήγηση της συμπεριφοράς του συστήματος που προκύπτει από την πειραματική διερεύνηση (Park et al., 2010; Wang & Chen, 2009; Volesky, 2003). Τα μηχανιστικά μοντέλα περιγράφουν τις αλληλεπιδράσεις που λαμβάνουν χώρα ανάμεσα στα μέταλλα στο διάλυμα και τη φορτισμένη επιφάνεια του προσροφητή. Η ανάπτυξη ενός μηχανιστικού μοντέλου συνήθως βασίζεται στον προκαταρκτικό χαρακτηρισμό του προσροφητή με τη διατύπωση υποθετικών αντιδράσεων μεταξύ των θέσεων προσρόφησης και των μεταλλικών κατιόντων, λαμβάνοντας υπόψη τη χημεία του διαλύματος, ενώ ταυτόχρονα περιλαμβάνει τους παράγοντες που μπορεί να συνεισφέρουν σε μη ιδανικά φαινόμενα προσρόφησης (Pagnanelli et al., 2005). Τα εμπειρικά μοντέλα συνήθως βασίζονται σε απλές μαθηματικές σχέσεις ανάμεσα στη συγκέντρωση του κατιόντος στην υγρή (mg l^{-1}) και τη στερεά (mg g^{-1}) φάση στην κατάσταση ισορροπίας σε δεδομένη θερμοκρασία (Bradl, 2004). Οι Volesky & Holan (1995) αναφέρουν ότι τα εμπειρικά μοντέλα δεν μπορούν να οδηγήσουν στην εξαγωγή συμπερασμάτων για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος σε διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες (Wang & Chen, 2009). Ωστόσο, τα εμπειρικά μοντέλα μπορούν να περιγράψουν ικανοποιητικά τις ισόθερμες προσρόφησης στις περισσότερες περιπτώσεις. Ταυτόχρονα, η πολυπλοκότητα των μηχανιστικών μοντέλων, η απαίτηση δεδομένων για το χαρακτηρισμό του προσροφητή και της χημείας του διαλύματος αποτελούν περιοριστικούς παράγοντες με αποτέλεσμα την περιορισμένη χρήση τους στη βιβλιογραφία (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Οι ισόθερμες προσρόφησης συχνά παρουσιάζουν ακανόνιστη τάση λόγω της πολυπλοκότητας τόσο του μέσου προσρόφησης και των μη σταθερών πολλαπλών ενεργών του θέσεων προσρόφησης, όσο και της πολύπλοκης χημείας κάποιων μεταλλικών ιόντων (Karoor & Viraraghavan, 1997; Volesky & Holan, 1995).

Η ισόθερμη προσρόφησης εξάγεται όταν η ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται στο προσροφητικό υλικό είναι ίση με αυτή που εκροφάται. Η απεικόνιση των ισόθερμων προσρόφησης μπορεί να γίνει σε διάγραμμα που δίνεται η συγκέντρωση του μετάλλου σε ισορροπία στην υγρή φάση συναρτήσει της συγκέντρωσης του μετάλλου σε ισορροπία στη στερεά φάση. Στην παρούσα μελέτη, πραγματοποιείται εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας σε εξισώσεις δύο παραμέτρων (Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich και Temkin), καθώς και σε εξισώσεις τριών παραμέτρων (Redlich-Peterson, Sips, Toth). Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιείται στις γραμμικές και τις μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων δύο παραμέτρων, καθώς και στις μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων τριών παραμέτρων.

4.1.1 Langmuir

Η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται ευρέως στη βιβλιογραφία για την ποσοτικοποίηση και τη σύγκριση της απόδοσης διαφορετικών προσροφητών και την εμπειρική περιγραφή των σχέσεων ισορροπίας μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης (Vijayaraghavan et al., 2006). Η εξίσωση Langmuir βασίζεται στις ακόλουθες υποθέσεις: μονοστρωματική προσρόφηση, όλες οι ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι ομοιογενείς, δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των ιόντων που προσροφώνται σε γειτονικές θέσεις προσρόφησης στο στερεό, ενώ όταν ένα ιόν καταλάβει μια θέση προσρόφησης δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί περαιτέρω προσρόφηση στην ίδια θέση. Επιπλέον, όλες οι ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι πανομοιότυπες και ενεργειακά ισοδύναμες (energetically equivalent) και η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή και δεν εξαρτάται από το βαθμό πλήρωσης των ενεργών θέσεων προσρόφησης (Febrianto et al., 2009). Στις χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου, η εξίσωση Langmuir μεταπίπτει σε γραμμική μορφή και

επομένως ακολουθεί το νόμο του Henry, ενώ στις υψηλότερες συγκεντρώσεις προβλέπει σταθερή μονοστρωματική προσρόφηση (Gimbert et al, 2008; Ho et al., 2002; Langmuir, 1916). Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad 4.1$$

Η γραμμική μορφή της Εξίσωσης (4.1) είναι:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e \quad 4.2$$

όπου q_m είναι η μέγιστη προσροφούμενη συγκέντρωση μετάλλου στο στερεό – μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα (mg g^{-1}), q_e είναι η συγκέντρωση μετάλλου στη στερεά φάση στην ισορροπία (mg g^{-1}), C_e είναι η συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση στην ισορροπία (mg l^{-1}), K_L είναι η σταθερά της εξίσωσης Langmuir (l mg^{-1}) που αποτελεί μέτρο της συγγένειας μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή. Οι παράμετροι q_m και K_L της Εξίσωσης (6.2) προσδιορίζονται από το διάγραμμα C_e/q_e συναρτήσεως του C_e . Η παράμετρος q_m της εξίσωσης Langmuir χρησιμοποιείται συχνά για τη σύγκριση της απόδοσης των διαφορετικών μέσων προσρόφησης, ενώ η παράμετρος K_L χαρακτηρίζει την αρχική κλίση της ισόθερμης. Υψηλό q_m και απότομη αρχική κλίση ισόθερμης (υψηλό K_L) χαρακτηρίζουν ένα προσροφητικό υλικό ως αποδοτικό (Vijayaraghavan & Yun, 2008; Kratochvil & Volesky, 1998). Η σταθερά q_m της εξίσωσης Langmuir εκφράζει τη δυνατότητα μονοστρωματικού κορεσμού του προσροφητή και εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του προσροφητή, το είδος του μετάλλου, τη θερμοκρασία, το pH, τη σύσταση του διαλύματος, τη διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης για την πρόσληψη του μετάλλου και τη συγγένεια μεταξύ των ενεργών θέσεων και του μετάλλου. Η αδιάστατη σταθερά R_L της εξίσωσης Langmuir δίνεται από τη σχέση (Hall et al., 1966):

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_{\delta 0}} \quad 4.3$$

Ανάλογα με τις τιμές που προκύπτουν για την παράμετρο R_L η ισόθερμη μπορεί να χαρακτηριστεί ως γραμμική ($R_L=1$), μη ευνοϊκή ($R_L>1$), ευνοϊκή ($0<R_L<1$) και μη αντιστρεπτή ($R_L=0$). Μία ιδιαίτερα «ευνοϊκή» ισόθερμη προσρόφησης συνοδεύεται συνήθως από μία «μη ευνοϊκή» ισόθερμη εκρόφησης των προσροφημένων ουσιών κατά την αναγέννηση του προσροφητή.

4.1.2 Freundlich

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

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad 4.4$$

η γραμμική μορφή της οποίας είναι η ακόλουθη:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad 4.5$$

Όπου K_F ($\text{mg}^{1-1/n} \text{l}^{1/n} \text{g}^{-1}$) και n αποτελούν παραμέτρους της εξίσωσης Freundlich. Η τιμή του n αντιστοιχεί στην κατανομή ενεργειών των ενεργών κέντρων του υποστρώματος ρόφησης και αποτελεί μέτρο της

ενεργειακής ετερογένειας των θέσεων ρόφησης. Ο συντελεστής n δίνει μία ένδειξη για το πόσο «ισχυρή» είναι η προσρόφηση των ιόντων στο στερεό και αποτελεί μέτρο της συγγένειας (affinity) μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητή. Όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή της σταθεράς n , τόσο περισσότερο αποκλίνει η ισόθερμη από τη γραμμικότητα και αυξάνει ο βαθμός ετερογένειας του συστήματος. Υψηλότερη τιμή αποτελεί ένδειξη ισχυρότερου δεσμού προσρόφησης. Η παράμετρος K_F δίνει μία ένδειξη της ικανότητας του στερεού για τη δέσμευση του μετάλλου (Park et al., 2010; Davis et al., 2003). Οι παράμετροι K_F και n της Εξίσωσης (4.5) προσδιορίζονται από το διάγραμμα του $\ln q_e$ με το $\ln C_e$.

4.1.3 Dubinin – Radushkevich

Η εξίσωση Dubinin – Radushkevich (D-R) είναι πιο γενική από αυτή του Langmuir, καθώς δεν θεωρεί ομοιογενή επιφάνεια ούτε σταθερή ενέργεια προσρόφησης (Shah et al., 2009; Malik et al., 2005; Dubinin & Radushkevich, 1947). Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης δίνεται από τη σχέση:

$$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad 4.6$$

και η γραμμική μορφή της εξίσωσης είναι η ακόλουθη:

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2 \quad 4.7$$

$$\text{Όπου, } \varepsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad 4.8$$

όπου, R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων ($J \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T είναι η θερμοκρασία (K), C_e η συγκέντρωση της ουσίας στην υγρή φάση στην ισορροπία (g ουσίας/g διαλύματος), ε είναι το δυναμικό προσρόφησης (sorption potential) του Polanyi ($J \text{ mol}^{-1}$), β ($\text{mol}^2 \text{ kJ}^{-2}$) είναι παράμετρος που σχετίζεται με τη μέση ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης ανά mol μετάλλου καθώς αυτό μεταφέρεται από την υγρή στη στερεή φάση. Η μέση ενέργεια E ($J \text{ mol}^{-1}$) μπορεί να υπολογιστεί βάσει της σχέσης (Hasany & Chaudhary, 1996):

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad 4.9$$

Οι παράμετροι β και q_m της εξίσωσης (4.7) προσδιορίζονται από το διάγραμμα του $\ln q_e$ συναρτήσει του ε^2 . Η εξίσωση του D-R εφαρμόζεται για να προσδιοριστεί κατά πόσο η προσρόφηση πραγματοποιείται με ιοντοεναλλαγή. Συγκεκριμένα, εάν η τιμή της μέσης ελεύθερης ενέργειας E (mean free energy) κυμαίνεται μεταξύ $8 - 16 \text{ kJ mol}^{-1}$, τότε η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως με ιοντοεναλλαγή (Miretzky et al., 2010; Ho et al., 2002). Η χαρακτηριστική καμπύλη προσρόφησης που προκύπτει από την εφαρμογή της εξίσωσης D-R σχετίζεται με τη δομή του πορώδους του προσροφητικού υλικού. Η προσέγγιση του Polanyi για την προσρόφηση υποθέτει σταθερό όγκο θέσεων προσρόφησης κοντά στην επιφάνεια του προσροφητή και την ύπαρξη δυναμικού προσρόφησης σε αυτές τις θέσεις. Οι θέσεις προσρόφησης που βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια του στερεού χαρακτηρίζονται από ίδιο δυναμικό προσρόφησης. Το τελευταίο εξαρτάται από το είδος του προσροφητή και του μετάλλου (Miretzky et al., 2010).

4.1.4 Temkin

Η εξίσωση Temkin βασίζεται στην υπόθεση ότι η μείωση στην ενέργεια προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων είναι γραμμική και όχι λογαριθμική και ότι η ενέργεια δέσμευσης είναι ομοιόμορφα κατανομημένη (Reddy et al., 2010; Febrianto et al., 2009; Temkin & Pyzhev, 1940). Συγκεκριμένα, η εξίσωση λαμβάνει υπόψη της τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ του προσροφητή και των μεταλλικών ιόντων που προσροφώνται και στηρίζεται στην υπόθεση ότι η ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης είναι συνάρτηση της επιφανειακής πλήρωσης. Η ισόθερμη Temkin στις χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου δεν ακολουθεί το νόμο του Henry. Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης δίνεται από τη σχέση:

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e) \quad 4.10$$

ενώ η γραμμική έκφραση της εξίσωσης είναι

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e \quad 4.11$$

Όπου A είναι σταθερά προσρόφησης στην ισορροπία (l mg^{-1}), b αποτελεί παράμετρο που σχετίζεται με τη θερμοότητα της προσρόφησης (J mol^{-1}). Οι παράμετροι A και b της εξίσωσης $q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e)$ (4.11) προσδιορίζονται από το γράφημα του q_e συναρτήσει του $\ln C_e$.

4.1.5 Redlich-Peterson

Η εξίσωση των Redlich και Peterson (R-P) περιλαμβάνει τρεις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται για την περιγραφή των δεδομένων ισορροπίας σε όλο το εύρος των συγκεντρώσεων των μεταλλικών ιόντων (Allen et al., 2003). Η εξίσωση συνδυάζει τα χαρακτηριστικά των Freundlich και Langmuir ισόθερμων και μπορεί να εφαρμοστεί τόσο σε ομοιογενείς όσο και σε ετερογενείς επιφάνειες. Η εξίσωση Redlich-Peterson εκφράζεται από τη σχέση (Redlich & Peterson, 1959):

$$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{\beta_{R-P}}} \quad 4.12$$

όπου K_R (l g^{-1}), a_R (l mg^{-1}), β_{R-P} αποτελούν εμπειρικές παραμέτρους της εξίσωσης R-P, χωρίς κάποια φυσική σημασία (Vilar et al., 2006). Η τιμή του εκθέτη β κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 και εκφράζει το βαθμό ετερογένειας του συστήματος. Η εξίσωση Redlich – Peterson για $\beta = 0$ απλοποιείται σε γραμμική ισόθερμη, ενώ για $\beta = 1$ μεταπίπτει στην ισόθερμη Langmuir (Vijayaraghavan et al., 2011). Για υψηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων προσεγγίζει την ισόθερμη Freundlich, ενώ για χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων συγκλίνει στο νόμο του Henry (Vijayaraghavan & Yun, 2008).

4.1.6 Sips

Προκειμένου να αντιμετωπιστεί το πρόβλημα της συνεχούς αύξησης της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται στη στερεά φάση με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου, όπως παρατηρείται κατά την εφαρμογή της εξίσωσης του Freundlich προτάθηκε η εξίσωση του Sips (Sips, 1948):

$$q_e = q_m \frac{(\alpha_s C_e)^{n_s}}{1 + (\alpha_s C_e)^{n_s}} \quad 4.13$$

όπου, α_s (l mg^{-1}) και n_s αποτελούν παραμέτρους της εξίσωσης Sips. Η εξίσωση Sips αποτελεί ένα συνδυασμό των εξισώσεων Langmuir και Freundlich. Η συμπεριφορά της ισόθερμης είναι παρόμοια με αυτή της ισόθερμης Freundlich με τη διαφορά ότι η εξίσωση Sips προβλέπει ένα πεπερασμένο όριο κορεσμού για υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου (Ho et al., 2002). Όμως, σε χαμηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών κατιόντων η εξίσωση του Sips μεταπίπτει στην ισόθερμη του Freundlich και δεν υπακούει το νόμο του Henry. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων η εξίσωση προσεγγίζει την ισόθερμη του Langmuir προβλέποντας μονοστρωματική προσρόφηση. Η σταθερά n_s της εξίσωσης του Sips αποτελεί την παράμετρο χαρακτηρισμού της ετερογένειας του συστήματος, καθώς υψηλές τιμές του n_s χαρακτηρίζουν συστήματα με υψηλό βαθμό ετερογένειας. Όταν $n_s = 1$, τότε η εξίσωση μεταπίπτει στην ισόθερμη Langmuir. Ωστόσο, η τιμή του n_s δεν παρέχει πληροφορίες για το είδος της ετερογένειας η οποία μπορεί να πηγάζει από το είδος του προσροφητή, ή του μετάλλου ή και των δύο. Η εξίσωση Sips δεν εφαρμόζεται ικανοποιητικά σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων (Febrianto et al., 2009; Do, 1998).

4.1.7 Toth

Η εξίσωση Toth χρησιμοποιείται για την περιγραφή της προσρόφησης σε ετερογενή συστήματα και περιγράφεται από τη σχέση (Toth, 1971):

$$q_e = \frac{q_m C_e}{(A_T + C_e^T)^{1/T}} \quad 4.14$$

όπου A_T (mg l^{-1})^T και T είναι εμπειρικές σταθερές της εξίσωσης Toth. Η εξίσωση υποθέτει ασυμμετρική quasi-Gaussian κατανομή ενέργειας με το αριστερό μέρος της κατανομής να είναι πιο ευρύ, που σημαίνει ότι οι περισσότερες ενεργές θέσεις προσρόφησης έχουν ενέργεια χαμηλότερη από τη μέση ενέργεια προσρόφησης (Febrianto et al., 2009; Ho et al., 2002). Η εξίσωση Toth σε αντίθεση με άλλες ισόθερμες (Freundlich και Sips) έχει το πλεονέκτημα ότι μπορεί να εφαρμοστεί ικανοποιητικά τόσο σε πολύ χαμηλές

όσο και σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου (Febrianto et al., 2009). Η σταθερά T της εξίσωσης αποτελεί την παράμετρο χαρακτηρισμού της ετερογένειας του συστήματος και λαμβάνει τιμές μεταξύ 0 και 1 ($0 \leq T \leq 1$). Όταν $T=1$, η εξίσωση Toth μεταπίπτει στην εξίσωση Langmuir (Vijayaraghavan et al., 2006).

Στον Πίνακα 4.1 συνοψίζονται οι εξισώσεις ισόθερμων ισορροπίας που εφαρμόζονται για τη μελέτη της προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ και στα ορυκτά σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης.

Πίνακας 4.1: Εξισώσεις ισόθερμων ισορροπίας για τη μελέτη της προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ και τα ορυκτά

Ισόθερμη	Εξίσωση		Παράμετροι	Αναφορά
	Μη - γραμμική μορφή	Γραμμική μορφή		
Langmuir	$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e}$	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$	K_L, q_m	Langmuir, 1916
Freundlich	$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$	K_F, n	Freundlich, 1906
Dubinin – Radushkevich	$q_e = q_m \exp(-\beta \varepsilon^2)$	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \varepsilon^2$	β, q_m	Dubinin, 1960; Dubinin & Radushkevich, 1947
Temkin	$q_e = \frac{RT}{b} \ln(AC_e)$	$q_e = \frac{RT}{b} \ln A + \frac{RT}{b} \ln C_e$	A, b	Temkin & Pyzhev, 1940
Redlich-Peterson	$q_e = \frac{K_R C_e}{1 + a_R C_e^{\beta_{R-P}}}$		$K_R, \alpha_R, \beta_{R-P}$	Redlich & Peterson, 1959
Sips	$q_e = q_m \frac{(\alpha_s C_e)^{n_s}}{1 + (\alpha_s C_e)^{n_s}}$		n_s, q_m, α_s	Sips, 1948
Toth	$q_e = \frac{q_m C_e}{(A_T + C_e^T)^{1/T}}$		A_T, q_m, T	Toth, 1971

Στην παρούσα μελέτη οι ισόθερμες προσρόφησης εξάγονται μεταβάλλοντας την αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων, διατηρώντας σταθερές άλλες κρίσιμες παραμέτρους του συστήματος, όπως είναι το pH, η θερμοκρασία και η ιοντική ισχύς. Γενικά, η προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης και επέρχεται κορεσμός σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις. Το pH αποτελεί σημαντική παράμετρο για την εξαγωγή των ισόθερμων ισορροπίας. Στη βιβλιογραφία αρκετές φορές οι ισόθερμες αναφέρονται στη βάση του αρχικού (Aksu et al., 2002; Fu & Viraraghavan, 2002), του τελικού (Reddad et al., 2002) και του ελεγχόμενου pH (Davis et al., 2003; Esposito et al., 2001). Αυτό γίνεται διότι κατά τη διάρκεια της προσρόφησης το pH της υγρής φάσης τείνει να μεταβληθεί λόγω της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή. Η σύσταση του προσροφητικού υλικού και η φύση του μηχανισμού της προσρόφησης είναι κυρίως υπεύθυνα για τη μεταβολή του pH. Για παράδειγμα όταν η προσρόφηση εξετάζεται σε όξινο περιβάλλον η πρωτονιωμένη ιλύς απελευθερώνει H^+ κατά την προσρόφηση των μετάλλων (μέσω ιοντοεναλλαγής) τα οποία με τη σειρά τους μπορεί να μειώσουν το pH της υγρής φάσης. Αυτές οι μεταβολές του pH είναι γρήγορες και λαμβάνουν χώρα κυρίως κατά τα αρχικά στάδια της προσρόφησης, καθώς σε αυτά πραγματοποιείται και πρόσληψη του μεγαλύτερου μέρους του μετάλλου μέσω των διαφορετικών μηχανισμών ενώ στη συνέχεια προσεγγίζεται η ισορροπία. Αρκετοί ερευνητές αναφέρουν ότι το pH πρέπει να ελέγχεται κατά τη διάρκεια όλης της διεργασίας, έως ότου να επέλθει η ισορροπία (Vieira & Volesky, 2000; Kratochvil & Volesky, 1998). Ωστόσο, αυτό καθιστά τη διεργασία της προσρόφησης ιδιαίτερα πολύπλοκη, ενώ η μεταβολή του όγκου του διαλύματος από την προσθήκη χημικού για τη ρύθμιση του pH πρέπει να συνυπολογιστεί για τον προσδιορισμό του q_e . Η εξαγωγή των ισόθερμων συχνά γίνεται στη βάση του τελικού pH με την υπόθεση ότι το τελικό pH ισορροπίας καθορίζει την απόδοση του συστήματος προσρόφησης. Στην παρούσα εργασία

τα πειράματα προσρόφησης στοχεύουν στην αξιολόγηση των διαφορετικών προσροφητών για τη δέσμευση των μετάλλων πραγματοποιείται συνεχής έλεγχος του pH για να καταστεί δυνατή η σύγκριση και η αξιολόγηση των συστημάτων υπό σταθερές συνθήκες και να αποτυπωθεί η πραγματική εικόνα για τη χρήση των προσροφητών σε πρακτικές εφαρμογές.

4.1.8 Ανάλυση σφάλματος στα πειράματα ισορροπίας

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις των ισόθερμων ελέγχεται με τον προσδιορισμό του στατιστικού σφάλματος χ^2 :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{(q_{e,expi} - q_{e,modi})^2}{q_{e,modi}} \right) \quad 4.15$$

όπου $q_{e,expi}$ (mg g^{-1}) και $q_{e,modi}$ (mg g^{-1}) είναι οι πειραματικές και οι προβλεπόμενες από τις εξισώσεις των ισόθερμων αντίστοιχα συγκεντρώσεις των μεταλλικών κατιόντων που προσροφώνται ανά μονάδα μάζας στερεού στην ισορροπία και N είναι ο αριθμός των πειραματικών δεδομένων. Το χ^2 χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της απόκλισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας και αυτών που προσδιορίζονται από την εφαρμογή των εξισώσεων ισορροπίας. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων των μη γραμμικών μορφών των εξισώσεων δύο και τριών παραμέτρων πραγματοποιείται με ελαχιστοποίηση του σφάλματος χ^2 με τη χρήση του Solver του Microsoft Excel 2007. Η ίδια σχέση χρησιμοποιείται για την επαλήθευση της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων εκρόφησης στις εξισώσεις ισορροπίας (όπου $q_e \rightarrow q_{ed}$). Η μη-γραμμική επίλυση των εξισώσεων των ισόθερμων με την ελαχιστοποίηση του σφάλματος χ^2 αποτελεί αξιόπιστη μέθοδο (Ho, 2004a; Ho et al., 2005).

4.2 Κινητικές εξισώσεις αντίδρασης

Η πρόβλεψη του ρυθμού προσρόφησης του μετάλλου σε ένα στερεό είναι απαραίτητη στο σχεδιασμό συστημάτων προσρόφησης. Ο χρόνος επαφής μεταξύ του μετάλλου στο διάλυμα και του στερεού, καθώς και οι διαστάσεις του αντιδραστήρα στον οποίο λαμβάνει χώρα η προσρόφηση εξαρτώνται από την κινητική του συστήματος (Ho, 2006). Επομένως, η εξέταση της κινητικής της προσρόφησης απαιτείται προκειμένου να γίνει επιλογή των βέλτιστων λειτουργικών συνθηκών του συστήματος. Επίσης, η εξέταση της κινητικής μπορεί να υποδείξει το μηχανισμό της προσρόφησης που μπορεί να περιλαμβάνει διάχυση στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του προσροφητή ή/και χημική αντίδραση. Τα μοντέλα κινητικής που εξετάζονται περιλαμβάνουν την εξίσωση πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich. Οι συγκεκριμένες εξισώσεις χρησιμοποιούνται ευρέως για την εξέταση της κινητικής της προσρόφησης, καθώς αποτελούν απλά μοντέλα που μπορούν να εφαρμοστούν με ευκολία χωρίς να απαιτείται η χρησιμοποίηση πολύπλοκων υπολογιστικών εργαλείων. Η εξέταση της προσαρμογής της εξίσωσης στα πειραματικά δεδομένα πραγματοποιείται με την επιλογή κατάλληλης μεθόδου. Συνήθως, για την επίλυση των γραμμικών μορφών των εξισώσεων χρησιμοποιείται η μέθοδος της γραμμικής παλινδρόμησης, ενώ οι μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων επιλύονται με ελαχιστοποίηση του σφάλματος.

Η εξίσωση Lagergren πρώτης τάξης αποτελεί την παλαιότερη εξίσωση που περιγράφει το ρυθμό προσρόφησης συναρτήσει της συγκέντρωσης της ουσίας που προσροφάται στο στερεό. Η διαφορική της μορφή εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση (Ho, 2004b; Lagergren, 1898):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad 4.16$$

όπου q_e (mg g^{-1}) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στη στερεά φάση στην ισορροπία, q_t (mg g^{-1}) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο στερεό σε χρόνο t , k_1 (min^{-1}) είναι η σταθερά του ρυθμού της προσρόφησης της εξίσωσης πρώτης τάξης.

Η ολοκλήρωση της εξίσωσης (4.16) για οριακές συνθήκες $t = 0$ μέχρι $t = t$ και $q_t = 0$ μέχρι $q_t = q_t$ καταλήγει στην ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad 4.17$$

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης (4.17) είναι η ακόλουθη:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad 4.18$$

Η σταθερά k_1 δείχνει πόσο γρήγορα φθάνει το σύστημα προσρόφησης σε ισορροπία, καθώς αυξημένες τιμές του k_1 συνδέονται με την ταχύτερη επίτευξη ισορροπίας. Οι παράμετροι k_1 και q_e της Εξίσωσης (4.18) προσδιορίζονται από την κλίση και την τετμημένη αντίστοιχα του διαγράμματος $\ln(q_e - q_t)$ συναρτήσεως του χρόνου t . Για την επίλυση της Εξίσωσης (4.18) απαιτείται η γνώση της συγκέντρωσης του μετάλλου στην ισορροπία (q_e). Στις περισσότερες περιπτώσεις, η τιμή του q_e που εισάγεται στον όρο $\ln(q_e - q_t)$ της Εξίσωσης (4.18) προκειμένου αυτή να επιλυθεί δεν ισούται με αυτή που υπολογίζεται από την τετμημένη του διαγράμματος ($\ln q_e$). Ωστόσο, σε ένα σύστημα προσρόφησης που ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης το παραπάνω θα έπρεπε να ισχύει. Επίσης, όπως αναλύεται εκτενέστερα στην Ενότητα 6.2 όταν οι πειραματικές τιμές του q_t είναι υψηλότερες από την τιμή του q_e που εισάγεται στον όρο $\ln(q_e - q_t)$, τότε η Εξίσωση (4.18) δεν έχει μαθηματική λύση. Στις περισσότερες περιπτώσεις που χρησιμοποιείται η εξίσωση πρώτης τάξης αυτή δεν φαίνεται να περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα για όλη τη χρονική διάρκεια του φαινομένου (Pérez Marín et al., 2009; Aksu & Kabasakal, 2004; Ho & McKay 1999). Αρκετοί ερευνητές που έχουν βρει πολύ υψηλή συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της εξίσωσης πρώτης τάξης λαμβάνουν υπόψη τους μόνο τα πρώτα στάδια της διεργασίας κατά τα οποία έχει ολοκληρωθεί μόλις το 20–40% της προσρόφησης (Gerente et al., 2007).

Η εξίσωση πρώτης τάξης που περιγράφει την εκρόφιση των μετάλλων από το προσροφητικό μέσο είναι η ακόλουθη:

$$q_{td} = (q_{0d} - q_{ed})e^{-k_{1d}t} + q_{ed} \quad 4.19$$

όπου q_{0d} (mg g^{-1}) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στη στερεή φάση κατά την έναρξη του πειράματος της εκρόφησης ($t=0 \text{ min}$), q_{td} (mg g^{-1}) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στη στερεή φάση σε χρόνο t , q_{ed} (mg g^{-1}) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στη στερεή φάση στην ισορροπία μετά την ολοκλήρωση του πειράματος εκρόφησης, k_{1d} (min^{-1}) είναι ο ρυθμός της εκρόφησης. Σημειώνεται ότι κατά τη μελέτη της προσρόφησης/εκρόφησης η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο στερεό στην ισορροπία και σε χρόνο t εκφράζεται με το σύμβολο q_{ea} (αντί του q_e) και q_{ta} (αντί του q_t) αντίστοιχα, για την αποφυγή σύγχυσης μεταξύ των διεργασιών.

Η διαφορική μορφή της εξίσωσης δεύτερης τάξης είναι η ακόλουθη (Ho & McKay, 1998; Ho, 1995):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad 4.20$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (4.20) για οριακές συνθήκες $t=0$ μέχρι $t = t$ και $q_t = 0$ μέχρι $q_t = q_t$ προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t} \quad 4.21$$

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης (4.21) είναι η ακόλουθη:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad 4.22$$

όπου k_2 ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$) είναι η σταθερά του ρυθμού της προσρόφησης της εξίσωσης δεύτερης τάξης. Ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης της διεργασίας (h_0) μπορεί να υπολογιστεί βάσει του k_2 και q_e που προκύπτει σύμφωνα με τη σχέση:

$$h_0 = k_2 q_e^2 \quad 4.23$$

Η εξίσωση δεύτερης τάξης περιγράφει τη χημική ρόφιση (chemisorption) και επομένως θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα κάποια μορφή χημική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει δυνάμεις σθένους (valence forces) με την ανταλλαγή ιόντων και τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών (Febrianto et al., 2009; Wang & Sun, 2007; Ramukoglu & Kargi, 2007). Όμως πρέπει να σημειωθεί ότι η πολύ καλή προσαρμογή του μοντέλου δεύτερης τάξης με τα πειραματικά δεδομένα δεν αποκαλύπτει απαραίτητα την πραγματική φύση της διεργασίας που λαμβάνει χώρα (Schiewer & Patil, 2008). Οι σταθερές q_e και k_2 της Εξίσωσης (4.22) προσδιορίζονται από την κλίση και την τετμημένη αντίστοιχα του διαγράμματος t/q_t με το χρόνο t . Πολλές ερευνητικές εργασίες έχουν καταλήξει ότι η παράμετρος k_2 εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες του

συστήματος, όπως είναι η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, το pH, η θερμοκρασία του διαλύματος και η ταχύτητα ανάδευσης (Febrianto et al., 2009; Plazinski et al., 2009; Popuri et al., 2009; Aroua et al., 2008). Η εξίσωση δεύτερης τάξης δεν αντιμετωπίζει τα προβλήματα της πρώτης τάξης όσον αφορά την πρόβλεψη του q_e , καθώς δεν απαιτείται αρχικά η εισαγωγή του στην εξίσωση ούτε μπορεί να προκύψει κάποιο μαθηματικό σφάλμα από την επίλυση της εξίσωσης. Η εξίσωση δεύτερης τάξης που περιγράφει την εκρόφηση των μετάλλων από το προσροφητικό μέσο είναι η ακόλουθη:

$$q_{td} = q_d + \frac{q_{0d} - q_{ed}}{1 + (q_{0d} - q_{ed})k_{2d}t} \quad 4.24$$

όπου k_{2d} ($\text{gmg}^{-1}\text{min}^{-1}$) είναι ο ρυθμός της εκρόφησης.

Η εξίσωση Elovich χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη χημική ρόφηση. Μπορεί να εφαρμοστεί για ένα ευρύ φάσμα προσροφητών και προσροφούμενων ουσιών. Η εξίσωση εφαρμόζεται συνήθως σε ετερογενή συστήματα προσρόφησης τα οποία χαρακτηρίζονται από διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης για χημική ρόφηση (Cheung et al., 2000). Η διαφορική μορφή της εξίσωσης Elovich είναι η ακόλουθη:

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta' q_t) \quad 4.25$$

Ολοκληρώνοντας την Εξίσωση (4.25) για οριακές συνθήκες $t=0$ μέχρι $t = t$ και $q_t = 0$ μέχρι $q_t = q_t$ προκύπτει η εξίσωση:

$$q_t = \frac{1}{\beta'} \ln(1 + \alpha\beta't) \quad 4.26$$

Η Εξίσωση (4.26) μπορεί να απλοποιηθεί στη γραμμική της μορφή με την υπόθεση ότι $\alpha\beta't \gg 1$, οπότε προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$q_t = \frac{1}{\beta'} \ln(\alpha\beta') + \frac{1}{\beta'} \ln t \quad 4.27$$

Οι σταθερές α και β' της Εξίσωσης (4.27) προσδιορίζονται από την κλίση και την τετμημένη αντίστοιχα του διαγράμματος του q_t με το $\ln t$. Η σταθερά α εκφράζει το ρυθμό προσρόφησης, ενώ η σταθερά β' το ρυθμό εκρόφησης. Ορισμένες μελέτες έχουν δείξει ότι η εξίσωση δεύτερης τάξης και Elovich παρουσιάζουν παρόμοια συμπεριφορά με την προϋπόθεση ότι το σύστημα δεν βρίσκεται κοντά στην ισορροπία (Plazinski et al., 2009). Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης Elovich χρησιμοποιείται για την εξέταση της εκρόφησης των μετάλλων από το προσροφητικό υλικό. Σε αυτή την περίπτωση το q_t αντικαθίσταται από το Q_{td} (mg g^{-1}) με το τελευταίο να αναφέρεται στην ποσότητα μετάλλου που απελευθερώνεται στο διάλυμα κατά την εκρόφηση σε χρόνο t ανηγμένο ανά μονάδα μάζας του ορυκτού. Στον Πίνακα 4.2 συνοψίζονται οι κινητικές εξισώσεις αντίδρασης που εφαρμόζονται για την περιγραφή της προσρόφησης/εκρόφησης των μετάλλων στο/από το προσροφητικό μέσο.

Πίνακας 4.2: Κινητικές εξισώσεις αντίδρασης για την περιγραφή της προσρόφησης/εκρόφησης

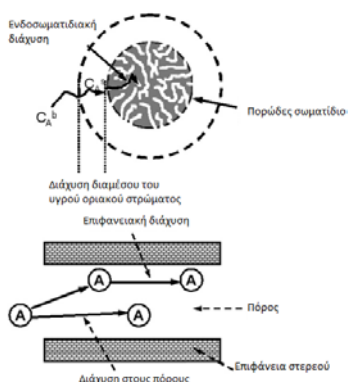
Κινητικές εξισώσεις αντίδρασης	Εξίσωση		Παράμετροι εξίσωσης	Αναφορά
	Προσρόφηση	Εκρόφηση		
Πρώτης τάξης: μη-γραμμική γραμμική	$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$ $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$	$q_{td} = (q_{0d} - q_{ed})e^{-k_{1d}t} + q_{ed}$	q_e, k_1	Ho, 2004b
Δεύτερης τάξης: μη-γραμμική γραμμική	$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$ $\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$	$q_{td} = q_d + \frac{q_{0d} - q_{ed}}{1 + (q_{0d} - q_{ed})k_{2d}t}$	q_e, k_2	Ho & McKay, 1998
Elovich: μη-γραμμική Γραμμική	$q_t = \frac{1}{\beta'} \ln(1 + \alpha\beta't)$ $q_t = \frac{1}{\beta'} \ln(\alpha\beta') + \frac{1}{\beta'} \ln t$	Χρησιμοποιείται η ίδια εξίσωση με αυτή που περιγράφει την κινητική της προσρόφησης	α, β'	Sparks, 1999; Chien & Clayton, 1980

4.3 Εξισώσεις διάχυσης

Τα πειραματικά δεδομένα, αλλά και τα θεωρητικά μοντέλα δείχνουν ότι η διάχυση μπορεί να λάβει χώρα παρουσία διαφοράς πίεσης, διαφοράς θερμοκρασίας, εξωτερικού πεδίου δυνάμεων και διαφοράς συγκέντρωσης. Η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στη στερεή φάση πραγματοποιείται λόγω διαφοράς συγκέντρωσης μεταξύ της υγρής και της στερεής φάσης. Η μεταφορά των μεταλλικών ιόντων από την υγρή στη στερεή φάση είναι μια πολύπλοκη διεργασία, η οποία περιλαμβάνει διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα που περικλείει τα σωματίδια, καθώς και στην επιφάνεια και το εσωτερικό των σωματιδίων. Η προσρόφηση του μεταλλικού ιόντος στο στερεό (ορυκτό ή λύς) περιλαμβάνει τα ακόλουθα στάδια (Sen & Gomez, 2011; Aksu et al., 2008):

- (1) Μεταφορά του μεταλλικού ιόντος από το διάλυμα – υγρή φάση (bulk solution) στη διεπιφάνεια υγρού – στερεού, όπου η μεταφορά μάζας γίνεται με μεταγωγή (convection).
- (2) Διάχυση του ιόντος διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος που περικλείει τα σφαιρικά σωματίδια στερεού (external – film diffusion) στην επιφάνεια του στερεού.
- (3) Διάχυση του ιόντος στην επιφάνεια (surface diffusion) και στο εσωτερικό (pore diffusion) των πόρων του σωματιδίου (intraparticle diffusion).
- (4) Προσρόφηση του ιόντος σε ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του στερεού. Το στάδιο αυτό θεωρείται αντίδραση ισορροπίας.

Τα στάδια που ορίζουν τη διεργασία μπορεί να πραγματοποιούνται είτε παράλληλα είτε εν σειρά. Εάν λαμβάνουν χώρα παράλληλα και είναι ανεξάρτητα μεταξύ τους, τότε συνολικός ρυθμός θα δίνεται από το άθροισμα των επιμέρους ρυθμών. Αντίθετα, εάν τα στάδια πραγματοποιούνται εν σειρά, τότε στις μόνιμες συνθήκες αυτά θα έχουν τον ίδιο ρυθμό και ίσο με το συνολικό. Σε συστήματα στερεού – ρευστού, σε μη καταλυτικές αντιδράσεις, τα στάδια θεωρείται ότι γίνονται εν σειρά (Ιγγλεζάκης, 2002). Το πιο αργό στάδιο είναι αυτό που ελέγχει το ρυθμό της διεργασίας (rate-controlling step). Σύμφωνα με τον Helfferich (1995) το στάδιο (4) λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα και δεν επηρεάζει το ρυθμό διάχυσης. Επίσης, θεωρείται ότι το στάδιο (1) λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα καθώς τα μεταλλικά ιόντα είναι άμεσα διαθέσιμα στην επιφάνεια του υγρού οριακού στρώματος. Επομένως, ο συνολικός ρυθμός διάχυσης προσδιορίζεται είτε από το ρυθμό διάχυσης διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος (στάδιο 2) είτε από το ρυθμό ενδοσωματιδιακής διάχυσης (στάδιο 3) είτε από τους ρυθμούς και των δύο σταδίων. Εάν, το τρίτο στάδιο αποτελεί το μοναδικό ελέγχον στάδιο της διεργασίας, τότε βαθμίδα συγκέντρωσης υπάρχει μόνο μέσα στο στερεό, ενώ εάν η διεργασία ελέγχεται από το δεύτερο στάδιο μόνο, τότε βαθμίδα συγκέντρωσης υπάρχει μόνο στο στρώμα του υγρού οριακού στρώματος. Στο Σχήμα 4.1 απεικονίζονται τα στάδια (2) και (3) της διάχυσης των μεταλλικών κατιόντων στον προσροφητή.



Σχήμα 4. 1: Απεικόνιση των σταδίων (2) και (3) της διάχυσης των μετάλλων στον προσροφητή

Στο άνω μέρος του σχήματος φαίνεται η αντίσταση στη μεταφορά μάζας λόγω του υγρού οριακού στρώματος που περικλείει τα σωματίδια του προσροφητή (external mass transfer resistance). Στο κάτω μέρος του σχήματος απεικονίζεται η ενδοσωματιδιακή διάχυση λόγω διαφοράς συγκέντρωσης (διάχυση στην επιφάνεια και το εσωτερικό των πόρων του σωματιδίου).

Η ανάδευση δεν επηρεάζει το εσωτερικό των σωματιδίων της στερεής φάσης. Ωστόσο, επηρεάζει το πάχος του λεπτού στρώματος υγρού το οποίο αναπτύσσεται στην εξωτερική επιφάνεια κάθε στερεού σωματιδίου. Μέσα στα στερεά σωματίδια και διαμέσου του προσκολλημένου στρώματος υγρού η μεταφορά μάζας μπορεί να γίνει αποκλειστικά με διάχυση (diffusion). Το πάχος του υγρού οριακού στρώματος είναι συνήθως της τάξης των 10^{-3} έως 10^{-2} cm, και μειώνεται όσο ισχυρότερη είναι ανάδευση. Η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα μπορεί να είναι το ελέγχον στάδιο της διεργασίας όταν ισχύουν τα ακόλουθα: (i) χαμηλή ταχύτητα ανάδευσης, (ii) μικρά σωματίδια στερεού, (iii) αραιό διάλυμα και (iv) μεγάλη συγκέντρωση ιόντων προς εναλλαγή στον προσροφητή (Πίνακας 4.3) (Inglezakis & Pouloroulos, 2006; Mohan et al., 2006).

Πίνακας 4.3: Εξάρτηση του ρυθμού προσρόφησης από τις πειραματικές συνθήκες (Inglezakis & Pouloroulos, 2006)

Παράμετρος	Έλεγχος από την διάχυση στο στερεό	Έλεγχος από την διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα
Μέγεθος σωματιδίων	Αντιστρόφως ανάλογος του τετραγώνου της ακτίνας των σωματιδίων	Αντιστρόφως ανάλογος της ακτίνας των σωματιδίων
Συγκέντρωση διαλύματος	Καμία επίδραση	Ανάλογος της συγκέντρωσης
Ρυθμός ανάδευσης	Καμία επίδραση	Μπορεί να επηρεάζει
Χωρητικότητα ιοντοεναλλάκτη	Καμία επίδραση	Αντιστρόφως ανάλογος της χωρητικότητας

Κατά τα αρχικά στάδια της προσρόφησης η διάχυση των ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος αποτελεί το ελέγχον στάδιο που καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας. Η διάχυση των ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του στερεού περιγράφεται από την εξίσωση εξωτερικής μεταφοράς μάζας (external mass transfer). Η εξίσωση αυτή περιγράφει τη μεταβολή της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα με το χρόνο (Shen & Duvnjak, 2005; Walker et al., 2003):

$$-\frac{dC_t}{dt} = k_f a_m (C_t - C_s) \quad 4.28$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση (4.28) για οριακές συνθήκες $t=0$ και $C_t=C_{\delta(0)}$ προκύπτει η ακόλουθη εξίσωση:

$$\ln \frac{C_{\delta(0)} - C_s}{C_t - C_s} = k_f a_m t \quad 4.29$$

όπου
$$a_m = \frac{6m_a}{d_p \rho_b} \quad 4.30$$

όπου C_t (mg l^{-1}) και C_s (mg l^{-1}) είναι η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στην υγρή φάση στο χρόνο t και στην επιφάνεια του προσροφητή αντίστοιχα, $C_{\delta(0)}$ (mg l^{-1}) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου στο υγρό που είναι αρχικά διαθέσιμη για προσρόφηση στο στερεό σε $t=0$, k_f (m min^{-1}) είναι ο συντελεστής μεταφοράς μάζας μεταξύ της υγρής φάσης και της επιφάνειας του στερεού (συντελεστής εξωτερικής μεταφοράς μάζας) και a_m ($\text{m}^2 \text{m}^{-3}$) είναι η ειδική επιφάνεια του σωματιδίου, d_p (m) είναι το μέσο μέγεθος των σωματιδίων, ρ_b (g l^{-1}) είναι η φαινόμενη πυκνότητα του σωματιδίου. Οι παράμετροι C_s και k_f της εξίσωσης (4.29) προσδιορίζονται με ελαχιστοποίηση του σφάλματος $\Delta q(\%)$ με τη χρήση του Solver του Microsoft Excel 2007.

Η εξίσωση (4.29) βασίζεται στις ακόλουθες υποθέσεις: (i) τα σωματίδια του προσροφητικού υλικού είναι σφαιρικά, (ii) η προσρόφηση πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα πλήρους μίξης και επομένως η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων είναι ίδια σε κάθε σημείο του υγρού, (iii) κατά τα αρχικά στάδια της προσρόφησης η επίδραση της ενδοσωματιδιακής διάχυσης είναι αμελητέα, (iv) ο ρυθμός απομάκρυνσης του μετάλλου από την υγρή φάση ισούται με το ρυθμό προσρόφησης από την υγρή φάση στο εξωτερικό της επιφάνειας του σωματιδίου, (v) η περιγραφή του φαινομένου γίνεται με εξίσωση πρώτης τάξης (Ronnusami et al., 2010). Η εξίσωση μεταφοράς μάζας στο υγρό οριακό στρώμα ισχύει μόνο για τα αρχικά στάδια της προσρόφησης, καθότι υποθέτει ότι η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια του προσροφητή είναι αμελητέα. Στα μετέπειτα στάδια προσρόφησης η ενδοσωματιδιακή διάχυση αποτελεί το ελέγχον στάδιο της προσρόφησης και καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας. Επομένως, η προσαρμογή των

πειραματικών σημείων στην εξίσωση (4.29) γίνεται μόνο για τα αρχικά στάδια της προσρόφησης. Η επιλογή των σημείων γίνεται με δοκιμή και σφάλμα, ώστε η εξίσωση (4.29) να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα και είναι αυτή που υποδηλώνει τη χρονική διάρκεια του σταδίου κατά το οποίο πραγματοποιείται η εξωτερική μεταφορά μάζας. Οι περισσότεροι ερευνητές έχουν εφαρμόσει τη συγκεκριμένη εξίσωση μόνο κατά τα αρχικά στάδια της προσρόφησης (Ponpusami et al. 2010; Nandi et al., 2009; Aksu & Kabasakal, 2004).

Ο συντελεστής k_f της εξίσωσης (4.29) έχει φυσική σημασία και βοηθάει στην εξήγηση της διάχυσης των μεταλλικών ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος (Garcia-Reyes & Rangel-Mendez, 2010). Ο συντελεστής k_f εξαρτάται από τη διαθέσιμη αρχική συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στην υγρή φάση, καθώς και από τη θερμοκρασία. Συνήθως, αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης οδηγεί σε μείωση του k_f (Al-Degs et al., 2006; Aksu & Kabasakal, 2004; Walker et al., 2003). Ωστόσο, αρκετές είναι οι περιπτώσεις στη βιβλιογραφία όπου παρατηρείται η αντίθετη συμπεριφορά (Garcia-Reyes & Rangel-Mendez, 2010; Nandi et al., 2009; Dizge et al. 2008). Παρόλο που στο σύστημα εφαρμόζεται ισχυρή ανάδευση, το στάδιο της εξωτερικής μεταφοράς μάζας δεν μπορεί να αγνοηθεί. Ωστόσο, αυτό είναι σημαντικό μόνο για τα αρχικά στάδια της προσρόφησης. Οι Weber & Morris (1963) αναφέρουν ότι οι διεργασίες στις οποίες η εξωτερική μεταφορά μάζας είναι το μοναδικό ελέγχον στάδιο, ο αρχικός ρυθμός αυξάνεται αναλογικά με την αύξηση της διαθέσιμης αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων στην υγρή φάση. Σε περίπτωση που το παραπάνω δεν ισχύει τότε η εξωτερική μεταφορά μάζας δεν είναι το μόνο ελέγχον στάδιο της διεργασίας (Aksu & Kabasakal, 2004).

Η εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης είναι η ακόλουθη (Weber & Morris, 1963):

$$q_t = k_{id} t^{0.5} \quad 4.31$$

όπου k_{id} είναι η σταθερά που εκφράζει το ρυθμό ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Ο συντελεστής k_{id} προσδιορίζεται από την κλίση του διαγράμματος q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$. Συνήθως, υψηλότερη διαθέσιμη αρχική συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων συνοδεύεται από υψηλότερα k_{id} καθώς η μεγαλύτερη διαθεσιμότητα των ιόντων αυξάνει το ρυθμό διάχυσης (Cheng et al., 2010; Liu et al., 2010; Aksu et al., 2008). Η εξίσωση (4.31) βασίζεται στις ακόλουθες υποθέσεις (McKay et al., 1987):

(i) Η συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση είναι ομοιόμορφα κατανομημένη και σε $t=0$ η συγκέντρωση του μετάλλου στον προσροφητή είναι μηδενική, (ii) η αντίσταση του υγρού οριακού στρώματος είναι σημαντική μόνο κατά τα αρχικά στάδια της διάχυσης.

Οι Allen et al. 1989 αναφέρουν ότι η ύπαρξη στο διάγραμμα της ενδοσωματιδιακής διάχυσης δύο ή περισσότερων γραμμικών περιοχών οφείλεται σε δύο ή περισσότερα στάδια διάχυσης τα οποία λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκεια της προσρόφησης (Sze & McKay, 2010). Η πρώτη γραμμική περιοχή αποδίδεται στη μεταφορά μάζας στην εξωτερική επιφάνεια του στερεού λόγω διάχυσης διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος, ενώ οι υπόλοιπες περιοχές αποδίδονται στη διάχυση των ιόντων στο εσωτερικό του προσροφητικού υλικού (Sze & McKay, 2010; Koumanova et al., 2003). Η κλίση της κάθε γραμμικής περιοχής δίνει το ρυθμό διάχυσης που παρατηρείται σε κάθε στάδιο. Αντίθετα, όταν το διάγραμμα του q_t με το $t^{1/2}$ δίνει μία ευθεία η οποία περνάει από την αρχή των αξόνων, τότε η ενδοσωματιδιακή διάχυση αποτελεί το μοναδικό ελέγχον στάδιο της διεργασίας. Όταν η ευθεία αυτή δεν περνάει από την αρχή των αξόνων η τετμημένη υποδηλώνει το πάχος του υγρού οριακού στρώματος που περικλείει τα σωματίδια του μέσου προσρόφησης. Όσο μεγαλύτερη είναι η τετμημένη τόσο μεγαλύτερο είναι το πάχος του οριακού στρώματος και επομένως η αντίσταση στη μεταφορά μάζας από την υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού (Liu et al., 2010; Sze & McKay, 2010). Επομένως, η εφαρμογή της εξίσωσης μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια του προσροφητή για τα αρχικά στάδια της προσρόφησης σε συνδυασμό με την πρώτη γραμμική περιοχή του ενδοσωματιδιακού μοντέλου διάχυσης μπορούν να προσδιορίσουν τη χρονική διάρκεια της επιφανειακής διάχυσης.

Ο υπολογισμός του συντελεστή k_{id} της εξίσωσης (4.31) επιτρέπει τον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης D_{eff} ($m^2 min^{-1}$) βάσει της ακόλουθης εξίσωσης (Apiratikul & Pavasant, 2008; Crank, 1975):

$$D_{eff} = \frac{d_p k_{id}}{12q_e} \quad 4.32$$

Η εκρόφιση των μετάλλων από το ορυκτό μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση παραβολικής διάχυσης (parabolic diffusion model) που δίνεται από τη Σχέση (Shirvani et al., 2007):

$$Q_{id} = k_{id}' t^{0.5} + c \quad 4.33$$

όπου k_{id}' ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$) είναι η σταθερά που εκφράζει το ρυθμό της εκρόφησης και c είναι σταθερά της εξίσωσης.

Στην παρούσα έρευνα εξετάζεται η διάχυση των μεταλλικών ιόντων στο στερεό, με στόχο τον υπολογισμό των συντελεστών διάχυσης σε συστήματα διαλείποντος έργου. Στην ανάλυση θεωρείται ένας ενιαίος συντελεστής διάχυσης (D_{eff}) της στερεάς φάσης (homogeneous-diffusion model), ο οποίος είναι σταθερός και ότι το ελέγχον στάδιο της διεργασίας είναι η διάχυση των εναλλάξιμων ιόντων μέσα στο στερεό (ισοτοπική εναλλαγή). Επιπλέον, θεωρείται ότι τα σωματίδια είναι σφαιρικά. Η βασική εξίσωση προς επίλυση, σε σφαιρικές συντεταγμένες, είναι οι εξής (Ruthven, 1984):

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_{\text{eff}} \cdot \left(\frac{\partial^2 q}{\partial R^2} + \frac{2}{R} \cdot \frac{\partial q}{\partial R} \right) \quad 4.34$$

όπου R η απόσταση από το κέντρο του σωματιδίου, q η συγκέντρωση των ιόντων στη στερεά φάση. Σε συνθήκες απείρου όγκου, όπου η συγκέντρωση στην υγρή φάση δεν μεταβάλλεται σημαντικά μπορεί να εφαρμοστεί η ακόλουθη εξίσωση (Inglezakis & Poulouroulos, 2006; Ruthven, 1984; Boyd et al., 1947):

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) \exp(-n^2 Bt) \quad 4.35$$

όπου B είναι η σταθερά χρόνου της εξίσωσης και F είναι το κλάσμα που δείχνει το βαθμό επίτευξης της ισορροπίας στον προσροφητή την χρονική στιγμή t , και ορίζεται ως:

$$F = \frac{q_t}{q_e} \quad 4.36$$

Η υπόθεση απείρου όγκου ισχύει σε συστήματα διαλείποντος έργου όταν ο όγκος του διαλύματος είναι τόσο μεγάλος έτσι ώστε $w \ll 1$, όπου το w είναι ο λόγος του μέγιστου αριθμού εναλλάξιμων ιόντων της στερεάς φάσης προς αυτών της υγρής φάσης (infinite solution volume condition). Το w δίνεται από την εξίσωση:

$$w = \frac{C_{\delta(0)} - C_e}{C_{\delta(0)}} \quad 4.37$$

Για μεγάλους χρόνους προσρόφησης ($t \rightarrow \infty$) αγνοούνται οι όροι $n > 1$ της εξίσωσης (4.35) καθώς αυτοί γίνονται πολύ μικροί σε σύγκριση με τον αρχικό όρο της εξίσωσης ($n=1$). Επομένως, η εξίσωση (4.35) συγκλίνει στην ακόλουθη σχέση (Homogeneous diffusion model):

$$\ln \left(1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = \ln \left(\frac{6}{\pi^2} \right) + \left(\frac{-D_{\text{eff}} \pi^2}{r^2} \right) t \quad 4.38$$

όπου r είναι η ακτίνα των σωματιδίων του προσροφητή, τα οποία θεωρούνται σφαιρικά.

Όταν $F > 0.7$ η εξίσωση (4.38) αποκλίνει λιγότερο από 2% από την Εξίσωση (4.35) (Ruthven, 1984). Βέβαια η Εξίσωση (4.38) μπορεί να εφαρμοστεί και για χαμηλότερες τιμές του F , όμως με μεγαλύτερες αποκλίσεις, προβλέποντας ωστόσο ικανοποιητικά το συντελεστή διάχυσης (Trgo et al., 2006). Από την κλίση του γραφήματος $\ln(1-F)$ με το χρόνο t προσδιορίζεται το D_{eff} .

Η προσέγγιση του Vermeulen μπορεί να χρησιμοποιηθεί για όλο το εύρος $0 \leq F \leq 1$ (Inglezakis & Poulouroulos, 2006; Srivastava et al., 2006):

$$F = \left[1 - \exp \left(\frac{-\pi^2 D_{\text{eff}} t}{r^2} \right) \right]^{1/2} \quad 4.39$$

Η γραμμική μορφή της εξίσωσης (4.39) είναι η ακόλουθη:

$$\ln \left(\frac{1}{1-F^2} \right) = \frac{\pi^2 D_{\text{eff}} t}{r^2} \quad 4.40$$

Η εξίσωση αυτή ισχύει για ισοτοπική εναλλαγή και για $w < 0.1$, όμως μπορεί να εφαρμοστεί με σχετικά μικρό σφάλμα και για μεγαλύτερες τιμές του w (0.3 – 0.5) για $F > 0.3$ (Inglezakis & Grigoropoulou, 2001).

Ο συντελεστής διάχυσης D_{eff} της εξίσωσης (4.40) υπολογίζεται από την κλίση του διαγράμματος $\ln \frac{1}{1-F^2}$ με το χρόνο t . Όταν $F > 0.1$, η προσεγγιστική σχέση Vermeulen δίνει σφάλμα μικρότερο του 5%, σε σχέση με την ακριβή λύση της Εξίσωσης (4.35) (Inglezakis & Pouloropoulos, 2006).

Ο Reichenberg (1953) βασιζόμενος στην εξίσωση (4.35) των Boyd et al. (1947) βρήκε ότι μπορούν να εφαρμοστούν οι ακόλουθες δύο προσεγγιστικές εξισώσεις ανάλογα με την τιμή του F (Lagoa & Rodrigues, 2009):

$$\text{για } F \leq 0.85 \quad Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 F}{3} - 2\pi \sqrt{\left(1 - \frac{\pi F}{3}\right)} \quad 4.41$$

$$\text{και για } F > 0.85 \quad Bt = -0.4977 - \ln(1 - F) \quad 4.42$$

$$\text{όπου } B = \frac{\pi^2 D_{eff}}{r^2} \quad 4.43$$

Επομένως, για κάθε τιμή του F μπορεί να υπολογιστεί η αντίστοιχη τιμή του Bt . Από την κλίση του διαγράμματος Bt με το χρόνο t υπολογίζεται το B και από την εξίσωση (4.43) υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης των ιόντων στη στερεά φάση D_{eff} . Το διάγραμμα του Bt συναρτήσει του χρόνου t χρησιμοποιείται προκειμένου προσδιοριστεί κατά πόσο το ελέγχον στάδιο της προσρόφησης είναι η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα ή η ενδοσωματιδιακή διάχυση. Εάν το διάγραμμα είναι μια ευθεία γραμμή η οποία περνάει από την αρχή των αξόνων τότε η διεργασία ελέγχεται αποκλειστικά από την ενδοσωματιδιακή διάχυση. Εάν αυτό δεν ισχύει τότε η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα είναι σημαντική σε κάποιο βαθμό. Στον Πίνακα 4.4 συνοψίζονται οι εξισώσεις διάχυσης των μεταλλικών κατιόντων στον προσροφητή.

Πίνακας 4.4: Εξισώσεις διάχυσης

Εξισώσεις διάχυσης	Εξίσωση	Παράμετροι εξίσωσης	Αναφορά
Ενδοσωματιδιακή	$q_t = k_{id} t^{0.5}$	k_{id}	Weber & Morris, 1963
Παραβολική διάχυση (εκρόφηση)	$Q_{td} = k_{id}' t^{0.5} + c$	k_{id}'	Shirvani et al., 2007
Μεταφορά μάζας στην επιφάνεια	$\ln \frac{C_{\delta(0)} - C_s}{C_t - C_s} = k_f a_m t$	k_f, a_m, C_s	Cheng et al., 2010; Shen & Duvnjak, 2005; Walker et al., 2003
Reichenberg	$F \leq 0.85 \rightarrow Bt = 2\pi - \frac{\pi^2 F}{3} - 2\pi \sqrt{\left(1 - \frac{\pi F}{3}\right)}$ $F > 0.85 \rightarrow Bt = -0.4977 - \ln(1 - F)$	D_{eff}	Lagoa & Rodrigues, 2009; Reichenberg, 1953
Boyd	$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \left(\frac{1}{n^2}\right) \exp(-n^2 Bt)$	D_{eff}	Boyd et al., 1947
Vermeulen	$\ln\left(\frac{1}{1-F^2}\right) = \frac{\pi^2 D_{eff} t}{r^2}$	D_{eff}	Srivastava et al., 2006
Ομοιογενής διάχυση για $t \rightarrow \infty$	$\ln\left(1 - \frac{q_t}{q_e}\right) = \ln\left(\frac{6}{\pi^2}\right) + \left(\frac{-D_{eff} \pi^2}{r^2}\right) t$	D_{eff}	Trgo et al., 2006

4.4 Ανάλυση σφάλματος

Η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις κινητικής ελέγχεται με τον υπολογισμό ποσοστιαίου σφάλματος. Το ποσοστιαίο σφάλμα (% Δq) στα πειράματα κινητικής εκφράζεται με τη μορφή της κανονικοποιημένης τυπικής απόκλισης και δίνεται από τη Σχέση (Erdem et al., 2009):

$$(\%) \Delta q = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{q_{t,exp_i} - q_{t,mod_i}}{q_{t,exp_i}} \right)^2}{N-1}} \quad 4.44$$

όπου $q_{t,exp}$ ($mg\ g^{-1}$) και $q_{t,mod}$ ($mg\ g^{-1}$) είναι οι πειραματικές και οι προβλεπόμενες από τις εξισώσεις κινητικής αντίστοιχα συγκεντρώσεις των μεταλλικών κατιόντων που προσροφώνται ανά μονάδα μάζας στερεού και N είναι ο αριθμός των πειραματικών σημείων. Οι παράμετροι των μη γραμμικών εξισώσεων κινητικών υπολογίζονται με την ελαχιστοποίηση του σφάλματος $\Delta q(\%)$ χρησιμοποιώντας το Solver του Microsoft Excel 2007. Η ίδια σχέση χρησιμοποιείται για την επαλήθευση της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων εκρόφησης στις εξισώσεις κινητικής (όπου $q_t \rightarrow q_{td}$). Στην περίπτωση ελέγχου της προσαρμογής των δεδομένων κινητικής στην εξίσωση μεταφοράς μάζας στην επιφάνεια του στερεού (external mass transfer – Σχέση 4.29) χρησιμοποιείται η Σχέση (4.44) εισάγοντας τον όρο C_t σε $mg\ l^{-1}$ (συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στην υγρή φάση στο χρόνο t) αντί του όρου q_t .

4.5 Προσδιορισμός θερμοδυναμικών παραμέτρων

Η μεταβολή της θερμοκρασίας προκαλεί μεταβολή των θερμοδυναμικών παραμέτρων του συστήματος, όπως είναι μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs (ΔG°), η μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας (ΔH°) και η μεταβολή της πρότυπης εντροπίας (ΔS°). Ο προσδιορισμός αυτών των παραμέτρων βοηθά στην κατανόηση του μηχανισμού της προσρόφησης. Η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει την ισορροπία της προσρόφησης και καθορίζει την ενδόθερμη ή την εξώθερμη φύση της διεργασίας. Θετική τιμή της μεταβολής της πρότυπης ενθαλπίας με την αύξηση της θερμοκρασίας υποδηλώνει ότι η προσρόφηση είναι ενδόθερμη. Ωστόσο, καθώς οι περισσότερες διεργασίες προσρόφησης πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία δωματίου, οι μικρές μεταβολές στη θερμοκρασία δεν θεωρούνται συνήθως κρίσιμες. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs (ΔG) σε σταθερή θερμοκρασία και πίεση αποτελεί θεμελιώδες κριτήριο της θερμοδυναμικής για το χαρακτηρισμό μιας διεργασίας ως αυθόρμητης ή μη αυθόρμητης. Η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας αποτελεί συνάρτηση της μεταβολής της ενθαλπίας (ΔH) και της εντροπίας (ΔS) της προσρόφησης:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad 4.45$$

Η σταθερά ισορροπίας k_d υπολογίζεται ως εξής (Park et al., 2010; Lin and Juang, 2002):

$$k_d = \frac{q_e}{C_e} \quad 4.46$$

Η μεταβολή της κανονικής ελεύθερης ενέργειας ΔG° συνδέεται με τη σταθερά ισορροπίας μέσω της εξίσωσης:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln \left(\frac{q_e}{C_e} \right) \quad 4.47$$

όπου T είναι η απόλυτη θερμοκρασία (K)

Επομένως χρησιμοποιώντας την σταθερά ισορροπίας, η ΔG° μπορεί να υπολογιστεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες. Χρησιμοποιώντας τη σταθερά ισορροπίας που προσδιορίζεται από την εξίσωση Langmuir, η ΔG° μπορεί επίσης να υπολογιστεί από την Εξίσωση:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L \quad 4.48$$

Όπου K_L η σταθερά ισορροπίας της εξίσωσης Langmuir εκφρασμένη σε l/mol . Αρνητικές τιμές της ΔG° υποδηλώνουν αυθόρμητη προσρόφηση. Ακόμα, όταν η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε πιο αρνητική τιμή της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs (ΔG°) σημαίνει ότι η προσρόφηση ευνοείται στις υψηλότερες θερμοκρασίες (Farooq et al., 2010; Song et al., 2009). Επισημαίνεται ότι ο υπολογισμός της ΔG° μπορεί να γίνει βάσει των δεδομένων ισορροπίας με την υπόθεση ότι η προσρόφηση των ιόντων είναι αντιστρεπτή και ότι έχει αποκατασταθεί πλήρως η ισορροπία. Η μείωση του K_L με την αύξηση της θερμοκρασίας αποτελεί ένδειξη εξώθερμης προσρόφησης, ενώ η αντίθετη τάση παραπέμπει σε ενδόθερμη διεργασία (Febrianto et al., 2009). Ο χαρακτηρισμός μιας διεργασίας ως ενδόθερμης η εξώθερμης μπορεί να γίνει κατόπιν εξέτασης της επίδρασης της θερμοκρασίας στις ισόθερμες ισορροπίας μέσω του προσδιορισμού των θερμοδυναμικών παραμέτρων του συστήματος σε κάθε θερμοκρασία (ΔG° , ΔH° , ΔS°) (Park et al., 2010; Crini & Badot, 2008). Οι τιμές των ΔH° και ΔS° μπορούν να υπολογιστούν από την εξίσωση 4.49 (Van't Hoff plot), που προκύπτει από το συνδυασμό των εξισώσεων 4.45 και 4.47:

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad 4.49$$

Η ΔH° και ΔS° υπολογίζονται από την κλίση και την τετμημένη αντίστοιχα του διαγράμματος Van't Hoff (Park et al., 2010; Arief et al., 2008; Uslu & Tanyol, 2006).

Θετική τιμή της ΔH° , με την αύξηση της θερμοκρασίας υποδηλώνει ότι η προσρόφηση είναι ενδόθερμη. Στην περίπτωση αυτή η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της σταθεράς ισορροπίας (q_e/C_e). Αντίθετα, αρνητική τιμή της ΔH° δείχνει ότι η διεργασία είναι εξώθερμη και αντιστρεπτή και η αύξηση της θερμοκρασίας συνοδεύεται από μείωση της σταθεράς ισορροπίας (Farooq et al., 2010; Park et al., 2010; Nouri et al., 2007). Η τιμή της ΔH° αποτελεί μέτρο της αλληλεπίδρασης μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητή, δίνοντας μία ένδειξη της ισχύος των δεσμών με τους οποίους συνδέονται. Η απλή φυσική προσρόφηση είναι εξώθερμη και οι δεσμοί μεταξύ των μετάλλων και των λειτουργικών ομάδων του προσροφητή εξασθενούν με την αύξηση της θερμοκρασίας. Ωστόσο, έχουν παρατηρηθεί ορισμένες περιπτώσεις στη βιβλιογραφία, όπου ενώ η διεργασία χαρακτηρίζεται ενδόθερμη, η τάξη μεγέθους της θερμότητας προσρόφησης παραπέμπει σε φυσική προσρόφηση (Sağ & Kutsal, 2000). Παράλληλα, ορισμένοι ερευνητές αναφέρουν ότι παρότι η προσρόφηση των μεταλλικών κατιόντων είναι εξώθερμη, η ενθαλπία της προσρόφησης κυμαίνεται στο εύρος των ενθαλπιών που χαρακτηρίζουν τη χημική προσρόφηση (Gupta & Bhattacharyya, 2008; 2006). Η εντροπία αποτελεί μέτρο της αταξίας του συστήματος. Θετική τιμή της ΔS° με την αύξηση της θερμοκρασίας υποδηλώνει αύξηση των βαθμών ελευθερίας των προσροφούμενων μεταλλικών ιόντων (Nouri et al., 2007), καθώς και αυξημένη αταξία στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού κατά τη διεργασία της προσρόφησης (Sari & Tuzen, 2009; Arief et al., 2008).

Εναλλακτικά, η ΔH° μπορεί να υπολογιστεί απευθείας από την ακόλουθη εξίσωση (Febrianto et al., 2009; Sağ & Kutsal, 2000):

$$K_L = K_L^0 \exp\left(\frac{-\Delta H^\circ}{RT}\right) \quad 4.50$$

όπου K_L (l/mol) είναι η σταθερά ισορροπίας που προσδιορίζεται από την εξίσωση Langmuir, K_L^0 είναι μια σταθερά ισορροπίας (περικλείει τον όρο της εντροπίας). Η κλίση του διαγράμματος του $\ln K_L$ συναρτήσει του $1/T$ οδηγούν στον προσδιορισμό της ΔH° . Συνεπώς, η εφαρμογή των δεδομένων ισορροπίας που προκύπτουν κατά τη διενέργεια της προσρόφησης σε διαφορετικές θερμοκρασίες οδηγεί στον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών παραμέτρων του συστήματος και επιτρέπει την αξιολόγηση των μηχανισμών της διεργασίας. Επιπρόσθετα, η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση μπορεί να αποτυπωθεί από τη γραμμική μορφή της εξίσωσης Arrhenius (Park et al., 2010; Argun, 2008):

$$\ln(k) = \ln(A) - \left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad 4.51$$

Όπου E_a (kJ mol^{-1}) η ενέργεια ενεργοποίησης, k η σταθερά που εκφράζει το ρυθμό της διεργασίας, A η σταθερά του Arrhenius. Η E_a υπολογίζεται από την κλίση του διαγράμματος $\ln(k)$ συναρτήσει του $1/T$. Ο υπολογισμός της E_a βοηθάει στον προσδιορισμό της φύσης της διεργασίας (Argun, 2008; Aysoob et al., 2008; Nouri et al., 2007; Sparks, 1989). Η φυσική προσρόφηση χαρακτηρίζεται συνήθως από χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης ($5-40 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Argun, 2008; Crini & Badot, 2008; Nouri et al., 2007). Βάσει δημοσιευμένων δεδομένων, φαίνεται ότι η ενέργεια ενεργοποίησης της ιοντοεναλλαγής σε διάφορες μορφές κλινοπτιλόλιθου και για διάφορα κατιόντα είναι μεταξύ 1.5 και 24.82 kcal/mol (Ιγγλεζάκης, 2002). Η εξάρτηση του συντελεστή διάχυσης της στερεάς φάσης από τη θερμοκρασία μπορεί να εκφραστεί από την εξίσωση Arrhenius και την αντίστοιχη ενέργεια ενεργοποίησης, η οποία αντιστοιχεί στην δράση της ιοντοεναλλαγής ή προσρόφησης (Inglezakis et al., 2004). Για δυο διαφορετικές θερμοκρασίες T_1 και T_2 και για στενό θερμοκρασιακό εύρος ισχύει η σχέση:

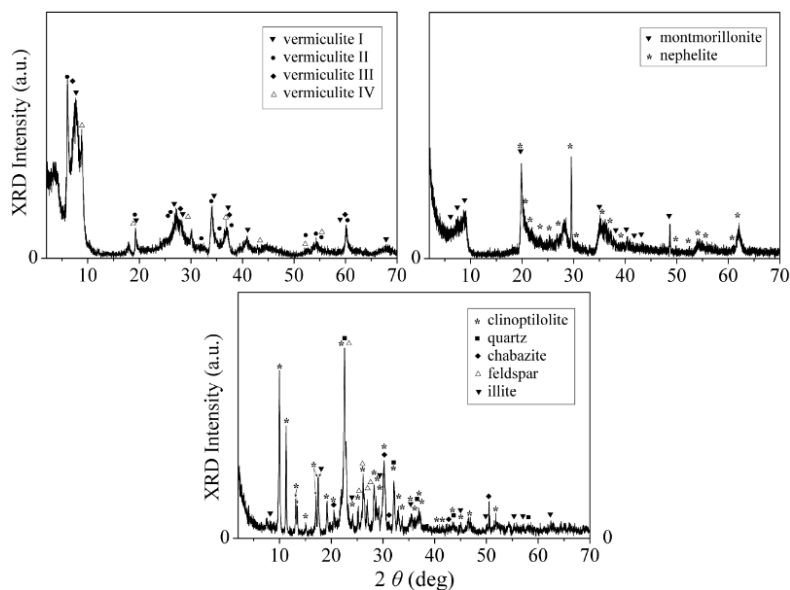
$$\ln\left(\frac{\overline{D}_2}{\overline{D}_1}\right) = \frac{E_a}{R} \cdot \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad 4.12$$

όπου \overline{D}_i είναι ο συντελεστής διάχυσης στις αντίστοιχες θερμοκρασίες ($\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$) και T η θερμοκρασία (K). Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες, τα μεταλλικά ιόντα κινούνται ταχύτερα με αποτέλεσμα να παρατηρείται

συνήθως αύξηση των συντελεστών διάχυσης. Με την αύξηση της θερμοκρασίας οι επιβραδυντικές αλληλεπιδράσεις στον προσροφητή εξασθενούν και η ενυδατωμένη ακτίνα των κατιόντων γίνεται μικρότερη λόγω τη μείωσης της διαλύτωσης (Inglezakis et al., 2004). Ωστόσο, στη βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις μείωσης του συντελεστή διάχυσης με την αύξηση της θερμοκρασίας (Panayotova, 2001).

5. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

Ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης αποτελούν τα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά που εφαρμόζονται για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων και άλλων ρυπαντών, καθώς και για τον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών. Τα τρία ορυκτά εξετάζονται ως αυτοτελή συστήματα προσρόφησης σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου, καθώς και σε συνδυασμό με ενεργό ιλύ και μεμβράνες υπερδιήθησης. Η κρυσταλλική δομή των ορυκτών προκύπτει μέσω της ανάλυσης XRD. Η ένταση και οι θέσεις των κορυφών κάθε κρυσταλλικής φάσης (ποιοτική ανάλυση) προσδιορίζονται μέσω σύγκρισης των πειραματικών κορυφών με τα φάσματα της βάσης δεδομένων JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Τα χαρακτηριστικά γραφήματα XRD του βερμικουλίτη, του μπεντονίτη και του ζεόλιθου δίνονται στο Σχήμα 5.1(α-γ).



Σχήμα 5.1: Φάσμα περίθλασης ακτίνων X (XRD γράφημα) (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθου

Ο βερμικουλίτης αποτελείται από τέσσερις κρυσταλλικές φάσεις με διαφορετικό δομικό τύπο $Mg_{11}Al_5FeSi_{11}O_{42} \cdot 40H_2O$ (I), $Mg_x(Mg,Fe)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (II), $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (III), $22MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 40H_2O$ (IV) (Σχήμα 5.1α). Οι δύο βασικότερες φάσεις του μπεντονίτη είναι ο μοντμοριλονίτης $[(Na,Ca)_{0.3}(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O]$ και ο νεφελίτης (nephelite) $[Na(AlSi_3O_8)]$ (Σχήμα 5.1β). Ο φυσικός ζεόλιθος αποτελείται κυρίως από κλινοπτιλόλιθο [μορφή-Na: $(Na,K,Ca)_5Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 18H_2O$ και μορφή-Ca: $KNa_2Ca_2(Si_{29}Al_{17})O_{72} \cdot 24H_2O$], ενώ χαρακτηρίζεται από μικρή περιεκτικότητα σε αστριό (feldspar) $(Rb_{0.811}Al_{0.062})(Al_{0.997}Si_{3.003}O_8)$, χαλαζία (quartz) (SiO_2) , ιλλίτη $[K(AlFe)_2AlSi_3O_{10}(OH)_2 \cdot H_2O]$ και χαβαζίτη $[Ca_2Al_4Si_8O_{24} \cdot 12H_2O]$ (Σχήμα 5.1γ). Λόγω της επικάλυψης της μέγιστης κορυφής, που είναι χαρακτηριστική στα δείγματα ζεόλιθων, η παρουσία κάποιων συστατικών σε πολύ μικρές ποσότητες δεν μπορεί εντελώς να συμπεριληφθεί ή να εξαιρεθεί. Στον Πίνακα 5.1 δίνονται οι βασικοί δομικοί τύποι των κρυσταλλικών φάσεων των ορυκτών.

Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζεται η χημική σύσταση των ορυκτών (σε μορφή οξειδίων), όπως προκύπτει από την XRF ανάλυση (ημι-ποσοτικός προσδιορισμός). Στον ίδιο Πίνακα δίνεται η μέση αναλογία Si/Al και SiO_2/Al_2O_3 (mol/mol). Τα βασικά συστατικά των ορυκτών είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) και το οξείδιο του αργιλίου (Al_2O_3). Ο ζεόλιθος έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κάλιο και ασβέστιο και μικρότερη περιεκτικότητα σε νάτριο. Ο μπεντονίτης περιέχει σημαντική συγκέντρωση νατρίου, ασβεστίου και μαγνησίου. Ο βερμικουλίτης χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο, ενώ σημαντική είναι και η περιεκτικότητά του σε κάλιο. Το K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} αποτελούν κινητικά ιόντα που μπορούν να εναλλαχθούν με τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στα υγρά απόβλητα.

Πίνακας 5.1: Δομική σύνθεση των ορυκτών βάσει της XRD ανάλυσης και των αποθηκευμένων φασμάτων της βάσης δεδομένων JCPDS

Ορυκτό	Δομικός τύπος	JCPDS κωδικός
Κλινοπτιλόλιθος, μορφή-Ca	$\text{Ca}_{3.16}\text{Si}_{36}\text{O}_{72} \cdot 21.8\text{H}_2\text{O}$	70-1859
	$\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_7)\text{O}_{72} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	39-1383
Κλινοπτιλόλιθος, μορφή-Na	$(\text{Na,K,Ca})_5\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$	47-1870
Αστρίος (feldspar)	$(\text{Rb}_{0.811}\text{Al}_{0.062})(\text{Al}_{0.997}\text{Si}_{3.003}\text{O}_8)$	70-8056
Χαλαζίας (quartz)	SiO_2	82-1234
Ιλλίτης	$\text{K}(\text{AlFe})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	15-0603
Χαβαζίτης	$\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	34-0137
Βερμικουλίτης (I)	$\text{Mg}_{11}\text{Al}_5\text{FeSi}_{11}\text{O}_{42} \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	10-0418
	$\text{Mg}_x(\text{Mg,Fe})_3(\text{Al,Si})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	16-0613
	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$	74-1732
	$22\text{MgO} \cdot 5\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	02-0030
Μοντμοριλονίτης	$\text{Ca}_{1.2}\text{Al}_4(\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2)\text{O}_{2.2} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	73-6746
	$(\text{Na,Ca})_{0.3}(\text{Mg,Al})_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	03-0015
Νεφελίτης (nephelite)	$\text{Na}(\text{AlSiO}_4)$	88-1231

Πίνακας 5.2: Χημική ανάλυση ορυκτών

Οξείδιο	Χημική σύσταση (% κ.β.)			Κανονικοποιημένη χημική σύσταση (% κ.β.)		
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης
SiO_2	71.30 ± 0.86	45.30 ± 1.38	61.6 ± 2.74	77.14	44.15	61.96
Al_2O_3	12.10 ± 0.27	15.40 ± 2.18	19.4 ± 0.20	13.09	15.01	19.51
Fe_2O_3	0.89 ± 0.16	5.47 ± 0.47	5.08 ± 0.12	0.96	5.33	5.11
CaO	3.38 ± 0.16	1.31 ± 1.39	4.42 ± 0.62	3.66	1.28	4.45
Na_2O	0.28 ± 0.18	1.60 ± 1.09	3.78 ± 0.11	0.30	1.56	3.80
MgO	0.68 ± 0.01	27.4 ± 1.24	3.58 ± 0.22	0.74	26.71	3.60
K_2O	3.66 ± 0.14	4.90 ± 3.26	0.71 ± 0.18	3.96	4.78	0.71
TiO_2	0.14 ± 0.03	1.22 ± 0.65	0.85 ± 0.04	0.15	1.19	0.85
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (mol/mol)	10.00	4.99	5.40			
Si/Al (mol/mol)	5.00	2.50	2.69			

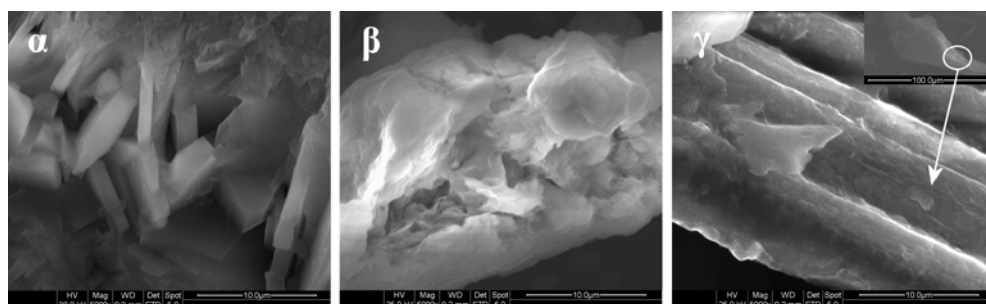
Η ολική ή θεωρητική (TCEC) και η διαθέσιμη (MCEC) ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα των τριών ορυκτών δίνονται στον Πίνακα 5.3. Η TCEC υπολογίζεται βάσει των αποτελεσμάτων της χημικής ανάλυσης των δειγμάτων που δίνεται στον Πίνακα 5.2. Παρατηρείται ότι η TCEC που προσδιορίζεται από το άθροισμα των γραμμοϊσοδύναμων των αντισταθμιστικών κατιόντων Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+} ανά γραμμάριο υλικού είναι μεγαλύτερη από την TEC που υπολογίζεται βάσει της ισοδύναμης ποσότητας του Al. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα εμφανές για το βερμικουλίτη λόγω της υψηλής περιεκτικότητάς του σε μαγνήσιο, μέρος του οποίου μπορεί να συγκρατείται ισχυρά στη δομή του ορυκτού και να μην μπορεί να εναλλαχθεί. Η θεωρητική ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα που υπολογίζεται για κάθε ορυκτό είναι ενδεικτική, καθότι τα ιόντα που υπολογίζονται από τη χημική ανάλυση των ορυκτών συνήθως δεν είναι όλα εναλλάξιμα, διότι είτε αποτελούν συστατικά προσμίξεων, είτε βρίσκονται σε θέσεις τέτοιες που καθιστούν την εναλλαγή αδύνατη (Inglezakis, 2005; Artioli et al., 1985). Συνεπώς, μέρος της θεωρητικής χωρητικότητας μπορεί να είναι ανενεργό και επομένως η TEC υπερεκτιμά την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του υλικού (Inglezakis, 2001). Η διαθέσιμη ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα υπολογίζεται εφαρμόζοντας την μέθοδο NH_4Ac , ακολουθώντας τη διαδικασία των διαδοχικών ισορροπήσεων που περιγράφεται στην Ενότητα 3.9. Η TEC είναι μικρότερη από τη θεωρητική χωρητικότητα των ορυκτών. Η διαφορά οφείλεται στην παρουσία κάποιων κατιόντων που είτε δεν μπορούν να απομακρυνθούν από δομή των ορυκτών, καθώς συγκρατούνται με ισχυρούς δεσμούς σε αυτά, είτε αποτελούν μέρος των προσμίξεων των υλικών και συνεπώς δεν είναι ιοντοεναλλάξιμα (Inglezakis et al., 2005). Ωστόσο, ο προσδιορισμός της MCEC δίνει μια σταθερή τιμή για κάθε ορυκτό, που είναι ανεξάρτητη από τις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες. Στην πραγματικότητα η ενεργή χωρητικότητα του ορυκτού είναι διαφορετική για κάθε μέταλλο και εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα. Επομένως, στις πρακτικές εφαρμογές, είναι

πιο σημαντικός ο προσδιορισμός της μέγιστης συγκέντρωσης των μεταλλικών κατιόντων που μπορεί να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού και εκφράζεται ως μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα (q_m) (Volesky, 2007). Το q_m των ορυκτών είναι διαφορετικό για το κάθε μέταλλο και εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες και όλες τις παραμέτρους που μπορεί να επηρεάσουν την προσρόφηση.

Πίνακας 5.3: Ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα (meq g^{-1}) ορυκτών

Χωρητικότητα (meq g^{-1})	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Μέθοδος
Θεωρητική (TCEC)	2.37	3.02	3.81	Χημική ανάλυση – βάσει της ισοδύναμης ποσότητας του Al
Θεωρητική (TCEC)	2.44	15.62	4.73	Χημική ανάλυση – βάσει του αθροίσματος των ιόντων Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+}
Ενεργή (MCEC)	1.88	1.21	1.00	NH_4Ac

Ο προσδιορισμός της δομής και της μορφολογίας των ορυκτών πραγματοποιείται με τη χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM). Η μορφολογία των ορυκτών αποτυπώνεται στις εικόνες που λαμβάνονται από το SEM (Σχήμα 5.2), όπου διακρίνεται η πορώδης δομή και η στρωματική διαμόρφωση των ορυκτών. Στο δείγμα του ζεόλιθου παρατηρείται ο σχηματισμός χαρακτηριστικών κρυστάλλων (platy) διαφορετικών μεγεθών με ευκρινή διαχωρισμό σε μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα παρουσία καναλιών. Η διαμόρφωση κρυσταλλικών συσσωματωμάτων στο δείγμα του μπεντονίτη και μεγάλων στρωμάτων κρυστάλλων στο δείγμα του βερμικουλίτη αποτυπώνεται στη φωτογραφία του SEM.

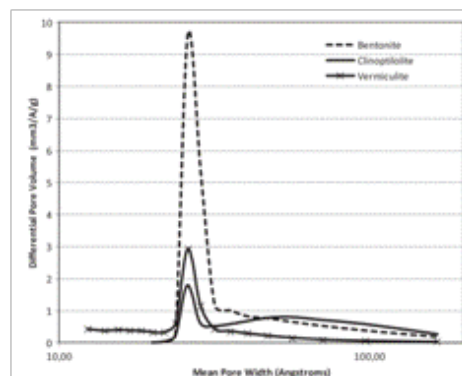


Σχήμα 5.2: Φωτογραφίες SEM (α) ζεόλιθου, (β) βερμικουλίτη, (γ) μπεντονίτη (5000x)

Η ειδική επιφάνεια (S_{BET}) και το πορώδες των ορυκτών προσδιορίζονται μέσω ανάλυσης ποροσιμετρίας αζώτου (BET) (Inglezakis et al., 2010), τα αποτελέσματα της οποίας δίνονται στον Πίνακα 5.4. Από το Σχήμα 5.3 φαίνεται ότι το εύρος της κατανομής των πόρων των ορυκτών μειώνεται κατά τη σειρά μπεντονίτης>ζεόλιθος>βερμικουλίτης. Το μειωμένο εύρος κατανομής συνδέεται με μεγαλύτερη ομοιογένεια των πόρων. Ο ζεόλιθος σε αντίθεση με τα άλλα δύο ορυκτά φαίνεται ότι χαρακτηρίζεται από πόρους που ανήκουν σε δύο περιοχές, τους μικροπόρους (~2 nm) και τους μεσοπόρους (~5 nm). Η κατανομή των πόρων του φυσικού ζεόλιθου σε δύο περιοχές διαπιστωθεί και από άλλους ερευνητές (Kowalczyk et al., 2006)

Πίνακας 5.4: Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N_2

Ορυκτό	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Πορώδες (%)
Μπεντονίτης	41.87	16.7
Ζεόλιθος	28.64	16.3
Βερμικουλίτης	20.82	6.1



Σχήμα 5.3: Κατανομή μεγέθους πόρων των ορυκτών

Στην παρούσα έρευνα η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από την ενεργό ιλύ εξετάζεται κατά τη συνεχή λειτουργία του πιλοτικού συστήματος MBR, καθώς και στα εργαστηριακά συστήματα μεμβρανών μικρο/υπερδιήθησης. Η ενεργός ιλύς που εφαρμόζεται στα εργαστηριακά MF/UF συστήματα λαμβάνεται από την περίσσεια ιλύ του πιλοτικού συστήματος MBR. Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αρχικά χαρακτηριστικά της ενεργού ιλύος που εφαρμόζεται για τη προσρόφηση των διαφορετικών βαρέων μετάλλων. Οι παράμετροι προσδιορίζονται πριν την προσθήκη των βαρέων μετάλλων στην ιλύ. Από τα δεδομένα του Πίνακα φαίνεται ότι το OUR_{max} είναι σχετικά χαμηλό, ενώ η διακύμανση στη συγκέντρωση των SMP είναι σχετικά μικρή στα πλαίσια κάθε πειραματικού κύκλου. Τα MLSS αποτελούν σημαντική παράμετρο της ιλύος, καθώς η συγκέντρωσή τους καθορίζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοσή της ως προς την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων (Santos & Judd, 2010).

Πίνακας 5.5: Αρχικά χαρακτηριστικά ενεργού ιλύος κατά τη χρήση της στα πειράματα προσρόφησης μετάλλων

Παράμετρος	Σύστημα μετάλλου							
	Zn	Ni	Cu	Pb	Cr	ΠΣ ^β (Ni, Zn, Cu, Pb)	ΒΦ 1-5 ΠΣ ^γ	M1-6, XM1-3, Β-Φ 2-4, (ΠΣ) ^δ
	Μέση τιμή (Διακύμανση)	Μέση τιμή (Διακύμανση)	Μέση τιμή (Διακύμανση)	Μέση τιμή (Διακύμανση)	Μέση τιμή (Διακύμανση)	Μέση τιμή (Διακύμανση)	Μέση τιμή (Διακύμανση)	Μέση τιμή (Διακύμανση)
pH	7.32 (7.08–7.53)	7.15 (6.73–7.42)	7.46 (7.09–8.14)	7.39 (6.86–7.62)	7.21 (6.96–7.47)	7.20 (7.04–7.57)	7.32 (6.86–7.78)	7.35 (7.02–7.64)
MLSS (g l ⁻¹)	5.3 (3.7–8.3)	4.4 (3.2–5.9)	5.1 (3.8–6.5)	4.67 (3.7–5.9)	4.32 (3.1–6.5)	4.8 (4.7–5.5)	9.1 (8.8–9.3)	5.2 (5.0–5.5)
MLVSS (g l ⁻¹)	4.6 (3.4–7.1)	3.6 (2.8–5.2)	3.9 (3.1–4.8)	3.78 (2.9–4.7)	3.67 (2.7–4.9)	4.3 (3.8–4.6)	6.9 (6.6–7.2)	4.5 (4.1–4.8)
Κολλοειδές COD ^α (mg l ⁻¹)	25.3 (20.8–33.2)	41.8 (32.5–51.8)	36.4 (25.7–44.9)	35.4 (28.9–44.0)	32.5 (25.4–40.1)	27.8 (21.4–39.2)	15.8 (12.4–21.5)	23.2 (16.8–28.0)
SMP _{TOC} (mg TOC l ⁻¹)	16.8 (13.7–20.2)	23.3 (18.5–28.0)	19.6 (15.4–23.7)	21.9 (17.6–26.4)	21.8 (17.6–24.9)	18.6 (15.4–23.6)	12.7 (9.1–14.7)	15.2 (12.4–22.2)
OUR_{max} (mgO ₂ g ⁻¹ VSSh ⁻¹)	17.3 (12.5–22.1)	21.7 (14.6–28.4)	23.1 (15.6–27.0)	20.1 (13.3–24.3)	18.6 (16.5–21.7)	15.7 (10.4–18.8)	10.3 (7.3–13.7)	16.7 (12.7–22.3)
NO ₃ -N (mg l ⁻¹)	53.6 (49–65)	48.5 (32–64)	44.3 (37–51)	55.6 (43–62)	44.8 (39–50)	45.0 (37–55)	63.9 (59–67)	55.8 (48–62)
NH ₄ -N (mg l ⁻¹)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5

^α COD κολλοειδών ουσιών μεγέθους 0.04 – 1.2 μm,

^β Χαρακτηριστικά ιλύος που εφαρμόζεται για την απομάκρυνση μετάλλων από πολυσυστατικό διάλυμα (ΠΣ)

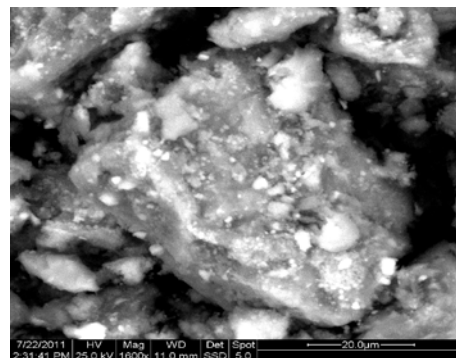
^γ Χαρακτηριστικά ιλύος που εφαρμόζεται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τα Β-Φ 1-5 και εμπλουτίζονται με πολυστοιχειακό διάλυμα μετάλλων (βλ. Πίνακα 7.1)

^δ Χαρακτηριστικά ιλύος που εφαρμόζεται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τις βιομηχανίες M1-6, XM1-3 και ΒΦ2-4 και εμπλουτίζονται με πολυστοιχειακό διάλυμα μετάλλων (βλ. Πίνακα 7.11)

Στον Πίνακα 5.6 δίνεται ενδεικτική ανάλυση EDX της ποσοστιαίας συνεισφοράς των στοιχείων στην επιφάνεια της ιλύος, ενώ στο Σχήμα 5.4 αποτυπώνεται η μορφολογία της σε χαρακτηριστική εικόνα SEM.

Πίνακας 5. 6: Ανάλυση SEM-EDX στην επιφάνεια της ιλύος

Στοιχείο	Ποσοστιαία συνεισφορά (%)
C	39.3
N	9.1
O	34.6
Na	1.2
Mg	1.0
Al	0.7
Si	1.2
P	3.1
S	0.9
Cl	1.3
K	1.2
Ca	5.7
Fe	0.8



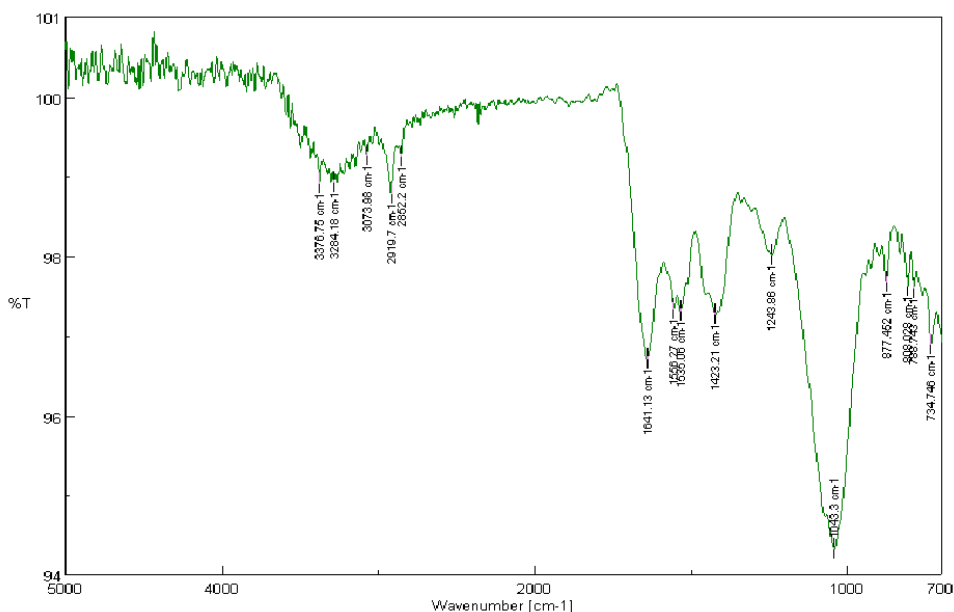
Σχήμα 5. 4: Φωτογραφία SEM ιλύος (1600x)

Η ανάλυση FT-IR επιτρέπει τον προσδιορισμό των λειτουργικών ομάδων της ενεργού ιλύος οι οποίες είναι υπεύθυνες για τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων. Στον Πίνακα 5.7 συνοψίζονται οι λειτουργικές ομάδες που ανιχνεύονται, καθώς και οι αντίστοιχες ουσίες, ενώ στο Σχήμα 5.5 φαίνεται το φάσμα FT-IR. Παρατηρείται ότι η ενεργός ιλύς αποτελείται από καρβοξυλικά οξέα, αμίδια, αλκάλια και πολυσακχαρίτες. Οι ουσίες αυτές έχουν ανιχνευτεί σε ενεργό ιλύ και σε άλλες ερευνητικές εργασίες (Pagnanelli et al., 2009; Nasir et al., 2007; Gulnaz et al., 2005; Guibaud et al., 2003).

Πίνακας 5.7: Λειτουργικές ομάδες που ανιχνεύονται σε ξηραμένη ενεργό ιλύ με FT-IR

Κυμαριθμός (cm ⁻¹)	Αντιστοίχιση	Ομάδα
3400-3200 (3376, 3284)	Καρβοξυλικά οξέα	O-H
1640	Αμίδια (Πρωτεΐνες)	C=O
1560-1530	Αμίδια, πρωτοταγείς & δευτεροταγείς αμίνες	C-N N-H
1423	Αλκάλια (δόνηση κάμψης)	CH ₂
1244	Καρβοξυλικά οξέα	C=O
1043	Stretching Δόνηση OH Πολυσακχαρίτες	C-O-C

Η περίσσεια ιλύς δέχεται στη συνέχεια υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα να καταστέλλεται πλήρως η δράση των ζωντανών μικροοργανισμών. Αυτό επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις του OUR_{max}, οι τιμές του οποίου είναι πολύ μικρές (<0.1 mgO₂ g⁻¹VSSh⁻¹). Η απομάκρυνση επομένως των μετάλλων από την ιλύ διενεργείται αποκλειστικά μέσω κατακρήμνισης και βιορόφησης, χωρίς τη συνεισφορά της ενδοκυτταρικής συσσώρευσης που πραγματοποιείται από ζωντανά κύτταρα.



Σχήμα 5.5: Ανάλυση FT-IR ξηραμένης ιλύος

6. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΜΕ ΤΗ ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΗ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ - ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

6.1 Χαρακτηριστικά πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων

Τα χαρακτηριστικά των πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (Υ.Α.) πριν τον εμπλουτισμό τους με βαρέα μέταλλα συνοψίζονται στον Πίνακα 6.1. Πρόκειται για τυπικά αστικά υγρά απόβλητα, η σύσταση των οποίων δεν παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις. Ωστόσο, οι διαφορές στη συγκέντρωση ορισμένων παραμέτρων έχουν αντίκτυπο στην απομάκρυνση των διαφορετικών μετάλλων. Τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων επηρεάζουν την απόδοση του συστήματος, καθώς επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό τη συνεισφορά της ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης και της προσρόφησης των μετάλλων στα αιωρούμενα στερεά και κολλοειδή σωματίδια στη συνολική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Η επιλογή υγρών αποβλήτων αστικής προέλευσης γίνεται προκειμένου να καταστεί δυνατή η σύγκριση της απόδοσης των διεργασιών UF, προσρόφησης-UF για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα που εμφανίζουν παρόμοια αρχικά χαρακτηριστικά.

Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (Υ.Α.) πριν τον εμπλουτισμό τους με μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα βαρέων μετάλλων.

Παράμετρος	Zn ^α	Ni ^α	Cu ^α	Pb ^α & Πολυστοιχειακό ^β (Ni, Zn, Cu, Pb)
	Μέση τιμή (Διακύμανση)	Μέση τιμή (Διακύμανση)	Μέση τιμή (Διακύμανση)	Μέση τιμή (Διακύμανση)
pH	7.1 (7.0 – 7.4)	7.3 (6.9 – 7.5)	7.5 (7.1 – 7.7)	7.2 (6.7 – 7.5)
Αγωγιμότητα (mS cm ⁻¹)	1.531 (25°C)	1.503 (25°C)	1.401 (25°C)	1.546 (25°C)
TSS (mg l ⁻¹)	341 (203 – 456)	228 (156 – 409)	242 (169 – 384)	259 (140 – 415)
VSS (mg l ⁻¹)	266 (159 – 342)	188 (117 – 316)	168 (120 – 281)	200 (100 – 310)
COD (mg l ⁻¹)	659 (464 – 802)	507 (341 – 757)	538 (394 – 791)	497 (358 – 779)
Διαλυτό COD (mg l ⁻¹) ^γ	188 (148 – 285)	117 (89 – 211)	141 (106 – 232)	183 (130 – 233)
Κολλοειδές COD (mg l ⁻¹) ^δ	104 (82 – 155)	69 (49 – 126)	87 (64 – 141)	110 (86 – 129)
TOC (mg l ⁻¹)	168 (84 – 189)	135 (87 – 172)	142 (81 – 176)	127 (97 – 169)
DOC (mg l ⁻¹) ^ε	72 (52 – 107)	57 (41 – 86)	53 (44 – 79)	69 (49 – 98)
IC (mg l ⁻¹)	174 (130 – 248)	169 (133 – 221)	134 (112 – 208)	173 (142 – 234)
Αλκαλικότητα CaCO ₃ (mg l ⁻¹)	259 (212 – 311)	243 (194 – 278)	199 (152 – 249)	271 (226 – 298)
SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	38 (31 – 46)	35 (29 – 48)	28 (25 – 37)	42 (35 – 51)
Cl ⁻ (mg l ⁻¹)	155 (128 – 172)	145 (121 – 164)	178 (133 – 191)	195 (157 – 236)
K (mg l ⁻¹) ^{στ}	18 (14 – 26)	22 (17 – 24)	21 (15 – 26)	25 (16 – 31)
Na (mg l ⁻¹) ^{στ}	202 (181 – 245)	211 (189 – 257)	177 (155 – 202)	215 (177 – 259)
Ca (mg l ⁻¹) ^{στ}	227 (190 – 261)	218 (178 – 266)	181 (136 – 207)	234 (186 – 263)
Mg (mg l ⁻¹) ^{στ}	43 (35 – 55)	37 (31 – 39)	41 (34 – 47)	38 (30 – 54)
NH ₄ -N (mg l ⁻¹)	69.4 (56.3 – 75.2)	64.4 (51.7 – 69.5)	40.9 (32.5 – 59.8)	44.3 (22.1 – 67.6)
NO ₂ -N (mg l ⁻¹)	< 0.02	< 0.02	< 0.02	< 0.02
N _{οργανικό} (mg l ⁻¹)	20.8 (12.3 – 28.1)	19.1 (11.1 – 25.2)	34.9 (15.8 – 44.6)	25.9 (9.6 – 32.9)
PO ₄ - P (mg l ⁻¹)	11.1 (8.2 – 15.4)	10.2 (7.0 – 16.1)	8.5 (6.2 – 14.8)	9.32 (5.44 – 17.31)
TP (mg l ⁻¹)	14.3 (10.6 – 19.4)	11.7 (7.6 – 17.5)	10.7 (7.7 – 17.5)	12.3 (8.0 – 20.3)
Φαινόλες (mg l ⁻¹)	0.91	0.67	0.92	1.15

^α Σύσταση υγρών αποβλήτων που εφαρμόζονται για την εξέταση μονοσυστατικού διαλύματος μετάλλου

^β Σύσταση υγρών αποβλήτων που εφαρμόζονται για την εξέταση πολυσυστατικού διαλύματος μετάλλων (Ni, Zn, Cu, Pb)

^γ Περιλαμβάνει ουσίες μεγέθους μικρότερου των 0.45 μm

^δ Περιλαμβάνει ουσίες μεγέθους μεταξύ 1.2 και 0.04 μm

^ε Προσδιορίζεται κατόπιν διήθησης των Υ.Α. διαμέσου μεμβρανών μεγέθους 0.45 μm και μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα στο διήθημα.

^{στ} Η προεπεξεργασία των δειγμάτων πριν τη μέτρηση των μετάλλων περιλαμβάνει χώνευση με χρήση 1N HNO₃

6.2 Ισόθερμες ισορροπίας

Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις που περιγράφουν τις ισόθερμες προσρόφησης είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθότι βοηθάει στην πρόβλεψη της συμπεριφοράς του συστήματος και τη βελτιστοποίηση της χρήσης του προσροφητή. Η εξέταση της ισορροπίας της προσρόφησης παρέχει σημαντικά φυσικοχημικά δεδομένα για την αξιολόγηση της εφαρμογής της διεργασίας της προσρόφησης ως μια λειτουργική μονάδα. Η ισορροπία της προσρόφησης συνήθως περιγράφεται με μία εξίσωση ισόθερμης, οι παράμετροι της οποίας εκφράζουν τις επιφανειακές ιδιότητες και την εκλεκτικότητα – συγγένεια (affinity) του μέσου προσρόφησης σε μία δεδομένη θερμοκρασία και pH. Επομένως, μία ακριβής μαθηματική περιγραφή της ισόθερμης ισορροπίας, που βασίζεται σε ένα σωστό μηχανισμό προσρόφησης, είναι απαραίτητη για τον αποτελεσματικό σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης (Ho et al., 2002).

Οι ισόθερμες προσρόφησης εξάγονται μεταβάλλοντας την αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων και διατηρώντας σταθερές τις υπόλοιπες παραμέτρους του συστήματος. Στον Πίνακα 3.10 δίνεται το εύρος των συγκεντρώσεων (C_0) που αρχικά προστίθενται στο σύστημα, καθώς και το αντίστοιχο εύρος συγκεντρώσεων που παραμένουν διαθέσιμες ($C_{\delta 0}$) στις δεδομένες συνθήκες για τη διεργασία της προσρόφησης στο στερεό. Η τελευταία προκύπτει, έχοντας αφαιρέσει την επίδραση της κατακρήμνισης/συμπλοκοποίησης και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του q_e σύμφωνα με τη σχέση

$$q_t = \frac{(C_{\delta 0} - C_t)V}{m} \quad (3.6). \text{ Στην παρούσα ερευνητική εργασία, πραγματοποιείται εφαρμογή των}$$

πειραματικών δεδομένων ισορροπίας σε εξισώσεις ισόθερμων δυο παραμέτρων (Langmuir, Freundlich, Dubinin – Radushkevich και Temkin), καθώς και στις εξισώσεις ισόθερμων τριών παραμέτρων (Redlich-Peterson, Sips, Toth). Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων πραγματοποιείται στις γραμμικές μορφές και μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων δύο παραμέτρων, καθώς στις μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων τριών παραμέτρων. Έτσι καθίσταται εφικτή η καλύτερη εκτίμηση της εφαρμογής των μοντέλων αυτών στην περιγραφή των πειραματικών αποτελεσμάτων ισορροπίας. Παράλληλα, γίνεται σύγκριση των τιμών των σταθερών και του σφάλματος που προκύπτουν από τη γραμμική και τη μη γραμμική εφαρμογή των μοντέλων προσρόφησης.

Η διερεύνηση της ισορροπίας του συστήματος πραγματοποιείται για την προσρόφηση των ιόντων των μετάλλων στα ορυκτά (βερμικουλίτη, μπεντονίτη, ζεόλιθο) που περιέχονται σε υδατικά διαλύματα, πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα, καθώς και σε ανταγωνιστικό περιβάλλον ενεργού ιλύος. Επιπλέον, εξετάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης των ιόντων του μετάλλου στις βιοκροκίδες της ιλύος χωρίς την προσθήκη ορυκτού. Η εξέταση των ισόθερμων πραγματοποιείται για την παρουσία των μετάλλων σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά (Ni, Zn, Cu, Pb) διαλύματα. Τα πειράματα ισορροπίας για την προσρόφηση του Cu, του Pb, του Ni και του Zn από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά συστήματα διενεργήθηκαν σε pH 6. Επιπρόσθετα, στην περίπτωση του Cu και του Cr^{3+} οι ισόθερμες εξετάζονται σε pH 5.5. Σε κάθε περίπτωση η συγκέντρωση του ορυκτού στο σύστημα είναι 10 g l^{-1} . Πρέπει να σημειωθεί ότι από τα πειράματα ισορροπίας εξάγονται τα αποτελέσματα της επίδρασης των ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων καθώς και του είδους – σύστασης της υγρής φάσης στην προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά και στην ιλύ. Η ανάλυση και η σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών πραγματοποιείται στις λεπτομερώς Ενότητες 6.3 και 6.4. Επιπλέον, εξάγονται οι σειρές εκλεκτικότητας της ιλύος και των ορυκτών στα μέταλλα σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό διάλυμα σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων, ιλύος και υγρών αποβλήτων.

6.2.1 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα

Στον Πίνακα 6.2 (α-β) δίνονται οι τιμές των σταθερών των εξισώσεων προσρόφησης δύο παραμέτρων που προκύπτουν από την επίλυση της γραμμικής, και της μη γραμμικής μορφής τους για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε υδατικό περιβάλλον σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα. Επίσης, δίνονται οι τιμές των σταθερών των ισόθερμων τριών παραμέτρων που προκύπτουν από την εφαρμογή των μη γραμμικών τους μορφών στα πειραματικά δεδομένα (Πίνακας 6.2γ). Στους Πίνακες 6.3 (α-γ), 6.4 (α-

γ) και 6.5 (α-γ) δίνονται οι τιμές των παραμέτρων των εξισώσεων αυτών για την προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ, στα ορυκτά σε περιβάλλον ιλύος και στα ορυκτά που περιέχονται σε πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, αντίστοιχα.

Ο προσδιορισμός των τιμών των παραμέτρων των γραμμικών μορφών των εξισώσεων των ισόθερμων δύο παραμέτρων γίνεται με ανάλυση γραμμικής παλινδρόμησης. Οι σταθερές των μη γραμμικών μορφών των μοντέλων δύο παραμέτρων, καθώς και αυτές των μοντέλων τριών παραμέτρων προσδιορίζονται με επίλυση των μη γραμμικών εξισώσεών τους, που πραγματοποιείται με ελαχιστοποίηση του σφάλματος χ^2 με τη χρήση του Solver του Microsoft Excel 2007 (Σχέση 4.15). Η εύρεση της ισόθερμης που εμφανίζει καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα για κάθε σύστημα προσρόφησης που εξετάζεται πραγματοποιείται μέσω της εύρεσης του συντελεστή προσδιορισμού R^2 (για τη γραμμική μορφή των εξισώσεων) και του στατιστικού σφάλματος χ^2 (για τη γραμμική και τη μη γραμμική μορφή των εξισώσεων). Η ισόθερμη που εμφανίζει μεγαλύτερο R^2 στην περίπτωση εφαρμογής των γραμμικών εξισώσεων και μικρότερο σφάλμα χ^2 στην περίπτωση εφαρμογής των γραμμικών και των μη γραμμικών εξισώσεων θεωρείται ότι περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον, σε κάθε περίπτωση το χ^2 χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της απόκλισης μεταξύ των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας και αυτών που προσδιορίζονται από την εφαρμογή των εξισώσεων των ισόθερμων.

Κατά την προσρόφηση του Zn, του Ni του Cu και του Pb στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα, η ισόθερμη Langmuir παρουσιάζει την καλύτερη σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα τόσο στη γραμμική (Πίνακας 6.2β), όσο και στη μη γραμμική της μορφή (Πίνακας 6.2 α) συγκριτικά με τις υπόλοιπες ισόθερμες δύο παραμέτρων, καθώς έχει τον υψηλότερο συντελεστή προσδιορισμού (R^2) και το μικρότερο σφάλμα (χ^2). Το ίδιο προκύπτει και για την προσρόφηση του Cr^{3+} στα ορυκτά σε μονοσυστατικό υδατικό περιβάλλον. Επίσης, παρατηρείται ότι οι τιμές των σταθερών που υπολογίζονται από τη γραμμική μορφή της εξίσωσης Langmuir είναι συγκρίσιμες με τις αντίστοιχες που υπολογίζονται από την εφαρμογή της μη γραμμικής της μορφής. Αντικαθιστώντας τις σταθερές που έχουν υπολογιστεί από τις γραμμικές εξισώσεις των ισόθερμων στις μη γραμμικές μορφές τους, υπολογίζεται το σφάλμα χ^2 . Το σφάλμα της γραμμικής εξίσωσης Langmuir είναι συγκρίσιμο με αυτό που υπολογίζεται από την επίλυση της μη γραμμικής της μορφής. Αυτό δείχνει ότι η γραμμική μορφή της συγκεκριμένης ισόθερμης μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά το φαινόμενο. Αντίθετα, κάποιες αποκλίσεις παρατηρούνται στους συντελεστές των υπόλοιπων ισόθερμων δύο παραμέτρων που πιθανά οφείλονται σε σφάλματα που εισάγονται από τη γραμμικοποίηση των εξισώσεων σε συνδυασμό με τη μεγαλύτερη αδυναμία τους να περιγράψουν το φαινόμενο.

Η επιλογή επίλυσης των γραμμικών και μη γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων δύο παραμέτρων και η σύγκριση των παραμέτρων που προκύπτουν από αυτές γίνεται για τους ακόλουθους λόγους: ο μετασχηματισμός των μη γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων σε γραμμικές μπορεί να αλλάξει τη διακύμανση του σφάλματος και τις υποθέσεις κανονικότητας των ελαχίστων τετραγώνων (Ho et al. 2002; Myers, 1990). Η γραμμικοποίηση μιας εξίσωσης που περιγράφει την ισόθερμη εισάγει ένα βαθμό υποκειμενικότητας. Αυτό μπορεί να εξηγήσει το λόγο για τον οποίο οι παράμετροι που προκύπτουν από τη γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich οδηγούν συχνά σε καμπύλες που εμφανίζουν καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα για το χαμηλό εύρος συγκεντρώσεων που εξετάζεται, ενώ η γραμμική ισόθερμη Langmuir συνήθως εμφανίζεται να περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα στις υψηλότερες συγκεντρώσεις (Allen et al., 2004; Ho et al., 2002; Richter et al., 1989). Επιπλέον, η επίλυση των γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης περιορίζεται στον προσδιορισμό της διαφοράς ανάμεσα στα πειραματικά και τα θεωρητικά δεδομένα και όχι στον προσδιορισμό του σφάλματος στις καμπύλες των ισόθερμων. Η επίλυση των μη γραμμικών μορφών των εξισώσεων των ισόθερμων αποτελεί μία πιο απόλυτη μέθοδο για τον προσδιορισμό των βέλτιστων σταθερών των ισόθερμων (Khan et al., 1997; Malek & Farooq, 1996). Ωστόσο, απαιτεί την εφαρμογή συνάρτησης για τον προσδιορισμό του σφάλματος και την αξιολόγηση της προσαρμογής της ισόθερμης στα πειραματικά δεδομένα.

Διάφορες μελέτες έχουν δείξει ότι η γραμμικοποίηση μιας μη γραμμικής εξίσωσης ισόθερμης οδηγεί σε διαφορετικά αποτελέσματα (Gimbert et al., 2008; Porter et al., 1999). Οι Porter et al. (1999) παρατήρησαν ότι οι τιμές των παραμέτρων μιας εξίσωσης ισόθερμης παρουσιάζουν διαφορές ανάλογα με τη μέθοδο που επιλέγεται για την εκτίμηση του σφάλματος. Οι Allen et al. (2004) βρήκαν ότι η εφαρμογή των γραμμικών και μη γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων μπορεί να οδηγήσει σε αντιφατικά αποτελέσματα για την εκτίμηση της ισόθερμης που περιγράφει καλύτερα το σύστημα προσρόφησης. Επιπλέον, οι τιμές των σταθερών των ισόθερμων που προκύπτουν από την εφαρμογή των μη γραμμικών εξισώσεων τους είναι διαφορετικές ανάλογα με τη συνάρτηση που επιλέγεται για την ελαχιστοποίηση του σφάλματος. Σε παρόμοια συμπεράσματα καταλήγουν οι Demirbas et al. (2008) που εφάρμοσαν τα πειραματικά δεδομένα στις γραμμικές και μη γραμμικές εξισώσεις των ισόθερμων χρησιμοποιώντας διαφορετικές συναρτήσεις για τον προσδιορισμό του σφάλματος. Ο Ho (2004) συμπεραίνει ότι η αξιολόγηση των δεδομένων είναι καλύτερο να πραγματοποιείται εφαρμόζοντας μαζί τόσο γραμμική όσο και μη γραμμική ανάλυση παλινδρόμησης, ενώ πολλές φορές ο προσδιορισμός των παραμέτρων μιας ισόθερμης είναι καλύτερο να γίνεται με εφαρμογή μη γραμμικής μεθόδου. Παρόμοια είναι τα συμπεράσματα της έρευνας των Allen et al. (2004) και Wong et al. (2004). Οι Ho et al. (2005), οι Tor & Cengeloglu (2006) και οι Crini et al. (2007) αναφέρουν ότι η εφαρμογή των γραμμικών και μη γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων καταλήγει σε διαφορετικά μοντέλα ισόθερμων να περιγράφουν καλύτερα τα ίδια πειραματικά δεδομένα ισορροπίας, γεγονός που υποδηλώνει ότι υπάρχουν διαφορές ανάμεσα στη γραμμική και τη μη γραμμική μέθοδο. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές, βρήκαν ότι η επίλυση των μη γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων με ελαχιστοποίηση του σφάλματος χ^2 αποτελεί αξιόπιστη μέθοδο. Για τους παραπάνω λόγους η αξιολόγηση και η σύγκριση των διαφορετικών συστημάτων προσρόφησης που εξετάζονται στην παρούσα διατριβή γίνεται βάσει των παραμέτρων των ισόθερμων που προκύπτουν από την επίλυση των μη γραμμικών τους μορφών.

Η μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα (q_m) των ορυκτών τόσο στα μονοσυστατικά, όσο και στα πολυσυστατικά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά: μπεντονίτης > βερμικουλίτης > ζεόλιθος για τον Zn και το Cr^{3+} , βερμικουλίτης > μπεντονίτης > ζεόλιθος για το Ni, μπεντονίτης > ζεόλιθος > βερμικουλίτης για το Cu και μπεντονίτης > ζεόλιθος > βερμικουλίτης για το Pb.

Η σταθερά K_L της εξίσωσης Langmuir εκφράζει τη συγγένεια μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και του προσροφητή και χαρακτηρίζει την αρχική κλίση της ισόθερμης (Vijayaraghavan et al., 2006). Οι προσροφητές που χαρακτηρίζονται από υψηλό q_m και υψηλό K_L θεωρούνται ιδιαίτερα αποδοτικοί. Στα μονοσυστατικά διαλύματα παρατηρείται ότι ο βερμικουλίτης σε όλα τα είδη υγρής φάσης εμφανίζει μεγαλύτερο q_m και K_L για την προσρόφηση του Ni σε σύγκριση με αυτά του μπεντονίτη και του ζεόλιθου, γεγονός που επιβεβαιώνει την υψηλή απόδοση του βερμικουλίτη για το συγκεκριμένο μέταλλο. Αντίστοιχα, οι τιμές του q_m και του K_L που προσδιορίζονται για την προσρόφηση του Pb και του Cr^{3+} σε μπεντονίτη είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες που προκύπτουν για το ζεόλιθο και το βερμικουλίτη για όλα τα είδη υγρής φάσης. Ωστόσο, αρκετές είναι οι περιπτώσεις που η σειρά των K_L δεν ακολουθεί τη σειρά των q_m . Για παράδειγμα, ενώ ο μπεντονίτης παρουσιάζει μεγαλύτερο q_m για το Cu (σε pH = 5.5) σε σύγκριση με τα άλλα δύο ορυκτά, χαρακτηρίζεται ταυτόχρονα από το μικρότερο K_L . Αυτό συμβαίνει διότι η αρχική κλίση της ισόθερμης Langmuir για την προσρόφηση του Cu στο μπεντονίτη είναι λιγότερο απότομη από αυτή του ζεόλιθου και ιδιαίτερα του βερμικουλίτη, ο οποίος χαρακτηρίζεται από τα υψηλότερα K_L . Συγκεκριμένα, η προσρόφηση του Cu στον μπεντονίτη στην ισορροπία (q_e) είναι λίγο μικρότερη από την αντίστοιχη του βερμικουλίτη για τις μικρότερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου ($10 - 100 \text{ mg l}^{-1}$) που εξετάζονται, με αποτέλεσμα η αρχική κλίση της ισόθερμης Langmuir να είναι πιο απότομη για το βερμικουλίτη και να εμφανίζει μεγαλύτερα K_L . Αντίθετα, για αρχικές συγκεντρώσεις Cu μεγαλύτερες των 100 mg l^{-1} η προσρόφηση του μετάλλου (q_e) στο μπεντονίτη είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στο βερμικουλίτη με αποτέλεσμα το q_m που προκύπτει για το μπεντονίτη να είναι μεγαλύτερο από αυτό του βερμικουλίτη. Αρκετές είναι οι περιπτώσεις στη βιβλιογραφία στις οποίες παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά, όπου ένας προσροφητής χαρακτηρίζεται από υψηλότερα q_m και ταυτόχρονα από χαμηλότερα K_L (Alyüz & Veli, 2009; Chen et al., 2008; Al-Degs et al., 2006; Baes et al., 1996).

Αντίστοιχη τάση με το q_m φαίνεται να ακολουθεί σε αρκετές περιπτώσεις η παράμετρος K_F της εξίσωσης Freundlich που δίνει μια ένδειξη της σχετικής ικανότητας του προσροφητή για τη δέσμευση του μετάλλου (Vijayaraghavan et al., 2011), χωρίς ωστόσο αυτό η τάση να επιβεβαιώνεται πάντοτε. Για παράδειγμα, ο συντελεστής K_F για την προσρόφηση του Ni, Pb και του Cr^{3+} στα ορυκτά ακολουθεί την ίδια σειρά με τις παραμέτρους q_m και K_L της εξίσωσης Langmuir με τις υψηλότερες τιμές να παρατηρούνται για το βερμικουλίτη και το μπεντονίτη αντίστοιχα. Ωστόσο, το K_F δεν αποτελεί έκφραση της μέγιστης προσροφητικής χωρητικότητας του υλικού (Nouri et al., 2007; Ho et al., 2005; Allen et al., 2003). Στα πολυσυστατικά διαλύματα, το ορυκτό που χαρακτηρίζεται από υψηλότερο q_m συνοδεύεται και από μεγαλύτερα K_L και K_F για την προσρόφηση συγκεκριμένου μετάλλου. Εξάιρεση αποτελεί ο Cu, η προσρόφηση του οποίου στο βερμικουλίτη εμφανίζει το μικρότερο q_m και τα υψηλότερα K_L και K_F σε σύγκριση με τα άλλα δύο ορυκτά.

Η τιμή του q_m που υπολογίζεται από την εξίσωση D-R είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που υπολογίζεται από την εξίσωση του Langmuir και από τις εξισώσεις τριών παραμέτρων. Η διαφορά αυτή λογικά οφείλεται στις διαφορετικές υποθέσεις που στηρίζεται η κάθε εξίσωση ισόθερμης (Miretzky et al., 2010; Shah et al., 2009) και έχει παρατηρηθεί σε αποτελέσματα αρκετών προγενέστερων ερευνών (Günay et al., 2007; Özcan et al., 2005). Το q_m που προβλέπεται από την εξίσωση Langmuir αντιστοιχεί σε μονοστρωματική προσρόφηση, ενώ το q_m της εξίσωσης D-R δείχνει τη μέγιστη προσρόφηση των ιόντων στο συνολικό όγκο των μικροπόρων του προσροφητή (Eren et al., 2009). Στα μονοσυστατικά διαλύματα, η εξίσωση D-R εμφανίζει υψηλό R^2 για την προσρόφηση του Pb στο βερμικουλίτη και το ζεόλιθο, του Zn και στα τρία ορυκτά, του Cu (pH = 5.5, 6) και του Cr^{3+} στον μπεντονίτη και του Ni στον μπεντονίτη και το ζεόλιθο. Ωστόσο, το σφάλμα της είναι μεγαλύτερο από αυτό της Langmuir. Στα πολυσυστατικά διαλύματα, η εξίσωση D-R χαρακτηρίζεται από υψηλότερο σφάλμα και χαμηλότερο R^2 σε σύγκριση με την εξίσωση Langmuir. Ωστόσο, η D-R φαίνεται να περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση του Pb στο βερμικουλίτη.

Σε όλες τις περιπτώσεις, η τιμή του R_L κυμαίνεται μεταξύ $0 < R_L < 1$ δείχνοντας ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή. Η τιμή της μέσης ενέργειας προσρόφησης (E) που προσδιορίζεται από την εξίσωση του D-R κυμαίνεται από 8–16 kJ mol⁻¹, υποδεικνύοντας ότι η προσρόφηση του μετάλλου στα ορυκτά πραγματοποιείται κυρίως με ιοντοεναλλαγή (Miretzky et al., 2010; Ho et al., 2002).

Οι εξισώσεις τριών παραμέτρων (R-P, Sips και Toth) περιγράφουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας, καθώς και οι τρεις εξισώσεις εμφανίζουν πολύ μικρό χ^2 . Επιπλέον, φαίνεται ότι σε αρκετές περιπτώσεις και οι τρεις εξισώσεις προσεγγίζουν σε μεγάλο βαθμό την εξίσωση Langmuir. Στα μονοσυστατικά διαλύματα, αυτό παρατηρείται για την προσρόφηση του Zn, του Pb, του Cu (pH = 6) και του Cr^{3+} στα τρία ορυκτά και επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι οι συντελεστές n_s , T και β_{R-P} των εξισώσεων Sips, Toth και R-P αντίστοιχα είναι ίσοι ή προσεγγίζουν τη μονάδα. Επίσης, αυτό φαίνεται να ισχύει για την προσρόφηση του Ni στο βερμικουλίτη και το ζεόλιθο, καθώς και για την προσρόφηση του Cu (pH = 5.5) στο ζεόλιθο. Σε αυτές τις περιπτώσεις, οι τιμές q_m των ορυκτών που προβλέπονται από τις εξισώσεις Sips και Toth είναι κοντά στις αντίστοιχες τιμές που προβλέπονται από την εξίσωση Langmuir. Αυτό φαίνεται να μην ισχύει όταν υπάρχει απόκλιση των εξισώσεων τριών παραμέτρων από την εξίσωση Langmuir. Το τελευταίο παρατηρείται στην περίπτωση της προσρόφησης του Ni στον μπεντονίτη και του Cu (pH = 5.5) στο μπεντονίτη και το βερμικουλίτη, όπου οι τιμές των T και β_{R-P} των αποκλίνουν από τη μονάδα. Το q_m που προσδιορίζεται από τη Sips και την Toth για την προσρόφηση του Cu στο βερμικουλίτη και στο μπεντονίτη σε pH = 5.5 είναι κατά 8-21% και 13-30% αντίστοιχα μεγαλύτερο από αυτό που προβλέπεται από τη Langmuir.

Στα πολυσυστατικά διαλύματα, οι εξισώσεις τριών παραμέτρων συγκλίνουν στην εξίσωση Langmuir για την προσρόφηση όλων των μετάλλων στο ζεόλιθο, του Zn και του Cu στο μπεντονίτη και το βερμικουλίτη και του Ni στο μπεντονίτη. Ωστόσο, ακόμα και στις περιπτώσεις που παρατηρείται απόκλιση μεταξύ των εξισώσεων, τα q_m που προβλέπονται δεν παρουσιάζουν μεγάλες διαφορές. Η ικανοποιητική σύγκλιση των εξισώσεων τριών παραμέτρων στην εξίσωση Langmuir έχει παρατηρηθεί και από άλλους ερευνητές κατά

την εξέταση της ισορροπίας της προσρόφησης μετάλλων σε διαφορετικά υλικά (Gimbert et al., 2008; Vijayaraghavan et al., 2006).

Η εκλεκτικότητα των ορυκτών ως προς τη δέσμευση των υπό εξέταση μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα, όπως προκύπτει από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας και τον προσδιορισμό των q_m ακολουθεί τη σειρά:

- βερμικουλίτης: $Pb > Zn > Ni \approx Cr \approx Cu (pH=5.5) > Cu (pH=6)$ (ΜΣ), $Ni > Zn \geq Cu > Pb$ (ΠΣ)
- μπεντονίτης: $Pb > Cu (pH=5.5, 6) > Zn > Cr > Ni$ (ΜΣ), $Pb > Cu > Zn > Ni$ (ΠΣ)
- ζεόλιθος: $Pb > Cu (pH=5.5) > Cu (pH=6) \approx Cr > Zn > Ni$ (ΜΣ), $Pb > Cu > Zn > Ni$ (ΠΣ)

Επομένως, παρατηρείται ότι παρότι, η προσρόφηση των διαφορετικών μετάλλων μπορεί να υφίσταται μείωση στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά διαλύματα, ωστόσο η σειρά προσρόφησης σε ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να παραμένει ίδια (με εξαίρεση το βερμικουλίτη). Οι Antoniadis et al. (2007) βρήκαν ότι ο συντελεστής κατανομής των μετάλλων σε χώμα τροποποιημένο με ιλύ σε μονοσυστατικά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά $Zn > Cd > Ni$. Η σειρά αυτή παραμένει ίδια όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε ανταγωνισμό, παρόλο που ο συντελεστής κατανομής του κάθε μετάλλου μειώνεται σημαντικά. Σημειώνεται ότι η σειρά προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά και την ιλύ τόσο σε μονοσυστατικά όσο και σε πολυσυστατικά διαλύματα εξάγεται βάσει του q_m που υπολογίζεται σε $mg\ g^{-1}$ και όχι σε $mmol/g$. Η επιλογή αυτή γίνεται διότι η πρακτική εφαρμογή των συστημάτων προσρόφησης απαιτεί τη γνώση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται από την υγρή φάση ανά γραμμάριο προσροφητικού υλικού (Volesky, 2007). Ωστόσο, στους Πίνακες 6.1-6.7 για λόγους σύγκρισης δίνεται και το q_m που υπολογίζεται σε όρους μοριακής μάζας ($mmol/g$).

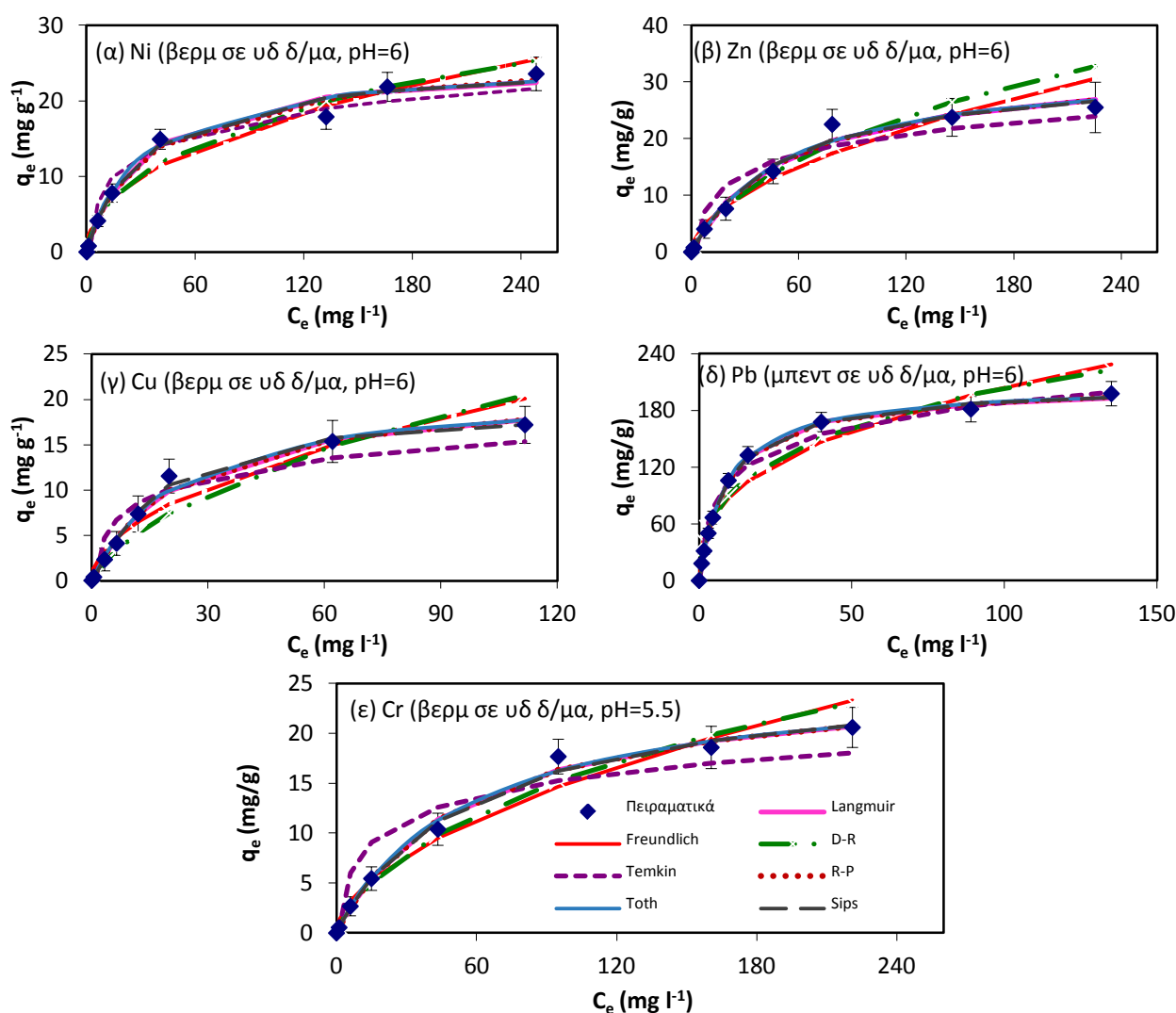
Η μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα των ορυκτών εξαρτάται από μία σειρά παραγόντων οι οποίοι αλληλοεξαρτώνται. Οι παράγοντες αυτοί είναι (α) το είδος του μετάλλου, (β) οι αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις των μετάλλων στο δεδομένο pH, (γ) η εκλεκτικότητα του ορυκτού για το προς απομάκρυνση μέταλλο, (δ) η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και η παρεμπόδιση που υφίσταται το ορυκτό για τη δέσμευση του μετάλλου σε πολυσυστατικό περιβάλλον. Η σημαντικότερη διαφορά μεταξύ πολυσυστατικών και μονοσυστατικών διαλυμάτων εντοπίζεται στην προσρόφηση του Pb στο βερμικουλίτη. Συγκεκριμένα, στα πολυσυστατικά διαλύματα ο βερμικουλίτης χαρακτηρίζεται από πολύ μικρή εκλεκτικότητα για την προσρόφηση του Pb λόγω της ανταγωνιστικής παρουσίας των υπολοίπων μετάλλων. Ανάλογα με την ισόθερμη που υιοθετείται προκύπτουν διαφορές στην τιμή του q_m οι οποίες μπορεί να επηρεάσουν τη σειρά εκλεκτικότητας. Η σειρά εκλεκτικότητας προκύπτει από συναξιολόγηση των q_m που προσδιορίζονται από την πλειοψηφία των εξεταζόμενων ισόθερμων που περιγράφουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Η σειρά που ακολουθούν τα q_m δεν συμπίπτει πάντα με αυτή των K_L , καθώς οι συντελεστές αυτοί εξαρτώνται από την αρχική κλίση της ισόθερμης, που προκύπτει από τις μικρότερες αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις που εξετάζονται. Μικρότερη αρχική κλίση ισόθερμης οδηγεί σε μικρότερη τιμή του συντελεστή K_L . Η σειρά που ακολουθούν τα K_L σε $pH = 6$ συνήθως συμπίπτει με τη σειρά που ακολουθεί η παράμετρος K_F της εξίσωσης Freundlich και είναι η εξής:

- βερμικουλίτης: $Cu > Ni > Zn > Pb$ (ΜΣ, ΠΣ)
- μπεντονίτης: $Pb > Cu > Zn > Ni$ (ΜΣ, ΠΣ)
- ζεόλιθος: $Cu > Zn > Pb > Ni$ (ΜΣ) και $Pb > Cu > Zn > Ni$ (ΠΣ)

Επισημαίνεται ότι η σύγκριση πραγματοποιείται βάσει των K_L που προκύπτουν από τη μη γραμμική μορφή της εξίσωσης Langmuir. Η σειρά των q_m και K_L παραμένει ίδια κατά την πρόσληψη των μετάλλων στο μπεντονίτη από πολυσυστατικά και μονοσυστατικά διαλύματα. Αντίθετα, διαφορές παρατηρούνται για τη δέσμευση των μετάλλων στο ζεόλιθο και το βερμικουλίτη, καθώς η προσρόφηση των μετάλλων στις χαμηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις δεν συμβαδίζει με αυτή που προκύπτει για τις υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις. Επιπλέον, η συμπεριφορά των ορυκτών επηρεάζεται σημαντικά σε ανταγωνιστικό περιβάλλον. Η σειρά που ακολουθούν τα K_L είναι παρόμοια επίσης με την αντίστοιχη των συντελεστών K_R της εξίσωσης R-P για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά.

Ο βαθμός παρεμπόδισης της δράσης των ορυκτών στα πολυσυστατικά διαλύματα προσδιορίζεται από το λόγο $q_{m, multi} / q_{m, single}$ (Πίνακας 6.6). Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται σημαντική μείωση της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών όταν αυτά βρίσκονται σε πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα (q_m ,

multi / $q_{m, single} < 0.65$). Η επίδραση της παρουσίας ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων στην απόδοση των ορυκτών αναλύεται λεπτομερώς στην Ενότητα 6.3. Η εξαγωγή των λόγων $q_{m, multi} / q_{m, single}$ γίνεται βάσει των q_m που προκύπτουν τις εξισώσεις Sips, Toth και Langmuir. Τα q_m που προβλέπονται από την εξίσωση D-R συνήθως παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση από αυτά των υπολοίπων εξισώσεων και δεν λαμβάνονται υπόψη. Στο Σχήμα 6.1 δίνονται ενδεικτικές καμπύλες q_e συναρτήσει του C_e που προκύπτουν από τη μη γραμμική μορφή των εξεταζόμενων ισόθερμων συγκριτικά με την καμπύλη που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας. Οι καμπύλες που προκύπτουν από την εφαρμογή των εξισώσεων Langmuir, Sips, Toth και R-P παρουσιάζουν μικρή απόκλιση από την καμπύλη που περιγράφει τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά στην ισορροπία.

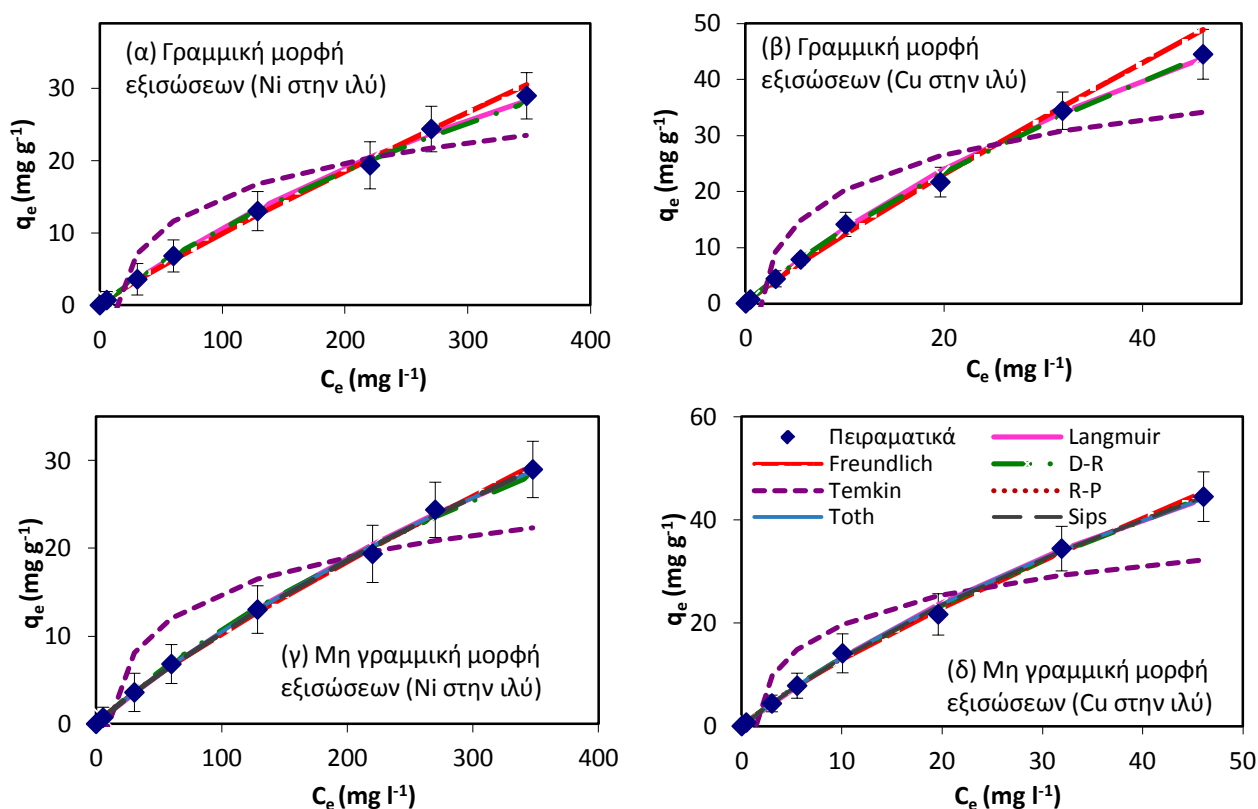


Σχήμα 6.1: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις μη-γραμμικές εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση του (α) Ni στο βερμικουλίτη, (β) Zn στο βερμικουλίτη, (γ) Cu στο βερμικουλίτη, (δ) Pb στο μπεντονίτη και (ε) Cr στο βερμικουλίτη σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα

6.2.2 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στην ιλύ

Στον Πίνακα 6.3 (α-γ) δίνονται οι τιμές των σταθερών των εξισώσεων δύο και τριών παραμέτρων για την προσρόφηση των μετάλλων στην ενεργό ιλύ. Κατά την προσρόφηση του Zn (μονοσυστατικά διαλύματα), η Langmuir εμφανίζει το υψηλότερο R^2 (Πίνακας 6.3β). Ωστόσο, το σφάλμα χ^2 που προκύπτει για τους συντελεστές που έχουν υπολογιστεί από τη γραμμική και τη μη γραμμικής μορφής της εξίσωσης Freundlich είναι μικρότερο από το αντίστοιχο σφάλμα της εξίσωσης Langmuir (Πίνακας 6.3 α,β). Στην περίπτωση του Ni και του Cr^{3+} η εξίσωση Freundlich παρουσιάζει σημαντικά μεγαλύτερο R^2 σε σύγκριση με τη Langmuir, ενώ το σφάλμα και των δύο εξισώσεων είναι πολύ χαμηλό (< 0.3). Η εξίσωση Freundlich εμφανίζει πολύ υψηλό R^2 με τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του Cu στην ενεργό ιλύ σε pH 5.5 και 6 παρότι το

σφάλμα της είναι υψηλότερο από το αντίστοιχο της Langmuir. Η προσρόφηση του Pb στις βιοκροκίδες της ιλύος περιγράφεται καλύτερα από την εξίσωση Freundlich σε σύγκριση με την Langmuir καθώς παρουσιάζει μεγαλύτερο R^2 σε συνδυασμό με μικρότερο χ^2 . Στις παραπάνω περιπτώσεις, όπου η προσρόφηση δεν περιγράφεται ικανοποιητικά από την ισόθερμη Langmuir, οι συντελεστές που προβλέπονται από τη γραμμική μορφή της εξίσωσης εμφανίζουν αποκλίσεις από τους αντίστοιχους της μη γραμμικής μορφής. Συνήθως, η γραμμική μορφή της εξίσωσης προβλέπει μικρότερη τιμή για το q_m και μεγαλύτερη τιμή για το K_L . Αυτό οφείλεται κυρίως στην αδυναμία της γραμμικής μορφής της εξίσωσης να περιγράψει τα δεδομένα στις αρχικά μικρότερες συγκεντρώσεις που εξετάζονται, όπως άλλωστε έχει αναλυθεί παραπάνω. Οι τιμές των παραμέτρων που προκύπτουν από τη γραμμική μορφή της εξίσωσης Freundlich οδηγούν σε καμπύλη που περιγράφει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας για σχετικά χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις ιόντων Zn, Cu, Cr και Pb, ενώ υπάρχει μεγαλύτερη απόκλιση για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αυτών (Σχήμα 6.2 β,δ). Σε αντίστοιχη παρατήρηση καταλήγουν οι Allen et al. (2004) και Ho et al. (2002). Αντίθετα, η καμπύλη που προκύπτει για τη μη γραμμική μορφή της εξίσωσης Freundlich περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων του μετάλλου (Σχήμα 6.2 α,γ). Στην περίπτωση του Ni τόσο η γραμμική όσο και η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης Freundlich περιγράφουν πολύ ικανοποιητικά το φαινόμενο.

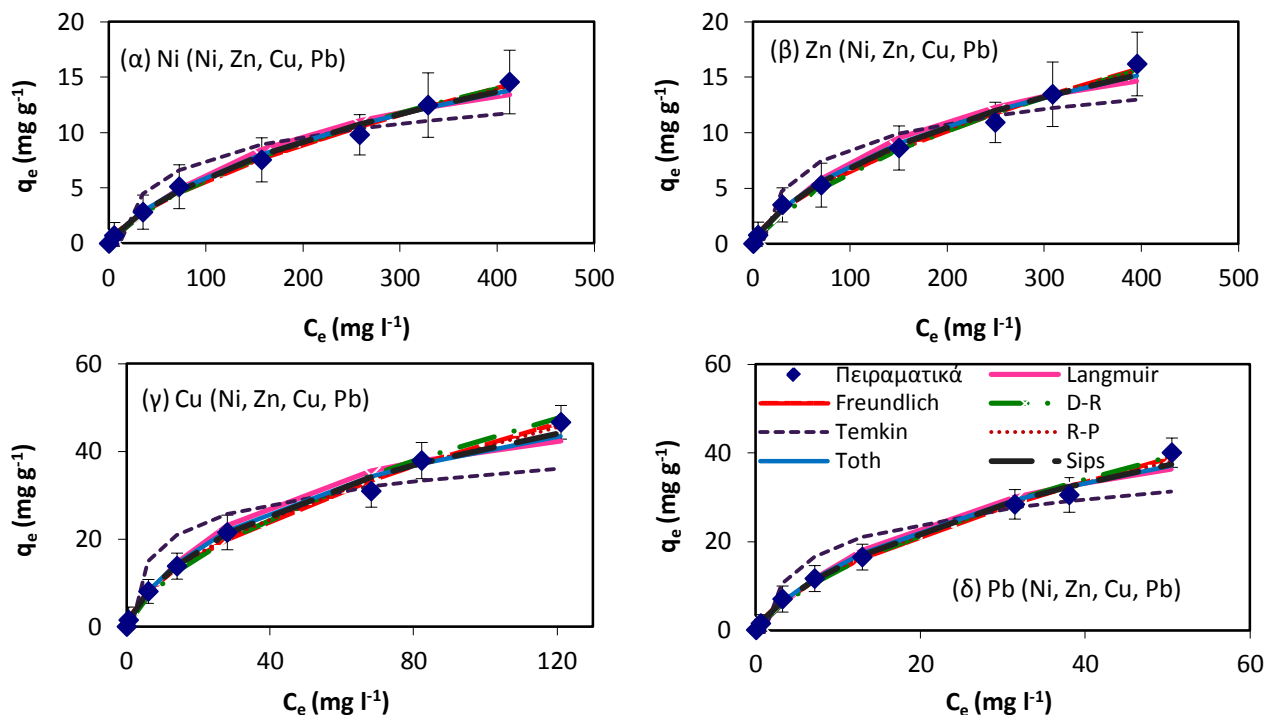


Σχήμα 6.2: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις (α, β) γραμμικές και τις (γ, δ) μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων ισορροπίας για την προσρόφηση του Ni και του Cu στην ιλύ σε μονοσυστατικό διάλυμα (pH=6)

Στα πολυσυστατικά όπως και στα μονοσυστατικά διαλύματα, τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ περιγράφονται καλύτερα από την εξίσωση Freundlich, καθώς εμφανίζει μικρότερο χ^2 και μεγαλύτερο R^2 σε σχέση με την εξίσωση Langmuir. Επιπλέον, παρατηρείται ικανοποιητική περιγραφή της ισορροπίας και από τις γραμμικές μορφές των εξισώσεων, καθότι οι συντελεστές και το σφάλμα τους παρουσιάζουν σχετικά μικρή απόκλιση με αυτούς που προκύπτουν από τη μη γραμμική μορφή των εξισώσεων (Πίνακας 6.3 α,β).

Σε όλες τις περιπτώσεις προσρόφησης των μετάλλων σε ενεργό ιλύ οι εξισώσεις τριών παραμέτρων εμφανίζουν μικρό σφάλμα ($\chi^2 < 1$) (Πίνακας 6.3γ). Εξαιρέση παρατηρείται για την προσρόφηση του Pb, όπου το χ^2 των εξισώσεων κυμαίνεται από 1.5–2, ωστόσο είναι μικρότερο από το σφάλμα που προκύπτει για τις

εξισώσεις δύο παραμέτρων. Επιπλέον, οι συντελεστές τους n_s , T και β_{R-P} αποκλίνουν από τη μονάδα, γεγονός που σημαίνει ότι οι εξισώσεις αυτές δεν προσεγγίζουν την εξίσωση Langmuir. Συμπερασματικά, φαίνεται ότι τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα πολυσυστατικά διαλύματα, η προσρόφηση των ιόντων Zn, Ni, Cu, Pb και Cr στην ιλύ στην ισορροπία περιγράφεται ικανοποιητικά από τις εξεταζόμενες εξισώσεις τριών παραμέτρων και την ισόθερμη Freundlich (ενδεικτικά Σχήματα 6.2, 6.3). Οι εξισώσεις αυτές λαμβάνουν υπόψη τους την ετερογενή φύση της ιλύος. Επιπλέον, το q_m που προβλέπεται από την ισόθερμη Langmuir είναι σημαντικά μικρότερο από αυτό που υπολογίζεται από τις υπόλοιπες εξισώσεις ισόθερμων (D-R, Sips, Toth). Η τιμή του R_L κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 δείχνοντας ότι η ισόθερμη είναι ευνοϊκή, ενώ η τιμή του E της D-R βρίσκεται στο εύρος 8–16 kJ mol⁻¹ που δείχνει ότι λαμβάνει χώρα ιοντοεναλλαγή.



Σχήμα 6. 3: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις μη-γραμμικές εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση του (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, (δ) Pb στην ιλύ σε πολυσυστατικά διαλύματα

Συγκρίνοντας τη μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα των διαφορετικών προσροφητικών υλικών (ιλύς και ορυκτών σε υδατικό περιβάλλον) αυτή ακολουθεί την εξής σειρά: q_m ιλύος > q_m μπετονίτη > q_m βερμικουλίτη > q_m ζεόλιθου για τον Zn, το Cu και το Cr, q_m ιλύος > q_m βερμικουλίτη > q_m μπετονίτη > q_m ζεόλιθου για το Ni, q_m ιλύος > q_m μπετονίτη > q_m ζεόλιθου > q_m βερμικουλίτη για το Pb.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που δίνονται στην Ενότητα 6.13 η σειρά που ακολουθείται για την απομάκρυνση των μετάλλων από την ιλύ (q_e σε mg g⁻¹) σε μονοσυστατικά διαλύματα είναι: Cu(pH 5.5) > Zn(pH 6) > Cr(pH 5.5) > Cu(pH 6) > Ni. Η σειρά αυτή προκύπτει από τα πειράματα εξέτασης της επίδρασης των SS της βιομάζας στην απομάκρυνση των μετάλλων και περιορίζεται στα αποτελέσματα που προκύπτουν για μια μόνο αρχική συγκέντρωση μετάλλων ($C_0=320$ mg l⁻¹). Ο Pb δεν συμπεριλαμβάνεται στην παραπάνω σειρά, διότι η διαθέσιμη συγκέντρωσή του για προσρόφηση στην ιλύ είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή των υπόλοιπων μετάλλων (λόγω της κατακρήμνισής του) με αποτέλεσμα η συγκέντρωση Pb που προσροφάται στις βιοκροκίδες να είναι μικρότερη από αυτή του Cu και του Zn, γεγονός που δεν επιβεβαιώνεται από τα q_m . Το αντίστοιχο παρατηρείται και για το Cu σε pH=6. Η μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα της ιλύος (q_m) που προκύπτει από τις εξισώσεις των ισόθερμων ακολουθεί διαφορετική σειρά {Pb >> Cu(pH 5.5, 6) > Ni ≈ Cr > Zn} (Πίνακας 6.3). Επίσης, παρατηρείται αντιστροφή της σειράς των q_m με αυτή των q_e (για $C_0=320$ mg l⁻¹) στην περίπτωση του Zn με το Ni. Αυτό συμβαίνει διότι ο Zn παρουσιάζει την ακόλουθη συμπεριφορά στην ισορροπία: σε σχετικά χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις (10–50 mg l⁻¹) οι απομακρύνσεις του μετάλλου από την υγρή φάση είναι πολύ υψηλές με αποτέλεσμα η

αρχική κλίση της ισόθερμης να είναι απότομη, γεγονός που αιτιολογεί και την υψηλή τιμή του συντελεστή K_L της εξίσωσης Langmuir. Αντίθετα, στις υψηλότερες συγκεντρώσεις (200 – 500 mg l⁻¹) ο Zn εμφανίζει μέτριες απομακρύνσεις. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το μοντέλο να προβλέπει σχετικά χαμηλό q_m . Η αρχική κλίση της ισόθερμης Langmuir είναι μικρότερη για το Ni. Επομένως, παρόλο που το q_m της υλός είναι μεγαλύτερο για το Ni συγκριτικά με τον Zn, το αντίθετο ισχύει για το συντελεστή K_L της εξίσωσης Langmuir. Η σειρά κατά την οποία μειώνονται οι τιμές των K_L και K_F των εξισώσεων Langmuir και Freundlich αντίστοιχα για την προσρόφηση των μετάλλων στις βιοκροκίδες της υλός είναι η εξής Pb>Zn>Cu>Cr>Ni. Αυτό δείχνει ότι η υλός αποτελεί πολύ αποδοτικό προσροφητή για το Pb, καθώς χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο q_m και ταυτόχρονα μεγαλύτερα K_L και K_F σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα. Επιπλέον, η σειρά των K_L και K_F συμπίπτει με αυτή που ακολουθούν οι συντελεστές α_R και k_R της εξίσωσης R-P. Το q_m της υλός για την προσρόφηση των μετάλλων από πολυσυστατικά διαλύματα μειώνεται κατά τη σειρά Pb>Cu>Zn>Ni, ενώ η σειρά εκλεκτικότητας που προκύπτει βάσει των K_L , K_F και K_R είναι Pb>Cu>Ni>Zn. Η απόδοση της ενεργού υλός μειώνεται σημαντικά όταν η προσρόφηση των μετάλλων λαμβάνει χώρα σε ανταγωνιστικό περιβάλλον ($q_{m, multi} / q_{m, single} < 0.7$) (Πίνακας 6.6α, Ενότητα 6.2).

6.2.3 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον υλός

Στον Πίνακα 6.4 (α-γ) δίνονται οι τιμές των σταθερών των ισόθερμων, ο συντελεστής προσδιορισμού και το σφάλμα για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον υλός. Η ισόθερμη Langmuir στη γραμμική και τη μη γραμμική μορφή της εμφανίζει χαμηλό σφάλμα και καλή προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας τόσο στα πολυσυστατικά όσο και στα μονοσυστατικά διαλύματα. Η τιμή του R_L κυμαίνεται μεταξύ 0 και 1 δείχνοντας ευνοϊκές συνθήκες προσρόφησης. Το σφάλμα που προκύπτει για τις ισόθερμες τριών παραμέτρων (Sips, Toth, R-P) είναι πολύ μικρό ($\chi^2 \leq 0.5$), δείχνοντας ότι οι εξισώσεις αυτές μπορούν να περιγράψουν πολύ καλά την ισορροπία του συστήματος.

Στα μονοσυστατικά διαλύματα, οι εξισώσεις τριών παραμέτρων μεταπίπτουν στην εξίσωση Langmuir για την προσρόφηση του Cr, του Cu και του Pb στα τρία ορυκτά καθώς και του Ni σε ζεόλιθο. Αντίθετα, κατά την προσρόφηση του Zn στα ορυκτά και του Ni στον μπεντονίτη και στο βερμικουλίτη οι τιμές των συντελεστών β_{R-P} , T και n_s των εξισώσεων R-P, Toth και Sips αντίστοιχα, αποκλίνουν σημαντικά από τη μονάδα και επομένως οι εξισώσεις δεν προσεγγίζουν την εξίσωση Langmuir. Ωστόσο, ακόμα και σε αυτές τις περιπτώσεις, η Langmuir παρουσιάζει μικρό σφάλμα, το οποίο βέβαια είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των εξισώσεων τριών παραμέτρων. Οι τιμές του q_m που προβλέπονται από την εξίσωση Langmuir για την προσρόφηση του Zn και του Ni στα ορυκτά είναι μικρότερες από αυτές που προσδιορίζονται από τις εξισώσεις Sips και Toth με τις δύο πρώτες να παρουσιάζουν μία απόκλιση μικρότερη του 25%. Τα q_m των τριών αυτών εξισώσεων έχουν μικρή διαφορά για την προσρόφηση του Cu, του Cr και του Pb στα τρία ορυκτά και του Ni στο ζεόλιθο. Στα πολυσυστατικά διαλύματα, οι εξισώσεις τριών παραμέτρων συγκλίνουν στην εξίσωση Langmuir σε όλες τις περιπτώσεις (β_{R-P} , T, $n_s > 0.9$) με εξαίρεση την προσρόφηση του Ni στο βερμικουλίτη.

Η εξίσωση D-R εμφανίζει υψηλό R^2 και μικρό χ^2 για την προσρόφηση του Zn στα τρία ορυκτά και την προσρόφηση του Ni στον μπεντονίτη και στο ζεόλιθο σε μονοσυστατικό διάλυμα. Σε αυτές τις περιπτώσεις η γραμμική και μη γραμμική μορφή της εξίσωσης παρουσιάζουν σημαντική σύγκλιση. Ωστόσο, σε άλλες περιπτώσεις η γραμμική μορφή της εξίσωσης D-R παρουσιάζει σημαντικές αποκλίσεις στον υπολογισμό των παραμέτρων σε σύγκριση με τις αντίστοιχες που υπολογίζονται από τη μη γραμμική μορφή. Η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης D-R συνήθως προβλέπει μικρότερα q_m και μεγαλύτερα E. Αυτό δείχνει ότι η υιοθέτηση της γραμμικής μορφής D-R μπορεί να εισάγει βαθμό υποκειμενικότητας στα αποτελέσματα. Το q_m που προσδιορίζεται από την εξίσωση D-R είναι μεγαλύτερο από αυτό που προβλέπεται από τις υπόλοιπες εξισώσεις ισόθερμων. Η μέση ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης που προσδιορίζεται από την εξίσωση D-R για τα υπό εξέταση συστήματα βρίσκεται στο εύρος των 8–16 kJ mol⁻¹, γεγονός που υποδηλώνει ότι η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως με ιοντοεναλλαγή.

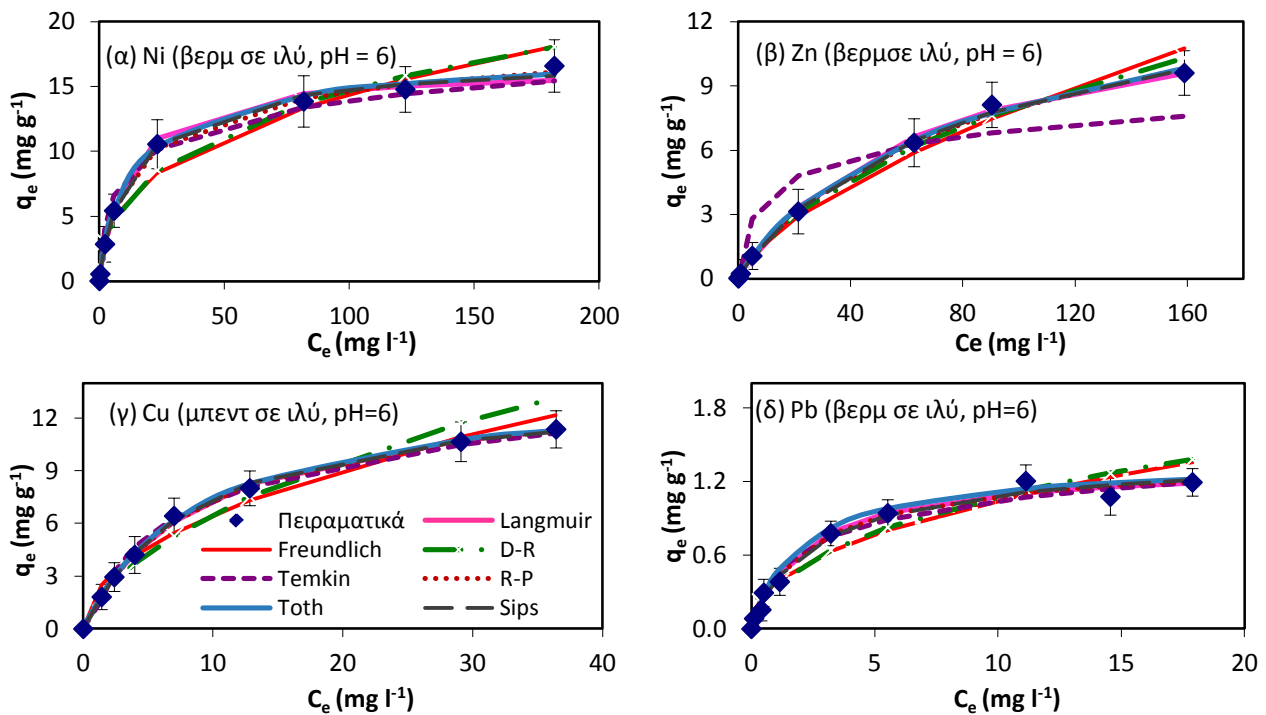
Η σύγκριση της απόδοσης των ορυκτών σε ανταγωνιστικό περιβάλλον υλός με αυτή που προκύπτει όταν τα ορυκτά βρίσκονται σε υδατικά μονοσυστατικά διαλύματα πραγματοποιείται μέσω υπολογισμού του

λόγου q_m , ορυκτών σε ιλύ/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα (Πίνακας 6.6β). Οι τιμές του q_m που υπολογίζονται από τις εξισώσεις των ισόθερμων για την προσρόφηση των μετάλλων στα τρία ορυκτά που περιέχονται στο ανάμικτο υγρό είναι σημαντικά μικρότερες από τις αντίστοιχες που υπολογίζονται για την προσρόφηση μετάλλων στα ίδια ορυκτά σε υδατικά διαλύματα. Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται στους λόγους q_m , ορυκτών σε ιλύ/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα για το ίδιο μέταλλο οφείλονται στις διαφορετικές τιμές q_m που προβλέπονται από τα μοντέλα. Η αξιολόγηση της απόδοσης των ορυκτών για τη δέσμευση των μετάλλων σε περιβάλλον ιλύος πραγματοποιείται στην Ενότητα 6.4.1.

Στα μονοσυστατικά διαλύματα, η σειρά που ακολουθεί η μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα των ορυκτών για συγκεκριμένο μέταλλο σε περιβάλλον ιλύος (Πίνακας 6.4) παραμένει ίδια με αυτή που προκύπτει για την παρουσία των ορυκτών στα υδατικά διαλύματα (Πίνακας 6.2). Ωστόσο, η σειρά εκλεκτικότητας συγκεκριμένου ορυκτού για τα διαφορετικά μέταλλα σε περιβάλλον ιλύος παρουσιάζει διαφορές από αυτή στα υδατικά διαλύματα. Αυτό οφείλεται τόσο στη διαφορετική διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά όσο και στη διαφορετική συμπεριφορά των ορυκτών και των μετάλλων σε περιβάλλον ιλύος. Για παράδειγμα, ο μπεντονίτης παρουσιάζει μεγαλύτερο q_m για το Cu σε σχέση με το Ni όταν βρίσκεται σε υδατικό διάλυμα, ενώ όταν το ορυκτό βρίσκεται σε περιβάλλον ιλύος η σειρά αντιστρέφεται. Επιπλέον, όταν τα τρία ορυκτά περιέχονται σε υδατικά διαλύματα εμφανίζουν μεγαλύτερο q_m για το Pb συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα. Αντίθετα, σε περιβάλλον ιλύος το q_m των τριών ορυκτών είναι μικρότερο για το Pb από ότι για το Ni, το Cu και τον Zn.

Σε πολυσυστατικό περιβάλλον ιλύος (Πίνακας 6.4) η σειρά του q_m των διαφορετικών ορυκτών για συγκεκριμένο μέταλλο, καθώς και του ίδιου ορυκτού για τα ανταγωνιστικά μέταλλα είναι παρόμοια με αυτή των πολυσυστατικών υδατικών διαλυμάτων (Πίνακας 6.2). Αντίθετα, διαφορές παρατηρούνται στη σειρά του q_m μεταξύ των πολυσυστατικών και μονοσυστατικών διαλυμάτων για την ιλύ (Πίνακας 6.3). Για παράδειγμα, το q_m του μπεντονίτη παρουσία ιλύος σε μονοσυστατικό διάλυμα ακολουθεί τη σειρά $Zn > Ni > Cu > Pb$, ενώ η αντίστοιχη σειρά που προκύπτει σε πολυσυστατικό διάλυμα είναι $Pb \geq Cu > Zn > Ni$. Οι διαφορές οφείλονται στη διαφορετική διαθεσιμότητα μετάλλων στα μονοσυστατικά και τα πολυσυστατικά διαλύματα, καθώς και στο διαφορετικό βαθμό παρεμπόδισης της δράσης των ορυκτών σε αυτά. Η αποτίμηση της απόδοσης των ορυκτών σε πολυσυστατικό περιβάλλον ενεργού ιλύος πραγματοποιείται βάσει δύο κριτηρίων: (1) τον προσδιορισμό του λόγου q_m , multi ορυκτών σε ιλύ/ q_m , multi ορυκτών σε υδ.δ/τα ώστε να αξιολογηθεί η επίδραση της ιλύος στην απόδοση των ορυκτών (Πίνακας 6.6β) και (2) τον προσδιορισμό του λόγου q_m , multi / q_m , single (Πίνακας 6.6α) ώστε να αξιολογηθεί η επίδραση της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων στην προσροφητική ικανότητα των ορυκτών. Η παρουσία ιλύος μειώνει την απόδοση των ορυκτών για την πρόσληψη των μετάλλων σε σύγκριση με αυτή που παρατηρείται στα πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα. Ταυτόχρονα, σε ορισμένες περιπτώσεις, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων μειώνει το q_m των ορυκτών συγκεκριμένου μετάλλου. Τα αποτελέσματα της αξιολόγησης παρουσιάζονται αναλυτικά στην Ενότητα 6.3 και 6.4

Ενδεικτικά, στο Σχήμα 6.4 γίνεται σύγκριση των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας με τις καμπύλες που προκύπτουν από την εφαρμογή των μη γραμμικών εξισώσεων των ισόθερμων ισορροπίας. Παρατηρείται ότι η εξίσωση Freundlich δεν μπορεί να περιγράψει το φαινόμενο στις υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων. Συμπερασματικά, φαίνεται ότι η εξίσωση Langmuir και οι εξισώσεις τριών παραμέτρων περιγράφουν ικανοποιητικά την ισορροπία των συστημάτων προσρόφησης μετάλλων σε ορυκτά σε περιβάλλον ενεργού ιλύος. Παρότι η φύση της υγρής φάσης παρουσιάζει μεγάλη ανομοιογένεια (ανάμικτο υγρό), εντούτοις η προσρόφηση ακολουθεί την ίδια ισόθερμη με αυτή που προσδιορίζεται για τα υδατικά διαλύματα. Επίσης, η προσρόφηση είναι ευνοϊκή σε όλα τα συστήματα που έχουν εξεταστεί.



Σχήμα 6. 4: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις μη-γραμμικές εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση του (α) Ni στο βερμικουλίτη, (β) Zn στο βερμικουλίτη, (γ) Cu στο μπεντονίτη, (δ) Pb στο βερμικουλίτη σε περιβάλλον ιλύος σε μονοσυστατικά συστήματα

6.2.4 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά σε διήθημα ιλύος

Στον Πίνακα 6.4 (δ–ε) παρουσιάζονται οι σταθερές των εξισώσεων των ισόθερμων για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά που προστίθεται στο διήθημα της ιλύος (διεργασία δύο σταδίων) και όχι απευθείας σε αυτή (διεργασία ενός σταδίου). Η εξέταση των ισόθερμων στη διεργασία δύο σταδίων γίνεται προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά των ορυκτών στην ισορροπία για την προσρόφηση των μετάλλων σε επεξεργασμένη εκροή. Η εξίσωση Langmuir εμφανίζει πολύ χαμηλό σφάλμα και υψηλό συντελεστή προσδιορισμού για όλα τα μέταλλα, όπως συμβαίνει και στο σύστημα του ενός σταδίου, με την προσρόφηση στα ορυκτά να είναι ευνοϊκή. Επιπλέον, οι εξισώσεις R-P, Sips και Toth παρουσιάζουν πολύ χαμηλό σφάλμα. Επομένως, η συμπεριφορά των ορυκτών φαίνεται να μην αλλάζει σημαντικά τουλάχιστον ως προς το είδος της προσρόφησης (ευνοϊκή). Εντούτοις, υπάρχουν διαφοροποιήσεις στους συντελεστές των εξισώσεων ισορροπίας μεταξύ των διεργασιών ενός και δύο σταδίων, παρά το γεγονός ότι η αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στα ορυκτά είναι ίδια.

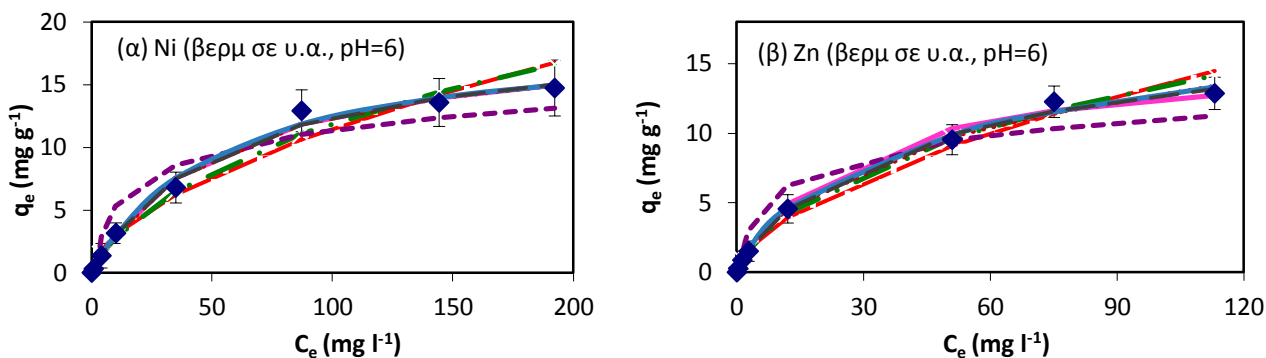
Σημαντική διαφοροποίηση παρατηρείται στις τιμές του q_m και για τα τρία ορυκτά, καθώς αυτές είναι αυξημένες στη διεργασία δύο σταδίων (Πίνακας 6.4 (δ–ε) σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές που προκύπτουν όταν η προσθήκη των ορυκτών γίνεται απευθείας στην ιλύ (Πίνακας 6.4 (α–γ)). Ωστόσο, τα q_m παραμένουν μικρότερα από τα αντίστοιχα που προκύπτουν για τα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα (Πίνακας 6.7). Η διεργασία δύο σταδίων αξιολογείται μέσω του υπολογισμού του λόγου q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υ.δ./τα (Πίνακας 6.7) και της σύγκρισής του με τον αντίστοιχο που προκύπτει από την απευθείας προσθήκη των ορυκτών στην ιλύ (Πίνακας 6.6β). Περαιτέρω ανάλυση της συμπεριφοράς των ορυκτών στις διεργασίες ενός και δύο σταδίων γίνεται στην Ενότητα 6.8.

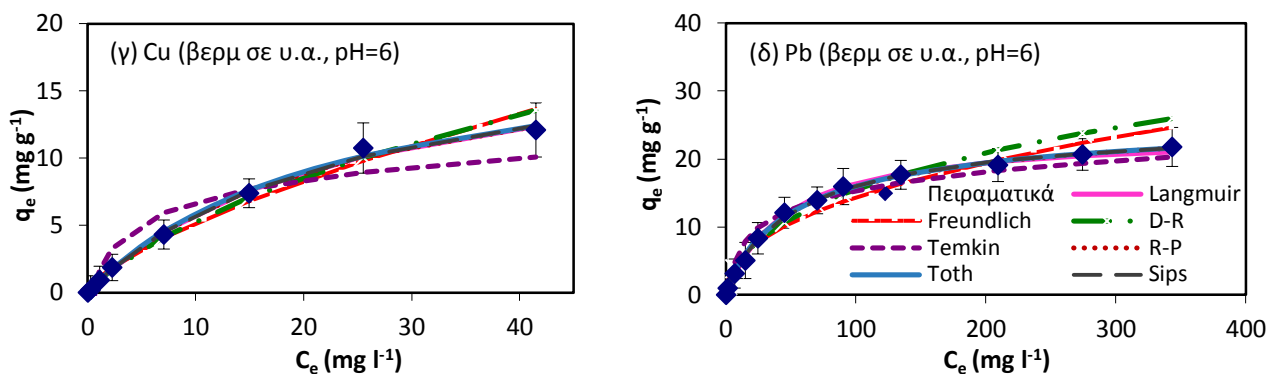
6.2.5 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά σε υγρά απόβλητα

Στον Πίνακα 6.5 (α–γ) δίνονται οι παράμετροι των εξισώσεων των ισόθερμων για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά που περιέχονται σε πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα για μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα. Η εξίσωση D-R περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση του Zn του Ni και του Cu, με μικρό σφάλμα και υψηλό R^2 . Ωστόσο, το q_m που υπολογίζεται από τη γραμμική μορφή της εξίσωσης D-R είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο της μη γραμμικής μορφής για την

προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά. Όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις οι τιμές του R_L ($0 - 1$) δείχνουν ευνοϊκή προσρόφηση, ενώ οι τιμές του E που προσδιορίζονται από την εξίσωση D-R υποδηλώνουν ότι η προσρόφηση λαμβάνει χώρα κυρίως με ιοντοεναλλαγή. Οι εξισώσεις τριών παραμέτρων παρουσιάζουν πολύ καλή συσχέτιση με τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις οι εξισώσεις τριών παραμέτρων προσεγγίζουν την εξίσωση Langmuir και τα q_m που προβλέπονται από τα μοντέλα παρουσιάζουν μικρές διαφορές μεταξύ τους. Αυτό δεν συμβαίνει για την προσρόφηση του Pb και του Zn στα ορυκτά σε μονοσυστατικό διάλυμα, καθώς και την προσρόφηση του Ni στο βερμικουλίτη και στο μπεντονίτη και του Pb στο ζεόλιθο σε πολυσυστατικό διάλυμα. Σε αυτές τις περιπτώσεις οι τιμές των συντελεστών β_{R-P} , n_s και T αποκλίνουν σε κάποιο βαθμό από τη μονάδα. Επιπλέον, τα q_m που προσδιορίζονται από την εξίσωση Langmuir είναι μικρότερα από τα αντίστοιχα των εξισώσεων Sips και Toth.

Το q_m των ορυκτών για το Cu είναι μικρότερο σε $pH = 6$ από ότι σε $pH = 5.5$. Αυτό σε κάποιο βαθμό οφείλεται στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου σε $pH = 6$ (αυξημένη κατακρήμνιση/συμπλοκοποίηση), καθώς και στη μεγαλύτερη μείωση της απόδοσης των ορυκτών σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων στο συγκεκριμένο pH . Η σειρά εκλεκτικότητας (q_m) των ορυκτών για την πρόσληψη των μετάλλων από μονοσυστατικά υγρά απόβλητα είναι η εξής: $Pb > Ni \approx Cu (pH 5.5) > Zn > Cu (pH 6)$ για το βερμικουλίτη, $Pb > Cu (pH 5.5) > Zn > Ni > Cu (pH 6)$ για το μπεντονίτη και $Pb > Cu (pH 5.5) > Ni > Zn > Cu (pH 6)$ για το ζεόλιθο. Παρότι ο Cu σε $pH=6$ βρίσκεται τελευταίος στη σειρά εκλεκτικότητας, εντούτοις η προσρόφηση του στο μπεντονίτη και το βερμικουλίτη χαρακτηρίζεται από τις υψηλότερες τιμές k_L . Η αντίστοιχη σειρά στα πολυσυστατικά διαλύματα είναι η ακόλουθη: $Ni > Zn > Cu > Pb$ για το βερμικουλίτη, $Cu \geq Pb > Zn > Ni$ για το μπεντονίτη και $Pb > Cu > Zn > Ni$ για το ζεόλιθο. Η σειρά εκλεκτικότητας (q_m) των ορυκτών για τα μέταλλα σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων παρουσιάζει διαφορές συγκριτικά με αυτή που προκύπτει για την δέσμευση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Η αλλαγή στη σειρά των q_m στα δύο είδη υγρής φάσης (υγρά απόβλητα, υδατικά διαλύματα) οφείλεται στη διαφορετική συμπεριφορά των μετάλλων και των ορυκτών σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων. Η διαμόρφωση της σειράς εκλεκτικότητας των ορυκτών στα υγρά απόβλητα εξαρτάται από το βαθμό μείωσης της απόδοσής τους λόγω της παρουσίας διαφόρων υποκαταστατών και ανταγωνιστικών ουσιών σε αυτά. Η αξιολόγηση της απόδοσης των ορυκτών σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων πραγματοποιείται με τον προσδιορισμό του λόγου $q_{m, \text{ορυκτών σε υ.α.}}/q_{m, \text{ορυκτών σε υδ.δ/τα}}$ που αποκαλύπτει το βαθμό μείωσης της προσρόφησης στα υγρά απόβλητα σε σύγκριση με τα υδατικά διαλύματα (Πίνακας 6.6β). Στα πολυσυστατικά διαλύματα υγρών αποβλήτων επιπρόσθετα του παραπάνω λόγου προσδιορίζεται και ο λόγος $q_{m, \text{multi}}/q_{m, \text{single}}$ που αποκαλύπτει την επίδραση της παρουσίας ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων στην προσρόφηση συγκεκριμένου μετάλλου από υγρά απόβλητα. (Πίνακας 6.6α). Η αποτίμηση της απόδοσης των ορυκτών για τη δέσμευση των μετάλλων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων, καθώς και η αξιολόγηση της συμπεριφοράς αυτών σε πολυσυστατικό διάλυμα υγρών αποβλήτων πραγματοποιείται αναλυτικά στις Ενότητες 6.3 & 6.4. Ενδεικτικά, στο Σχήμα 6.5 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας συγκριτικά με τις καμπύλες που προκύπτουν από τις εξισώσεις ισορροπίας. Είναι εμφανής η καλύτερη προσαρμογή των δεδομένων στην εξίσωση Langmuir, καθώς και στις εξισώσεις τριών παραμέτρων.





Σχήμα 6. 5: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις μη-γραμμικές εξισώσεις ισορροπίας για την προσρόφηση του (α) Ni στο βερμικουλίτη, (β) Zn στο βερμικουλίτη, (γ) Cu στο βερμικουλίτη, (δ) Pb στο βερμικουλίτη σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε μονοσυστατικά διαλύματα

6.2.6 Ισόθερμες προσρόφησης μετάλλων στα ορυκτά στο διήθημα υγρών αποβλήτων

Στον Πίνακα 6.5 (δ-ε) δίνονται οι παράμετροι που προσδιορίζονται από τις εξισώσεις των ισόθερμων για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά που προστίθεται στο διήθημα των υγρών αποβλήτων (σύστημα δύο σταδίων) και όχι απευθείας σε αυτά (σύστημα ενός σταδίου). Η εξέταση των ισόθερμων στο σύστημα δύο σταδίων γίνεται προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά των ορυκτών στην ισορροπία για την προσρόφηση των μετάλλων από εκροή που προκύπτει από την προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων με χρήση μεμβρανών. Όπως και στο σύστημα ενός σταδίου, η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά είναι ευνοϊκή και περιγράφεται ικανοποιητικά από την ισόθερμη Langmuir, καθώς και από τις ισόθερμες τριών παραμέτρων. Στην περίπτωση της προσρόφησης του Ni και του Cu στα τρία ορυκτά και του Pb στο ζεόλιθο (μονοσυστατικά συστήματα) οι εξισώσεις τριών παραμέτρων συγκλίνουν στην Langmuir με αποτέλεσμα να υπολογίζονται παρόμοιες τιμές q_m . Αντίθετα, στην προσρόφηση του Zn στα τρία ορυκτά και του Pb στο μπεντονίτη και το βερμικουλίτη υπάρχει απόκλιση μεταξύ της εξίσωσης Langmuir και των εξισώσεων τριών παραμέτρων που οδηγεί σε διαφορές στα υπολογιζόμενα q_m . Στα πολυσυστατικά συστήματα η εξίσωση Langmuir και οι εξισώσεις τριών παραμέτρων περιγράφουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα, ενώ σε κάθε περίπτωση διαπιστώνεται η μεταξύ τους σύγκλιση.

Το q_m αυξάνεται σημαντικά όταν το ορυκτό προστίθεται στο διήθημα των υγρών αποβλήτων και όχι απευθείας σε αυτά. Η μειωμένη συγκέντρωση οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών και ανταγωνιστικών ουσιών στο διήθημα των υγρών αποβλήτων δρα ευνοϊκά για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά. Η αποδοτικότητα της διεργασίας δύο σταδίων κρίνεται βάσει του λόγου q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα (Πίνακας 6.7). Οι διακυμάνσεις στους λόγους που παρατηρούνται σε ορισμένες περιπτώσεις για την προσρόφηση του μετάλλου στο ορυκτό, οφείλονται σε αποκλίσεις στα q_m , ανάλογα με την εξίσωση που χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό τους. Εκτενέστερη ανάλυση της συμπεριφοράς των ορυκτών κατά τη διεργασία ενός και δύο σταδίων πραγματοποιείται στην Ενότητα 6.8.

6.2.7 Αποτίμηση δεδομένων ισορροπίας

Συμπερασματικά, από τις εξισώσεις δύο παραμέτρων η ισόθερμη Langmuir περιγράφει ικανοποιητικά σε κάθε περίπτωση την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα σε όλα τα είδη υγρής φάσης, προβλέποντας μονοστρωματική προσρόφηση, ομοιογένεια και ενεργειακή ισοδυναμία των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Οι εξισώσεις τριών παραμέτρων (R-P, Toth, Sips) εμφανίζουν πολύ μικρή απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας, συγκλίνοντας στις περισσότερες περιπτώσεις στην εξίσωση Langmuir και προβλέποντας συγκρίσιμα q_m . Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση Langmuir. Επιπλέον, σε ορισμένες περιπτώσεις τα δεδομένα ισορροπίας περιγράφονται ικανοποιητικά τόσο από την εξίσωση Langmuir, όσο και από τις εξισώσεις τριών παραμέτρων, χωρίς ωστόσο να παρατηρείται απόλυτη σύγκλιση μεταξύ τους. Αυτό υποδηλώνει την ύπαρξη κάποιου βαθμού ετερογένειας της επιφάνειας του προσροφητή, η οποία λαμβάνεται υπόψη στις εξισώσεις τριών παραμέτρων. Η καλή προσαρμογή της

εξίσωσης Langmuir και των εξισώσεων τριών παραμέτρων (R-P, R-P, Toth, Sips) στα δεδομένα προσρόφησης Pb σε φυσικό και τροποποιημένο κλινοπτιλόλιθο αποδίδεται από τους Günay et al. (2007) στην πολύπλοκη φύση της διεργασίας στην οποία εμπλέκεται μονοστρωματική προσρόφηση και παρουσία ετερογενών επιφανειακών συνθηκών. Το σφάλμα τους είναι μικρότερο από αυτό των εξισώσεων Temkin, D-R και Freundlich και μικρότερο ή συγκρίσιμο με αυτό της Langmuir.

Η προσρόφηση των ιόντων Zn, Ni, Cu, Pb και Cr στην ιλύ περιγράφεται ικανοποιητικά την ισόθερμη Freundlich και από τις εξισώσεις τριών παραμέτρων (R-P, R-P, Toth, Sips), οι οποίες λαμβάνουν υπόψη τους την ετερογενή φύση της ιλύος. Το q_m που προβλέπεται από την ισόθερμη Langmuir είναι σημαντικά μικρότερο από αυτό που υπολογίζεται από τις εξισώσεις τριών παραμέτρων (Sips, Toth), χωρίς να παρατηρείται η μεταξύ τους σύγκλιση. Επιπλέον, οι μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων δυο παραμέτρων περιγράφουν καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα από ότι οι γραμμικές μορφές τους. Στο μηχανισμό της προσρόφησης όλων των εξεταζόμενων συστημάτων εμπλέκεται σε κάθε περίπτωση η διεργασία της ιοντοεναλλαγής, με την προσρόφηση να είναι ευνοϊκή.

Στον Πίνακα 6.8 παρουσιάζονται συγκριτικά τα q_m διαφορετικών προσροφητών (ορυκτών και ιλύος) που εξετάζονται στη βιβλιογραφία και η εξίσωση ισόθερμης βάσει της οποίας υπολογίζονται. Στην πλειοψηφία των περιπτώσεων η προσρόφηση φαίνεται να περιγράφεται καλύτερα από την εξίσωση Langmuir ή Freundlich (Liu et al., 2010; Otero et al., 2009; Pagnanelli et al., 2009; Sprynskyy et al., 2006). Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι στην πλειοψηφία των ερευνητικών εφαρμογών μελετώνται μόνο οι εξισώσεις δύο παραμέτρων. Η πολυπλοκότητα της επίλυσης των εξισώσεων τριών παραμέτρων περιορίζει την εφαρμογή τους. Επιπλέον, δεν έχει πραγματοποιηθεί έως τώρα συγκριτική αξιολόγηση της εφαρμογής των γραμμικών και μη γραμμικών μορφών των εξισώσεων δύο παραμέτρων στα συστήματα που εφαρμόζουν ορυκτά ή ιλύ για την προσρόφηση μεταλλικών κατιόντων. Όπως φαίνεται από τα δεδομένα του Πίνακα 6.8 τα q_m που προβλέπονται από τις διαφορετικές μελέτες για παρόμοιο είδος προσροφητή και το ίδιο μέταλλο εμφανίζει μεγάλες διαφορές, καθώς εξαρτάται από διάφορους παράγοντες. Οι παράγοντες αυτοί περιλαμβάνουν το pH, τη συγκέντρωση του προσροφητή και το μέγεθος των σωματιδίων του, τη θερμοκρασία, το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων των μετάλλων που εξετάζονται, την εφαρμογή βιώσιμης ή ανενεργής ιλύος, την προέλευση της ιλύος και των ορυκτών και συνεπώς τη σύσταση αυτών, την εφαρμογή ενεργοποιημένων ή φυσικών προσροφητών, την παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων, τα χαρακτηριστικά της υγρής φάσης, το είδος της ισόθερμης που ακολουθεί η προσρόφησης βάσει της οποίας προσδιορίζεται και το q_m . Η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στο διάλυμα συμβάλλει σε μείωση του q_m που προκύπτει για τη δέσμευση του κάθε μετάλλου ξεχωριστά σε μονοστοιχειακό περιβάλλον (Mishra & Patel, 2009; Otero et al., 2009; Pagnanelli et al., 2009; Oter & Akcay, 2007; Van Hullebusch et al., 2005), γεγονός που συμφωνεί με τα ευρήματα της παρούσας μελέτης. Τα q_m που δίνονται στον Πίνακα 6.8 (βιβλιογραφικά δεδομένα) συγκρίνονται με αυτά που προκύπτουν στην παρούσα έρευνα για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά και στην ιλύ, όταν η διεργασία λαμβάνει χώρα σε υδατικό περιβάλλον (Πίνακας 6.2, 6.3). Το q_m της ιλύος που προκύπτει στην παρούσα μελέτη για την προσρόφηση του Ni από μονοσυστατικά διαλύματα είναι μεγαλύτερο από αυτά των άλλων ερευνητικών εργασιών, με εξαίρεση το q_m που δίνεται από τους Aksu et al. (2002). Αντίστοιχα, το q_m της ιλύος για το Cu είναι μεγαλύτερο από αυτό που αναφέρεται από τους Hammami et al. (2007) και Utgikar et al. (2000) και μικρότερο από αυτό των Gulnaz et al. (2005). Στην περίπτωση του Pb και του Cr³⁺ η ιλύς παρουσιάζει μεγαλύτερο q_m από αυτά που προκύπτουν σε άλλες εργασίες. Η ιλύς εμφανίζει μεγαλύτερο q_m για τον Zn από αυτό που αναφέρεται από τους Hammami et al. (2007) και Utgikar et al. (2000). Επιπλέον από τα δεδομένα του Πίνακα 6.8 παρατηρείται ότι σε αρκετές περιπτώσεις τα δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης των μετάλλων σε διαφορετικά είδη ιλύος περιγράφονται ικανοποιητικά τόσο από την εξίσωση Langmuir, όσο και από την εξίσωση Freundlich (Iddou & Ouali, 2008; Al-Qodah et al., 2006; Wang et al., 2006). Αυτό σημαίνει ότι η ετερογενής φύση του υλικού δεν μπορεί να αγνοηθεί, υποδηλώνοντας ταυτόχρονα την πολυπλοκότητα της διεργασίας. Επιπρόσθετα, από τα βιβλιογραφικά δεδομένα του Πίνακα 6.8 παρατηρείται ότι τα διάφορα είδη ιλύος χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη προσροφητική χωρητικότητα για το Ni, το Zn, το Cu και το Pb συγκριτικά με αυτή των ορυκτών, γεγονός που συμφωνεί με τα ευρήματα της παρούσας μελέτης.

Πίνακας 6.2(α): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων σε ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β υδατικά διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Langmuir					Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)					Temkin		
			q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R _L	χ ²	K _F (mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹)	n	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	χ ²	A (l mg ⁻¹)	b (J mol ⁻¹)	χ ²
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	14.41	0.25	0.0279	0.07-0.80	0.30	1.43	2.50	1.32	35.46	0.60	5.41×10 ⁻³	9.61	0.81	0.49	961.74	3.57
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	10.08	0.15	0.0163	0.11-0.87	0.24	0.76	2.34	1.52	30.23	0.46	6.79×10 ⁻³	8.58	1.39	0.28	1339.2	0.41
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	9.76	0.15	0.0581	0.05-0.68	0.79	2.04	3.48	2.99	27.59	0.43	4.83×10 ⁻³	10.18	3.24	0.73	1308.4	1.13
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	1.62	0.01	0.0058	0.40-0.95	0.006	0.03	1.50	0.02	7.69	0.04	7.34×10 ⁻³	8.25	0.01	0.10	8981.8	0.32
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	10.10	0.17	0.0251	0.09-0.81	0.35	1.08	2.66	1.37	27.55	0.47	6.10×10 ⁻³	9.05	1.53	0.38	1305.4	0.21
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	11.99	0.18	0.0294	0.07-0.79	0.30	1.36	2.67	1.61	36.41	0.56	6.00×10 ⁻³	9.13	2.01	0.43	1097.6	0.10
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	15.73	0.25	0.0307	0.08-0.80	0.30	1.25	2.17	1.13	47.92	0.75	5.87×10 ⁻³	9.23	0.67	0.49	892.30	3.30
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	26.69	0.13	0.0376	0.04-0.77	0.57	3.07	2.62	3.86	83.05	0.40	4.20×10 ⁻³	10.91	2.29	0.94	603.64	5.51
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	5.05	0.09	0.0142	0.13-0.89	0.041	0.37	2.36	0.56	13.13	0.22	6.50×10 ⁻³	8.77	0.42	0.27	2527.8	0.42
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	5.57	0.09	0.0155	0.12-0.57	0.034	0.41	2.34	0.41	15.91	0.24	6.74×10 ⁻³	8.61	0.43	0.26	2396.8	0.03
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	11.50	0.18	0.0169	0.14-0.88	0.035	0.70	2.07	0.83	38.16	0.60	6.75×10 ⁻³	8.60	0.65	0.25	1130.8	2.35
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	22.61	0.11	0.0342	0.04-0.78	0.44	2.88	2.76	4.77	66.45	0.32	4.00×10 ⁻³	11.18	3.06	0.62	619.09	3.57
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	25.19	0.43	0.0325	0.06-0.76	0.42	2.25	2.27	2.41	66.62	1.14	5.35×10 ⁻³	9.67	1.37	66.62	598.80	4.95
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	19.38	0.33	0.0062	0.25-0.95	0.15	0.37	1.59	0.46	46.01	0.78	7.61×10 ⁻³	8.19	0.20	46.01	867.53	3.50
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	15.39	0.26	0.0027	0.43-0.98	0.01	0.10	1.36	0.15	25.10	0.43	7.88×10 ⁻³	8.06	0.33	25.10	1407.8	2.44
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	33.36	0.51	0.0181	0.1-0.86	0.67	1.68	1.87	3.36	123.49	1.89	6.82×10 ⁻³	8.56	2.54	0.56	496.65	7.32
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	41.32	0.63	0.0204	0.09-0.84	0.70	2.02	1.76	4.00	161.87	2.48	6.79×10 ⁻³	8.58	2.42	0.73	420.40	9.93
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	18.56	0.28	0.0208	0.09-0.84	0.31	1.31	2.18	1.36	52.53	0.80	6.06×10 ⁻³	9.08	0.87	0.45	786.36	4.15
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	21.42	0.34	0.0431	0.05-0.78	0.42	1.87	1.99	2.82	106.18	1.67	6.74×10 ⁻³	8.61	3.84	1.41	598.80	4.81
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	42.81	0.67	0.0482	0.11-0.88	0.08	2.51	1.43	1.00	157.06	2.47	5.29×10 ⁻³	9.72	1.41	2.33	538.82	10.20
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	22.73	0.36	0.0481	0.07-0.81	0.63	2.09	1.99	3.16	127.64	2.01	5.24×10 ⁻³	9.76	44.76	1.74	794.36	5.72
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	24.67	0.39	0.0405	0.05-0.78	0.51	2.26	2.19	2.00	87.26	1.37	5.93×10 ⁻³	9.18	1.87	1.45	598.80	2.60
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	41.73	0.66	0.0189	0.11-0.88	0.22	1.56	1.60	1.18	172.93	2.72	7.17×10 ⁻³	8.35	0.58	0.84	462.68	8.89
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	26.77	0.42	0.0330	0.07-0.81	0.17	2.12	2.09	2.42	93.66	1.47	6.07×10 ⁻³	9.08	1.77	0.80	567.90	4.08
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	46.71	0.23	0.0040	0.02-0.12	0.18	0.69	1.62	3.21	152.65	0.74	7.12×10 ⁻³	8.38	1.13	0.29	473.78	14.94
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	205.85	0.99	0.1101	0.004-0.03	0.39	38.17	2.74	33.59	651.12	3.14	3.29×10 ⁻³	12.33	21.42	1.79	67.73	7.43
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	103.63	0.50	0.0043	0.01-0.05	0.68	1.77	1.72	11.42	315.65	1.52	7.05×10 ⁻³	8.42	4.74	0.39	242.42	43.76
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	25.84	0.50	0.0181	0.11-0.89	0.23	1.20	1.82	1.56	79.71	1.53	6.86×10 ⁻³	8.54	0.80	1.01	737.19	4.62
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	35.34	0.68	0.0191	0.11-0.89	0.20	1.45	1.68	1.59	121.84	2.34	7.02×10 ⁻³	8.44	0.72	1.35	592.48	7.51
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	22.93	0.44	0.0176	0.12-0.90	0.70	1.15	1.89	2.70	66.76	1.28	6.70×10 ⁻³	8.64	1.68	0.88	801.44	4.36

Πίνακας 6.2(β): Συντελεστές γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β υδατικά διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Langmuir				Freundlich				Dubinin-Radushkevich (D-R)					Temkin			
			q _m (mg g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R ²	χ ²	K _F	n	R ²	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	χ ²	A (l mg ⁻¹)	b (J mol ⁻¹)	R ²	χ ²
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	14.49	0.0279	0.9942	0.306	0.83	1.95	0.9520	2.27	36.63	5.51E×10 ⁻³	9.52	0.985	0.88	0.62	1007.11	0.9588	4.78
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	10.03	0.0149	0.9879	0.298	0.27	1.59	0.9041	3.02	34.18	7.29×10 ⁻³	8.28	0.95	1.75	0.25	1291.91	0.9691	0.75
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	9.57	0.0503	0.9891	0.961	0.77	2.02	0.8103	5.84	31.41	5.43×10 ⁻³	9.60	0.876	4.19	1.00	1445.06	0.8875	1.31
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	1.63	0.0058	0.9815	0.006	0.02	1.33	0.9041	0.03	7.69	7.35×10 ⁻³	8.25	0.996	0.01	0.12	9469.35	0.9303	0.39
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	10.66	0.0186	0.9854	0.545	0.45	1.82	0.8835	2.93	29.90	6.40×10 ⁻³	8.84	0.933	1.81	0.37	1297.01	0.9806	0.22
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	12.59	0.0218	0.9914	0.548	0.56	1.80	0.8735	3.74	38.38	6.26×10 ⁻³	8.94	0.924	2.36	0.43	1095.52	0.9931	0.10
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	15.46	0.0274	0.9967	0.070	0.69	1.67	0.9543	2.24	52.36	6.17×10 ⁻³	9.00	0.985	0.87	0.54	901.99	0.9577	3.42
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	27.78	0.0323	0.9986	0.596	1.57	1.85	0.9143	10.04	111.65	4.90×10 ⁻³	10.10	0.964	1.81	0.79	560.38	0.9638	5.73
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	4.97	0.0143	0.9957	0.046	0.16	1.71	0.9198	1.02	14.30	6.70×10 ⁻³	8.64	0.962	0.56	0.21	2555.64	0.9816	0.42
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	5.72	0.0138	0.9978	0.046	0.19	1.75	0.9256	0.85	15.98	7.04×10 ⁻³	8.43	0.965	0.63	0.23	2310.23	0.9961	0.10
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	11.43	0.0169	0.9983	0.037	0.34	1.57	0.9498	1.64	39.24	6.95×10 ⁻³	8.48	0.981	0.70	0.31	1183.38	0.9694	3.24
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	23.64	0.0306	0.9979	0.541	1.29	1.84	0.8667	11.81	103.99	5.15×10 ⁻³	9.85	0.926	7.01	0.64	616.95	0.9785	3.60
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	25.91	0.0293	0.9864	0.468	1.19	1.71	0.9421	5.09	81.54	6.05×10 ⁻³	9.09	0.9781	2.26	0.70	573.01	0.9556	5.05
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	19.92	0.0058	0.9785	0.155	0.20	1.33	0.9757	1.05	46.83	7.61×10 ⁻³	8.10	0.9946	0.21	0.15	804.28	0.9232	3.64
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	16.03	0.0026	0.9905	0.009	0.06	1.19	0.989	0.35	25.69	7.98×10 ⁻³	7.91	0.9996	0.30	0.09	1262.68	0.8994	2.57
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	32.05	0.0193	0.9880	0.71	0.86	1.45	0.9619	5.71	124.74	7.02×10 ⁻³	8.44	0.9869	2.49	0.46	457.29	0.9179	7.61
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	41.32	0.0204	0.9855	0.70	1.04	1.36	0.9686	6.98	183.63	7.19×10 ⁻³	8.34	0.9894	2.88	0.54	373.32	0.9061	10.43
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	18.66	0.0209	0.9938	0.31	0.76	1.74	0.9618	2.41	53.03	6.06×10 ⁻³	9.08	0.9884	0.88	0.28	778.70	0.9503	6.02
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	21.28	0.0404	0.9903	0.508	0.89	1.39	0.938	6.57	121.17	6.74×10 ⁻³	8.61	0.9744	3.24	1.01	710.68	0.9213	5.11
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	43.10	0.0473	0.9907	0.088	1.85	1.19	0.9861	2.38	320.03	6.86×10 ⁻³	8.54	0.9974	0.58	2.01	486.87	0.8438	10.47
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	22.57	0.0446	0.989	0.720	1.03	1.39	0.9419	7.02	127.67	6.57×10 ⁻³	8.72	0.9752	3.44	1.18	685.81	0.9061	6.06
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	25.77	0.0343	0.9947	0.625	1.18	1.62	0.9332	5.11	95.34	6.13×10 ⁻³	9.03	0.9698	2.38	0.85	578.51	0.9656	4.32
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	41.84	0.0189	0.9896	0.223	0.95	1.32	0.9768	2.94	182.09	7.27×10 ⁻³	8.29	0.9948	0.71	0.62	408.94	0.9050	9.29
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	27.93	0.0278	0.9935	0.313	1.00	1.51	0.9299	6.38	115.23	6.67×10 ⁻³	8.66	0.9681	3.09	0.68	528.88	0.9713	4.31
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	46.08	0.0040	0.9925	0.189	0.22	1.21	0.9841	8.32	176.79	7.62×10 ⁻³	8.10	0.9979	1.50	0.36	477.63	0.8749	15.51
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	208.3	0.1060	0.9989	0.466	28.20	2.20	0.9171	49.26	879.14	3.89×10 ⁻³	11.34	0.9524	30.40	1.59	65.22	0.9861	10.06
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	102.0	0.0036	0.9925	1.006	0.40	1.17	0.9807	37.94	384.04	7.75×10 ⁻³	8.03	0.9961	6.55	0.41	236.30	0.8288	44.39
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	25.38	0.0189	0.9937	0.236	0.68	1.47	0.971	2.98	85.10	7.06×10 ⁻³	8.42	0.933	0.95	0.50	599.01	0.9255	6.00
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	33.56	0.0207	0.9925	0.259	0.87	1.38	0.9778	3.22	130.58	7.22×10 ⁻³	8.32	0.957	0.87	0.60	465.83	0.9089	8.74
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	21.74	0.0194	0.9847	0.757	0.95	1.49	0.9624	20.77	73.92	7.10×10 ⁻³	8.39	0.9874	1.92	0.46	665.19	0.9087	5.76

Πίνακας 6.2(γ): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων τριών παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β υδατικά διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	R-P				Toth					Sips				
			K_R (l g ⁻¹)	a_R (l mg ⁻¹)	β_{R-P}	χ^2	q_m (mg g ⁻¹)	q_m (mmol g ⁻¹)	A_T (mg l ⁻¹) ^T	T	χ^2	q_m (mg g ⁻¹)	q_m (mmol g ⁻¹)	a_s (l mg ⁻¹)	n_s	χ^2
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.49	0.06	0.90	0.25	16.9	0.29	11.2	0.71	0.23	15.8	0.27	0.02	0.86	0.21
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.16	0.02	1.00	0.24	10.1	0.15	61.3	1.00	0.24	8.9	0.14	0.02	1.13	0.20
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.57	0.06	1.00	0.78	9.8	0.15	17.2	1.00	0.80	9.0	0.14	0.07	1.12	0.68
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.01	0.03	0.78	0.004	1.7	0.01	162.3	0.99	0.006	1.9	0.01	0.00	0.93	0.005
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.26	0.026	0.996	0.35	10.1	0.17	39.8	1.00	0.35	9.4	0.16	0.03	1.11	0.32
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.35	0.029	1.000	0.30	12.0	0.18	34.0	1.00	0.30	11.1	0.17	0.04	1.07	0.33
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.41	0.026	0.996	0.06	16.1	0.25	31.7	0.95	0.06	16.2	0.25	0.02	0.96	0.07
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	1.17	0.079	0.895	0.24	30.8	0.15	9.9	0.72	0.27	28.9	0.14	0.03	0.87	0.33
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.072	0.014	1.000	0.04	5.0	0.09	70.5	1.00	0.04	4.6	0.08	0.02	1.08	0.03
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.090	0.019	0.971	0.03	5.6	0.09	62.9	0.99	0.03	5.4	0.08	0.02	1.04	0.03
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.195	0.017	1.000	0.06	11.5	0.18	59.0	1.00	0.04	10.9	0.17	0.02	1.07	0.02
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.851	0.044	0.969	0.39	23.6	0.11	22.2	0.93	0.40	23.1	0.11	0.03	1.00	0.41
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.890	0.049	0.9391	0.39	26.30	0.45	21.69	0.91	0.41	25.52	0.43	0.03	0.98	0.42
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.137	0.019	0.8371	0.13	23.01	0.39	69.60	0.82	0.13	20.61	0.35	0.01	0.96	0.14
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.042	0.003	0.9902	0.01	15.39	0.26	363.97	1.00	0.01	14.52	0.25	0.003	1.03	0.01
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.604	0.018	1.00	0.67	33.36	0.51	55.25	1.00	0.67	31.85	0.49	0.02	1.05	0.65
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.839	0.019	1.00	0.64	43.08	0.66	51.37	1.00	0.64	38.71	0.59	0.03	1.12	0.49
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.447	0.042	0.90	0.27	21.74	0.33	16.97	0.75	0.25	20.35	0.31	0.02	0.89	0.23
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.926	0.043	1.00	0.42	21.42	0.34	23.13	1.00	0.42	18.88	0.30	0.06	1.22	0.19
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	2.074	0.048	1.00	0.08	43.58	0.69	20.65	1.00	0.11	39.20	0.62	0.06	1.05	0.07
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.085	0.048	1.00	0.63	22.73	0.36	20.95	1.00	0.63	20.01	0.31	0.07	1.23	0.36
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.21	0.10	0.87	0.35	29.79	0.47	9.35	0.71	0.38	26.72	0.42	0.03	0.90	0.45
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.88	0.04	0.86	0.17	54.29	0.85	21.34	0.75	0.17	47.07	0.74	0.01	0.93	0.17
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.91	0.04	0.97	0.16	26.77	0.42	30.33	1.00	0.17	25.85	0.41	0.04	1.05	0.15
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.004	0.19	1.00	0.18	54.43	0.26	344.79	1.00	0.54	45.86	0.22	0.004	1.02	0.18
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.12	22.92	0.99	0.37	207.47	1.00	8.57	0.98	0.38	207.39	1.00	0.11	0.98	0.37
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.004	0.38	1.00	0.68	103.63	0.50	270.06	1.00	0.68	95.19	0.46	0.005	1.09	0.37
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.019	0.47	1.00	0.23	26.86	0.52	43.40	0.94	0.23	26.84	0.52	0.02	0.96	0.22
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.020	0.68	0.99	0.20	37.08	0.71	41.03	0.94	0.20	36.59	0.70	0.02	0.97	0.20
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.018	0.40	1.00	0.70	22.93	0.44	56.74	1.00	0.70	21.98	0.42	0.02	1.05	0.69

Πίνακας 6. 3(α): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στην ιλύ σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	MLSS ιλύος (g l ⁻¹)	Langmuir					Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)					Temkin		
			q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R _L	χ ²	K _F (mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹)	n	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	χ ²	A (l mg ⁻¹)	b (J mol ⁻¹)	χ ²
Ni (pH=6)	ΠΣ	5.2	21.14	0.36	0.0042	0.33-0.96	0.47	0.28	1.53	0.14	43.66	0.74	7.69×10 ⁻³	8.06	0.25	0.13	834.64	5.00
Zn (pH=6)	ΠΣ	5.2	21.90	0.34	0.0051	0.29-0.96	0.66	0.36	1.58	0.17	49.49	0.76	7.58×10 ⁻³	8.12	0.28	0.15	767.31	5.24
Cu (pH=6)	ΠΣ	5.2	56.46	0.89	0.0248	0.10-0.83	2.18	2.88	1.72	0.43	169.32	2.66	5.70×10 ⁻³	9.37	0.57	1.38	349.22	16.48
Pb (pH=6)	ΠΣ	5.2	55.85	0.27	0.0370	0.09-0.77	1.02	3.07	1.54	0.44	392.81	1.9	5.56×10 ⁻³	9.48	0.33	1.26	326.59	12.44
Ni (pH=6)	ΜΣ	4.7	93.55	1.59	0.0013	0.62-0.99	0.08	0.20	1.17	0.10	87.08	1.48	7.41×10 ⁻³	8.21	0.11	0.13	421.56	11.61
Zn (pH=6)	ΜΣ	5.8	37.12	0.57	0.0581	0.03-0.65	3.35	4.34	2.46	1.45	75.97	1.16	3.87×10 ⁻³	11.36	1.23	1.39	413.02	8.32
Cu(pH=6)	ΜΣ	5.5	123.30	1.94	0.0120	0.22-0.95	0.21	1.87	1.20	0.30	512.78	8.07	6.07×10 ⁻³	9.08	0.23	1.10	228.90	21.08
Cu(pH=5.5)	ΜΣ	5.3	121.45	1.91	0.0082	0.22-0.95	0.22	1.62	1.30	0.45	418.20	6.58	7.50×10 ⁻³	8.17	0.09	0.63	228.90	23.75
Pb (pH=6)	ΜΣ	5.3	542.09	2.62	0.0612	0.01-0.60	12.70	38.06	1.45	2.80	3535.70	17.06	4.88×10 ⁻³	10.12	4.10	3.44	39.87	49.18
Cr(pH=5.5)	ΜΣ	4.7	94.44	1.82	0.0026	0.62-0.99	0.11	0.42	1.22	0.17	122.48	2.36	7.56×10 ⁻³	8.13	0.14	0.38	391.67	6.28

Πίνακας 6.3(β): Συντελεστές γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στην ιλύ σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	MLSS ιλύος (g l ⁻¹)	Langmuir				Freundlich				Dubinin-Radushkevich (D-R)					Temkin			
			q _m (mg g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R ²	χ ²	K _F	n	R ²	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	χ ²	A (l mg ⁻¹)	b (J mol ⁻¹)	R ²	χ ²
Ni (pH=6)	ΠΣ	5.2	20.04	0.0048	0.9159	0.50	0.24	1.47	0.9954	0.17	43.29	7.92×10 ⁻³	7.99	0.9956	0.26	0.12	803.96	0.8708	5.05
Zn (pH=6)	ΠΣ	5.2	21.32	0.0056	0.9163	0.68	0.30	1.50	0.9913	0.23	49.23	7.60×10 ⁻³	8.11	0.9957	0.28	0.14	743.42	0.8749	5.27
Cu (pH=6)	ΠΣ	5.2	55.56	0.0274	0.9303	2.33	2.49	1.61	0.9958	0.68	166.24	5.69×10 ⁻³	9.38	0.9973	0.62	0.98	312.42	0.8708	17.22
Pb (pH=6)	ΠΣ	5.2	54.05	0.0404	0.9425	1.06	2.57	1.41	0.9889	0.87	400.56	5.59×10 ⁻³	9.46	0.997	0.34	1.07	301.35	0.8763	12.81
Ni (pH=6)	ΜΣ	4.7	84.03	0.0015	0.9565	0.10	0.16	1.11	0.9983	0.19	88.84	7.41×10 ⁻³	8.21	0.9973	0.18	0.09	365.72	0.8382	12.07
Zn (pH=6)	ΜΣ	5.8	41.15	0.0391	0.9837	4.46	3.00	2.03	0.9547	3.41	174.61	3.78×10 ⁻³	11.49	0.9766	1.48	1.37	403.73	0.9488	8.38
Cu(pH=6)	ΜΣ	5.5	117.65	0.0128	0.9434	0.22	1.55	1.11	0.9008	0.75	1724.4	6.07×10 ⁻³	9.08	0.9997	0.16	0.91	269.02	0.7948	21.45
Cu(pH=5.5)	ΜΣ	5.3	114.94	0.0090	0.9798	0.25	1.22	1.18	0.9948	1.28	419.21	7.75×10 ⁻³	8.03	0.9997	0.09	0.45	199.00	0.8487	24.43
Pb (pH=6)	ΜΣ	5.3	526.32	0.0740	0.9066	17.90	34.83	1.38	0.9985	5.57	3510.2	4.88×10 ⁻³	10.12	0.9931	4.16	6.20	118.69	0.7368	56.24
Cr(pH=5.5)	ΜΣ	4.7	84.75	0.0030	0.9580	0.15	0.34	1.16	0.998	0.29	127.68	7.46×10 ⁻³	8.19	0.9986	0.26	0.17	299.95	0.8433	16.17

Πίνακας 6.3(γ): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων τριών παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στην ιλύ σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	MLSS ιλύος (g l ⁻¹)	R-P				Toth					Sips				
			K _R (l g ⁻¹)	a _R (l mg ⁻¹)	β _{R-P}	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	A _T (mg l ⁻¹) ^T	T	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	a _s (l mg ⁻¹)	n _s	χ ²
Ni (pH=6)	ΠΣ	5.2	0.30	0.55	0.44	0.12	75.87	1.29	13.0	0.4	0.22	40.98	0.70	0.0013	0.79	0.17
Zn (pH=6)	ΠΣ	5.2	0.45	0.73	0.44	0.15	76.52	1.17	10.8	0.4	0.31	42.52	0.65	0.0012	0.76	0.24
Cu (pH=6)	ΠΣ	5.2	5.87	1.35	0.50	0.29	121.50	1.91	6.1	0.5	0.82	100.24	1.58	0.0064	0.74	0.46
Pb (pH=6)	ΠΣ	5.2	4.68	0.73	0.50	0.29	121.73	0.59	7.0	0.5	0.51	99.57	0.48	0.0101	0.79	0.43
Ni (pH=6)	ΜΣ	4.7	0.14	0.03	0.54	0.05	214.51	3.65	150.4	0.68	0.06	149.40	2.55	0.0006	0.94	0.06
Zn (pH=6)	ΜΣ	5.8	5.41	0.68	0.71	0.45	114.57	1.75	1.7	0.28	0.61	65.04	0.99	0.0101	0.59	0.77
Cu(pH=6)	ΜΣ	5.5	1.71	0.07	0.62	0.16	210.71	3.32	37.6	0.74	0.17	170.05	2.68	0.0072	0.94	0.18
Cu(pH=5.5)	ΜΣ	5.3	1.21	0.06	0.64	0.08	210.92	3.32	36.9	0.72	0.11	170.13	2.68	0.0044	0.91	0.11
Pb (pH=6)	ΜΣ	5.3	1.28	84.45	0.43	1.50	1781.34	8.60	5.67	0.48	2.07	1486.09	7.17	0.0112	0.77	1.50
Cr(pH=5.5)	ΜΣ	4.7	0.29	0.03	0.61	0.06	207.10	3.98	77.1	0.65	0.07	153.47	2.95	0.0012	0.91	0.06

Πίνακας 6.4(α): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον ιλύος σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Langmuir					Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)					Temkin		
			q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R _L	χ ²	K _F (mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹)	n	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	β (mol ² kj ⁻²)	E (kj mol ⁻¹)	χ ²	A (l mg ⁻¹)	b (J mol ⁻¹)	χ ²
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	11.10	0.19	0.0186	0.11-0.91	0.26	0.71	2.13	0.80	31.14	0.53	6.34×10 ⁻³	8.88	0.52	0.48	1367.7	2.35
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	7.16	0.11	0.0263	0.09-0.89	0.32	0.68	2.45	0.92	19.27	0.29	5.70×10 ⁻³	9.37	0.77	0.47	1929.4	1.77
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	5.96	0.09	0.0460	0.15-0.98	0.07	0.43	1.72	0.31	31.14	0.49	6.27×10 ⁻³	8.93	0.24	5.31	3935.8	1.93
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	3.39	0.02	0.2577	0.07-0.87	0.03	0.68	1.95	0.36	45.00	0.22	4.82×10 ⁻³	10.18	0.48	8.64	4997.8	0.72
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	7.66	0.13	0.0203	0.11-0.90	0.18	0.59	2.29	0.72	24.12	0.41	6.79×10 ⁻³	8.58	0.84	0.32	1726.4	1.31
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	8.53	0.13	0.0312	0.08-0.87	0.24	0.84	2.39	0.99	29.07	0.44	6.18×10 ⁻³	8.99	1.09	0.47	1505.2	1.48
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	11.37	0.18	0.0305	0.21-0.99	0.02	0.47	1.42	0.19	63.57	1.00	6.91×10 ⁻³	8.50	0.08	2.56	2300.5	3.77
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	11.75	0.06	0.1417	0.07-0.93	0.08	1.50	1.50	0.62	198.91	0.96	5.49×10 ⁻³	9.55	0.51	5.98	1799.9	4.18
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.80	0.06	0.0113	0.18-0.94	0.14	0.18	2.02	0.47	10.45	0.18	7.12×10 ⁻³	8.38	0.34	0.22	3697.1	0.99
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.78	0.06	0.0143	0.15-0.70	0.03	0.21	2.09	0.25	11.89	0.18	7.15×10 ⁻³	8.36	0.24	0.23	3505.2	0.63
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	6.15	0.10	0.0467	0.15-0.98	0.06	0.45	1.72	0.35	32.47	0.51	6.34×10 ⁻³	8.88	0.25	5.87	3896.3	2.08
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	9.37	0.05	0.0705	0.13-0.96	0.03	0.79	1.59	0.45	94.96	0.46	5.49×10 ⁻³	9.54	0.32	3.48	2347.5	2.93
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	16.48	0.28	0.0865	0.03-0.67	0.15	2.53	2.65	1.72	39.40	0.67	4.02×10 ⁻³	11.16	0.81	2.26	958.60	2.92
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	13.68	0.23	0.0077	0.27-0.96	0.06	0.27	1.54	0.24	39.11	0.67	7.52×10 ⁻³	8.15	0.07	0.27	1331.4	2.57
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	5.81	0.10	0.0089	0.25-0.95	0.02	0.16	1.71	0.22	17.56	0.30	7.51×10 ⁻³	8.16	0.09	0.20	2611.8	1.03
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	13.51	0.21	0.0153	0.20-0.99	0.06	0.40	1.54	0.34	46.89	0.72	6.92×10 ⁻³	8.50	0.08	1.54	1785.6	4.69

Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	16.13	0.25	0.0200	0.16-0.86	0.12	0.59	1.57	0.45	59.37	0.91	6.65×10 ⁻³	8.67	0.11	1.82	1451.1	6.01
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	2.34	0.04	0.0193	0.17-0.99	0.04	0.11	1.81	0.08	7.26	0.11	6.32×10 ⁻³	8.90	0.03	1.40	8610.9	0.71
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	6.88	0.11	0.1526	0.10-0.92	0.01	0.87	1.35	0.11	78.10	1.23	6.07×10 ⁻³	9.07	0.05	3.00	2528.9	3.42
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	14.10	0.22	0.1098	0.06-0.88	0.03	2.11	2.05	0.51	84.34	1.33	5.51×10 ⁻³	9.53	0.73	1.24	842.08	0.09
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	6.94	0.11	0.0704	0.10-0.92	0.01	0.47	1.28	0.08	62.88	0.99	6.64×10 ⁻³	8.68	0.03	5.74	815.93	8.28
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	9.51	0.15	0.0814	0.10-0.92	0.17	0.97	1.73	0.96	56.83	0.89	5.85×10 ⁻³	9.25	0.64	3.63	2037.9	2.92
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	12.56	0.20	0.1327	0.06-0.88	0.03	1.60	1.63	0.65	89.19	1.40	5.55×10 ⁻³	9.50	0.34	5.61	1589.2	4.18
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	8.12	0.13	0.0826	0.10-0.92	0.16	0.88	1.83	1.06	47.58	0.75	5.86×10 ⁻³	9.24	0.78	3.35	2268.6	2.33
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.33	0.01	0.4423	0.08-0.81	0.05	0.37	2.23	0.17	9.41	0.05	3.62×10 ⁻³	11.75	0.13	5.98	9671.3	0.41
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	3.37	0.02	0.6977	0.01-0.19	0.08	1.19	1.72	0.44	71.69	0.35	4.52×10 ⁻³	10.51	0.40	14.85	4534.0	0.74
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	2.12	0.01	0.5095	0.02-0.37	0.12	0.63	2.04	0.37	23.84	0.12	4.10×10 ⁻³	11.04	0.35	8.42	6401.1	0.54
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	19.55	0.38	0.0407	0.09-0.89	0.26	1.43	1.82	2.36	64.20	1.23	5.60×10 ⁻³	9.45	1.36	1.54	915.86	4.95
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	22.78	0.44	0.9361	0.006-0.29	0.43	8.55	2.95	7.49	69.45	1.34	2.88×10 ⁻³	13.17	5.18	29.12	768.57	5.05
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	15.16	0.29	0.0212	0.16-0.94	0.20	0.67	1.68	1.28	49.85	0.96	6.62×10 ⁻³	8.69	0.69	0.97	1256.3	3.92

Πίνακας 6.4(β): Συντελεστές γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον υλός σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Langmuir				Freundlich				Dubinin-Radushkevich (D-R)					Temkin			
			q _m (mg g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R ²	χ ²	K _F	n	R ²	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	χ ²	A (l mg ⁻¹)	b (J mol ⁻¹)	R ²	χ ²
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	11.14	0.0186	0.9906	0.26	0.38	1.66	0.9598	1.48	31.73	6.44×10 ⁻³	8.81	0.9870	0.55	0.45	1322.38	0.9400	2.38
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	7.43	0.0221	0.9881	0.36	0.33	1.80	0.9392	1.65	20.58	5.90×10 ⁻³	9.21	0.970	0.85	0.54	1984.58	0.8511	1.94
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	5.90	0.0470	0.9889	0.07	0.24	1.31	0.9716	0.92	32.99	6.47×10 ⁻³	8.79	0.9942	0.26	2.46	3200.79	0.8538	2.01
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	3.35	0.2483	0.9910	0.04	0.49	1.43	0.9404	0.86	47.07	4.92×10 ⁻³	10.08	0.9684	0.50	6.73	4500.06	0.9371	0.75
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	8.09	0.0161	0.9894	0.25	0.24	1.62	0.9216	1.75	24.70	6.89×10 ⁻³	8.52	0.9634	0.90	0.36	1767.39	0.9752	1.51
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	9.12	0.0255	0.9899	0.23	0.37	1.70	0.9144	2.23	29.73	6.28×10 ⁻³	8.92	0.9571	1.17	0.54	1545.03	0.9710	1.81
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	11.31	0.0308	0.9885	0.02	0.31	1.17	0.9893	0.64	64.22	6.94×10 ⁻³	8.49	0.9983	0.08	2.52	2184.91	0.7964	3.82
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	12.18	0.1291	0.9811	0.09	1.02	1.18	0.9839	1.69	204.33	5.59×10 ⁻³	9.46	0.9948	0.90	7.73	1845.31	0.8269	4.39
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.65	0.0118	0.9832	0.15	0.08	1.54	0.952	0.72	11.04	7.22×10 ⁻³	8.32	0.9800	0.38	0.22	3679.85	0.9243	9.91
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.85	0.0129	0.9950	0.04	0.09	1.56	0.9394	0.59	12.28	7.45×10 ⁻³	8.19	0.9745	0.32	0.26	3586.54	0.9773	0.73
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	6.08	0.0477	0.9905	0.06	0.25	1.30	0.9751	0.98	33.74	6.44×10 ⁻³	8.81	0.9954	0.27	2.55	3129.56	0.8489	2.16
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	8.32	0.0855	0.9902	0.05	0.56	1.26	0.9817	1.14	101.17	5.59×10 ⁻³	9.45	0.9964	0.36	4.16	2354.65	0.8516	3.03
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	17.15	0.0740	0.9953	0.24	1.49	1.94	0.9313	4.02	53.05	4.92×10 ⁻³	10.08	0.9731	1.75	2.11	924.11	0.9749	2.98
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	13.85	0.0076	0.9865	0.06	0.16	1.31	0.9819	0.57	43.43	7.58×10 ⁻³	8.12	0.9973	0.10	0.22	1206.00	0.9120	2.70
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	5.84	0.0086	0.9941	0.02	0.09	1.39	0.9695	0.44	18.56	7.41×10 ⁻³	8.21	0.9915	0.14	0.19	2513.36	0.9455	1.05
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	12.67	0.0185	0.9854	0.10	0.23	1.26	0.9904	1.00	46.78	6.92×10 ⁻³	8.50	0.9920	0.08	1.92	1797.07	0.8311	4.80

Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	15.77	0.0220	0.9814	0.14	0.33	1.27	0.9897	1.30	61.28	6.77×10 ⁻³	8.59	0.9979	0.12	2.48	1483.38	0.8257	6.20
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	2.32	0.0214	0.9844	0.05	0.06	1.46	0.9834	0.22	7.34	6.39×10 ⁻³	8.85	0.9966	0.03	1.19	7982.76	0.8888	0.73
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	7.15	0.1417	0.9902	0.007	0.78	1.14	0.9889	0.31	89.48	6.27×10 ⁻³	8.93	0.9899	0.07	8.09	3428.17	0.8213	1.79
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	14.16	0.1080	0.9988	0.03	1.83	1.84	0.9594	0.66	68.01	5.01×10 ⁻³	9.99	0.9939	0.39	1.16	817.26	0.9963	0.11
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	7.24	0.0656	0.9858	0.008	0.41	1.12	0.9934	0.18	64.91	6.70×10 ⁻³	8.64	0.9826	0.03	11.55	979.03	0.8860	28.12
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	9.08	0.0876	0.9862	0.18	0.63	1.34	0.9758	1.73	62.71	6.06×10 ⁻³	9.08	0.9899	0.71	3.50	1925.28	0.8747	2.96
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	12.21	0.1434	0.9873	0.04	1.24	1.32	0.9859	1.32	93.83	5.65×10 ⁻³	9.41	0.9939	0.37	7.23	1603.00	0.8497	4.29
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	8.01	0.0792	0.9889	0.18	0.51	1.33	0.9636	2.13	57.10	6.26×10 ⁻³	8.94	0.9826	0.98	2.82	2072.14	0.8992	2.39
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.33	0.4447	0.9981	0.05	0.32	1.90	0.9524	0.22	10.03	3.72×10 ⁻³	11.59	0.9669	0.14	7.24	118.69	0.9548	0.45
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	3.23	0.7137	0.9985	0.09	1.01	1.39	0.9603	0.76	78.84	4.62×10 ⁻³	10.40	0.9750	0.44	14.60	65.83	0.9411	0.75
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	2.12	0.4763	0.9989	0.12	0.54	1.63	0.9360	0.54	25.57	4.20×10 ⁻³	10.91	0.9529	0.38	8.64	88.72	0.9537	0.55
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	18.73	0.0419	0.9873	0.32	0.74	1.35	0.9605	4.66	99.99	6.90×10 ⁻³	8.51	0.9869	2.00	1.26	831.84	0.9123	5.08
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	23.15	0.7566	0.9901	0.83	6.05	1.78	0.8636	19.12	173.86	4.48×10 ⁻³	10.56	0.9234	13.35	25.78	724.64	0.9545	5.13
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	14.62	0.0220	0.9848	0.22	0.36	1.33	0.9751	2.19	61.02	7.32×10 ⁻³	8.26	0.9895	0.84	0.69	1102.73	0.8999	4.06

Πίνακας 6.4(γ): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων τριών παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον ιλύος σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	R-P				Toth					Sips				
			K _R (l g ⁻¹)	a _R (l mg ⁻¹)	β _{R-P}	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	A _T (mg l ⁻¹) ^T	T	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	a _s (l mg ⁻¹)	n _s	χ ²
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.27	0.06	0.85	0.23	13.42	0.23	16.95	0.72	0.22	12.65	0.22	0.013	0.86	0.22
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.20	0.04	0.95	0.32	7.26	0.11	32.72	0.96	0.32	7.21	0.11	0.026	0.99	0.32
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.28	0.05	0.97	0.07	6.52	0.1	15.39	0.88	0.07	6.37	0.1	0.039	0.95	0.07
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.87	0.26	1.00	0.03	3.39	0.02	3.88	1.00	0.03	3.22	0.02	0.300	1.07	0.03
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.17	0.032	0.937	0.17	7.80	0.13	41.77	0.96	0.18	7.37	0.13	0.023	1.07	0.17
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.27	0.039	0.957	0.19	9.34	0.14	24.11	0.91	0.19	8.15	0.12	0.040	1.23	0.30
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.35	0.037	0.956	0.02	12.42	0.20	25.84	0.92	0.02	11.90	0.19	0.028	0.98	0.02
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	1.66	0.142	1.000	0.08	11.75	0.06	7.06	1.00	0.08	10.45	0.05	0.184	1.09	0.05
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.04	0.011	1.000	0.14	3.80	0.06	88.65	1.00	0.14	3.47	0.06	0.014	1.14	0.12
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.06	0.019	0.962	0.03	3.88	0.06	56.94	0.95	0.03	3.73	0.06	0.015	1.02	0.03
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.29	0.047	1.000	0.06	6.15	0.10	21.40	1.00	0.06	6.12	0.10	0.047	1.01	0.06
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.70	0.085	0.986	0.05	9.03	0.04	10.70	0.93	0.05	8.93	0.04	0.044	0.073	0.97
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.74	0.17	0.90	0.04	18.69	0.32	5.17	0.72	0.06	17.55	0.30	0.073	0.88	0.08
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.12	0.03	0.81	0.04	18.43	0.31	42.10	0.75	0.05	15.14	0.26	0.011	0.94	0.05
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.05	0.01	1.00	0.02	5.81	0.10	112.96	1.00	0.02	5.63	0.10	0.012	1.03	0.02
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.24	0.05	0.82	0.04	19.76	0.30	19.17	0.68	0.04	16.04	0.25	0.014	0.91	0.03

Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.40	0.08	0.78	0.06	25.49	0.39	13.62	0.64	0.06	19.05	0.29	0.013	0.90	0.08
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.07	0.15	0.71	0.01	4.60	0.07	7.17	0.49	0.01	2.96	0.05	0.012	0.83	0.01
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.05	0.15	1.00	0.005	6.88	0.11	6.55	1.00	0.005	6.19	0.10	0.19	1.05	0.002
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	1.55	0.11	1.00	0.028	14.10	0.22	9.11	1.00	0.028	13.73	0.22	0.12	1.03	0.03
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.49	0.07	1.00	0.007	6.94	0.11	14.20	1.00	0.007	5.95	0.09	0.09	1.06	0.004
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.77	0.08	1.00	0.17	9.51	0.15	12.28	1.00	0.17	9.02	0.14	0.09	1.05	0.16
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	1.67	0.13	1.00	0.03	12.55	0.20	7.54	1.00	0.03	12.62	0.20	0.13	1.00	0.03
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.67	0.08	1.00	0.16	8.12	0.13	12.11	1.00	0.16	7.21	0.11	0.11	1.16	0.10
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.63	0.55	0.95	0.05	1.39	0.01	1.84	0.92	0.07	1.45	0.01	0.34	0.89	0.05
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	2.35	0.70	1.00	0.08	3.37	0.02	1.43	1.00	0.08	3.01	0.01	0.93	1.12	0.06
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.08	0.51	1.00	0.12	2.12	0.01	1.96	1.00	0.12	2.10	0.01	0.53	1.02	0.12
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.80	0.04	1.00	0.26	19.55	0.38	24.58	1.00	0.26	17.63	0.34	0.05	1.08	0.21
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	21.33	0.94	1.00	0.43	22.78	0.44	1.07	1.00	0.43	21.55	0.41	1.19	1.11	0.28
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.32	0.02	1.00	0.20	15.16	0.29	47.22	1.00	0.20	13.52	0.26	0.03	1.09	0.16

Πίνακας 6.4(δ): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά που προστίθενται στο διήθημα της ιλύος (διεργασία δύο σταδίων) σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Langmuir					Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)					Temkin		
			q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R _L	χ ²	K _F (mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹)	n	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	χ ²	A (l mg ⁻¹)	b (J mol ⁻¹)	χ ²
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	14.08	0.24	0.0162	0.13-0.92	0.02	0.77	2.01	0.90	44.69	0.76	6.96×10 ⁻³	8.47	0.696	0.46	1119.9	2.45
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	8.78	0.13	0.0356	0.07-0.85	0.06	1.06	2.66	1.42	27.26	0.42	5.73×10 ⁻³	9.34	1.433	0.91	1722.3	0.46
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	7.65	0.12	0.0472	0.15-0.98	0.02	0.53	1.66	0.41	44.85	0.71	6.50×10 ⁻³	8.77	0.289	4.81	3100.2	2.63
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	3.88	0.019	0.2886	0.06-0.86	0.11	0.81	1.88	0.40	62.47	0.30	4.98×10 ⁻³	10.02	0.599	8.81	4321.9	0.95
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	9.32	0.16	0.0436	0.05-0.81	0.11	1.37	2.95	1.76	27.15	0.46	5.52×10 ⁻³	9.51	1.994	0.99	1607.6	0.44
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	10.89	0.17	0.0157	0.14-0.93	0.08	0.56	1.98	0.68	35.03	0.54	6.86×10 ⁻³	8.54	0.497	0.43	1424.2	2.05
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	13.14	0.21	0.0379	0.18-0.98	0.02	0.61	1.40	0.21	79.28	1.25	6.83×10 ⁻³	8.55	0.068	2.67	1943.7	4.44
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	14.02	0.067	0.1742	0.06-0.91	0.04	2.00	1.41	0.50	288.41	1.39	5.54×10 ⁻³	9.50	0.360	6.94	1570.3	9.47
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	4.65	0.079	0.0487	0.05-0.79	0.07	0.84	3.32	0.86	11.31	0.19	4.73×10 ⁻³	10.28	0.772	0.36	3536.3	1.87
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	4.93	0.075	0.0411	0.06-0.45	0.22	0.81	3.18	1.25	16.83	0.26	5.96×10 ⁻³	9.16	1.866	0.50	2576.1	0.27
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	8.29	0.13	0.0488	0.14-0.98	0.14	0.59	1.66	0.63	46.18	0.73	6.35×10 ⁻³	8.87	0.425	6.36	3044.6	3.13
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	9.81	0.047	0.1161	0.09-0.94	0.01	1.15	1.60	0.51	130.79	0.63	5.42×10 ⁻³	9.61	0.418	3.62	2035.6	7.27
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	21.43	0.37	0.08	0.03-0.67	0.21	3.02	2.42	2.64	140.03	2.39	3.58×10 ⁻³	11.82	2.20	3.12	799.1	4.81
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	16.76	0.29	0.01	0.27-0.96	0.05	0.46	1.62	0.35	118.41	2.02	5.14×10 ⁻³	9.86	0.20	0.62	1200.1	2.63
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	10.38	0.18	0.01	0.25-0.95	0.003	0.18	1.53	0.21	83.30	1.42	6.01×10 ⁻³	9.12	0.11	0.23	1755.0	1.96
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	28.90	0.44	0.0143	0.22-0.99	0.06	0.59	1.33	0.60	343.65	5.26	5.69×10 ⁻³	9.38	0.24	1.49	1004.1	10.53
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	39.14	0.60	0.0209	0.16-0.99	0.01	1.01	1.28	0.40	550.55	8.42	5.52×10 ⁻³	9.52	0.09	3.58	883.8	11.95

Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	12.51	0.19	0.0076	0.34-1.0	0.02	0.18	1.37	0.26	109.80	1.68	5.93×10 ⁻³	9.18	0.11	0.79	2204.1	3.88
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	13.47	0.21	0.0784	0.10-0.92	0.06	1.13	1.49	0.38	187.02	2.94	4.40×10 ⁻³	10.67	0.21	3.78	1592.9	3.84
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	21.63	0.34	0.2226	0.06-0.88	0.03	3.62	1.30	0.29	833.35	13.11	4.68×10 ⁻³	10.34	0.14	12.74	1214.0	5.30
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	10.95	0.17	0.0980	0.10-0.92	0.13	1.14	1.63	0.41	104.13	1.64	3.81×10 ⁻³	11.46	0.30	4.07	1751.2	3.14
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.97	0.03	0.6065	0.07-0.70	0.08	0.63	2.18	0.37	14.95	0.24	2.68×10 ⁻³	13.66	0.31	8.75	6702.3	0.49
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	4.70	0.07	1.0313	0.03-0.51	0.05	2.18	1.52	0.30	72.18	1.14	3.02×10 ⁻³	12.86	0.43	19.35	3296.3	1.87
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	2.91	0.05	0.5280	0.06-0.67	0.08	0.87	1.78	0.36	38.02	0.60	3.22×10 ⁻³	12.47	0.29	11.18	5222.6	0.82

Πίνακας 6.4(ε): Συντελεστές μη - γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων τριών παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά που προστίθενται στο διήθημα της ιλύος (διεργασία δύο σταδίων) σε μονοστατικά (ΜΣ)^α και πολυστατικά διαλύματα (ΠΣ)^β

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	R-P				Toth					Sips				
			K _R (l g ⁻¹)	a _R (l mg ⁻¹)	β _{R-P}	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	A _T (mg l ⁻¹) ^T	T	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	a _s (l mg ⁻¹)	n _s	χ ²
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.24	0.02	1.00	0.01	13.88	0.24	58.88	1.00	0.01	13.70	0.23	0.02	1.02	0.01
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.31	0.04	1.00	0.06	8.78	0.13	28.09	1.00	0.06	8.41	0.13	0.04	1.11	0.03
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.36	0.05	1.00	0.02	7.65	0.12	21.19	1.00	0.02	7.30	0.11	0.05	1.04	0.02
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	1.12	0.29	1.00	0.11	3.88	0.02	3.47	1.00	0.11	3.48	0.02	0.40	1.16	0.09
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.40	0.044	1.00	0.10	9.24	0.16	22.96	1.00	0.10	8.79	0.15	0.05	1.16	0.04
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.18	0.020	0.96	0.08	11.22	0.17	50.73	0.95	0.08	10.93	0.17	0.02	1.00	0.08
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.48	0.040	0.98	0.02	13.97	0.22	25.00	0.96	0.02	13.61	0.21	0.03	0.99	0.02
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	2.44	0.174	1.00	0.04	14.02	0.07	5.74	1.00	0.04	12.57	0.06	0.22	1.06	0.03
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.23	0.049	1.00	0.07	4.65	0.08	20.52	1.00	0.07	4.63	0.08	0.05	1.02	0.07
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.20	0.041	1.00	0.22	4.93	0.08	24.34	1.00	0.22	4.75	0.07	0.06	1.54	0.10
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.41	0.049	1.00	0.14	8.29	0.13	20.48	1.00	0.14	7.65	0.12	0.06	1.08	0.13
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	1.15	0.118	1.00	0.01	9.68	0.05	8.44	1.00	0.01	9.67	0.05	0.12	1.00	0.01
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.91	0.113	0.95	0.19	23.66	0.40	6.71	0.79	0.15	22.99	0.39	0.06	0.89	0.11
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.21	0.030	0.84	0.03	22.75	0.39	28.63	0.72	0.03	19.29	0.33	0.01	0.91	0.03
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.07	0.007	1.00	0.005	10.97	0.19	112.94	0.94	0.01	10.19	0.17	0.01	1.01	0.00
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.41	0.01	1.00	0.05	29.19	0.45	70.45	1.00	0.05	29.76	0.46	0.01	0.97	0.11
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.84	0.03	0.94	0.01	43.47	0.66	36.98	0.92	0.01	40.63	0.62	0.02	0.99	0.01
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.10	0.01	1.00	0.02	12.51	0.19	131.45	1.00	0.02	10.86	0.17	0.01	1.05	0.03
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.08	0.09	0.97	0.05	14.19	0.22	11.31	0.94	0.05	14.08	0.22	0.07	0.97	0.05
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	4.82	0.22	1.00	0.03	22.31	0.35	4.53	0.98	0.04	20.19	0.32	0.25	1.03	0.03
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.30	0.23	0.81	0.09	14.02	0.22	5.88	0.74	0.09	13.22	0.21	0.06	0.89	0.09
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.09	0.44	1.00	0.25	1.97	0.03	1.65	1.00	0.08	1.82	0.03	0.77	1.14	0.07
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	4.85	1.03	1.00	0.05	4.70	0.07	0.97	1.00	0.05	4.11	0.06	1.37	1.08	0.04

Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.54	0.53	1.00	0.08	2.91	0.05	1.89	1.00	0.08	2.80	0.04	0.58	1.04	0.08
-----------	----	----------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------	------

Πίνακας 6.5(α): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά διαλύματα (ΠΣ)^β

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Langmuir					Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)					Temkin		
			q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R _L	χ ²	K _F (mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹)	n	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	χ ²	A (l mg ⁻¹)	b (J mol ⁻¹)	χ ²
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	11.86	0.20	0.0105	0.20-0.95	0.05	0.36	1.70	0.38	36.03	0.61	7.50×10 ⁻³	8.16	0.164	0.35	1422.1	2.30
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	8.54	0.13	0.0200	0.13-0.93	0.10	0.52	2.03	0.91	29.65	0.45	6.75×10 ⁻³	8.61	0.719	0.51	1780.6	1.66
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	6.93	0.12	0.0991	0.10-0.81	0.11	0.86	1.88	0.65	46.07	0.73	5.78×10 ⁻³	9.30	0.628	2.21	2259.5	1.57
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	4.11	0.02	0.0337	0.23-0.99	0.02	0.20	1.55	0.23	32.83	0.16	6.03×10 ⁻³	9.10	0.140	1.65	4978.7	1.59
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	7.85	0.13	0.0139	0.16-0.94	0.12	0.35	1.91	0.44	24.35	0.41	7.22×10 ⁻³	8.32	0.333	0.31	1869.0	1.44
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	10.68	0.16	0.0265	0.11-0.91	0.34	0.82	2.14	1.57	35.85	0.55	6.14×10 ⁻³	9.03	1.222	0.74	1452.2	2.31
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	13.04	0.21	0.0992	0.10-0.81	0.02	1.27	1.44	0.26	112.38	1.77	6.15×10 ⁻³	9.02	0.136	3.28	1529.5	2.81
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	12.08	0.06	0.2003	0.03-0.69	0.90	2.60	2.65	3.78	70.51	0.34	4.14×10 ⁻³	10.99	4.298	5.00	1299.8	3.22
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.11	0.05	0.0070	0.27-0.97	0.01	0.07	1.65	0.09	8.47	0.14	7.58×10 ⁻³	8.12	0.035	0.38	5130.8	1.27
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.34	0.05	0.0138	0.18-0.77	0.06	0.16	1.94	0.23	10.33	0.16	7.12×10 ⁻³	8.38	0.186	0.45	4814.8	0.30
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	8.11	0.13	0.0631	0.14-0.87	0.04	0.66	1.62	0.32	49.44	0.78	6.11×10 ⁻³	9.05	0.202	1.84	2194.7	1.88
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	9.40	0.05	0.1237	0.04-0.79	0.20	1.59	2.49	1.62	49.73	0.24	4.26×10 ⁻³	10.83	1.569	7.24	1952.8	1.46
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	19.13	0.33	0.0186	0.14-0.93	0.19	0.80	1.73	1.17	55.88	0.95	6.31×10 ⁻³	8.90	0.55	0.74	930.47	4.75
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	16.37	0.28	0.0073	0.29-0.97	0.03	0.26	1.46	0.28	39.55	0.67	7.25×10 ⁻³	8.30	0.19	0.35	1243.6	3.66
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	12.67	0.22	0.0039	0.43-0.99	0.01	0.10	1.32	0.13	24.12	0.41	7.73×10 ⁻³	8.04	0.24	0.22	1885.6	2.52
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	15.72	0.24	0.038	0.10-0.90	0.20	0.92	1.72	0.50	57.65	0.88	5.81×10 ⁻³	9.27	0.16	1.34	1096.2	4.44
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	20.10	0.31	0.037	0.10-0.90	0.13	1.05	1.59	0.52	88.81	1.36	6.28×10 ⁻³	8.92	0.17	1.26	868.90	5.33
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	7.70	0.12	0.044	0.09-0.88	0.24	0.62	2.04	0.39	22.31	0.34	5.12×10 ⁻³	9.88	0.16	1.30	2108.0	2.10
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	7.02	0.11	0.0929	0.12-0.91	0.003	0.83	1.89	0.43	39.13	0.62	5.62×10 ⁻³	9.43	0.34	1.77	2090.2	1.33
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	15.43	0.24	0.2207	0.12-0.91	0.07	2.92	2.02	1.91	85.58	1.35	4.72×10 ⁻³	10.30	1.27	2.26	784.15	10.73
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	7.15	0.11	0.0110	0.14-0.92	0.003	0.11	1.27	0.05	25.35	0.40	7.55×10 ⁻³	8.14	0.03	0.61	1197.1	3.20
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	19.09	0.30	0.0445	0.12-0.91	0.07	1.07	1.46	0.50	121.22	1.91	6.72×10 ⁻³	8.63	0.25	1.78	1050.7	4.34
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	26.34	0.41	0.0458	0.12-0.91	0.02	1.34	1.32	0.37	185.34	2.92	6.79×10 ⁻³	8.58	0.13	2.17	894.14	5.92
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	18.98	0.30	0.0392	0.14-0.92	0.03	0.96	1.44	0.34	109.89	1.73	6.68×10 ⁻³	8.65	0.12	1.71	1095.5	4.50
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	23.92	0.12	0.0217	0.08-0.81	0.38	1.92	2.29	2.76	122.20	0.59	4.02×10 ⁻³	11.15	0.96	0.49	621.86	6.53
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	95.97	0.46	0.0635	0.01-0.19	0.55	14.20	2.61	11.57	351.61	1.70	2.84×10 ⁻³	13.26	7.68	0.73	128.49	26.36
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	55.98	0.27	0.0445	0.02-0.37	0.85	8.98	3.12	11.11	183.72	0.89	2.94×10 ⁻³	13.05	7.38	0.65	242.82	16.81

Πίνακας 6.5(β): Συντελεστές γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Langmuir				Freundlich				Dubinin-Radushkevich (D-R)					Temkin			
			q _m (mg g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R ²	χ ²	K _F	n	R ²	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	R ²	χ ²	A (l mg ⁻¹)	b (J mol ⁻¹)	R ²	χ ²
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	11.75	0.0109	0.9950	0.05	0.21	1.42	0.9782	0.79	36.62	7.60×10 ⁻³	8.11	0.9962	0.175	0.29	1307.90	0.9320	2.41
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	8.19	0.0217	0.9894	0.12	0.24	1.52	0.9523	1.67	30.31	6.85×10 ⁻³	8.54	0.9825	0.759	0.46	1698.12	0.9439	1.70
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	6.83	0.0976	0.9895	0.12	0.59	1.46	0.9504	1.19	46.71	5.88×10 ⁻³	9.22	0.9758	0.639	1.95	2083.19	0.9305	1.62
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	4.12	0.0325	0.9908	0.02	0.11	1.20	0.9859	0.54	34.90	6.13×10 ⁻³	9.03	0.9966	0.152	2.87	5398.30	0.8341	1.64
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	8.08	0.0127	0.9886	0.13	0.18	1.51	0.9595	0.92	24.94	7.32×10 ⁻³	8.27	0.9856	0.362	0.29	1800.88	0.9533	1.46
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	10.30	0.0281	0.9899	0.36	0.38	1.58	0.9465	2.72	37.81	6.44×10 ⁻³	8.81	0.9773	1.360	0.64	1381.39	0.9315	2.38
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	12.80	0.1020	0.9923	0.03	1.08	1.26	0.987	0.51	118.74	6.25×10 ⁻³	8.95	0.9972	0.155	3.06	1410.36	0.8791	2.89
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	12.55	0.1504	0.9884	1.24	1.33	1.67	0.9096	9.24	89.16	4.54×10 ⁻³	10.50	0.9466	0.362	5.30	1289.40	0.9445	3.25
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.09	0.0072	0.9939	0.01	0.04	1.41	0.983	0.16	8.64	7.68×10 ⁻³	8.06	0.9962	0.037	0.41	4895.73	0.9377	2.52
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.44	0.0125	0.9844	0.06	0.08	1.51	0.9596	0.44	10.98	7.22×10 ⁻³	8.32	0.9841	0.190	0.48	4204.11	0.9530	0.60
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	7.82	0.0675	0.9896	0.04	0.51	1.38	0.9814	0.54	49.84	6.16×10 ⁻³	9.01	0.9945	0.203	1.77	1995.04	0.8984	2.02
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	9.51	0.1210	0.9939	0.20	0.92	1.78	0.9482	3.57	51.80	4.36×10 ⁻³	10.71	0.9767	1.718	7.62	1705.18	0.9634	2.51
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	18.73	0.0195	0.9924	0.20	0.46	1.41	0.9758	2.15	68.91	6.71×10 ⁻³	8.63	0.9929	1.14	0.60	847.89	0.9166	4.88
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	16.08	0.0076	0.9953	0.03	0.17	1.27	0.9890	0.59	50.26	7.55×10 ⁻³	8.14	0.9922	0.52	0.29	1126.46	0.8970	3.76
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	12.72	0.0038	0.9936	0.01	0.06	1.18	0.9932	0.26	33.30	7.86×10 ⁻³	7.98	0.9932	0.29	0.19	1715.64	0.8812	2.58
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	15.43	0.0421	0.9865	0.24	0.71	1.52	0.9901	0.82	141.33	4.56×10 ⁻³	10.47	0.9978	0.26	1.43	1061.96	0.9138	4.55
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	20.12	0.0377	0.9873	0.14	0.77	1.39	0.988	1.04	239.54	4.94×10 ⁻³	10.06	0.9963	0.33	1.42	852.09	0.9131	5.51
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	7.70	0.0465	0.9933	0.25	0.48	1.81	0.9847	0.55	47.29	3.99×10 ⁻³	11.20	0.9944	0.22	1.21	1986.35	0.9369	2.14
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	7.01	0.0928	0.9952	0.003	0.61	1.53	0.958	0.85	41.95	5.72×10 ⁻³	9.35	0.9828	0.40	1.75	2011.18	0.9580	1.35
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	15.50	0.2088	0.9983	0.092	2.01	1.45	0.9492	4.61	124.91	5.42×10 ⁻³	9.61	0.9782	2.27	6.31	1026.69	0.9337	4.04
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	7.30	0.0106	0.9935	0.003	0.09	1.16	0.9932	0.09	32.38	7.75×10 ⁻³	8.03	0.9936	0.31	0.37	956.65	0.8968	3.27
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	18.94	0.0458	0.9869	0.07	0.78	1.24	0.9842	1.09	128.78	6.82×10 ⁻³	8.56	0.9950	0.30	1.56	876.89	0.8860	5.15
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	26.67	0.0458	0.9913	0.02	1.07	1.17	0.9934	0.74	193.95	6.89×10 ⁻³	8.52	0.9982	0.14	2.76	1001.58	0.8536	6.05
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	18.73	0.0405	0.9913	0.03	0.72	1.25	0.9887	0.77	115.65	6.78×10 ⁻³	8.59	0.9972	0.14	1.69	1037.64	0.8767	4.60
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	24.15	0.0217	0.9957	0.39	1.14	1.81	0.9608	4.80	89.56	5.07×10 ⁻³	9.93	0.9453	1.10	0.46	118.69	0.9496	1.93
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	99.01	0.0593	0.9990	0.73	10.02	2.08	0.9262	20.19	407.05	4.25×10 ⁻³	10.84	0.9530	10.78	0.95	65.83	0.9854	1.74
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	56.50	0.0435	0.9987	0.87	5.38	2.32	0.9137	18.72	172.37	4.04×10 ⁻³	11.12	0.9396	9.71	0.93	88.72	0.9677	3.32

Πίνακας 6.5(γ): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισοθερμών τριών παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	R-P				Toth					Sips				
			K_R (l g ⁻¹)	a_R (l mg ⁻¹)	β_{R-P}	χ^2	q_m (mg g ⁻¹)	q_m (mmol g ⁻¹)	A_T (mg l ⁻¹) [†]	T	χ^2	q_m (mg g ⁻¹)	q_m (mmol g ⁻¹)	a_s (l mg ⁻¹)	n_s	χ^2
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.14	0.02	0.89	0.04	14.20	0.24	39.00	0.80	0.03	14.74	0.25	0.013	0.86	0.05
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.17	0.02	1.00	0.10	8.54	0.13	49.94	1.00	0.10	7.99	0.12	0.021	1.10	0.08
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.69	0.10	0.99	0.12	6.91	0.11	9.72	0.99	0.11	6.24	0.1	0.133	1.14	0.08
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.14	0.03	0.99	0.03	4.11	0.02	29.64	0.99	0.03	3.70	0.02	0.044	1.09	0.01
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.12	0.029	0.89	0.11	8.93	0.15	33.31	0.82	0.11	7.41	0.13	0.017	1.07	0.13
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.28	0.03	1.00	0.34	10.68	0.16	37.79	1.00	0.34	10.26	0.16	0.028	1.07	0.33
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	1.29	0.10	1.00	0.02	13.04	0.21	10.08	0.98	0.06	12.80	0.2	0.105	1.01	0.02
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	2.42	0.20	1.00	0.90	12.08	0.06	4.99	1.00	0.90	11.50	0.06	0.243	1.14	0.82
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.02	0.01	0.98	0.01	3.19	0.05	121.75	0.97	0.01	3.18	0.05	0.011	0.98	0.01
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.05	0.02	0.98	0.06	3.34	0.05	72.25	1.00	0.06	3.22	0.05	0.024	1.05	0.06
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.51	0.06	1.00	0.04	8.11	0.13	15.86	0.97	0.11	7.97	0.13	0.067	1.01	0.04
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	1.39	0.22	0.91	0.15	10.50	0.05	4.32	0.75	0.15	9.95	0.05	0.103	0.90	0.15
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.36	0.019	1.00	0.19	19.13	0.33	53.71	1.00	0.19	19.46	0.33	0.022	0.98	0.19
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.12	0.011	0.94	0.03	18.41	0.31	83.06	0.89	0.03	17.43	0.30	0.016	0.97	0.02
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.05	0.004	1.00	0.01	12.91	0.22	281.17	1.00	0.04	12.03	0.20	0.004	1.02	0.01
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.77	0.15	0.76	0.10	27.51	0.42	6.65	0.55	0.09	20.19	0.31	0.019	0.84	0.07
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.88	0.11	0.79	0.06	30.55	0.47	9.71	0.65	0.07	23.51	0.36	0.025	0.91	0.09
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.50	0.21	0.76	0.13	13.30	0.20	4.37	0.49	0.10	9.95	0.15	0.019	0.78	0.07
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.65	0.09	1.00	0.003	7.02	0.11	10.77	1.00	0.003	6.82	0.11	0.09	0.99	0.04
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	3.41	0.22	1.00	0.07	15.43	0.24	4.53	1.00	0.07	14.31	0.23	0.27	1.10	0.04
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.08	0.01	1.00	0.003	7.48	0.12	79.76	0.96	0.003	7.11	0.11	0.01	1.04	0.09
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.85	0.044	1.00	0.07	19.66	0.31	20.65	0.97	0.07	19.65	0.31	0.042	0.98	0.07
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	1.21	0.046	1.00	0.02	26.41	0.42	21.80	1.00	0.02	23.83	0.38	0.058	1.05	0.01
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.74	0.042	0.98	0.03	21.25	0.33	19.12	0.89	0.03	20.06	0.32	0.032	0.97	0.03
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.59	0.038	0.92	0.31	27.21	0.13	18.52	0.78	0.29	26.11	0.13	0.024	0.89	0.23
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	7.06	0.110	0.92	0.07	107.45	0.52	7.67	0.77	0.05	102.83	0.50	0.048	0.89	0.07
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	2.69	0.059	0.96	0.77	59.53	0.29	11.67	0.82	0.66	58.89	0.28	0.043	0.89	0.5

^ατο μονοσυστατικό διάλυμα περιέχει ένα μόνο μέταλλο στο εύρος συγκεντρώσεων που δίνεται στον Πίνακα 3.10.

^βτο πολυσυστατικό διάλυμα περιέχει Ni, Zn, Cu και Pb μαζί στο εύρος συγκεντρώσεων που δίνεται στον Πίνακα 3.10

Πίνακας 6.5(δ): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά που προστίθενται στο διήθημα των υγρών αποβλήτων (διεργασία δύο σταδίων) σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Langmuir					Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)					Temkin		
			q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R _L	χ ²	K _F (mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹)	n	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	χ ²	A (l mg ⁻¹)	b (J mol ⁻¹)	χ ²
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	14.28	0.24	0.0204	0.11-0.91	0.07	0.85	2.00	1.38	47.20	0.80	6.71×10 ⁻³	8.63	0.957	0.81	1190.6	1.74
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	9.82	0.15	0.0611	0.05-0.81	0.27	1.52	2.84	2.47	33.02	0.51	5.43×10 ⁻³	9.59	2.832	0.88	1360.4	1.65
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	8.37	0.13	0.0959	0.10-0.82	0.09	0.93	1.72	0.50	39.30	0.62	5.08×10 ⁻³	9.92	0.316	2.26	1930.1	1.65
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	4.38	0.02	0.0750	0.12-0.99	0.01	0.43	1.84	0.44	28.24	0.14	4.85×10 ⁻³	10.15	0.267	1.69	4707.2	5.65
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	9.93	0.17	0.0313	0.08-0.87	0.04	0.94	2.37	1.18	29.23	0.50	5.91×10 ⁻³	9.20	0.938	0.92	1572.7	0.67
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	11.85	0.18	0.1193	0.03-0.69	0.52	2.69	3.40	4.43	35.15	0.54	4.41×10 ⁻³	10.64	4.604	2.65	1303.0	3.09
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	15.40	0.24	0.0773	0.12-0.85	0.06	1.18	1.34	0.25	133.79	2.11	6.45×10 ⁻³	8.81	0.130	2.93	1451.9	3.07
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	21.06	0.10	0.0604	0.08-0.88	0.07	1.66	1.62	1.08	211.55	1.02	5.72×10 ⁻³	9.35	0.810	2.68	877.3	0.00
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	4.89	0.08	0.0545	0.05-0.79	0.04	0.86	3.23	0.96	11.88	0.20	4.81×10 ⁻³	10.19	0.925	0.35	5211.9	4.19
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	5.32	0.08	0.2434	0.01-0.66	0.48	1.95	5.19	2.42	12.44	0.19	3.28×10 ⁻³	12.34	2.867	1.76	2417.8	3.19
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	9.42	0.15	0.0470	0.18-0.90	0.003	0.56	1.48	0.18	63.60	1.00	6.73×10 ⁻³	8.62	0.097	1.43	1998.6	1.89
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	14.10	0.07	0.0621	0.08-0.88	0.04	1.39	1.93	1.55	111.41	0.54	5.39×10 ⁻³	9.64	1.494	4.96	1456.2	3.74
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	24.70	0.42	0.0312	0.14-0.93	0.05	1.43	1.78	1.11	170.21	2.90	4.17×10 ⁻³	10.95	0.852	1.14	704.86	6.21
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	18.02	0.31	0.0203	0.29-0.97	0.06	0.83	1.78	1.07	117.58	2.00	4.44×10 ⁻³	10.61	0.843	0.75	968.61	4.21
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	13.54	0.23	0.0142	0.43-0.99	0.16	0.46	1.71	0.79	90.17	1.54	5.01×10 ⁻³	9.99	0.534	0.84	1461.4	2.77
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	20.00	0.31	0.0405	0.09-0.89	0.18	1.15	1.63	0.78	204.22	3.12	4.63×10 ⁻³	10.40	0.415	1.48	881.28	5.22
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	28.21	0.43	0.0373	0.1-0.90	0.06	1.34	1.45	0.62	356.12	5.45	4.90×10 ⁻³	10.10	0.264	1.62	702.89	7.31
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	11.01	0.17	0.0412	0.1-0.90	0.17	0.79	1.91	0.70	85.19	1.30	4.27×10 ⁻³	10.82	0.566	1.24	1462.9	2.96
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	19.95	0.31	0.0633	0.09-0.88	0.08	1.45	1.49	0.60	256.67	4.04	4.47×10 ⁻³	10.57	0.337	2.49	1000.5	5.14
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	33.31	0.52	0.0537	0.10-0.89	0.03	1.78	1.25	0.28	676.91	10.65	5.10×10 ⁻³	9.90	0.153	2.97	814.48	6.47
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	20.08	0.32	0.0551	0.10-0.89	0.07	1.32	1.48	0.72	239.14	3.76	4.47×10 ⁻³	10.58	0.462	2.14	993.15	4.73
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	28.36	0.45	0.0338	0.08-0.81	0.86	2.93	2.42	4.26	148.57	2.34	3.77×10 ⁻³	11.52	1.994	0.73	522.23	7.10
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	126.72	1.99	0.0793	0.01-0.19	3.20	15.16	1.95	10.56	1113.14	17.52	3.86×10 ⁻³	11.39	7.245	1.10	103.28	32.55
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	68.38	1.08	0.0507	0.02-0.37	3.25	10.88	2.97	18.46	255.92	4.03	3.05×10 ⁻³	12.80	13.744	0.82	203.94	21.78

Πίνακας 6.5(ε): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων τριών παραμέτρων για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά που προστίθενται στο διήθημα των υγρών αποβλήτων (σύστημα δύο σταδίων) σε μονοστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	R-P				Toth					Sips				
			K_R (l g ⁻¹)	a_R (l mg ⁻¹)	β_{R-P}	χ^2	q_m (mg g ⁻¹)	q_m (mmol g ⁻¹)	A_T (mg l ⁻¹) [†]	T	χ^2	q_m (mg g ⁻¹)	q_m (mmol g ⁻¹)	a_s (l mg ⁻¹)	n_s	χ^2
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.29	0.02	1.00	0.07	14.28	0.24	49.09	1.00	0.07	13.46	0.23	0.02	1.09	0.047
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.60	0.06	1.00	0.27	9.82	0.15	16.37	1.00	0.27	9.01	0.14	0.08	1.34	0.033
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.80	0.10	1.00	0.09	8.37	0.13	10.43	1.00	0.09	7.72	0.12	0.12	1.08	0.083
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.33	0.07	1.00	0.01	4.38	0.02	13.33	1.00	0.01	4.15	0.02	0.09	1.07	0.007
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.31	0.03	1.00	0.04	9.93	0.17	31.92	1.00	0.04	9.67	0.16	0.03	1.05	0.030
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	1.41	0.12	1.00	0.52	11.85	0.18	8.38	1.00	0.52	11.34	0.17	0.14	1.20	0.347
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	1.19	0.08	1.00	0.06	15.40	0.24	12.94	1.00	0.06	14.33	0.23	0.09	1.03	0.054
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	1.29	0.07	0.98	0.07	21.88	0.11	14.55	0.95	0.07	21.44	0.10	0.06	0.99	0.065
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.27	0.06	1.00	0.04	4.89	0.08	18.36	1.00	0.04	4.69	0.08	0.06	1.12	0.025
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	1.38	0.29	0.98	0.57	5.32	0.08	4.11	1.00	0.48	5.20	0.08	0.27	1.21	0.325
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.44	0.05	1.00	0.003	9.42	0.15	21.29	1.00	0.00	9.09	0.14	0.05	1.02	0.002
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.88	0.06	1.00	0.04	14.11	0.07	16.12	1.00	0.04	13.77	0.07	0.07	1.03	0.039
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.86	0.06	0.89	0.02	26.01	0.44	23.18	0.91	0.03	25.28	0.43	0.03	0.97	0.042
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.36	0.02	1.00	0.06	18.45	0.31	45.79	0.97	0.07	17.71	0.30	0.02	1.02	0.061
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.18	0.01	1.00	0.16	13.54	0.23	74.04	1.00	0.16	13.33	0.23	0.01	1.01	0.164
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.91	0.08	0.86	0.15	26.98	0.41	10.38	0.70	0.13	23.57	0.36	0.03	0.90	0.116
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	1.11	0.05	0.92	0.06	33.30	0.51	17.30	0.84	0.05	31.39	0.48	0.03	0.95	0.045
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.51	0.08	0.88	0.15	13.64	0.21	9.73	0.71	0.13	12.44	0.19	0.03	0.88	0.123
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.25	0.06	1.00	0.08	20.03	0.32	15.71	1.00	0.08	20.64	0.32	0.06	0.98	0.072
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	1.78	0.05	1.00	0.03	33.31	0.52	18.72	1.00	0.03	28.78	0.45	0.07	1.05	0.024
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.11	0.06	1.00	0.07	20.08	0.32	18.15	1.00	0.07	18.89	0.30	0.06	1.04	0.066
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.13	0.07	0.90	0.68	32.49	0.51	11.89	0.76	0.69	30.68	0.48	0.03	0.89	0.701
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	11.11	0.13	0.91	2.97	148.13	2.33	7.50	0.80	2.91	139.33	2.19	0.06	0.91	2.904
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	3.47	0.05	1.00	3.25	68.38	1.08	19.71	1.00	3.25	69.16	1.09	0.05	0.98	3.237

Πίνακας 6.6(α): Λόγοι (α): $q_{m, multi} / q_{m, single}$ από τη μελέτη της προσρόφησης σε πολυσυστατικά και σε μονοστατικά διαλύματα σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων, ιλύος και υγρών αποβλήτων (Υ.Α.)^α

Μέταλλο (pH)	Προσορητής	$q_{m, multi} / q_{m, single}$ (ορυκτά σε υδατικά δ/τα)				
		Langmuir	Toth	Sips	Ελάχιστο (min)	Μέγιστο (max)
Ni (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.57	0.64	0.62	0.57	0.64
Zn (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.30	0.30	0.28	0.28	0.30

Cu (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.46	0.46	0.48	0.46	0.48
Pb (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.03	0.03	0.04	0.03	0.04
Ni (pH=6)	Μπεντονίτης	0.52	0.44	0.46	0.44	0.52
Zn (pH=6)	Μπεντονίτης	0.29	0.28	0.29	0.28	0.29
Cu (pH=6)	Μπεντονίτης	0.37	0.37	0.41	0.37	0.41
Pb (pH=6)	Μπεντονίτης	0.13	0.15	0.14	0.13	0.15
Ni (pH=6)	Ζεόλιθος	0.33	0.33	0.32	0.32	0.33
Zn (pH=6)	Ζεόλιθος	0.30	0.26	0.27	0.26	0.30
Cu (pH=6)	Ζεόλιθος	0.51	0.51	0.55	0.51	0.55
Pb (pH=6)	Ζεόλιθος	0.22	0.23	0.24	0.22	0.24
Μέταλλο (pH)	Προσοροφητής	$q_{m, multi} / q_{m, single}$ (ιλύς απουσία ορυκτών)				
		Langmuir	Toth	Sips	Ελάχιστο (min)	Μέγιστο (max)
Ni (pH=6)	ιλύς	0.23	0.35	0.27	0.23	0.35
Zn (pH=6)	ιλύς	0.59	0.67	0.65	0.59	0.67
Cu (pH=6)	ιλύς	0.46	0.58	0.59	0.46	0.59
Pb (pH=6)	ιλύς	0.10	0.07	0.07	0.07	0.10
Μέταλλο (pH)	Προσοροφητής	$q_{m, multi} / q_{m, single}$ (ορυκτά σε ιλύ)				
		Langmuir	Toth	Sips	Ελάχιστο (min)	Μέγιστο (max)
Ni (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.67	0.72	0.72	0.67	0.72
Zn (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.53	0.37	0.45	0.37	0.53
Cu (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.87	0.95	1.03	0.87	1.03
Pb (pH=6)	Βερμικουλίτης	1.59	1.59	1.53	1.53	1.59
Ni (pH=6)	Μπεντονίτης	0.56	0.42	0.49	0.42	0.56
Zn (pH=6)	Μπεντονίτης	0.53	0.37	0.43	0.37	0.53
Cu (pH=6)	Μπεντονίτης	0.81	0.88	0.87	0.81	0.88
Pb (pH=6)	Μπεντονίτης	3.49	3.49	3.48	3.48	3.49
Ni (pH=6)	Ζεόλιθος	0.65	0.65	0.62	0.62	0.65
Zn (pH=6)	Ζεόλιθος	1.62	0.84	1.26	0.84	1.62
Cu (pH=6)	Ζεόλιθος	0.89	0.89	1.03	0.89	1.03
Pb (pH=6)	Ζεόλιθος	4.41	4.25	4.25	4.25	4.41
Μέταλλο (pH)	Προσοροφητής	$q_{m, multi} / q_{m, single}$ (ορυκτά σε υγρά απόβλητα)				
		Langmuir	Toth	Sips	Ελάχιστο (min)	Μέγιστο (max)
Ni (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.62	0.74	0.76	0.62	0.76
Zn (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.54	0.31	0.40	0.31	0.54
Cu (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.99	0.98	0.92	0.92	0.99

Pb (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.17	0.15	0.14	0.14	0.17
Ni (pH=6)	Μπεντονίτης	0.48	0.48	0.43	0.43	0.48
Zn (pH=6)	Μπεντονίτης	0.53	0.35	0.44	0.35	0.53
Cu (pH=6)	Μπεντονίτης	0.84	0.84	0.89	0.84	0.89
Pb (pH=6)	Μπεντονίτης	0.13	0.11	0.11	0.11	0.13
Ni (pH=6)	Ζεόλιθος	0.25	0.25	0.26	0.25	0.26
Zn (pH=6)	Ζεόλιθος	0.43	0.25	0.32	0.25	0.43
Cu (pH=6)	Ζεόλιθος	1.13	1.08	1.12	1.08	1.13
Pb (pH=6)	Ζεόλιθος	0.17	0.18	0.17	0.17	0.18

^α Το $q_{m, single}$ και $q_{m, multi}$ εκφράζει τη μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα των ορυκτών σε μονοσυστατικό και πολυσυστατικό διάλυμα αντίστοιχα. Η εξαγωγή των λόγων $q_{m, multi} / q_{m, single}$ γίνεται βάσει των q_m που προκύπτουν από τις μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων Sips, Toth και Langmuir.

Πίνακας 6.6(β): Λόγοι q_m , ορυκτών σε ιλύ/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα και q_m , ορυκτών σε υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα, από τη μελέτη της προσρόφησης σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης (υδατικά διαλύματα, ιλύ, υγρά απόβλητα-υ.α.) σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα ^α

Μέταλλο (pH)	Προσοφητής	Σύστημα	q_m , ορυκτών σε ιλύ/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα (ορυκτά σε ιλύ)				
			Langmuir	Toth	Sips	Ελάχιστο (min)	Μέγιστο (max)
Ni (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	0.77	0.80	0.80	0.77	0.80
Zn (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	0.71	0.72	0.81	0.71	0.81
Cu (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	0.61	0.67	0.71	0.61	0.71
Pb (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	2.09	2.05	1.71	1.71	2.09
Ni (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.76	0.77	0.79	0.76	0.79
Zn (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.71	0.78	0.73	0.71	0.78
Cu (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.72	0.77	0.74	0.72	0.77
Pb (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.44	0.38	0.36	0.36	0.44
Ni (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.75	0.75	0.75	0.75	0.75
Zn (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.68	0.69	0.69	0.68	0.69
Cu (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.54	0.54	0.56	0.54	0.56
Pb (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.41	0.38	0.39	0.38	0.41
Ni (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.65	0.71	0.69	0.65	0.71
Ni (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.71	0.80	0.73	0.71	0.80
Ni (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.38	0.38	0.39	0.38	0.39
Zn (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.40	0.59	0.50	0.40	0.59
Zn (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.39	0.59	0.49	0.39	0.59
Zn (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.13	0.21	0.15	0.13	0.21
Cu (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.32	0.32	0.33	0.32	0.33

Cu (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.33	0.32	0.35	0.32	0.35
Cu (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.31	0.31	0.30	0.30	0.31
Cu (pH = 5.5)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.39	0.32	0.34	0.32	0.39
Cu (pH = 5.5)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.30	0.20	0.25	0.19	0.30
Cu (pH = 5.5)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.30	0.30	0.28	0.23	0.30
Pb (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Pb (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.02	0.02	0.01	0.01	0.02
Pb (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Cr (pH=5.5)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.76	0.73	0.66	0.66	0.76
Cr (pH=5.5)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.64	0.61	0.59	0.59	0.64
Cr (pH=5.5)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.66	0.66	0.62	0.62	0.66
Μέταλλο	Προσοφρητής	Σύστημα	q_m , ορυκτών σε υ.α./ q_m , ορυκτών σε υ.δ./τα (ορυκτά σε υ.α.)				
			Langmuir	Toth	Sips	Ελάχιστο (min)	Μέγιστο (max)
Ni (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	0.82	0.84	0.93	0.82	0.93
Zn (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	0.85	0.85	0.90	0.85	0.90
Cu (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	0.71	0.71	0.70	0.70	0.71
Pb (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	2.53	2.48	1.97	1.97	2.53
Ni (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.78	0.88	0.79	0.78	0.88
Zn (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.89	0.89	0.93	0.89	0.93
Cu (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.83	0.81	0.79	0.79	0.83
Pb (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.45	0.39	0.40	0.39	0.45
Ni (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.62	0.63	0.69	0.62	0.69
Zn (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.60	0.60	0.59	0.59	0.60
Cu (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.71	0.71	0.73	0.71	0.73
Pb (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.42	0.44	0.43	0.42	0.44
Ni (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.76	0.73	0.76	0.73	0.76
Ni (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.84	0.80	0.85	0.80	0.85
Ni (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.82	0.84	0.83	0.82	0.84
Zn (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.47	0.82	0.63	0.47	0.82
Zn (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.49	0.71	0.61	0.49	0.71
Zn (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.41	0.61	0.49	0.41	0.61
Cu (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.33	0.33	0.36	0.33	0.36
Cu (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.36	0.35	0.37	0.35	0.37
Cu (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.31	0.33	0.36	0.31	0.36

Cu (pH = 5.5)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.77	0.66	0.74	0.66	0.77
Cu (pH = 5.5)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.63	0.49	0.51	0.49	0.63
Cu (pH = 5.5)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.71	0.79	0.78	0.71	0.79
Pb (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.51	0.50	0.57	0.50	0.57
Pb (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.47	0.52	0.50	0.47	0.52
Pb (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.54	0.57	0.62	0.54	0.62

^α Το q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα, το q_m , ορυκτών σε ιλύ, και το q_m , ορυκτών σε υ.α. εκφράζει τη μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα των ορυκτών που προσδιορίζεται σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων, ιλύος και υγρών αποβλήτων αντίστοιχα. Η εξαγωγή των λόγων q_m , ορυκτών σε ιλύ/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα και q_m , ορυκτών σε υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα γίνεται βάσει των q_m που προκύπτουν από τις μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων Sips, Toth και Langmuir.

Πίνακας 6.7: Λόγοι q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα και q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα από τη μελέτη της προσρόφησης σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης (υδατικά διαλύματα, ιλύ, υγρά απόβλητα-υ.α.) σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα (διεργασία δύο σταδίων)^α

Μέταλλο (pH)	Προσοφητής	Σύστημα	q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα (ορυκτά σε διήθημα ιλύος)				
			Langmuir	Toth	Sips	Ελάχιστο (min)	Μέγιστο (max)
Ni (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	0.98	0.82	0.87	0.82	0.98
Zn (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	0.87	0.87	0.95	0.87	0.95
Cu (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	0.78	0.78	0.81	0.78	0.81
Pb (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	2.39	2.34	1.84	1.84	2.39
Ni (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.92	0.91	0.94	0.91	0.94
Zn (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.91	0.94	0.99	0.91	0.99
Cu (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.84	0.87	0.84	0.84	0.87
Pb (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.53	0.46	0.43	0.43	0.53
Ni (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.92	0.92	1.00	0.92	1.00
Zn (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.89	0.88	0.88	0.88	0.89
Cu (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.72	0.72	0.70	0.70	0.72
Pb (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.43	0.41	0.42	0.41	0.43
Ni (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.85	0.90	0.90	0.85	0.90
Ni (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.86	0.99	0.94	0.86	0.99
Ni (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.67	0.71	0.70	0.67	0.71
Zn (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.87	0.87	0.93	0.87	0.93
Zn (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.95	1.01	1.05	0.95	1.05
Zn (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.67	0.58	0.53	0.53	0.67
Cu (pH = 5.5)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.55	0.48	0.53	0.48	0.55
Cu (pH = 5.5)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.52	0.41	0.43	0.41	0.52
Cu (pH = 5.5)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.41	0.52	0.51	0.40	0.52
Pb (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.04	0.04	0.04	0.04	0.04

Pb (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02
Pb (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
Μέταλλο	Προσοφητής	Σύστημα	q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα (ορυκτά σε διήθημα υ.α.)				
			Langmuir	Toth	Sips	Ελάχιστο (min)	Μέγιστο (max)
Ni (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	0.99	0.85	0.85	0.85	0.99
Zn (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	0.97	0.97	1.02	0.97	1.02
Cu (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	0.86	0.86	0.86	0.86	0.86
Pb (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΠΣ	2.70	2.65	2.20	2.20	2.70
Ni (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.98	0.98	1.03	0.98	1.03
Zn (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.99	0.99	1.02	0.99	1.02
Cu (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.98	0.95	0.89	0.89	0.98
Pb (pH=6)	Μπεντονίτης	ΠΣ	0.79	0.71	0.74	0.71	0.79
Ni (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.97	0.97	1.01	0.97	1.01
Zn (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.96	0.95	0.96	0.95	0.96
Cu (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.82	0.82	0.83	0.82	0.83
Pb (pH=6)	Ζεόλιθος	ΠΣ	0.62	0.60	0.60	0.60	0.62
Ni (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.98	0.99	0.99	0.98	0.99
Ni (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.93	0.80	0.86	0.80	0.93
Ni (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.88	0.88	0.92	0.88	0.92
Zn (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.60	0.81	0.74	0.60	0.81
Zn (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.68	0.77	0.81	0.68	0.81
Zn (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.59	0.63	0.61	0.59	0.63
Cu (pH = 5.5)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.81	0.67	0.77	0.67	0.81
Cu (pH = 5.5)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.80	0.61	0.61	0.61	0.80
Cu (pH = 5.5)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.75	0.75	0.73	0.73	0.75
Pb (pH=6)	Βερμικουλίτης	ΜΣ	0.61	0.60	0.67	0.60	0.67
Pb (pH=6)	Μπεντονίτης	ΜΣ	0.62	0.71	0.67	0.62	0.71
Pb (pH=6)	Ζεόλιθος	ΜΣ	0.66	0.66	0.73	0.66	0.73

^β Το q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος και το q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α. εκφράζει τη μέγιστη προσοφητική χωρητικότητα των ορυκτών που περιέχονται στο διήθημα ιλύος και στο διήθημα των υγρών αποβλήτων, αντίστοιχα. Η εξαγωγή των λόγων q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα και q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα γίνεται βάσει των q_m που προκύπτουν από τις μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων Sips, Toth και Langmuir.

Πίνακας 6.8: Μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα υλικών (q_m) για τη δέσμευση μετάλλων από μονοσυστατικά (ΜΣ) και πολυσυστατικά (ΠΣ) διαλύματα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία

Μέταλλο	Σύστημα	Προσροφητής	q_m (mg g ⁻¹)	Ισόθερμη ^α	Αναφορά
Cr ³⁺	ΜΔ	Ιλύς	26.6 (L, pH=3)	F, L	Iddou & Ouali, 2008
Ni	ΜΣ	Ξηραμένη ιλύς	238.1 (L, pH=4.5)	F, L	Aksu et al., 2002
Cu	ΜΣ	Ανεπεξέργαστη ενεργός ιλύς	80.6 (L, pH=5)	L, F	Al-Qodah et al., 2006
Ni	ΜΣ		40.6 (L, pH=5)	L,F	
Pb	ΜΣ	Ενεργός ιλύς	143.0 (L, pH=4)	L	Hammaini et al., 2007
Cu	ΜΣ		19.1 (L, pH=4)	L	
Zn	ΜΣ		15.7 (L, pH=5)	L	
Ni	ΜΣ		8.8 (L, pH=5)	L	
Pb	ΜΣ	Ιλύς	71.4 (E, pH=5)	L	Nadeem et al., 2008
Pb	ΜΣ	Ξηραμένη ιλύς	131.6 (L, pH=4)	L, F	Wang et al., 2006
Pb	ΜΣ	Ξηραμένη ιλύς	30.3 (L, pH=7.5)	L	Pagnanelli et al., 2009
Pb	ΠΣ (Pb-Cd)		29 (L, pH =7.5)	L	
Cu	ΜΣ	Ιλύς	33 (L, pH=7)	L	Kim et al., 2002
Ni	ΜΣ		2.5 (L, PH=7)	L	
Cu,	ΜΣ	Μη-ζωντανή ιλύς	5.9 (L, pH=3.8)	L	Utgikar et al., 2000
Cu	ΠΣ (Cu, Zn)	Μη-ζωντανή ιλύς	1.9 (L, pH=3.8)	L	
Zn	ΜΣ	Μη-ζωντανή ιλύς	3.4 (L, pH=3.8)	L	
Zn	ΠΣ (Cu, Zn)	Μη-ζωντανή ιλύς	1.5 (L, pH=3.8)	L	
Pb	ΜΣ	Ιλύς	92.51 (L, pH=5)	F	Naiya et al., 2009
Cu	ΜΣ	Ξηραμένη ιλύς	294.0 (L, pH=4)	L	Gulnaz et al., 2005
Pb	ΜΣ	Πυρολυμένη ιλύς	40.3 (L, pH=4)	L	Otero et al., 2009
Cu	ΜΣ	Πυρολυμένη ιλύς	6.7 (L, pH=4)	L	
Pb	ΠΣ (Pb-Cu)	Πυρολυμένη ιλύς	31.2 (L, pH=4)	L	
Cu	ΠΣ (Cu-Pb)	Πυρολυμένη ιλύς	4.5 (L, pH=4)	L	
Pb	ΜΣ	Χημικά ενεργοποιημένη ιλύς	64.1 (L, pH=4)	L	
Cu	ΜΣ	Χημικά ενεργοποιημένη ιλύς	30.7 (L, pH=4)	L	
Pb	ΠΣ (Pb-Cu)	Χημικά ενεργοποιημένη ιλύς	37.3 (L, pH=4)	L	
Cu	ΠΣ (Cu-Pb)	Χημικά ενεργοποιημένη ιλύς	29.9 (L, pH=4)	L	
Ni	ΜΣ	Αναερόβια ιλύς	13.3 (L, pH=7)	L	Van Hullebusch et al., 2005
Ni	ΠΣ (Ni-Co)	Αναερόβια ιλύς	8.9 (L, pH=7)	L	
Ni	ΠΣ (Ni-Co-Fe)	Αναερόβια ιλύς	7.5 (L, pH=7)	L	
Ni	ΜΣ	Αναερόβια ιλύς	12.0 (L, pH=7)	L	
Ni	ΠΣ (Ni-Co)	Αναερόβια ιλύς	7.9 (L, pH=7)	L	
Ni	ΠΣ (Ni-Co-Fe)	Αναερόβια ιλύς	7.1 (L, pH=7)	L	
Cr ³⁺	ΜΣ	Συνθετικός ζεόλιθος (Wujin F)	50.51 (L, pH=4)	L	Wu et al., 2008b
		Συνθετικός ζεόλιθος (Minhang)	13.9 (L, pH=4)	L	
Pb	ΜΣ	Τούρκικος ζεόλιθος	75.63 (pH = 5)	L	Oter et al., 2007
Zn	ΜΣ	Τούρκικος ζεόλιθος	8.21 (pH = 5)	L, F	
Cu	ΜΣ	Τούρκικος ζεόλιθος	7.21 (pH = 5)	L, F	
Ni	ΜΣ	Τούρκικος ζεόλιθος	5.08 (pH = 5)	L,F	
Pb	ΠΣ	Τούρκικος ζεόλιθος	30.98 (pH = 5)	L	Oter et al., 2007
Zn	ΠΣ	Τούρκικος ζεόλιθος	3.53 (pH = 5)	L, F	
Cu	ΠΣ	Τούρκικος ζεόλιθος	0.70 (pH = 5)	L, F	
Ni	ΠΣ	Τούρκικος ζεόλιθος	0.50 (pH = 5)	L,F	
Pb	ΜΣ	Ουκρανικός ζεόλιθος	27.70 (pH=6.2)	L, F	Sprynskyy et al., 2006
Cu	ΜΣ	Ουκρανικός ζεόλιθος	25.76 (pH=6.2)		
Ni	ΜΣ	Ουκρανικός ζεόλιθος	13.03 (pH=6.2)		
Cu	ΠΣ (Co, Cr, Cu, Zn, Ni)	Εμπορικός ζεόλιθος 4A	53.5 (L, pH= 3)	L	Hui et al., 2005
Zn		Εμπορικός ζεόλιθος 4A	31.6 (L, pH=3)	L	
Ni		Εμπορικός ζεόλιθος 4A	7.9 (L, pH=3)	L	
Cu	ΜΣ	Ιταλικός ζεόλιθος	10.8 (L)	L, F	Cincotti et al., 2006
Pb	ΜΣ	Ιταλικός ζεόλιθος	27.8-124.3 (L)		
Zn	ΜΣ	Ιταλικός ζεόλιθος	3.3 (L)		
Zn	ΜΣ	Συνθετικός ζεόλιθος A	281.5 (D-R)	F, D-R	El-Kamash et al., 2005

Pb Cu	ΜΣ ΜΣ	Τροποποιημένος ζεόλιθος από υπτάμνη τέφρα	420.6 (L, pH=5) 90.6 (L, pH=5)	L, D-R	Apiratikul & Pravasnant, 2008
Pb	ΜΣ	Φυσικός ζεόλιθος Ενεργοποιημένος ζεόλιθος	79.3, 94.4, 102.2 (L, S, T, pH=4.5) 129.7, 141.6, 146.3 (L, S, T, pH=4.5)	T, Sips, Toth, R-P, L	Günay et al., 2007
Ni	ΜΣ	Ζεόλιθος	3.28 (L, pH=7)	L	Argun, 2008
Pb	ΠΣ (Cu, Cd)	Ζεόλιθος	12.5 (L, pH=1.2)	L	Tao et al., 2010
Zn Cu Pb	ΜΣ ΜΣ ΜΣ	Κροατικός ζεόλιθος	13.5, 13.1 (D-R, MDR, pH=5.3-5.5) 26.1 (D-R, MDR, pH=4.9-5.8) 89.1, 89.3 (D-R, MDR, pH=5.2-5.4)	D-R, MD-R	Perić et al., 2004
Cu Zn	ΜΣ ΜΣ	Ζεόλιθος	9.0 (L, pH=6-7) 8.8 (L, pH=6-7)	L, DKR	Erdem et al., 2004
Cu Ni	ΜΣ ΜΣ	Τούρκικος ζεόλιθος Τούρκικος ζεόλιθος	33.0 (L, pH=5-6) 119.7 (L, pH=5-6)	L, F	Kocaoba et al., 2007
Ni	ΜΣ ΜΣ	Φυσικός ζεόλιθος Ενεργοποιημένος ζεόλιθος	8.7 (L) 10.8 (L)	L	Çoruh et al., 2009
Ni Zn Cu	ΜΣ ΜΣ ΜΣ	Φυσικός ζεόλιθος Φυσικός ζεόλιθος Φυσικός ζεόλιθος	2.0 (L, pH=6) 3.5 (L, pH=6) 5.9 (L, pH=5)	L L L	Álvarez-Ayuso et al., 2003
Ni Zn	ΜΣ ΜΣ	Ζεόλιθος Ζεόλιθος	2.3 (L, pH=6-8) 2.5 (L, pH=6-8)	L	Johnson & Worrall, 2007
Ni Zn Cu Pb	ΠΣ (Cd-Cr-Cu- Zn-Ni-Pb)	Βερμικουλίτης Βερμικουλίτης Βερμικουλίτης Βερμικουλίτης	0.3 (L, pH=4.5) 2.6 (L, pH=4.5) 3.3 (L, pH=4.5) 1.6 (L, pH=4.5)	L L L L	Covelo et al., 2007
Ni Zn Cu Pb	ΠΣ (Zn-Cd-Cu- Mn-Pb)	Βερμικουλίτης Βερμικουλίτης Βερμικουλίτης Βερμικουλίτης	25.3 (E, pH=5.5) 23.4 (E, pH=5.5) 20.6 (E, pH=5.5) 64.1 (E, pH=5.5)		Malandrino et al., 2006
Pb	ΠΣ (Pb-Ni) ΠΣ (Pb-Ag-Ni) ΠΣ (Pb-Ni-Cd)	Βερμικουλίτης Βερμικουλίτης Βερμικουλίτης	36.3 (L, pH=5) 35.0 (L, pH=5) 35.7 (L, pH=5)	L	Liu et al., 2010
Cu Cr ³⁺	ΜΣ	Βερμικουλίτης Βερμικουλίτης	43.7 (L) 46.9 (L)	L	El-Bayaa et al., 2009
Ni Zn	ΜΣ ΜΣ	Ζεόλιθος-βερμικουλίτης Ζεόλιθος-βερμικουλίτης	16.5 (L, pH=6-8) 18.0 (L, pH=6-8)	L	Johnson & Worrall, 2007
Zn	ΜΣ	Βερμικουλίτης	39.2 (E, pH=5.2)	L	Da Fonseca et al., 2006
Cu Ni Cu Ni	ΜΣ	Φυσικός βερμικουλίτης Φυσικός βερμικουλίτης Διογκωμένος βερμικουλίτης Διογκωμένος βερμικουλίτης	26.0 (L, pH=5) 19.3 (L, pH=6) 8.60 (L, pH=5) 5.91 (L, pH=6)	L	Álvarez-Ayuso & García-Sánchez, 2003a
Pb	ΜΣ	Φυσικός μπεντονίτης Ενεργοποιημένος μπεντονίτης Ενεργοποιημένος μπεντονίτης	16.70 (L, pH=6) 8.92 (L, pH=6) 58.88 (L, pH=6)	L	Eren et al., 2009
Pb	ΜΣ	MX-80 μπεντονίτης	68.58 (L, pH=3.5)	L, F, D-R	Xu et al., 2008
Pb Ni	ΜΣ ΜΣ	Μοντμοριλονίτης Μοντμοριλονίτης	31.1 (L, pH=5.7) 21.1 (L, pH=5.7)	L, F	Gupta & Bhattacharyya, 2008
Cu	ΜΣ	Μοντμοριλονίτης ZrO-μοντμοριλονίτης TBA-μοντμοριλονίτης	28.8 (L, pH=5.7) 7.1 (L, pH=5.7) 27.3 (L, pH=5.7)	L	Bhattacharyya & Gupta, 2006
Zn Cu	ΜΣ	Çankiri μπεντονίτης Çankiri μπεντονίτης	80.64 (L, pH=7) 44.84 (L, pH=8)	L, F L	Veli & Alyüz, 2007
Zn	ΜΣ	Na-μπεντονίτης Φυσικός μπεντονίτης	54 (E, pH=4) 24 (E, pH=4)	L, F	Kaya & Ören, 2005
Cu	ΜΣ ΠΣ (Cu-Cd)	Μπεντονίτης Μπεντονίτης	5.3 (pH=5) 4.7 (pH=5)	F F	Malandrino et al., 2006
Zn	ΜΣ	Μπεντονίτης	68.49 (L, pH=6.76)	L	Sen & Gomez, 2011

Pb	ΜΣ	Μπεντονίτης	7.56 (L, pH=6)		Mishra & Patel, 2009
Zn	ΜΣ	Μπεντονίτης	9.12 (L, pH=6)		
Pb	ΠΣ (Pb-Zn)	Μπεντονίτης	7.56 (L, pH=6)	L	
Zn	ΠΣ (Pb-Zn)	Μπεντονίτης	5.80 (L, pH=6)		
Cu	ΜΣ	Μπεντονίτης	7.59 (L, pH=6)	L	Ulmanu et al., 2003
	ΠΣ (Cu-Cd)	Μπεντονίτης	7.56 (L, pH=6)	L	
Cu	ΜΣ	Ενεργοποιημένος μπεντονίτης	16.14 (L, pH=3)	L, D-R	Lin & Juang, 2002
Zn	ΜΣ	Ενεργοποιημένος μπεντονίτης	13.27 (L, pH=3)		
Cu	ΜΣ	Ενεργοποιημένος μπεντονίτης	58.44 (L, pH=6)	L, F	Eren et al., 2010
Cu	ΜΣ	Μπεντονίτης	42.4 (L, pH=6)	L, F	Eren, 2008
Cu	ΜΣ	ΜnO-μπεντονίτης	105.4 (L, pH=6)		
Ni	ΜΣ	Na-μπεντονίτης	24.2 (L)	L	Álvarez-Ayuso & A. García-Sánchez, 2003b
Ni	ΜΣ	Ca-μπεντονίτης	6.3 (L)		
Zn	ΜΣ	Na-μπεντονίτης	23.1 (L)		
Zn	ΜΣ	Ca-μπεντονίτης	5.8 (L)		
Cu	ΜΣ	Na-μπεντονίτης	30 (L)		
Cu	ΜΣ	Ca-μπεντονίτης	7.7 (L)		
Cu	ΜΣ	Μοντμοριλονίτης	25.5 (L, pH=5.7)	L, F	Bhattacharyya & Gupta, 2008b
Ni	ΜΣ	Μοντμοριλονίτης	21.1 (L, pH=5.7)		
Cu	ΜΣ	Φυσικός μπεντονίτης	32.17 (L, pH=3-6.5)	L, F	Eren & Afsin, 2008
	ΜΣ	Ενεργοποιημένος μπεντονίτης	42.41 (L, pH=3-6.5)		

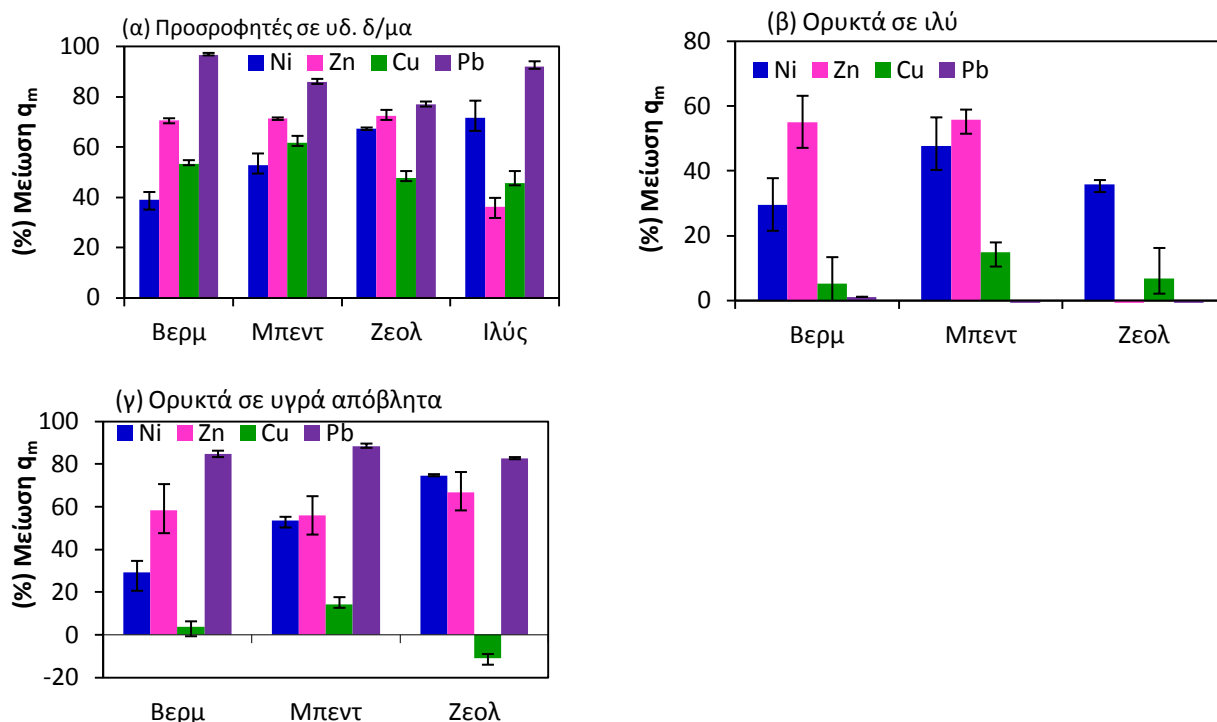
^a L: Langmuir, F: Freundlich, D-R: Dubinin – Radushkevich, MDR: τροποποιημένη D-R, S: Sips, T: Toth, R-P: Redlich-Peterson

6.3 Επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων

Στην παρούσα ενότητα εξετάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης των ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων στην προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ και στα ορυκτά σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων, ιλύος και υγρών αποβλήτων. Ο βαθμός παρεμπόδισης της δράσης των ορυκτών στα πολυσυστατικά διαλύματα (Ni, Zn, Cu, Pb) προσδιορίζεται από τους λόγους $q_{m, multi} / q_{m, single}$ (Πίνακας 6.6α). Στο Σχήμα 6.6 δίνεται συγκεντρωτικά η μείωση στο q_m που παρατηρείται λόγω της παρουσίας των μετάλλων σε πολυσυστατικό διάλυμα (Ni, Zn, Cu, Pb) σε σύγκριση με το q_m που προκύπτει όταν κάθε μέταλλο βρίσκεται ξεχωριστά σε μονοσυστατικό διάλυμα στο αντίστοιχο είδος υγρής φάσης (υδατικά διαλύματα, ανάμικτο υγρό, υγρά απόβλητα). Τα q_m στα οποία στηρίζεται η ανάλυση προκύπτουν από το μέσο όρο των q_m που προβλέπονται από τις εξισώσεις ισόθερμων που περιγράφουν ικανοποιητικά κάθε σύστημα προσρόφησης.

Συνήθως, η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων έχει αρνητική επίδραση στην προσρόφηση του μετάλλου, λόγω του αυξημένου ανταγωνισμού μεταξύ των μεταλλικών ιόντων για τη δέσμευση των διαθέσιμων θέσεων. Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις η συνολική μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητή για τη δέσμευση όλων των μετάλλων από το διάλυμα είναι συγκρίσιμη ή ακόμα και μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει για το κάθε μέταλλο ξεχωριστά. Αυτό συμβαίνει διότι ορισμένες ενεργές θέσεις του στερεού παραμένουν ανεκμετάλλευτες μετά την προσρόφηση του μετάλλου από μονοσυστατικό σύστημα, καθότι αυτές χαρακτηρίζονται από ικανότητα δέσμευσης συγκεκριμένων μόνο (άλλων) μετάλλων. Το τελευταίο διαπιστώνεται και από τους Sağ et al. (2003), οι οποίοι παρατηρούν ότι παρότι η ταυτόχρονη προσρόφηση του Cu και του Pb στην ιλύ είναι ανταγωνιστική (μείωση του q_m σε σχέση με το μονοσυστατικό διάλυμα), η συνολική προσροφητική χωρητικότητα της ενεργού ιλύος για το σύνολο των μετάλλων [Pb+Cu] είναι μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει για το κάθε μέταλλο ξεχωριστά. Ορισμένες θέσεις προσρόφησης είναι «ειδικές» και προορίζονται αποκλειστικά για τη δέσμευση συγκεκριμένου μετάλλου με αποτέλεσμα η συνολική προσροφητική χωρητικότητα των ορυκτών για το σύνολο των μετάλλων να αυξάνεται παρουσία πολλών μεταλλικών ιόντων στο σύστημα συγκριτικά με αυτή που προκύπτει για το κάθε μέταλλο μεμονωμένα σε μονοσυστατικό σύστημα. Ωστόσο, αρκετές θέσεις προσρόφησης μπορεί να είναι «μη ειδικές» και να μην χαρακτηρίζονται από ικανότητα δέσμευσης συγκεκριμένου μετάλλου. Συνεπώς, η παρουσία άλλων μεταλλικών ιόντων ενισχύει τον ανταγωνισμό για την κατάληψή τους οδηγώντας σε μείωση του q_m για τη δέσμευση του κάθε μετάλλου σε σχέση με αυτό που προκύπτει από την παρουσία του μετάλλου σε μη ανταγωνιστικό περιβάλλον (Bueno et al., 2008; Jha

et al., 2008). Η αρνητική επίδραση της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων στο διάλυμα στην προσρόφηση του κάθε μετάλλου ξεχωριστά έχει διαπιστωθεί και από άλλους ερευνητές (Pagnanelli et al., 2009; Oter et al., 2007; Malandrino et al., 2006; Van Hullebusch et al., 2005) (Πίνακας 6.8).



Σχήμα 6.6: Ποσοστιαία Μείωση του q_m των προσροφητών σε πολυσυστατικό διάλυμα μετάλλων συγκριτικά με το αντίστοιχο σε μονοσυστατικό διάλυμα στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης

Ο βαθμός επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος του μετάλλου, του προσροφητή και της υγρής φάσης στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση. Η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων και συνεπώς η μείωση στο q_m είναι συνήθως μεγαλύτερη όταν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα (Σχήμα 6.6 α) από ότι στα άλλα δύο είδη υγρής φάσης. Παρατηρείται σημαντική μείωση της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών όταν αυτά βρίσκονται σε πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα ($q_{m, multi} / q_{m, single} < 0.65$). Τα ορυκτά υφίστανται τη μεγαλύτερη παρεμπόδιση για την προσρόφηση του Pb, καθώς ο λόγος $q_{m, multi} / q_{m, single}$ λαμβάνει πολύ χαμηλές τιμές (< 0.25). Τη δεύτερη υψηλότερη παρεμπόδιση εμφανίζει η προσρόφηση του Zn στα ορυκτά. Οι λόγοι $q_{m, multi} / q_{m, single}$ που προβλέπονται από τις διαφορετικές εξισώσεις είναι παρόμοιοι σε όλες τις περιπτώσεις, λόγω της καλής προσέγγισης των εξισώσεων τριών παραμέτρων με αυτή του Langmuir (Πίνακας 6.6α). Η εξαγωγή των παραπάνω λόγων γίνεται βάσει των q_m που προκύπτουν από τις εξισώσεις Sips, Toth και Langmuir.

Όταν τα ορυκτά βρίσκονται σε πολυσυστατικό διάλυμα παρουσία ιλύος, ο λόγος $q_{m, multi} / q_{m, single}$ δείχνει ότι η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων μειώνει την προσροφητική ικανότητα των ορυκτών για την πρόσληψη του Ni και του Zn. Αντίθετα, η μείωση στο q_m είναι πολύ μικρή για το Cu, ενώ δεν παρατηρείται μείωση για το Pb (Σχήμα 6.6 β). Αυτό σε κάποιο βαθμό οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθεσιμότητα ιόντων Cu και Pb σε μονοσυστατικό περιβάλλον ιλύος που έχει αντίκτυπο στη διαμόρφωση του q_m . Η σημαντική μείωση της απόδοσης της ιλύος για την προσρόφηση των μετάλλων από πολυσυστατικό σύστημα (Σχήμα 6.6 α) αυξάνει τη διαθεσιμότητα της συγκέντρωσης των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά σε σχέση με την αντίστοιχη στα μονοσυστατικά διαλύματα. Η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων είναι μεγαλύτερη όταν τα ορυκτά βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα.

Η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων δρα πιο κατασταλτικά για την προσρόφηση του Pb στα ορυκτά, καθώς ο λόγος $q_{m, multi} / q_{m, single}$ είναι μικρότερος του 0.2.

Σημαντική παρεμπόδιση υφίσταται ο ζεόλιθος για την πρόσληψη του Ni και του Zn από πολυσυστατικά υγρά απόβλητα. Αντίθετα, το ανταγωνιστικό περιβάλλον δεν περιορίζει σημαντικά την προσρόφηση του Cu. Η μικρή μείωση στο q_m των ορυκτών για την προσρόφηση ορισμένων μετάλλων (π.χ. Cu) στα πολυσυστατικά υγρά απόβλητα μπορεί να αποδοθεί στην περιορισμένη δημιουργία αδιάλυτων μορφών μετάλλων με αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη διαθεσιμότητά τους σε διαλυτή μορφή για προσρόφηση στα ορυκτά σε σχέση με την αντίστοιχη στα μονοσυστατικά διαλύματα (Σχήμα 6.6 γ).

Η απόδοση της ενεργού ιλύος μειώνεται σημαντικά όταν η προσρόφηση των μετάλλων λαμβάνει χώρα σε ανταγωνιστικό περιβάλλον ($q_{m, multi} / q_{m, single} < 0.7$) (Πίνακας 6.6α). Η ιλύς φαίνεται να υφίσταται μεγαλύτερη παρεμπόδιση από τα ορυκτά για τη δέσμευση του Ni και του Pb λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων ενώ μικρότερη είναι η επίδραση των τελευταίων για την προσρόφηση του Cu και του Zn (Σχήμα 6.6 α). Συγκεκριμένα, η μείωση του q_m της ιλύος για την πρόσληψη του Pb σε πολυσυστατικό περιβάλλον είναι μεγαλύτερη του 90% ($q_{m, multi} / q_{m, single}$: 0.07–0.10). Ωστόσο, παρά τη σημαντική παρεμπόδιση που υφίσταται η ιλύς για τη δέσμευση του Pb στα πολυσυστατικά διαλύματα εξακολουθεί να εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για το συγκεκριμένο μέταλλο έναντι των υπολοίπων μετάλλων. Η μικρότερη παρεμπόδιση της ιλύος παρατηρείται για την προσρόφηση Zn με το λόγο $q_{m, multi} / q_{m, single}$ να κυμαίνεται από 0.59 – 0.67. Η προσρόφηση του Cu και του Zn στην ιλύ υφίσταται μικρότερη μείωση λόγω της παρουσίας των άλλων μετάλλων από την αντίστοιχη των συγκεκριμένων μετάλλων στα ορυκτά όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε πολυσυστατικό διάλυμα, ενώ το αντίθετο παρατηρείται για το Ni. Η μείωση της προσροφητικής χωρητικότητας της ιλύος για τη δέσμευση συγκεκριμένου μετάλλου, λόγω της ανταγωνιστικής παρουσίας δύο ή περισσότερων μετάλλων αποτυπώνεται στα αποτελέσματα και άλλων ερευνητών (Otero et al., 2009; Sağ et al., 2003; Utgikar et al., 2000). Σύμφωνα με τα ευρήματα των Utgikar et al. (2000) το q_m της ιλύος για το Cu και τον Zn μειώνεται κατά 30%, όταν τα δύο μέταλλα συνυπάρχουν.

Ο βαθμός μείωσης της απόδοσης του προσροφητή για συγκεκριμένο μεταλλικό ιόν εξαρτάται από την συγγένεια και τη εκλεκτικότητα του προσροφητή για το ιόν σε σύγκριση με τα ανταγωνιστικά ιόντα, τα χαρακτηριστικά των θέσεων προσρόφησης (π.χ. λειτουργικές ομάδες, δομή, επιφανειακές ιδιότητες κ.λ.π.), τις ιδιότητες του μετάλλου (π.χ. συγκέντρωση, μέγεθος ιόντος, μοριακή δομή, βαθμός ενυδάτωσης, δυναμικό ιονισμού, ηλεκτρωνητικότητα, ενθαλπία ενυδάτωσης, κ.λ.π.) και τη σύσταση της υγρής φάσης (Ansari et al., 2011; Hui et al., 2005; Aksu et al., 2002). Η μείωση του q_m σε ανταγωνιστικό υδατικό περιβάλλον ακολουθεί τη σειρά $Pb > Zn > Cu > Ni$ για το βερμικουλίτη και το μπεντονίτη, $Pb > Zn > Ni > Cu$, για το ζεόλιθο και $Pb > Ni > Cu > Zn$ για την ιλύ, ενώ στα πολυσυστατικά υγρά απόβλητα η σειρά αλλάζει με τη μικρότερη μείωση στο q_m να παρατηρείται κατά την προσρόφηση του Cu. Επομένως, η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων φαίνεται να είναι μεγαλύτερη για την προσρόφηση του Pb στα ορυκτά (σε υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα) και στην ιλύ, έναντι των υπολοίπων μετάλλων. Το τελευταίο δεν ήταν αναμενόμενο, καθότι όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των πειραμάτων ισορροπίας κατά την εξέταση της προσρόφησης, τα ορυκτά και η ιλύς εμφανίζουν μεγαλύτερο q_m και συνεπώς μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για το Pb έναντι των υπολοίπων μετάλλων (Ενότητα 6.2). Συνήθως, το μέταλλο που παρουσιάζει μεγαλύτερη συγγένεια για τον προσροφητή είναι άμεσα προσροφήσιμο και παρουσιάζει ανταγωνιστικό πλεονέκτημα έναντι των υπολοίπων μετάλλων. Για παράδειγμα, οι Otero et al. (2009) βρήκαν ότι η προσρόφηση του Pb στην ιλύ μειώνεται σε μεγαλύτερο βαθμό παρουσία Hg^{2+} , ενώ η παρουσία του Cr^{3+} επιδρά σε μικρότερο βαθμό. Αντίστοιχα, μεγαλύτερη μείωση στην προσρόφηση του Cu παρατηρείται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον Hg^{2+} και μικρότερη μείωση παρουσία Pb^{2+} . Η εκλεκτικότητα της ιλύος για τη δέσμευση των μετάλλων από πολυσυστατικό περιβάλλον ακολουθεί τη σειρά $Hg^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cr^{3+}$. Αντίστοιχα είναι και τα ευρήματα των Leung et al. (2001) με τη δέσμευση του Pb στις λειτουργικές ομάδες της ιλύος να είναι μεγαλύτερη από αυτή των υπολοίπων μετάλλων, ενώ ταυτόχρονα η προσρόφηση του καταπιέζεται σε μικρότερο βαθμό σε ανταγωνιστικό περιβάλλον. Σύμφωνα με τους Tao et al. (2010) η ανταγωνιστική παρουσία Cu^{2+} και Cd^{2+} στο διάλυμα δεν παρεμποδίζει την προσρόφηση του Pb^{2+} σε Na-ζεόλιθο, καθώς η απόδοση του ορυκτού σε πολυσυστατικό διάλυμα είναι παρόμοια με αυτή που προκύπτει για το μονοσυστατικό διάλυμα Pb^{2+} . Το γεγονός αυτό αποδίδεται στην υψηλή εκλεκτικότητα του ζεόλιθου για το Pb^{2+} . Παράλληλα, η μεγάλη προτίμηση του Na-μπεντονίτη για το Cu μπορεί να εξηγήσει τη σημαντική μείωση στην προσρόφηση του Ni που παρατηρείται όταν τα δύο μέταλλα συνυπάρχουν στο διάλυμα Liu & Zhou, 2010). Σε αντίστοιχα συμπεράσματα καταλήγουν οι Futalan et al.

(2010), καθώς αναφέρουν ότι η προσρόφηση του Ni στον μπεντονίτη παρεμποδίζεται σε μεγάλο βαθμό λόγω της παρουσίας Pb ή Cu στο διάλυμα.

Σύμφωνα ωστόσο με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης ο βαθμός μείωσης του q_m των προσροφητών για κάθε μέταλλο δεν φαίνεται να συνδέεται πάντοτε με τη σειρά εκλεκτικότητας. Έτσι η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων μπορεί να είναι μεγαλύτερη για την προσρόφηση ενός μετάλλου, ενώ η εκλεκτικότητα του προσροφητή να είναι μεγαλύτερη για το συγκεκριμένο μέταλλο έναντι των υπολοίπων. Σε αντιστοιχία με τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας, οι Olu-Owolabi et al. (2010) παρατηρούν ότι η προσρόφηση του Cu και του Cd στο μπεντονίτη μειώνεται όταν τα δύο μέταλλα συνυπάρχουν στο διάλυμα με τη μείωση να είναι σημαντικότερη για την προσρόφηση του Cu. Ωστόσο, η προσροφητική ικανότητα του ορυκτού είναι μεγαλύτερη για το Cu όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε μονοσυστατικά διαλύματα.

Η μεγαλύτερη επίδραση των ανταγωνιστικών μετάλλων στην προσρόφηση του Pb θα μπορούσε να αποδοθεί στις μικρότερες διαθέσιμες συγκεντρώσεις του συγκεκριμένου μετάλλου για προσρόφηση στα ορυκτά έναντι των υπολοίπων μετάλλων (σε όρους mmol/l). Για παράδειγμα, το Ni διαθέτει σημαντικά μεγαλύτερη συγκέντρωση για προσρόφηση και ιοντοεναλλαγή σε σύγκριση με το Pb με αποτέλεσμα να υφίσταται μικρότερη παρεμπόδιση στην προσρόφηση του όταν βρίσκεται σε πολυσυστατικό περιβάλλον. Επίσης, στα εξεταζόμενα pH, σημαντικό μέρος του Pb κατακρημνίζεται. Τα αδιάλυτα μέταλλα μπορεί να κατακρημνίζονται ανεξάρτητα ή μπορεί να καθιζάνουν στην επιφάνεια του προσροφητή μειώνοντας έτσι την προσροφητική του χωρητικότητα. Ωστόσο, παρά τη σημαντική παρεμπόδιση που υφίσταται ο μπεντονίτης, ο ζεόλιθος και η ιλύς για τη δέσμευση του Pb στα πολυσυστατικά διαλύματα εξακολουθούν να εμφανίζουν μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για το συγκεκριμένο μέταλλο έναντι των υπολοίπων μετάλλων. Τα q_m για τη δέσμευση των μετάλλων στον μπεντονίτη, το ζεόλιθο (υδατικά διαλύματα) και την ιλύ σε πολυσυστατικά διαλύματα ακολουθούν την τάση: $Pb > Cu > Zn > Ni$. Ο Pb άλλωστε χαρακτηρίζεται από μικρότερη ακτίνα και ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης γεγονός που ενισχύει τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα των προσροφητών για το συγκεκριμένο μέταλλο (Πίνακας 2.7). Οι Sprynsky et al. (2006) βρήκαν ότι η σειρά εκλεκτικότητας του κλινοπιλλόλιθου για τα μεταλλικά κατιόντα σε ανταγωνιστικό περιβάλλον μειώνεται ως εξής: $Pb > Cu > Cd > Ni$. Σύμφωνα με τα ευρήματα των Donat et al. (2005) η σειρά προσρόφησης των μετάλλων στον μπεντονίτη από πολυσυστατικό διάλυμα είναι $Pb > Cu > Ni > Cd$. Οι Covelo et al. (2007) διερεύνησαν την ανταγωνιστική προσρόφηση βαρέων μετάλλων σε βερμικουλίτη καταλήγοντας στην ακόλουθη σειρά εκλεκτικότητας: $Cu > Zn > Pb > Cd > Cr > Ni$. Οι Abollino et al. (2003) αναφέρουν ότι η μεγαλύτερη πυκνότητα φορτίου συμβάλλει σε μεγαλύτερη ηλεκτροστατική έλξη των μεταλλικών ιόντων στο Na-βερμικουλίτη. Η σειρά εκλεκτικότητας του ορυκτού στα μέταλλα είναι $Cr^{3+} > Ni > Mn > Zn > Cu > Cd = Pb$. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τα μέταλλα με τη μεγαλύτερη ιονική ακτίνα και τη μικρότερη πυκνότητα φορτίου εμφανίζουν δυσμενή χαρακτηριστικά προσρόφησης, ενώ ταυτόχρονα επηρεάζονται περισσότερο από την πρωτονίωση των επιφανειακών ομάδων του προσροφητή στα χαμηλά pH με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η πρόσληψή τους. Σύμφωνα με τη μελέτη των Inglezakis et al., (2005), η προτίμηση του ζεόλιθου για τα διαφορετικά κατιόντα ακολουθεί τη σειρά: $Pb^{2+} > Fe^{3+} > Cr^{3+} \geq Cu^{2+}$. Παρότι η ενέργεια ενυδάτωσης του Cu είναι μικρότερη από αυτή του Cr και του Fe, ο ζεόλιθος εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για τα τελευταία μέταλλα γεγονός που αποδίδεται από τους ερευνητές στη γεωμετρία των συμπλόκων που σχηματίζουν τα μέταλλα. Συγκεκριμένα ο Cu σχηματίζει τετραεδρικά σύμπλοκα με αποτέλεσμα η κίνηση του ενυδατωμένου Cu^{2+} στο ζεολιθικό πλέγμα να παρεμποδίζεται στερεοχημικά. Αντίθετα, οι Hui et al., (2005) βρήκαν η εκλεκτικότητα του ζεόλιθου 4A για τη δέσμευση των μετάλλων από πολυσυστατικό περιβάλλον ακολουθεί τη σειρά: $Cu > Cr^{3+} > Zn > Co > Ni$. Οι ερευνητές αποδίδουν τη μεγαλύτερη προσρόφηση του Cu και του Cr^{3+} στη μεγαλύτερη κατακρήμνιση των μεταλλικών υδροξειδίων στην επιφάνεια ή στους πόρους του ορυκτού.

Συνεπώς, η σειρά εκλεκτικότητας διαμορφώνεται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η δομή του προσροφητή και τα χαρακτηριστικά των λειτουργικών ομάδων, η ακτίνα ενυδάτωσης, η ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης των μεταλλικών ιόντων και άλλες ιδιότητες αυτών, το είδος και η γεωμετρία των συμπλόκων που σχηματίζει το ιόν με τις ομάδες του προσροφητή, η σύσταση της υγρής φάσης. Για παράδειγμα σύμφωνα με τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας (Ενότητα 6.2), η παρουσία των ορυκτών

σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων και ιλύος επηρεάζει τη σειρά εκλεκτικότητας των μετάλλων καθώς παρατηρούνται διαφορές συγκριτικά με αυτή που προκύπτει όταν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα.

6.4 Σύσταση υγρής φάσης

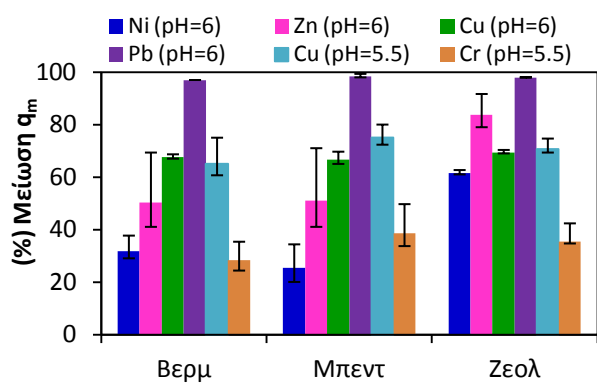
Το μέσο στο οποίο λαμβάνει χώρα η προσρόφηση φαίνεται ότι επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της διεργασίας. Η εξέταση της συμπεριφοράς των ορυκτών για τη δέσμευση των μετάλλων από υγρά απόβλητα είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για την μετέπειτα εφαρμογή τους σε βιομηχανική κλίμακα. Η συμπεριφορά του προσροφητή πρέπει να αξιολογείται στο μέσο όπου λαμβάνει χώρα η διεργασία στην πράξη. Η επίδραση της σύστασης της υγρής φάσης αξιολογείται ως προς συνολική απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα (συνολική απόδοση συστήματος) και ως προς την απόδοση της προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά.

6.4.1 Προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά παρουσία ιλύος

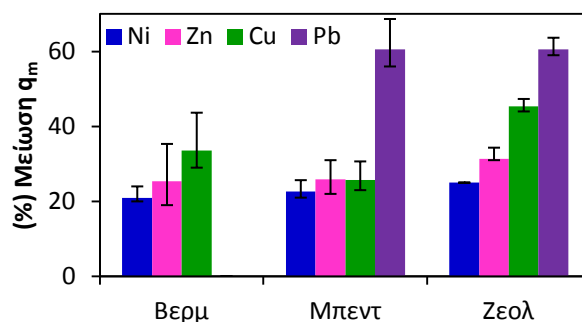
Η αποτίμηση της απόδοσης των ορυκτών για τη δέσμευση των μετάλλων σε περιβάλλον ιλύος είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη μετέπειτα εφαρμογή τους στη βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Η αποτίμηση αυτή πραγματοποιείται μέσω της σύγκρισης της απόδοσης των ορυκτών σε ανταγωνιστικό περιβάλλον ιλύος με αυτή που προκύπτει όταν τα ορυκτά βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα (Πίνακας 6.6β, Σχήμα 6.7 α,β). Για το σκοπό αυτό υπολογίζεται ο λόγος $q_{m, \text{ορυκτών σε ιλύ}}/q_{m, \text{ορυκτών σε υδ.δ/τα}}$ που αποκαλύπτει το βαθμό μείωσης της προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά όταν αυτά βρίσκονται σε περιβάλλον ενεργού ιλύος σε σχέση με τη απόδοσή τους σε υδατικό περιβάλλον. Ο υπολογισμός των λόγων γίνεται χρησιμοποιώντας τα q_m , που προκύπτουν από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας (Ενότητα 6.2). Η συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων εξάγεται έχοντας αφαιρέσει τη συγκέντρωση αυτών που απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης/προσρόφησης στην ιλύ στο δεδομένο pH, η οποία υπολογίζεται κατά τη διενέργεια των πειραμάτων στις ίδιες συνθήκες απουσία ορυκτού. Ένα μέρος των μετάλλων μπορεί να δεσμεύεται στα ορυκτά μέσω κατακρήμνισης ή ανταγωνιστικής προσρόφησης με την ιλύ. Ωστόσο, ο μηχανισμός αυτός δεν λαμβάνεται υπόψη στη συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων, καθώς αφορά σε συγκέντρωση μετάλλων που απομακρύνεται από το σύστημα ανεξάρτητα από την προσθήκη ορυκτών σε αυτό. Οι τιμές του q_m που υπολογίζονται από τις εξισώσεις των ισόθερμων για την προσρόφηση των μετάλλων στα τρία ορυκτά που περιέχονται στο ανάμικτο υγρό είναι σημαντικά μικρότερες από τις αντίστοιχες που υπολογίζονται για την προσρόφηση μετάλλων στα ίδια ορυκτά σε υδατικά διαλύματα. Για τα μονοσυστατικά διαλύματα παρατηρούνται τα ακόλουθα (Σχήμα 6.7 α):

- Πολύ μεγάλη μείωση της απόδοσης των τριών ορυκτών για τη δέσμευση του Pb με το λόγο $q_{m, \text{ορυκτών σε ιλύ}}/q_{m, \text{ορυκτών σε υδ.δ/τα}}$ να είναι μόλις 0.01–0.03
- Μεγάλη μείωση της απόδοσης όλων των ορυκτών για τη δέσμευση του Cu σε pH 6 και 5.5 ($q_{m, \text{ορυκτών σε ιλύ}}/q_{m, \text{ορυκτών σε υδ.δ/τα}} = 0.20\text{--}0.39$)
- Μέτρια παρεμπόδιση της δράσης των ορυκτών για την πρόσληψη του Cr ($q_{m, \text{ορυκτών σε ιλύ}}/q_{m, \text{ορυκτών σε υδ.δ/τα}} = 0.59\text{--}0.76$)
- Μεγάλη μείωση της απόδοσης του ζεόλιθου ($q_{m, \text{ορυκτών σε ιλύ}}/q_{m, \text{ορυκτών σε υδ.δ/τα}} < 0.4$) σε περιβάλλον ενεργού ιλύος για όλα τα μέταλλα, πλην του Cr
- Η παρεμπόδιση της δράσης του βερμικουλίτη και του μπεντονίτη εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του μετάλλου, καθώς παρατηρείται πολύ μεγάλη παρεμπόδιση για το Pb, μεγάλη Cu, σημαντική για τον Zn και μέτρια για το Ni και το Cr.

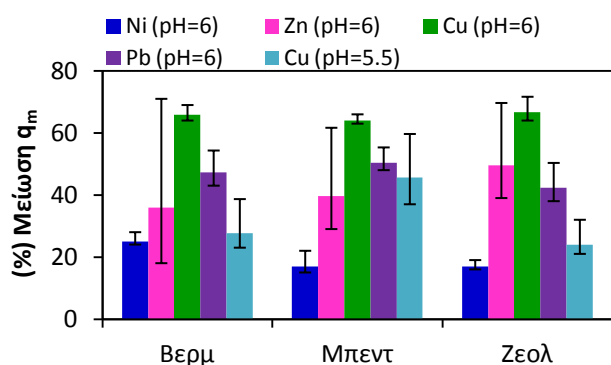
Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται στους λόγους $q_{m, \text{ορυκτών σε ιλύ}}/q_{m, \text{ορυκτών σε υδ.δ/τα}}$ για το ίδιο μέταλλο οφείλονται στις διαφορετικές τιμές q_m που προβλέπονται από τα μοντέλα. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο λόγος $q_{m, \text{ορυκτών σε ιλύ}}/q_{m, \text{ορυκτών σε υδ.δ/τα}}$ που χρησιμοποιείται για την αποτίμηση της απόδοσης των ορυκτών σε περιβάλλον ενεργού ιλύος εξαρτάται από: (α) το είδος του μετάλλου, (β) την απόδοση της ενεργού ιλύος για τη δέσμευση του μετάλλου που καθορίζει και τη συγκέντρωση αυτού που παραμένει διαθέσιμη για την προσρόφηση στα ορυκτά και (γ) την παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων στο σύστημα.



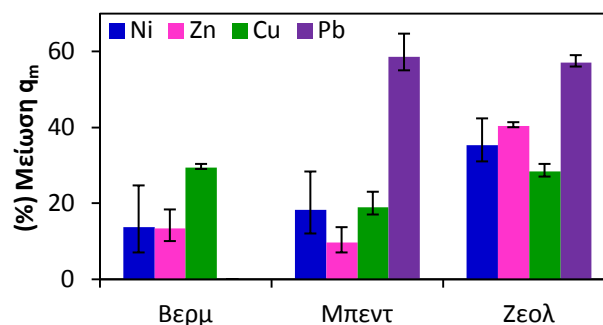
(α) ορυκτά σε ιλύ (ΜΣ)



(β) ορυκτά σε ιλύ (ΠΣ)



(γ) ορυκτά σε υ.α. (ΜΣ)



(δ) ορυκτά σε υ.α. (ΠΣ)

Σχήμα 6. 7: Ποσοστιαία μείωση του q_m των ορυκτών σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υγρών αποβλήτων συγκριτικά με το αντίστοιχο σε υδατικό περιβάλλον για (α,γ) μονοσυστατικά (ΜΣ) και (β,δ) πολυσυστατικά (ΠΣ) διαλύματα

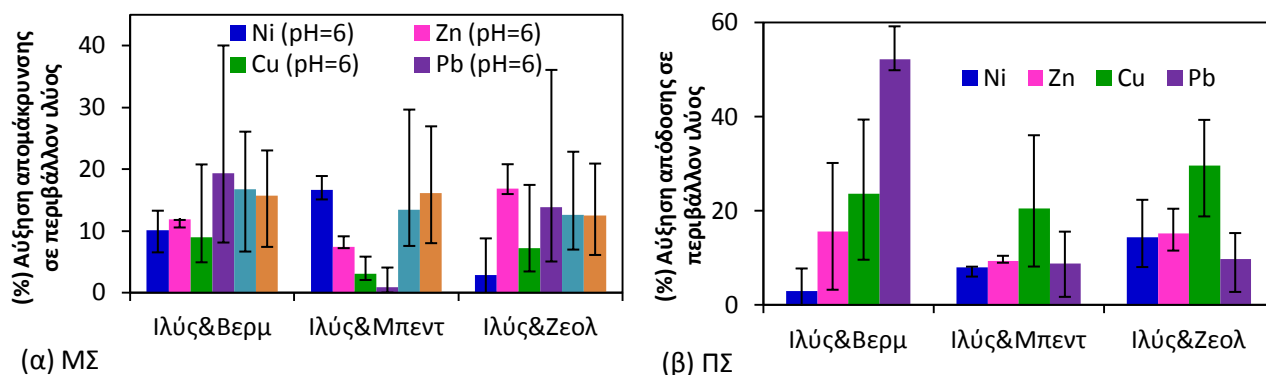
Η παρεμπόδιση της δράσης των ορυκτών σε μονοσυστατικό περιβάλλον ενεργού ιλύος μειώνεται κατά τη σειρά (Σχήμα 6.7 α): ζεόλιθος > μπεντονίτης ≈ βερμικουλίτης για το Zn και το Ni, μπεντονίτης > ζεόλιθος > βερμικουλίτης για το Cu (σε pH 5.5) και το Cr, ενώ τα τρία ορυκτά υφίστανται εξίσου σημαντική μείωση της απόδοσής τους για την προσρόφηση του Cu και του Pb σε pH 6. Ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης υφίστανται παρόμοια παρεμπόδιση για τη δέσμευση του Cu σε pH 6 και 5.5, ενώ η παρεμπόδιση του μπεντονίτη είναι μικρότερη σε pH 6. Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση το pH δεν επηρεάζει ιδιαίτερα το βαθμό παρεμπόδισης της απόδοσης των ορυκτών που οφείλεται στην παρουσία της ιλύος. Το q_m της ιλύος για τη δέσμευση του Cu είναι συγκρίσιμο σε pH 5.5 και 6, με αποτέλεσμα την παρόμοια διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων για προσρόφηση στα ορυκτά. Η μείωση που παρατηρείται στην προσρόφηση του Pb είναι πολύ μεγάλη (97 – 99%) και εξίσου σημαντική και για τα τρία ορυκτά. Η μείωση αυτή οφείλεται κυρίως στην πολύ μικρή διαθέσιμη αρχική συγκέντρωση του μετάλλου για προσρόφηση στα ορυκτά καθώς και στην κατακρήμνιση του μετάλλου στην επιφάνεια του προσροφητή. Για παράδειγμα, η ιλύς απομακρύνει το 99.1% της συνολικής συγκέντρωσης του Pb ακόμα και όταν η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου που προστίθεται στο σύστημα είναι ίση με 3200 mg l^{-1} . Το ίδιο ισχύει σε μικρότερο βαθμό για το Cu. Εντούτοις, οι χαμηλές διαθέσιμες συγκεντρώσεις Pb και του Cu δεν απομακρύνονται πλήρως από τα ορυκτά, γεγονός που υποδηλώνει τη μειωμένη προσροφητική ικανότητα των ορυκτών σε περιβάλλον ενεργού ιλύος. Το τελευταίο πιθανά οφείλεται στη μερική παρεμπόδιση των μετάλλων να φτάσουν στις ενεργές θέσεις προσρόφησης λόγω της συσσωμάτωσης των σωματιδίων του ορυκτού και των βιοκροκιδών. Επιπρόσθετα, η παρουσία στο ανάμικτο υγρό οργανικών και ανόργανων υποκατάστατων και ανταγωνιστικών ιόντων μπορεί να μειώσει σημαντικά τις ενεργές θέσεις προσρόφησης.

Η παρεμπόδιση της προσρόφησης των μετάλλων στα τρία ορυκτά σε μονοσυστατικό περιβάλλον ιλύος μειώνεται σύμφωνα με τη σειρά $\text{Pb} \gg \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr}$. Αντιστροφή της σειράς μεταξύ του Ni και του Cr παρατηρείται για τον μπεντονίτη. Η σημαντικά μειωμένη τιμή του q_m των ορυκτών για το Pb σε περιβάλλον ιλύος δεν σημαίνει ότι τα ορυκτά παρουσιάζουν μικρή εκλεκτικότητα για το Pb. Το υψηλό q_m της ιλύος για

το Cu και ιδιαίτερα για το Pb (Πίνακας 6.3) είναι υπεύθυνο για τη μειωμένη διαθεσιμότητα των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά παρουσία ιλύος με αποτέλεσμα τον υψηλότερο βαθμό παρεμπόδισής τους έναντι των υπολοίπων μετάλλων. Στα πολυσυστατικά διαλύματα, η παρουσία ιλύος μειώνει την απόδοση των ορυκτών για την πρόσληψη των μετάλλων σε σύγκριση με αυτή που παρατηρείται στα πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η μείωση αυτή είναι μέτρια καθώς ο λόγος $q_m, \text{ορυκτών σε ιλύ}/q_m, \text{ορυκτών σε υδ.δ/τα}$ κυμαίνεται από 0.6–0.8. Αντίθετα, η προσρόφηση του Pb στον μπεντονίτη και το ζεόλιθο είναι σημαντικά μικρότερη σε περιβάλλον ιλύος. Εξαιρέση αποτελεί η προσρόφηση του Pb σε βερμικουλίτη, όπου φαίνεται ότι η παρουσία ιλύος αυξάνει την απόδοση του ορυκτού. Βέβαια τόσο στα υδατικά διαλύματα όσο και στην ιλύ το συγκεκριμένο ορυκτό εμφανίζει πολύ μικρή εκλεκτικότητα για το Pb. Η μείωση της απόδοσης των ορυκτών είναι μεγαλύτερη για τη δέσμευση του Pb και του Cu σε σχέση με αυτή του Ni και του Cu. Αυτό, ωστόσο οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Cu και του Pb για προσρόφηση στα ορυκτά σε περιβάλλον ιλύος και όχι σε μικρότερη εκλεκτικότητα των ορυκτών για τα συγκεκριμένα μέταλλα. Το q_m άλλωστε του μπεντονίτη και του ζεόλιθου για το Cu και το Pb σε περιβάλλον ιλύος παραμένει υψηλότερο από αυτό για το Ni και τον Zn, όπως συμβαίνει και στα πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα. Από την εξέταση των λόγων $q_m, \text{multi ορυκτών σε ιλύ}/q_m, \text{multi ορυκτών σε υδ.δ/τα}$ για το πολυσυστατικό διάλυμα ανάμικτου υγρού ενός σταδίου παρατηρείται: (α) μεγαλύτερη καταπίεση της δράσης του ζεόλιθου για το Ni και τον Zn και μικρότερη για το μπεντονίτη και το βερμικουλίτη, (β) πολύ μεγάλη παρεμπόδιση της δράσης του μπεντονίτη και του ζεόλιθου για το Pb και αύξηση της απόδοσης του βερμικουλίτη, (γ) μεγαλύτερη μείωση της απόδοσης του ζεόλιθου για την προσρόφηση του Cu και μικρότερη μείωση της απόδοσης του μπεντονίτη. Η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε πολυσυστατικό περιβάλλον ιλύος παρεμποδίζεται κατά τη σειρά: Cu>Zn>Ni για το βερμικουλίτη, Pb>Zn≈Cu>Ni για τον μπεντονίτη και Pb>Cu>Zn>Ni για το ζεόλιθο. Η δράση των ορυκτών για τη δέσμευση συγκεκριμένου μετάλλου παρεμποδίζεται ως εξής: ζεόλιθος>μπεντονίτης> βερμικουλίτης για το Ni και τον Zn, ζεόλιθος>βερμικουλίτης>μπεντονίτης για το Cu και ζεόλιθος≈μπεντονίτης>βερμικουλίτης για το Pb.

Η επίδραση της παρουσίας της ιλύος στην προσρόφηση των μετάλλων από τα ορυκτά φαίνεται ότι είναι σημαντικά μεγαλύτερη στην περίπτωση των μονοσυστατικών διαλυμάτων. Συγκεκριμένα, ο λόγος $q_m, \text{multi ορυκτών σε ιλύ}/q_m, \text{multi ορυκτών σε υδ.δ/τα}$ είναι μεγαλύτερος από το λόγο $q_m, \text{single ορυκτών σε ιλύ}/q_m, \text{single ορυκτών σε υδ.δ/τα}$. Αυτό συμβαίνει διότι στα μονοσυστατικά διαλύματα το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων προσροφάται στην ιλύ και επομένως δεν είναι διαθέσιμο για προσρόφηση στα ορυκτά. Αντίθετα, η ανταγωνιστική δράση των μεταλλικών ιόντων στα πολυσυστατικά διαλύματα μειώνει την προσροφητική ικανότητα της ιλύος για τα μέταλλα. Ως αποτέλεσμα αυτού, η διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά είναι μεγαλύτερη. Επίσης, το q_m των ορυκτών σε πολυσυστατικά υδατικά συστήματα είναι αρκετά μικρότερο από το αντίστοιχο σε μονοσυστατικά, χωρίς η διαφορά να είναι αντίστοιχη σε περιβάλλον ιλύος.

Παρότι η συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων είναι μειωμένη όταν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα παρουσία ενεργού ιλύος συγκριτικά με την αντίστοιχη στα υδατικά διαλύματα, η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων είναι μεγαλύτερη στην πρώτη περίπτωση. Στο Σχήμα 6.8 φαίνεται η αύξηση στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων λόγω της συνδυασμένης εφαρμογής ορυκτών και ιλύος, σε σύγκριση με την αντίστοιχη που παρατηρείται όταν τα ορυκτά εφαρμόζονται για την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα απουσία ιλύος. Οι σημαντικές διακυμάνσεις οφείλονται στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων που περιέχονται στην υγρή φάση οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά την απόδοση του συστήματος. Μικρότερη αύξηση της απομάκρυνσης σε περιβάλλον ιλύος παρατηρείται για τα μέταλλα που εμφανίζουν υψηλές ποσοστιαίες απομακρύνσεις ανεξάρτητα από την παρουσία ιλύος στο σύστημα. Στις περισσότερες περιπτώσεις η αύξηση στην απομάκρυνση των μετάλλων λόγω της συνδυασμένης εφαρμογής ιλύος-ορυκτών είναι περισσότερο εμφανής στα πολυσυστατικά από ότι στα μονοσυστατικά συστήματα.



Σχήμα 6.8: Αύξηση στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων λόγω της συνδυασμένης εφαρμογής ιλύος-ορυκτών-μεμβρανών συγκριτικά με την αντίστοιχη που προκύπτει κατά την εφαρμογή του συστήματος απουσία ιλύος για (α) μονοσυστατικά (ΜΣ) και (β) πολυσυστατικά (ΠΣ) διαλύματα.

6.4.2 Προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων

Η παρουσία υγρών αποβλήτων συμβάλλει σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από το υγρό άλλα ταυτόχρονα σε μείωση της απόδοσης των ορυκτών. Στην τελευταία περίπτωση η αξιολόγηση στηρίζεται στα αποτελέσματα που προκύπτουν από τα πειράματα ισορροπίας και τον υπολογισμό των λόγων $q_{m, \text{ορυκτών σε υ.α.}}/q_{m, \text{ορυκτών σε υδ.δ./τα}}$ που αντικατοπτρίζουν τη μείωση της συνεισφοράς των ορυκτών για τη δέσμευση των μετάλλων από υγρά απόβλητα συγκριτικά με αυτή που προκύπτει όταν τα ορυκτά περιέχονται σε υδατικά διαλύματα (Πίνακας 6.6β). Η συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων εξάγεται έχοντας αφαιρέσει τη συγκέντρωση των μη διαλυτών μορφών των μετάλλων που απομακρύνονται από το σύστημα λόγω κατακρήμνισης/ιζηματοποίησης και προσρόφησης στα αιωρούμενα στερεά των υγρών αποβλήτων στο δεδομένο pH, η οποία υπολογίζεται κατά τη διενέργεια των πειραμάτων στις ίδιες συνθήκες απουσία ορυκτού. Βέβαια ένα μέρος των ιζημάτων/συμπλόκων με τους υποκαταστάτες των υγρών αποβλήτων μπορεί να δεσμεύεται στην επιφάνεια του ορυκτού και να απομακρύνεται από το σύστημα. Ωστόσο, ο μηχανισμός αυτός δεν λαμβάνεται υπόψη στη συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων, καθώς αφορά σε συγκέντρωση μετάλλων που απομακρύνεται από το σύστημα ανεξάρτητα από την προσθήκη προσροφητών σε αυτό. Στα μονοσυστατικά διαλύματα υπάρχει σημαντική μείωση της συνεισφοράς των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων σε περιβάλλον πρωτοβάθμιων υγρών αποβλήτων σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα, όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 6.6β, και του Σχήματος 6.7 γ,δ.

Όπως φαίνεται από τα δεδομένα του Πίνακα 6.1 τα υγρά απόβλητα περιέχουν διάφορες ανόργανες ουσίες όπως είναι CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , PO_4^{3-} , οργανικές ουσίες που μετρούνται σε όρους COD, TOC και DOC καθώς και $\text{N}_{\text{οργανικό}}$, και παραπέμπουν στην ύπαρξη κάποιων οργανικών υποκαταστατών (πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, σουλφίδια κλπ) και ανταγωνιστικά κατιόντα, όπως είναι το NH_4^+ , το Ca^{2+} , το K^+ , το Mg^{2+} . Η μικρότερη συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων από την αντίστοιχη στα υδατικά διαλύματα μπορεί να οφείλεται: (i) στην παρουσία οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών που δεσμεύονται από το ορυκτό, αλλά δεν παρασύρουν το μέταλλο μαζί τους, καθώς δεν δημιουργούν σύμπλοκα με αυτό με αποτέλεσμα να καταλαμβάνουν ενεργές θέσεις προσρόφησης (Malandrino et al., 2006). Το γεγονός αυτό οδηγεί σε αυξημένο ανταγωνισμό μεταξύ των υποκαταστατών και του μετάλλου για τη δέσμευση των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης (ii) στην παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στα υγρά απόβλητα, όπως είναι η NH_4^+ , το Ca^{2+} , το K^+ , το Mg^{2+} κ.λπ (Πίνακας 6.1), για τα οποία τα μέσα προσρόφησης παρουσιάζουν σημαντική εκλεκτικότητα. Τα ιόντα αυτά καταλαμβάνουν κάποιες από τις ενεργές θέσεις προσρόφησης (Eren et al., 2010; Langella et al., 2000), (iii) στη δημιουργία αδιάλυτων συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών που δεν δεσμεύονται από τον προσροφητή, καθώς και στη δέσμευση του μετάλλου στα αιωρούμενα στερεά και τα κolloειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων (Ziolko et al., 2009; Kempton et al., 1987b). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης για προσρόφηση και συνεπώς τη μείωση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού. Ωστόσο, ο

σχηματισμός αδιάλυτων συμπλόκων/ιζημάτων μεταξύ του μετάλλου και ουσιών των υγρών αποβλήτων συμβάλλει σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου (Σχήμα 6.9), (iv) στην τάση διασύνδεσης ορισμένων μετάλλων με διαλυτούς υποκαταστάτες οι οποίοι δεν προσροφώνται και δεν παγιδεύονται στο προσροφητικό υλικό, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν αυξημένη κινητικότητα στα υγρά απόβλητα. Στην περίπτωση αυτή η δημιουργία διαλυτών συμπλόκων θεωρείται ανταγωνιστική της δημιουργίας επιφανειακών συμπλόκων και η προσρόφηση μειώνεται (Landner & Reuther, 2004; Doula & Ioannou, 2003; Karvelas et al., 2003; Lester, 1987). Η μείωση της προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών μπορεί να οφείλεται στην παρεμπόδιση των ιόντων να φθάσουν στις ενεργές θέσεις προσρόφησης και στην κατάληψη θέσεων προσρόφησης από τους ίδιους τους υποκαταστάτες (Lackovic et al., 2004). Επιπλέον, τα ιζήματα/σύμπλοκα που πιθανά δημιουργούνται ή δεσμεύονται στην επιφάνεια των ορυκτών καθιστούν ανενεργές (βουλώνουν) κάποιες θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διάχυση των ιόντων του μετάλλου στο εσωτερικό των ορυκτών. Η επίδραση επιλεγμένων ουσιών των υγρών αποβλήτων στην απόδοση της προσρόφησης και την απομάκρυνση των μετάλλων αναλύεται στην Ενότητα 6.5. Παράλληλα, η προσρόφηση ενός μέρους των μετάλλων στα αιωρούμενα στερεά και κolloειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων μειώνει τη διαθεσιμότητά τους για προσρόφηση στα ορυκτά. Όσον αφορά την κατακράτηση του μετάλλου από κolloειδή σωματίδια, αυτή μπορεί να πραγματοποιείται λόγω της δημιουργίας συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και των κolloειδών ουσιών καθώς και λόγω απλής προσρόφησης του μετάλλου στην επιφάνεια των ουσιών αυτών. Ο όρος που υιοθετείται στην παρούσα διατριβή για την απομάκρυνση των μετάλλων ως ιζήματα / σύμπλοκα από το σύστημα UF περιλαμβάνει τόσο τα μέταλλα που αντιδρούν χημικά με οργανικές και ανόργανες ουσίες των υγρών αποβλήτων σχηματίζοντας αδιάλυτες ενώσεις, όσο και ιζήματα που δημιουργούνται λόγω της προσρόφησης μετάλλων σε κolloειδή και αιωρούμενα στερεά που περιέχονται στα υγρά απόβλητα.

Ο λόγος q_m , ορυκτών σε υ.α./ q_m , ορυκτών σε υ.δ./τα κυμαίνεται από 0.41–0.82 για τον Zn, 0.69–0.89 για το Ni, 0.49–0.79 και 0.30–0.37 για το Cu σε pH 5.5 και 6 αντίστοιχα, και 0.47–0.62 για το Pb ανάλογα με το ορυκτό και την εξίσωση ισόθερμης που εφαρμόζεται (Πίνακας 6.6β). Η απόδοση του βερμικουλίτη για την απομάκρυνση του Ni σε υγρά απόβλητα παρουσιάζει μεγαλύτερη μείωση σε σύγκριση με τα άλλα δύο ορυκτά, παρότι το συγκεκριμένο ορυκτό παρουσιάζει τη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για το Ni σε υδατικά διαλύματα. Αντίθετα, ο ζεόλιθος εμφανίζει υψηλό λόγο q_m , ορυκτών σε υ.α./ q_m , ορυκτών σε υ.δ./τα, παρά το γεγονός ότι χαρακτηρίζεται από τη μικρότερη εκλεκτικότητα για το Ni στα υδατικά διαλύματα και τη μεγαλύτερη αναχαίτιση σε περιβάλλον ενεργού ιλύος σε σύγκριση με τα άλλα δύο ορυκτά. Η παρουσία υποκαταστατών συμπλοκοποίησης στα υγρά απόβλητα μπορεί να έχει τόσο ευεργετικές όσο και αρνητικές επιπτώσεις στην προσρόφηση των μετάλλων από τα ορυκτά. Στη συγκεκριμένη η περίπτωση, φαίνεται ότι η παρουσία τέτοιων ουσιών στα υγρά απόβλητα δεν μειώνει σημαντικά την προσρόφηση του Ni στο ζεόλιθο, με το q_m να είναι κατά 15% μικρότερο από το αντίστοιχο που προσδιορίζεται στα υδατικά διαλύματα. Στην ενεργό ιλύ η αντίστοιχη τιμή του q_m είναι μόνο το 40% αυτής των υδατικών διαλυμάτων, παρότι η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου για προσρόφηση είναι συγκρίσιμη με αυτή στα υγρά απόβλητα.

Στην περίπτωση του Zn οι τιμές του λόγου q_m , ορυκτών σε υ.α./ q_m , ορυκτών σε υ.δ./τα είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες του Ni. Κατά την προσρόφηση του Cu και του Pb σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων διαπιστώνεται μεγάλη μείωση της προσροφητικής ικανότητας του μπεντονίτη παρά τη μεγάλη εκλεκτικότητα που εμφανίζει το συγκεκριμένο ορυκτό για τα μέταλλα στα υδατικά διαλύματα. Συγκρίνοντας τα τρία ορυκτά, παρατηρείται ότι ο μπεντονίτης έχει το χαμηλότερο λόγο q_m , ορυκτών σε υ.α./ q_m , ορυκτών σε υ.δ./τα. Αντίθετα, ο ζεόλιθος υφίσταται τη μικρότερη παρεμπόδιση στη δράση του για τη δέσμευση του Cu (pH = 5.5) και του Pb σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων, η οποία ωστόσο δεν παύει να είναι σημαντική. Η παρεμπόδιση των ορυκτών είναι πολύ μεγαλύτερη για την δέσμευση του Cu σε pH 6 από ότι σε pH 5.5. Το τελευταίο πιθανά οφείλεται στη μεγαλύτερη τάση του μετάλλου να σχηματίζει ιζήματα/σύμπλοκα στο υψηλότερο pH με αποτέλεσμα να μειώνεται η διαθεσιμότητά του για προσρόφηση στα ορυκτά. Σε κάθε περίπτωση, η απόδοση των ορυκτών για την πρόσληψη των μετάλλων και ιδιαίτερα του Pb είναι σημαντικά μικρότερη σε περιβάλλον ενεργού ιλύος από ότι στα υγρά απόβλητα.

Ο βαθμός επίδρασης των υποκαταστατών στην απόδοση της προσρόφησης εξαρτάται από τη συγκέντρωση και το είδος των υποκαταστατών, το είδος του μετάλλου και την παρουσία του σε μονοσυστατικό ή

πολυσυστατικό διάλυμα, το είδος του προσροφητή και το pH. Η μείωση της απόδοσης των ορυκτών σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε μονοστοιχειακά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά (Σχήμα 6.7 γ): βερμικουλίτης>ζεόλιθος≈μπεντονίτης για την προσρόφηση του Ni, ζεόλιθος>μπεντονίτης≥βερμικουλίτης για τη δέσμευση του Zn και μπεντονίτης>βερμικουλίτης≥ζεόλιθος για την πρόσληψη του Cu (pH 5.5) και του Pb, ενώ είναι παρόμοια για τα τρία ορυκτά για την πρόσληψη του Cu σε pH 6. Επισημαίνεται βέβαια ότι συχνά οι λόγοι $q_{m, \text{ορυκτών σε υ.α.}}/q_{m, \text{ορυκτών σε υδ.δ/τα}}$ για την προσρόφηση του μετάλλου στο ίδιο ορυκτό παρουσιάζουν διακυμάνσεις, που οφείλονται στις αποκλίσεις των q_m που προβλέπονται από τις διαφορετικές εξισώσεις ισόθερμων που εξετάζονται. Οι διακυμάνσεις αυτές είναι μεγαλύτερες όταν οι εξισώσεις Sips και Toth δεν προσεγγίζουν την Langmuir με αποτέλεσμα να υπάρχει διαφορά στα q_m που προσδιορίζονται από τα τρία μοντέλα. Αντίθετα, στα υδατικά διαλύματα οι εξισώσεις τριών παραμέτρων μεταπίπτουν στην Langmuir με αποτέλεσμα να προβλέπονται παρόμοια q_m για την προσρόφηση του Zn στα ορυκτά. Οι διαφορές αυτές οδηγούν σε αποκλίσεις των τιμών του λόγου $q_{m, \text{ορυκτών σε υ.α.}}/q_{m, \text{ορυκτών σε υδ.δ/τα}}$ για την προσρόφηση του Zn στο ίδιο ορυκτό.

Η πρόσληψη των μετάλλων από τα ορυκτά σε μονοσυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων παρεμποδίζεται (σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα) κατά την ακόλουθη σειρά Cu(pH 6)>Pb>Zn>Cu(pH 5.5)>Ni για το βερμικουλίτη, Cu(pH 6)>Pb>Cu(pH 5.5)>Zn>Ni για το μπεντονίτη και Cu(pH 6)>Pb>Zn>Cu (pH 5.5)>Ni για το ζεόλιθο (Σχήμα 6.7 γ). Η σειρά αυτή δεν μπορεί να εξηγηθεί βάσει της αντίστοιχης που προκύπτει για την εκλεκτικότητα των ορυκτών στα μέταλλα (Ενότητα 6.2) σε μονοσυστατικό υδατικό περιβάλλον, όπου το Ni συνήθως βρίσκεται τελευταίο στη σειρά προτίμησης (με εξαίρεση το βερμικουλίτη). Σε αρκετές επομένως περιπτώσεις παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση της απόδοσης του ορυκτού για τη δέσμευση μετάλλου το οποίο εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα έναντι κάποιου άλλου. Ωστόσο, η σειρά αυτή μπορεί να εξηγηθεί βάσει της τάσης των μετάλλων να σχηματίζουν σύμπλοκα/ιζήματα με τις ουσίες των υγρών αποβλήτων και να δεσμεύονται στα αιωρούμενα στερεά και τα κολλοειδή σωματίδια αυτών (απομάκρυνση μετάλλων από το σύστημα απουσία ορυκτών). Σε κάθε περίπτωση, η μικρότερη παρεμπόδιση των ορυκτών παρατηρείται για την πρόσληψη του Ni σε σύγκριση με τα άλλα μέταλλα. Αυτό, όπως προαναφέρεται οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στην μεγαλύτερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Ni για προσρόφηση στα ορυκτά, σε αντίθεση με τον Zn και κυρίως το Pb και το Cu όπου σημαντική συγκέντρωση των μετάλλων δεσμεύεται σε ιζήματα/σύμπλοκα με ουσίες των υγρών αποβλήτων. Ένα μέρος των ιζημάτων/συμπλόκων που δημιουργούνται μεταξύ των μετάλλων και των ουσιών των υγρών αποβλήτων καταβυθίζονται ή δεσμεύονται στην επιφάνεια του ορυκτού. Ωστόσο, η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται με αυτό τον μηχανισμό δεν συνυπολογίζεται στην εξαγωγή του q_m , καθώς η απομάκρυνσή της παρατηρείται ανεξάρτητα από την προσθήκη του ορυκτού στο σύστημα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, η συνεισφορά των ορυκτών να φαίνεται ιδιαίτερα μικρή για την απομάκρυνση μετάλλων (π.χ. Cu, Pb) τα οποία απομακρύνονται σε μεγάλο βαθμό από το σύστημα ανεξάρτητα από την παρουσία των προσροφητών. Τα αποτελέσματα άλλων ερευνητικών εργασιών έχουν δείξει ότι η δέσμευση του Cu στους προσροφητές παρεμποδίζεται περισσότερο από την παρουσία υποκαταστατών στην υγρή φάση σε σύγκριση με το Ni και το Zn (Abollino et al., 2008; Malandrino et al., 2006; Abollino et al., 2003). Οι ερευνητές αναφέρουν ότι ο σχηματισμός συμπλόκων των μετάλλων με οργανικές και ανόργανες ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα παρεμποδίζει την προσρόφηση κατά τη σειρά: Cr>Cu>Ni>Zn≥Cd≥Pb≥Mn για το μπεντονίτη και Cu>Ni>Zn≥Pb >Cd>Mn για το βερμικουλίτη. Επιπλέον, η σειρά παρεμπόδισης της προσρόφησης των μετάλλων λόγω της παρουσίας οργανικών υποκαταστατών που εξαγεται από τους Abollino et al. (2003) δεν μπορεί να συσχετιστεί με τη σειρά της εκλεκτικότητας του προσροφητή για αυτά.

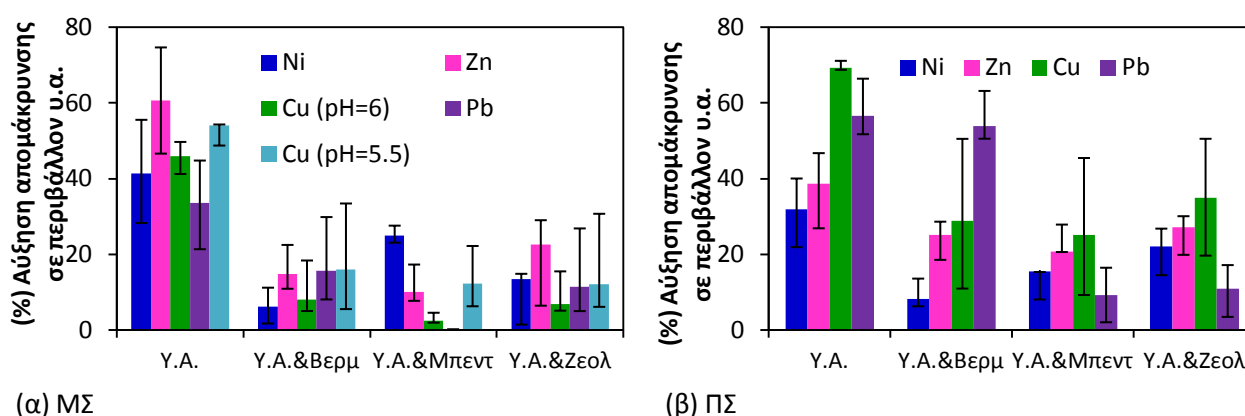
Στα πολυσυστατικά διαλύματα υγρών αποβλήτων η αποτίμηση της απόδοσης των ορυκτών πραγματοποιείται βάσει των λόγων $q_{m, \text{ορυκτών σε υ.α.}}/q_{m, \text{ορυκτών σε υδ.δ/τα}}$ και $q_{m, \text{multi}}/q_{m, \text{single}}$ (Πίνακας 6.6 α,β). Ο μπεντονίτης και ο ζεόλιθος υφίστανται μεγαλύτερη παρεμπόδιση για τη δέσμευση του Pb στα πολυσυστατικά υγρά απόβλητα σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα (Σχήμα 6.7δ, Πίνακας 6.6β). Αντίθετα, ο βερμικουλίτης παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά για το Pb σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων, ωστόσο το q_m του παραμένει ιδιαίτερα μικρό (< 4.5 mg g⁻¹). Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται ότι το q_m του βερμικουλίτη για το Pb σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων διπλασιάζεται από αυτό στα υδατικά διαλύματα. Πιθανά η παρουσία υποκαταστατών στα υγρά απόβλητα που δεσμεύονται στην επιφάνεια του ορυκτού

(που δημιουργούν σύμπλοκα στην επιφάνεια του ορυκτού) παρασύρουν μαζί τους το Pb με αποτέλεσμα να αυξάνεται η προσρόφηση. Η παρεμπόδιση του βερμικουλίτη για την πρόσληψη Ni και Zn και του μπεντονίτη για τον Zn είναι περιορισμένη με το λόγο $q_m, \text{ ορυκτών σε υ.α.} / q_m, \text{ ορυκτών σε υδ.δ/τα}$ να είναι μεγαλύτερος από 0.8. Αντίθετα, σημαντική μείωση της απόδοσης παρατηρείται για την προσρόφηση του Ni και του Zn στο ζεόλιθο. Επιπλέον, παρατηρείται μικρότερη μείωση της προσρόφησης του Cu στο μπεντονίτη και μεγαλύτερη στο βερμικουλίτη και το ζεόλιθο. Η μείωση του q_m των ορυκτών για την πρόσληψη των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα (συγκριτικά με τα υδατικά διαλύματα) σε πολυσυστατικό διάλυμα (pH = 6) ακολουθεί τη σειρά $\text{Cu} > \text{Zn} \approx \text{Ni}$ για το βερμικουλίτη, $\text{Pb} > \text{Cu} \approx \text{Ni} > \text{Zn}$ για τον μπεντονίτη και $\text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu}$ για το ζεόλιθο (Σχήμα 6.7 δ). Συνεπώς, η σειρά και ο βαθμός μείωσης είναι διαφορετικοί για την παρουσία των μετάλλων σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα, και δεν μπορούν να εξηγηθούν βάσει της εκλεκτικότητας των ορυκτών για τα μέταλλα που προκύπτει σε υδατικό περιβάλλον. Αυτό οφείλεται στη διαφορετική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ορυκτών για την πρόσληψη των μετάλλων σε ανταγωνιστικό περιβάλλον και στη διαφορετική συμπεριφορά και τάση των μετάλλων να σχηματίζουν ιζήματα/σύμπλοκα με ουσίες των υγρών αποβλήτων. Η επίδραση του είδους της υγρής φάσης και συνεπώς, η παρεμπόδιση που παρατηρείται κατά την προσρόφηση των μετάλλων (ιδιαίτερα του Cu και του Zn) στα ορυκτά είναι συνήθως μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά υγρά απόβλητα (Σχήμα 6.7 γ,δ). Η δημιουργία λιγότερων αδιάλυτων μεταλλικών συμπλόκων στα πολυσυστατικά σε σχέση με τα μονοσυστατικά υγρά απόβλητα, συμβάλλει σε αύξηση της διαθεσιμότητας των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά με αποτέλεσμα τη μικρότερη μείωση στο q_m των ορυκτών. Ο βαθμός στον οποίο παρατηρείται το παραπάνω εξαρτάται από το είδος του μετάλλου και από το μέγεθος της επίδρασης των ανταγωνιστικών μετάλλων στη δέσμευσή του με τις ουσίες των υγρών αποβλήτων. Η μείωση της απόδοσης των ορυκτών για την πρόσληψη συγκεκριμένου μετάλλου στα πολυσυστατικά διαλύματα υγρών αποβλήτων ακολουθεί τη σειρά: ζεόλιθος > μπεντονίτης > βερμικουλίτης για το Ni, ζεόλιθος > βερμικουλίτης > μπεντονίτης για το Zn, βερμικουλίτης > ζεόλιθος > μπεντονίτης για το Cu και μπεντονίτης > ζεόλιθος > βερμικουλίτης για το Pb. Διαφορετική τάση παρατηρήθηκε για τα μονοσυστατικά διαλύματα υγρών αποβλήτων με το μπεντονίτη να υφίσταται μεγαλύτερη παρεμπόδιση για τη δέσμευση του Cu και Pb, το βερμικουλίτη για το Ni και το ζεόλιθο για τον Zn.

Επίσης, η μείωση της απόδοσης των ορυκτών στα υγρά απόβλητα είναι μικρότερη από την αντίστοιχη που προκύπτει για τα ορυκτά σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (Σχήμα 6.7 α-δ). Η μικρότερη διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων για προσρόφηση στα ορυκτά λόγω του αυξημένου q_m της ιλύος, καθώς και η μερική παρεμπόδιση της δράσης των ορυκτών λόγω της συσσωμάτωσής τους με τις κροκίδες της ιλύος αποτελούν πιθανά αίτια τη παραπάνω συμπεριφοράς.

Η παρουσία ισχυρών υποκαταστατών (π.χ. EDTA, NTA, DTPA) στα υγρά απόβλητα που σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα έχει βρεθεί ότι συμβάλλει σε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται (Malandrino et al., 2006; Abollino et al., 2003; Doula & Ioannou, 2003). Ο σχηματισμός σταθερών μεταλλικών συμπλόκων με ουσίες των υγρών αποβλήτων όπως είναι το οξικό οξύ, οι πρωτεΐνες και οι χουμικές ουσίες μπορεί να επηρεάσει την απομάκρυνση των μετάλλων (Katsoyiannis & Samara, 2007). Οι Abollino et al. (2008) συμπεραίνουν ότι η παρουσία υποκαταστατών και η συγκέντρωσή τους αποτελούν περισσότερο κρίσιμες παραμέτρους για τη διεργασία της προσρόφησης συγκριτικά με το είδος του ορυκτού που εφαρμόζεται σε αυτή. Τα υγρά απόβλητα περιέχουν εκτός των βαρέων μετάλλων και άλλα ανταγωνιστικά μεταλλικά κατιόντα, όπως είναι το Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+ , καθώς και ορισμένα ανιόντα τα οποία μπορεί να επηρεάσουν τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων στα ορυκτά. Τα αποτελέσματα αρκετών ερευνητικών εργασιών δείχνουν ότι η παρουσία των παραπάνω ιόντων και η αύξηση της συγκέντρωσής τους συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης (Anirudhan & Suchithra, 2010; Eren et al., 2010; Baker et al., 2009; El Bayaa et al., 2009). Η παρουσία των ανιόντων στα υγρά απόβλητα μπορεί επίσης να επηρεάσει την απόδοση των ορυκτών για απομάκρυνση των μετάλλων όπως αναλύεται στην Ενότητα 6.5. Αντίθετα, σύμφωνα με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών, η παρουσία ορισμένων ουσιών (π.χ. καρβοξυλικά οξέα, χουμικά οξέα, ορισμένα ανιόντα κ.λ.π.) υπό συγκεκριμένες συνθήκες δεν επηρεάζει ή ακόμα και ευνοεί την προσρόφηση των μετάλλων (Eren et al., 2009; Tan et al., 2008; Ivarez-Ayuso & García-Sánchez, 2003b).

Παρότι η παρουσία διαφόρων ουσιών στα υγρά απόβλητα μειώνει τη συνεισφορά της προσρόφησης στην απομάκρυνση των μετάλλων στα ορυκτά συγκριτικά με την αντίστοιχη στα υδατικά διαλύματα, ωστόσο αυξάνει τη συνεισφορά της ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης, με αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής απόδοσης του συστήματος για την απομάκρυνση των μετάλλων. Στα υδατικά διαλύματα η απομάκρυνση των μετάλλων οφείλεται στην καταβύθιση των μεταλλικών ιόντων ως ιζήματα με τη μορφή υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων σε υψηλά pH, στην προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά και στην κατακράτηση των μη διαλυτών μορφών των μετάλλων από τις μεμβράνες του συστήματος. Στα υγρά απόβλητα εκτός των παραπάνω διεργασιών παρατηρείται περεταίρω απομάκρυνση μετάλλων λόγω της δημιουργίας ιζημάτων και συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και οργανικών και ανόργανων ουσιών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα, καθώς και της προσρόφησης των ιόντων του μετάλλου στα αιωρούμενα στερεά και τα κolloειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων. Τα συγκεκριμένα αδιάλυτα μέταλλα κατακρατούνται από τις μεμβράνες MF/UF. Ως αποτέλεσμα αυτού, η συνολική απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου στα πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που παρατηρείται στα υδατικά διαλύματα. Στο Σχήμα 6.9 δίνεται η αύξηση που επέρχεται στη συνολική απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα μεμβρανών και προσροφητών-μεμβρανών λόγω της παρουσίας των ορυκτών σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων και ιλύος συγκριτικά με την αντίστοιχη που προκύπτει για την παρουσία των ορυκτών σε υδατικό περιβάλλον.



Σχήμα 6.9: Ποσοστιαία αύξηση της απόδοσης του συστήματος μεμβρανών, ορυκτών-μεμβρανών για την απομάκρυνση των μετάλλων από υγρά απόβλητα (υ.α.) συγκριτικά με την αντίστοιχη από υδατικά διαλύματα για (α) μονοσυστατικά και (β) πολυσυστατικά διαλύματα

Τα αποτελέσματα προκύπτουν από τη διενέργεια των πειραμάτων ισορροπίας. Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται στο διάγραμμα οφείλονται στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων στην υγρή φάση που έχουν αντίκτυπο στη συνεισφορά της δημιουργίας αδιάλυτων μετάλλων (συμπλοκοποίηση/ιζηματοποίηση) στη συνολική απόδοση των εξεταζόμενων συστημάτων. Ο βαθμός συνεισφοράς της ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης στην απομάκρυνση των μετάλλων από υγρά απόβλητα εξαρτάται από το είδος και την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, την παρουσία του σε μονοστοιχειακό ή πολυστοιχειακό διάλυμα, το pH, την αντίστοιχη απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνσή του από υδατικά διαλύματα, τη σύσταση των υγρών αποβλήτων, την εφαρμογή ορυκτών και το είδος αυτών. Η ποσοστιαία συμβολή της συμπλοκοποίησης/ιζηματοποίησης και της προσρόφησης στα αιωρούμενα και κolloειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων είναι μεγαλύτερη στο σύστημα που δεν εφαρμόζεται ορυκτό, καθώς και στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοστοιχειακά διαλύματα. Στα μονοστοιχειακά διαλύματα, η εφαρμογή υγρών αποβλήτων έχει μεγαλύτερη επίδραση στην απομάκρυνση του Zn (σε pH 6) και του Cu (σε pH 5.5), ενώ επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό την απομάκρυνση του Pb. Σε κάθε περίπτωση η συνολική απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση του Cu και του Pb σε pH = 6, είναι μεγαλύτερη από αυτή του Zn και του Ni. Η μικρότερη αύξηση στην απομάκρυνση του Pb οφείλεται στην υψηλή απομάκρυνση του συγκεκριμένου μετάλλου από τα υδατικά διαλύματα λόγω κατακρήμνισης. Στα πολυσυστατικά διαλύματα παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση στην απομάκρυνση του Pb και του Cu, λόγω της παρουσίας τους στα υγρά απόβλητα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μεγάλη τάση των μετάλλων για ιζηματοποίηση/συμπλοκοποίηση σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων στις δεδομένες συνθήκες, καθώς

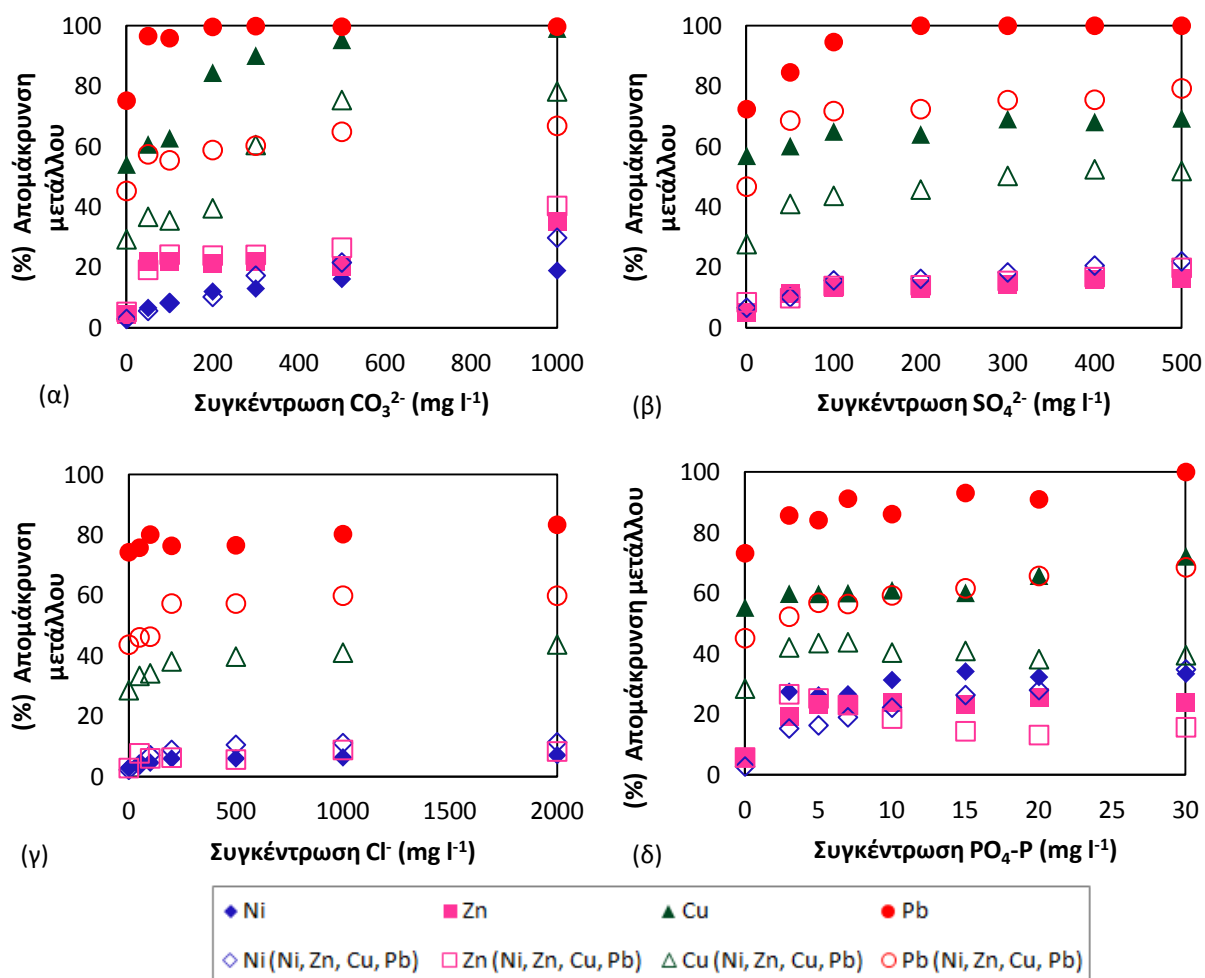
και στη μικρότερη ποσοστιαία απομάκρυνσή τους από τα υδατικά διαλύματα συγκριτικά με την αντίστοιχη στα μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα. Η διήθηση υγρών αποβλήτων ευνοεί τη συνολική απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα προσρόφησης-μεμβρανών συγκριτικά με τη διήθηση υδατικών διαλυμάτων. Ο βαθμός αύξησης της απόδοσης του συστήματος προσρόφησης-UF κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την απόδοση των ορυκτών για την απομάκρυνση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα, καθώς και το βαθμό μείωσης της δράσης των ορυκτών για τη δέσμευση των μετάλλων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων. Για παράδειγμα, στα μονοστοιχειακά διαλύματα η απομάκρυνση του Pb και του Cu από το σύστημα προσρόφησης-μεμβρανών είναι εξαιρετικά υψηλή ανεξάρτητα από το είδος της υγρής φάσης στην οποία περιέχεται το μέταλλο. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με τη σημαντική μείωση της απόδοσης των ορυκτών σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων έχει ως αποτέλεσμα τη μικρή αύξηση στην ποσοστιαία αύξηση της απομάκρυνσης των συγκεκριμένων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Σε κάθε περίπτωση η παρουσία των υγρών αποβλήτων συμβάλλει σε μεγαλύτερη αύξηση στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά συστήματα.

Αξιολόγηση παραμέτρων: Συγκρίνοντας την επίδραση της σύστασης της υγρής φάσης (Σχήμα 6.7 α-δ) και την επίδραση της παρουσίας ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων (Σχήμα 6.6 α) στην προσρόφηση μετάλλων (pH=6) στα ορυκτά συμπεραίνεται ότι: για την προσρόφηση του Cu στα ορυκτά, το είδος της υγρής φάσης αποτελεί κρίσιμότερη παράμετρο σε σχέση με την παρουσία του μετάλλου σε πολυσυστατικό διάλυμα, ενώ το αντίθετο φαίνεται να ισχύει για το Ni και το Zn. Συγκεκριμένα, η μείωση που επέρχεται στο q_m των ορυκτών για την πρόσληψη του Ni και του Zn παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται όταν η προσρόφηση διενεργείται σε περιβάλλον ιλύος ή υγρών αποβλήτων. Όσον αφορά στην προσρόφηση του Pb στα ορυκτά, δεν μπορεί να ληφθεί ξεκάθαρη εικόνα, καθώς η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών κατιόντων στο διάλυμα αποτελεί σημαντικότερη παράμετρο από ότι το είδος της υγρής φάσης, όταν το τελευταίο είναι τα υγρά απόβλητα, ενώ το αντίθετο παρατηρείται όταν η προσρόφηση στα ορυκτά διενεργείται σε περιβάλλον ιλύος.

6.5 Επίδραση υποκαταστατών και ανταγωνιστικών κατιόντων

Τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων επηρεάζουν την απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα μεμβρανών, καθώς καθορίζουν έμμεσα το βαθμό συμπλοκοποίησης/κατακρήμνισης, καθώς και την απόδοση της προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά που προστίθενται στα υγρά απόβλητα. Τα αποτελέσματα των Ενοτήτων 6.2 & 6.4 έδειξαν ότι η συνολική απομάκρυνση του μετάλλου αυξάνεται όταν αυτό βρίσκεται σε υγρά απόβλητα σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα, ενώ ταυτόχρονα η δράση του ορυκτού παρεμποδίζεται με αποτέλεσμα τη μικρότερη απόδοση της προσρόφησης σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων. Ωστόσο, η πολυπλοκότητα της φύσης των υγρών αποβλήτων και η μεταβλητότητα της σύστασής τους ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους καθιστά εξαιρετικά δύσκολη την ακριβή ταυτοποίηση των ουσιών που είναι υπεύθυνες για την απομάκρυνση των διαφορετικών μετάλλων. Στο πλαίσιο αυτό απομονώθηκαν χαρακτηριστικές ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα και μελετάται η επίδρασή τους στην απομάκρυνση των μετάλλων με και χωρίς την προσθήκη ορυκτών στο σύστημα.

Το πρώτο σκέλος της μελέτης αφορά στη διερεύνηση της επίδρασης του είδους και της συγκέντρωσης συγκεκριμένων ανιόντων στην απομάκρυνση μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα, απουσία ορυκτών. Η συγκέντρωση κάθε μετάλλου παραμένει σταθερή στα 320 mg l^{-1} και το pH ρυθμίζεται στο 6. Τα ανιόντα που εξετάζονται είναι CO_3^{2-} ($50\text{--}1000 \text{ mg l}^{-1}$), SO_4^{2-} ($50\text{--}500 \text{ mg l}^{-1}$), $\text{PO}_4\text{-P}$ (-30 mg l^{-1}) και Cl^- ($50\text{--}2000 \text{ mg l}^{-1}$). Σημασία, ωστόσο έχει και το είδος των προστιθέμενων ουσιών που παρέχουν τα ανιόντα. Τα άλατα που χρησιμοποιούνται είναι τα εξής: Na_2CO_3 , Na_2SO_4 , $\text{Na}_3\text{O}_4\text{P}$, NaCl . Σημειώνεται, ότι στην παρούσα ανάλυση με το συμβολισμό PO_4^{3-} και CO_3^{2-} υποδηλώνονται όλες οι μορφές ορθοφωσφορικών και ανθρακικών ιόντων που μπορεί να περιέχονται στο διάλυμα στα δεδομένα pH (π.χ. H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} και PO_4^{3-} , HCO_3^- και CO_3^{2-}). Στο Σχήμα 6.10 (α-δ) απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα συναρτήσει της συγκέντρωσης και του είδους των ανιόντων που περιέχονται σε αυτό.



Σχήμα 6. 10: Επίδραση της συγκέντρωσης των (α) CO_3^{2-} , (β) SO_4^{2-} και (γ) Cl^- , (δ) PO_4^{3-} , στην απομάκρυνση μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα ($\text{pH} = 6$, C_0 μέταλλου = 320 mg l^{-1})

Το πρώτο σημείο κάθε καμπύλης αντιστοιχεί σε απομάκρυνση μετάλλου που λαμβάνεται σε $\text{pH} = 6$, χωρίς την προσθήκη ουσίας στο σύστημα (τυφλό). Η παρουσία ανιόντων στο διάλυμα συμβάλλει σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μεταλλικών κατιόντων. Ο βαθμός αύξησης εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση της προστιθέμενης ουσίας, το είδος του μετάλλου και την παρουσία του σε μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό διάλυμα. Ορισμένα μέταλλα σχηματίζουν σε ένα βαθμό αδιάλυτες ουσίες με κάποια από τα υπό εξέταση ανιόντα με αποτέλεσμα να κατακρατούνται από τις μεμβράνες του συστήματος. Ο Pb για παράδειγμα χαρακτηρίζεται από δυνατότητα σχηματισμού αδιάλυτων ενώσεων και με τα τέσσερα υπό εξέταση ανιόντα. Αντίθετα ο Cu, ο Zn και το Ni σχηματίζουν διαλυτές ουσίες με τα Cl^- και τα SO_4^{2-} . Εντούτοις, η ταυτόχρονη παρουσία των συγκεκριμένων ανιόντων και άλλων ουσιών στο διάλυμα μπορεί να ευνοήσει την απομάκρυνση των μετάλλων. Τα SO_4^{2-} σχηματίζουν με το Cu διαλυτές ενώσεις (CuSO_4), γεγονός που αιτιολογεί τη μικρή συνεισφορά τους στην απομάκρυνση του συγκεκριμένου μετάλλου από τα μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα. Ωστόσο, η μεγαλύτερη συμβολή των SO_4^{2-} στην απομάκρυνση του Cu στα πολυσυστατικά διαλύματα οφείλεται πιθανά (στην ταυτόχρονη παρουσία Zn) στις ακόλουθες αντιδράσεις $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + 2\text{NaOH}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2(\text{s}) + \text{Na}_2(\text{SO}_4)(\text{aq})$, $\text{CuSO}_4(\text{aq}) + \text{Zn}(\text{s}) \rightarrow \text{ZnSO}_4(\text{aq}) + \text{Cu}(\text{s})$.

Η επίδραση των ανιόντων (θετική συνεισφορά) στην απομάκρυνση συγκεκριμένου μετάλλου από μονοσυστατικά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά (Πίνακας 6.9): $\text{CO}_3^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-}$ για το Cu, $\text{CO}_3^{2-} \geq \text{SO}_4^{2-} \geq \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^-$ για το Pb, $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^-$ για το Ni, $\text{CO}_3^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-}$ για τον Zn. Οι αντίστοιχες σειρές που προκύπτουν όταν τα μέταλλα περιέχονται σε πολυσυστατικό διάλυμα είναι: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^-$ για το Cu, $\text{SO}_4^{2-} > \text{CO}_3^{2-} \geq \text{PO}_4^{3-} > \text{Cl}^-$ για το Pb, $\text{PO}_4^{3-} > \text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ για το Ni, $\text{CO}_3^{2-} > \text{PO}_4^{3-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^-$ για τον Zn. Η θετική συνεισφορά συγκεκριμένου ανιόντος για την απομάκρυνση διαφορετικών μετάλλων από μονοσυστατικό διάλυμα ακολουθεί τη σειρά: $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ για τα CO_3^{2-} , $\text{Ni} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Cu}$ για τα PO_4^{3-} , $\text{Pb} > \text{Zn} \geq \text{Cu}$ για τα SO_4^{2-} και $\text{Pb} > \text{Ni}$ για τα Cl^- . Στα πολυσυστατικά διαλύματα η σειρά συνεισφοράς γίνεται

Cu>Zn>Pb≥Ni για τα CO₃²⁻, Ni>Pb≥Zn>Cu για τα PO₄³⁻, Pb>Cu>Ni>Zn για τα SO₄²⁻ και Pb>Cu>Ni>Zn για τα Cl⁻. Όπως παρατηρείται ο βαθμός επίδρασης των ανιόντων διαφέρει για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοστοιχειακά και πολυστοιχειακά διαλύματα. Η παρουσία περισσότερων μετάλλων στα πολυσυστατικά διαλύματα μπορεί να δράσει θετικά στη απομάκρυνση του μετάλλου (π.χ. συγκαταβύθιση) γεγονός που παρατηρείται στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις των ουσιών ή αντίθετα να έχει αρνητική επίδραση λόγω ανταγωνισμού μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων για διασύνδεση με τους διαθέσιμους υποκαταστάτες. Το τελευταίο παρατηρείται κυρίως στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις των προστιθέμενων ουσιών και είναι περισσότερο εμφανές όταν και τα τέσσερα μεταλλικά ιόντα που περιέχονται στο διάλυμα εμφανίζουν δυνατότητα σχηματισμού ουσιών με το διαθέσιμο υποκαταστάτη. Επιπλέον, δεν μπορεί να αγνοηθεί η διαφορετική συνεισφορά της κατακρήμνισης των μετάλλων σε μορφή υδροξειδίων στο δεδομένο pH, η οποία επηρεάζεται από την παρουσία του μετάλλου σε μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό διάλυμα και από το είδος και τη συγκέντρωση της προστιθέμενης ουσίας. Όπως φαίνεται από το πρώτο σημείο κάθε καμπύλης στο Σχήμα 6.10 (α-δ) η απομάκρυνση του Cu και του Pb σε pH=6, απουσία ουσιών, είναι μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά συστήματα, ενώ οι διαφορές είναι μικρές για το Ni και τον Zn.

Όσον αφορά την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ουσιών στην απομάκρυνση των μετάλλων παρατηρούνται διαφορετικές συμπεριφορές: (i) η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης της ουσίας συνοδεύεται από συνεχή αύξηση της απομάκρυνσης ορισμένων μετάλλων, (ii) η αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας συμβάλλει σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων έως ένα σημείο, πέραν του οποίου η προσθήκη της ουσίας σε μεγαλύτερη συγκέντρωση φαίνεται να μην επιδρά περαιτέρω στην απομάκρυνση, (iii) η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε μείωση της απομάκρυνσης των μετάλλων. Το τελευταίο παρατηρείται σε δύο μόνο περιπτώσεις, κατά την απομάκρυνση του Cu και του Zn παρουσία PO₄³⁻ σε πολυσυστατικό διάλυμα. Η μείωση που παρατηρείται πιθανά οφείλεται στην ανταγωνιστική παρουσία Ni και Pb, η απομάκρυνση των οποίων αυξάνεται συνεχώς με την αύξηση της συγκέντρωσης των PO₄³⁻.

Πίνακας 6.9: Ποσοστιαία συνεισφορά της παρουσίας ανιόντων στην απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα (σε σχέση με το πείραμα αναφοράς)

Ουσία ^α	Εύρος συγκεντρώσεων ουσίας	Σύστημα	Συνεισφορά στην ποσοστιαία απομάκρυνση (%)			
			Ni	Zn	Cu	Pb
CO ₃ ²⁻	50 - 1000	ΜΣ	3.53 - 15.87	15.78 - 30.65	6.64 - 44.97	20.68 - 24.66
		ΠΣ	2.66 - 26.84	13.94 - 35.06	6.24 - 48.92	10.12 - 21.53
PO ₄ -P	3.0 - 30	ΜΣ	20.98 - 28.86	13.50 - 19.70	4.50 - 16.87	10.92 - 26.80
		ΠΣ	12.53 - 32.00	7.41 - 20.85	9.70 - 15.28	7.09 - 23.37
SO ₄ ²⁻	50 - 500	ΜΣ	-	6.27 - 11.06	3.20 - 12.37	12.17 - 27.60
		ΠΣ	3.43 - 15.33	1.38 - 11.39	13.28 - 24.75	21.88 - 32.50
Cl ⁻	50 - 2000	ΜΣ	1.00 - 4.23	-	-	1.50 - 9.09
		ΠΣ	1.73 - 9.09	2.81 - 5.98	4.75 - 15.15	2.437 - 16.22

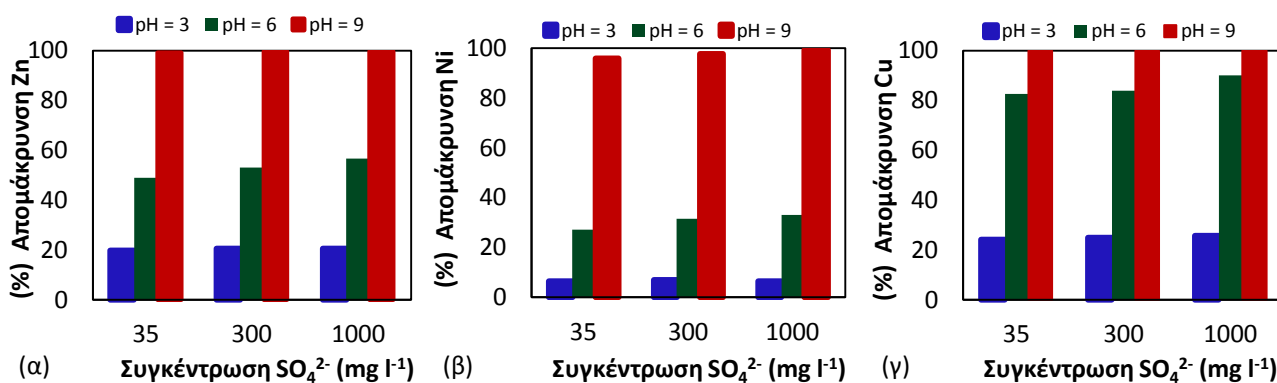
^α Με το συμβολισμό PO₄³⁻ και CO₃²⁻ υποδηλώνονται όλες οι μορφές ορθοφωσφορικών και ανθρακικών ιόντων που μπορεί να περιέχονται στο διάλυμα στα δεδομένα pH (π.χ. H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻ και PO₄³⁻, HCO₃⁻ και CO₃²⁻).

Το δεύτερο σκέλος της μελέτης αφορά τη διερεύνηση της προσρόφησης των μετάλλων σε ορυκτά που περιέχονται σε υγρά απόβλητα σε μεταβαλλόμενη συγκέντρωση PO₄-P και SO₄²⁻ και διαφορετικά pH (3, 6, 9). Στον Πίνακα 6.10 παρουσιάζονται τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων πριν τον εμπλουτισμό τους με μέταλλο. Η αρχική συγκέντρωση των SO₄²⁻ και PO₄-P είναι 35 mg l⁻¹ και 11.55 mg l⁻¹, αντίστοιχα.

Πίνακας 6.10: Χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων πριν τον εμπλουτισμό τους με βαρέα μέταλλα, θειικά και ορθοφωσφορικά ανιόντα

Παράμετρος	Τιμή	Παράμετρος	Τιμή
pH	7.6	K (mg l ⁻¹)	19
TSS (mg l ⁻¹)	158	Na (mg l ⁻¹)	202
VSS (mg l ⁻¹)	121	Ca (mg l ⁻¹)	219
COD (mg l ⁻¹)	401	Mg (mg l ⁻¹)	42
Διαλυτό COD (mg l ⁻¹)	120	NH ₄ -N (mg l ⁻¹)	44.1
Κολλοειδές COD (mg l ⁻¹)	79	NO ₃ -N (mg l ⁻¹)	< 0.5
TOC (mg l ⁻¹)	151	NO ₂ -N (mg l ⁻¹)	< 0.02
DOC (mg l ⁻¹)	43	N _{οργανικό} (mg l ⁻¹)	15.8
IC (mg l ⁻¹)	78	PO ₄ - P (mg l ⁻¹)	11.55
SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	35	TP (mg l ⁻¹)	14.47
Cl ⁻ (mg l ⁻¹)	180	Φαινόλες (mg l ⁻¹)	1.54

Η αύξηση της συγκέντρωσης των SO₄²⁻ από τα 35 στα 1000 mg l⁻¹ έχει αμελητέα ή μικρή επίδραση στην απομάκρυνση του Ni, του Zn και του Cu από μονοσυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων απουσία ορυκτού. Συγκεκριμένα, η αύξηση στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των SO₄²⁻ από τα 35 στα 1000 mg l⁻¹ κυμαίνεται από 0–7.85% (Σχήμα 6.11).



Σχήμα 6.11: Ποσοστιαία απομάκρυνση (α) Zn, (β) Ni και (γ) Cu από υγρά απόβλητα παρουσία SO₄²⁻ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, απουσία ορυκτού (pH = 3, 6, 9).

Η παρουσία των SO₄²⁻ στο διάλυμα επηρεάζει την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά. Ο βαθμός επίδρασης των υποκαταστατών στην προσρόφηση εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ανιόντων και από το pH των υγρών αποβλήτων. Από τα δεδομένα του Πίνακα 6.11 φαίνεται ότι η επίδραση των SO₄²⁻ στην προσρόφηση του Ni, του Zn και του Cu στα ορυκτά είναι μικρή όταν η συγκέντρωση των ανιόντων στα υγρά απόβλητα είναι 300 mg l⁻¹.

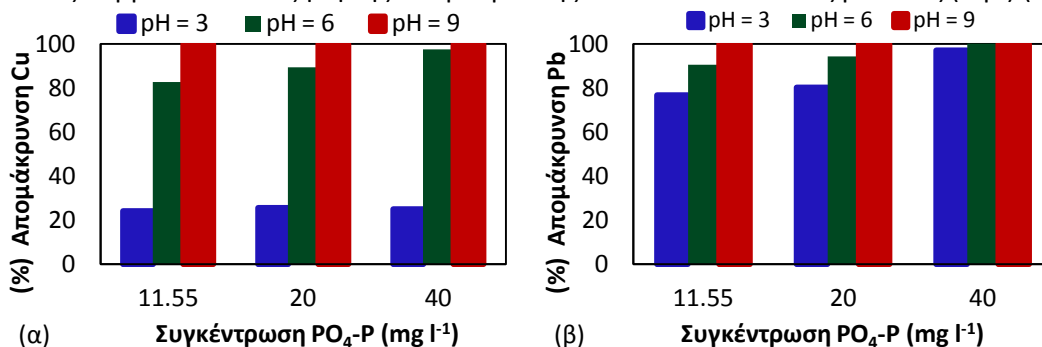
Πίνακας 6.11: Ποσοστιαία συνεισφορά ορυκτών στην απομάκρυνση του Ni και Zn από υγρά απόβλητα παρουσία SO₄²⁻ σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (pH = 3, 6, 9).

pH	Συγκέντρωση SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	(% Συνεισφορά SO ₄ ²⁻ στην απομάκρυνση μετάλλου			(% Συνεισφορά μπεντονίτη στην απομάκρυνση Zn	(% Συνεισφορά βερμικουλίτη στην απομάκρυνση Ni	(% Συνεισφορά βερμικουλίτη στην απομάκρυνση Cu
		Ni	Zn	Cu			
3	35	Πείραμα αναφοράς			23.31	39.97	55.30
6	35				45.03	38.08	16.91
9	35				3.07	0.77	0.00
3	300	0.53	0.64	0.00	23.41	40.11	53.24
6	300	4.40	4.11	1.18	34.58	35.37	14.54
9	300	1.66	0.30	0.00	1.02	0.46	0.00
3	1000	0.06	0.76	1.71	16.88	37.45	52.14
6	1000	6.03	7.85	7.42	33.56	29.26	7.87
9	1000	3.20	0.54	0.00	0.35	0.23	0.00

Ταυτόχρονα, η παρουσία των SO_4^{2-} (300 mg l^{-1}) δεν επηρεάζει την προσρόφηση των μετάλλων σε $\text{pH} = 3$. Η επίδραση των SO_4^{2-} στην προσρόφηση των μετάλλων δεν μπορεί να αξιολογηθεί σε $\text{pH} = 9$, καθώς επιτυγχάνεται μεγάλη απομάκρυνση των μετάλλων ανεξάρτητα από την παρουσία ορυκτών στο σύστημα. Αντίθετα, η παρουσία SO_4^{2-} σε μεγάλη συγκέντρωση (1000 mg l^{-1}) στα υγρά απόβλητα φαίνεται ότι μειώνει τη απόδοση των ορυκτών ως προς τη δέσμευση των μετάλλων, με τη μείωση να είναι σημαντικότερη σε $\text{pH} = 6$. Συγκεκριμένα, η αύξηση της συγκέντρωσης των SO_4^{2-} από τα 35 στα 1000 mg l^{-1} μειώνει την ποσοστιαία συνεισφορά του βερμικουλίτη στην προσρόφηση του Ni από 45 σε 34% ($\text{pH} = 6$). Αντίστοιχα, η απόδοση του μπεντονίτη για την προσρόφηση του Zn και του Cu μειώνεται από 38 σε 29% και από 17 σε 8% αντίστοιχα. Η μείωση της απόδοσης των ορυκτών πιθανά οφείλεται στο σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των SO_4^{2-} , τα οποία δεν δεσμεύονται στο ορυκτό με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα καταλήγουν και άλλοι ερευνητές, οι οποίοι αποδίδουν τη χαμηλή απομάκρυνση του Ni^{2+} , Hg^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} και του Cr^{3+} από το ζεόλιθο στην παρουσία Cl^- , SO_4^{2-} , HPO_4^{2-} και NO_3^- που σχηματίζουν πολύ σταθερά σύμπλοκα με τα μεταλλικά κατιόντα που μειώνουν τη προσρόφηση (Inglezakis et al., 2005; Inglezakis et al., 2003; Parachristou et al., 1993). Επιπρόσθετα, η πιθανή δημιουργία αρνητικά φορτισμένων μεταλλικών συμπλόκων {π.χ. $[\text{CuOH}-\text{SO}_4]^-$, $[\text{Cu}(\text{OH})_2-\text{SO}_4]^{2-}$ } συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης (Eren et al., 2010; Eren & Afsin, 2008). Η παρουσία των κατιόντων σε μορφή συμπλόκων χαμηλότερου θετικού ή ακόμα και αρνητικού φορτίου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγγένειας των κατιόντων στις λειτουργικές ομάδες του προσροφητή. Η συμπλοκοποίηση των μετάλλων με τα ανιόντα συντελεί στην ελάττωση του ενεργού φορτίου του μετάλλου και την αύξηση του μεγέθους του κατιόντος, αποτέλεσμα που μπορεί να συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης.

Επιπλέον, η μείωση της προσρόφησης του Ni, του Zn και του Cu στα ορυκτά μπορεί να οφείλεται στην ανταγωνιστική παρουσία των κατιόντων Na^+ που εισάγονται με την προσθήκη του Na_2SO_4 στο διάλυμα. Η μειωμένη προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά παρουσία κατιόντων Na^+ έχει διαπιστωθεί και σε άλλες μελέτες (Eren et al., 2010; Yang et al., 2009). Η αύξηση της συγκέντρωσης των συνοδευτικών κατιόντων του ηλεκτρολύτη (Na^+) που δρουν ανταγωνιστικά με τα προς απομάκρυνση μέταλλα για την κατάληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης μπορεί να μειώσει τη συνολική συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων που προσροφώνται στην επιφάνεια του ορυκτού (Baker et al., 2009). Η αύξηση της ιονικής ισχύος του διαλύματος σημαίνει αύξηση της συγκέντρωσης των κατιόντων Na^+ , τα οποία ανταγωνίζονται με τα βαρέα μέταλλα ιδιαίτερα για τις ενεργές θέσεις προσρόφησης, οι οποίες μπορεί να εμφανίζουν μικρότερη συγγένεια για τα τελευταία (El Bayaa et al., 2009; Abollino et al., 2008). Η μείωση της προσρόφησης των μετάλλων (Cu, Zn και Co) στον μπεντονίτη λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης NaCl και CaCl_2 αποτυπώνεται από τους Anirudhan & Suchithra (2010). Η δημιουργία ουδέτερων (CuCl_2 , ZnCl_2 και CoCl_2) αλλά και αρνητικά φορτισμένων συμπλόκων (CuCl_3^- , CuCl_4^{2-} , ZnCl_3^- , ZnCl_4^{2-} , CoCl_3^- και CoCl_4^{2-}) μειώνει την απόδοση της προσρόφησης. Ταυτόχρονα ο ανταγωνισμός του Na^+ και του Ca^{2+} με τα βαρέα μέταλλα για τις ενεργές θέσεις προσρόφησης μειώνει τη δέσμευση των τελευταίων.

Αντίστοιχα συμπεράσματα εξάγονται, για την απομάκρυνση του Cu και του Pb από υγρά απόβλητα σε μεταβαλλόμενη συγκέντρωση ορθοφωσφορικών ιόντων. Η αύξηση της συγκέντρωσης των $\text{PO}_4\text{-P}$ μορφών στα υγρά απόβλητα από 11.5 σε 40 mg l^{-1} ευνοεί την απομάκρυνση του Cu από το σύστημα σε $\text{pH} = 6$, καθώς συμβάλλει σε αύξηση της απομάκρυνσης κατά 14 ποσοστιαίες μονάδες (π.μ.) (Σχήμα 6.12).



Σχήμα 6. 12: Ποσοστιαία απομάκρυνση (α) Cu και (β) Pb από υγρά απόβλητα παρουσία ορθοφωσφορικών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, απουσία ορυκτού ($\text{pH} = 3, 6, 9$).

Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα φωσφορικά ιόντα σχηματίζουν με το Cu αδιάλυτες ουσίες οι οποίες κατακρατούνται από τις μεμβράνες του συστήματος. Η απομάκρυνση του Cu δεν επηρεάζεται με την αύξηση της συγκέντρωσης των φωσφορικών σε pH 3 και 9, ενώ στην τελευταία περίπτωση παρατηρείται πλήρης απομάκρυνση του μετάλλου, ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση των ανιόντων λόγω καταβύθισης. Στον Πίνακα 6.12 δίνεται η ποσοστιαία συνεισφορά των ορυκτών στη συνολική απομάκρυνση του μετάλλου από υγρά απόβλητα παρουσία ορθοφωσφορικών ιόντων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (pH = 3, 6, 9).

Πίνακας 6.12: Ποσοστιαία συνεισφορά ορυκτών στην απομάκρυνση του Cu και Pb από υγρά απόβλητα παρουσία ορθοφωσφορικών σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (pH = 3, 6, 9).

pH	Συγκέντρωση PO ₄ -P (mg l ⁻¹) ^α	(% Συνεισφορά PO ₄ -P στην απομάκρυνση μετάλλου ^α		(% Συνεισφορά μπεντονίτη στην απομάκρυνση Cu	(% Συνεισφορά μπεντονίτη στην απομάκρυνση Pb
		Cu	Pb		
3	11.5	Πείραμα Αναφοράς		55.30	20.6
6	11.5			16.91	9.59
9	11.5			0.00	0
3	20	0.00	3.44	54.39	18.58
6	20	6.54	3.90	10.24	5.69
9	20	0.00	0.00	0.00	0.00
3	40	0.82	20.18	53.70	3.05
6	40	14.64	9.59	2.46	0.00
9	40	0.00	0.00	0.00	0.00

^α Με το συμβολισμό PO₄³⁻ υποδηλώνονται όλες οι μορφές ορθοφωσφορικών και ανθρακικών ιόντων που μπορεί να περιέχονται στο διάλυμα στα δεδομένα pH (π.χ. H₂PO₄⁻, HPO₄²⁻, PO₄³⁻).

Σε pH = 3 η παρουσία ορθοφωσφορικών ιόντων δεν επιδρά στην προσρόφηση του μετάλλου στον μπεντονίτη, ενώ σε pH = 9 παρατηρείται πλήρης απομάκρυνση σε κάθε περίπτωση, για όλες τις συγκεντρώσεις φωσφορικών ιόντων. Σε pH = 6 η παρουσία ορθοφωσφορικών ιόντων συντελεί σε μείωση της συνεισφοράς του μπεντονίτη στην απομάκρυνση του Cu, η οποία είναι περισσότερο εμφανής σε υψηλές συγκεντρώσεις ορθοφωσφορικών (40 mg l⁻¹). Αυτό πιθανά οφείλεται στο σχηματισμό αδιάλυτων μορφών μετάλλου και στη συνεπακόλουθη μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου (σε ελεύθερη μορφή) για προσρόφηση στο ορυκτό. Πρέπει, ωστόσο, να σημειωθεί ότι μέρος των αδιάλυτων μεταλλικών μορφών που σχηματίζονται μπορεί να δεσμεύονται στην επιφάνεια του προσροφητή. Επιπρόσθετα, η εισαγωγή ανταγωνιστικών ως προς το προς απομάκρυνση μέταλλο κατιόντων Na⁺ στο διάλυμα κατά την προσθήκη Na₃O₄P μπορεί να επηρεάζει αρνητικά την προσρόφηση του μετάλλου. Εντούτοις, σε κάθε περίπτωση η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου από το σύστημα παραμένει σχεδόν σταθερή. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Pb σε pH = 3 και 6 ευνοείται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών στα υγρά απόβλητα, ενώ σε pH = 9 παρατηρείται πλήρης απομάκρυνση του μετάλλου, ανεξάρτητα της συγκέντρωσης των ανιόντων λόγω κατακρήμνισης (Σχήμα 6.12). Η αύξηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών οδηγεί σε μείωση της συνεισφοράς του μπεντονίτη στην απομάκρυνση του Pb, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική σε pH = 3. Αυτό οφείλεται στη μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης του Pb (σε διαλυτή μορφή) για προσρόφηση στο ορυκτό. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ορθοφωσφορικών στα 40 mg l⁻¹ ευνοεί τη δέσμευση του Pb σε αδιάλυτη μορφή (π.χ. PbHPO₄, Pb₃(PO₄)₂) με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μεγάλη ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου από τις μεμβράνες ανεξάρτητα από την παρουσία ορυκτού στο σύστημα. Το σύστημα μπεντονίτη–MF παρουσία ορθοφωσφορικών σε συγκέντρωση 40 mg l⁻¹ οδηγεί σε απομάκρυνση Pb μεγαλύτερη του 99.9% ακόμα και σε πολύ όξινο περιβάλλον υγρών αποβλήτων (pH = 3).

Οι Inglezakis et al. (2005) βρήκαν ότι η επίδραση των ανιόντων στην προσρόφηση Cr³⁺, Cu, Fe³⁺ και Pb ακολουθεί τη σειρά: HPO₄²⁻>SO₄²⁻>Cl⁻≈Br⁻, ενώ τα αποτελέσματα της επίδρασης είναι σημαντικότερα για την προσρόφηση του Cu και του Pb, καθώς τα συγκεκριμένα μέταλλα σχηματίζουν σταθερότερα σύμπλοκα. Επιπλέον, πιθανή καταβύθιση των συμπλόκων στην επιφάνεια του προσροφητή επιταχύνει τον κορεσμό

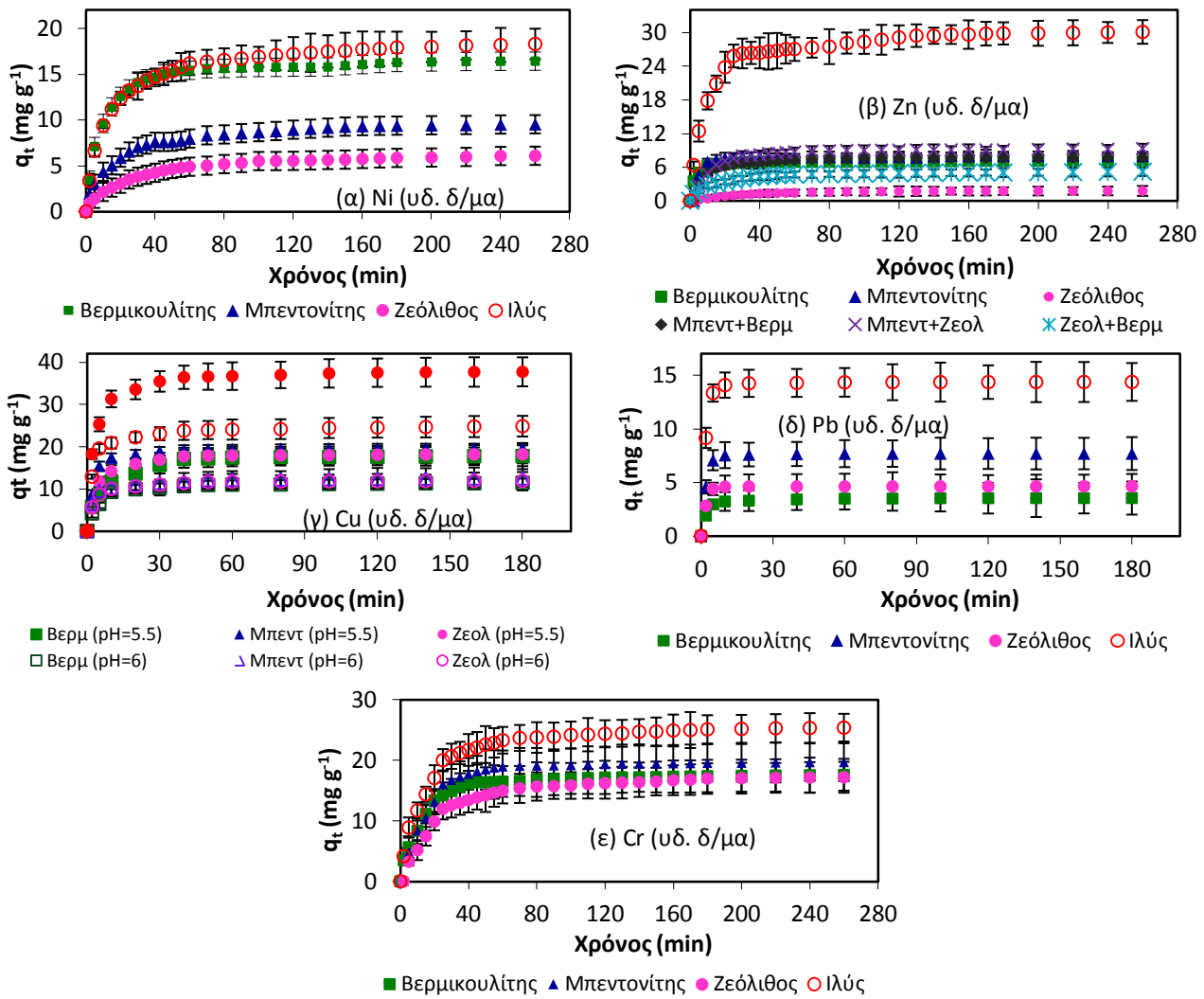
των ενεργών θέσεων προσρόφησης με αποτέλεσμα την έμφραξη των πόρων και την παρεμπόδιση της διάχυσης των κατιόντων σε αυτούς (Inglezakis et al., 2005; Rodriguez-Iznaga et al., 2000). Η παρουσία ορθοφωσφορικών μπορεί να συντελέσει σε αύξηση της προσρόφησης λόγω της δημιουργίας συμπλόκων μεταξύ του Cu και των ορθοφωσφορικών ιόντων τα οποία μπορεί να δεσμευτούν στην επιφάνεια του προσροφητή. Η προσρόφηση του Cu στον μπεντονίτη μειώνεται με την προσθήκη SO_4^{2-} και HPO_4^{2-} στο διάλυμα, καθώς τα ιόντα αυτά σχηματίζουν σταθερά σύμπλοκα με το Cu και ταυτόχρονα εμποδίζουν τη δημιουργία συμπλόκων Cu που δεσμεύονται επιφάνεια του ορυκτού (Eren et al., 2010; Eren & Afsin, 2008).

Συμπερασματικά, η παρουσία των συγκεκριμένων ουσιών στα υγρά απόβλητα μπορεί να έχει αρνητική ή αμελητέα επίδραση στη διεργασία της προσρόφησης, γεγονός το οποίο εξαρτάται από το είδος του μετάλλου, το είδος και τη συγκέντρωση της ουσίας (συνοδευτικά ανιόντα και κατιόντα ηλεκτρολύτη) και το pH. Η παρουσία υποκαταστατών σε υψηλές συγκεντρώσεις που σχηματίζουν διαλυτές ουσίες με το προς απομάκρυνση μέταλλο, οι οποίες δεν δεσμεύονται από το ορυκτό μπορεί να συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης και πιθανά σε μείωση της συνολικής απομάκρυνσης του μετάλλου από το σύστημα. Αντίθετα, η παρουσία υποκαταστατών που σχηματίζουν αδιάλυτες ουσίες με το προς απομάκρυνση μέταλλο μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της συνεισφοράς της προσρόφησης λόγω της μείωσης της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου (σε διαλυτή μορφή) και ταυτόχρονα σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων από το σύστημα μεμβρανών. Ωστόσο, μέρος των αδιάλυτων ουσιών μπορεί να δεσμευτεί στην επιφάνεια του ορυκτού.

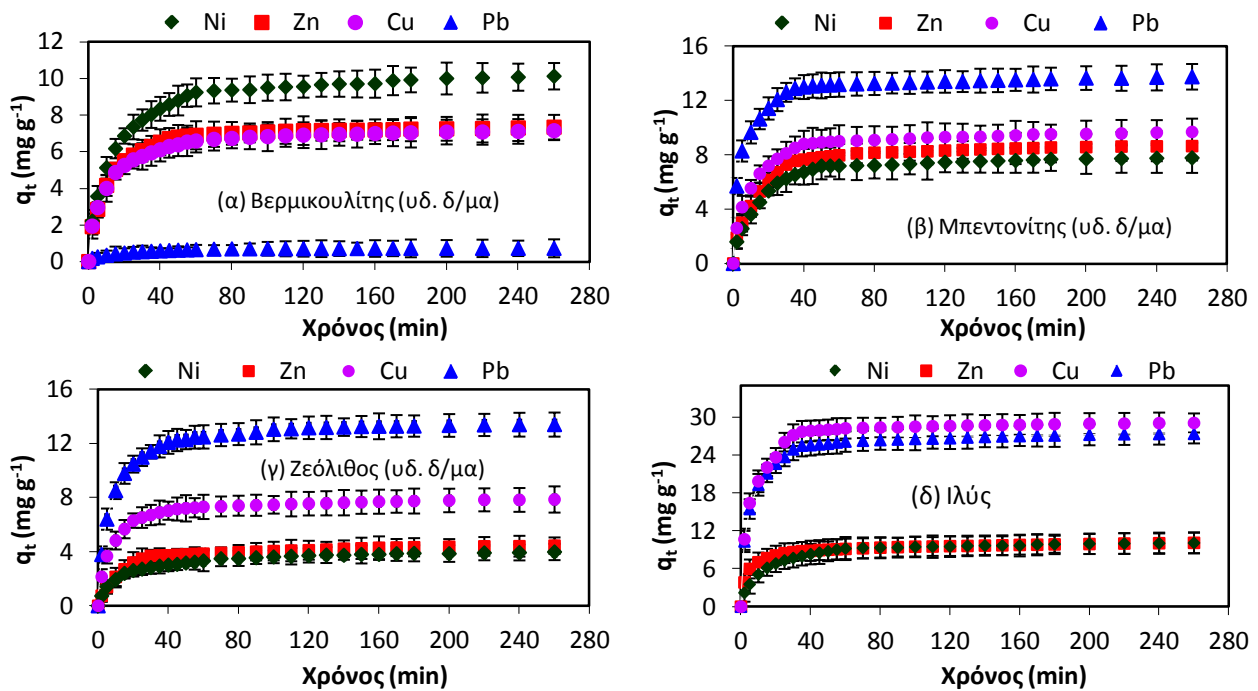
6.6 Κινητική προσρόφησης

Σκοπό της παρούσας Ενότητας αποτελεί η εξέταση της κινητικής και του μηχανισμού της προσρόφησης των μετάλλων σε ορυκτά που περιέχονται σε υδατικό διάλυμα, ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα σε μονοστοιχειακά και πολυστοιχειακά διαλύματα. Επίσης, εξετάζεται η κινητική της προσρόφησης των μετάλλων σε ενεργό ιλύ απουσία ορυκτών. Η συγκέντρωση των ορυκτών στα πειράματα κινητικής είναι 10 g l^{-1} και το μέγεθος των σωματιδίων τους μικρότερο των $180 \mu\text{m}$. Η ποσότητα των μετάλλων που προσροφάται στα ορυκτά ή την ενεργό ιλύ σε χρόνο t , στα πειράματα κινητικής προσδιορίζεται βάσει της Σχέσης 3.6. Στον Πίνακα 3.10 φαίνεται η αρχική συγκέντρωση (C_0) κάθε μετάλλου που προστίθεται στο σύστημα στα συγκεκριμένα πειράματα, καθώς και η συγκέντρωση αυτού που παραμένει διαθέσιμη (C_{50}) στο δεδομένο pH για τη διεργασία της προσρόφησης στο στερεό.

Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζεται η μεταβολή της συγκέντρωσης των μετάλλων που προσροφάται, όπως λαμβάνεται από τα πειραματικά δεδομένα κινητικής. Στο Σχήμα 6.13 (α–ε) δίνεται η συγκέντρωση (q_t σε mg g^{-1}) των μετάλλων (Zn, Ni, Cu, Pb, Cr) που προσροφώνται στα ορυκτά και στην ενεργό ιλύ σε δεδομένο pH συναρτήσει του χρόνου, σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα. Αντίστοιχα, στο Σχήμα 6.14 (α–δ) δίνεται η προσροφούμενη συγκέντρωση του Zn, Ni, Cu, Pb, όταν τα μέταλλα αυτά βρίσκονται σε πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα (pH = 6). Η κινητική του Pb, του Zn και του Ni στα διαφορετικά μέσα προσρόφησης σε μονοσυστατικά συστήματα εξετάζεται σε pH 6, η κινητική του Cu σε pH 6 και 5.5 και η κινητική του Cr³⁺ σε pH 5.5. Η κινητική της προσρόφησης των μετάλλων σε πολυσυστατικά διαλύματα μελετάται σε pH 6. Η συγκέντρωση κάθε μετάλλου που προστίθεται αρχικά στο σύστημα στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης είναι 320 mg l^{-1} στα μονοσυστατικά διαλύματα και 320 mg l^{-1} από το κάθε μέταλλο στα πολυσυστατικά. Ωστόσο, η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης διαφέρει ανάλογα με το είδος του μετάλλου, τη σύσταση της υγρής φάσης και την παρουσία του σε μονοσυστατικά ή πολυσυστατικά διαλύματα (Πίνακα 3.10).



Σχήμα 6.13: Συγκέντρωση (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, (δ) Pb και (ε) Cr³⁺ που προσορφάται σε ενεργό ιλύ και ορυκτά σε μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα



Σχήμα 6.14: Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Zn, Cu, Pb) που προσορφάται σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθο και (δ) ενεργό ιλύ που περιέχονται σε πολυστοιχειακά υδατικά διαλύματα

Αρχικά ($t=10$ min) παρατηρείται ραγδαία προσρόφηση των ιόντων των μετάλλων στα ορυκτά λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας ενεργών θέσεων προσρόφησης (Σχήμα 6.13). Το στάδιο αυτό ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση και στη συνέχεια την προσέγγιση της ισορροπίας. Ο συνολικός χρόνος (t_{eq}) που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία στα εξεταζόμενα συστήματα προσρόφησης δίνεται στον Πίνακα 6.13. Στην περίπτωση της προσρόφησης του Ni και του Zn σε μπεντονίτη και βερμικουλίτη ($pH = 6$), καθώς και τους συνδυασμούς των ορυκτών αυτών σε υδατικά διαλύματα η ισορροπία φαίνεται να προσεγγίζεται σχετικά γρήγορα (μέσα σε 80–100 min), ενώ η προσρόφηση του Zn στο ζεόλιθο πραγματοποιείται με πιο αργό ρυθμό και προσεγγίζει την ισορροπία περίπου στις 2 ώρες. Η προσρόφηση του Pb στα ορυκτά και στην ενεργό ιλύ ($pH = 6$) προσεγγίζει την ισορροπία ταχύτερα συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα, το οποίο σε μεγάλο βαθμό οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου για τη διεργασία της προσρόφησης. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ταχεία πρόσληψη του μετάλλου από τις βιοκροκίδες και τα τρία ορυκτά κατά τα πέντε πρώτα λεπτά της διεργασίας, η οποία ακολουθείται από την προσέγγιση της ισορροπίας. Λόγω αυτού, δεν παρατηρείται ιδιαίτερη διαφορά στο χρόνο προσέγγισης της ισορροπίας ανάμεσα στα διαφορετικά μέσα προσρόφησης. Η εφαρμογή του μπεντονίτη και της ενεργού ιλύος οδηγεί σε απομάκρυνση Pb 99% μέσα στα 5-10 πρώτα λεπτά της διεργασίας, η οποία προσεγγίζει το 100% μέσα στα επόμενα 60–80 min. Η προσρόφηση του Pb στο βερμικουλίτη και το ζεόλιθο ανέρχεται στο 86% και 90% αντίστοιχα στα 10 πρώτα λεπτά, και παρουσιάζει μικρή μεταβολή στη διάρκεια των τριών ωρών. Αντίστοιχα, γρήγορη είναι και η προσρόφηση του Cu στα ορυκτά και την ενεργό ιλύ ($pH = 5.5$ και 6), και η ισορροπία επέρχεται ταχύτερα από ότι για το Ni και τον Zn. Η προσρόφηση του Cu στο μπεντονίτη και την ενεργό ιλύ προσεγγίζει ταχύτερα την ισορροπία από την αντίστοιχη στο ζεόλιθο και το βερμικουλίτη. Το σύστημα που περιλαμβάνει ενεργό ιλύ και μπεντονίτη ($pH = 5.5$) απομακρύνει το 69–70% του Cu κατά τα 10 πρώτα λεπτά της διεργασίας ποσοστό που στην ισορροπία ($t \geq 80$ min) ανέρχεται στο 78–79%. Η προσρόφηση (q_t σε $mg\ g^{-1}$) του Cu στα ορυκτά και την ενεργό ιλύ σε $pH = 6$ είναι μικρότερη από αυτή που παρατηρείται σε $pH = 5.5$, με την ισορροπία να επέρχεται σε συγκρίσιμο χρονικό διάστημα και στις δύο περιπτώσεις. Η μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Cu σε $pH = 6$, οδηγεί σε μικρότερες τιμές του q_e . Ωστόσο, ο ρυθμός προσρόφησης κατά τα αρχικά στάδια της διεργασίας είναι μεγαλύτερος για τη δέσμευση του Cu σε $pH = 6$ από ότι σε $pH = 5.5$, καθότι στην πρώτη περίπτωση ο ανταγωνισμός λιγότερων ιόντων μετάλλου για την κατάληψη δεδομένου αριθμού διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης καθιστά τη διεργασία ταχύτερη.

Ο χρόνος επαφής των 60–80 min θεωρείται επαρκής για την επίτευξη προσρόφησης Pb και του Cu σε ιλύ και ορυκτά που να προσεγγίζει τη μέγιστη σε όλα τα είδη υγρής φάσης. Σε κάθε περίπτωση ο χρόνος που απαιτείται για την προσέγγιση της ισορροπίας είναι μεγαλύτερος για το Ni και τον Zn συγκριτικά με το Cu και το Pb. Η γρήγορη κινητική προσρόφησης του Cu και του Pb στα ορυκτά και την ιλύ αποτυπώνεται από τα αποτελέσματα άλλων ερευνητικών δουλειών (Erdem et al., 2009; Ijagbemi et al., 2009; Xu et al., 2008; Gulnaz et al., 2005). Αντίθετα, σε αρκετές περιπτώσεις στη βιβλιογραφία, ο απαιτούμενος χρόνος για την προσέγγιση της ισορροπίας στα συστήματα προσρόφησης Zn και Ni είναι μεγαλύτερος των 24 h (Stojakovic et al., 2011; Dinu & Dragan, 2010; Rajic et al., 2010), ενώ ο ρυθμός προσρόφησης (ιδιαίτερα κατά τα πρώτα στάδια της διεργασίας) των συγκεκριμένων μετάλλων είναι μικρότερος από αυτόν του Pb ή του Cu (Liu & Zhou, 2010; Nasir et al., 2007). Ο χρόνος ισορροπίας καθορίζεται από τις επικρατούσες στο σύστημα συνθήκες, οι οποίες περιλαμβάνουν το pH, τη θερμοκρασία, το είδος, τη συγκέντρωση και το μέγεθος των σωματιδίων του προσροφητή, την ταχύτητα ανάδευσης, την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, τη σύσταση της υγρής φάσης. Για παράδειγμα οι Gulnaz et al. (2005) αναφέρουν ότι ο ρυθμός προσρόφησης του Cu σε ιλύ είναι μεγαλύτερος, καθώς μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων της. Η αύξηση της θερμοκρασίας, του pH (έως ένα σημείο), του ρυθμού ανάδευσης (έως ένα σημείο) και της συγκέντρωσης του προσροφητή συνήθως οδηγεί σε αύξηση του ρυθμού προσρόφησης, ενώ η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου και η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του στερεού συνήθως συμβάλλουν σε αύξηση του απαιτούμενου χρόνου ισορροπίας (Sen & Gomez, 2011; Erdem et al., 2009; Ijagbemi et al., 2009; Apiratikul & Pravasnant, 2008; Hui et al., 2005). Επιπλέον, η παρουσία του μετάλλου σε ανταγωνιστικό πολυσυστατικό περιβάλλον συνήθως οδηγεί σε μικρότερες τιμές του q_e και μικρότερους ρυθμούς προσρόφησης από αυτούς που προκύπτουν όταν το μέταλλο βρίσκεται σε μονοστοιχειακό περιβάλλον (Liu et al., 2010; Liu et al., 2009; Sprynsky et al., 2006; Donat et al., 2005). Όπως φαίνεται από

τα δεδομένα του Πίνακα 6.17, αρκετές είναι και οι περιπτώσεις στη βιβλιογραφία κατά τις οποίες ο απαιτούμενος χρόνος ισορροπίας για την προσρόφηση του Ni και του Zn είναι μικρότερος των 3–4 h.

Η συγκέντρωση (q_e σε mg g^{-1}) των μετάλλων που προσροφάται στην ενεργό ιλύ και στα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα στην ισορροπία μειώνεται κατά τη σειρά ιλύς>μπεντονίτης>βερμικουλίτης>ζεόλιθος για τον Zn και το Cr, ιλύς>μπεντονίτης>ζεόλιθος>βερμικουλίτης για το Cu και το Pb και ιλύς>βερμικουλίτης>μπετονίτης >ζεόλιθος για το Ni. Στα μονοσυστατικά διαλύματα, η συγκέντρωση των μετάλλων που δεσμεύεται στα μέσα προσρόφησης στην ισορροπία ακολουθεί τη σειρά:

- Zn>Cu(pH 5.5)>Cr(pH 5.5)>Ni>Cu(pH 6)>Pb για το βερμικουλίτη σε υδατικό δ/μα
- Zn >Cu(pH 5.5)≈Cr(pH 5.5)>Cu(pH 6)>Ni>Pb για τον μπεντονίτη σε υδατικό δ/μα
- Cu(pH 5.5)>Cr(pH 5.5)>Zn>Cu(pH 6)>Ni>Pb για το ζεόλιθο σε υδατικό δ/μα
- Cu (pH 5.5)>Zn>Cr(pH 5.5)>Cu(pH 6)>Ni>Pb για την ιλύ

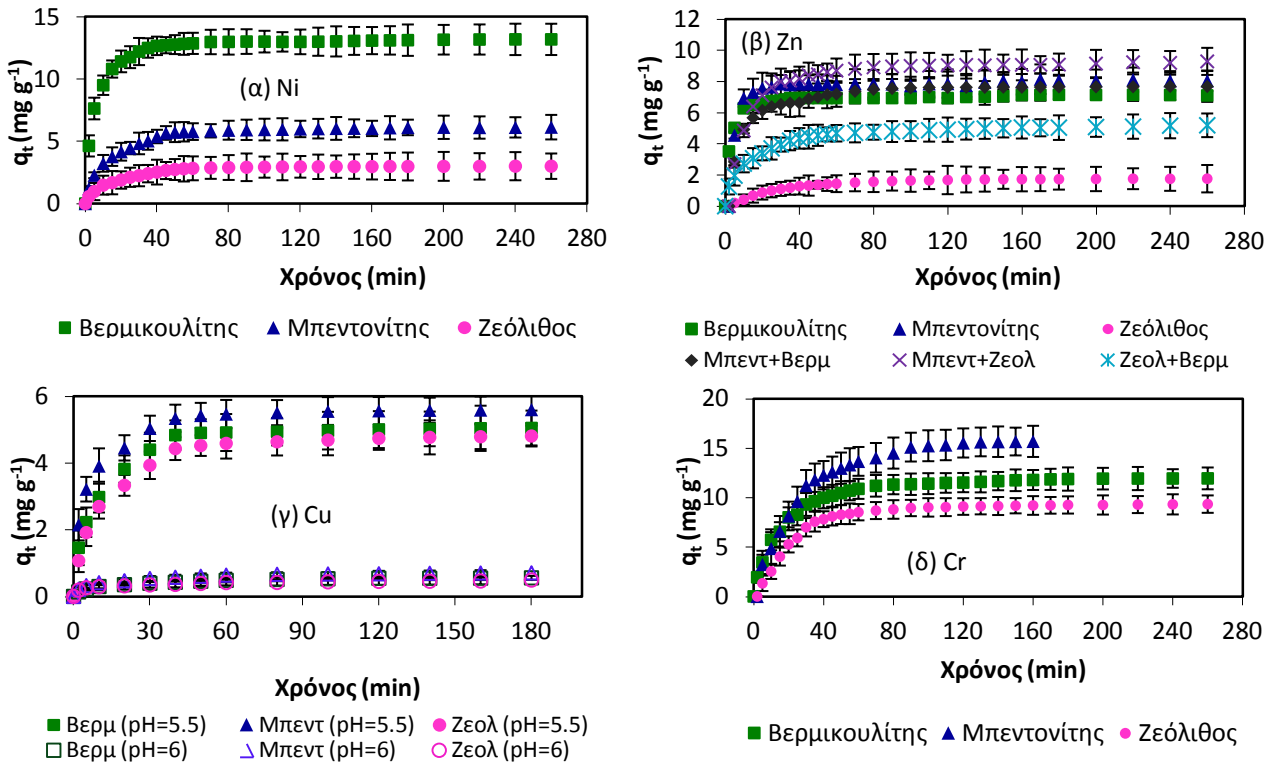
Η μικρότερη προσρόφηση του Pb και του Cu σε pH 6 στα διαφορετικά προσροφητικά υλικά οφείλεται αποκλειστικά στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των συγκριμένων μετάλλων έναντι των υπολοίπων. Η συνεισφορά της κατακρήμνισης είναι αυξημένη για την απομάκρυνση του Cu και του Pb σε pH 6, με αποτέλεσμα το μεγαλύτερο μέρος των μετάλλων να έχει ήδη απομακρυνθεί και να μην είναι διαθέσιμο για προσρόφηση. Η σειρά που ακολουθεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα των ορυκτών και της ιλύος για την πρόσληψη των μετάλλων από μονοσυστατικά συστήματα είναι διαφορετική, καθότι το q_m προκύπτει από την εξέταση μεγάλου εύρους αρχικά διαθέσιμων συγκεντρώσεων.

Στα πολυσυστατικά διαλύματα (Σχήμα 6.14) η προσρόφηση των μετάλλων είναι γρήγορη κατά τα αρχικά στάδια και ακολουθείται παρόμοια τάση με αυτή των μονοσυστατικών. Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων από τα πολυσυστατικά διαλύματα είναι χαμηλότερες από τις αντίστοιχες που επιτυγχάνονται στα μονοσυστατικά στο ίδιο pH (6). Αυτό παρατηρείται λόγω της υψηλότερης αρχικής συγκέντρωσης (τετραπλάσια) των μετάλλων και του αυξημένου ανταγωνισμού μεταξύ αυτών για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Παρατηρείται ότι ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει η ισορροπία στην προσρόφηση του Ni και του Zn στα πολυσυστατικά διαλύματα είναι συγκρίσιμος ή και μικρότερος από αυτόν στα μονοσυστατικά, παρότι ο ρυθμός κατά τα πρώτα στάδια της διεργασίας μπορεί να είναι μεγαλύτερος στην πρώτη περίπτωση. Αυτό οφείλεται στη μειωμένη ποσότητα μετάλλου που προσροφάται σε κάθε ορυκτό, λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των μετάλλων. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα καταλήγουν οι Liu et al. (2010), Liu et al. (2009) και Sprynsky et al. (2006). Αντίθετα, η προσρόφηση του Pb και του Cu στα ορυκτά και την ιλύ είναι πιο αργή όταν τα συγκεκριμένα μέταλλα περιέχονται σε πολυσυστατικά διαλύματα, καθώς χαρακτηρίζονται από υψηλότερη διαθέσιμη συγκέντρωση σε σχέση με τα μονοσυστατικά. Η μεγαλύτερη διαθέσιμη συγκέντρωση Pb και Cu στα πολυσυστατικά διαλύματα δρα ευνοϊκά για την απόδοση της προσρόφησης. Το αντίστροφο παρατηρείται για το Ni και τον Zn, όπου η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων στα πολυσυστατικά διαλύματα μειώνει την προσρόφησή τους, ενώ η αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων αυτών είναι παρόμοια τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα πολυσυστατικά διαλύματα

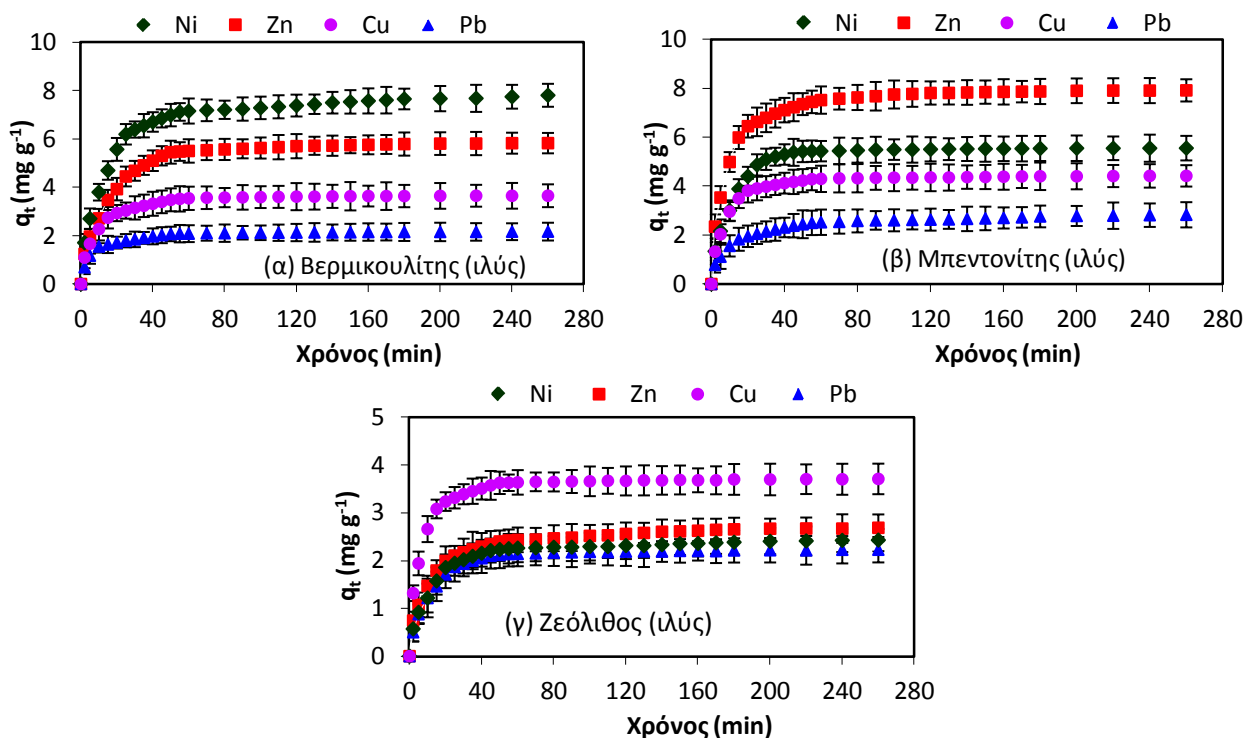
Η σειρά που ακολουθεί η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε πολυσυστατικά διαλύματα δεν συμβαδίζει με την αντίστοιχη που έχει προκύψει για τα μονοσυστατικά. Συγκεκριμένα, η σειρά είναι Ni>Zn>Cu>Pb για το βερμικουλίτη, Pb>Cu>Zn>Ni για το μπεντονίτη και το ζεόλιθο και Cu>Pb>Zn>Ni για την ενεργό ιλύ. Η σειρά των q_e που προκύπτει από τα πειράματα κινητικής συμπίπτει με αυτή των q_m που υπολογίζεται από τα πειράματα ισορροπίας. Η σειρά προσρόφησης του κάθε μετάλλου στα διαφορετικά μέσα προσρόφησης παραμένει ίδια στα πολυσυστατικά και τα μονοσυστατικά διαλύματα με την ενεργό ιλύ να παρουσιάζει την υψηλότερη απόδοση.

Συγκρίνοντας την ποσότητα των μετάλλων (q_t σε mg g^{-1}) που προσροφάται στην ενεργό ιλύ με την αντίστοιχη ποσότητα που προσροφάται στα ορυκτά σε υδατικό διάλυμα παρατηρείται ότι η πρώτη είναι μεγαλύτερη (Σχήμα 6.13, 6.14). Αντίθετα, σε αρκετές περιπτώσεις η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων που επιτυγχάνεται λόγω προσρόφησης και κατακρήμνισης στην ενεργό ιλύ είναι μικρότερη από την αντίστοιχη που προκύπτει για τα ορυκτά. Αυτό συμβαίνει διότι η συγκέντρωση των ορυκτών (10 g l^{-1}) είναι σχεδόν διπλάσια από αυτή των στερεών της ιλύος ($\text{MLSS}<6 \text{ g l}^{-1}$) με αποτέλεσμα να παρατηρείται

αυξημένη προσρόφηση μετάλλων στην τελευταία περίπτωση, αλλά πιθανά μικρότερη συνολική απομάκρυνση αυτών. Επιπλέον, σε αρκετές περιπτώσεις ο χρόνος προσέγγισης της ισορροπίας είναι συγκρίσιμος στα συστήματα που εφαρμόζονται ορυκτά και ιλύς ως μέσα προσρόφησης. Στο Σχήμα 6.15 (α-δ) δίνεται για κάθε χρονική στιγμή η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στα ορυκτά που έχουν προστεθεί σε περιβάλλον ενεργού ιλύος σε μονοσυστατικά διαλύματα, ενώ στο Σχήμα 6.16 (α-γ) φαίνεται η αντίστοιχη συγκέντρωση για πολυσυστατικά διαλύματα.



Σχήμα 6.15: Συγκέντρωση (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, και (δ) Cr^{3+} που προσροφάται σε ορυκτά σε μονοστοιχειακό διάλυμα παρουσία ιλύος



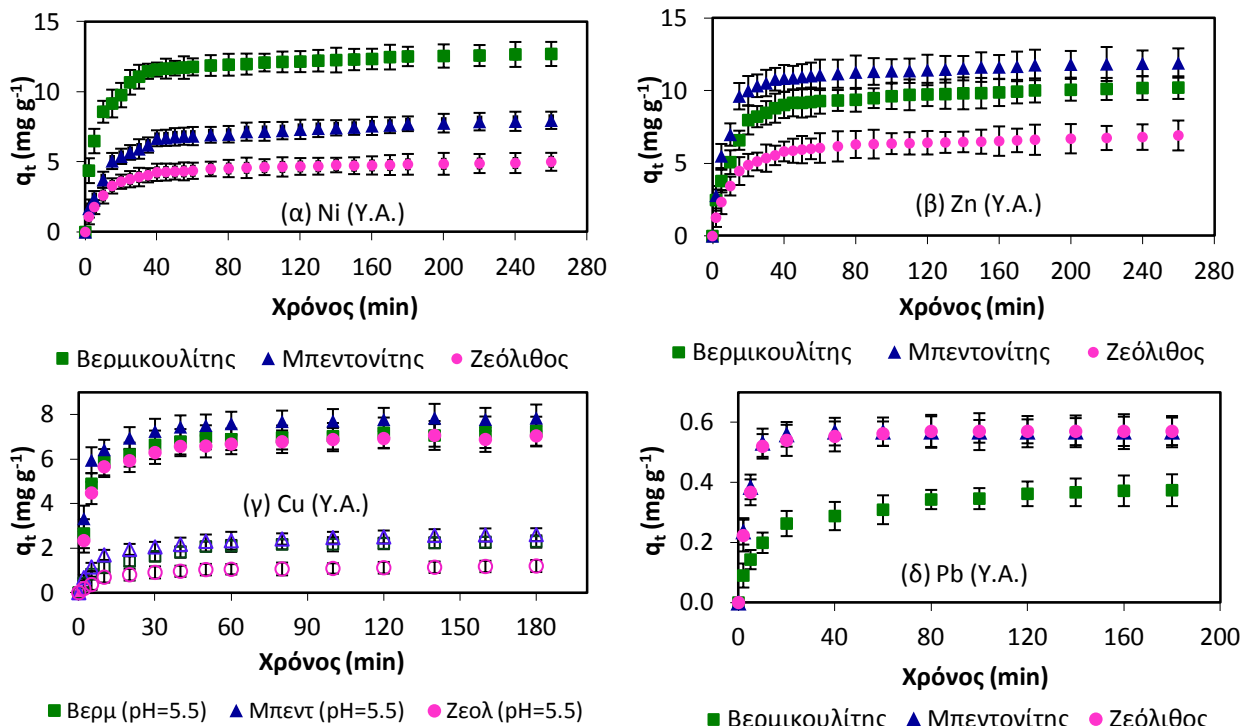
Σχήμα 6.16: Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Zn, Cu, Pb) που προσροφώνται σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθο που περιέχονται σε πολυστοιχειακό περιβάλλον ενεργού ιλύος

Η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στα ορυκτά παρουσία ενεργού ιλύος είναι σημαντικά μικρότερη της αντίστοιχης ποσότητας που προσροφάται στα ορυκτά, όταν τα αυτά περιέχονται σε υδατικά διαλύματα. Αυτό οφείλεται στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων, καθώς σημαντικό μέρος αυτών έχει ήδη απομακρυνθεί από την ενεργό ιλύ, στον αυξημένο ανταγωνισμό μεταξύ των ορυκτών και της βιομάζας για τη δέσμευση των διαθέσιμων μεταλλικών ιόντων και στη μερική παρεμπόδιση της δράσης των ορυκτών από τις βιοκροκίδες της ενεργού ιλύος. Το τελευταίο παρατηρείται σε μεγαλύτερο βαθμό για το Cu (pH 5.5 και 6), για το οποίο η ενεργός ιλύς παρουσιάζει σημαντική εκλεκτικότητα με αποτέλεσμα να μειώνει σημαντικά τη διαθέσιμη συγκέντρωσή του. Επιπρόσθετα, σε pH = 6, σημαντικό μέρος του Cu έχει ήδη καταβυθιστεί στο ανάμικτο υγρό και δεν είναι διαθέσιμο για τη διεργασία της προσρόφησης στα ορυκτά. Η προσρόφηση του Cr στο μπεντονίτη, στο βερμικουλίτη και στο ζεόλιθο σε περιβάλλον ανάμικτου υγρού είναι μειωμένη κατά 20, 32 και 45% αντίστοιχα συγκριτικά με αυτή που προκύπτει όταν τα ορυκτά βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα. Η εξέταση της κινητικής δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί για την προσρόφηση του Pb στα ορυκτά σε μονοσυστατικό περιβάλλον ενεργού ιλύος, όταν η συγκέντρωση του μετάλλου που αρχικά προστίθεται στο σύστημα είναι 320 mg l⁻¹. Όπως προαναφέρεται η ιλύς έχει απομακρύνει το 99% του μετάλλου από τα πρώτα 5–10 min της διεργασίας και σχεδόν το 100% αυτού στα επόμενα 60–80 min με αποτέλεσμα να μην υπάρχει διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στα ορυκτά κατά τη διάρκεια της διεργασίας.

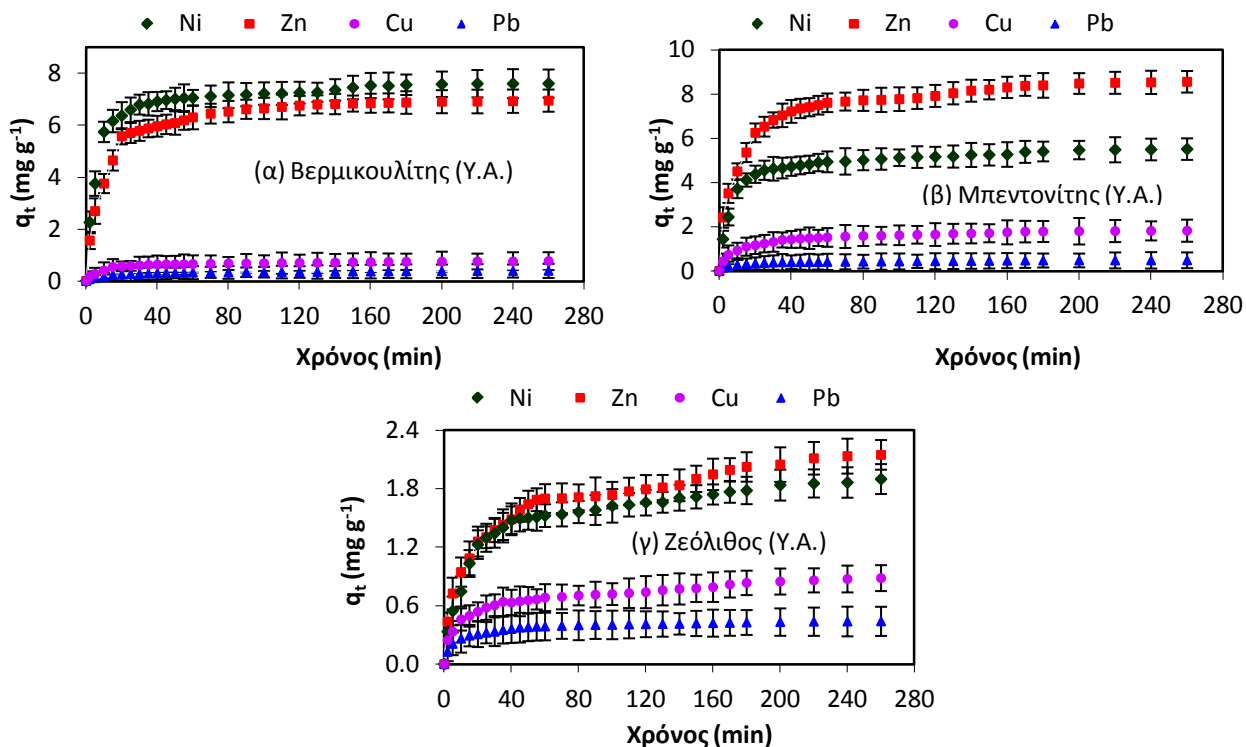
Στην περίπτωση του Zn παρατηρείται αλλαγή της σειράς προσρόφησης του μετάλλου στα ορυκτά ανάλογα με το περιβάλλον που αυτά βρίσκονται. Συγκεκριμένα, σε περιβάλλον ενεργού ιλύος την υψηλότερη απόδοση εμφανίζει η συνδυασμένη εφαρμογή ζεόλιθου και μπεντονίτη, ενώ στα υδατικά διαλύματα η προσθήκη μπεντονίτη και βερμικουλίτη. Η συμπεριφορά αυτή των ορυκτών στην ενεργό ιλύ μπορεί να φαίνεται εκ πρώτης όψευς αντιφατική, καθώς ο ζεόλιθος είναι το ορυκτό που εμφανίζει τη χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα τόσο στα υδατικά διαλύματα όσο και στην ενεργό ιλύ. Ωστόσο, φαίνεται ότι η συνδυασμένη εφαρμογή ζεόλιθου και μπεντονίτη σε περιβάλλον ενεργού ιλύος είναι ευεργετική. Αυτό πιθανά οφείλεται στην αποδέσμευση ενεργών θέσεων προσρόφησης των δύο ορυκτών με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του μετάλλου. Όταν τα ορυκτά αυτά προστίθενται μεμονωμένα οι θέσεις αυτές μπορεί να μην είναι διαθέσιμες λόγω της αυξημένης συσσωμάτωσης των βιοκροκίδων της ενεργού ιλύος στα ορυκτά.

Η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στην ισορροπία σε συγκεκριμένο ορυκτό σε μονοσυστατικό περιβάλλον ενεργού ιλύος μειώνεται κατά την ακόλουθη σειρά: Cr>Ni>Zn>Cu(pH 5.5)>Cu(pH 6) για το βερμικουλίτη, Cr(pH 5.5)>Zn>Ni>Cu(pH 5.5)>Cu (pH 6) για το μπεντονίτη, Cr (pH 5.5)>Cu(pH 5.5)>Ni>Zn>Cu(pH 6) για το ζεόλιθο. Η σειρά της προσρόφησης συγκεκριμένου μετάλλου στα τρία ορυκτά σε περιβάλλον ενεργού ιλύος τόσο για μονοσυστατικά όσο και πολυσυστατικά διαλύματα είναι ίδια με αυτή που προκύπτει όταν τα ορυκτά περιέχονται σε υδατικά διαλύματα. Το q_i των ορυκτών για την προσρόφηση του Cu είναι μεγαλύτερο στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά διαλύματα (pH = 6). Στην τελευταία περίπτωση το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων Cu έχει ήδη προσροφηθεί στην ενεργό ιλύ με αποτέλεσμα η διαθεσιμότητα του μετάλλου για προσρόφηση στα ορυκτά να είναι ιδιαίτερα μειωμένη. Αντίθετα το q_i των ορυκτών για το Ni και το Zn (με εξαίρεση το ζεόλιθο) είναι μικρότερο σε πολυσυστατικά διαλύματα, καθώς η διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων είναι υψηλή και στα δύο διαλύματα (πολυσυστατικά και μονοσυστατικά) και φαίνεται ότι ο ανταγωνισμός μεταξύ των μετάλλων στα πολυσυστατικά διαλύματα μειώνει την απόδοσή τους. Το q_i των ορυκτών σε ενεργό ιλύ είναι μικρότερο από το αντίστοιχο που προσδιορίζεται σε υδατικά πολυσυστατικά διαλύματα. Εξαιρέση παρατηρείται στην περίπτωση της προσρόφησης του Pb στο βερμικουλίτη, ο οποίος παρουσιάζει εξαιρετικά μικρή απόδοση για το συγκεκριμένο μέταλλο σε πολυσυστατικό υδατικό περιβάλλον. Η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων σε πολυσυστατικά διαλύματα σε δεδομένο ορυκτό μειώνεται κατά τη σειρά: Ni>Zn>Cu>Pb για το βερμικουλίτη, Zn>Ni>Cu>Pb για το μπεντονίτη και Cu>Zn>Ni>Pb για το ζεόλιθο. Διαφοροποίηση στη σειρά στα μονοσυστατικά διαλύματα παρατηρείται για το ζεόλιθο, όπου ο Cu παρουσιάζει τη μικρότερη προσρόφηση ενώ το Ni τη μεγαλύτερη. Όταν ο Cu περιέχεται σε μονοσυστατικό σύστημα ενεργού ιλύος (pH = 6) χαρακτηρίζεται από πολύ μικρή διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στο ορυκτό σε σχέση με αυτή στα πολυσυστατικά συστήματα. Το Ni χαρακτηρίζεται από υψηλή διαθέσιμη συγκέντρωση τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα πολυσυστατικά συστήματα. Ο χρόνος που απαιτείται

για την επίτευξη της ισορροπίας κατά την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον ενεργού ιλύος είναι μικρότερος από τον αντίστοιχο που προκύπτει όταν τα ορυκτά περιέχονται σε υδατικά διαλύματα. Το τελευταίο αποδίδεται κυρίως στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά παρουσία ενεργού ιλύος. Στο Σχήμα 6.17 (α-στ) απεικονίζεται η μεταβολή της προσροφούμενης συγκέντρωσης των μετάλλων με το χρόνο στα ορυκτά, σε περιβάλλον πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για τα μονοσυστατικά διαλύματα και στο Σχήμα 6.18 (α-δ) δίνεται η αντίστοιχη συγκέντρωση για την παρουσία του Zn, Ni, Cu, Pb σε πολυσυστατικά διαλύματα.



Σχήμα 6. 17: Συγκέντρωση (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, και (δ) Pb που προσροφάται σε ορυκτά σε μονοστοιχειακό διάλυμα υγρών αποβλήτων (Y.A.)



Σχήμα 6. 18: Συγκέντρωση μετάλλων (Ni, Zn, Cu, Pb) που προσροφάται σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθο που περιέχονται σε πολυστοιχειακό περιβάλλον υγρών αποβλήτων (Y.A.)

Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις των μετάλλων που δεσμεύονται από τα ορυκτά στην ισορροπία για υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα παρατηρείται ότι στη δεύτερη περίπτωση η προσρόφηση στην ισορροπία είναι μεγαλύτερη. Η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά που βρίσκονται σε υδατικό περιβάλλον είναι σημαντικά υψηλότερη σε σύγκριση με αυτή που είναι διαθέσιμη σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων (Πίνακας 3.10). Το τελευταίο οφείλεται στην απομάκρυνση από τη διαλυτή φάση μέρους της συγκέντρωσης των μετάλλων που προστίθεται αρχικά στο σύστημα (320 mg l^{-1}) λόγω σχηματισμού ιζημάτων/συμπλόκων με ουσίες που περιέχονται στα πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα καθώς και της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων στα αιωρούμενα στερεά και τα κolloειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων. Επιπλέον, η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και άλλων ουσιών που καταλαμβάνουν ελεύθερες θέσεις προσρόφησης και δεν παρασύρουν μαζί τους τα μέταλλα συμβάλλουν στην παρεμπόδιση της δράσης των ορυκτών για την πρόσληψη των μεταλλικών ιόντων. Η απόδοση των ορυκτών στην ισορροπία είναι υψηλότερη όταν αυτά προστίθενται σε υγρά απόβλητα από ότι όταν αυτά προστίθενται σε ενεργό ιλύ. Το τελευταίο οφείλεται (α) στη μεγαλύτερη συνήθως διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων, καθώς η μεγάλη εκλεκτικότητα της ιλύος για τα μέταλλα οδηγεί στην πρόσληψη σημαντικής συγκέντρωσης αυτών με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωσή τους στο ανάμικτο υγρό να είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στα υγρά απόβλητα, (β) στη μεγαλύτερη μείωση της απόδοσης των ορυκτών στο ανάμικτο υγρό λόγω της παρουσίας των βιοκροκιδίων, γεγονός που επιβεβαιώνεται από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης.

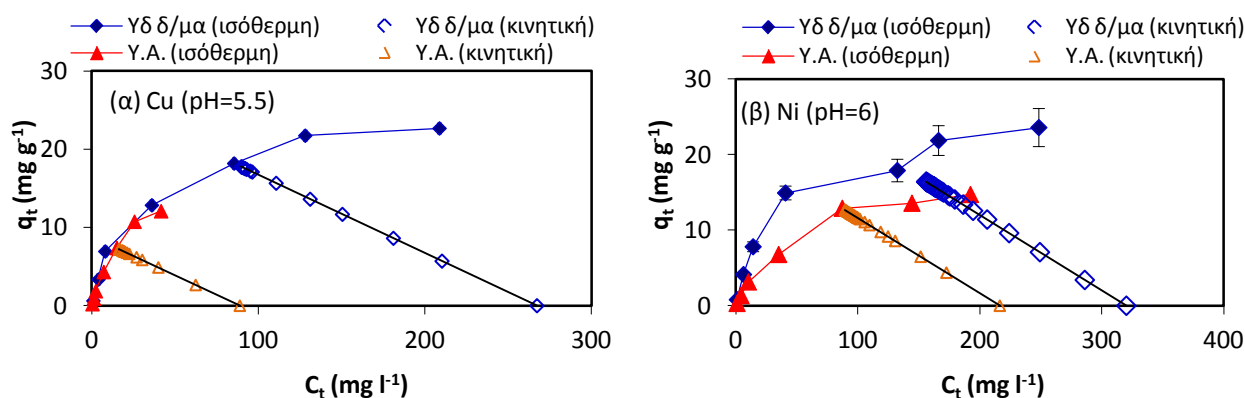
Η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα υγρών αποβλήτων ($\text{pH} = 6$) ακολουθεί τη σειρά $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ για το βερμικουλίτη και $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb}$ για το μπεντονίτη και το ζεόλιθο. Η σειρά προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά συστήματα υγρών αποβλήτων διαφέρει από αυτή που προκύπτει για τα υδατικά διαλύματα (σε $\text{pH} = 6$). Επιπλέον, σειρά προσρόφησης των μετάλλων στο βερμικουλίτη σε υγρά απόβλητα είναι ίδια με αυτή που προκύπτει στα υδατικά πολυσυστατικά συστήματα, ενώ στην περίπτωση του μπεντονίτη και του ζεόλιθου παρατηρείται αντιστροφή της σειράς στα υγρά απόβλητα με το Cu και το Pb να χαρακτηρίζονται από μικρότερη προσρόφηση σε σύγκριση με το Ni και τον Zn. Το τελευταίο οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθεσιμότητα του Cu και του Pb στα υγρά απόβλητα σε σύγκριση με τα υδατικά διαλύματα.

Ακόμα, παρατηρείται ότι σε κάθε περίπτωση το q_t των ορυκτών για την πρόσληψη των μετάλλων από μονοσυστατικά συστήματα είναι μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό των πολυσυστατικών με σημαντικότερες διαφορές να παρατηρούνται στην περίπτωση του Ni και του Zn. Η διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων στην υγρή φάση τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα πολυσυστατικά υγρά απόβλητα είναι περιορισμένη, καθώς σημαντικό μέρος των μετάλλων (ιδιαίτερα του Pb και του Cu) σχηματίζει αδιάλυτα σύμπλοκα/ιζήματα με τα συστατικά των υγρών αποβλήτων. Στα πολυσυστατικά συστήματα η μικρή διαθεσιμότητα των μετάλλων σε συνδυασμό με τον μεταξύ τους ανταγωνισμό για την προσρόφηση στα ορυκτά συντελεί σε μικρότερο q_t . Η προσρόφηση του Pb στα ορυκτά σε μονοσυστατικά διαλύματα είναι ταχύτερη από αυτή σε πολυσυστατικά και η ισορροπία επιτυγχάνεται σε μικρότερο χρονικό διάστημα. Το αντίθετο παρατηρείται για την προσρόφηση του Ni και του Zn, γεγονός που οφείλεται στην μικρότερη προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά στα πολυσυστατικά συστήματα. Ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει η ισορροπία στην προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων είναι συνήθως μικρότερος ή συγκρίσιμος με τον αντίστοιχο που προκύπτει για τα υδατικά διαλύματα. Η μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στα υγρά απόβλητα σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα ευνοεί το ρυθμό διάχυσης με αποτέλεσμα να αναμένονται μικρότεροι t_{eq} σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων. Ωστόσο, η παρουσία ουσιών στα υγρά απόβλητα που δρουν ανταγωνιστικά στην προσρόφηση των μετάλλων δυσχεραίνει τη διάχυση με αποτέλεσμα σε ορισμένες περιπτώσεις να παρατηρείται αντίθετη τάση.

Ο ρυθμός προσρόφησης και ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει το σύστημα σε ισορροπία εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου για τη διεργασία της προσρόφησης, η παρουσία του μετάλλου σε μονοσυστατικό ή σε πολυσυστατικό διάλυμα, η σύσταση της υγρής φάσης, η εκλεκτικότητα του μέσου προσρόφησης για το συγκεκριμένο μέταλλο. Το τελευταίο παίζει

σημαντικό ρόλο κυρίως στην περίπτωση των πολυσυστατικών διαλυμάτων αλλά και όταν η προσρόφηση πραγματοποιείται σε υγρή φάση που περιέχει ανταγωνιστικά προς το μέταλλο ιόντα και άλλες οργανικές και ανόργανες ουσίες.

Στο Σχήμα 6.19 δίνονται ενδεικτικά οι λειτουργικές γραμμές (operating lines) των κινητικών της προσρόφησης του Cu και του Ni στο βερμικουλίτη σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα. Τα δεδομένα κινητικής ξεκινούν για αρχική συγκέντρωση $C_{δ0}$, $q_t=0$ και στη συνέχεια απεικονίζονται κατά μήκος των λειτουργικών γραμμών ως συντεταγμένες C_t , q_t . Όταν η κινητική του συστήματος προσεγγίσει την ισορροπία, η λειτουργική γραμμή καταλήγει στο σημείο ισορροπίας (C_e , q_e) που λαμβάνεται για την ίδια αρχική συγκέντρωση μετάλλου (Sze & McKay, 2010). Παρατηρείται ότι η γραμμή κινητικής (C_t με το q_t) στα τελευταία σημεία της προσεγγίζει τη συγκέντρωση ισορροπίας (C_e , q_e) που προκύπτει από τα πειράματα εξέτασης των ισόθερμων ισορροπίας για την ίδια διαθέσιμη αρχική συγκέντρωση μετάλλου. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι η προσρόφηση των μετάλλων έχει προσεγγίσει την ισορροπία στα τελευταία σημεία μελέτης της κινητικής του συστήματος.



Σχήμα 6.19: Λειτουργικές γραμμές της κινητικής της προσρόφησης του (α) Cu και του (β) Ni στο βερμικουλίτη σε υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα (Υ.Α.)

Συμπερασματικά από τη μελέτη των κινητικών προσρόφησης των μετάλλων παρατηρείται ότι: (1) στα αρχικά στάδια της προσρόφησης (μέχρι 20–25 min) πραγματοποιείται γρήγορη πρόσληψη των μεταλλικών ιόντων από τον προσροφητή που ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση καταλήγοντας στην προσέγγιση μιας κατάστασης ισορροπίας. Η χρονική διάρκεια και ο ρυθμός της προσρόφησης στα παραπάνω στάδια εξαρτάται από το προς απομάκρυνση μέταλλο, το είδος του προσροφητικού υλικού, τη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση, το είδος της υγρής φάσης και την παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων στο σύστημα. Συνήθως ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία στο σύστημα προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων στα ορυκτά που προστίθενται σε υδατικά διαλύματα είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο χρόνο για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά που περιέχονται σε ενεργό ιλύ και υγρά απόβλητα, (2) Ο χρόνος που απαιτείται για τη προσέγγιση της ισορροπίας είναι μικρότερος για την προσρόφηση των μετάλλων που χαρακτηρίζονται από μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση (π.χ. Pb, Cu). Η μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων οδηγεί σε μικρότερα q_e . (3) Όταν η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου είναι συγκρίσιμη στα πολυσυστατικά και τα μονοσυστατικά διαλύματα τότε το q_e είναι μικρότερο στην πρώτη περίπτωση λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων, με το μικρότερο q_e να συνοδεύεται συνήθως από μικρότερο χρόνο επίτευξης ισορροπίας. Αντίθετα, όταν η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου είναι σημαντικά μεγαλύτερη στα πολυσυστατικά σε σχέση με μονοσυστατικά διαλύματα, τότε το q_e εμφανίζεται μεγαλύτερο στην πρώτη περίπτωση συνοδευόμενο από μεγαλύτερους t_{eq} . (4) Ο χρόνος επαφής των 60 – 80 min θεωρείται επαρκής για την επίτευξη προσρόφησης Pb και του Cu σε ιλύ και ορυκτά που να προσεγγίζει τη μέγιστη σε όλα τα είδη υγρής φάσης, ενώ αντίστοιχος χρόνος για το Ni, τον Zn και το Cr ανέρχεται στις 2 h περίπου, (5) Σε αρκετές περιπτώσεις ο προσροφητής που εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για συγκεκριμένο μέταλλο, χαρακτηρίζεται από μικρότερο απαιτούμενο χρόνο για την προσέγγιση της ισορροπίας. Το τελευταίο ωστόσο δεν είναι απόλυτο, καθώς η ευκολία προσβασιμότητας στις θέσεις προσρόφησης δεν συνδέεται πάντοτε με τη διαθεσιμότητα αυτών και την εκλεκτικότητα του

προσοφική, (6) Ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης δεν αντικατοπτρίζει πάντοτε τη συνολική εξέλιξη της διεργασίας. Έτσι, μπορεί η προσρόφηση του μετάλλου να είναι γρήγορη στα αρχικά στάδια, ενώ ο συνολικός χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας να είναι μεγάλος. Το τελευταίο έχει να κάνει με το είδος του μετάλλου και τη δομή του προσροφητή που καθορίζει την ευκολία και το ρυθμό διάχυσης των ιόντων στο εσωτερικό και την επιφάνεια των πόρων του, (7) Το q_e και το t_{eq} της προσρόφησης των μετάλλων εξαρτώνται από όλους του παράγοντες που μπορεί να επηρεάσουν το ρυθμό και την απόδοση του συστήματος προσρόφησης.

Τέλος, παρατηρείται ότι συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στην ενεργό ιλύ και στα ορυκτά στην ισορροπία στα πειράματα κινητικής (q_e) και για όλα τα είδη υγρής φάσης είναι μικρότερη από τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα των ορυκτών (q_m). Η εξέταση της κινητικής των συστημάτων πραγματοποιείται για μία συγκεκριμένη αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων, ενώ οι ισόθερμες προσρόφησης προκύπτουν για ένα ευρύτερο φάσμα διαθέσιμων συγκεντρώσεων μετάλλου, που επιλέγεται ανάλογα με το είδος του εξεταζόμενου μετάλλου.

6.6.1 Εφαρμογή εξισώσεων κινητικής

Η κινητική της προσρόφησης μελετάται σε συστήματα διαλείποντος έργου πλήρους ανάμειξης με την εφαρμογή των δεδομένων που προκύπτουν από τα πειράματα κινητικής στα υφιστάμενα μοντέλα πρώτης, δεύτερης τάξης και Elovich. Οι εξισώσεις των μοντέλων αυτών δίνονται στην Ενότητα 4.2. Τα μοντέλα που περιγράφουν την κινητική του συστήματος οδηγούν στον προσδιορισμό του ρυθμού προσρόφησης των μετάλλων στην ενεργό ιλύ και τα ορυκτά, όταν τα τελευταία βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα, ανάμικτο υγρό και πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα. Οι παράμετροι που προκύπτουν από τα πειράματα κινητικής και την εφαρμογή των μοντέλων βοηθούν στην εκτίμηση του ρυθμού προσρόφησης και παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για το σχεδιασμό και τη μοντελοποίηση της διεργασίας.

Η επίλυση των γραμμικών μορφών των εξισώσεων πραγματοποιείται με τη μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης και επομένως υπολογίζεται ο συντελεστής προσδιορισμού (R^2) καθώς και οι τιμές των παραμέτρων τους. Επίσης, γίνεται επίλυση των μη γραμμικών μορφών των εξισώσεων κινητικής με ελαχιστοποίηση του σφάλματος $\Delta q(\%)$ με τη χρήση του Solver add-in του Microsoft Excel 2007. Το σφάλμα εκφράζεται με τη μορφή της κανονικοποιημένης τυπικής απόκλισης. Οι γραμμικές μορφές των εξισώσεων πρώτης, δεύτερης τάξης και Elovich χρησιμοποιούνται πολύ συχνά για την εξέταση πειραματικών δεδομένων κινητικής. Ωστόσο, η γραμμικοποίηση των εξισώσεων αυτών μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα, κυρίως όσον αφορά στην εφαρμογή της εξίσωσης πρώτης τάξης. Αυτό συμβαίνει γιατί απαιτείται η γνώση της τιμής του q_e προκειμένου να επιλυθεί η γραμμική μορφή της συγκεκριμένης εξίσωσης. Συνήθως, η τιμή του q_e που χρησιμοποιείται στην εξίσωση πρώτης τάξης προκύπτει από μία διαδικασία δοκιμής και σφάλματος. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η τιμή του q_e που τελικά επιλέγεται δεν μπορεί να είναι μικρότερη από οποιασδήποτε τιμή του q_t γιατί τότε καθίσταται αδύνατη η επίλυση της εξίσωσης. Επομένως, είτε επιλέγεται η χαμηλότερη δυνατή τιμή του q_e η οποία δεν εισάγει μαθηματικό σφάλμα, είτε απορρίπτονται κάποιες πειραματικές τιμές του q_t οι οποίες είναι μεγαλύτερες από την τιμή του q_e που τελικά επιλέγεται (Plazinski et al., 2009). Στην παρούσα ανάλυση η τιμή του q_e που επιλέγεται είναι αυτή που έχει προσδιοριστεί από τα πειράματα ισορροπίας, ενώ ταυτόχρονα τιμές του q_t που είναι μεγαλύτερες του q_e λόγω πειραματικού σφάλματος έχουν αφαιρεθεί από την ανάλυση προκειμένου να μπορεί να εφαρμοστεί η γραμμική μορφή της εξίσωσης πρώτης τάξης.

Στον Πίνακα 6.13 (α,β) δίνονται οι παράμετροι και το σφάλμα που προκύπτουν από τη γραμμική και τη μη γραμμική επίλυση των εξισώσεων κινητικής αντίδρασης, ο απαιτούμενος χρόνος ισορροπίας (t_{eq}) και οι πειραματικές τιμές της συγκέντρωσης ισορροπίας ($q_{e,exp}$) των μετάλλων στη στερεή φάση για μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα. Στον Πίνακα 6.14 δίνονται οι αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων για την προσρόφηση των μετάλλων σε ιλύ απουσία ορυκτών. Στους Πίνακες 6.15 & 6.16 συνοψίζονται οι συντελεστές των κινητικών εξισώσεων αντίδρασης που υπολογίζονται για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και πρωτοβάθμιων υγρών

αποβλήτων, αντίστοιχα. Σε όλες τις περιπτώσεις, η εφαρμογή των εξισώσεων κινητικής διενεργείται για την παρουσία των μετάλλων σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα.

Η εξίσωση δεύτερης τάξης παρουσιάζει το μικρότερο σφάλμα για την προσρόφηση του Ni, του Zn και του Cu στα ορυκτά που περιέχονται στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης σε μονοσυστατικά διαλύματα πλην του ζεόλιθου, όπου φαίνεται ότι η εφαρμογή της εξίσωσης Elovich οδηγεί σε μικρότερη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα. Η προσρόφηση του Cr στα ορυκτά και την ιλύ προσεγγίζει την κινητική δεύτερης τάξης. Η κινητική της προσρόφησης του Pb στα ορυκτά περιγράφεται ικανοποιητικά από την εξίσωση πρώτης και δεύτερης τάξης, καθώς και οι δύο παρουσιάζουν μικρό σφάλμα. Ωστόσο, το R^2 της γραμμικής μορφής της εξίσωσης δεύτερης τάξης είναι μεγαλύτερο από αυτό της πρώτης τάξης. Η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε πολυσυστατικά διαλύματα ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης σε όλα τα είδη υγρής φάσης. Η εξίσωση Elovich παρουσιάζει μικρό σφάλμα για την προσρόφηση των μετάλλων στο ζεόλιθο, όταν αυτός βρίσκεται σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων.

Οι τιμές των q_e που προβλέπονται από την εφαρμογή της γραμμικής μορφής της εξίσωσης πρώτης τάξης είναι σημαντικά μικρότερες των αντίστοιχων τιμών που προσδιορίζονται πειραματικά. Οι τιμές q_e που προκύπτουν από τη μη γραμμική μορφή του μοντέλου πρώτης τάξης προσεγγίζουν περισσότερο τις πειραματικές τιμές του q_e . Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση η απόκλιση μεταξύ των q_e που προβλέπονται από την εξίσωση πρώτης τάξης και των πειραματικών q_e είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που προκύπτει όταν εφαρμόζεται η εξίσωση δεύτερης τάξης για την περιγραφή της κινητικής της προσρόφησης. Οι Gurta & Bhattacharyya (2008) συμπεραίνουν την αδυναμία επαρκούς πρόβλεψης του q_e από την εξίσωση πρώτης τάξης και τη μεγάλη απόκλισή του από αυτό που προκύπτει πειραματικά. Ακόμα, η γραμμική μορφή της εξίσωσης πρώτης τάξης φαίνεται ότι είναι περισσότερο ευαίσθητη στις πειραματικές διακυμάνσεις των τιμών του q_t σε σύγκριση με τη γραμμική μορφή της εξίσωσης δεύτερης τάξης, ιδιαίτερα όταν το σύστημα βρίσκεται κοντά στην ισορροπία. Αντίθετα, ο υπολογισμός του λόγου t/q_t κατά την επίλυση της εξίσωσης δεύτερης τάξης δεν εξαρτάται από το πόσο κοντά στην ισορροπία βρίσκεται το σύστημα. Επιπλέον, συχνά στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι η εξίσωση πρώτης τάξης δεν περιγράφει ικανοποιητικά τα δεδομένα για όλο το χρονικό διάστημα της προσρόφησης (Gerente et al., 2007). Σύμφωνα με άλλους ερευνητές οι αποκλίσεις μεταξύ της πειραματικής και της θεωρητικής τιμής του q_e αποδίδεται στην παρουσία χρονική υστέρησης, πιθανά λόγω της αντίστασης στη μεταφορά των μεταλλικών ιόντων από την υγρή φάση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του στερεού που ελέγχει τα αρχικά στάδια της διεργασίας (Gerente et al., 2007).

Οι τιμές των παραμέτρων που προσδιορίζονται από την επίλυση της γραμμικής και της μη γραμμικής μορφής των εξισώσεων δεύτερης τάξης δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Ωστόσο, καλύτερη εκτίμηση της απόκλισης των πειραματικών σημείων από τις καμπύλες που προβλέπονται από τα μοντέλα επιτυγχάνεται από τη μη γραμμική προσαρμογή αυτών. Για το λόγο αυτό η ανάλυση και η σύγκριση των αποτελεσμάτων κινητικής που ακολουθούν τα διαφορετικά συστήματα προσρόφησης βασίζεται στις παραμέτρους που προκύπτουν από τη μη γραμμική μορφή των εξισώσεων.

Η τιμή του συντελεστή k_2 (σταθερά που εκφράζει το ρυθμό προσρόφησης της εξίσωσης δεύτερης τάξης) που προσδιορίζεται για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης σε μονοσυστατικά διαλύματα είναι υψηλότερη σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (Πίνακας 6.15β) και πρωτοβάθμιων υγρών αποβλήτων (Πίνακας 6.16β) σε σύγκριση με την αντίστοιχη τιμή στα υδατικά διαλύματα (Πίνακας 6.13β). Αυτό συμβαίνει διότι τα τρία αυτά είδη υγρής φάσης χαρακτηρίζονται από διαφορετική διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλου για προσρόφηση στα ορυκτά με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να παρατηρούνται σε υδατικά διαλύματα. Ο συντελεστής k_2 εξαρτάται σημαντικά από τη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση και συνήθως αυξάνεται με τη μείωση της αρχικής διαθέσιμης (C_{50}) συγκέντρωσης. Αυτό παρατηρείται ιδιαίτερα για τα μέταλλα (π.χ. Cu σε pH 6) που απομακρύνονται σε σημαντικό βαθμό λόγω κατακρήμνισης και προσρόφησης στην ιλύ ή λόγω κατακρήμνισης/συμπλοκοποίησης στα υγρά απόβλητα με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωσή τους για προσρόφηση στα ορυκτά να είναι μικρή.

Μεγαλύτερη διαθεσιμότητα ιόντων Zn παρατηρείται στα υγρά απόβλητα σε σύγκριση με την ιλύ με αποτέλεσμα $k_2 \text{ ιλύος} > k_2 \text{ υγρών αποβλήτων}$. Η διαθεσιμότητα των ιόντων Ni στα δύο αυτά είδη υγρής φάσης είναι παρόμοια και ως εκ τούτου οι τιμές συντελεστές k_2 είναι πολύ κοντά. Στην περίπτωση του Cu παρότι η αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση στην ιλύ είναι μικρότερη από αυτή στα υγρά απόβλητα, εντούτοις $k_2 \text{ ιλύος} < k_2 \text{ υγρών αποβλήτων}$. Η εξάρτηση του k_2 από την αρχική συγκέντρωση έχει παρατηρηθεί και σε άλλες ερευνητικές δουλειές (Rajic et al., 2010; Al-Ghouti et al., 2009; Plazinski et al., 2009; Popuri et al., 2009). Επίσης, η αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για τη διεργασία της προσρόφησης επηρεάζει το χρόνο που απαιτείται προκειμένου το σύστημα να φθάσει σε ισορροπία. Αυτό επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα των κινητικών καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος για να επέλθει ισορροπία κατά την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα (Πίνακα 6.13β) σε σχέση με τον αντίστοιχο χρόνο που απαιτείται όταν τα ορυκτά βρίσκονται σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (Πίνακα 6.15β), όπου η διαθεσιμότητα μεταλλικών ιόντων είναι μικρότερη. Επομένως, όταν η αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων στην υγρή φάση είναι μεγάλη, η τιμή του k_2 είναι μικρή και ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία είναι μεγαλύτερος. Σε αντίστοιχα συμπεράσματα καταλήγουν οι Ijagbemi et al. (2010; 2009). Οι υψηλότερες τιμές του q_e δεν φαίνεται να συνδέονται με τις υψηλότερες τιμές του k_2 . Αυτό είναι λογικό καθώς η μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου συνοδεύεται συνήθως με μείωση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται στο στερεό στην ισορροπία και ταυτόχρονα με αύξηση του k_2 . Για παράδειγμα η διαθέσιμη συγκέντρωση του Zn (από τα αρχικά προστιθέμενα 320 mg l^{-1}) για προσρόφηση στο μπεντονίτη που περιέχεται σε υδατικά διαλύματα σε pH 6 είναι 305 mg l^{-1} , και είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (145 mg l^{-1} στην ισορροπία). Το k_2 που προκύπτει όταν ο μπεντονίτης βρίσκεται στην ιλύ είναι κατά 12% μεγαλύτερο από το αντίστοιχο που προκύπτει όταν το ορυκτό περιέχεται σε υδατικά διαλύματα. Αντίθετα, το q_e σε περιβάλλον ενεργού ιλύος είναι κατά 31% μικρότερο από αυτό που προσδιορίζεται στα υδατικά διαλύματα. Το k_2 που υπολογίζεται για την προσρόφηση του Pb και του Cu στην ιλύ και στα ορυκτά σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του Ni, του Zn και του Cr για τα διαφορετικά είδη υγρής φάσης. Αυτό δείχνει ότι η προσρόφηση του Pb και του Cu στα διαφορετικά μέσα προσρόφησης είναι πιο γρήγορη συγκριτικά με αυτή των υπολοίπων μετάλλων και ο χρόνος που απαιτείται για την προσέγγιση της ισορροπίας είναι μικρότερος. Τα k_2 που προσδιορίζονται για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά και την ενεργό ιλύ μειώνονται κατά την ακόλουθη σειρά $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} \approx \text{Zn}$. Η σειρά αυτή είναι αντίθετη της αντίστοιχης που παρατηρείται για τη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά και τις βιοκροκίδες της ιλύος, καθώς και για το χρόνο που απαιτείται για τη προσέγγιση της ισορροπίας. Η προσρόφηση του Cr στα τρία ορυκτά σε pH 5.5 χαρακτηρίζεται από το μικρότερο ρυθμό παρόλο που η αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση είναι κατά ~ 12% μικρότερη από αυτή του Ni και του Zn. Επιπλέον, παρατηρείται ότι $k_2(\text{Cu}, \text{pH}=6) > k_2(\text{Cu}, \text{pH}=5.5)$, ανεξάρτητα του είδους της υγρής φάσης στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση. Σε pH=6, η διαθέσιμη συγκέντρωση του Cu για προσρόφηση είναι μικρότερη από την αντίστοιχη σε pH=5.5, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγαλύτερος ρυθμός προσρόφησης στην πρώτη περίπτωση.

Στα πολυσυστατικά διαλύματα το k_2 εμφανίζει παρόμοια τάση με αυτή των μονοσυστατικών με τις μικρότερες τιμές να παρατηρούνται όταν η αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά είναι μεγαλύτερη. Συγκεκριμένα, το k_2 που προσδιορίζεται για την προσρόφηση του Cu και του Pb στα ορυκτά μειώνεται κατά τη σειρά $k_2 \text{ υγρών αποβλήτων} > k_2 \text{ ιλύος} > k_2 \text{ υδ.δ/των}$, καθώς η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων στα υγρά απόβλητα είναι μικρότερη από αυτή στην ιλύ και ιδιαίτερα από την αντίστοιχη στα υδατικά διαλύματα. Η παρόμοια διαθέσιμη συγκέντρωση των ιόντων Ni και Zn σε ενεργό ιλύ και υγρά απόβλητα έχει ως αποτέλεσμα οι τιμές των k_2 να μην παρουσιάζουν μεταξύ τους μεγάλες διαφορές. Στις περισσότερες περιπτώσεις το k_2 για το Pb και το Cu είναι μεγαλύτερο από αυτό για το Ni και τον Zn. Επιπλέον το k_2 που προκύπτει για την προσρόφηση του Cu και του Pb στην ιλύ και στα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα είναι μεγαλύτερο στα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά διαλύματα. Αυτό οφείλεται στη μικρότερη διαθεσιμότητα των συγκεκριμένων μετάλλων στα μονοσυστατικά διαλύματα.

Ο ρυθμός προσρόφησης κατά τα αρχικά στάδια (h_0) είναι πολύ μικρός για την προσρόφηση του Zn και του Ni στο ζεόλιθο σε όλα τα είδη υγρής φάσης σε μονοσυστατικά διαλύματα και αυτό συμφωνεί με το μικρό

q_e που παρατηρείται. Η σειρά των h_0 που προκύπτει για την προσρόφηση συγκεκριμένου μετάλλου στα ορυκτά στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης συμπίπτει με τη σειρά που ακολουθούν τα q_e . Για παράδειγμα το q_e των ορυκτών για τη δέσμευση του Pb μειώνεται κατά τη σειρά μπεντονίτης>ζεόλιθος>βερμικουλίτης που συμφωνεί με τη σειρά που ακολουθούν τα h_0 . Το h_0 όμως, εκτός από το q_e εξαρτάται και από το k_2 και συνεπακόλουθα από την αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου για προσρόφηση. Για παράδειγμα, το q_e του μπεντονίτη για το Pb είναι μικρότερο από το αντίστοιχο για τον Zn, γεγονός που οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Pb. Ωστόσο, το h_0 του Pb είναι μεγαλύτερο από αυτό του Zn λόγω της ταχύτερης προσρόφησης και συνεπώς της μεγαλύτερης τιμής του k_2 που παρατηρείται στην περίπτωση του Pb και συνδέεται σε μεγάλο βαθμό με τη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωσή του για προσρόφηση. Επομένως, η σύγκριση των παραμέτρων των εξισώσεων που περιγράφουν την κινητική του συστήματος για τα διαφορετικά μέταλλα σε συγκεκριμένα μέσα προσρόφησης είναι ενδεικτική. Παρόλο που η αρχική συγκέντρωση που προστίθεται στην υγρή φάση είναι ίδια για όλα τα μέταλλα, ωστόσο η συγκέντρωσή τους που παραμένει διαθέσιμη για προσρόφηση παρουσιάζει σημαντικές διαφορές, γεγονός που έχει αντίκτυπο και στον προσδιορισμό των παραμέτρων κινητικής, όπως είναι το h_0 , q_e , k_1 , k_2 κλπ. Στα πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα και τα υγρά απόβλητα η σειρά μείωσης των h_0 συμπίπτει με αυτή των q_e τόσο για την προσρόφηση των διαφορετικών μετάλλων στο ίδιο ορυκτό όσο και για την προσρόφηση συγκεκριμένου μετάλλου στα διαφορετικά ορυκτά. Αντίθετα, όταν τα ορυκτά βρίσκονται στο ανάμικτο υγρό η σειρά των h_0 δεν συμπίπτει πάντα με αυτή του q_e . Το τελευταίο οφείλεται στις υψηλές τιμές που λαμβάνει το k_2 για το Cu και το Pb σε συνδυασμό με τις χαμηλές τιμές του q_e σε σύγκριση με τις αντίστοιχες τιμές για το Ni και τον Zn. Αυτό δεν παρατηρείται στα υγρά απόβλητα, καθότι το q_e του Cu και του Pb είναι σημαντικά μικρότερο ($< 2 \text{ mg g}^{-1}$) από αυτό του Ni και του Zn. Ως αποτέλεσμα αυτού, παρά τα υψηλά k_2 , ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης του Pb και του Cu είναι πάντοτε χαμηλότερος από αυτόν του Ni και του Zn. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο αρχικός ρυθμός της προσρόφησης (h_0) δεν συμβαδίζει πάντοτε με το συνολικό ρυθμό προσρόφησης και δεν αντικατοπτρίζει τη συνολική εξέλιξη της διεργασίας. Έτσι, μπορεί η προσρόφηση του μετάλλου να είναι γρήγορη στα αρχικά στάδια, ενώ ο συνολικός ρυθμός της διεργασίας να είναι μικρός και ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας να είναι μεγάλος.

Η προσρόφηση των μετάλλων στην ενεργό ιλύ εμφανίζει καλή προσαρμογή με την κινητική δεύτερης τάξης τόσο σε μονοσυστατικά όσο και σε πολυσυστατικά διαλύματα (Πίνακας 6.14 α,β). Ο συνολικός ρυθμός προσρόφησης k_2 για την προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ σε μονοσυστατικά συστήματα ακολουθεί τη σειρά $\text{Pb}(\text{pH } 6) > \text{Cu}(\text{pH } 6) > \text{Cu}(\text{pH } 5.5) > \text{Ni}(\text{pH } 6) > \text{Zn}(\text{pH } 6) > \text{Cr}(\text{pH } 5.5)$. Συγκρίνοντας τον αρχικό ρυθμό προσρόφησης h_0 στην ενεργό ιλύ κατά τα αρχικά στάδια για τα μονοσυστατικά διαλύματα (Πίνακας 6.14β), αυτός ακολουθεί τη σειρά $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cr}$, ενώ η σειρά που παρατηρείται για τη συγκέντρωση ισορροπίας των μετάλλων στη στερεή φάση (q_e) είναι $\text{Cu}(\text{pH } 5.5) > \text{Zn} > \text{Cr}(\text{pH } 5.5) > \text{Cu}(\text{pH } 6) > \text{Ni} > \text{Pb}$. Το μικρότερο q_e που παρατηρείται στην περίπτωση Pb οφείλεται αποκλειστικά στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου σε σύγκριση με αυτή των υπολοίπων μετάλλων, η οποία προσροφάται σχεδόν πλήρως κατά τη διάρκεια των πρώτων 60 – 80 min της διεργασίας. Η ιλύς άλλωστε παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα (σε όρους q_m) για το Pb σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μέταλλα. Το μικρότερο h_0 που παρατηρείται για την προσρόφηση του Pb σε σχέση με αυτό του Cu (pH 5.5, 6) οφείλεται στη μικρότερη αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση του Pb. Το k_2 της προσρόφησης Cu στην ιλύ σε pH 6 είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο που προσδιορίζεται σε pH 5.5, λόγω της μικρότερης διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου στην πρώτη περίπτωση με αποτέλεσμα την ταχύτερη προσέγγιση της ισορροπίας. Ωστόσο, λόγω του σημαντικά υψηλότερου q_e που προκύπτει για την προσρόφηση του Cu στην ιλύ σε pH 5.5, ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης (h_0) είναι μεγαλύτερος στο συγκεκριμένο pH συγκριτικά με αυτόν που προβλέπεται σε pH 6. Στα πολυσυστατικά διαλύματα ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης h_0 μειώνεται κατά τη σειρά $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn}$, ενώ το q_e μειώνεται κατά τη σειρά $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni}$.

Καθώς, τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από την κινητική δεύτερης τάξης εφαρμόζεται η εξίσωση Elovich η οποία περιγράφει χημική ρόφηση. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε ορισμένες περιπτώσεις η υπόθεση που γίνεται για να εξαχθεί η γραμμική μορφή της εξίσωσης του Elovich ($\alpha\beta't \gg 1$) δεν ισχύει, καθώς οι παράμετροι α και β' παίρνουν σχετικά χαμηλές τιμές. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης. Επιπλέον, παρατηρείται ότι η εξίσωση Elovich υπερεκτιμάει την τιμή του q_t στα τελικά στάδια της προσρόφησης. Από τα αποτελέσματα

που δίνονται στους Πίνακες 6.13–6.16 φαίνεται ότι υπάρχει μεγάλη διακύμανση στις τιμές της σταθεράς α που υπολογίζονται από την εξίσωση Elovich μεταξύ των διαφορετικών ορυκτών. Οι πολύ υψηλές τιμές του α συνήθως συνοδεύονται από χαμηλό συντελεστή προσδιορισμού ($R^2 < 0.7$), δείχνοντας ότι η συγκεκριμένη εξίσωση δεν μπορεί να περιγράψει ικανοποιητικά το φαινόμενο σε όλη τη χρονική του διάρκεια. Για παράδειγμα αυτό παρατηρείται για την προσρόφηση του Zn στο μπεντονίτη και το βερμικουλίτη σε περιβάλλον ενεργού ιλύος (Πίνακας 6.15α), καθώς και στην προσρόφηση του Pb στην ιλύ, στο βερμικουλίτη και το ζεόλιθο σε υδατικά διαλύματα (Πίνακας 6.13α). Οι χαμηλότερες τιμές του συντελεστή α συνήθως συνοδεύονται από μικρό σφάλμα της εξίσωσης Elovich. Η εξίσωση Elovich εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά και στα πολυσυστατικά διαλύματα (υπερεκτίμηση των q_t με σχετικά ωστόσο μικρή απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα).

Όσον αφορά το συντελεστή k_1 που προβλέπεται από την εξίσωση πρώτης τάξης η εξάρτησή του από τη διαθέσιμη αρχική συγκέντρωση φαίνεται να μην είναι τόσο ισχυρή όσο αυτή του συντελεστή k_2 . Στη βιβλιογραφία αναφέρονται περιπτώσεις όπου η τιμή του k_1 μειώνεται με την αύξηση της αρχικής διαθέσιμης συγκέντρωσης (Namasivayam & Sureshkumar, 2008; Crini et al., 2007) και περιπτώσεις όπου το k_1 εμφανίζεται ανεξάρτητο από την αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση (Baral et al., 2008; Aravindhhan et al., 2007; Chiu & Li, 2003). Στα υπό εξέταση συστήματα φαίνεται ότι σε αρκετές περιπτώσεις (Ni, Zn) οι τιμές του k_1 που προσδιορίζονται από την επίλυση της μη γραμμικής μορφής της εξίσωσης πρώτης τάξης για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον ενεργού ιλύος είναι μεγαλύτερες αυτών που προσδιορίζονται για τα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα. Επομένως, η μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στην ενεργό ιλύ οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή k_1 . Ωστόσο, αυτό δεν φαίνεται να ισχύει όταν χρησιμοποιείται η γραμμική μορφή της εξίσωσης για τον προσδιορισμό του k_1 , γεγονός που οφείλεται στο σφάλμα που εισάγεται από τη γραμμικοποίηση της εξίσωσης και από την επιλογή του q_e . Η γραμμική εξίσωση πρώτης τάξης εμφανίζει καλύτερη προσαρμογή με τα πειραματικά δεδομένα μόνο για τα πρώτα στάδια της προσρόφησης των μετάλλων, γεγονός που συμφωνεί με τα ευρήματα και άλλων ερευνητών (Pérez Marín et al., 2009; Gerente et al., 2007). Τα k_1 που προσδιορίζονται για τη δέσμευση των διαφορετικών μετάλλων σε συγκεκριμένο προσροφητή μειώνονται κατά τη σειρά: Pb>Cu>Zn>Ni. Ωστόσο, η σειρά αυτή είναι ενδεικτική καθώς οι αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις των μετάλλων για τη διεργασία της προσρόφησης είναι διαφορετικές.

Επιπλέον, φαίνεται ότι στις περισσότερες περιπτώσεις οι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις του μετάλλου στη στερεή φάση στην ισορροπία (q_e) συνοδεύονται από μεγαλύτερες τιμές του k_1 . Για παράδειγμα, το q_e των ορυκτών για το Cu σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά μπεντονίτης>ζεόλιθος>βερμικουλίτης, που είναι ίδια με τη σειρά που ακολουθούν οι συντελεστές k_1 . Ωστόσο, δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί αντίστοιχη σύγκριση των παραμέτρων k_1 και q_e για την προσρόφηση των διαφορετικών μετάλλων στον ίδιο προσροφητή, καθώς υπάρχουν διαφορές στις αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις των μετάλλων. Στα πολυσυστατικά διαλύματα δεν φαίνεται να υπάρχει σαφής τάση μεταξύ του k_1 , της αρχικά διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου και της συγκέντρωσης αυτού που προσροφάται στην ισορροπία.

Συμπερασματικά από τη σύγκριση των σταθερών που προκύπτουν από την επίλυση των εξισώσεων κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich παρατηρούνται τα ακόλουθα:

(1) Το μοντέλο δεύτερης τάξης φαίνεται να περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά που περιέχονται σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα, ενεργό ιλύ και πρωτοβάθμια υγρά απόβλητα, καθώς και την προσρόφηση των μετάλλων στην ενεργό ιλύ απουσία ορυκτών. Αυτό διαπιστώνεται από τις μεγαλύτερες τιμές του R^2 και τις μικρότερες τιμές του σφάλματος που προκύπτουν. Η απόκλιση του πειραματικού q_e με αυτό που προβλέπεται από την εξίσωση δεύτερης τάξης είναι μικρή για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις.

(2) Η προσρόφηση του Cu, του Ni και του Zn σε ζεόλιθο σε μονοσυστατικά διαλύματα περιγράφεται καλύτερα από την εξίσωση Elovich, καθώς εμφανίζει το χαμηλότερο σφάλμα. Σχετικά μικρή απόκλιση της συγκεκριμένης εξίσωσης από τα πειραματικά δεδομένα παρατηρείται για την προσρόφηση των μετάλλων στο ζεόλιθο στα πολυσυστατικά διαλύματα. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις τα q_t που προβλέπονται από την εξίσωση Elovich υπερεκτιμούν τα πειραματικά κυρίως στο τελικό στάδιο της διεργασίας.

- (3) Σε ορισμένες περιπτώσεις η συνθήκη $\alpha\beta' > 1$ που απαιτείται προκειμένου να εξαχθεί η γραμμική μορφή της εξίσωσης του Elovich δεν ισχύει. Σε αυτές τις περιπτώσεις πρέπει να χρησιμοποιείται μόνο η μη γραμμική μορφή της εξίσωσης.
- (4) Η τιμή του q_e που προσδιορίζεται από τη μη γραμμική μορφή του μοντέλου πρώτης τάξης προσεγγίζει περισσότερο την πειραματική τιμή του q_e σε σύγκριση με αυτή που προβλέπεται από τη γραμμική μορφή της εξίσωσης.
- (5) Η επίλυση της γραμμικής μορφής του μοντέλου πρώτης τάξης υποεκτιμά σημαντικά την πειραματική τιμή του q_e .
- (6) Υπάρχει σημαντική διαφορά μεταξύ των τιμών του ρυθμού προσρόφησης k_1 που υπολογίζονται από τη γραμμική και τη μη γραμμική μορφή της εξίσωσης πρώτης τάξης.
- (7) Οι τιμές των παραμέτρων που προσδιορίζονται από την επίλυση της γραμμικής και της μη γραμμικής μορφής των μοντέλων δεύτερης τάξης δεν διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους. Ωστόσο, καλύτερη εκτίμηση της απόκλισης των πειραματικών σημείων από τις καμπύλες που προβλέπονται από τα μοντέλα επιτυγχάνεται από τη μη γραμμική προσαρμογή αυτών.
- (8) Η παράμετρος k_2 της εξίσωσης δεύτερης τάξης εξαρτάται από την αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων στην υγρή φάση. Μικρή διαθέσιμη συγκέντρωση οδηγεί σε αύξηση του k_2 και συνεπακόλουθα σε μείωση του χρόνου που απαιτείται προκειμένου να επέλθει ισορροπία.
- (9) Στις περισσότερες περιπτώσεις η σειρά των k_1 συμπίπτει με αυτή που ακολουθούν τα q_e των διαφορετικών ορυκτών. Επιπλέον, δεν παρατηρείται σαφής συσχέτιση του συντελεστή k_1 με την διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου για προσρόφηση στα ορυκτά, χωρίς όμως αυτό να σημαίνει ότι το k_1 δεν επηρεάζεται από την αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου.
- (10) Συγκρίνοντας την προσρόφηση συγκεκριμένου μετάλλου σε πολυσυστατικά και μονοσυστατικά διαλύματα συμπεραίνεται ότι: όταν η αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου στα δύο διαλύματα είναι συγκρίσιμη τότε παρατηρείται χαμηλότερη προσρόφηση στο πολυσυστατικό διάλυμα λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων. Αντίθετα, όταν η αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση είναι σημαντικά υψηλότερη στα πολυσυστατικά διαλύματα, τότε παρατηρείται υψηλότερη απόδοση των ορυκτών σε αυτά. Σε κάθε περίπτωση, η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων είναι μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά διαλύματα.
- (11) Το q_e εμφανίζεται σημαντικά μειωμένο όταν η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων ή ανάμικτου υγρού, γεγονός που αποδίδεται στη μικρή διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων και στην παρεμπόδιση της δράσης των ορυκτών λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ουσιών. Ωστόσο, η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων είναι μεγαλύτερη στα συστήματα υγρών αποβλήτων και ενεργού ιλύος από ότι σε υδατικό περιβάλλον.
- (12) Ο χρόνος που απαιτείται για την προσέγγιση της ισορροπίας στα πολυσυστατικά διαλύματα είναι συγκρίσιμος ή και μικρότερος από αυτόν στα μονοσυστατικά για το Ni και τον Zn. Αντίθετα, η προσρόφηση του Pb και του Cu είναι πιο αργή όταν τα μέταλλα αυτά περιέχονται σε πολυσυστατικά διαλύματα.

Η καλή προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων κινητικής στην εξίσωση δεύτερης τάξης κατά την προσρόφηση των μετάλλων σε ορυκτά και σε διάφορα είδη ιλύος έχει διαπιστωθεί από αρκετούς ερευνητές (Sen & Gomez, 2011; Stojakovic et al. 2011; Ijagbemi et al., 2010; Rajic et al., 2010; Mishra & Patel, 2009; Yang et al., 2009; Gupta & Bhattacharyya, 2008; El-Kamash et al., 2005). Αντίθετα, λιγότερες είναι οι περιπτώσεις κατά τις οποίες η προσρόφηση ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης (Bhatti et al., 2009; Lin & Juang, 2002; Panayotova & Velikov, 2002). Στον Πίνακα 6.17 συνοψίζονται τα αποτελέσματα ερευνητών που έχουν εφαρμόσει τα μοντέλα κινητικής αντίδρασης για την πρόβλεψη της κινητικής της προσρόφησης μετάλλων σε ορυκτά και ιλύ. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου συνήθως οδηγεί σε αύξηση του q_e και σε μείωση του k_2 που προβλέπεται από την εξίσωση δεύτερης τάξης (Sen & Gomez, 2011; Stojakovic et al., 2011; Ijagbemi et al., 2010; Rajic et al., 2010; Hui et al., 2005). Σε καμία έως τώρα ερευνητική δουλειά δεν έχει πραγματοποιηθεί συγκριτική αξιολόγηση των παραμέτρων κινητικής της προσρόφησης των μετάλλων σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης (π.χ. υδατικά διαλύματα, υγρά απόβλητα διαφορετικής σύστασης και προέλευσης). Η πλειοψηφία των μελετών εξετάζει τη διεργασία σε υδατικά διαλύματα εμπλουτισμένα με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Ωστόσο, η εξέταση της κινητικής σε υδατικό μέσο δεν μπορεί να αποτυπώσει την πλήρη εικόνα της συμπεριφοράς ενός προσροφητή για τη δέσμευση των μετάλλων από υγρά απόβλητα κατά τη μεταφορά του σε βιομηχανική

κλίμακα. Επιπλέον, δεν έχει πραγματοποιηθεί συγκριτική αξιολόγηση των παραμέτρων κινητικής σε διαφορετικά μέσα προσρόφησης (ορυκτά και ιλύ) σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών κατιόντων. Τα συγκεκριμένα ερευνητικά κενά απαντώνται με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, όπου αποκαλύπτεται συγκριτικά η εξέλιξη της κινητικής της προσρόφησης μετάλλων σε διαφορετικά προσροφητικά μέσα που περιέχονται σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά συστήματα. Εντούτοις, πρέπει να σημειωθεί ότι πολύ καλή προσαρμογή του μοντέλου δεύτερης τάξης με τα πειραματικά δεδομένα δεν αποκαλύπτει απαραίτητα την πραγματική φύση της διεργασίας που λαμβάνει χώρα (Schiewer & Patil, 2008). Οι εξισώσεις κινητικής αντίδρασης περιορίζουν το ρυθμό δέσμευσης σε ένα μόνο μηχανισμό (Pérez Marín et al., 2009). Ωστόσο, η προσρόφηση αποτελεί διεργασία διάχυσης στην οποία μπορεί να εμπλέκονται περισσότερα του ενός σταδίου που εξελίσσονται με διαφορετικό ρυθμό. Ο μηχανισμός της προσρόφησης αποκαλύπτεται με τη μελέτη των εξισώσεων διάχυσης, που πραγματοποιείται στην Ενότητα 6.6.2.

Πίνακας 6.13(α): Παράμετροι γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β υδατικά διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Πειραματικό		Πρώτης τάξης			Δεύτερης τάξης				Elovich		
			q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	t _{eq} (min)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β' (g mg ⁻¹)
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	10.11	180	0.9478	0.0177	4.31	0.9998	0.0097	10.44	1.06	0.9407	5.05	0.62
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	7.33	170	0.8985	0.0176	2.11	0.9999	0.0206	7.50	1.16	0.8893	7.11	0.94
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	7.14	170	0.9451	0.0179	2.46	0.9999	0.0182	7.32	0.97	0.9247	6.60	0.97
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.72	80	0.9787	0.0240	0.38	0.9996	0.1266	0.76	0.07	0.9508	0.31	8.26
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	7.76	180	0.9364	0.0191	3.34	0.9997	0.0138	8.06	0.89	0.9026	3.73	0.79
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	8.63	170	0.9448	0.0203	3.35	0.9998	0.0139	8.90	1.10	0.8939	5.15	0.73
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	9.67	160	0.9010	0.0162	2.85	0.9998	0.0155	9.84	1.50	0.8890	11.42	0.74
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	13.72	180	0.8657	0.0164	2.54	0.9998	0.0201	13.85	3.85	0.8416	170.21	0.71
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.98	180	0.9721	0.0157	1.97	0.9994	0.0182	4.14	0.31	0.9804	1.44	1.52
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	4.45	180	0.9429	0.0158	1.85	0.9994	0.0207	4.58	0.43	0.912	2.07	1.40
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	7.86	170	0.9351	0.0181	2.43	0.9999	0.0204	8.01	1.31	0.8829	13.41	0.96
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	13.40	180	0.9657	0.0238	4.76	0.9999	0.0126	13.71	2.37	0.8943	23.14	0.56
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	16.42	200	0.9046	0.0214	5.99	0.9998	0.0091	16.81	2.57	0.8726	17.22	0.42
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	9.52	220	0.9831	0.0204	5.72	0.9995	0.0073	10.02	0.73	0.9732	2.97	0.61
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	6.08	240	0.9499	0.0172	4.12	0.9993	0.0075	6.51	0.32	0.9792	0.96	0.84
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	24.08	220	0.8850	0.0439	10.05	0.9993	0.0069	24.21	4.02	0.8565	78.04	0.35
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	26.36	220	0.9901	0.0368	15.76	0.9988	0.0031	27.10	2.26	0.9479	10.59	0.23
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	14.21	240	0.9753	0.0194	12.56	0.9957	0.0016	16.78	0.44	0.9684	1.24	0.30
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπετ+Βερμ	27.57	200	0.8639	0.0215	16.09	0.9990	0.0034	28.41	2.71	0.9384	17.04	0.24
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπετ+Ζεολ	25.32	180	0.8774	0.0237	6.33	0.9999	0.0119	25.58	7.78	0.8170	1275.26	0.45
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεολ+Βερμ	23.28	180	0.9893	0.0367	15.40	0.9997	0.0034	24.45	2.03	0.9642	8.78	0.25
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	11.42	140	0.9029	0.0246	3.08	0.9999	0.0244	11.60	3.29	0.8665	35.87	0.69
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	16.42	80	0.9024	0.0337	3.45	0.9999	0.0314	12.66	5.03	0.8820	515.30	0.86
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	12.50	120	0.9034	0.0285	2.38	0.9999	0.0374	12.02	5.40	0.8464	276.16	0.85
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	17.76	120	0.9287	0.0361	6.57	0.9996	0.0118	18.32	3.96	0.9166	17.92	0.37
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	19.69	80	0.9456	0.0384	3.57	0.9999	0.0314	19.88	12.39	0.7462	723.70	0.53
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	18.17	120	0.9237	0.0371	4.99	0.9999	0.0186	18.52	6.37	0.8355	52.60	0.42
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	3.54	60	0.9266	0.0317	0.58	0.9999	0.1947	3.57	2.47	0.7564	986	3.62
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	7.69	40	0.8914	0.0761	0.86	0.9999	0.2572	7.72	15.34	0.5636	107999	2.22
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	4.64	40	0.6879	0.0283	0.17	0.9999	0.4784	4.65	10.33	0.5024	372015	4.03
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	17.58	200	0.9085	0.0193	5.42	0.9996	0.0077	18.12	2.52	0.8582	10.55	0.36
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	19.70	160	0.9088	0.0218	5.12	0.9997	0.0094	20.16	3.80	0.842	22.24	0.35
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	17.21	200	0.9726	0.0211	9.37	0.9998	0.0047	18.02	1.54	0.9451	6.04	0.34

Πίνακας 6.13(β): Παράμετροι μη - γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β υδατικά διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Πειραματικό		Πρώτης τάξης			Δεύτερης τάξης				Elovich		
			q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	t _{eq} (min)	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	Δq (%)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Δq(%)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β' (g mg ⁻¹)	Δq (%)
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	10.11	180	0.088	9.28	9.06	10.27	1.16	0.0113	3.59	2.43	0.52	7.10
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	7.33	170	0.107	6.91	7.83	7.54	1.06	0.0195	3.48	2.67	0.76	8.60
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	7.14	170	0.113	6.61	8.95	7.21	1.09	0.0212	3.53	2.92	0.81	6.99
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.72	80	0.080	0.67	11.42	0.74	0.08	0.1466	6.11	0.18	7.27	5.86
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	7.76	180	0.079	7.32	8.04	8.11	0.81	0.0124	4.63	1.59	0.64	9.07
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	8.63	170	0.086	8.16	7.79	8.99	1.00	0.0121	4.35	2.07	0.59	9.16
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	9.67	160	0.117	9.03	7.93	9.80	1.54	0.0164	3.05	4.17	0.60	8.20
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	13.72	180	0.218	12.97	7.37	13.72	4.33	0.0231	2.66	40.13	0.58	6.94
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.98	180	0.087	3.50	10.17	3.93	0.41	0.0263	3.70	0.75	1.28	5.94
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	4.45	180	0.082	4.09	5.70	4.58	0.44	0.0214	3.30	0.73	1.07	10.29
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	7.86	170	0.134	7.35	6.62	7.96	1.40	0.0221	1.42	3.95	0.76	8.71
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	13.40	180	0.138	12.60	7.13	13.65	2.47	0.0132	1.34	7.29	0.45	8.21
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	16.42	200	0.109	15.53	5.21	17.05	2.27	0.0078	2.06	4.52	0.32	10.89
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	9.52	220	0.074	8.59	10.85	9.62	0.89	0.0097	5.37	1.75	0.53	5.34
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	6.08	240	0.047	5.46	10.98	6.30	0.35	0.0088	6.72	0.56	0.71	0.55
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	24.08	220	0.159	22.23	5.26	24.01	4.75	0.0082	2.94	13.17	0.26	10.60
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	26.36	220	0.082	23.68	7.89	26.53	2.59	0.0037	3.24	5.92	0.20	7.64
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	14.21	240	0.026	13.76	6.49	17.55	0.40	0.0013	6.55	0.62	0.23	0.63
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπετ+Βερμ	27.57	200	0.101	24.92	7.33	27.59	3.39	0.0045	1.98	6.66	0.19	8.34
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπετ+Ζεολ	25.32	180	0.266	24.13	5.54	25.26	10.13	0.0159	1.48	194.80	0.36	6.74
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεολ+Βερμ	23.28	180	0.081	21.23	9.30	23.73	2.38	0.0042	3.09	6.16	0.23	5.01
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	11.42	140	0.214	10.76	5.68	11.63	2.95	0.0238	3.23	10.29	0.53	9.09
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	16.42	100	0.370	11.76	5.59	12.43	2.25	0.0438	6.76	102.48	0.69	6.37
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	12.50	120	0.319	11.33	4.67	12.02	1.66	0.0377	5.45	46.85	0.65	0.79
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	17.76	120	0.161	16.61	10.06	18.34	4.57	0.0109	3.65	8.51	0.30	6.74
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	19.69	80	0.302	19.23	2.75	20.40	4.30	0.0205	8.51	55.82	0.37	10.92
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	18.17	100	0.196	17.55	4.23	19.18	4.70	0.0123	4.52	10.6	0.30	1.22
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	3.54	60	0.392	3.46	2.66	3.59	2.22	0.1719	3.09	98.71	2.88	8.94
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	7.69	40	0.462	7.67	1.12	7.90	6.36	0.1020	4.46	107999	2.23	10.52
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	4.64	40	0.480	4.63	1.36	4.76	4.10	0.1810	5.00	372015	4.11	10.79
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	17.58	200	0.082	16.93	6.10	18.76	1.88	0.0053	4.93	3.48	0.27	11.23
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	19.70	160	0.105	18.98	7.24	20.65	2.87	0.0067	4.11	6.81	0.27	10.15
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	17.21	200	0.073	15.93	8.65	17.88	1.58	0.0050	4.69	2.88	0.28	7.96

Πίνακας 6.14(α): Παράμετροι γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στα ιλύ σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο	Σύστημα	MLSS ιλύος (g l ⁻¹)	Πειραματικό		Πρώτης τάξης			Δεύτερης τάξης				Elovich		
			q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	t _{eq} (min)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	h ₀ (mgg ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β' (g mg ⁻¹)
Ni (pH=6)	ΠΣ	5.2	9.62	180	0.9113	0.0187	2.98	0.9997	0.0190	9.74	1.80	0.8986	118.01	1.034
Zn (pH=6)	ΠΣ	5.2	10.13	200	0.9396	0.0146	2.87	0.9996	0.0162	10.22	1.70	0.8125	6.04	0.663
Cu (pH=6)	ΠΣ	5.2	29.14	170	0.8785	0.0204	5.44	0.9999	0.0100	29.50	8.73	0.8165	193.37	0.307
Pb (pH=6)	ΠΣ	5.2	27.41	170	0.9243	0.0202	6.50	0.9999	0.0090	27.78	6.94	0.8505	197.31	0.332
Ni (pH=6)	ΜΣ	4.7	18.29	240	0.9713	0.0175	8.56	0.9999	0.0047	18.98	1.71	0.9584	8.10	0.341
Zn (pH=6)	ΜΣ	5.3	30.10	220	0.9613	0.0232	12.40	0.9998	0.0044	30.96	4.21	0.8822	30.78	0.230
Cu (pH=6)	ΜΣ	5.1	24.84	100	0.9211	0.0247	4.95	0.9999	0.0177	25.06	11.11	0.8422	1908.45	0.462
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	5.3	37.72	100	0.9565	0.0341	9.56	0.9999	0.0110	38.17	16.08	0.8694	610.80	0.264
Pb (pH=6)	ΜΣ	5.3	14.37	40	0.9146	0.0672	2.00	0.9999	0.1241	15.15	28.49	0.5836	1039296.39	1.226
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	4.7	25.36	200	0.9602	0.0213	11.33	0.9998	0.0039	26.39	2.77	0.9107	10.90	0.232

Πίνακας 6.14(β): Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στην ιλύ σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο	Σύστημα	MLSS ιλύος (g l ⁻¹)	Πειραματικό		Πρώτης τάξης			Δεύτερης τάξης				Elovich		
			q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	t _{eq} (min)	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	Δq(%)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Δq(%)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β' (g mg ⁻¹)	Δq(%)
Ni (pH=6)	ΠΣ	5.2	9.62	180	0.500	8.87	6.24	9.39	2.16	0.0359	3.15	27.64	0.85	6.43
Zn (pH=6)	ΠΣ	5.2	10.13	200	0.426	9.22	7.40	9.82	2.48	0.0302	2.94	20.24	0.77	6.01
Cu (pH=6)	ΠΣ	5.2	29.14	170	0.337	27.81	7.23	29.67	2.75	0.0094	7.64	42.86	0.24	8.27
Pb (pH=6)	ΠΣ	5.2	27.41	170	0.368	25.91	6.67	27.59	1.98	0.0102	7.55	47.05	0.27	7.49
Ni (pH=6)	ΜΣ	4.7	18.29	240	0.088	16.578	8.23	18.54	1.97	0.0057	1.67	3.56	0.27	7.68
Zn (pH=6)	ΜΣ	5.3	30.10	220	0.111	28.22	5.30	31.02	4.19	0.0044	2.40	8.45	0.17	10.46
Cu (pH=6)	ΜΣ	5.1	24.84	100	0.381	23.52	4.47	24.75	14.11	0.0230	2.23	261.26	0.36	7.26
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	5.3	37.72	100	0.304	35.87	6.25	38.07	16.80	0.0116	1.45	610.00	0.30	15.80
Pb (pH=6)	ΜΣ	5.1	14.37	40	0.512	14.32	0.53	14.69	14.00	0.0648	3.77	21231.34	1.00	8.48
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	4.7	25.36	200	0.076	23.97	6.67	26.84	2.44	0.0034	3.35	4.08	0.18	10.10

Πίνακας 6.15(α): Παράμετροι γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα παρουσία ενεργού ιλύος

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Πειραματικό		Πρώτης τάξης			Δεύτερης τάξης				Elovich		
			q _{exp} (mg g ⁻¹)	t _{eq} (min)	R ²	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	R ²	k ₂ (gmg ⁻¹ min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β' (g mg ⁻¹)
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	7.81	170	0.9159	0.0159	2.75	0.9997	0.0145	8.01	0.93	0.9031	4.57	0.818
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	5.83	130	0.9435	0.0251	2.58	0.9995	0.0201	6.06	0.74	0.8957	2.88	1.035
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	3.65	70	0.9175	0.0295	1.24	0.9999	0.0567	3.74	0.79	0.8629	6.88	2.054
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	2.17	45	0.9122	0.0208	0.52	0.9999	0.1008	2.21	0.49	0.8690	7.46	3.808
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	5.56	80	0.9062	0.0266	1.26	0.9995	0.0393	5.69	1.27	0.8035	6.64	1.241
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	7.92	120	0.9707	0.0247	2.58	0.9999	0.0234	8.11	1.54	0.8753	14.58	0.952
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	4.42	60	0.9085	0.0242	1.07	0.9999	0.0574	4.50	1.16	0.8093	13.53	1.817
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	2.83	90	0.9431	0.0160	1.19	0.9994	0.0354	2.90	0.30	0.9559	2.10	2.414
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	2.43	130	0.9035	0.0178	0.84	0.9997	0.0539	2.48	0.33	0.8819	1.92	2.758
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	2.68	120	0.9634	0.0188	1.06	0.9998	0.0438	2.76	0.33	0.9308	2.40	2.575
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.70	50	0.8637	0.0214	0.59	0.9999	0.0899	3.75	1.26	0.7918	26.88	2.425
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	2.23	50	0.8804	0.0222	0.63	0.9997	0.0777	2.28	0.40	0.8486	2.08	3.017
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	13.18	150	0.8657	0.0225	2.34	0.9999	0.0256	13.33	4.56	0.7907	123.06	0.704
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	6.13	120	0.9291	0.0233	2.37	0.9996	0.0197	6.36	0.80	0.9037	3.29	1.001
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	3.00	120	0.9283	0.0233	1.49	0.9992	0.0336	3.14	0.33	0.9175	1.13	1.908
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	7.11	130	0.7764	0.0223	1.03	0.9999	0.0688	7.19	3.55	0.6976	3716.45	1.919
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	8.00	130	0.5024	0.0111	1.34	0.9997	0.0765	8.10	5.01	0.6146	426278.42	2.317
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.78	110	0.9621	0.0194	1.01	0.9996	0.0312	1.91	0.11	0.9681	0.33	2.853
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπετ+Βερμ	7.71	90	0.9042	0.0213	1.75	0.9999	0.0300	7.85	1.85	0.881	60.78	1.204
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπετ+Ζεολ	9.35	180	0.8606	0.0152	2.17	0.9999	0.0215	9.44	1.92	0.8593	28.60	0.882
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεολ+Βερμ	5.19	170	0.9369	0.0175	2.12	0.9998	0.0193	5.34	0.55	0.9446	2.92	1.237
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.56	60	0.9838	0.0245	0.35	0.9981	0.1462	0.59	0.05	0.9943	0.20	10.352
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.70	50	0.9806	0.0265	0.41	0.9990	0.1527	0.73	0.08	0.9887	0.42	8.905
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.49	60	0.9675	0.0141	0.23	0.9948	0.2026	0.49	0.05	0.9860	0.58	15.674
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Vermiculite	5.04	80	0.9213	0.0339	1.99	0.9995	0.0349	5.22	0.95	0.9193	3.41	1.204
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Bentonite	5.59	60	0.9427	0.0340	1.83	0.9998	0.0456	5.73	1.50	0.9205	3.21	1.326
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	4.80	100	0.9512	0.0305	2.33	0.9995	0.0264	5.02	0.67	0.9437	2.03	1.164
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	11.93	160	0.9768	0.0263	13.51	0.9997	0.0074	12.53	1.17	0.9303	4.01	0.470
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	15.67	110	0.9716	0.0448	15.86	0.9985	0.0041	17.33	1.24	0.9767	3.50	0.312
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	9.34	130	0.9459	0.0222	11.02	0.9993	0.0102	9.78	0.98	0.9013	3.05	0.591

Πίνακας 6.15(β): Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα παρουσία ενεργού ιλύος

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Πειραματικό		Πρώτης τάξης			Δεύτερης τάξης				Elovich		
			$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	t_{eq} (min)	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,mod}$ (mg g ⁻¹)	Δq (%)	$q_{e,mod}$ (mg g ⁻¹)	h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Δq (%)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β' (g mg ⁻¹)	Δq (%)
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	7.81	170	0.0876	7.28	7.94	8.03	0.90	0.0140	4.24	1.88	0.66	8.83
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	5.83	130	0.0782	5.58	8.48	6.17	0.62	0.0164	5.03	1.25	0.84	9.10
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	3.65	70	0.1324	3.50	7.36	3.77	0.68	0.0475	2.75	2.13	1.65	8.62
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	2.17	45	0.1702	2.05	7.04	2.20	0.49	0.1015	1.92	1.90	3.01	8.33
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	5.56	80	0.1006	5.44	6.19	5.93	0.78	0.0222	4.76	1.77	0.94	11.40
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	7.92	120	0.1342	7.52	7.08	8.13	1.46	0.0220	2.53	4.52	0.76	8.48
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	4.42	60	0.1416	4.27	5.45	4.59	0.87	0.0414	2.74	2.80	1.38	10.12
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	2.83	90	0.1111	2.54	10.48	2.77	0.41	0.0535	4.91	1.15	2.12	5.43
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	2.43	130	0.0965	2.28	7.67	2.50	0.32	0.0506	4.18	0.71	2.21	9.22
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	2.68	120	0.1116	2.47	9.17	2.69	0.40	0.0556	4.15	1.11	2.18	6.76
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.70	50	0.1747	3.58	5.66	3.81	0.94	0.0645	2.26	4.68	1.86	9.24
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	2.23	50	0.0988	2.14	6.25	2.35	0.30	0.0542	3.33	0.64	2.33	10.50
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	13.18	150	0.1883	12.73	5.20	13.52	3.53	0.0193	1.30	18.23	0.53	9.36
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	6.13	120	0.0852	5.82	7.89	6.45	0.69	0.0167	3.03	1.31	0.80	9.15
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	3.00	120	0.0716	2.86	8.82	3.19	0.29	0.0283	4.28	0.52	1.56	0.85
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	7.11	130	0.3130	6.95	3.28	7.21	3.54	0.0681	1.51	162.05	1.42	7.78
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	8.00	130	0.4274	7.88	2.07	8.10	5.89	0.0899	2.34	21000.14	1.88	4.33
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.78	110	0.0508	1.66	6.99	1.93	0.11	0.0289	1.70	0.35	2.89	0.47
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπετ.&Βερμ.	7.71	90	0.2209	7.25	6.94	7.72	2.25	0.0377	2.65	13.62	0.96	7.47
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπετ.&Ζεολ.	9.35	180	0.1580	8.77	5.67	9.45	1.93	0.0217	0.79	6.21	0.67	9.34
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεολ.&Βερμ.	5.19	170	0.0935	4.73	10.35	5.20	0.65	0.0241	4.77	1.90	1.12	5.60
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.56	60	0.1343	0.46	13.85	0.52	0.08	0.2882	7.49	0.14	9.32	2.13
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.70	50	0.1657	0.60	13.62	0.67	0.13	0.2993	7.40	0.30	8.14	2.47
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.49	60	0.2721	0.38	13.94	0.41	0.14	0.8439	8.89	0.62	16.05	0.29
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	5.04	80	0.1334	4.72	10.81	5.26	0.86	0.0310	5.63	12.10	2.93	7.43
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	5.59	60	0.2137	5.19	9.71	5.65	1.57	0.0492	3.94	5.28	1.10	5.89
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	4.80	100	0.1115	4.43	9.54	5.05	0.63	0.0247	3.95	1.02	0.92	0.71
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	11.93	160	0.0688	11.31	6.95	12.76	1.04	0.0064	2.92	1.69	0.37	9.24
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	15.67	110	0.0648	14.83	10.78	16.70	1.76	0.0063	6.70	2.29	0.27	4.70
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	9.34	130	0.0634	9.02	4.74	10.25	0.74	0.0070	3.97	1.11	0.44	11.28

Πίνακας 6. 16(α): Παράμετροι γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β υγρά απόβλητα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Πειραματικό		Πρώτης τάξης			Δεύτερης τάξης				Elovich		
			$q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹)	t_{eq} (min)	R ²	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,mod}$ (mg g ⁻¹)	R ²	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	$q_{e,mod}$ (mg g ⁻¹)	h_0 (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	R ²	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β' (g mg ⁻¹)
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	7.59	160	0.8257	0.1874	7.08	0.9997	0.0246	7.72	1.46	0.8850	0.88	31.73
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	6.94	160	0.9803	0.1779	6.05	0.9999	0.0181	7.15	0.93	0.9042	1.04	5.49
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.76	140	0.9476	0.1171	0.67	0.999	0.0063	3.48	0.08	0.9272	0.11	0.55
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.39	80	0.9575	0.024	0.42	0.9984	0.1648	0.40	0.03	0.9726	0.07	0.12
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	5.50	200	0.8742	0.1438	5.02	0.9993	0.0234	5.60	0.73	0.8944	0.71	9.30
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	8.54	200	0.9050	0.1538	7.44	0.9993	0.0119	8.78	0.92	0.9452	1.23	7.00
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	1.82	130	0.9101	0.1465	1.51	0.9985	0.0403	1.89	0.14	0.9849	0.28	0.85
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.48	50	0.8943	0.1409	0.42	0.9984	0.1872	0.49	0.05	0.971	0.07	0.43
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	1.90	200	0.9165	0.1084	1.54	0.9971	0.0328	1.95	0.12	0.9635	0.31	0.56
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	2.15	220	0.8070	0.1168	1.67	0.9932	0.0239	2.21	0.12	0.9867	0.35	0.60
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.88	180	0.8431	0.1064	0.72	0.9929	0.0656	0.90	0.05	0.9890	0.13	0.42
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.44	60	0.9433	0.0168	0.53	0.9993	0.2371	0.45	0.05	0.9651	0.06	0.46
Ni (pH=6)	ΜΣ	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)	ΜΣ	Μπεντονίτης	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)	ΜΣ	Ζεόλιθος	5.01	200	0.9110	0.0133	6.50	0.9996	0.0211	5.09	0.55	0.9276	3.16	1.32
Zn (pH=6)	ΜΣ	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)	ΜΣ	Μπεντονίτης	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)	ΜΣ	Ζεόλιθος	6.93	220	0.9014	0.0132	2.55	0.9995	0.01440	7.04	0.71	0.9239	3.62	0.93
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	2.30	120	0.9498	0.0241	2.87	0.9989	0.0364	2.43	0.22	0.9743	0.65	2.31
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	2.61	100	0.9628	0.0262	3.19	0.9994	0.0461	2.70	0.34	0.9678	1.65	2.41
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.20	120	0.9305	0.0199	1.57	0.9988	0.0699	1.25	0.11	0.9637	0.35	4.53
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	7.25	140	0.9498	0.0241	2.87	0.9989	0.0423	7.33	2.27	0.9743	0.65	2.31
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	7.85	100	0.9628	0.0262	3.19	0.9994	0.0483	7.95	3.05	0.9678	1.65	2.41
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	7.04	100	0.9305	0.0199	1.57	0.9988	0.0377	7.14	1.92	0.9637	0.35	4.53
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.37	60	0.9690	0.0271	0.27	0.9981	0.2362	0.39	0.04	0.9919	0.14	15.46
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.57	40	0.9669	0.2031	0.44	0.9999	1.3386	0.57	0.44	0.7199	9.41	16.78
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.57	40	0.8299	0.0579	0.18	0.9999	0.8968	0.58	0.30	0.7717	4.78	15.53

Πίνακας 6.16(β): Παράμετροι μη - γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β υγρά απόβλητα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Πειραματικό		Πρώτης τάξης			Δεύτερης τάξης				Elovich		
			q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	t _{eq} (min)	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	Δq (%)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Δq (%)	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	β' (g mg ⁻¹)	Δq (%)
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	7.59	160	0.1636	7.16	4.75	7.68	1.63	0.0277	2.55	5.45	0.84	10.00
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	6.94	160	0.1033	6.50	7.01	7.15	0.92	0.0180	2.63	1.96	0.76	9.01
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.76	140	0.1063	0.68	7.70	0.75	0.10	0.1742	3.59	0.21	7.25	8.31
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.39	50	0.0737	0.34	10.03	0.38	0.03	0.2326	5.05	0.06	12.88	6.36
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	5.50	200	0.1405	5.03	6.10	5.47	0.96	0.0322	2.32	2.55	1.09	9.03
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	8.54	200	0.1106	7.72	10.22	8.41	1.27	0.0180	5.11	3.67	0.71	5.88
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	1.82	130	0.1010	1.58	11.55	1.75	0.23	0.0744	5.41	0.53	3.14	5.88
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.48	40	0.1298	0.42	10.79	0.46	0.08	0.3820	5.32	0.26	13.46	4.13
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	1.90	200	0.0733	1.64	9.64	1.85	0.16	0.0475	5.34	0.29	2.65	7.09
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	2.15	220	0.0812	1.76	13.40	1.97	0.21	0.0534	7.58	0.43	2.64	3.25
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.88	180	0.1172	0.71	13.71	0.78	0.12	0.1961	8.29	0.35	7.54	2.62
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.44	40	0.1399	0.39	10.37	0.42	0.08	0.4284	4.43	0.24	14.48	5.09
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	12.70	180	0.1673	11.80	7.90	12.63	2.93	0.0184	2.80	13.40	0.54	7.09
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	7.97	200	0.0827	7.19	8.90	8.01	0.82	0.0127	5.02	1.62	0.65	8.09
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	5.01	200	0.0979	4.54	7.62	5.02	0.61	0.0244	2.86	1.29	1.07	0.81
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	10.23	220	0.0975	9.55	8.04	10.45	1.33	0.0122	4.62	3.09	0.53	8.95
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	11.92	180	0.1253	11.31	4.72	12.30	1.93	0.0128	3.46	4.41	0.46	11.46
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	6.93	220	0.0888	6.30	6.42	7.01	0.75	0.0152	1.98	1.35	0.72	0.93
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	2.30	120	0.0990	1.99	12.42	2.32	0.25	0.0462	6.15	0.37	1.91	5.13
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	2.61	100	0.1510	2.29	8.22	2.57	0.44	0.0672	2.99	0.84	1.98	6.92
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.20	120	0.0910	1.05	6.46	1.24	0.11	0.0731	5.20	0.15	3.36	1.07
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	7.25	140	0.2425	6.82	4.16	7.35	2.27	0.0421	3.73	7.82	0.87	10.66
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	7.85	100	0.2936	7.46	4.62	7.96	3.14	0.0496	3.87	17.42	0.90	9.75
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	7.04	100	0.2171	6.61	4.55	7.18	1.91	0.0370	4.13	5.13	0.83	1.08
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.37	50	0.1165	0.33	12.24	0.37	0.05	0.3740	6.22	0.13	15.15	3.31
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.57	30	0.2570	0.57	2.94	0.60	0.21	0.6042	4.90	1.34	12.78	12.42
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.57	30	0.2456	0.55	3.74	0.60	0.19	0.5374	4.45	0.94	12.09	12.00

^ατο μονοσυστατικό σύστημα περιέχει ένα μόνο μέταλλο σε συγκέντρωση 320 mg l⁻¹

^βτο πολυσυστατικό σύστημα περιέχει Ni, Zn, Cu και Pb μαζί σε συγκέντρωση 320 mg l⁻¹ από το κάθε μέταλλο

Πίνακας 6.17: Παράμετροι κινητικής που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κατόπιν εφαρμογής των εξισώσεων κινητικής αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων σε ορυκτά και ενεργό ιλύ

Μέταλλο	Προσροφητής	C ₀ (mg l ⁻¹) / pH / T (°C)	Πειραματικό q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	Πρώτης τάξης		Δεύτερης τάξης		Elovich	t _{eq} (h)	Αναφορά
				q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	R ²	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	R ²	R ²		
Cu	Ιλύς	400 / 4 / 30	243	93	0.877	247	0.999		0.5	Gulnaz et al., 2005
Cu	Ιλύς	100 / 5 / 30	71.24	61.36	0.9991	10.68	0.9579		4	Bhatti et al., 2009
Zn	Ιλύς	100 / 6 / 30	49.21	36.42	0.9975	26.54	0.9861		4	Bhatti et al., 2009
Pb	Ιλύς	80 / 5 / 30	57.5	23.637	0.9637	59.88	0.9991		2.7	Nasir et al., 2007
Zn	Ιλύς	80 / 5 / 30	53.6	46.323	0.9772	67.56	0.9918		2.7	Nasir et al., 2007
Cu	Ζεόλιθος	63.55 / 5 / 21 317.73 / 5 / 21		3.19 58.02	1.000	3.37 62.97	1.000 0.999		2	Apiratikul & Pavasant, 2008
Pb	Ζεόλιθος	207 / 5 / 21 1035 / 5 / 21		20.92 265.22	0.962 0.966	21.13 348.10	1.000 0.997		2	Apiratikul & Pavasant, 2008
Ni	Ζεόλιθος HCl & NaCl-ζεόλιθος	50 / - / 23				3.56 4.22	0.9998 0.9775	0.9585 0.9642	3 - 3.33	Çoruh & Ergun, 2009
Ni	Χιτοζάνη-ζεόλιθος	4109/5/25	375.9	536.9	0.940	416.8	0.999		24	Dinu & Dragan, 2010
Ni	Ζεολιθική τέφρα	100 / 6 / 25 100 / 6 / 55	1.9 4.9		0.964 0.990	2.23 5.20	0.988 0.989		> 24	Rajic et al., 2010
Ni	Ζεολιθική τέφρα	200 / 6 / 25 400 / 6 / 25	2.5 3.3		0.974 0.989	2.78 3.57	0.992 0.992		> 24	Rajic et al., 2010
Ni	GMZ Na-μπεντονίτης	6.0 / 6.4 / 30				4.56	0.9997		24	Yang et al., 2009
Ni	Na-μοντμοριλονίτης	50 / 6.5 / 25 100 / 6.5 / 25	7.54 10.04	5.04 9.75	0.988 0.998	7.81 10.18	0.999 0.999	0.975 0.987	3.83	Ijagbemi et al., 2010
Ni	Na-μπεντονίτης	50 / - / 25		13.02	0.9844	13.66	0.9967		3.33	Liu & Zhou, 2010
Cu	Μοντμοριλονίτης	50 / 6 / 25 300 / 6 / 25	1.39 4.42	2.46 3.92	0.782 0.811	1.39 4.44	1.00 0.998		1.66	Ijagbemi et al., 2009
Cu	Na-μπεντονίτης	50 / - / 25		17.18	0.9769	17.54	0.9997		3.33	Liu & Zhou, 2010
Ni	Μοντμοριλονίτης TBA-μοντμοριλονίτης	50 / 5.7 / 30	15.70 6.38	12.69 11.71	0.97 0.97	16.52 8.00	0.99 0.99	0.99 0.99	3	Gupta & Bhattacharyya 2006, 2008
Pb	Βερμικουλίτης	50 / 5.7 / 30	21.7	7.5	0.99	22.3	0.99	0.98	3	Gupta & Bhattacharyya, 2008
Ni	Μπεντονίτης	200 / - / 25	≈ 9	0.56	0.06	9.19	0.99		0.5	Alandis et al., 2010
Ni	Calcined Bofe μπεντονίτης	50 / 5.3 / 20	≈ 1.8	0.35	0.9009	1.80	0.9971		2.5	Vieira et al., 2010
Ni (Ni, Pb) Ni (Pb, Ni, Cd) Ni (Ag, Ni, Cd, Pb)	Vermiculite	- / 5.0 / 20	≈ 12.6 ≈ 8.5 ≈ 7.8		0.9379 0.5206 0.9634	13.04 8.73 8.09	0.9940 0.9998 0.9987	0.8729 0.5762 0.7921	1	Liu et al., 2010

Ni (Co, Cr, Cu, Zn, Ni)	Ζεόλιθος 4A	50 / 3 / 25 50 / 4 / 25	7.59 11.51	7.63 10.49	0.963 0.956					Hui et al., 2005
Zn (Co, Cr, Cu, Zn, Ni)	Ζεόλιθος 4A	50 / 3 / 25 50 / 4 / 25	26.58 40.38			30.1 41.17	0.997 0.975			Hui et al., 2005
Cu (Co, Cr, Cu, Zn, Ni)	Ζεόλιθος 4A	50 / 3 / 25 50 / 4 / 25	40.1 38.66			40.34 39.81	1.000 1.000			Hui et al., 2005
Cr (Co, Cr, Cu, Zn, Ni)	Ζεόλιθος 4A	50 / 3 / 25 50 / 4 / 25	38.69 38.66			40.11 38.85	1.000 1.000			Hui et al., 2005
Zn	Ζεόλιθος	50 / - / 25 250 / - / 25	≈ 0.8 ≈ 2.3		0.169 0.980		0.244 0.980			Meshko et al., 2006
Zn	Na-ζεόλιθος	100 / 6 / 25 100 / 6 / 55	≈ 5.6 ≈ 8.3		0.995 0.998	6.67 8.71	0.998 0.999		> 24	Stojakovic et al., 2011
Zn	Na-ζεόλιθος	400 / 6 / 25 400 / 6 / 55	≈ 10.0 ≈ 14.8		0.941 0.999	12.1 15.2	0.990 0.999		> 24	Stojakovic et al., 2011
Zn	Cankiri μπεντονίτης	20 / 8 / 23 160 / 8 / 23	3.6 31.6	0.377 2.298	0.9211 0.8411	3.60 31.64	0.9998 1.000		0.17	Veli & Alyüz, 2007
Zn	Μπεντονίτης	200 / 5.5 / 28 300 / 5.5 / 28	16.36 24.48			16.18 26.11	0.9996 0.9941		1	Olu-Owolabi & Unuabonah, 2010
Zn	Μπεντονίτης	30 / 6.76 / 30 50 / 6.76 / 30	7.5 47.2			7.97 47.17	0.9852 0.9958		1.33	Sen & Gomez, 2011
Zn	Μπεντονίτης	30 / 3.81 / 30 30 / 6.76 / 30 30 / 7.69 / 30	11.8 47.4 28.8			11.93 46.95 28.49	0.9847 0.9954 0.9978		1.33	Sen & Gomez, 2011
Zn	Μπεντονίτης	30 / 6.76 / 30 30 / 6.76 / 50	47.4 34.2			47.17 34.36	0.9957 0.9965		1.33	Sen & Gomez, 2011

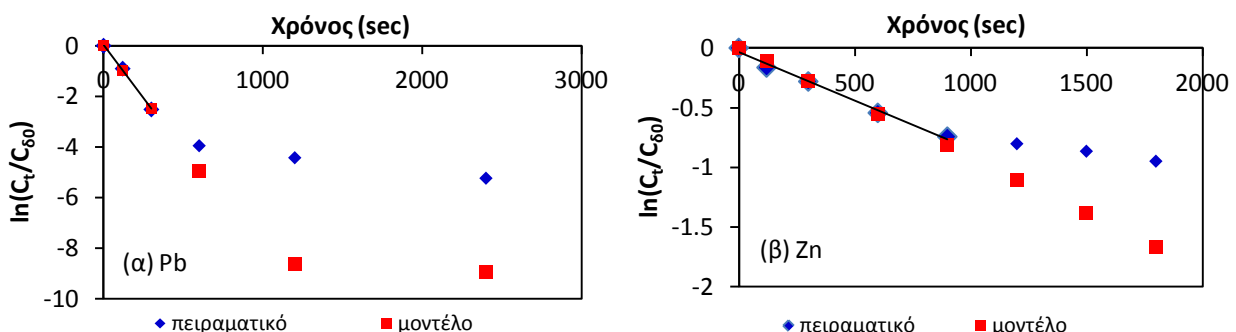
6.6.2 Εφαρμογή εξισώσεων διάχυσης

Τα πειραματικά δεδομένα κινητικής εφαρμόζονται σε υφιστάμενες εξισώσεις διάχυσης. Συγκεκριμένα, εξετάζονται οι εξισώσεις της μεταφοράς μάζας διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή ή αλλιώς εξωτερική μεταφορά μάζας (external mass transfer), της ενδοσωματιδιακής διάχυσης (intraparticle diffusion model), του Reichenberg, της ομοιογενούς διάχυσης για μεγάλους χρόνους προσρόφησης ($t \rightarrow \infty$), και η προσεγγιστική εξίσωση του Vermeulen. Η θεωρία των εξισώσεων αυτών δίνεται στη Ενότητα 4.3.

Η προσρόφηση είναι μία διεργασία διάχυσης, ο ρυθμός της οποίας μπορεί να ελέγχεται από τη διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα ή από την ενδοσωματιδιακή διάχυση. Σε πολλές περιπτώσεις έχει αναφερθεί ότι και τα δύο στάδια εμπλέκονται στη διεργασία με την διάχυση στο υγρό οριακό χώρο να είναι σημαντική κατά τα πρώτα στάδια της προσρόφησης και τη διάχυση στο εσωτερικό των σωματιδίων να έπεται (Sen & Gomez, 2011; Ponnusami et al., 2010; Rajic et al., 2010; Apiratikul & Pavasant, 2008; Ijagbemi et al., 2009). Επομένως, για την εύρεση των σταδίων που ελέγχουν το συνολικό ρυθμό της διεργασίας εφαρμόζονται οι εξισώσεις της διάχυσης των ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και της ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Η επίλυση των εξισώσεων αυτών επιτρέπει τον προσδιορισμό του συντελεστή διάχυσης του ιόντος διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος (k_f), καθώς και του συντελεστή ενδοσωματιδιακής διάχυσης ($k_{i,d}$).

Προκειμένου να εξετασθεί η σημαντικότητα της διάχυσης στο υγρό οριακό στρώμα, εφαρμόζεται η εξίσωση εξωτερικής μεταφοράς μάζας (external mass transfer). Στους Πίνακες 6.18-6.21 δίνεται ο συντελεστής k_f καθώς και το σφάλμα Δq (%) που προκύπτει από την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στην εξίσωση (4.29). Σε όλες τις περιπτώσεις η εξίσωση παρουσιάζει μικρή απόκλιση από τα πειραματικά σημεία μόνο κατά τα αρχικά στάδια της προσρόφησης, ενώ μετέπειτα παρατηρείται μεγάλη απόκλιση και επομένως είναι αδύνατη η εφαρμογή του συγκεκριμένου μοντέλου. Αυτό δείχνει ότι η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα είναι σημαντική μόνο στα πρώτα λεπτά της διεργασίας και κατά το διάστημα αυτό αποτελεί το ελέγχον στάδιο (Badawy et al. 2010; Cheung et al., 2007). Στο Σχήμα 6.20 φαίνεται ενδεικτικά ότι για χρόνους μεγαλύτερους των 5 και 15 min, η εξίσωση μεταφοράς μάζας στο υγρό οριακό στρώμα δεν μπορεί να περιγράψει τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης του Pb και του Zn αντίστοιχα στο μπεντονίτη σε μονοσυστατικά διαλύματα.

Οι Al-Degs et al. (2006) αναφέρουν ότι η διάχυση του Zn και του Pb διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια αργίλου αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό προσρόφησης για $t < 25$ min, ενώ στα μετέπειτα στάδια η ενδοσωματιδιακή διάχυση εμπλέκεται σε κάποιο βαθμό. Αντίστοιχα είναι τα ευρήματα των Naiya et al. (2009), με την εξωτερική μεταφορά μάζας να επικρατεί στην αρχή της προσρόφησης του Pb στην ιλύ και να ακολουθείται από την ενδοσωματιδιακή διάχυση στο στερεό.



Σχήμα 6.20: Σύγκριση πειραματικών δεδομένων με την εξίσωση εξωτερικής μεταφοράς μάζας [$\ln(C_t/C_{80})$] με το χρόνο t] για την προσρόφηση (α) Pb και (β) Zn στο μπεντονίτη σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα

Λόγω της ισχυρής ανάδευσης (800 rpm) υπό την οποία διενεργούνται τα πειράματα κινητικής το πάχος του υγρού οριακού στρώματος είναι σχετικά μικρό, γεγονός που εξηγεί και τη μικρή χρονική διάρκεια του πρώτου σταδίου της διεργασίας (Stylianou et al., 2007; Evans et al., 2002). Βέβαια, η διάρκεια του

φαινομένου διαφέρει ανά εξεταζόμενη περίπτωση: η διάχυση του μολύβδου και του χαλκού στο υγρό οριακό στρώμα των ορυκτών σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα διαρκεί λιγότερο από 5 λεπτά και το k_f είναι υψηλό. Αντίθετα, η διάχυση του Cr, του Zn και του Ni στο υγρό οριακό στρώμα των ορυκτών διαρκεί περισσότερο από 10 λεπτά και το k_f είναι σημαντικά μικρότερο από αυτό του Pb και του Cu. Στα πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα η διάρκεια της διάχυσης του Pb και του Cu στο υγρό οριακό στρώμα των ορυκτών είναι περίπου 10 και 15 min αντίστοιχα και επομένως είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των μονοσυστατικών. Επιπλέον, το k_f είναι μικρότερο από αυτό των μονοσυστατικών. Όσον αφορά το Ni και τον Zn η διάρκεια του φαινομένου είναι τουλάχιστον 15 min, ενώ το k_f είναι συνήθως μικρότερο από αυτό που προκύπτει για τα μονοσυστατικά διαλύματα. Η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων οδηγεί σε μείωση του k_f , καθώς δυσχεραίνεται η διάχυση των μετάλλων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος. Τα k_f του Pb και του Cu είναι μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα του Ni και του Zn, όπως παρατηρείται και στην περίπτωση των μονοσυστατικών διαλυμάτων. Αυτό πιθανά οφείλεται στη μικρότερη αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά αλλά και στο είδος του μετάλλου. Η διάρκεια της διάχυσης στο υγρό οριακό στρώμα καθώς και το k_f επηρεάζονται κυρίως από το είδος του προσροφούμενου μετάλλου και σε μικρότερο βαθμό από το είδος του ορυκτού και το είδος της υγρής φάσης. Χαμηλή τιμή του k_f υποδηλώνει ότι η κίνηση των ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος είναι αργή. Το τελευταίο παρατηρείται για τη διάχυση του Ni και του Zn.

Επιπλέον, σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση των ιόντων στην επιφάνεια του προσροφητή κατά τα αρχικά στάδια προσρόφησης είναι αμελητέα ($C_s \rightarrow 0$). Η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα αναμένεται να πραγματοποιείται ευκολότερα στα ορυκτά που βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα σε σύγκριση με αυτή που παρατηρείται στα ορυκτά σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υγρών αποβλήτων. Επομένως, αναμένεται το k_f που περιγράφει τη διάχυση στα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα να είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο για τα ορυκτά σε ενεργό ιλύ ή σε υγρά απόβλητα. Ωστόσο, συγκρίνοντας τις τιμές του k_f που προκύπτουν για την προσρόφηση του μετάλλου στο ίδιο ορυκτό αλλά σε διαφορετικό είδος υγρής φάσης δεν προκύπτει σαφής τάση (Πίνακας 6.18, 6.20, 6.21). Το ίδιο παρατηρείται και στα πολυσυστατικά διαλύματα. Αυτό συμβαίνει γιατί παρότι η αρχικά προστιθέμενη συγκέντρωση μετάλλου στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης είναι σταθερή (320 mg l^{-1}), εντούτοις η διαθέσιμη συγκέντρωση για την προσρόφηση είναι μικρότερη στην ενεργό ιλύ και τα υγρά απόβλητα σε σύγκριση με αυτή στα υδατικά διαλύματα. Συνήθως, οι χαμηλότερες αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις συνοδεύονται από μεγαλύτερά k_f (Apiratikul & Pavasant 2008; Al-Degs et al., 2006; Walker et al., 2003). Οι Al-Degs et al. (2006) παρατηρούν ότι η τιμή του k_f πενταπλασιάζεται με τη μείωση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου κατά τρεις φορές. Οι ερευνητές αποδίδουν τη συμπεριφορά αυτή στο μικρότερο ανταγωνισμό των μεταλλικών ιόντων για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητή στις μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλου. Αντίθετα, στις υψηλότερες συγκεντρώσεις ο αυξημένος ανταγωνισμός μεταξύ των ιόντων του μετάλλου και ο ταχύτερος κορεσμός των επιφανειακών θέσεων προσρόφησης συμβάλλει συνήθως σε μείωση του ρυθμού διάχυσης.

Σε αντίστοιχα συμπεράσματα καταλήγουν οι Apiratikul & Pavasant (2008) σύμφωνα με τα αποτελέσματα των οποίων η εξωτερική μεταφορά μάζας αποτελεί το ελέγχον στάδιο της προσρόφησης του Pb σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου και υψηλή συγκέντρωση προσροφητή, ενώ η ενδοσωματιδιακή διάχυση αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλου και μικρότερη συγκέντρωση στερεού. Συμπερασματικά, από τη μία πλευρά η μικρότερη διαθεσιμότητα ιόντων για προσρόφηση στα ορυκτά πιθανά οδηγεί σε αύξηση του k_f , ενώ από την άλλη πλευρά η μειωμένη διαθεσιμότητα των ενεργών θέσεων προσρόφησης σε ανταγωνιστικό περιβάλλον ιλύος και υγρών αποβλήτων συντελεί σε μείωση του k_f . Ωστόσο, σύμφωνα με τα αποτελέσματα άλλων ερευνητών η αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης της προς απομάκρυνση ουσίας συμβάλλει σε αύξηση του k_f , καθώς αυξάνεται η κινητήρια δύναμη για την υπερνίκηση της αντίστασης στη διάχυση του μετάλλου διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή (Cheng et al., 2010; Garcia-Reyes & Rangel-Mendez, 2010). Η πολύπλοκη σύσταση της υγρής φάσης σε συνδυασμό με τη διαφορετική διαθεσιμότητα μεταλλικών ιόντων δεν δίνει σαφή τάση της μεταβολής του k_f σε σχέση με το είδος της υγρής φάσης και την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου. Το k_f που προκύπτει για την προσρόφηση συγκεκριμένου μετάλλου στα διαφορετικά ορυκτά σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα μειώνεται κατά τη σειρά μπεντονίτης>ζεόλιθος>βερμικουλίτης για το Pb και το Cu, και βερμικουλίτης>μπεντονίτης>ζεόλιθος για το

Ni και τον Zn. Αντίστοιχα, το k_f για την προσρόφηση του Cr στα τρία ορυκτά σε μονοσυστατικό υδατικό περιβάλλον μειώνεται ως εξής: μπεντονίτης>βερμικουλίτης>ζεόλιθος.

Η σειρά μείωσης του k_f για την προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα ($pH = 6$) ακολουθεί τη σειρά $Pb > Cu > Zn > Ni$, με το k_f να είναι μικρότερο στα πολυσυστατικά διαλύματα. Η χρονική διάρκεια του φαινομένου μειώνεται κατά τη σειρά: $Zn > Ni > Cu \approx Pb$ στα μονοσυστατικά διαλύματα, ενώ στα πολυσυστατικά η διάρκεια του σταδίου της μεταφοράς διαμέσου της υγρού οριακού στρώματος είναι πολύ μικρή για όλα τα μέταλλα (5 min). Στις περισσότερες περιπτώσεις η τιμή του k_f είναι μεγαλύτερη για τη διάχυση των μετάλλων στις βιοκροκίδες σε σύγκριση με τα ορυκτά. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το k_f που προκύπτει για την προσρόφηση του Pb στην ιλύ είναι τουλάχιστον 5 φορές μεγαλύτερο από το αντίστοιχο για την προσρόφηση του μετάλλου στα ορυκτά.

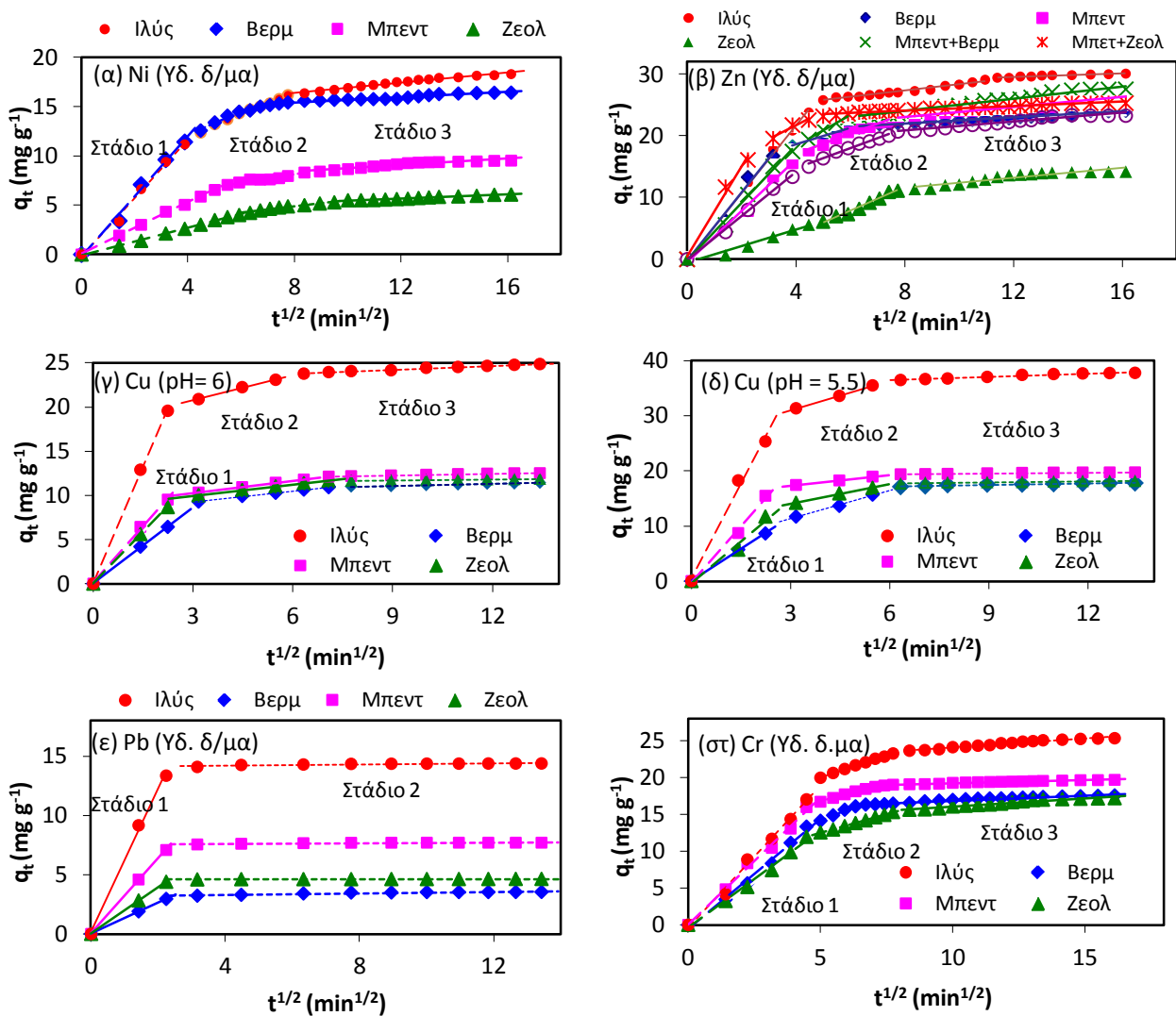
Συμπερασματικά, ο συντελεστής μεταφοράς των μεταλλικών ιόντων στο υγρό οριακό στρώμα των προσροφητών και η χρονική διάρκεια του σταδίου αυτού εξαρτάται από το είδος του προσροφητή, τη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων, την παρουσία τους σε μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό διάλυμα, το είδος της υγρής φάσης και το είδος του μετάλλου. Η τελευταία παράμετρος φαίνεται πως κατέχει καθοριστικό ρόλο καθώς σε όλες τα εξεταζόμενα συστήματα το k_f της προσρόφησης του Pb και του Cu είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο των υπολοίπων μετάλλων. Το k_f των μετάλλων στην ιλύ είναι μεγαλύτερο από αυτό των ορυκτών, ενώ μικρότερες είναι οι διαφορές που παρατηρούνται στους συντελεστές για την προσρόφηση συγκεκριμένου μετάλλου στα διαφορετικά ορυκτά. Επιπρόσθετα, δεν μπόρεσε να εξαχθεί σαφής συσχέτιση της μεταβολής του k_f με το είδος της υγρής φάσης και την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων. Η μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων στο ανάμικτο υγρό και τα υγρά απόβλητα πιθανά συνοδεύεται από αύξηση του k_f , ενώ η παρουσία ανταγωνιστικών προς το μέταλλο ουσιών που πιθανά παρεμποδίζουν/δυσχεραίνουν τη διάχυσή τους συμβάλλει σε μείωση του k_f με αποτέλεσμα να μην προκύπτει σαφής τάση για την πορεία του k_f στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης.

Στο Σχήμα 6.21 δίνεται η μεταβολή του q_t συναρτήσει του $t^{0.5}$ (εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης, Weber & Morris, 1963, Σχέση 4.31) για την προσρόφηση των μετάλλων στις κροκίδες της ιλύος και στα ορυκτά που περιέχονται σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα, ενώ στο Σχήμα 6.22 δίνονται τα αντίστοιχα διαγράμματα για πολυσυστατικά διαλύματα. Στο Σχήμα 6.23 δίνονται ενδεικτικά τα διαγράμματα ενδοσωματιδιακής διάχυσης των μετάλλων στον μπεντονίτη σε περιβάλλον ιλύος και υγρών αποβλήτων σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα.

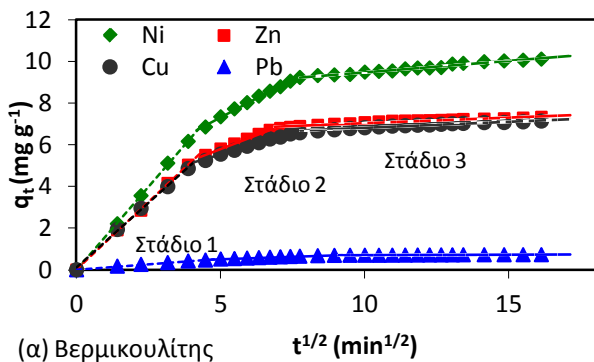
Σε όλα τα διαγράμματα διακρίνονται περισσότερες από μία γραμμικές περιοχές για όλα τα συστήματα προσρόφησης που εξετάζονται, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διάχυση πραγματοποιείται σε δύο ή τρία στάδια. Το γεγονός ότι η καμπύλη της μεταβολής του q_t συναρτήσει του $t^{0.5}$ δεν περνάει από την αρχή των αξόνων και ταυτόχρονα δεν διακρίνεται μία μόνο γραμμική περιοχή δείχνει ότι η ενδοσωματιδιακή διάχυση δεν είναι το μόνο ελέγχον στάδιο της διεργασίας, αλλά εμπλέκεται σε κάποιο βαθμό και το στάδιο της διάχυσης του μετάλλου διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού (Chen & Wang, 2009). Η κλίση της κάθε γραμμικής περιοχής αποτελεί ένδειξη του ρυθμού προσρόφησης για το δεδομένο χρονικό διάστημα. Στο πρώτο στάδιο παρατηρείται ραγδαία δέσμευση των μετάλλων στο προσροφητικό υλικό και ο ρυθμός διάχυσης είναι υψηλός. Η γρήγορη προσρόφηση που παρατηρείται κατά τη διάρκεια αυτού του σταδίου φαίνεται να οφείλεται στη μεγάλη διαφορά συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων μεταξύ της υγρής και της στερεάς φάσης και παράλληλα στη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Η διάρκεια του πρώτου σταδίου συμπίπτει με την χρονική διάρκεια για την οποία εφαρμόζεται η εξίσωση διάχυσης στο υγρό οριακό στρώμα. Αυτό επιβεβαιώνει ότι η ταχύτατη προσρόφηση στα πρώτα λεπτά οφείλεται στη διάχυση των ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή.

Στο δεύτερο στάδιο παρατηρείται μια σταδιακή διάχυση των ιόντων του μετάλλου στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των πόρων του προσροφητή, και ο ρυθμός της διάχυσης είναι μικρότερος συγκριτικά με αυτόν του πρώτου σταδίου. Στο τρίτο στάδιο της διεργασίας παρατηρείται ότι το σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία και ο ρυθμός της διάχυσης είναι ιδιαίτερα μικρός. Στο δεύτερο και τρίτο στάδιο η

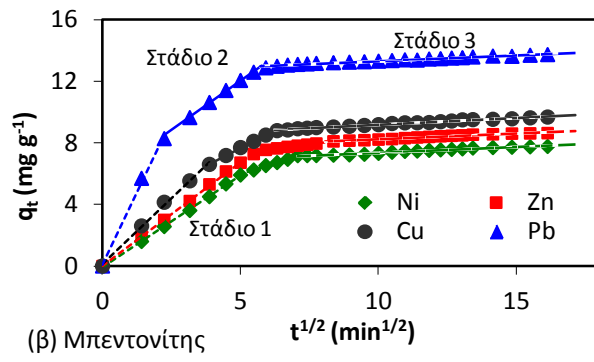
ενδοσωματιδιακή διάχυση (στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των πόρων του σωματιδίου) είναι ο επικρατών μηχανισμός και καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας. Η ενδοσωματιδιακή διάχυση κατά το δεύτερο στάδιο διαρκεί 10–40% του συνολικού χρόνου προσρόφησης. Συγκεκριμένα, κατά το δεύτερο στάδιο συντελείται η διάχυση του μετάλλου στο μεσοπορώδες του προσροφητή, ενώ στο τρίτο στάδιο η διάχυση των ιόντων στο μικροπορώδες του στερεού είναι αυτή που καθορίζει το ρυθμό της προσρόφησης. Στο τελευταίο στάδιο η μείωση του ρυθμού της διάχυσης πιθανά οφείλεται στην στένωση – απόφραξη των πόρων του μέσου προσρόφησης από τα ιόντα του μετάλλου που έχουν ήδη προσροφηθεί σε αυτό, στη μείωση της διαθεσιμότητας ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητή, καθώς και στη μειωμένη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου για προσρόφηση (Sze & McKay, 2010).



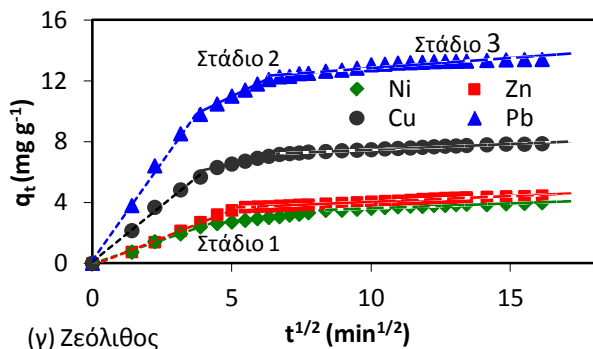
Σχήμα 6.21: Μεταβολή του q_t συναρτήσει του $t^{0.5}$ (διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης) για την προσρόφηση του (α) Ni (pH=6), (β) Zn (pH=6), (γ) Cu (pH=6), (δ) Cu (pH=5.5), (ε) Cr (pH=5.5) και (στ) Pb (pH=5.5) στα ορυκτά και στην ιλύ σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα



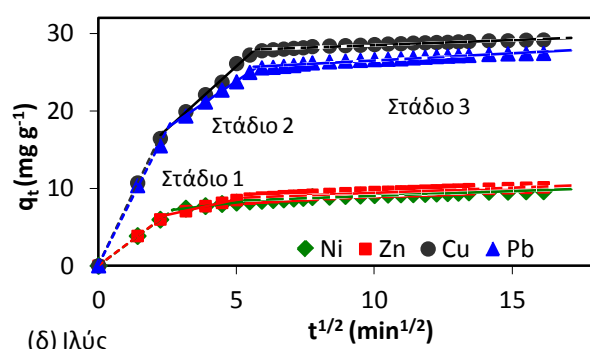
(α) Βερμικουλίτης



(β) Μπεντονίτης

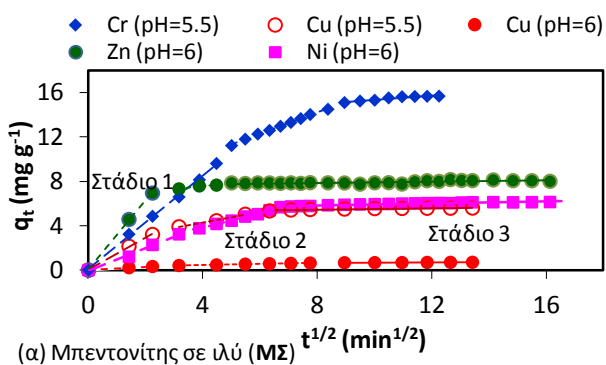


(γ) Ζεόλιθος

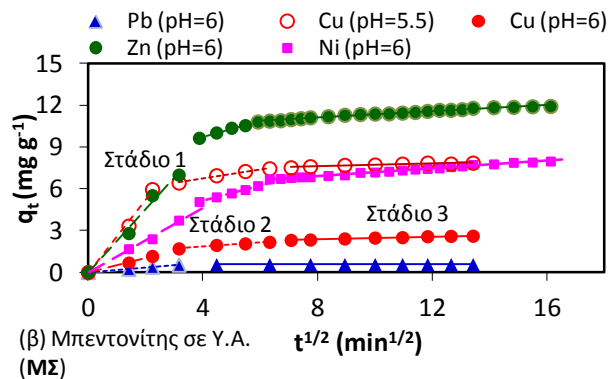


(δ) Ιλύς

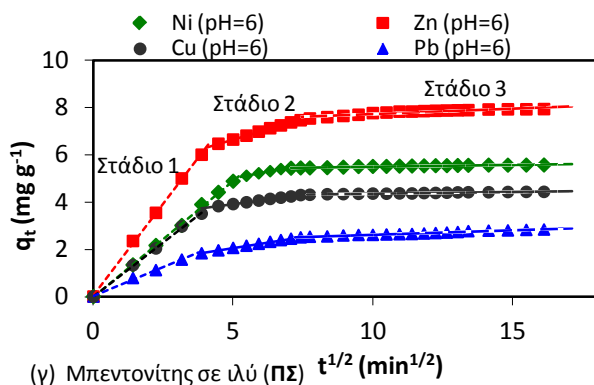
Σχήμα 6.22: Μεταβολή του q_t συναρτήσει του $t^{0.5}$ (διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης) για την προσρόφηση των μετάλλων στο (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθο και (δ) ιλύ σε πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα (pH=6)



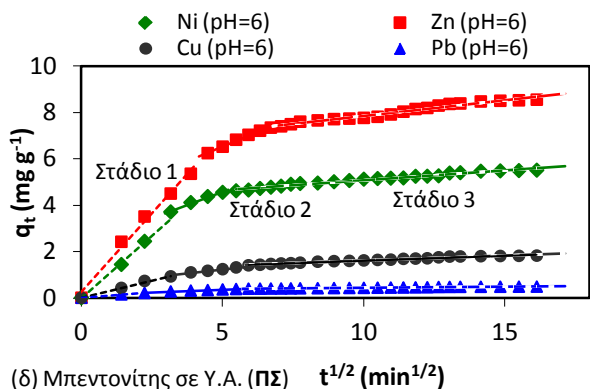
(α) Μπεντονίτης σε ιλύ (ΜΣ)



(β) Μπεντονίτης σε Υ.Α. (ΜΣ)



(γ) Μπεντονίτης σε ιλύ (ΠΣ)



(δ) Μπεντονίτης σε Υ.Α. (ΠΣ)

Σχήμα 6.23: Μεταβολή του q_t συναρτήσει του $t^{0.5}$ (διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης) για την προσρόφηση των μετάλλων στον (α) μπεντονίτη παρουσία ιλύος σε ΜΣ, (β) μπεντονίτη σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε ΜΣ, (γ) μπεντονίτη παρουσία ιλύος σε ΠΣ (Ni-Zn-Cu-Pb) και (δ) μπεντονίτη σε υγρά απόβλητα σε ΠΣ (Ni-Zn-Cu-Pb)

Διάχυση τριών σταδίων παρατηρείται για την προσρόφηση του Ni, Cu, Zn και Cr στα ορυκτά και στην ενεργό ιλύ. Εξαιρέση αποτελεί η προσρόφηση του Pb στα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα και σε υγρά απόβλητα, η οποία διενεργείται σε δύο στάδια. Σε αυτή την περίπτωση φαίνεται ότι λαμβάνει χώρα διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα η οποία ακολουθείται από διάχυση στο στερεό με πολύ μικρό ρυθμό (προσέγγιση ισορροπίας). Επομένως, το στάδιο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης που χαρακτηρίζεται από σχετικά υψηλό ρυθμό δεν παρατηρείται. Αυτό συμβαίνει λόγω της μικρής διαθεσιμότητας Pb στην υγρή φάση για τη προσρόφηση στο ορυκτό, καθώς η μεγάλη πλειοψηφία των ιόντων βρίσκεται σε αδιάλυτη μορφή. Στα πολυσυστατικά διαλύματα η διάχυση των μεταλλικών ιόντων στα ορυκτά και τις βιοκροκίδες πραγματοποιείται σε τρία στάδια εκτός από την προσρόφηση του Zn στο ζεόλιθο όπου διακρίνονται δύο μόνο γραμμικές περιοχές. Επιπλέον, επισημαίνεται ότι στην παραπάνω ανάλυση θεωρείται ότι οι δράσεις – τα στάδια γίνονται εν σειρά που σημαίνει ότι στις μόνιμες συνθήκες όλα τα στάδια έχουν τον ίδιο ρυθμό και ίσο με το συνολικό. Στους Πίνακες 6.18-6.21 δίνεται ο ρυθμός διάχυσης καθενός από τα τρία στάδια της διεργασίας, όπως προβλέπεται από το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης (k_{id1} , k_{id2} , k_{id3}) για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα προσρόφησης. Συγκρίνοντας τις τιμές των συντελεστών που προκύπτουν από την πειραματική εφαρμογή του ενδοσωματιδιακού μοντέλου διάχυσης για το ίδιο σύστημα προσρόφησης φαίνεται ότι ο ρυθμός προσρόφησης μειώνεται κατά την ακόλουθη σειρά k_{id1} (στάδιο 1) > k_{id2} (στάδιο 2) > k_{id3} (στάδιο 3). Αυτό σημαίνει ότι μετά από κάποιο χρονικό διάστημα η ενδοσωματιδιακή διάχυση αποτελεί την επικρατούσα διεργασία. Παρότι οι τιμές των k_{id1} , k_{id2} και k_{id3} μπορούν να χρησιμοποιηθούν ενδεικτικά ως ένα μέτρο σύγκρισης του ρυθμού διάχυσης κατά τα διάφορα στάδια της διεργασίας, πρέπει να σημειωθεί ότι οι συγκεκριμένες παράμετροι εξαρτώνται από τις λειτουργικές συνθήκες των συστημάτων. Επομένως, είναι απαραίτητο τα k_{id} να συσχετίζονται με τις λειτουργικές συνθήκες προκειμένου να χρησιμοποιούνται σωστά στο σχεδιασμό συστημάτων προσρόφησης (Gerente et al., 2007).

Όπως φαίνεται από τους συντελεστές k_{id1} , ο ρυθμός διάχυσης του Zn στο μπεντονίτη και το βερμικουλίτη στο πρώτο στάδιο (υγρό οριακό στρώμα) είναι σημαντικά μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του ζεόλιθου. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τις τιμές k_f της εξίσωσης διάχυσης στο υγρό οριακό στρώμα, οι οποίες παρουσιάζουν την ίδια τάση. Στο δεύτερο στάδιο στο οποίο ελέγχον μηχανισμός είναι η ενδοσωματιδιακή διάχυση φαίνεται ότι: στα υδατικά διαλύματα ο ρυθμός διάχυσης του Zn (k_{id2}) είναι υψηλότερος στο ζεόλιθο, καθώς λόγω της «ανοιχτής» δομής του τα ιόντα μπορούν και διαχέονται πιο εύκολα στο μικροπορώδες και στο μεσοπορώδες του ορυκτού. Όταν τα ορυκτά βρίσκονται σε περιβάλλον ενεργού ιλύος το k_{id2} είναι μικρότερο για το ζεόλιθο, καθώς η δράση του παρεμποδίζεται περισσότερο σε σύγκριση με τα άλλα δύο ορυκτά από την παρουσία των βιοκροκίδων. Στα υγρά απόβλητα τα k_{id2} για τη διάχυση του Zn στα τρία ορυκτά είναι παρόμοια. Η διάχυση του Zn στην ιλύ χαρακτηρίζεται από υψηλές τιμές του k_{id1} και k_f οι οποίες είναι αντίστοιχες με αυτές του βερμικουλίτη σε υδατικό διάλυμα. Αντίθετα, το k_{id2} για τη διάχυση του Zn στην ιλύ είναι σημαντικά μικρότερο από το αντίστοιχο που υπολογίζεται για τα ορυκτά δείχνοντας ότι η ενδοσωματιδιακή διάχυση στο εσωτερικό των βιοκροκίδων γίνεται με πιο αργό ρυθμό από ότι αυτή στα ορυκτά. Ο ρυθμός της ενδοσωματιδιακής διάχυσης εξαρτάται από τη δομή του προσροφητικού υλικού, τη διαθεσιμότητα των πόρων του υλικού και την προσβασιμότητα σε αυτούς. Το τελευταίο έχει να κάνει τόσο με το ίδιο το υλικό, όσο και με το είδος του προς απομάκρυνση μετάλλου.

Κατά την προσρόφηση του Ni στα ορυκτά ο ρυθμός διάχυσης τόσο στο υγρό οριακό στρώμα (1^ο στάδιο – k_{id1}), όσο και στο στερεό (2^ο στάδιο – k_{id2}) ακολουθεί τη σειρά βερμικουλίτης>μπεντονίτης>ζεόλιθος, γεγονός που παρατηρείται και για τα τρία είδη υγρής φάσης. Η σειρά αυτή συμπίπτει με αυτή που παρατηρείται για τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα των ορυκτών, καθώς ο βερμικουλίτης σε αντίθεση με το ζεόλιθο είναι ιδιαίτερα εκλεκτικός για το Ni. Ο ρυθμός διάχυσης των ιόντων Ni στην ενεργό ιλύ απουσία ορυκτών κατά το πρώτο και δεύτερο στάδιο είναι παρόμοιος με αυτόν που προκύπτει για τη διάχυση του μετάλλου στο βερμικουλίτη. Ο ρυθμός διάχυσης του Cu στα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα κατά το πρώτο στάδιο (k_{id1}) της διεργασίας ακολουθεί τη σειρά μπεντονίτης>ζεόλιθος>βερμικουλίτης, που συμπίπτει με τη σειρά που ακολουθούν οι συντελεστές k_f . Ο αντίστοιχος ρυθμός σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων και ενεργού ιλύος είναι σημαντικά μειωμένος και η σειρά που ακολουθούν τα k_{id1} είναι μπεντονίτης > βερμικουλίτης > ζεόλιθος. Η διάχυση του Cu στην ενεργό ιλύ χαρακτηρίζεται από σημαντικά υψηλότερο k_{id1} σε σύγκριση με τα ορυκτά που δείχνει την τάση της ιλύος να προσροφά γρήγορα και

αποδοτικά το συγκεκριμένο μέταλλο. Επιπλέον, σημαντικά υψηλότερο είναι το k_{id1} για τη διάχυση του Cu στις βιοκροκίδες σε σύγκριση με αυτό του Ni και του Zn. Στο δεύτερο στάδιο της διεργασίας ο υψηλότερος ρυθμός παρατηρείται για τη διάχυση του Cu στο βερμικουλίτη σε υδατικά διαλύματα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μεγαλύτερη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων προσρόφησης σε σύγκριση με τα άλλα δύο ορυκτά, καθώς το χρονικό διάστημα που λαμβάνει χώρα η ενδοσωματιδιακή διάχυση το συγκεκριμένο ορυκτό έχει προσροφήσει λιγότερα ιόντα Cu από ότι τα άλλα δύο ορυκτά. Οι Gulnaz et al. (2005) βρήκαν ότι η προσρόφηση του Cu σε ιλύ πραγματοποιείται με διάχυση δύο ή τριών σταδίων. Συγκεκριμένα, οι ερευνητές παρατηρούν ότι κατά την εφαρμογή ιλύος με το μικρότερο μέγεθος σωματιδίων η προσρόφηση περιλαμβάνει δύο μόνο στάδια διάχυσης. Αρχικά πραγματοποιείται διάχυση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος, η οποία ακολουθείται από διάχυση στο στερεό που χαρακτηρίζεται από πολύ μικρό ρυθμό. Αντίθετα, η προσρόφηση σε ιλύ μεγαλύτερου μεγέθους σωματιδίων διενεργείται μέσω τριών σταδίων διάχυσης, ενώ σε κάθε περίπτωση ο ρυθμός διάχυσης μειώνεται με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του προσροφητή.

Ο συντελεστής k_{id1} του Pb στα προσροφητικά μέσα ακολουθεί τη σειρά ενεργός ιλύς>μπεντονίτης>ζεόλιθος>βερμικουλίτης. Η σειρά αυτή συμπίπτει με αυτή του q_m . Μετά τα πέντε πρώτα λεπτά παρατηρείται το στάδιο κατά το οποίο η προσρόφηση χαρακτηρίζεται από πολύ μικρό ρυθμό και προσεγγίζει την ισορροπία. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μικρή διαθέσιμη συγκέντρωση του Pb στην υγρή φάση και στον υψηλό ρυθμό προσρόφησης του πρώτου σταδίου. Κατά το πρώτο στάδιο της προσρόφησης ο ρυθμός διάχυσης (k_{id1}) του Cr στα ορυκτά σε μονοσυστατικό υδατικό περιβάλλον καθώς και σε περιβάλλον ενεργού ιλύος μειώνεται κατά τη σειρά μπεντονίτης>βερμικουλίτης>ζεόλιθος, με τα k_{id1} να είναι μικρότερα όταν τα ορυκτά βρίσκονται στο ανάμικτο υγρό. Ο ρυθμός ενδοσωματιδιακής διάχυσης του Cr στο μπεντονίτη στα υδατικά διαλύματα είναι μικρότερος από το τον αντίστοιχο των άλλων δύο ορυκτών, ενώ το αντίθετο ισχύει όταν τα ορυκτά βρίσκονται παρουσία ενεργού ιλύος. Η διάχυση του μετάλλου στο υγρό οριακό στρώμα της ενεργού ιλύος είναι ταχύτερη από ότι στα ορυκτά γεγονός που επιβεβαιώνεται από τη μεγαλύτερη τιμή του k_{id1} και του k_f για την πρώτη περίπτωση. Το k_{id1} για την διάχυση των μετάλλων στο υγρό οριακό στρώμα της ενεργού ιλύος ακολουθεί τη σειρά: Cu>Pb>Zn>Cr>Ni, ενώ αντιστροφή παρατηρείται στην αντίστοιχη σειρά των k_f μεταξύ του Pb και του Cu. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην απουσία του δεύτερου σταδίου της διάχυσης που πιθανά επηρεάζει το ρυθμό του πρώτου σταδίου. Η σειρά μείωσης του k_{id1} για τη διάχυση των μετάλλων στο υγρό οριακό στρώμα των ορυκτών στα μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα είναι:

- Zn>Cu(pH 5.5)>Ni>Cr>Cu(pH 6)>Pb για το βερμικουλίτη
- Cu(pH 5.5)>Cu(pH 6)>Zn>Cr>Pb>Ni για το μπεντονίτη
- Cu (pH 5.5)>Cu(pH 6)>Cr>Pb>Zn>Ni για το ζεόλιθο

Στα υδατικά πολυσυστατικά διαλύματα ο ρυθμός διάχυσης των μεταλλικών ιόντων κατά το πρώτο στάδιο ακολουθεί τη σειρά της μέγιστης προσροφητικής ικανότητας που προκύπτει από τα πειράματα ισορροπίας. Συγκεκριμένα, το k_{id1} μειώνεται ως εξής: Ni>Zn>Cu>Pb για το βερμικουλίτη, Pb>Cu>Zn Ni για το μπεντονίτη και το ζεόλιθο και Cu>Pb>Zn≈Ni για την ιλύ. Όταν τα ορυκτά περιέχονται σε υγρά απόβλητα και ανάμικτο υγρό παρατηρείται ίδια τάση μόνο στην περίπτωση του βερμικουλίτη. Αντίθετα, για το μπεντονίτη η σειρά μετατρέπεται σε Zn>Ni>Cu> Pb, ενώ για το ζεόλιθο είναι Cu>Zn>Ni≈Pb σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και Zn>Ni>Cu>Pb σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων. Οι μεταβολές αυτές οφείλονται στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Pb και του Cu και στην εκλεκτικότητα των ορυκτών για τα συγκεκριμένα μέταλλα. Σε αρκετές περιπτώσεις η πολύ μικρή διαθεσιμότητα των ιόντων Cu και Pb στα υγρά απόβλητα είναι υπεύθυνη για τα μικρότερα k_{id} σε σύγκριση με αυτά του Ni και Zn. Η προσρόφηση του Cu, του Ni και του Zn στην ιλύ και σε ορυκτά σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα χαρακτηρίζεται από υψηλότερο k_{id1} σε σχέση με τα πολυσυστατικά. Αυτό δεν παρατηρείται πάντοτε για το Pb. Το k_{id1} των ορυκτών σε περιβάλλον ενεργού ιλύος είναι υψηλότερο για την προσρόφηση Ni και Zn σε μονοστοιχειακά διαλύματα, ενώ για την προσρόφηση του Cu το k_{id1} είναι υψηλότερο στα πολυσυστατικά διαλύματα. Το τελευταίο οφείλεται στην πολύ μικρή διαθέσιμη συγκέντρωση Cu για προσρόφηση στα ορυκτά σε μονοσυστατικό σύστημα ανάμικτου υγρού.

Συμπερασματικά, στις περισσότερες περιπτώσεις οι ρυθμοί των σταδίων που προβλέπονται από την εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον

υγρών αποβλήτων και ιλύος είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους στα υδατικά διαλύματα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου για προσρόφηση, στην παρουσία ιόντων και άλλων ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά με το προς απομάκρυνση μέταλλο, καταλαμβάνουν διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης και συμβάλλουν στον ταχύτερο κορεσμό της επιφάνειας του υλικού δυσχεραίνοντας τη διάχυση των μεταλλικών ιόντων (μείωση διαθεσιμότητας και προσβασιμότητας). Επιπλέον, η δέσμευση των μετάλλων με οργανικούς ή ανόργανους υποκαταστάτες στην επιφάνεια των ορυκτών καθιστούν ανενεργές (φράσσουν) κάποιες θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διάχυση των ιόντων του μετάλλου στο εσωτερικό των ορυκτών. Η πιθανή καταβύθιση των συμπλόκων στην επιφάνεια του προσροφητή επιταχύνει τον κορεσμό των ενεργών θέσεων προσρόφησης με αποτέλεσμα την έμφραξη των πόρων και την παρεμπόδιση της διάχυσης των κατιόντων σε αυτούς (Inglezakis et al., 2005; Rodríguez-Iznaga et al., 2000). Η πιθανή μεταβολή των επιφανειακών ιδιοτήτων του προσροφητή λόγω της παρουσίας διαφόρων υποκαταστατών στα υγρά απόβλητα μπορεί να επηρεάσει τη διάχυση των μεταλλικών κατιόντων (Abollino et al., 2008; Malandrino et al., 2006; Doula & Ioannou, 2003). Επιπλέον, όταν η προσρόφηση στα ορυκτά λαμβάνει χώρα παρουσία ιλύος, η δημιουργία συσσωματωμάτων μεταξύ των κροκίδων της ιλύος και των σωματιδίων των ορυκτών πιθανά μειώνει την προσβασιμότητα στις ενεργές θέσεις προσρόφησης των ορυκτών και δυσχεραίνει τη διάχυση στην επιφάνεια και το εσωτερικό τους. Ο βαθμός παρεμπόδισης της διάχυσης εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του μετάλλου, τη δομή του προσροφητή, το είδος των ουσιών που περιέχονται στην υγρή φάση και κατά πόσο αυτές σχηματίζουν σύμπλοκα/ιζήματα που δεσμεύονται - συσσωρεύονται στην επιφάνεια του ορυκτού.

Ο ρυθμός επιφανειακής διάχυσης συγκεκριμένου μετάλλου στα διαφορετικά ορυκτά και την ιλύ συχνά συμπίπτει με τη σειρά εκλεκτικότητας αυτών για το μέταλλο και τη σειρά των k_f . Δεν παρατηρείται πάντοτε το ίδιο για το ρυθμό της ενδοσωματιδιακής διάχυσης, ο οποίος εξαρτάται από τη δομή του προσροφητή, τη διαθεσιμότητα των πόρων του υλικού και την ευκολία προσβασιμότητας του κάθε μετάλλου σε αυτούς. Στα περισσότερα συστήματα, ο ρυθμός επιφανειακής και ενδοσωματιδιακής διάχυσης είναι μεγαλύτερος στα μονοουστατικά διαλύματα μετάλλων. Εξαιρεση παρατηρείται στις περιπτώσεις κατά τις οποίες η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου στο μονοουστατικό διάλυμα είναι σημαντικά μικρότερη αυτής στο πολυουστατικό. Ο ρυθμός επιφανειακής διάχυσης των μετάλλων στην ιλύ είναι συνήθως μεγαλύτερος από αυτόν των ορυκτών, ενώ δεν παρατηρείται πάντοτε η ίδια τάση για το ρυθμό ενδοσωματιδιακής διάχυσης, γεγονός που υποδηλώνει αυξημένη δυσκολία διάχυσης στο εσωτερικό και την επιφάνεια των πόρων της ιλύος. Η παρουσία 2–3 γραμμικών περιοχών στο διάγραμμα του q_t με το χρόνο και συνεπώς, η συνεισφορά περισσότερων του ενός σταδίων στην προσρόφηση των μετάλλων συμπεραίνεται και από άλλους ερευνητές με το ρυθμό της διάχυσης να φθίνει καθώς εξελίσσεται η διεργασία (Sen & Gomez, 2011; Ijagbemi et al., 2010; Vieira et al., 2010; Naiya et al., 2009; Nandi et al., 2009; Apiratikul & Pavasant, 2008; Chen & Wang, 2007; Sprynsky et al. 2006; Gulnaz et al., 2005). Στον Πίνακα 6.26 φαίνεται ο ρυθμός προσρόφησης των μετάλλων που προβλέπεται από την εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης. Ο μηχανισμός της διάχυσης και η συνεισφορά του κάθε σταδίου σε αυτή εξαρτάται από πολλούς παράγοντες στους οποίους συμπεριλαμβάνεται η δομή και το είδος του προσροφητή, οι φυσικοχημικές ιδιότητες του προσροφητή και του διαλύματος, καθώς και όλες οι άλλες συνθήκες που εφαρμόζονται μπορεί να επηρεάσουν την απόδοση της διεργασίας. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης φαίνεται ότι συμβάλλει σε αύξηση του συντελεστή k_{id} της εξίσωσης ενδοσωματιδιακής διάχυσης (Stojakovic et al., 2011; Ijagbemi et al., 2010; Apiratikul & Pavasant, 2008) (Πίνακας 6.26). Η τάση αυτή φαίνεται να επαληθεύεται από τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης, καθώς η παρουσία των μετάλλων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων ή ανάμικτου υγρού συνοδεύεται από μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης και συνήθως παρατηρείται μείωση των συντελεστών k_{id} των σταδίων της ενδοσωματιδιακής διάχυσης που αντιστοιχούν στη διάχυση των μεταλλικών ιόντων στην επιφάνεια και το εσωτερικό του προσροφητή. Ωστόσο, δεν μπορεί απόλυτα να εξακριβωθεί εάν η μείωση αυτή οφείλεται στην επίδραση των χαρακτηριστικών της υγρής φάσης, στην επίδραση της διαθέσιμης συγκέντρωσης ή στο συνδυασμό των παραγόντων αυτών.

Πίνακας 6.18: Παράμετροι εξισώσεων διάχυσης των μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β υδατικά διαλύματα (δόση ορυκτού = 10 g l⁻¹)

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Εξωτερική μεταφορά μάζας ^γ		Ενδοσωματιδιακή διάχυση					
			k _f (m min ⁻¹)	Δq (%)	R ₁ ²	R ₂ ²	R ₃ ²	k _{id1} (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	k _{id2} (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	k _{id3} (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	1.40×10 ⁻³	3.26	0.9997	0.9958	0.9822	1.6033	0.7229	0.1108
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	1.13×10 ⁻³	2.74	0.9994	0.9997	0.9435	1.2985	0.5362	0.0538
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	1.51×10 ⁻³	3.26	0.9982	0.9912	0.9681	1.2455	0.4073	0.058
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	1.87×10 ⁻⁴	0.28	0.9954	0.9914	0.891	0.104	0.0461	0.0045
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	6.59×10 ⁻⁴	2.99	0.9992	0.9959	0.9767	1.1879	0.5550	0.0766
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	7.19×10 ⁻⁴	1.43	0.9992	0.9986	0.9775	1.3443	0.2229	0.0749
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	2.15×10 ⁻³	3.36	0.9971	0.9993	0.9881	1.7081	0.9116	0.0884
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	9.28×10 ⁻³	5.34	0.9961	0.9985	0.9797	3.7336	1.2752	0.0759
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	5.18×10 ⁻⁴	1.16	0.9949	0.9972	0.9515	0.6281	0.2137	0.0649
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	4.74×10 ⁻⁴	4.07	0.9941	-	0.9884	0.7268	-	0.0764
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	1.91×10 ⁻³	4.05	0.9945	0.9982	0.9818	1.4839	0.3995	0.0757
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	6.18×10 ⁻³	6.11	0.9931	0.9991	0.8855	2.5761	0.9021	0.1339
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	2.78×10 ⁻³	5.86	0.9904	0.9571	0.9468	3.0448	1.1357	0.1413
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	7.94×10 ⁻⁴	3.54	0.9986	0.8892	0.9094	1.3102	0.4411	0.1656
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	3.81×10 ⁻⁴	2.02	0.9981	0.9612	0.9834	0.6973	0.318	0.1056
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	5.72×10 ⁻³	14.51	0.9797	0.9864	0.9655	5.5074	1.3439	0.2493
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	3.79×10 ⁻³	2.97	0.9872	0.974	0.9456	4.1552	1.6349	0.4095
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	8.95×10 ⁻⁴	0.82	0.9614	0.9833	0.9774	1.3439	1.9269	0.4012
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπετ+Βερμ	4.41×10 ⁻³	4.32	0.9941	0.9932	0.9832	4.6692	2.4675	0.4960
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπετ+Ζεολ	5.86×10 ⁻³	3.25	0.9891	0.9549	0.9473	7.3234	2.3151	0.1839
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεολ+Βερμ	2.97×10 ⁻³	4.93	0.9959	0.9748	0.9459	3.5513	1.6396	0.3611
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.15×10 ⁻²	5.44	0.9995	0.9969	0.9855	2.8786	0.4136	0.0778
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	1.96×10 ⁻²	6.43	0.9977	0.9993	0.9839	4.2820	0.4689	0.0648
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.84×10 ⁻²	6.10	0.9997	0.9993	0.9986	3.8814	0.4164	0.0387
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	7.04×10 ⁻³	5.69	0.9989	0.9917	0.9051	3.8747	1.7061	0.0873
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	1.21×10 ⁻²	3.23	0.9937	0.9993	0.9447	6.8238	0.6548	0.0527
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	9.89×10 ⁻³	0.60	0.9722	0.9945	0.9496	5.9220	1.1769	0.0630
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	8.65×10 ⁻³	4.31	0.9998	-	0.8473	1.3210	-	0.0297
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	3.41×10 ⁻²	4.52	0.9997	-	0.7445	3.1705	-	0.0127
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.54×10 ⁻²	5.63	0.9999	-	0.9033	1.9682	-	0.0035
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	2.93×10 ⁻³	4.25	0.9903	0.9942	0.9505	2.9765	1.5098	0.1390
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	3.17×10 ⁻³	8.56	0.9939	0.9954	0.964	3.4707	0.9871	0.0855
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	2.60×10 ⁻³	4.31	0.9910	0.9988	0.9512	2.6394	1.016	0.2275

Πίνακας 6.19: Παράμετροι εξισώσεων διάχυσης των μετάλλων στην ενεργό ιλύ σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο	Σύστημα	MLSS ιλύος (g l ⁻¹)	Εξωτερική μεταφορά μάζας ^γ		Ενδοσωματιδιακή διάχυση					
			k _f (m min ⁻¹)	Δq (%)	R ₁ ²	R ₂ ²	R ₃ ²	k _{id1} (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	k _{id2} (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	k _{id3} (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})
Ni (pH=6)	ΠΣ	5.2	3.81×10 ⁻³	1.63	0.9998	0.9965	0.9524	2.6676	0.4275	0.1221
Zn (pH=6)	ΠΣ	5.2	3.89×10 ⁻³	1.64	0.9999	0.9945	0.9768	2.6816	0.7787	0.1317
Cu (pH=6)	ΠΣ	5.2	1.68×10 ⁻²	6.19	0.9996	0.9926	0.9609	7.3699	3.2308	0.1309
Pb (pH=6)	Π Σ	5.2	2.16×10 ⁻²	8.10	0.9984	0.9986	0.9613	6.9676	2.4128	0.1866
Ni (pH=6)	ΜΣ	4.7	4.81×10 ⁻³	2.51	0.9932	0.9925	0.9737	2.9728	1.1137	0.2562
Zn (pH=6)	ΜΣ	5.3	7.50×10 ⁻³	7.50	0.9946	0.9722	0.9315	5.4749	0.5153	0.1404
Cu (pH=6)	ΜΣ	5.1	9.14×10 ⁻²	8.88	0.9991	0.9967	0.9911	8.7818	0.9511	0.1514
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	5.3	4.87×10 ⁻²	11.86	0.9905	0.9993	0.9635	11.4850	1.7883	0.1971
Pb (pH=6)	ΜΣ	5.3	1.61×10 ⁻¹	1.55	0.9964	0.8001	-	6.2945	0.0328	-
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	4.7	6.85×10 ⁻³	4.23	0.9929	0.9981	0.9623	3.8476	1.1864	0.2406

Πίνακας 6.20: Παράμετροι εξισώσεων διάχυσης των μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα παρουσία ενεργού ιλύος (δόση ορυκτού = 10 g l⁻¹)

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Εξωτερική μεταφορά μάζας ^γ		Ενδοσωματιδιακή διάχυση					
			k _f (m min ⁻¹)	Δq (%)	R ₁ ²	R ₂ ²	R ₃ ²	k _{id1} (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	k _{id2} (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	k _{id3} (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	1.19×10 ⁻³	2.29	0.9992	0.9997	0.9823	1.2332	0.3812	0.0828
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	8.56×10 ⁻⁴	1.63	0.9991	0.9993	0.9463	0.8830	0.4905	0.0425
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	2.15×10 ⁻³	0.74	0.9984	0.9996	0.8953	0.7061	0.2103	0.0138
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	2.18×10 ⁻³	0.33	0.9971	0.9993	0.9452	0.4985	0.1364	0.0096
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	7.79×10 ⁻⁴	1.55	0.9989	0.9997	0.9304	0.9870	0.2290	0.0157
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	1.31×10 ⁻³	3.66	0.9992	0.9988	0.8665	1.5464	0.3438	0.0456
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	2.18×10 ⁻³	0.85	0.9991	0.9991	0.9683	0.9123	0.1581	0.0149
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	1.73×10 ⁻³	0.89	0.9962	0.9996	0.9864	0.4904	0.1930	0.0383
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.80×10 ⁻⁴	0.77	0.9976	0.9997	0.9813	0.3986	0.1609	0.0227
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	4.50×10 ⁻⁴	1.04	0.9962	0.9998	0.9604	0.4435	0.1410	0.0345
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	2.67×10 ⁻³	0.96	0.9941	0.9994	0.9617	0.7969	0.1493	0.0091
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	1.62×10 ⁻³	0.14	0.9988	0.9996	0.9401	0.3832	0.1368	0.0109
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	5.63×10 ⁻³	2.89	0.9991	0.9573	0.8400	3.3971	1.1219	0.0536
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	9.65×10 ⁻⁴	1.64	0.9929	0.9968	0.9242	1.0333	0.6475	0.0479
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	3.84×10 ⁻⁴	1.19	0.9938	0.9966	0.8405	0.4359	0.3097	0.0206
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	4.21×10 ⁻³	2.97	0.9945	0.9834	0.7875	2.2749	0.2368	0.0259
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	4.94×10 ⁻³	3.14	0.9992	0.9284	0.5811	3.1170	0.2616	0.0275

Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	2.71×10^{-4}	0.16	0.9780	0.9831	0.8661	0.2299	0.1509	0.0242
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπετ+Βερμ	3.91×10^{-3}	2.87	0.9960	0.9648	0.717	2.1831	0.3299	0.027
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπετ+Ζεολ	3.86×10^{-3}	1.15	0.9924	0.9975	0.816	2.1456	0.936	0.1044
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεολ+Βερμ	3.86×10^{-3}	3.82	0.9998	0.9987	0.9151	0.8795	0.5334	0.0829
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.16×10^{-2}	0.64	0.9989	0.9991	0.8879	0.0997	0.0398	0.0097
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	1.39×10^{-2}	0.73	0.9986	0.9945	0.9803	0.1453	0.0502	0.0098
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.04×10^{-2}	1.14	0.9896	0.9894	0.9332	0.1172	0.0245	0.0125
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.62×10^{-2}	13.03	0.9993	0.9991	0.9653	0.9972	0.6144	0.0278
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	1.47×10^{-2}	13.60	0.9984	0.9907	0.8842	1.4440	0.4837	0.0327
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.60×10^{-2}	12.04	0.9932	0.9962	0.9525	0.8431	0.5310	0.0499
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	2.18×10^{-3}	3.19	0.9898	0.9929	0.9246	1.7577	0.6629	0.0994
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	2.41×10^{-3}	4.31	0.9986	0.9977	0.9162	2.1038	0.9677	0.1867
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.65×10^{-3}	1.53	0.9894	0.9849	0.9141	1.4272	0.4798	0.0627

Πίνακας 6.21: Παράμετροι εξισώσεων διάχυσης των μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα σε περιβάλλον πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (δόση ορυκτού = 10 g l⁻¹)

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Εξωτερική μεταφορά μάζας ^γ		Ενδοσωματιδιακή διάχυση					
			k _f (m min ⁻¹)	Δq (%)	R ₁ ²	R ₂ ²	R ₃ ²	k _{id1} (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	k _{id2} (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})	k _{id3} (mgg ⁻¹ min ^{-1/2})
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	2.41×10^{-3}	2.53	0.9988	0.9867	0.9353	1.6658	0.4543	0.0801
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	1.46×10^{-3}	0.87	0.9989	0.9923	0.8823	1.2036	0.2099	0.0623
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	2.21×10^{-3}	0.55	0.9984	0.9966	0.9878	0.1273	0.0351	0.0144
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	5.10×10^{-3}	3.23	0.9998	0.9941	0.9706	0.0502	0.0295	0.0097
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	1.53×10^{-3}	5.55	0.9976	0.9877	0.9766	1.0802	0.4597	0.0852
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	1.47×10^{-3}	1.25	0.9885	0.9921	0.9676	1.3620	0.5012	0.1357
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	5.27×10^{-3}	2.73	0.9928	0.9942	0.9751	0.2976	0.1328	0.0428
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	8.15×10^{-3}	8.86	0.9958	0.9966	0.9813	0.0935	0.0453	0.0098
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	2.67×10^{-4}	4.62	0.9902	0.9884	0.9907	0.2583	0.1302	0.0455
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	2.92×10^{-4}	4.34	0.9927	0.9916	0.9540	0.2782	0.1633	0.0633
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	3.35×10^{-3}	6.01	0.9904	0.9970	0.9880	0.1436	0.0702	0.0262
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	6.09×10^{-3}	15.62	0.9801	0.9885	0.9657	0.0768	0.0288	0.0072
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	4.80×10^{-3}	7.66	0.9941	0.9837	0.9896	2.7255	1.2458	0.1198
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	1.41×10^{-3}	2.29	0.9939	0.9988	0.9942	1.1542	0.5493	0.1379
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.04×10^{-3}	2.10	0.9979	0.9988	0.9672	0.8475	0.3223	0.0741
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	3.35×10^{-3}	6.87	0.9903	0.9935	0.9831	1.6650	0.5747	0.1235
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	4.68×10^{-3}	10.32	0.9864	0.9903	0.9811	2.2856	0.5754	0.1132
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	2.35×10^{-3}	3.32	0.9924	0.9906	0.9711	1.0947	0.5207	0.1022
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.44×10^{-2}	2.04	0.9862	0.9927	0.9747	0.3659	0.2352	0.0322

Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	1.65×10^{-2}	4.31	0.9970	0.9845	0.9852	0.5122	0.1466	0.0512
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.32×10^{-2}	0.86	0.9799	0.9931	0.9746	0.1593	0.0868	0.0256
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	1.36×10^{-2}	2.28	0.9893	0.9843	0.8526	2.1527	0.2933	0.0609
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	1.53×10^{-2}	1.70	0.9930	0.9866	0.8932	2.6287	0.3235	0.0494
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	1.22×10^{-2}	1.65	0.9842	0.9848	0.8216	1.9646	0.2938	0.0662
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	3.92×10^{-3}	5.26	0.9998	-	0.9563	0.0631	-	0.0131
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	1.84×10^{-2}	10.12	0.9996	-	0.4113	0.1692	-	0.0006
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	2.18×10^{-2}	9.73	0.9996	-	0.7628	0.1649	-	0.0031

^ατο μονοσυστατικό διάλυμα περιέχει ένα μόνο μέταλλο σε συγκέντρωση 320 mg l^{-1}

^βτο πολυσυστατικό διάλυμα περιέχει Ni, Zn, Cu και Pb μαζί σε συγκέντρωση 320 mg l^{-1} από το κάθε μέταλλο

^γ διάχυση μεταλλικών κατιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή (external mass transfer)

Πίνακας 6.22: Συντελεστές διάχυσης (D_{eff}) μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β υδατικά διαλύματα (δόση ορυκτού = 10 g l^{-1})

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Reichenberg		Ομοιογενής διάχυση για $t \rightarrow \infty$		Vermeulen		Crank
			R ²	$D_{\text{eff}} (\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$	R ²	$D_{\text{eff}} (\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$	R ²	$D_{\text{eff}} (\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$	$D_{\text{eff}} (\text{m}^2 \text{ s}^{-1})$
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.9584	6.57×10^{-14}	0.9258	6.74×10^{-14}	0.9478	8.00×10^{-14}	1.51×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.9123	6.22×10^{-14}	0.7881	6.36×10^{-14}	0.8985	7.13×10^{-14}	1.58×10^{-14}
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.9566	5.98×10^{-14}	0.8854	6.12×10^{-14}	0.9451	7.08×10^{-14}	9.58×10^{-15}
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.9589	4.34×10^{-14}	0.9804	4.48×10^{-14}	0.9787	4.72×10^{-14}	1.21×10^{-14}
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.9486	6.36×10^{-14}	0.9106	6.46×10^{-14}	0.9364	7.15×10^{-14}	1.50×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.9550	6.80×10^{-14}	0.9203	7.11×10^{-14}	0.9448	7.63×10^{-14}	1.96×10^{-15}
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.9155	7.11×10^{-14}	0.7769	7.32×10^{-14}	0.9001	7.90×10^{-14}	2.62×10^{-14}
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.8741	7.93×10^{-14}	0.5491	8.24×10^{-14}	0.8657	9.06×10^{-14}	2.54×10^{-14}
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.9840	5.20×10^{-14}	0.9650	5.40×10^{-14}	0.9732	5.51×10^{-14}	8.49×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.9600	5.23×10^{-14}	0.9102	5.54×10^{-14}	0.9427	5.92×10^{-14}	8.68×10^{-16}
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.9443	6.09×10^{-14}	0.8500	6.74×10^{-14}	0.9339	7.42×10^{-14}	7.61×10^{-15}
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.9708	8.04×10^{-14}	0.9385	8.31×10^{-14}	0.9657	8.99×10^{-14}	1.33×10^{-14}
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9103	7.18×10^{-14}	0.9046	7.32×10^{-14}	0.9099	8.10×10^{-14}	1.41×10^{-14}
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9858	6.63×10^{-14}	0.9831	6.77×10^{-14}	0.9838	6.98×10^{-14}	6.32×10^{-15}
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9504	5.25×10^{-14}	0.9449	5.57×10^{-14}	0.9440	5.88×10^{-14}	3.28×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.8251	6.39×10^{-14}	0.8013	6.77×10^{-14}	0.6874	7.19×10^{-14}	9.17×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9003	6.85×10^{-14}	0.8857	7.12×10^{-14}	0.8393	7.73×10^{-14}	1.13×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9752	5.32×10^{-14}	0.9020	5.44×10^{-14}	0.8393	5.77×10^{-14}	5.42×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντ-Βερμ	0.8639	7.08×10^{-14}	0.8639	7.35×10^{-14}	0.8499	7.56×10^{-14}	2.36×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντ-Ζεολ	0.8774	8.48×10^{-14}	0.7972	9.16×10^{-14}	0.7993	9.78×10^{-14}	2.46×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεολ-Βερμ	0.9454	6.22×10^{-14}	0.9454	6.67×10^{-14}	0.9389	6.77×10^{-14}	1.46×10^{-14}

Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9161	2.19×10^{-13}	0.9027	2.25×10^{-13}	0.7674	2.42×10^{-13}	1.87×10^{-13}
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9546	2.58×10^{-13}	0.9524	2.59×10^{-13}	0.8868	2.79×10^{-13}	2.00×10^{-13}
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9093	2.26×10^{-13}	0.9032	2.29×10^{-13}	0.7194	2.51×10^{-13}	2.84×10^{-13}
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9169	2.01×10^{-13}	0.9061	2.05×10^{-13}	0.9795	1.92×10^{-13}	2.72×10^{-14}
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9714	2.15×10^{-13}	0.9625	2.22×10^{-13}	0.8085	2.48×10^{-13}	3.26×10^{-15}
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9809	2.08×10^{-13}	0.9821	2.17×10^{-13}	0.9619	2.23×10^{-13}	1.24×10^{-14}
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9309	1.08×10^{-13}	0.9266	1.08×10^{-13}	0.7432	1.43×10^{-13}	2.10×10^{-16}
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.8950	2.59×10^{-13}	0.8914	2.60×10^{-13}	0.6681	3.53×10^{-13}	8.01×10^{-18}
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.6913	9.64×10^{-14}	0.6879	9.68×10^{-14}	0.7113	1.78×10^{-13}	1.72×10^{-18}
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9244	6.43×10^{-14}	0.9085	7.22×10^{-14}	0.8375	7.80×10^{-14}	2.17×10^{-14}
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9195	7.32×10^{-14}	0.9086	7.45×10^{-14}	0.8207	8.96×10^{-14}	7.40×10^{-15}
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9777	7.04×10^{-14}	0.9726	7.06×10^{-14}	0.9729	7.11×10^{-14}	7.84×10^{-15}

Πίνακας 6.23: Συντελεστές διάχυσης (D_{eff}) μετάλλων στην ιλύ σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο	Σύστημα	MLSS ιλύος (g l ⁻¹)	Reichenberg		Ομοιογενής διάχυση για $t \rightarrow \infty$		Vermeulen		Crank
			R ²	D_{eff} (m ² s ⁻¹)	R ²	D_{eff} (m ² s ⁻¹)	R ²	D_{eff} (m ² s ⁻¹)	D_{eff} (m ² s ⁻¹)
Ni (pH=6)	ΠΣ	5.2	0.9140	1.48×10^{-13}	0.9113	1.49×10^{-13}	0.8336	1.63×10^{-13}	5.82×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΠΣ	5.2	0.9487	1.61×10^{-13}	0.9396	1.63×10^{-13}	0.7624	2.03×10^{-13}	1.74×10^{-14}
Cu (pH=6)	ΠΣ	5.2	0.8857	1.91×10^{-13}	0.8785	1.94×10^{-13}	0.6795	2.59×10^{-13}	3.62×10^{-14}
Pb (pH=6)	ΠΣ	5.2	0.9305	1.90×10^{-13}	0.9243	1.92×10^{-13}	0.7952	2.43×10^{-13}	2.28×10^{-14}
Ni (pH=6)	ΜΣ	4.7	0.9813	1.62×10^{-13}	0.9713	1.66×10^{-13}	0.9606	1.73×10^{-13}	1.09×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΜΣ	5.3	0.9711	1.87×10^{-13}	0.9274	2.28×10^{-13}	0.9613	1.91×10^{-13}	2.40×10^{-15}
Cu (pH=6)	ΜΣ	5.1	0.9273	2.83×10^{-13}	0.9211	3.03×10^{-13}	0.6696	3.17×10^{-13}	4.32×10^{-15}
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	5.3	0.9736	2.22×10^{-13}	0.9653	2.30×10^{-13}	0.9248	2.47×10^{-13}	1.74×10^{-14}
Pb (pH=6)	ΜΣ	5.3	0.8495	6.38×10^{-13}	0.8606	6.44×10^{-13}	0.8707	6.16×10^{-13}	2.80×10^{-18}
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	4.7	0.9692	1.98×10^{-13}	0.9602	2.02×10^{-14}	0.9532	2.11×10^{-13}	6.45×10^{-15}

Πίνακας 6.24: Συντελεστές διάχυσης (D_{eff}) μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα παρουσία ενεργού ιλύος (δόση ορυκτού = 10 g l⁻¹)

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Reichenberg		Ομοιογενής διάχυση για $t \rightarrow \infty$		Vermeulen		Crank
			R ²	D_{eff} (m ² s ⁻¹)	R ²	D_{eff} (m ² s ⁻¹)	R ²	D_{eff} (m ² s ⁻¹)	D_{eff} (m ² s ⁻¹)
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.9341	7.32×10^{-14}	0.9159	7.49×10^{-14}	0.8436	8.38×10^{-14}	7.02×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.9487	7.08×10^{-14}	0.9435	7.15×10^{-14}	0.9375	7.56×10^{-14}	2.08×10^{-14}
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.9199	6.57×10^{-14}	0.9175	6.77×10^{-14}	0.8961	7.32×10^{-14}	9.78×10^{-15}

Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.9193	4.99×10^{-14}	0.9122	5.13×10^{-14}	0.795	5.68×10^{-14}	1.16×10^{-14}
Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.9148	6.94×10^{-14}	0.9026	7.15×10^{-14}	0.8283	7.63×10^{-14}	5.00×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.9765	7.66×10^{-14}	0.9707	7.76×10^{-14}	0.9371	9.16×10^{-14}	5.55×10^{-15}
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.9148	7.87×10^{-14}	0.9085	8.04×10^{-14}	0.8262	8.69×10^{-14}	3.77×10^{-15}
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.9518	8.41×10^{-14}	0.9431	8.58×10^{-14}	0.9072	9.06×10^{-14}	1.37×10^{-14}
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.9152	5.95×10^{-14}	0.9035	6.63×10^{-14}	0.8428	7.04×10^{-14}	1.29×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.9718	6.29×10^{-14}	0.9634	6.77×10^{-14}	0.934	7.04×10^{-14}	8.15×10^{-15}
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.8714	6.91×10^{-14}	0.8637	7.15×10^{-14}	0.6329	8.34×10^{-14}	4.80×10^{-15}
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.8889	7.45×10^{-14}	0.9904	7.51×10^{-14}	0.8127	8.99×10^{-14}	1.11×10^{-14}
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.8726	7.97×10^{-14}	0.8657	8.04×10^{-14}	0.6640	1.04×10^{-13}	2.13×10^{-14}
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9361	7.80×10^{-14}	0.9291	7.97×10^{-14}	0.9110	8.62×10^{-14}	3.28×10^{-14}
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9416	7.35×10^{-14}	0.9332	7.52×10^{-14}	0.9256	8.07×10^{-14}	3.14×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9317	2.59×10^{-13}	0.9043	2.82×10^{-13}	0.8364	3.05×10^{-13}	3.26×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.8883	3.06×10^{-13}	0.8768	3.23×10^{-13}	0.7006	4.02×10^{-13}	3.15×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9849	6.67×10^{-14}	0.9755	6.82×10^{-14}	0.9922	7.08×10^{-14}	2.11×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντ-Βερμ	0.9287	4.51×10^{-14}	0.9316	9.10×10^{-14}	0.8801	1.14×10^{-13}	5.39×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντ-Ζεολ	0.8851	4.65×10^{-14}	0.9003	9.13×10^{-14}	0.7988	1.16×10^{-13}	2.95×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεολ-Βερμ	0.9182	3.11×10^{-14}	0.9301	6.16×10^{-14}	0.8981	7.11×10^{-14}	3.11×10^{-14}
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9482	1.63×10^{-13}	0.9427	1.68×10^{-13}	0.9058	1.62×10^{-13}	4.38×10^{-14}
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9286	1.63×10^{-13}	0.9213	1.71×10^{-13}	0.9063	1.70×10^{-13}	2.21×10^{-14}
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9608	1.36×10^{-13}	0.9512	1.46×10^{-13}	0.9521	1.30×10^{-13}	3.60×10^{-14}
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9867	1.78×10^{-13}	0.9838	1.79×10^{-13}	0.9857	1.80×10^{-13}	1.49×10^{-14}
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9828	1.90×10^{-13}	0.9806	1.90×10^{-13}	0.9784	1.92×10^{-13}	1.51×10^{-14}
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9782	1.83×10^{-13}	0.9675	1.83×10^{-13}	0.8943	1.85×10^{-13}	7.36×10^{-15}
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9797	8.79×10^{-14}	0.9631	8.99×10^{-14}	0.9744	9.27×10^{-14}	9.09×10^{-15}
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9608	1.49×10^{-13}	0.9689	1.53×10^{-13}	0.927	1.545×10^{-13}	1.12×10^{-14}
Cr (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9636	7.66×10^{-14}	0.9665	8.28×10^{-14}	0.9465	8.34×10^{-14}	7.77×10^{-15}

Πίνακας 6. 25: Συντελεστές διάχυσης (D_{eff}) μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και πολυσυστατικά (ΠΣ)^β διαλύματα σε περιβάλλον πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (δόση ορυκτού = 10 g l⁻¹)

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	Reichenberg		Ομοιογενής διάχυση για $t \rightarrow \infty$		Vermeulen		Crank
			R ²	D_{eff} (m ² s ⁻¹)	R ²	D_{eff} (m ² s ⁻¹)	R ²	D_{eff} (m ² s ⁻¹)	D_{eff} (m ² s ⁻¹)
Ni (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.902	7.80×10^{-14}	0.8994	7.90×10^{-14}	0.8678	8.41×10^{-14}	5.95×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.981	6.87×10^{-14}	0.9715	7.01×10^{-14}	0.9475	7.83×10^{-14}	2.42×10^{-15}
Cu (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.9611	6.29×10^{-14}	0.9432	6.46×10^{-14}	0.8781	7.42×10^{-14}	7.12×10^{-17}
Pb (pH=6)	ΠΣ	Βερμικουλίτης	0.974	4.45×10^{-14}	0.9592	4.55×10^{-14}	0.9486	5.06×10^{-14}	4.94×10^{-15}

Ni (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.9292	5.85×10^{-14}	0.9225	6.02×10^{-14}	0.8749	6.70×10^{-14}	1.03×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.9526	7.25×10^{-14}	0.9484	7.42×10^{-14}	0.9325	8.00×10^{-14}	9.93×10^{-15}
Cu (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.9638	7.63×10^{-14}	0.9627	7.83×10^{-14}	0.9559	8.24×10^{-14}	5.55×10^{-16}
Pb (pH=6)	ΠΣ	Μπεντονίτης	0.952	7.45×10^{-14}	0.9498	7.66×10^{-14}	0.9331	8.10×10^{-14}	3.21×10^{-17}
Ni (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.9519	4.21×10^{-14}	0.9388	4.31×10^{-14}	0.9244	4.48×10^{-14}	3.15×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.8782	4.72×10^{-14}	0.8874	4.75×10^{-14}	0.8653	4.92×10^{-14}	3.97×10^{-15}
Cu (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.9159	4.99×10^{-14}	0.9205	5.10×10^{-14}	0.8997	5.33×10^{-14}	2.35×10^{-16}
Pb (pH=6)	ΠΣ	Ζεόλιθος	0.948	5.61×10^{-14}	0.9433	5.78×10^{-14}	0.9125	6.19×10^{-14}	1.36×10^{-17}
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9216	8.65×10^{-14}	0.9127	8.96×10^{-14}	0.7799	1.06×10^{-13}	2.83×10^{-14}
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9538	8.10×10^{-14}	0.9409	8.28×10^{-14}	0.9164	8.79×10^{-14}	5.51×10^{-15}
Ni (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9339	5.74×10^{-14}	0.911	5.92×10^{-14}	0.8029	6.46×10^{-14}	1.87×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9321	5.97×10^{-14}	0.9196	6.28×10^{-14}	0.8633	6.82×10^{-14}	9.30×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9229	6.99×10^{-14}	0.9105	7.46×10^{-14}	0.8046	7.98×10^{-14}	6.86×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9266	4.54×10^{-14}	0.9014	4.67×10^{-14}	0.7992	4.96×10^{-14}	1.66×10^{-14}
Cu (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9604	1.77×10^{-13}	0.9498	1.79×10^{-13}	0.9572	1.8×10^{-13}	3.07×10^{-14}
Cu (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9691	1.89×10^{-13}	0.9628	1.91×10^{-13}	0.9581	2.1×10^{-13}	9.29×10^{-15}
Cu (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9495	1.67×10^{-13}	0.9305	1.67×10^{-13}	0.9296	1.7×10^{-13}	1.54×10^{-14}
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9177	1.56×10^{-13}	0.9498	3.59×10^{-14}	0.9572	1.82×10^{-13}	1.53×10^{-15}
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9143	1.63×10^{-13}	0.9628	3.90×10^{-14}	0.9582	2.01×10^{-13}	1.31×10^{-15}
Cu (pH=5.5)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.9068	1.34×10^{-13}	0.9305	2.54×10^{-13}	0.9296	1.56×10^{-13}	1.63×10^{-15}
Pb (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.9651	8.89×10^{-14}	0.9581	8.31×10^{-14}	0.9695	9.27×10^{-14}	3.69×10^{-15}
Pb (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.9700	6.71×10^{-13}	0.9701	6.04×10^{-13}	0.9669	6.95×10^{-13}	3.26×10^{-18}
Pb (pH=6)	ΜΣ	Ζεόλιθος	0.7865	2.80×10^{-13}	0.7289	2.36×10^{-13}	0.8299	1.98×10^{-13}	8.71×10^{-17}

^α το μονοστατικό διάλυμα περιέχει ένα μόνο μέταλλο σε συγκέντρωση 320 mg l^{-1}

^β το πολυστατικό διάλυμα περιέχει Ni, Zn, Cu και Pb μαζί σε συγκέντρωση 320 mg l^{-1} από το κάθε μέταλλο

Πίνακας 6. 26: Παράμετροι διάχυσης που αναφέρονται στη βιβλιογραφία κατόπιν εφαρμογής εξισώσεων κινητικής αντίδρασης για προσρόφηση μετάλλων σε ορυκτά και ιλύ

Μέταλλο	Προσοφητής	$C_0 \text{ (mg l}^{-1}\text{) / pH / T (}^\circ\text{C)}$	Ενδοσωματιδιακή διάχυση		$D_{\text{eff}} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$		Αναφορά
			R^2	$k_{\text{id}} \text{ (m}^2 \text{ min}^{-1/2}\text{)}$	Τιμή	Εξίσωση	
Cu	Ιλύς	400 / 4 / 30	>0.976/>0.976	31.23/0.555			Gulnaz et al., 2005
Pb	Ιλύς	10 / 5 / 30	0.869	0.15	3.56×10^{-10}	Vermeulen	Naiya et al., 2009
Pb	Ζεόλιθος	22 / 5 / 21		0.048	$7.15 \times 10^{-14} / 2.82 \times 10^{-18}$	Vermeulen / Crank	Apiratikul & Pavasant, 2008
		100 / 5 / 21		3.398	$1.01 \times 10^{-14} / 1.23 \times 10^{-15}$		
		632 / 5 / 21		12.349	$1.48 \times 10^{-14} / 1.03 \times 10^{-15}$		
Cu	Ζεόλιθος	6 / 5 / 21		0.262	$5.47 \times 10^{-14} / 3.25 \times 10^{-15}$	Vermeulen / Crank	Apiratikul & Pavasant, 2008
		32 / 5 / 21		4.995	$1.48 \times 10^{-14} / 4.97 \times 10^{-13}$		
		193 / 5 / 21		12.709	$1.22 \times 10^{-14} / 3.97 \times 10^{-14}$		
Ni	Ζεόλιθος		0.9650	44.45			Çoruh & Ergun, 2009

	HCl & NaCl – ζεόλιθος		0.9762	68.42			
Ni	Ζεόλιθος	25 / 7 / 20 25 / 7 / 40 25 / 7 / 60			2.5×10^{-13} 2.3×10^{-13} 2.0×10^{-13}	Εξίσωση διάχυσης στους πόρους ^α	Argun, 2008
Ni	Ζεόλιθος	25 / 7 / 20 25 / 7 / 40 25 / 7 / 60			3.1×10^{-13} 2.4×10^{-13} 1.9×10^{-13}	Εξίσωση επιφανειακής διάχυσης ^β	Argun, 2008
Ni	Calcined Bofe μπεντονίτης	50 / 5.3 / 20	0.9557	0.0245			Vieira et al., 2010
Ni	Ζεολιθική τέφρα	100 / 6 / 25 100 / 6 / 55	0.999 0.929	0.0272 0.0336			Rajic et al., 2010
Ni	Ζεολιθική τέφρα	300 / 6 / 25 300 / 6 / 55	0.957 0.960	0.0373 0.0358			Rajic et al., 2010
Ni	Ζεολιθική τέφρα	400 / 6 / 25 400 / 6 / 55	0.997 0.944	0.0337 0.0328			Rajic et al., 2010
Ni	Μοντμοριλονίτης TBA-μοντμοριλονίτης	50 / 5.7 / 30	0.95 0.94	0.417 0.400			Gupta & Bhattacharyya, 2006, 2008
Pb	Μοντμοριλονίτης	50 / 5.7 / 30	0.93	0.33			Gupta & Bhattacharyya, 2008
Ni	Na - μοντμοριλονίτης	50 / 6.5 / 25 75 / 6.5 / 25 100 / 6.5 / 25	0.978 0.987 0.987	0.122 / 0.118 / 0.020 0.429 / 0.204/0.031 0.738 / 0.384 / 0.036			Ijagbemi et al., 2010
Ni	Ενεργοποιημένος με οξύ μοντμοριλονίτης	50 / 6.5 / 25 75 / 6.5 / 25 100 / 6.5 / 25	0.981 0.984 0.989	0.285 / 0.259 / 0.046 0.334 / 0.311 / 0.052 0.584 / 0.343 / 0.058			Ijagbemi et al., 2010
Zn	Na-modified ζεόλιθος	194.8 / 5.56 / 23 396.1 / 5.36 / 23 490.5 / 5.42 / 23 718.7 / 5.26 / 23			$3.83 \times 10^{-14} / 4.30 \times 10^{-14}$ $6.22 \times 10^{-14} / 7.17 \times 10^{-14}$ $5.70 \times 10^{-14} / 6.23 \times 10^{-14}$ $3.58 \times 10^{-14} / 4.45 \times 10^{-14}$	Vermeulen / Ομοιογενής διάχυση $t \rightarrow \infty$	Trgo et al., 2006
Zn	Ζεόλιθος A	500 / - / 25 500 / - / 60	0.999 0.998	26.54 33.34	1.83×10^{-12} 3.05×10^{-12}		El-Kamash et al., 2005
Zn	Na-ζεόλιθος	100 / 6 / 25 100 / 6 / 55	0.999 0.991	0.0932 0.0827			Stojakovic et al., 2011
Zn	Na-ζεόλιθος	300 / 6 / 25 300 / 6 / 55	0.957 0.999	0.107 0.0745			Stojakovic et al., 2011
Zn	Na-ζεόλιθος	400 / 6 / 25 400 / 6 / 55	0.986 0.984	0.116 0.0961			Stojakovic et al., 2011
Zn	Ζεόλιθος	50 / 5 - 7 / 25 100 / 5 - 7 / 25 150 / 5 - 7 / 25			$0.57 \times 10^{-12} / 3.33 \times 10^{-12}$ $0.35 \times 10^{-12} / 2.40 \times 10^{-12}$ $0.25 \times 10^{-12} / 2.25 \times 10^{-12}$	Vermeulen / Παραβολική διάχυση	Taparcevska et al., 2010

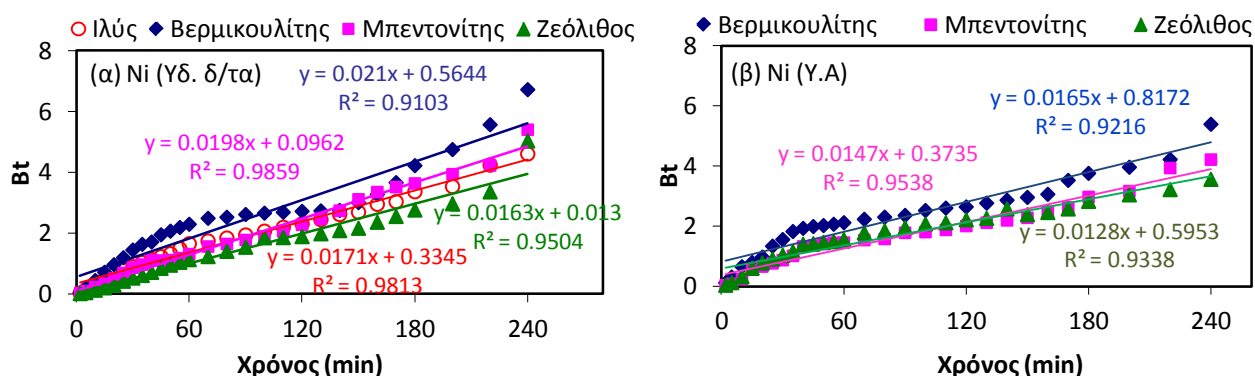
		250 / 5 - 7 / 25			$0.13 \times 10^{-12} / 0.63 \times 10^{-12}$		
Pb	Ζεόλιθος	50 / 5 - 7 / 25 100 / 5 - 7 / 25 150 / 5 - 7 / 25 250 / 5 - 7 / 25			$32.7 \times 10^{-12} / 156.4 \times 10^{-12}$ $18.9 \times 10^{-12} / 85.2 \times 10^{-12}$ $12.7 \times 10^{-12} / 64.1 \times 10^{-12}$ $12.8 \times 10^{-12} / 87.5 \times 10^{-12}$	Vermeulen / Παραβολική διάχυση	Taparcevska et al., 2010
Pb Cu Cr ³⁺	Ζεόλιθος	1036 / 4 / 27 318 / 4 / 27 173 / 3 / 27			6.4×10^{-14} 10.8×10^{-14} 3.2×10^{-14}	Paterson	Inglezakis et al., 2004
Zn	Μπεντονίτης	30 / 6.76 / 30 40 / 6.76 / 30 50 / 6.76 / 30			7.33×10^{-13} 1.10×10^{-13} 1.41×10^{-12}	Εξίσωση επιφανειακής διάχυσης ^β	Sen & Gomez, 2011
Cu	Ενεργοποιημένος μπεντονίτης	100 / 5.7 / 20 150 / 5.7 / 20 200 / 5.7 / 20	0.906 0.834 0.927	0.449 0.427 0.240			Erdem et al., 2009
Cu Cr	Βερμικουλίτης	100 / 4.5 / 25 100 / 4.5 / 25	0.993 0.995	4.250 8.901			Badawy et al., 2010

^αPore diffusion equation

^βFilm diffusion equation

Χρησιμοποιώντας την εξίσωση (4.32) υπολογίζεται ο συντελεστής διάχυσης Crank των ιόντων στο στερεό (D_{eff}). Το D_{eff} υπολογίζεται βάσει του συντελεστή ενδοσωματιδιακής διάχυσης (k_{id2}) που προκύπτει από το δεύτερο στάδιο του γραφήματος του q_t με το $t^{1/2}$ και δίνεται στους Πίνακες 6.22-6.25 για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα προσρόφησης.

Επιπλέον, εφαρμόζεται η εξίσωση Reichenberg (4.41, 4.42) προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι ο ρυθμός προσρόφησης επηρεάζεται τόσο από τη διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα, όσο και στο στερεό. Συγκεκριμένα, το τεστ γραμμικότητας του Bt συναρτήσεως του χρόνου t επιτρέπει την εξαγωγή συμπερασμάτων για το κατά πόσο η προσρόφηση πραγματοποιείται μόνο μέσω ενδοσωματιδιακής διάχυσης ή εάν εμπλέκεται σε αυτή και η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα. Εάν η καμπύλη του Bt με το χρόνο t είναι γραμμική και περνάει από την αρχή των αξόνων, τότε η ενδοσωματιδιακή διάχυση είναι το ελέγχον στάδιο και ο βασικός μηχανισμός της διεργασίας. Στην περίπτωση που μία από τις παραπάνω δύο προϋποθέσεις δεν ισχύει, τότε και η διάχυση στην επιφάνεια του προσροφητή θεωρείται ότι κατέχει σημαντικό ρόλο στη διεργασία (Chen & Wang, 2009; Mittal et al. 2008; Mohan et al., 2001). Για όλες τις περιπτώσεις που εξετάζονται υπάρχει απόκλιση της καμπύλης Bt με το χρόνο t από τη γραμμικότητα και ταυτόχρονα η καμπύλη δεν περνάει από την αρχή των αξόνων, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι η επιφανειακή διάχυση εμπλέκεται στη διεργασία της προσρόφησης τουλάχιστον σε κάποιο βαθμό. Για παράδειγμα στο Σχήμα 6.24 φαίνεται ότι η ευθεία Bt με t εμφανίζει χαμηλότερο R^2 και αποκλίνει περισσότερο από την αρχή των αξόνων για την προσρόφηση του Ni στο βερμικουλίτη από ότι το μπεντονίτη και στην ιλύ. Αυτό αποτελεί ένδειξη ότι η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα είναι σημαντικότερη για την πρώτη περίπτωση. Η ίδια τάση παρατηρείται για την παρουσία των ορυκτών σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων με μεγαλύτερη ωστόσο απόκλιση από τη γραμμικότητα. Απόκλιση από τη γραμμικότητα του Bt με το t διαπιστώνουν και οι Chen & Wang (2009) υποδηλώνοντας τη συμμετοχή της διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή στο συνολικό μηχανισμό της προσρόφησης του Cu σε ατταπουλιγίτη.



Σχήμα 6.24: Διάγραμμα του Bt συναρτήσεως του χρόνου t (εξίσωση Reichenberg) για την προσρόφηση του Ni (α) σε ενεργό ιλύ και στα ορυκτά σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα, (β) στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων

Ο συντελεστής διάχυσης (D_{eff}) υπολογίζεται βάσει του σχετικού ρυθμού επίτευξης ισορροπίας F και όχι βάσει του απόλυτου ρυθμού εναλλαγής (αριθμός ιόντων που εναλλάσσονται στη μονάδα του χρόνου). Επομένως, το D_{eff} εκφράζει την ευκολία διάχυσης των ιόντων στο προσροφητικό μέσο και αναμένεται να είναι ανάλογο με τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης. Όταν οι ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι εύκολα προσβάσιμες τότε αναμένεται το D_{eff} να είναι υψηλό. Αντίθετα, όταν η προσβασιμότητα των μεταλλικών ιόντων στις ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι δύσκολη αναμένεται χαμηλό D_{eff} .

Ο προσδιορισμός των συντελεστών διάχυσης (D_{eff}) των μετάλλων στα ορυκτά που βρίσκονται σε διαφορετικό είδος υγρής φάσης και στην ενεργό ιλύ πραγματοποιείται με την εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις Reichenberg (4.41, 4.42), Vermeulen (4.40) και ομοιογενούς διάχυσης για μεγάλους χρόνος προσρόφησης και πηγάζει από το νόμο του Fick (4.38). Τα D_{eff} και τα R^2 που προκύπτουν από την εφαρμογή των εξισώσεων αυτών δίνονται στους Πίνακες 6.22-6.25.

Το D_{eff} του Zn στα τρία ορυκτά μειώνεται κατά τη σειρά $D_{\text{eff}} \text{ μπεντονίτη} > D_{\text{eff}} \text{ βερμικουλίτη} > D_{\text{eff}} \text{ ζεόλιθου}$ που είναι ίδια με τη σειρά που ακολουθεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα των ορυκτών στην ισορροπία. Επιπλέον, το D_{eff} που προβλέπεται για τη διάχυση του ψευδαργύρου στην ενεργό ιλύ είναι μεγαλύτερο σε σύγκριση με αυτό που προσδιορίζεται για τα τρία ορυκτά.

Ο συντελεστής διάχυσης του Ni στην ενεργό ιλύ (Πίνακας 6.23) είναι σημαντικά μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο που προσδιορίζεται για τα ορυκτά, αναδεικνύοντας την ευκολία διάχυσης των μεταλλικών ιόντων στο συγκεκριμένο προσροφητικό υλικό (Πίνακες 6.22, 6.24, 6.25). Το D_{eff} που υπολογίζεται για τα ορυκτά σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υγρών αποβλήτων είναι υψηλότερο από το αντίστοιχο στα υδατικά διαλύματα, παρότι η απόδοση των ορυκτών για την προσρόφηση του Ni μειώνεται λόγω της παρουσίας της ιλύος και ανταγωνιστικών ουσιών των υγρών αποβλήτων. Αυτή η αντιφατική συμπεριφορά πιθανά οφείλεται στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση ιόντων Ni στην ενεργό ιλύ που καθιστά πιο εύκολη τη διάχυσή τους στα ορυκτά. Επιπλέον, πρέπει να σημειωθεί ότι τα ορυκτά υφίστανται μικρότερη παρεμπόδιση για τη δέσμευση του Ni από ότι για τα υπόλοιπα μέταλλα στην ενεργό ιλύ και τα υγρά απόβλητα. Σε όλα τα είδη υγρής φάσης ο συντελεστής διάχυσης του Ni στα ορυκτά μειώνεται κατά τη σειρά $D_{\text{eff}} \text{ βερμικουλίτη} > D_{\text{eff}} \text{ μπεντονίτη} > D_{\text{eff}} \text{ ζεόλιθου}$ και συμπίπτει με τη σειρά μείωσης του q_m των ορυκτών.

Ο συντελεστής διάχυσης του Cr στα διαφορετικά προσροφητικά μέσα μειώνεται κατά τη σειρά: $D_{\text{eff}} \text{ ιλύος} > D_{\text{eff}} \text{ μπεντονίτη} > D_{\text{eff}} \text{ βερμικουλίτη} > D_{\text{eff}} \text{ ζεόλιθου}$. Η σειρά των D_{eff} παραμένει ίδια για τη διάχυση του Cr στα ορυκτά που περιέχονται στο ανάμικτο υγρό. Οι τιμές του D_{eff} είναι μεγαλύτερες όταν τα ορυκτά βρίσκονται παρουσία ενεργού ιλύος από ότι σε υδατικά διαλύματα. Η μειωμένη διαθεσιμότητα ιόντων Cr στην πρώτη περίπτωση πιθανά διευκολύνει τη διάχυσή τους. Ο συντελεστής διάχυσης του Cu στα προσροφητικά μέσα ακολουθεί τη σειρά $D_{\text{eff}} \text{ ιλύος} \geq D_{\text{eff}} \text{ μπεντονίτη} > D_{\text{eff}} \text{ ζεόλιθου} > D_{\text{eff}} \text{ βερμικουλίτη}$, για υδατικά διαλύματα η οποία συμφωνεί με την απομάκρυνση Cu που επιτυγχάνεται στην ισορροπία (pH 5.5, 6). Όταν τα ορυκτά βρίσκονται σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υγρών αποβλήτων η σειρά των D_{eff} γίνεται $D_{\text{eff}} \text{ μπεντονίτη} > D_{\text{eff}} \text{ βερμικουλίτη} > D_{\text{eff}} \text{ ζεόλιθου}$. Επίσης, το D_{eff} για την προσρόφηση του Cu στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης ακολουθεί τη σειρά υδατικά διαλύματα > ενεργός ιλύς ≈ υγρά απόβλητα. Τα D_{eff} που προσδιορίζονται για την προσρόφηση του Cu στην ιλύ και τα ορυκτά σε pH 6 είναι μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα που προκύπτουν σε pH 5.5. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Cu για προσρόφηση σε pH 6 που ταυτόχρονα διευκολύνει τη διάχυση του μετάλλου. Το D_{eff} του Pb μειώνεται κατά την ακόλουθη σειρά $D_{\text{eff}} \text{ ιλύος} > D_{\text{eff}} \text{ μπεντονίτη} > D_{\text{eff}} \text{ ζεόλιθου} > D_{\text{eff}} \text{ βερμικουλίτη}$, η οποία συμπίπτει με τη σειρά των q_m . Στις περισσότερες περιπτώσεις το D_{eff} είναι μεγαλύτερο όταν τα ορυκτά βρίσκονται σε υγρά απόβλητα από ότι σε υδατικά διαλύματα, λόγω της μικρότερης διαθεσιμότητας Pb και επομένως της ευκολότερης πρόσβασης σε ενεργές θέσεις προσρόφησης.

Συμπερασματικά, ο συντελεστής διάχυσης φαίνεται ότι επηρεάζεται από το περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιείται η προσρόφηση, χωρίς ωστόσο να υπάρχει μια σαφής τάση μεταξύ της μεταβολής D_{eff} και του είδους της υγρής φάσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις μεγαλύτερες τιμές του D_{eff} παρατηρούνται σε υδατικά διαλύματα. Συγκεκριμένα, για ορισμένα μέταλλα το D_{eff} είναι υψηλότερο στα υδατικά διαλύματα, λόγω της υψηλής παρεμπόδισης που υφίστανται τα ορυκτά για τη δέσμευση των συγκεκριμένων μετάλλων σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υγρών αποβλήτων. Αυτό συμβαίνει διότι στα υδατικά διαλύματα είναι πιο εύκολη η πρόσβαση των ιόντων στις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Αντίθετα, σε περιβάλλον ενεργού ιλύος η προσβασιμότητα των μετάλλων στις ενεργές θέσεις προσρόφησης μειώνεται για τους ακόλουθους λόγους: (α) δημιουργία συσσωματωμάτων μεταξύ της ενεργού ιλύος και των ορυκτών που πιθανά μειώνουν την προσβασιμότητα σε διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης, (β) φράξιμο των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης από ανταγωνιστικά ιόντα και άλλες ουσίες που μειώνουν τόσο την διαθεσιμότητα όσο και την προσβασιμότητα. Στην περίπτωση των υγρών αποβλήτων η δυσκολία κίνησης των ιόντων στα ορυκτά οφείλεται τόσο σε ανταγωνιστικά ιόντα όσο και σε οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες. Η δημιουργία ή δέσμευση των συμπλόκων των μετάλλων με υποκαταστάτες στην επιφάνεια των ορυκτών επιταχύνει τον κορεσμό της επιφάνειάς τους, ενώ ταυτόχρονα φράσσουν κάποιες θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διάχυση των ιόντων του μετάλλου στο εσωτερικό των ορυκτών και να μειώνεται η προσβασιμότητα.

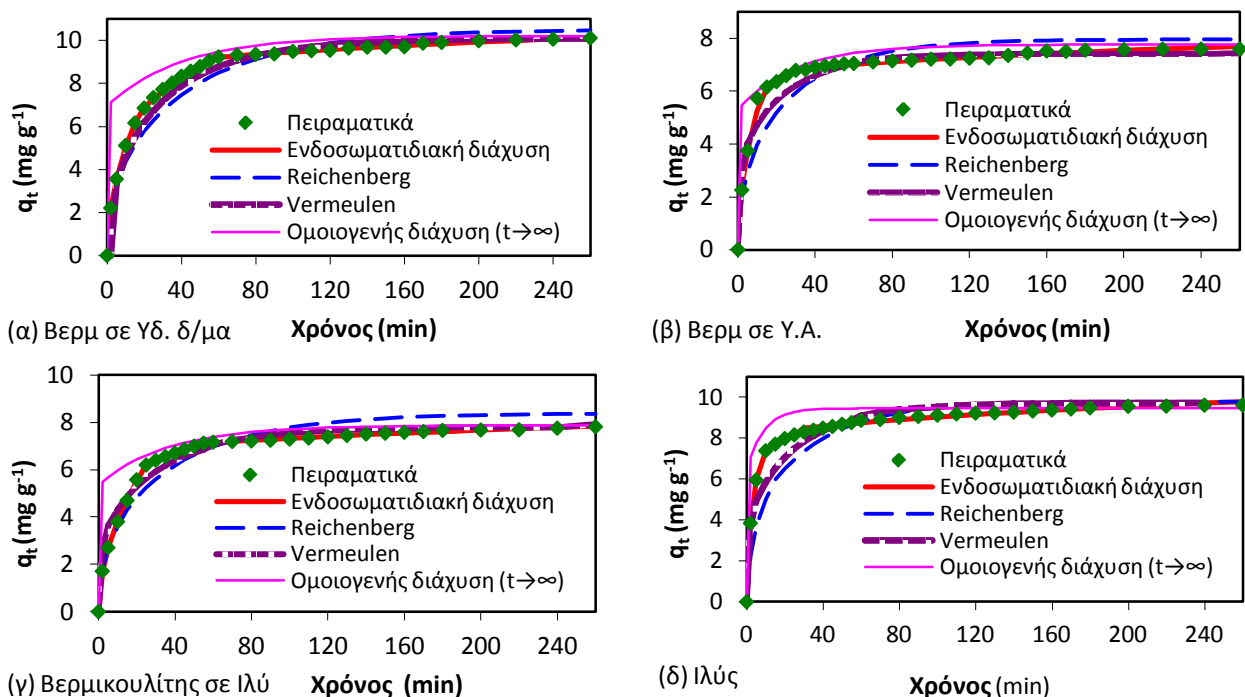
Σε άλλες περιπτώσεις παρατηρείται αντίθετη συμπεριφορά, με το D_{eff} να είναι μικρότερο στα υδατικά διαλύματα από ότι στα υγρά απόβλητα ή στο ανάμικτο υγρό. Αυτό λογικά οφείλεται στη μικρή διαθεσιμότητα μεταλλικών ιόντων (περίπτωση Pb) και στην περιορισμένη παρεμπόδιση της δράσης του ορυκτού που παρατηρείται σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υγρών αποβλήτων. Επιπλέον, το D_{eff} που προσδιορίζεται για τη διάχυση των μετάλλων στην ιλύ είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο που προκύπτει για τη διάχυση των κατιόντων στα ορυκτά, γεγονός που υποδηλώνει τη μεγαλύτερη προσβασιμότητα και ευκολία διάχυσης των μετάλλων στις κροκίδες της ιλύος. Συνεπώς, η ευκολία διάχυσης των ιόντων στον προσροφητή εξαρτάται από το είδος του μετάλλου και του προσροφητή, τα χαρακτηριστικά της υγρής φάσης και το βαθμό παρεμπόδισης που πιθανά υφίσταται το στερεό για τη δέσμευση του μετάλλου σε αυτή καθώς και τη διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων για προσρόφηση.

Η σειρά που ακολουθούν τα D_{eff} για την προσρόφηση των διαφορετικών μετάλλων στα ορυκτά και την ενεργό ιλύ δεν συμπίπτει πάντοτε απόλυτα με τη σειρά του q_m . Η σειρά αυτή είναι $Pb > Cu > Zn > Cr > Ni$ για την ιλύ, $Pb > Cu > Cr > Zn > Ni$ για το μπεντονίτη, $Cu > Pb > Cr > Ni > Zn$ για το βερμικουλίτη και το ζεόλιθο σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα. Όταν τα ορυκτά βρίσκονται σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υγρών αποβλήτων παρατηρείται μικρή διαφοροποίηση στη σειρά των D_{eff} , λόγω της διαφορετικής διαθέσιμης συγκέντρωσης και της διαφορετικής συμπεριφοράς των ορυκτών στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ισορροπία σε ένα σύστημα προσρόφησης, η οποία εκφράζεται από το q_m , δεν βρίσκεται πάντα σε αναλογία με τη σχετική ευκολία κίνησης των κατιόντων μέσα στον προσροφητή, η οποία εκφράζεται από το συντελεστή διάχυσης (Inglezakis, 2005). Έτσι, η κάθε ενεργή θέσης προσρόφησης χαρακτηρίζεται από τη διαθεσιμότητά της (availability) που συνδέεται με την ισορροπία και τον βαθμό δυσκολίας προσέγγισής της (προσβασιμότητα/accessibility) που συνδέεται με τη κινητική. Τα πιο πάνω ισχύουν τόσο κατά τη σύγκριση διαφορετικών υλικών με το ίδιο μέταλλο, όσο και για τη σύγκριση διαφόρων μετάλλων για το ίδιο υλικό.

Οι συντελεστές διάχυσης που υπολογίζονται για την προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ και στα ορυκτά σε πολυσυστατικά διαλύματα ακολουθούν την ίδια σειρά με αυτή της εκλεκτικότητας των προσροφητών, όπως προσδιορίζεται βάσει των q_m . Η διενέργεια της προσρόφησης των μετάλλων σε ανταγωνιστικό πολυστοιχειακό περιβάλλον συμβάλλει συνήθως σε μείωση του D_{eff} σε σχέση με αυτό που προκύπτει σε μονοσυστατικό διάλυμα. Τα D_{eff} που προσδιορίζονται για την προσρόφηση του Cu και του Pb στα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα είναι υψηλότερα στα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά διαλύματα, ενώ είναι συγκρίσιμα (μικρές διαφορές) για το Ni και τον Zn. Η παρουσία ανταγωνιστικών μετάλλων στο διάλυμα πιθανά οδηγεί σε ταχύτερο κορεσμό των θέσεων προσρόφησης, δυσχεραίνοντας ταυτόχρονα τη διάχυση συγκεκριμένου μετάλλου στο στερεό. Επιπλέον, τα μεγαλύτερα D_{eff} του Cu και του Pb στα μονοσυστατικά διαλύματα πιθανά οφείλονται στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων που ευνοεί την προσρόφηση τους. Αντίθετα, η διαθέσιμη συγκέντρωση του Zn και του Ni σε pH 6 είναι υψηλή και συγκρίσιμη στα μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα με αποτέλεσμα να μην αποτελεί κρίσιμο παράγοντα. Τα D_{eff} που προσδιορίζονται για την προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ είναι μεγαλύτερα στα μονοσυστατικά σε σχέση με τα πολυσυστατικά διαλύματα. Επιπλέον, σε κάθε περίπτωση παρατηρείται ότι οι συντελεστές διάχυσης των μετάλλων στα ορυκτά σε πολυσυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων και ενεργού ιλύος είναι μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους στα πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και τα υγρών αποβλήτων. Τα D_{eff} που προσδιορίζονται για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικό διάλυμα υγρών αποβλήτων και ενεργού ιλύος είναι συνήθως μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα που προκύπτουν για τα αντίστοιχα πολυσυστατικά διαλύματα. Αυτό οφείλεται στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση σε συνδυασμό με την απουσία ανταγωνιστικών ιόντων στα μονοσυστατικά διαλύματα.

Οι συντελεστές διάχυσης που προσδιορίζονται από τα τρία μοντέλα (Reichenberg, Vermeulen και ομοιογενούς διάχυσης για μεγάλους χρόνους προσρόφησης) για την προσρόφηση των μετάλλων στο ίδιο ορυκτό και το ίδιο είδος υγρής φάσης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Οι διαφορές τους πιθανότατα οφείλονται στις υποθέσεις στις οποίες βασίζεται η κάθε εξίσωση διάχυσης. Αντίθετα, ο συντελεστής διάχυσης που προσδιορίζεται από την εξίσωση του Crank είναι σημαντικά μικρότερος από τους

αντίστοιχους που υπολογίζονται από τις εξισώσεις του Reichenberg, του Vermeulen και της ομοιογενούς διάχυσης. Η διαφορά αυτή λογικά οφείλεται στο διαφορετικό τρόπο υπολογισμού του D_{eff} . Συγκεκριμένα, στις τρεις εξισώσεις που βασίζονται στην εξίσωση των Boyd et al. (1947), το D_{eff} υπολογίζεται για όλο το εύρος του F ($0 < F < 1$), ενώ ο συντελεστής διάχυσης του Crank προκύπτει λαμβάνοντας υπόψη μόνο το δεύτερο στάδιο διάχυσης, όπως αυτό προσδιορίζεται από την εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης των Weber and Morris (Apiratikul & Pavasant, 2008). Ωστόσο, ο υπολογισμός αυτός μπορεί να εισάγει στατιστικό σφάλμα, διότι βασίζεται στην υποκειμενική επιλογή ενός συγκεκριμένου διαστήματος κατά το οποίο λαμβάνει χώρα η ενδοσωματιδιακή διάχυση. Για το λόγο αυτό ο προσδιορισμός των συντελεστών διάχυσης από τα μοντέλα Reichenberg, Vermeulen και ομοιογενούς θεωρείται πιο αξιόπιστος. Στο Σχήμα 6.25 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι καμπύλες που προβλέπονται από τις εξισώσεις διάχυσης και η απόκλιση αυτών από τα πειραματικά δεδομένα για την προσρόφηση του Ni στην ιλύ και στα ορυκτά σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων, υγρών αποβλήτων και ιλύος. Η εξίσωση της ενδοσωματιδιακής διάχυσης περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον, φαίνεται ότι η προσαρμογή της εξίσωσης Vermeulen στα πειραματικά δεδομένα είναι καλύτερη σε σύγκριση με αυτή του Reichenberg και της ομοιογενούς διάχυσης για μεγάλους χρόνους, δεδομένου ότι η μέγιστη απόκλιση των πειραματικών τιμών από αυτές του μοντέλου ανέρχεται στο 19% με μέση απόκλιση μικρότερη του 10% για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα. Ωστόσο, και τα άλλα δύο μοντέλα παρουσιάζουν ικανοποιητική προσαρμογή στα πειραματικά δεδομένα με μέσο σφάλμα μικρότερο του 22%. Σε κάθε περίπτωση μεγαλύτερη απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα εμφανίζει η εξίσωση ομοιογενούς διάχυσης για μεγάλους χρόνους προσρόφησης ($t \rightarrow \infty$).



Σχήμα 6.25: Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων με τις εξισώσεις διάχυσης για την προσρόφηση του Ni (α) στα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα, (β) στα ορυκτά σε υγρά απόβλητα (Υ.Α.), (γ) στα ορυκτά σε ιλύ και (δ) στην ιλύ απουσία ορυκτών σε πολυσυστατικά διαλύματα (Ni, Zn, Cu, Pb)

Συμπερασματικά, το D_{eff} εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, όπως είναι: το είδος του μετάλλου και η διαθέσιμη συγκέντρωση αυτού στην υγρή φάση, η παρουσία του μετάλλου σε πολυσυστατικό ή μονοσυστατικό διάλυμα, η εκλεκτικότητα του προσροφητή για το μέταλλο και η παρεμπόδιση της δράσης του για τη δέσμευση αυτού σε ανταγωνιστικό περιβάλλον (ενεργού ιλύος ή υγρών αποβλήτων), η σύσταση της υγρής φάσης και ιδιαίτερα η παρουσία σε αυτή ουσιών που μπορεί να παρεμποδίσουν τη διάχυση των προς απομάκρυνση μετάλλων. Το τελευταίο συνδέεται με το βαθμό παρεμπόδισης της δράσης των ορυκτών για τη δέσμευση κάθε μετάλλου που φαίνεται να επηρεάζει το D_{eff} . Συνήθως, η μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση συνοδεύεται από μεγαλύτερο D_{eff} , ενώ η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και άλλων ουσιών που δυσχεραίνουν τη διάχυση οδηγεί σε μείωση του D_{eff} . Σε αρκετές περιπτώσεις η σειρά

των συντελεστών διάχυσης των μετάλλων στα ορυκτά δεν συμβαδίζει με αυτή που ακολουθεί η εκλεκτικότητα των ορυκτών βάσει του q_m , καθώς το D_{eff} συνδέεται με τη προσβασιμότητα των ιόντων στις θέσεις προσρόφησης και την κινητική του συστήματος, ενώ το q_m με την εκλεκτικότητα (διαθεσιμότητα) και την ισορροπία του συστήματος.

Οι τιμές του D_{eff} που αναφέρονται στη βιβλιογραφία για τη διάχυση μεταλλικών ιόντων σε διάφορα μέσα προσρόφησης κυμαίνονται από 10^{-9} - 10^{-17} $m^2 s^{-1}$ (Srivastava et al., 2006). Οι Naiya et al. (2009) βρήκαν ότι το D_{eff} της προσρόφησης του Pb σε ιλύ ανέρχεται στα 10^{-10} $m^2 s^{-1}$, που είναι τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερο από το D_{eff} που προσδιορίζεται στην παρούσα μελέτη. Οι Apiratikul & Pavaasant (2008), καταλήγουν σε συντελεστές διάχυσης Pb και Cu σε ζεόλιθο, ίδιας τάξης μεγέθους (10^{-12} - 10^{-13} $m^2 s^{-1}$) με αυτούς που προκύπτουν στην παρούσα έρευνα. Σε παρόμοια αποτελέσματα καταλήγουν και ο Argun (2008) για την προσρόφηση Ni σε ζεόλιθο. Οι Trgo et al. (2006) αναφέρουν ότι το D_{eff} του Pb και του Zn σε ενεργοποιημένο ζεόλιθο είναι 10^{-11} - 10^{-12} $m^2 s^{-1}$ και 10^{-14} $m^2 s^{-1}$, αντίστοιχα. Οι συντελεστές διάχυσης που προσδιορίζονται από τους Inglezakis et al. (2004) για την προσρόφηση Pb και του Cu σε ζεόλιθο λαμβάνουν τις τιμές 6.4×10^{-14} $m^2 s^{-1}$ και 10.8×10^{-14} $m^2 s^{-1}$ αντίστοιχα, ενώ οι El-Kamash et al. (2005) βρήκαν ότι το D_{eff} του Zn σε συνθετικό ζεόλιθο είναι της τάξης του 10^{-12} $m^2 s^{-1}$. Ωστόσο, η εξάρτηση των D_{eff} από τα χαρακτηριστικά των συστημάτων προσρόφησης και τις συνθήκες που εφαρμόζονται σε αυτά δεν καθιστούν εύκολη τη μεταξύ τους σύγκριση. Επιπλέον, σε καμία ερευνητική εργασία δεν έχει πραγματοποιηθεί μελέτη για το πώς διαμορφώνονται οι τιμές των D_{eff} κατά την προσρόφηση των μετάλλων παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων καθώς και σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα ορισμένων ερευνητικών εργασιών η αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων έως ένα σημείο φαίνεται να συνοδεύεται από μείωση του D_{eff} (Taraevska et al., 2010; Apiratikul & Pavaasant, 2008), ενώ σε άλλες περιπτώσεις δεν μπορεί να προκύψει σαφής τάση για την εξάρτηση του D_{eff} από τη συγκέντρωση του μετάλλου (Sen & Gomez, 2011; Trgo et al., 2006). Η σημαντική επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο D_{eff} διαπιστώνεται και από τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας καθώς στις περισσότερες περιπτώσεις η μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στην υγρή φάση διευκολύνει τη διάχυση συμβάλλοντας σε αύξηση του D_{eff} . Επιπλέον, παρατηρείται απόκλιση στα D_{eff} που προσδιορίζονται από διαφορετικές εξισώσεις, η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική μεταξύ των τιμών που προβλέπονται από τις εξισώσεις Vermeulen και Crank.

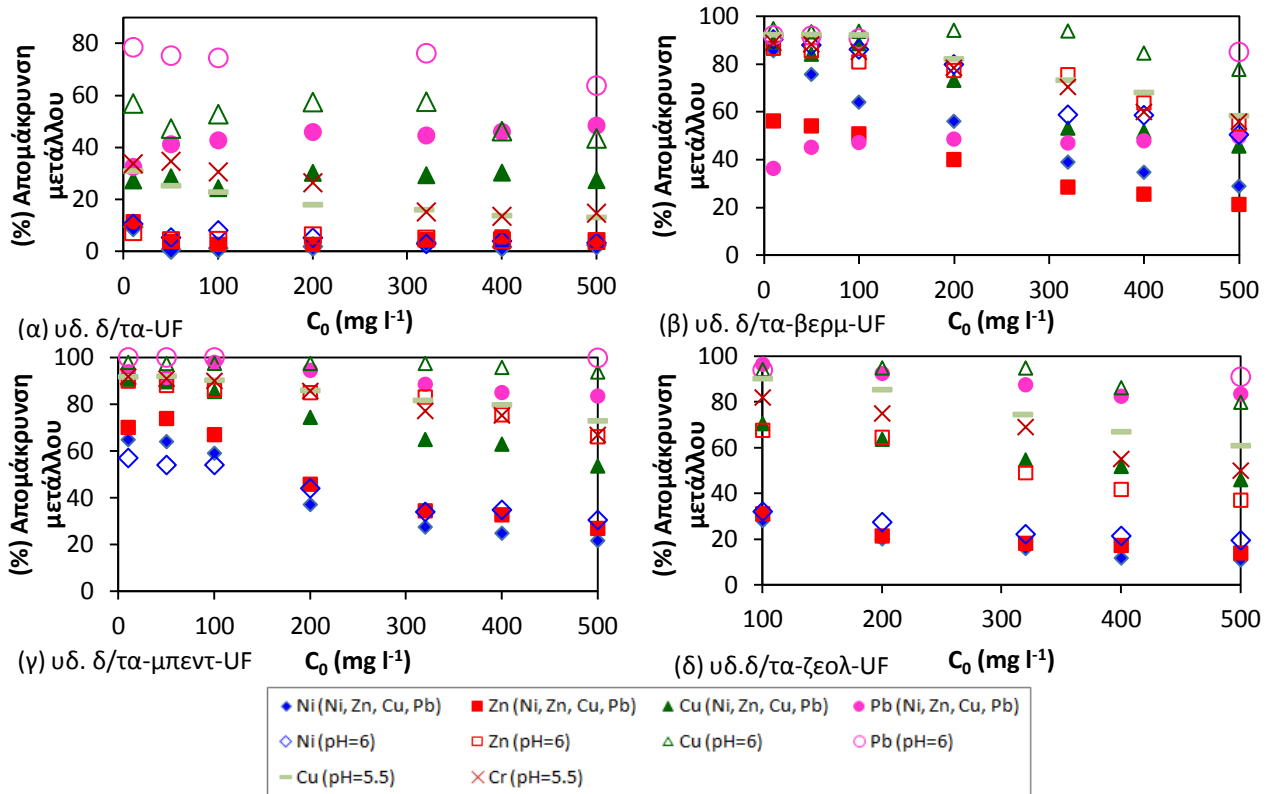
6.7 Αρχική συγκέντρωση μετάλλου

Η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου αποτελεί σημαντική παράμετρο που επηρεάζει τόσο τη συνολική απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του μετάλλου, όσο και την απόδοση της προσρόφησης. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στη συνολική απόδοση του συστήματος διερευνάται με τον προσδιορισμό της συνολικής απομάκρυνσης (Σχέση 3.5) αυτών λαμβάνοντας υπόψη τη συνολική συγκέντρωση των μετάλλων που αρχικά προστίθενται στο σύστημα (C_0). Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στην απόδοση της προσρόφησης αποτυπώνεται μέσω του προσδιορισμού της συγκέντρωσης των μετάλλων που απομακρύνονται αποκλειστικά λόγω προσρόφησης στο ορυκτό (q_i , Σχέση 3.6) λαμβάνοντας υπόψη την αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων (C_{s0}) στην υγρή φάση στη δεδομένη τιμή pH.

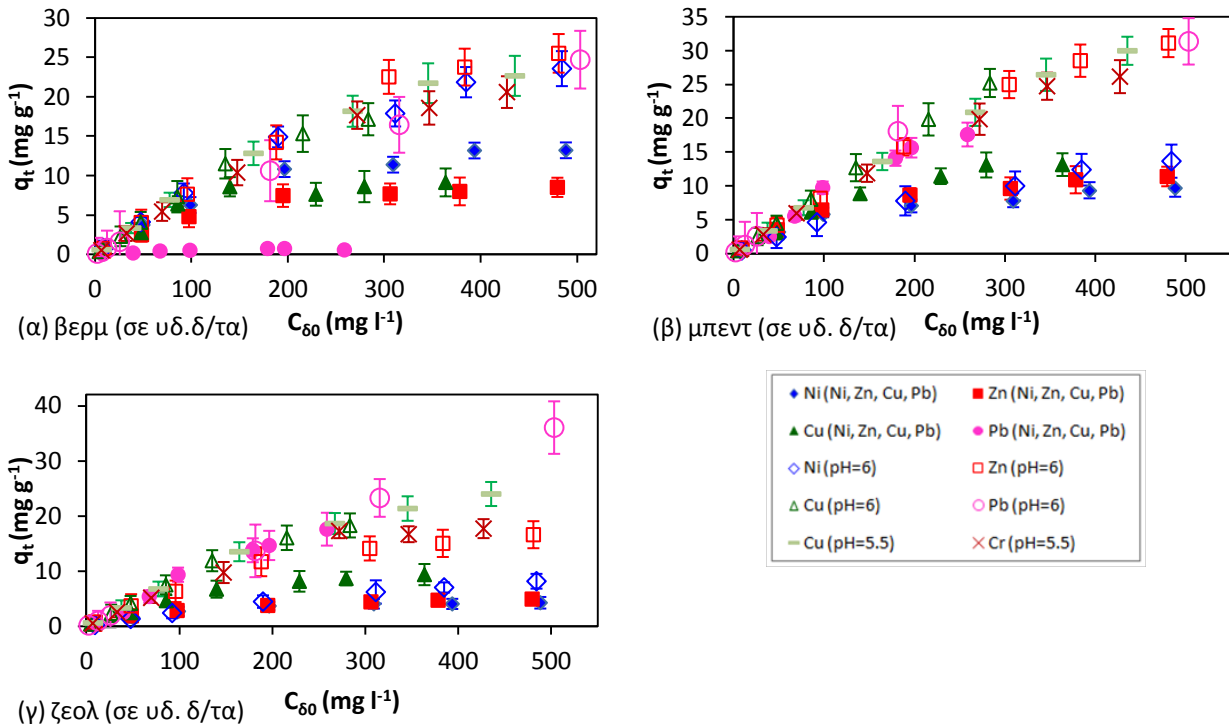
Στην παρούσα ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στη συνολική απόδοση των συστημάτων που εφαρμόζουν σταθερή συγκέντρωση ορυκτού σε υδατικά διαλύματα, σε ενεργό ιλύ και σε υγρά απόβλητα αλλά και σε ιλύ απουσία ορυκτού σε συνδυασμό με μεμβράνες UF. Επιπλέον, εξετάζεται η απόδοση του συστήματος UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα χωρίς την προσθήκη κάποιου προσροφητή. Για την εύρεση της συνολικής απόδοσης των συστημάτων λαμβάνεται υπόψη η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω καταβύθισης στο δεδομένο pH, η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω προσρόφησης στο ορυκτό ή/και στην ιλύ, αλλά και η συγκέντρωση αυτού που απομακρύνεται λόγω του σχηματισμού ιζημάτων/συμπλόκων με ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα. Η μεμβράνη UF αποτελεί «το φράγμα» που κατακρατά το μέταλλο που βρίσκεται σε μη διαλυτή μορφή.

6.7.1 Απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα

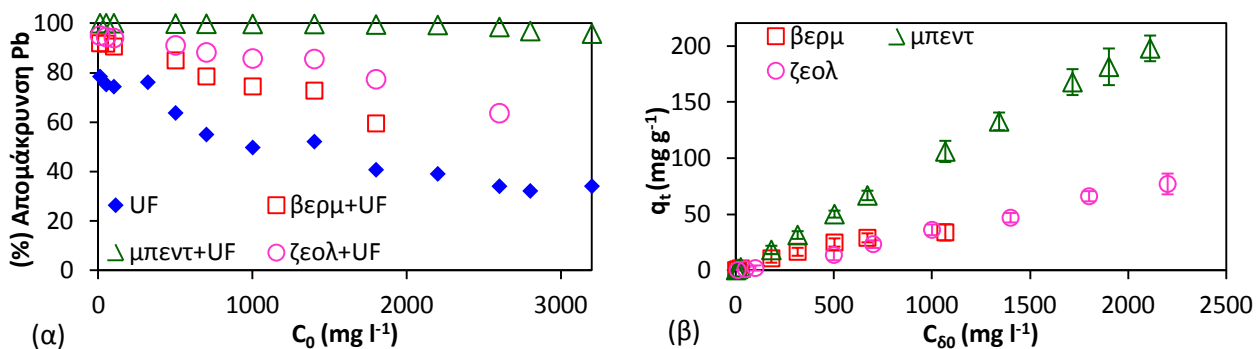
Η συνολική απόδοση των συστημάτων UF και ορυκτών-UF συναρτήσει της αρχικά προστιθέμενης συγκέντρωσης του μετάλλου στο σύστημα (C_0) φαίνεται στο Σχήμα 6.26. Στο Σχήμα 6.27 δίνεται η προσροφούμενη συγκέντρωση των μετάλλων στα τρία ορυκτά συναρτήσει της διαθέσιμης αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στην υγρή φάση ($C_{δ0}$).



Σχήμα 6.26: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 των μετάλλων στην απόδοση (%) των συστημάτων (α) UF, (β) βερμικουλίτη-UF, (γ) μπεντονίτη-UF, (δ) ζεόλιθου-UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) υδατικά διαλύματα



Σχήμα 6.27: Επίδραση της διαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων στην q_t των μετάλλων σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη (γ) ζεόλιθο σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) υδατικά διαλύματα



Σχήμα 6.28: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Pb στην (α) συνολική απόδοση (%) του συστήματος και (β) προσρόφηση του μετάλλου q_t στα ορυκτά σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα (pH=6).

Η απομάκρυνση του Zn από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή UF είναι αμελητέα (<8%) σε pH 6 για όλες τις συγκεντρώσεις του μετάλλου που εξετάζονται. Επομένως, ο Zn βρίσκεται σε διαλυτή μορφή σε pH 6 (Σχήμα 6.26 α). Αντίστοιχα, η διήθηση υδατικών διαλυμάτων εμπλουτισμένων με διαφορετικές συγκεντρώσεις Ni διαμέσου των UF μεμβρανών απουσία ορυκτών επιτυγχάνει πολύ χαμηλές απομακρύνσεις μετάλλου ($\leq 10\%$) για όλο το εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων. Τα ιόντα Ni βρίσκονται σε διαλυτή μορφή στο pH 6 με αποτέλεσμα να διαπερνούν τις μεμβράνες του συστήματος. Η απομάκρυνση του Cu από υδατικά διαλύματα σε pH 5.5 από το σύστημα UF κυμαίνεται από 23–31% για συγκεντρώσεις μετάλλου από 10–100 mg l^{-1} , ενώ οι αντίστοιχες που επιτυγχάνονται για το μεγαλύτερο εύρος των συγκεντρώσεων που κυμαίνεται από 200–500 mg l^{-1} είναι μικρότερες του 18%. Οι αντίστοιχες απομακρύνσεις του Cu αυξάνονται κατά 22–42 π.μ. όταν η διήθηση γίνεται σε pH 6, ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου. Η απόδοση του συστήματος UF για την απομάκρυνση του Cr^{3+} από υδατικά διαλύματα σε pH 5.5 κυμαίνεται σε συγκρίσιμα επίπεδα (15–35%) με αυτά του Cu στο ίδιο pH. Οι απομακρύνσεις του Pb λόγω της διήθησης υδατικών διαλυμάτων σε pH 6 είναι σημαντικά υψηλότερες από αυτές των υπολοίπων μετάλλων και κυμαίνονται από 74–78% για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου μεταξύ 10 και 320 mg l^{-1} . Περαιτέρω αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Pb έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση της συνολικής απομάκρυνσης του μετάλλου. Συγκεκριμένα, αύξηση της συγκέντρωσης από τα 500 στα 3200 mg l^{-1} οδηγεί σε μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης από 64 σε 34%. Ωστόσο, ακόμα και σε ιδιαίτερα υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου (2200–3200 mg l^{-1}) η απόδοση του συστήματος είναι μεγαλύτερη του 30%. Σημαντικό μέρος του Pb καταβυθίζεται με τη μορφή υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων. Λόγω της σημαντικής απομάκρυνσης του Pb που παρατηρείται από την απλή διήθηση υδατικών διαλυμάτων μετάλλου, εξετάζεται μεγαλύτερο εύρος αρχικών συγκεντρώσεων ώστε να καταστεί δυνατή στη συνέχεια η αξιολόγηση της επίδρασης των προσροφητικών υλικών στη δέσμευση του μετάλλου (δίνεται ξεχωριστό Σχήμα 6.28). Έτσι, οι απομακρύνσεις του Pb οφείλονται τόσο στην κατακράτηση των ιζημάτων του μετάλλου από τις UF μεμβράνες, όσο και στην κατάσταση των μεμβρανών. Ένα μέρος των πόρων των UF μεμβρανών είναι πιθανό να έχει υποστεί στένωση ή απόφραξη λόγω της μη αντιστρεπτής έμφραξης που προκαλείται από τη συνεχή χρήση. Το γεγονός αυτό τις καθιστά πιο επιλεκτικές και επομένως πιο αποτελεσματικές στην απομάκρυνση των μετάλλων. Περαιτέρω ανάλυση για την επίδραση του μεγέθους των πόρων των μεμβρανών στην απόδοση του συστήματος διήθησης γίνεται στην Ενότητα 6.15. Η απόδοση του συστήματος UF στις δεδομένες συνθήκες καθορίζει και τις συγκεντρώσεις των διαφορετικών μετάλλων που θα είναι διαθέσιμες για την προσρόφηση στα ορυκτά και στην ιλύ. Για παράδειγμα, για το εύρος $C_0=10-500 \text{ mg l}^{-1}$, οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις (C_0) του Pb και του Cu (σε pH=6) είναι σημαντικά μικρότερες από τις αντίστοιχες του Zn και του Ni (Πίνακας 3.10). Το τελευταίο έχει αντίκτυπο στη διαμόρφωση του q_t των προσροφητών.

Η προσθήκη σταθερής συγκέντρωσης ορυκτού (10 g l^{-1}) στα μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα μετάλλων (Σχήμα 6.26 β-γ) οδηγεί σε περαιτέρω αύξηση της απόδοσης των συστημάτων λόγω της προσρόφησης του μετάλλου στο ορυκτό και της κατακράτησής του από τις μεμβράνες. Συγκεκριμένα, η προσθήκη των ορυκτών στα μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα Zn συμβάλλει σε σημαντική αύξηση της συνολικής απόδοσης του συστήματος, επιτυγχάνοντας απομάκρυνση Zn που κυμαίνεται από 55–87% για το σύστημα που εφαρμόζει βερμικουλίτη–UF, 66–90% για το σύστημα που εφαρμόζει μπεντονίτη–UF και 37–84% για

το σύστημα που περιλαμβάνει ζεόλιθο–UF. Επίσης, όταν εφαρμόζεται ορυκτό στο σύστημα η αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου από τα 10 στα 500 mg l⁻¹ οδηγεί σε σταδιακή μείωση της συνολικής απομάκρυνσης των ιόντων του Zn. Στις υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου περισσότερα ιόντα είναι διαθέσιμα για προσρόφηση στις δεδομένες ενεργές θέσεις των ορυκτών με αποτέλεσμα να επέρχεται σταδιακά κορεσμός αυτών και μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου. Αντίθετα, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 6.27 η ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται ανά γραμμάριο ορυκτών αυξάνεται με την αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου στο υδατικό διάλυμα. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη διαθεσιμότητα ιόντων μετάλλου για προσρόφηση σε δεδομένη συγκέντρωση ορυκτού. Επιπλέον, αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων σημαίνει, έμμεσα, αύξηση της κινητήριας δύναμης για τη μεταφορά των ιόντων του μετάλλου από την υγρή φάση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια των προσροφητών (Arief et al., 2008). Για όλο το εύρος των διαθέσιμων αρχικών συγκεντρώσεων η απόδοση των τριών ορυκτών για την προσρόφηση του Zn ακολουθεί τη σειρά μπεντονίτης>βερμικουλίτης>ζεόλιθος.

Η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα (Σχήμα 6.26 β-γ) σε pH 6 κυμαίνεται από 50.4–90.2% για το σύστημα που περιλαμβάνει βερμικουλίτη–UF, 21.88–61.85% για το σύστημα που εφαρμόζει μπεντονίτη–UF και 19.5–35.0% για το σύστημα που εφαρμόζει ζεόλιθο–UF. Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται στις απομακρύνσεις του μετάλλου οφείλονται στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αυτού, με τις μεγαλύτερες αποδόσεις απομάκρυνσης να παρατηρούνται για τις μικρότερες συγκεντρώσεις. Η απόδοση του συστήματος ορυκτού–UF δεν επηρεάζεται σημαντικά από την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Ni από τα 10 στα 100 mg l⁻¹, ενώ περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης έως τα 500 mg l⁻¹ συνοδεύεται από σημαντική μείωση της συνολικής απομάκρυνσης του μετάλλου λόγω του κορεσμού των θέσεων προσρόφησης. Φαίνεται ότι η εφαρμογή βερμικουλίτη επιτυγχάνει μεγαλύτερες απομακρύνσεις Ni σε σύγκριση με τα άλλα δύο ορυκτά. Η αρχική συγκέντρωση επηρεάζει την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση των διαφορετικών μετάλλων. Για παράδειγμα, συγκρίνοντας την απόδοση του συστήματος ορυκτών–UF για την απομάκρυνση Ni και Zn από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα παρατηρείται ότι το σύστημα που περιλαμβάνει βερμικουλίτη οδηγεί σε μεγαλύτερες απομακρύνσεις Ni από ότι Zn, όταν η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων κυμαίνεται από 10–200 mg l⁻¹, ενώ αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται για το εύρος των συγκεντρώσεων 320–500 mg l⁻¹. Το σύστημα στο οποίο εφαρμόζεται μπεντονίτης και ζεόλιθος επιτυγχάνει μεγαλύτερες απομακρύνσεις Zn από ότι Ni ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου. Όπως παρατηρείται και στην περίπτωση του Zn, η αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης του Ni στα υδατικά διαλύματα συνοδεύεται από αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των τριών ορυκτών. Αυτό οφείλεται στο σταδιακό κορεσμό των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης με αποτέλεσμα η περεταίρω προσθήκη μεταλλικών ιόντων στο σύστημα να μην συμβάλλει σε σημαντική αύξηση της προσροφούμενης συγκέντρωσης του μετάλλου. Οι Ijagbemi et al. (2009) βρήκαν ότι η συγκέντρωση του Ni που προσροφάται σε μοντοριλονίτη αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης έως ένα συγκεκριμένο σημείο, πέρα από το οποίο η περεταίρω αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου δεν επιδρά στην προσροφούμενη συγκέντρωση του μετάλλου. Σε αντίστοιχο συμπέρασμα καταλήγουν οι Kaya & Ören (2005) για την προσρόφηση του Zn σε φυσικό και Na-μπεντονίτη. Η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών για την απομάκρυνση του Ni για όλο το εύρος των διαθέσιμων συγκεντρώσεων ακολουθεί τη σειρά βερμικουλίτης>μπεντονίτης>ζεόλιθος.

Σε χαμηλές και μέτριες αρχικές συγκεντρώσεις Cu (10–100mg/l) σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα και για pH 5.5, η απόδοση του συστήματος είναι συγκρίσιμη και για τα τρία ορυκτά με απομακρύνσεις που κυμαίνονται από 90–92% (Σχήμα 6.26). Η περεταίρω αύξηση της συγκέντρωσης του Cu έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής απομάκρυνσης του μετάλλου που είναι πιο σημαντική για το σύστημα που εφαρμόζεται βερμικουλίτης και ζεόλιθος. Η μικρότερη απόδοση των συγκεκριμένων ορυκτών στις υψηλότερες συγκεντρώσεις πιθανά οφείλεται στο μεγαλύτερο κορεσμό των ενεργών τους θέσεων από τα ιόντα του Cu σε σχέση με αυτόν που επέρχεται στον μπεντονίτη. Οι μεγαλύτερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις Cu συγκριτικά με αυτές του Ni και του Zn οφείλονται τόσο κυρίως στην απομάκρυνση μεγαλύτερης συγκέντρωσης μετάλλου λόγω κατακρήμνισης, όσο και στην μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ορισμένων ορυκτών (π.χ. ζεόλιθος) για το συγκεκριμένο μέταλλο. Η προσροφητική ικανότητα των τριών ορυκτών είναι παρόμοια για τη δέσμευση του Cu (Σχήμα 6.27) για αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις

μετάλλου που κυμαίνονται από 7–164 mg l⁻¹, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλου η απόδοση του μπεντονίτη είναι μεγαλύτερη από αυτή του ζεόλιθου και του βερμικουλίτη. Ο βερμικουλίτης παρουσιάζει μεγαλύτερο q_t για τον Zn και το Ni από ότι για το Cu. Το q_t του μπεντονίτη είναι μεγαλύτερο για το Zn σε σύγκριση με το Cu για όλο το εξεταζόμενο εύρος συγκεντρώσεων, ενώ ο ζεόλιθος παρουσιάζει μεγαλύτερη απόδοση για τη δέσμευση του Cu από ότι του Ni και του Zn. Ωστόσο, επισημαίνεται ότι οι αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις του Cu είναι μικρότερες από αυτές του Ni και του Zn, γεγονός που εισάγει ένα βαθμό υποκειμενικότητας στην άμεση σύγκριση των q_t των ορυκτών. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cu από το σύστημα ορυκτών–UF σε pH 6 είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτήν που παρατηρείται σε pH 5.5 για όλο το εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων, καθώς μεγαλύτερο μέρος μετάλλου απομακρύνεται λόγω καταβύθισης. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το σύστημα μπεντονίτη–UF απομακρύνει Cu σε ποσοστό μεγαλύτερο του 93% ακόμα και για υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου (500 mg l⁻¹). Αντίστοιχα, η συγκέντρωση του Cu που προσροφάται στα ορυκτά σε pH 6 είναι κατά 16–44% μικρότερη από αυτή που προσδιορίζεται σε pH 5.5, ανάλογα με την αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων.

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην απόδοση του συστήματος ορυκτών–UF για την απομάκρυνση του Cr³⁺ από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα σε pH 5.5 είναι σημαντικότερη για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου μεγαλύτερες των 100 mg l⁻¹ (Σχήμα 6.26). Η απομάκρυνση του Cr³⁺ είναι συγκρίσιμη με αυτή του Cu σε pH 5.5 (διαφορά ≤6%), όταν στο σύστημα εφαρμόζεται μπεντονίτης και κατά 3–12 π.μ. μικρότερη όταν εφαρμόζεται βερμικουλίτης και ζεόλιθος. Η προσθήκη του μπεντονίτη συμβάλλει σε μεγαλύτερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις Cr³⁺ από τα υδατικά διαλύματα, ενώ ο βερμικουλίτης εμφανίζει τη δεύτερη καλύτερη απόδοση. Οι συγκεντρώσεις του Cr³⁺ που προσροφώνται στα τρία ορυκτά παρουσιάζουν μικρές διαφορές για το εύρος των αρχικά διαθέσιμων συγκεντρώσεων από 7–150 mg l⁻¹, οι οποίες γίνονται πιο σημαντικές με την περαιτέρω αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης (Σχήμα 6.27).

Η απόδοση του συστήματος ορυκτών–UF είναι πολύ υψηλή για την απομάκρυνση του Pb από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα σε pH 6 (Σχήμα 6.26, 28α). Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται είναι μεγαλύτερες του 95% για το σύστημα που εφαρμόζεται μπεντονίτης και για όλο το εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων (10–3200 mg l⁻¹) και μεγαλύτερες του 85% όταν εφαρμόζεται βερμικουλίτης και ζεόλιθος για αρχικές συγκεντρώσεις 10–500 mg l⁻¹ και 10–1400 mg l⁻¹ αντίστοιχα, με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις να συνοδεύονται από μικρότερες απομακρύνσεις. Η απομάκρυνση του Pb από το σύστημα που περιλαμβάνει μπεντονίτη είναι πλήρης για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου από 10–100 mg l⁻¹. Ο μπεντονίτης είναι πιο αποτελεσματικός για την απομάκρυνση του Pb για όλο το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων ακολουθούμενος από το ζεόλιθο. Η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του Pb δεν επιδρά σημαντικά στην απόδοση του συστήματος μπεντονίτη–UF, καθώς η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Pb από τα 10 στα 3200 mg l⁻¹ οδηγεί σε μείωση της απομάκρυνσης από >99.9% σε 96%. Σε όλες τις περιπτώσεις οι απομακρύνσεις του Pb κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα και είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του Ni, Cu και Zn συγκρίνοντας το ίδιο εύρος αρχικών συγκεντρώσεων. Οι υψηλές απομακρύνσεις του Pb οφείλονται τόσο στην καταβύθιση σημαντικού μέρους του μετάλλου σε pH 6, όσο και στην αυξημένη εκλεκτικότητα του μπεντονίτη και του ζεόλιθου για το συγκεκριμένο μέταλλο. Ο ρόλος των μεμβρανών είναι καθοριστικής σημασίας, καθώς κατακρατούν αποτελεσματικά το μέταλλο που βρίσκεται σε μη διαλυτή μορφή στο διάλυμα. Το q_t των ορυκτών για το Pb είναι υψηλό και αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση της αρχικά διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου (Σχήμα 6.27, 28β). Ενδεικτικά αναφέρεται ότι η προσροφούμενη συγκέντρωση του Pb αυξάνεται από 0.2 σε 198 mg g⁻¹ καθώς η διαθέσιμη συγκέντρωση αυξάνεται από 2 σε 2110 mg l⁻¹. Η προτίμηση των ορυκτών για τη δέσμευση του Pb ακολουθεί τη σειρά μπεντονίτης>ζεόλιθος>βερμικουλίτης για όλο το εύρος των αρχικά διαθέσιμων συγκεντρώσεων. Σημειώνεται ότι η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου για τη διεργασία της προσρόφησης είναι αρκετά μικρότερη της αρχικά προστιθέμενης συγκέντρωσης του Pb στο σύστημα καθώς σημαντικό μέρος του Pb καταβυθίζεται και κατακρατάται από τις UF μεμβράνες. Έτσι για το ίδιο εύρος αρχικών συγκεντρώσεων (10–500 mg l⁻¹) παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Pb που προσροφάται στα ορυκτά είναι συνήθως μικρότερη από την αντίστοιχη του Cu, Zn και του Ni.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni και του Zn από πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή UF σε pH 6 είναι χαμηλή (<12%) ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων και κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα με αυτή των μονοσυστατικών (Σχήμα 6.26 α). Μείωση παρατηρείται στην ποσοστιαία απομάκρυνση του Pb και του Cu από πολυσυστατικά σε σχέση με τα μονοσυστατικά διαλύματα για όλο το εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων. Η διεργασία UF σε pH = 6 απομακρύνει 24.2–30.2% Cu και 32.4–48.3% Pb, ενώ η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης από τα 10 στα 500 mg l⁻¹ δεν επιδρά ιδιαίτερα στην απόδοση του συστήματος. Η αντίστοιχη ποσοστιαία απομάκρυνση του Cu και του Pb από μονοσυστατικά διαλύματα σε pH = 6 κυμαίνεται από 43–57% και 64–78%, αντίστοιχα. Οι μικρότερες απομακρύνσεις των μετάλλων στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά διαλύματα πιθανά οφείλονται σε μερική παρεμπόδιση της καταβύθισης των μετάλλων λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων. Πρέπει να σημειωθεί ότι η διενέργεια κάθε πειράματος διήθησης πραγματοποιείται κάθε φορά με καθαρή μεμβράνη. Έτσι, οι διακυμάνσεις στις ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων δεν μπορεί να οφείλονται σε μη αντιστρεπτή έμφραξη των μεμβρανών. Η προσθήκη ορυκτών στο σύστημα σε pH 6 αυξάνει την ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από τα πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα, σε ποσοστά ωστόσο μικρότερα των αντίστοιχων που προκύπτουν για όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε μονοσυστατικά διαλύματα (Σχήμα 6.26 β-δ). Η αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων από 10 σε 500 mg l⁻¹ οδηγεί σε μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων. Η μείωση αυτή είναι σημαντικότερη για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 100 mg l⁻¹ για το Ni και τον Zn και το Cu, ενώ η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό την απομάκρυνση του Pb. Η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα σε pH 6 ακολουθεί τη σειρά: Cu>Ni>Pb>Zn για το βερμικουλίτη και Pb>Cu>Zn>Ni για το μπεντονίτη και το ζεόλιθο. Η απομάκρυνση του Pb στο σύστημα που εφαρμόζεται βερμικουλίτης είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του Zn μόνο για αρχικές συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 100 mg l⁻¹. Ωστόσο, η μεγαλύτερη απομάκρυνση του Pb οφείλεται στην αυξημένη καταβύθιση αυτού και όχι στην προσθήκη του βερμικουλίτη. Το σύστημα που εφαρμόζει βερμικουλίτη δεν είναι καθόλου αποδοτικό για την απομάκρυνση του Pb από πολυσυστατικά διάλυμα, καθώς το συγκεκριμένο ορυκτό συμβάλλει σε αύξηση της απομάκρυνσης μόλις κατά 1–4 π.μ. Αντίθετα, η εφαρμογή του βερμικουλίτη για την απομάκρυνση του Pb από μονοσυστατικά διαλύματα είναι πιο αποτελεσματική. Η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στα πολυσυστατικά διαλύματα στα οποία ο βερμικουλίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα είναι υπεύθυνη για αυτή τη συμπεριφορά.

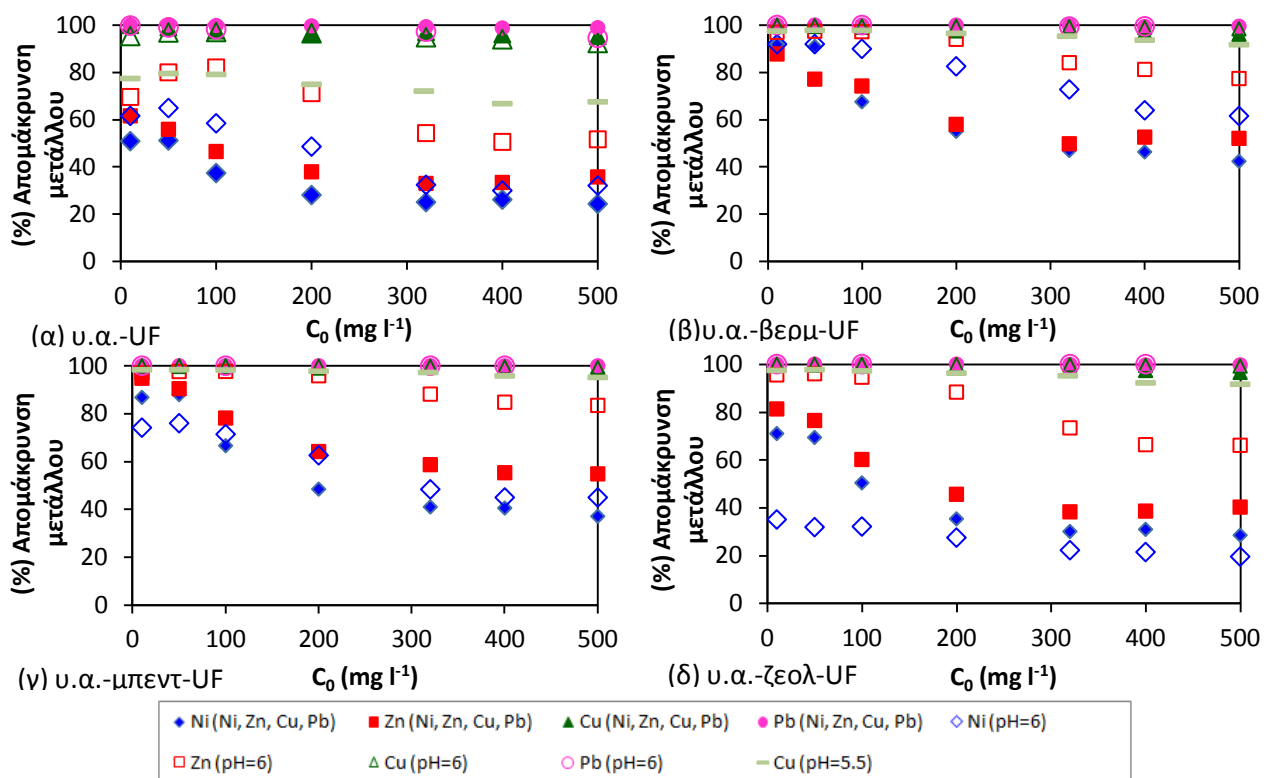
Η προσροφούμενη ποσότητα του Ni και του Zn είναι σημαντικά μικρότερη στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά διαλύματα για κάθε εξεταζόμενη διαθέσιμη συγκέντρωση. Το ίδιο παρατηρείται και για το Cu (pH = 6) κυρίως για διαθέσιμες συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 140 mg l⁻¹. Αντίθετη συμπεριφορά παρατηρείται για την προσρόφηση του Pb στο μπεντονίτη και το ζεόλιθο, καθώς η απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του μετάλλου στα μονοσυστατικά διαλύματα λόγω καταβύθισης στο pH 6 μειώνει σημαντικά τη διαθέσιμη συγκέντρωση αυτού για προσρόφηση στα ορυκτά. Η καταβύθιση είναι πιο περιορισμένη στα πολυσυστατικά διαλύματα με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγαλύτερο q_e για το ίδιο εύρος αρχικά προστιθέμενων συγκεντρώσεων. Η προσρόφηση του Pb στο βερμικουλίτη στα πολυσυστατικά συστήματα είναι ιδιαίτερα μικρή. Η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων στην προσρόφηση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα αναλύεται στην Ενότητα 6.3.

Η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά στα πολυσυστατικά διαλύματα μειώνεται ως εξής: Cu>Ni>Zn>Pb για το βερμικουλίτη, Pb>Cu>Zn>Ni για το μπεντονίτη και το ζεόλιθο. Όταν η σύγκριση αυτή γίνεται στα μονοσυστατικά διαλύματα σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται αντιστροφή της σειράς ιδιαίτερα για το Cu και το Pb. Ωστόσο, η μικρότερη προσρόφηση του Cu και του Pb οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση αυτών και όχι στη μικρότερη εκλεκτικότητα των ορυκτών για αυτά. Η απόδοση των ορυκτών για την απομάκρυνση συγκεκριμένου μετάλλου είναι ίδια τόσο στα πολυσυστατικά όσο και στα μονοσυστατικά διαλύματα (μπεντονίτης>ζεόλιθος>βερμικουλίτης για το Pb, μπεντονίτης>ζεόλιθος≈βερμικουλίτης για το Cu, μπεντονίτης>βερμικουλίτης>ζεόλιθος για τον Zn και βερμικουλίτης>μπεντονίτης>ζεόλιθος για το Ni). Σε αρκετές περιπτώσεις, ο κορεσμός των ενεργών θέσεων προσρόφησης επέρχεται σε μικρότερες διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλου στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά διαλύματα. Η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων επιταχύνει τον κορεσμό με αποτέλεσμα η μετέπειτα αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων να μην συνοδεύεται από σημαντική αύξηση της

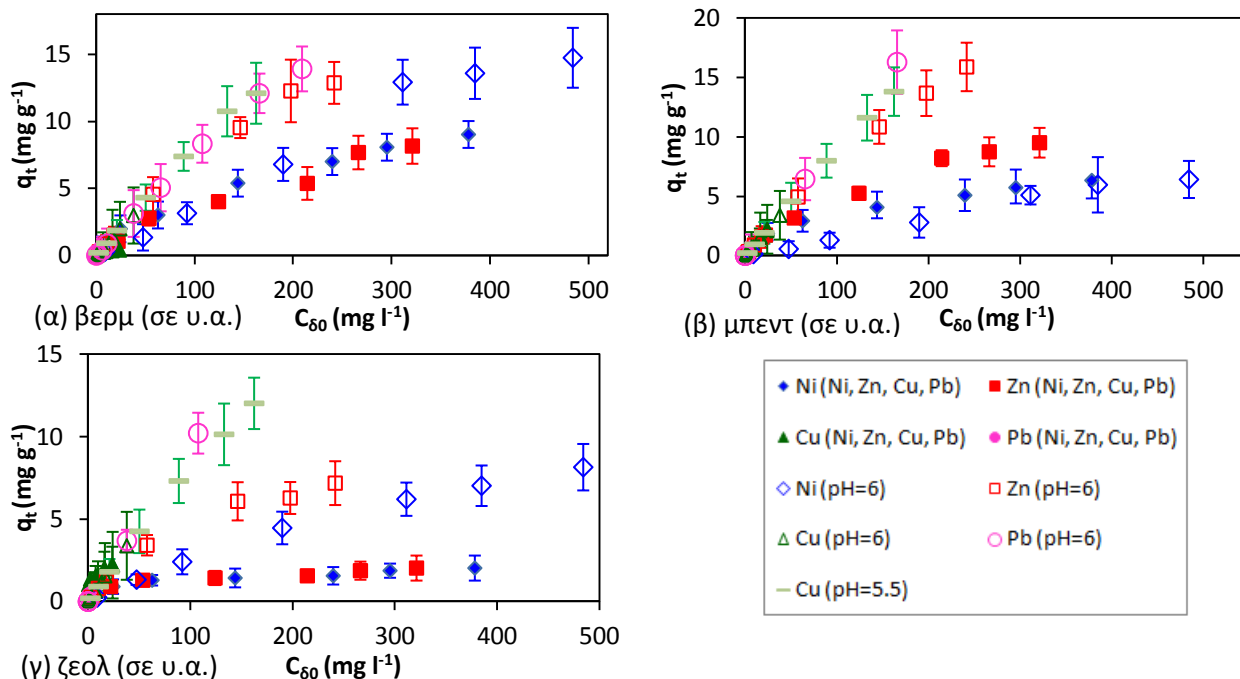
προσροφούμενης ποσότητας. Πρέπει να σημειωθεί ότι η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά σε υδατικά διαλύματα είναι μεγαλύτερη στα πολυσυστατικά συστήματα λόγω της μειωμένης καταβύθισης (Πίνακας 3.10). Επιπλέον, τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα πολυσυστατικά συστήματα η διαθέσιμη συγκέντρωση του Pb και του Cu σε pH 6 είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή του Ni και του Zn. Συνήθως, τα ορυκτά εμφανίζουν ταχύτερο κορεσμό (σε μικρότερες συγκεντρώσεις) για τα μέταλλα στα οποία εμφανίζουν μικρότερη εκλεκτικότητα. Ωστόσο, αυτό δεν είναι απόλυτο καθώς ο σχηματισμός μεταλλικών ιζημάτων/συμπλόκων που δημιουργούνται ή δεσμεύονται στην επιφάνεια του ορυκτού επιταχύνει τον κορεσμό ακόμα και σε μικρές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων που εμφανίζουν υψηλή συγγένεια για το ορυκτό.

6.7.2 Απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα

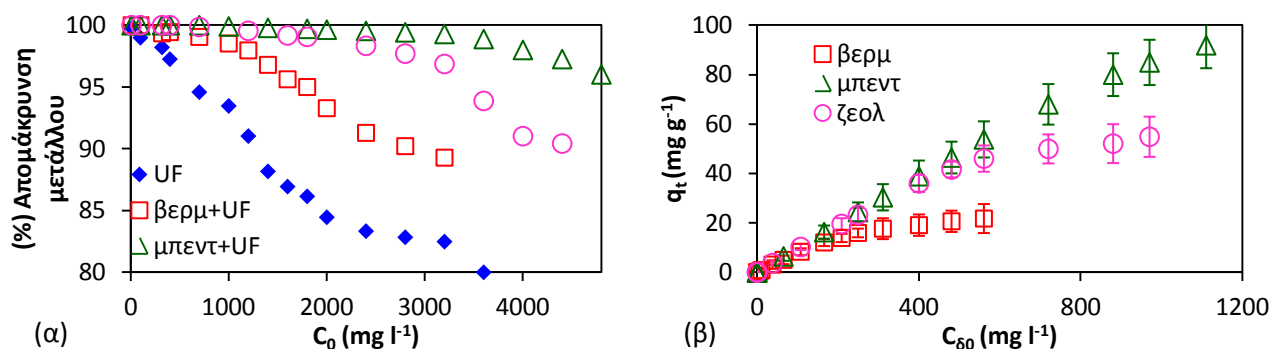
Στο Σχήμα 6.29 δίνεται η απομάκρυνση μετάλλων από πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα με την εφαρμογή UF, καθώς και του συνδυασμένου συστήματος ορυκτών-UF συναρτήσει της αρχικά προστιθέμενης συγκέντρωσης μετάλλων σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα. Η απόδοση των τριών ορυκτών για την απομάκρυνση των μετάλλων από υγρά απόβλητα συναρτήσει της διαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων στην υγρή φάση (C_0) παρουσιάζεται στο Σχήμα 6.30 (α-γ).



Σχήμα 6.29: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 των μετάλλων στην απόδοση (%) του συστήματος (α) UF, (β) βερμικουλίτη-UF, (γ) μπεντονίτη-UF, (δ) ζεόλιθου-UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικό και πολυσυστατικό περιβάλλον (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) υγρών αποβλήτων (u.a.)



Σχήμα 6.30: Επίδραση της διαθέσιμης συγκέντρωσης C_{50} των μετάλλων στην προσρόφηση (mg g^{-1}) των μετάλλων σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη (γ) ζεόλιθο σε μονοσυστατικό και πολυσυστατικό (Ni, Zn, Cu, Zn / $\text{pH}=6$) περιβάλλον υγρών αποβλήτων



Σχήμα 6.31: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Pb στην (α) συνολική απόδοση (%) του συστήματος και (β) προσρόφηση του μετάλλου (mg g^{-1}) στα ορυκτά σε μονοσυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων (u.a., $\text{pH}=6$).

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni από μονοστοιχειακά υγρά απόβλητα λόγω UF δεν παρουσιάζει ιδιαίτερη μεταβολή με τη αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης από τα 10 στα 100 mg l^{-1} και ανέρχεται κατά μέσο όρο στο 62% (Σχήμα 6.29 α). Η μετέπειτα αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Ni έχει ως αποτέλεσμα τη σημαντική μείωση της απόδοσης του συστήματος που κυμαίνεται από 30 – 34% για συγκεντρώσεις μέταλλου μεγαλύτερες των 320 mg l^{-1} . Συγκρίνοντας την απόδοση του συστήματος υπερδιήθησης για την απομάκρυνση ιόντων Ni και Zn από τα υγρά απόβλητα σε $\text{pH} 6$ παρατηρείται ότι ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση του μετάλλου που αρχικά προστίθεται στο σύστημα οι απομακρύνσεις του Zn είναι μεγαλύτερες των αντίστοιχων του Ni. Αυτό πιθανά οφείλεται στη δυνατότητα του Zn να σχηματίζει ευκολότερα ιζήματα / σύμπλοκα με τις ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα στο δεδομένο pH συγκριτικά με το Ni. Επιπρόσθετα, η μεγαλύτερη απομάκρυνση του Zn μπορεί να αποδοθεί στο υψηλότερο σωματιδιακό COD των υγρών αποβλήτων ($\text{COD}_{\text{σωματιδιακό}}=316\text{--}517 \text{ mg l}^{-1}$) που ευνοεί την προσρόφηση του Zn στα στερεά σε σύγκριση με το αντίστοιχο των υγρών αποβλήτων στα οποία προστίθεται Ni ($\text{COD}_{\text{σωματιδιακό}}=252\text{--}476 \text{ mg l}^{-1}$) (Πίνακας 6.1).

Η συνολική απομάκρυνση του Cu από μονοστοιχειακά υγρά απόβλητα με την εφαρμογή UF σε $\text{pH} 5.5$ είναι αρκετά υψηλή για όλο το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων και κυμαίνεται από 68–80%, με τα μεγαλύτερα ποσοστά να επιτυγχάνονται στις μικρότερες και μεσαίες συγκεντρώσεις μετάλλου (Σχήμα 6.29

γ). Επισημαίνεται ότι τα υγρά απόβλητα που εμπλουτίζονται με Cu χαρακτηρίζονται από μικρότερες συγκεντρώσεις COD, NH₄-N, IC, NH₄-N και TSS από τις αντίστοιχες που ανιχνεύονται στα υγρά απόβλητα που περιέχουν Zn. Υψηλές συγκεντρώσεις των παραμέτρων αυτών ευνοούν το σχηματισμό συμπλόκων και την προσρόφηση του μετάλλου στα στερεά. Ωστόσο, οι αυξημένες απομακρύνσεις του Cu συγκριτικά με αυτές του Zn και ιδιαίτερα του Ni οφείλονται στη μεγαλύτερη ευκολία του μετάλλου να καταβυθίζεται με τη μορφή υδροξειδίων και να σχηματίζει ιζήματα / σύμπλοκα με ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα, καθώς και στην αυξημένη προσρόφηση του Cu στα αιωρούμενα στερεά και κolloειδή σωματίδια. Η απόδοση της διεργασίας UF για την απομάκρυνση του Cu από υγρά απόβλητα σε pH = 6 κυμαίνεται από 92–97%, ενώ η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης δεν φαίνεται να επηρεάζει ιδιαίτερα την απομάκρυνση του μετάλλου. Οι απομακρύνσεις του Cu σε pH 6 είναι κατά 18–25 π.μ. μεγαλύτερες από αυτές που επιτυγχάνονται σε pH 5.5, λόγω της αυξημένης καταβύθισης και συμπλοκοποίησης του μετάλλου.

Η απομάκρυνση του Pb από μονοστοιχειακά υγρά απόβλητα με UF είναι πολύ υψηλή ακόμα και για πολύ μεγάλες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου (>1000 mg l⁻¹), γεγονός που σημαίνει ότι μεγάλο μέρος του Pb βρίσκεται σε αδιάλυτη μορφή (δίνεται ξεχωριστό Σχήμα 6.31 α). Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Pb οδηγεί σε μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης από 99.8 σε 76.8%, ενώ η απόδοση του συστήματος παραμένει μεγαλύτερη του 90% για συγκεντρώσεις μικρότερες των 1200 mg l⁻¹. Οι απομακρύνσεις Pb είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του Ni, του Zn και του Cu. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση του Pb οφείλεται τόσο στην αυξημένη καταβύθιση του μετάλλου σε μορφή υδροξειδίων, όσο και στην μεγαλύτερη ευκολία του μετάλλου να σχηματίζει ιζήματα/σύμπλοκα με οργανικές και ανόργανες ουσίες των υγρών αποβλήτων και να προσροφάται στα στερεά και κolloειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων. Η υψηλή συγκέντρωση των υγρών αποβλήτων σε OH⁻, Cl⁻, HCO₃⁻, IC, H₂PO₄⁻, DOC, SO₄²⁻, NH₄-N, TSS ευνοεί την απομάκρυνση του μετάλλου. Η τάση των μετάλλων να σχηματίζουν ιζήματα/σύμπλοκα με τα συστατικά των υγρών αποβλήτων ακολουθεί τη σειρά: Pb>Cu>Zn>Ni.

Η προσθήκη σταθερής συγκέντρωσης ορυκτών σε μονοστοιχειακό περιβάλλον υγρών αποβλήτων συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης του συστήματος (Σχήμα 6.29 β-δ). Για αρχικές συγκεντρώσεις Zn που κυμαίνονται από 10–100 mg l⁻¹, η απόδοση του συστήματος ορυκτών-UF παραμένει υψηλή (95–97%). Επομένως υπάρχει μικρή διαφορά στην απόδοση του συστήματος ανεξάρτητα από το ορυκτό που εφαρμόζεται. Αυτό οφείλεται στη μικρή συγκέντρωση Zn διαθέσιμη για προσρόφηση με αποτέλεσμα να απομακρύνεται αποτελεσματικά και από τα τρία ορυκτά. Στη συνέχεια, παρατηρείται μείωση της απομάκρυνσης του μετάλλου με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσής του από τα 100 στα 500 mg l⁻¹. Η αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης του Zn οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης μετάλλου που προσροφάται από τα ορυκτά καθώς περισσότερα ιόντα Zn είναι διαθέσιμα για προσρόφηση στις δεδομένες θέσεις προσρόφησης με τις καλύτερες αποδόσεις να παρατηρούνται για την εφαρμογή του μπεντονίτη (Σχήμα 6.30).

Σε χαμηλές και μέτριες αρχικές συγκεντρώσεις Ni (≤ 100 mg l⁻¹) στα υγρά απόβλητα η αρχική συγκέντρωση μετάλλου δεν επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση αυτού, η οποία κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα (Σχήμα 6.29 β-δ). Αντίθετα, η περαιτέρω αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Ni οδηγεί σε μείωση της συνολικής απόδοσης του συστήματος ορυκτών-UF. Η συνεισφορά του βερμικουλίτη μειώνεται σημαντικά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων. Αυτό πιθανά οφείλεται στη μειωμένη διαθεσιμότητα των ενεργών θέσεων προσρόφησης του βερμικουλίτη στα υγρά απόβλητα λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων για τα οποία ο βερμικουλίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα, στην κατάληψη - κορεσμό κάποιων θέσεων προσρόφησης από οργανικές και ανόργανες ουσίες, οι οποίες δεν δημιουργούν σύμπλοκα με το Ni και στο σχηματισμό διαλυτών μεταλλικών συμπλόκων τα οποία δεν δεσμεύονται από το ορυκτό, ενώ ταυτόχρονα αυξάνουν την κινητικότητα του μετάλλου (Landner & Reuther, 2004; Karvelas et al., 2003). Η συνολική απόδοση του συστήματος στο οποίο προστίθεται μπεντονίτης και ζεόλιθος είναι σημαντικά μεγαλύτερη για την απομάκρυνση του Ni από υγρά απόβλητα σε σύγκριση με τα υδατικά διαλύματα. Η αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης Ni στα υγρά απόβλητα έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της προσροφούμενης συγκέντρωσης του μετάλλου (Σχήμα 6.30).

Το q_t των τριών ορυκτών αυξάνεται με την αύξηση της αρχικά διαθέσιμης συγκέντρωσης του Cu στα υγρά απόβλητα. Η προσρόφηση του Cu είναι συγκρίσιμη για τα τρία ορυκτά στα υγρά απόβλητα και μικρότερη από την αντίστοιχη που παρατηρείται στα υδατικά διαλύματα. Η απομάκρυνση του Cu από μονοσυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων με εφαρμογή του συστήματος ορυκτών-UF στο pH 5.5 είναι πολύ υψηλή (92 - 98%) για όλα τα ορυκτά και το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων του μετάλλου (Σχήμα 6.29 β-δ). Το σύστημα στο οποίο εφαρμόζεται μπεντονίτης επιτυγχάνει μεγαλύτερες απομακρύνσεις Cu, ενώ οι αποδόσεις των συστημάτων που περιλαμβάνουν βερμικουλίτη και ζεόλιθο είναι παρόμοιες. Η εφαρμογή του συστήματος UF και ορυκτών-UF για την απομάκρυνση Cu από υγρά απόβλητα σε pH 6 οδηγεί σε σημαντικά μεγαλύτερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις μετάλλου από αυτές που επιτυγχάνονται σε pH 5.5, καθότι ευνοείται η καταβύθιση/συμπλοκοποίηση μεγαλύτερου μέρους του μετάλλου. Ενδεικτικά αναφέρεται ότι το σύστημα UF σε pH 6 απουσία ορυκτών συμβάλλει σε ποσοστιαία απομάκρυνση Cu που κυμαίνεται από 85–98% για αρχικές συγκεντρώσεις 10–500 mg l⁻¹, ενώ οι απομακρύνσεις αυτές αυξάνονται στο 98 – 99.9 % όταν στο σύστημα προστίθεται μπεντονίτης. Οι απομακρύνσεις Cu από τα υγρά απόβλητα που επιτυγχάνονται από το σύστημα ορυκτών-UF είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του Ni και του Zn, ιδιαίτερα για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλων. Αυτό οφείλεται κυρίως στην μεγαλύτερη τάση του Cu να σχηματίζει ιζήματα/σύμπλοκα με συστατικά των υγρών αποβλήτων.

Η εφαρμογή ορυκτών στο σύστημα αυξάνει την απομάκρυνση του Pb από τα υγρά απόβλητα σε pH 6. Η απόδοση του συστήματος είναι >89, >96 και >90% για το σύστημα στο οποίο χρησιμοποιείται βερμικουλίτης, μπεντονίτης και ζεόλιθος αντίστοιχα για όλο το εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων (Σχήμα 6.31 α). Η απομάκρυνση Pb είναι πλήρης για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου που κυμαίνονται από 10–320 mg l⁻¹, 10–700 mg l⁻¹ και 10–400 mg l⁻¹ για το βερμικουλίτη, το μπεντονίτη και το ζεόλιθο αντίστοιχα. Οι αυξημένες απομακρύνσεις του Pb οφείλονται στη μεγάλη ευκολία του μετάλλου να δεσμεύεται σε ιζήματα/σύμπλοκα με ουσίες των υγρών αποβλήτων και να προσροφάται στα στερεά και τα κολλοειδή σωματίδια και στην προσρόφηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου στα ορυκτά. Η συνεισφορά των μεμβρανών UF είναι ιδιαίτερα σημαντική, καθώς κατακρατούν τα μη διαλυτά ιόντα Pb. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης ακόμα και σε πολύ υψηλές τιμές δεν επιδρά σημαντικά στην απόδοση του συστήματος, καθώς αυτή ανέρχεται σε υψηλά επίπεδα.

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων και ιδιαίτερα του Pb και του Cu στην παραγόμενη εκροή του συστήματος είναι χαμηλές με αποτέλεσμα να καθίσταται δυνατή στη συνέχεια η βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων χωρίς προβλήματα αναχαίτισης τις μικροβιακής δραστηριότητας. Βέβαια, η χρήση των UF μεμβρανών οδηγεί σε σημαντική απομάκρυνση οργανικού φορτίου που αποτελεί περιοριστικό παράγοντα για τη διενέργεια βιολογικής επεξεργασίας. Η συγκέντρωση του COD στην τελική εκροή κυμαίνεται από 58–141 mg l⁻¹ με μέση συγκέντρωση 85 mg l⁻¹ με αποτέλεσμα σε κάποιες περιπτώσεις να απαιτείται εμπλουτισμός της σε οργανικό φορτίο, προκειμένου να επακολουθήσει βιολογική επεξεργασία. Η συγκέντρωση του Pb που προσροφάται στα ορυκτά είναι χαμηλή για τις μικρότερες αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλου που εξετάζονται (1–65 mg l⁻¹). Περαιτέρω αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου συντελεί σε σημαντική αύξηση της προσροφούμενης συγκέντρωσης του μετάλλου. Συγκρίνοντας, το q_t των ορυκτών για τη δέσμευση των μετάλλων που χαρακτηρίζονται από παρόμοιες διαθέσιμες συγκεντρώσεις παρατηρείται ότι ο Pb (pH=6) και ο Cu (pH=5.5) εμφανίζουν συνήθως μεγαλύτερη προσρόφηση συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα (Σχήμα 6.30). Πρέπει να ληφθεί άλλωστε υπόψη ότι απαιτείται προσθήκη σημαντικά μεγαλύτερων αρχικά συγκεντρώσεων Pb προκειμένου να ληφθούν διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλου συγκρίσιμες με αυτές του Zn και του Ni.

Η απομάκρυνση του Ni και του Zn από πολυσυστατικά υγρά απόβλητα (Ni, Zn, Cu, Pb) με την εφαρμογή UF σε pH 6 είναι μικρότερη από την αντίστοιχη που επιτυγχάνεται για τα μονοσυστατικά (Σχήμα 6.29 α). Αυτό οφείλεται στη μερική παρεμπόδιση της ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης των συγκεκριμένων μετάλλων με τις ουσίες των υγρών αποβλήτων λόγω της ανταγωνιστικής παρουσίας του Pb και του Cu που χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ευκολία σχηματισμού ιζημάτων/συμπλόκων στο δεδομένο pH. Αντίθετα, η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cu και του Pb είναι μεγαλύτερη στα πολυσυστατικά διαλύματα σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά. Αυτό λογικά συμβαίνει λόγω της συγκαταβύθισης μέρους των συγκεκριμένων μετάλλων όταν βρίσκονται σε πολυσυστατικά διαλύματα με αποτέλεσμα να ευνοείται η

συνολική απομάκρυνσή τους. Επιπλέον, η σύγκριση τις απόδοσης του συστήματος κατά την επεξεργασία μονοσυστατικών και πολυσυστατικών υγρών αποβλήτων δεν μπορεί να είναι απόλυτη, καθώς τα υγρά απόβλητα που εφαρμόζονται στα πειράματα διήθησης παρουσιάζουν κάποιες διαφορές στα αρχικά χαρακτηριστικά τους. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cu και του Pb από το σύστημα UF σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υγρά απόβλητα σε pH 6 είναι μεγαλύτερη από 85% και 96% αντίστοιχα για όλο το εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων ($10 - 500 \text{ mg l}^{-1}$). Συγκρίνοντας τις ποσοστιαίες απομακρύνσεις για το ίδιο εύρος αρχικών συγκεντρώσεων παρατηρείται ότι η απόδοση του συστήματος UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικά και μονοσυστατικά μίγματα υγρών αποβλήτων ακολουθεί τη σειρά (pH = 6): $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$. Η αύξηση της συγκέντρωσης μειώνει την απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα πολυσυστατικά υγρά απόβλητα. Η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης επηρεάζει κυρίως την απομάκρυνση του Ni και του Zn, ιδιαίτερα για συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 100 mg l^{-1} , ενώ επηρεάζει σε μικρότερο βαθμό την απομάκρυνση του Cu και του Pb. Η προσθήκη ορυκτών στο σύστημα που επεξεργάζεται πολυσυστατικά υγρά απόβλητα συμβάλλει σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης και των τεσσάρων μετάλλων η οποία είναι πιο σημαντική για το Ni και το Zn. Ωστόσο, η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cu και του Pb παραμένει σημαντικά υψηλότερη από αυτή του Ni και του Zn ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων. Αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων από τα 10 στα 500 mg l^{-1} οδηγεί σε μείωση της συνολικής απόδοσης του συστήματος η οποία είναι πιο σημαντική για το Ni και τον Zn. Το σύστημα στο οποίο εφαρμόζεται μπεντονίτης επιτυγχάνει πλήρη απομάκρυνση Cu και Pb από τα πολυσυστατικά υγρά απόβλητα για αρχικές συγκεντρώσεις $10-50 \text{ mg l}^{-1}$ και $10-200 \text{ mg l}^{-1}$ αντίστοιχα, ενώ η απομάκρυνση των μετάλλων είναι μεγαλύτερη του 99% και 99.7% όταν η αρχική τους συγκέντρωση είναι 500 mg l^{-1} . Οι απομακρύνσεις του Cu και του Ni κυμαίνονται σε χαμηλότερα επίπεδα, ιδιαίτερα για τις μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις που εξετάζονται. Η απόδοση των συστήματος ορυκτών-UF σε pH 6 για την απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικά μίγματα υγρών αποβλήτων μειώνεται κατά τη σειρά $\text{Pb} \geq \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$ ανεξάρτητα από το ορυκτό που εφαρμόζεται. Η συνεισφορά της καταβύθισης/ συμπλοκοποίησης των μετάλλων με τις ουσίες των υγρών αποβλήτων υπερσχύει της συνεισφοράς της προσρόφησης στη συνολική απομάκρυνση των μετάλλων (Ενότητα 6.12). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την πιο αποδοτική απομάκρυνση του Pb και του Cu σε σύγκριση με αυτή του Ni και του Zn. Η σειρά που ακολουθεί η απόδοση των ορυκτών για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα πολυσυστατικά διαλύματα παραμένει ίδια με αυτή των μονοσυστατικών. Επομένως, το σύστημα που περιλαμβάνει βερμικουλίτη οδηγεί σε μεγαλύτερη απομάκρυνση Ni σε σύγκριση με αυτό που χρησιμοποιεί μπεντονίτη ή ζεόλιθο. Αντίστοιχα, το σύστημα μπεντονίτη-UF επιτυγχάνει μεγαλύτερη απομάκρυνση Cu, Pb και Zn. Η απόδοση του συστήματος ορυκτών-UF είναι μεγαλύτερη για την απομάκρυνση του Ni και του Zn από μονοσυστατικά σε σχέση με τα πολυσυστατικά διαλύματα, ενώ το αντίθετο παρατηρείται στην περίπτωση του Cu. Το σύστημα βερμικουλίτη-UF επιτυγχάνει συγκρίσιμες απομακρύνσεις Pb σε πολυσυστατικά και μονοσυστατικά υγρά απόβλητα. Η απομάκρυνση του Pb από τα μονοσυστατικά διαλύματα είναι μεγαλύτερη σε σύγκριση με αυτή των πολυσυστατικών όταν στο σύστημα εφαρμόζεται μπεντονίτη ή ζεόλιθος, καθώς επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση μετάλλου για όλο το εύρος των συγκεντρώσεων ($10-500 \text{ mg l}^{-1}$).

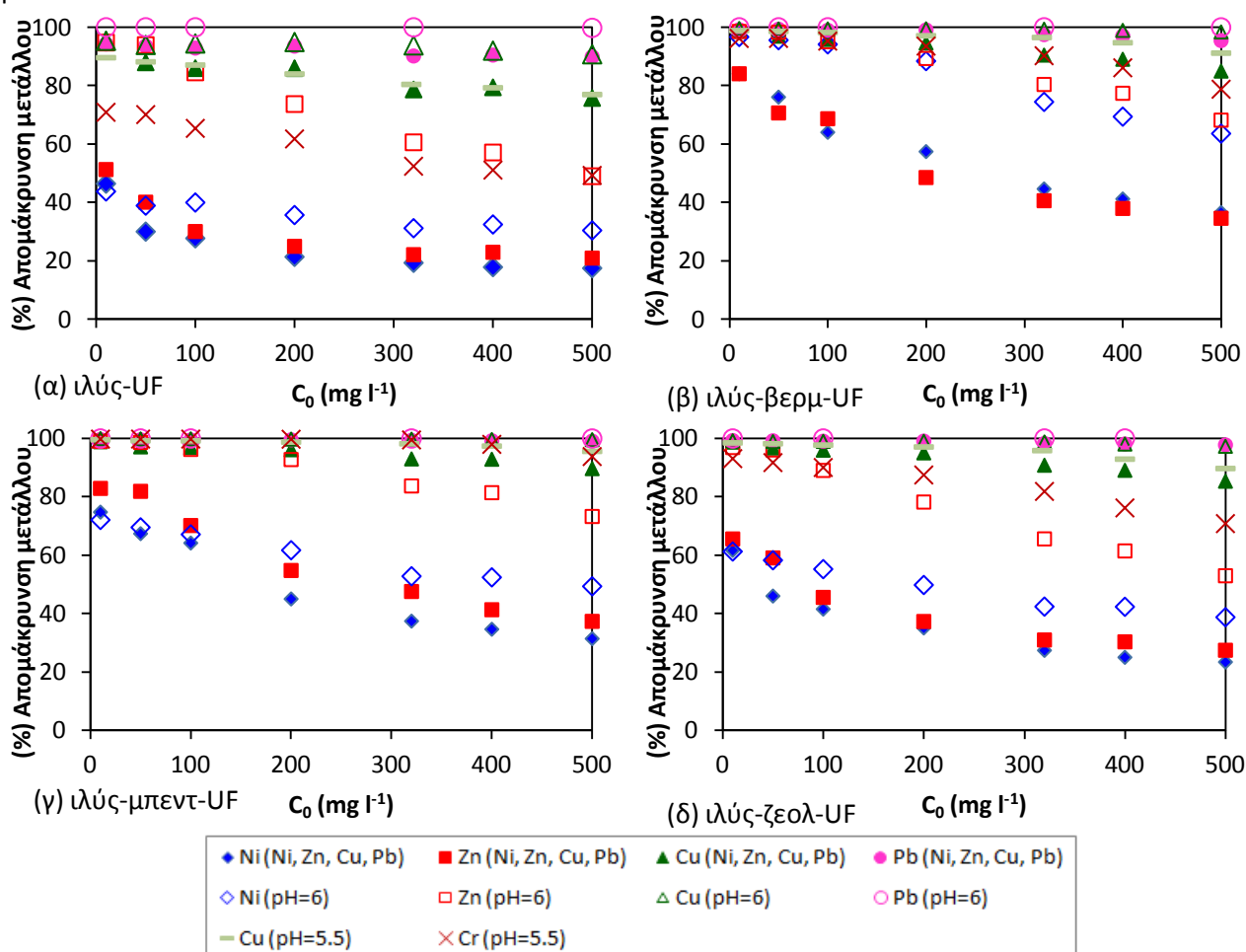
Η προσρόφηση των μετάλλων (q_t) στα ορυκτά που περιέχονται στα πολυσυστατικά μίγματα υγρών αποβλήτων συνήθως μειώνεται κατά τη σειρά $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ για το βερμικουλίτη και $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb}$ για το μπεντονίτη και το ζεόλιθο συγκρίνοντας το ίδιο εύρος αρχικά προστιθέμενων συγκεντρώσεων στο σύστημα. Η μικρότερη προσρόφηση του Cu και του Pb οφείλεται στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων στην υγρή φάση καθώς το μεγαλύτερο μέρος αυτών έχει απομακρυνθεί λόγω της δημιουργίας αδιάλυτων μετάλλων. Εάν η σύγκριση γίνει για παρόμοιες διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλων, οι οποίες ωστόσο αντιστοιχούν σε διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις αυτών αποκαλύπτεται η προτίμηση των ορυκτών (μεγαλύτερο q_t) στο Cu και το Pb από ότι στο Ni και τον Zn (Σχήμα 6.30). Το q_t των ορυκτών για το Ni, το Zn και το Cu είναι μικρότερο στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά διαλύματα. Αυτό στην περίπτωση του Ni και του Zn οφείλεται στην ανταγωνιστική παρουσία του Cu και του Pb, ενώ στην περίπτωση του Cu κυρίως στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου για προσρόφηση. Η συγκέντρωση του Pb που προσροφάται στα ορυκτά είναι πολύ μικρή τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα πολυσυστατικά διαλύματα καθώς το μεγαλύτερο μέρος του μετάλλου

βρίσκεται σε αδιάλυτη μορφή. Ωστόσο, η αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης του Pb στα μονοσυστατικά διαλύματα συνοδεύεται από σημαντική αύξηση της προσρόφησης (Σχήμα 6.31 β).

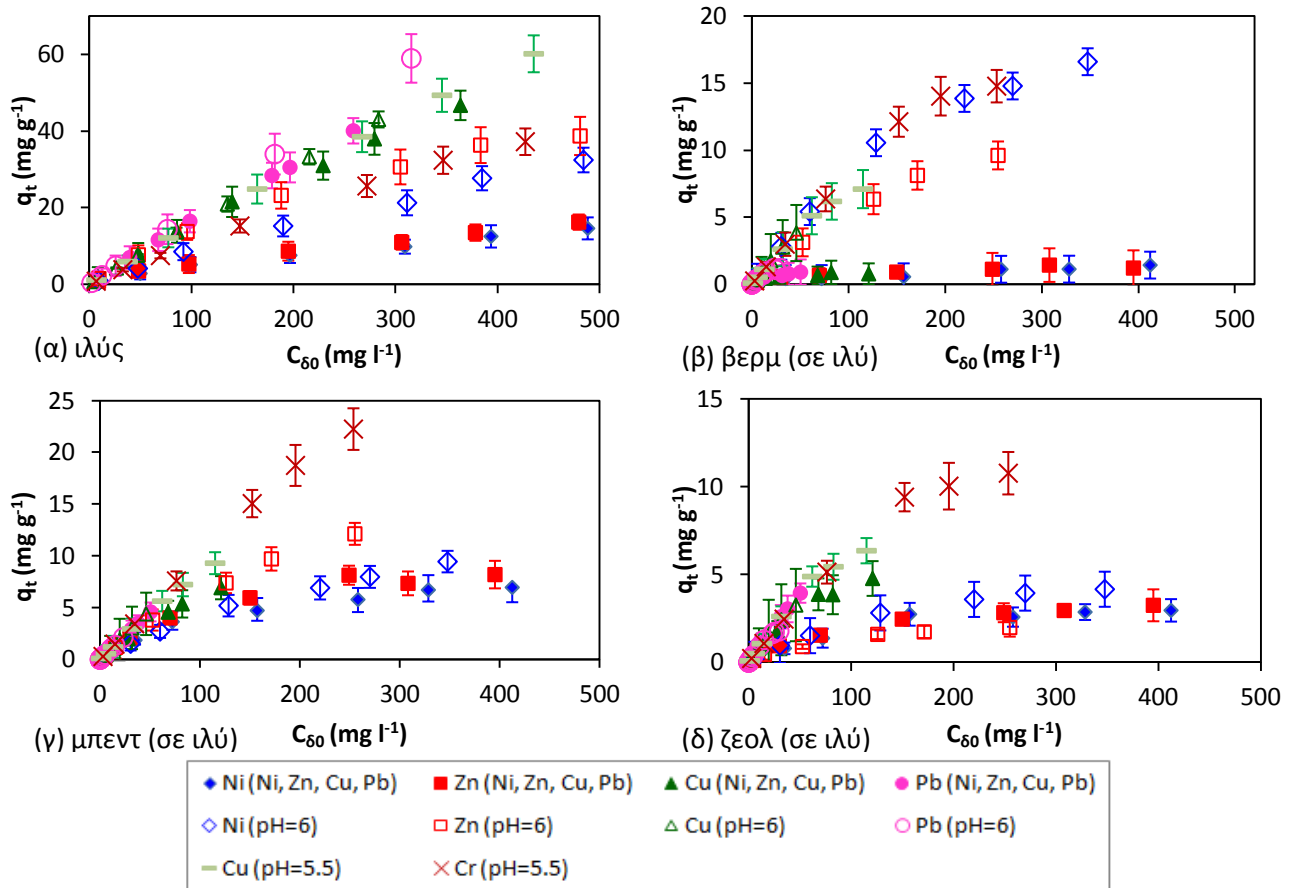
Στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρείται ότι ο κορεσμός των ενεργών θέσεων των ορυκτών επέρχεται σε μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλου σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων από ότι στα υδατικά διαλύματα. Η παρουσία ανταγωνιστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα καθώς και η δημιουργία συμπλόκων/ιζημάτων που πιθανά δεσμεύονται στο ορυκτό επιταχύνουν τον κορεσμό της επιφάνειάς του.

6.7.3 Απομάκρυνση μετάλλου από ανάμικτο υγρό

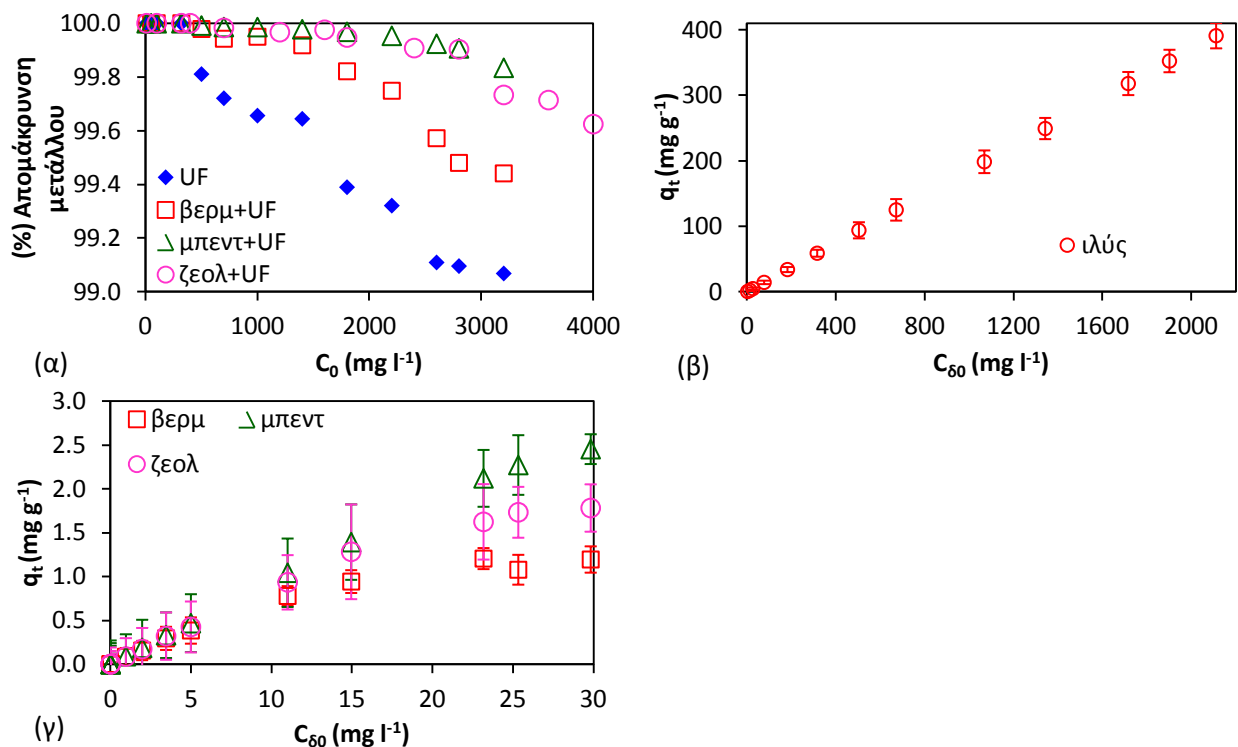
Στο Σχήμα 6.32 φαίνεται η συνολική απόδοση των συστημάτων ιλύος-UF και ιλύος-ορυκτών-UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στο σύστημα (C_0). Η προσροφούμενη συγκέντρωση των μετάλλων στην ιλύ και στα τρία ορυκτά συναρτήσει της μεταβολής της αρχικά διαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων στην υγρή φάση (C_{60}) παρουσιάζεται Σχήμα 6.33. Τα αρχικά χαρακτηριστικά της ιλύος πριν την προσθήκη των μετάλλων δίνονται στον Πίνακα 5.5.



Σχήμα 6.32: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 των μετάλλων στην απόδοση (%) του συστήματος (α) ιλύος-UF, (β) ιλύος-βερμικουλίτη-UF, (γ) ιλύος-μπεντονίτη-UF, (δ) ιλύος-ζεόλιθου-UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικό και πολυσυστατικό περιβάλλον (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) ανάμικτου υγρού



Σχήμα 6.33: Επίδραση της διαθέσιμης συγκέντρωσης C_{60} των μετάλλων στην προσρόφηση των μετάλλων σε (α) ιλύ, (β) βερμικουλίτη, (γ) μπεντονίτη και (δ) ζεόλιθο σε μονοσυστατικό και πολυσυστατικό (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) περιβάλλον ανάμικτου υγρού



Σχήμα 6.34: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Pb στην (α) συνολική απόδοση (%) του συστήματος, (β) προσρόφηση του μετάλλου στην ιλύ και στην (γ) προσρόφηση του μετάλλου στα ορυκτά σε μονοσυστατικό περιβάλλον ιλύος (pH=6).

Η περίσσεια ιλύς που εφαρμόζεται στα συστήματα διαλείποντος έργου δέχεται υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων με αποτέλεσμα να καταστέλλεται η μικροβιακή δραστηριότητα (βλ. Ενότητα 8). Στην περίπτωση αυτή πραγματοποιείται παθητική δέσμευση μετάλλων μέσω βιορόφησης, η οποία δεν εξαρτάται από τη βιωσιμότητα των μικροοργανισμών, ενώ η ενδοκυτταρική συσσώρευση δεν συμμετέχει στο μηχανισμό απομάκρυνσης, καθώς απαιτεί ζωντανά κύτταρα (Santos et al., 2010; Vijayaraghavan & Yun, 2008).

Παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του Zn οδηγεί σε μείωση της απόδοσης του συστήματος που εφαρμόζει ιλύ (απουσία ορυκτού) ως μέσο προσρόφησης (Σχήμα 6.32α). Η μείωση αυτή φαίνεται να είναι γραμμική. Στις μικρές αρχικές συγκεντρώσεις Zn τα διαθέσιμα ιόντα για τη διεργασία της προσρόφησης είναι λιγότερα με αποτέλεσμα να απομακρύνονται αποτελεσματικότερα από τις δεδομένες κροκίδες της ιλύος. Αντίστοιχα, μείωση παρατηρείται στο συντελεστή κατανομής k_d των ιόντων του Zn στην ιλύ με την αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου. Αντίθετα, η προσροφητική ικανότητα της ιλύος αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Zn (Σχήμα 6.33 α). Αυτό συμβαίνει διότι για μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις Zn περισσότερα ιόντα μετάλλου είναι διαθέσιμα για τη διεργασία της προσρόφησης στις δεδομένες θέσεις προσρόφησης της ιλύος (MLSS = 5.8 g l⁻¹). Επιπλέον, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Zn που προσροφάται στην ιλύ είναι μεγαλύτερη από αυτή που προσροφάται στα ορυκτά που περιέχονται σε υδατικό διάλυμα (Σχήμα 6.27). Συγκεκριμένα, η εκλεκτικότητα των προσροφητικών υλικών για τη δέσμευση των ιόντων Zn ακολουθεί τη σειρά ενεργός ιλύς>μπεντονίτης>βερμικουλίτης>ζεόλιθος. Το γεγονός αυτό άλλωστε επιβεβαιώνεται και από τα αποτελέσματα των πειραμάτων ισορροπίας και τον προσδιορισμό του q_m .

Η απομάκρυνση Ni από το μονοσυστατικό διάλυμα ιλύος-UF παρουσιάζει περιορισμένες διακυμάνσεις για εύρος αρχικών συγκεντρώσεων 10–500 mg l⁻¹ καθώς κυμαίνεται από 30.5–43.8% με τα υψηλότερα ποσοστά να παρατηρούνται για τις μικρότερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου (Σχήμα 6.32 α). Η απόδοση του συστήματος ενεργού ιλύος-UF είναι μικρότερη από την αντίστοιχη των συστημάτων βερμικουλίτη-UF και μπεντονίτη-UF όταν τα τελευταία εφαρμόζονται για την απομάκρυνση Ni από υδατικά διαλύματα, ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο σύστημα (Σχήμα 6.26). Το αντίθετο παρατηρείται όταν στα υδατικά διαλύματα προστίθεται ζεόλιθος ως μέσο προσρόφησης. Η απομάκρυνση του Ni από το σύστημα UF που επεξεργάζεται υγρά απόβλητα απουσία ορυκτών καθώς και με την προσθήκη αυτών (Σχήμα 6.29) είναι μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει όταν στο σύστημα εφαρμόζεται ενεργός ιλύς με διαφορές που είναι ιδιαίτερα σημαντικές για τις μικρές και τις μέτριες συγκεντρώσεις μετάλλου. Τα παραπάνω συντείνουν στο συμπέρασμα ότι η προσθήκη ιλύος στο σύστημα υπερδιήθησης δεν είναι ιδιαίτερα αποδοτική για την απομάκρυνση του Ni, οδηγώντας σε μέτριες συνολικές απομακρύνσεις μετάλλου για όλο το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων μετάλλου. Οι μέτριες βέβαια απομακρύνσεις του Ni από το σύστημα ιλύος μπορούν εν μέρει να αποδοθούν στην σχετικά μικρή συγκέντρωση των στερεών της ιλύος (MLSS = 4.7 g l⁻¹) που εφαρμόζεται στα συγκεκριμένα πειράματα.

Η συνολική απομάκρυνση Ni που επιτυγχάνεται από το σύστημα είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του Zn (Σχήμα 6.32α), γεγονός που παρατηρείται πιο έντονα για τις μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλων. Ωστόσο, το γεγονός αυτό δεν επιβεβαιώνεται από τα q_m , σύμφωνα με τα οποία η προσροφητική χωρητικότητα της ιλύος είναι μεγαλύτερη για το Ni από ότι για τον Zn. Αυτό συμβαίνει διότι η συγκέντρωση q_e συνεχίζει να αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της αρχικά διαθέσιμης συγκέντρωσης, ενώ δεν παρατηρείται αντίστοιχη συμπεριφορά για τον Zn. Πρέπει ακόμα να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση των MLSS της ιλύος που εμπλουτίζεται με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Ni (MLSS = 4.7 g l⁻¹) είναι μικρότερη από την αντίστοιχη που εφαρμόζεται στα πειράματα Zn (MLSS = 5.84 g l⁻¹), γεγονός που δεν καθιστά τα αποτελέσματα άμεσα συγκρίσιμα.

Η απόδοση του συστήματος ιλύος-UF για την απομάκρυνση του Cu από μονοσυστατικά διαλύματα είναι υψηλή και κυμαίνεται από 77–90% σε pH 5.5, με τις μεγαλύτερες απομακρύνσεις να επιτυγχάνονται για τις μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλου (Σχήμα 6.32 α). Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cu από το σύστημα ιλύος-UF είναι μικρότερη από την αντίστοιχη που επιτυγχάνεται από το σύστημα ορυκτών-UF σε υδατικά διαλύματα για συγκεντρώσεις μετάλλου που κυμαίνονται από 10–200 mg l⁻¹, ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλου παρατηρείται το αντίθετο για τα συστήματα στα οποία εφαρμόζεται ζεόλιθος και

βερμικουλίτης. Το σύστημα μπεντονίτη–UF φαίνεται να είναι πιο αποτελεσματικό από αυτό που περιλαμβάνει ιλύ για όλο σχεδόν το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων του Cu. Επιπλέον, παρατηρείται ότι το σύστημα ιλύος – UF επιτυγχάνει σημαντικά μεγαλύτερη απομάκρυνση Cu από ότι Ni ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων. Ο Zn (pH = 6) απομακρύνεται πιο αποτελεσματικά από το σύστημα συγκριτικά με τον Cu (pH = 5.5) για συγκεντρώσεις μετάλλων που κυμαίνονται από 10 – 50 mg l⁻¹. Ωστόσο, για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλου φαίνεται ότι η απόδοση του συστήματος είναι σημαντικά μεγαλύτερη για το Cu. Το q_i της ιλύος αυξάνεται σχεδόν γραμμικά με την αύξηση της αρχικά διαθέσιμης συγκέντρωσης του Cu από τα 7 στα 435 mg l⁻¹ (Σχήμα 6.33 α). Η συγκέντρωση του Cu που προσροφάται είναι σημαντικά μεγαλύτερη της αντίστοιχης που προσροφάται στα τρία ορυκτά για όλο το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων (Σχήμα 6.27, Σχήμα 6.33 α).

Η απομάκρυνση του Cu όταν το σύστημα ιλύος–UF εφαρμόζεται σε pH 6 είναι σημαντικά μεγαλύτερη αυτή που παρατηρείται σε pH 5.5 για όλο το εύρος των αρχικά προστιθέμενων συγκεντρώσεων, λόγω της αυξημένης καταβύθισης του μετάλλου. Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις Cu σε pH 6 κυμαίνονται από 91–95.4% για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου από 10–500 mg l⁻¹. Η συγκέντρωση του Cu που προσροφάται στην ιλύ σε pH 6 είναι μικρότερη από την αντίστοιχη που προκύπτει σε pH 5.5, καθώς στην πρώτη περίπτωση η διαθέσιμη συγκέντρωση Cu για προσρόφηση στις βιοκροκίδες είναι μικρότερη. Ωστόσο η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει στην τελική εκροή μικρότερη όταν το σύστημα ενεργού ιλύος–UF εφαρμόζεται σε pH 6. Επιπλέον, εάν η σύγκριση γίνει για παρόμοιες αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλου, οι οποίες ωστόσο δεν αντιστοιχούν στις ίδιες αρχικά προστιθέμενες συγκεντρώσεις δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές στα q_i για pH=5.5 και 6, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τα συγκρίσιμα q_m της ιλύος στα συγκεκριμένα pH. Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση του Cu είναι σημαντικότερη για τη λειτουργία του συστήματος σε pH 5.5 από ότι σε pH 6, καθότι στην τελευταία περίπτωση οι απομακρύνσεις παραμένουν υψηλές ακόμα και για μεγάλες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου. Η εφαρμογή του μπεντονίτη για την απομάκρυνση του Cu από υδατικά διαλύματα σε pH = 6 οδηγεί σε μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση (Σχήμα 6.26 β-δ) από αυτή που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή της ενεργού ιλύος (Σχήμα 6.32 α). Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση των MLSS είναι χαμηλότερη από τη συγκέντρωση του ορυκτού (4.7 g l⁻¹ έναντι 10 g l⁻¹). Η προσρόφηση (σε mg g⁻¹) του Cu στην ιλύ είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στο μπεντονίτη. Η απόδοση του συστήματος ιλύος–UF σε pH = 6 είναι μεγαλύτερη για την απομάκρυνση του Cu συγκριτικά με αυτή του Ni και του Zn σε όλο το εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων. Η απόδοση των μέσων προσρόφησης για τη δέσμευση του Cu ακολουθεί τη σειρά: ενεργός ιλύς>μπεντονίτης>βερμικουλίτης>ζεόλιθος.

Η απόδοση του συστήματος ιλύος (MLSS=4.7 g l⁻¹)–UF για την απομάκρυνση του Cr³⁺ σε pH 5.5 μειώνεται κατά 22 π.μ., καθώς η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου αυξάνεται από τα 10 στα 500 mg l⁻¹ (Σχήμα 6.32 α). Το σύστημα επιτυγχάνει μέτριες απομακρύνσεις για συγκεντρώσεις Cr³⁺ μεγαλύτερες των 200 mg l⁻¹. Συγκρίνοντας την απόδοση των προσροφητών στο ίδιο εύρος αρχικά διαθέσιμων συγκεντρώσεων μετάλλου, παρατηρείται ότι η ποσότητα του Cr³⁺ που προσροφάται στις βιοκροκίδες είναι κατά 22-30 π.μ. μεγαλύτερη από αυτή που προσροφάται στο μπεντονίτη (Σχήμα 6.27, Σχήμα 6.33 α). Οι διαφορές είναι ακόμα μεγαλύτερες όταν εφαρμόζεται ζεόλιθος (31–52%). Η αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης του Cr³⁺ οδηγεί σε γραμμική σχεδόν αύξηση της προσροφούμενης συγκέντρωσης του μετάλλου στην ιλύ. Επιπλέον παρατηρείται ότι τόσο η συνολική απόδοση του συστήματος ενεργού ιλύος–UF, όσο και η αποκλειστική συνεισφορά της ενεργού ιλύος είναι μεγαλύτερη για την απομάκρυνση του Cu έναντι του Cr³⁺ σε pH 5.5, ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Pb από το σύστημα ιλύος (MLSS = 5.3 g l⁻¹)–UF σε pH 6 είναι μεγαλύτερη του 99% για όλο το εύρος των εξεταζόμενων αρχικών συγκεντρώσεων (10–3200 g l⁻¹) (Σχήμα 6.34 α). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την αποτελεσματικότητα του συστήματος για την απομάκρυνση του συγκεκριμένου μετάλλου. Η εκροή του συστήματος είναι απαλλαγμένη από ιόντα Pb για αρχικές συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 10–320 mg l⁻¹. Η συνολική απομάκρυνση του Pb από το σύστημα είναι μεγαλύτερη από αυτή του Ni, του Zn και του Cu, γεγονός που οφείλεται τόσο στην αυξημένη καταβύθιση του μετάλλου στο δεδομένο pH, όσο και στην αυξημένη προσρόφηση στην ενεργό ιλύ (Σχήμα 6.34 β). Η εκλεκτικότητα των προσροφητικών υλικών για το Pb στο ίδιο εύρος αρχικά διαθέσιμων συγκεντρώσεων

ακολουθεί τη σειρά ενεργός ιλύς>μπεντονίτης>βερμικουλίτης>ζεόλιθος. Επιπλέον, για παρόμοιες αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλων (αλλά διαφορετικές προστιθέμενες συγκεντρώσεις αυτών) παρατηρείται ότι το q_t της ιλύος είναι σημαντικά μεγαλύτερο για το Cu και το Pb από ότι για το Ni και τον Zn γεγονός που επιβεβαιώνεται και από τη σειρά των q_m .

Στο Σχήμα 6.32 (β-δ) φαίνεται ότι η συνολική απόδοση του συστήματος στο οποίο το ορυκτό προστίθεται στην ιλύ μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων. Αντίθετα, η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στα ορυκτά αυξάνεται καθώς αυξάνεται η αρχικά διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης συγκέντρωση των μετάλλων στην υγρή φάση (Σχήμα 6.33 β-δ).

Η διαθέσιμη συγκέντρωση του Zn για τη διεργασία της προσρόφησης στα ορυκτά σε pH 6 είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή που αρχικά προστίθεται στο σύστημα και κυμαίνεται από 0.5–250 mg l⁻¹. Παρατηρείται ότι για τις μικρές διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλου που εξετάζονται (C_0 10-100 mg l⁻¹ ή C_{50} 0.5–15 mg l⁻¹) η συγκέντρωση του ψευδαργύρου που απομακρύνεται λόγω προσρόφησης στα ορυκτά είναι ιδιαίτερα μικρή (Σχήμα 6.33 β-δ). Αυτό οφείλεται στη μικρή διαθέσιμη συγκέντρωση του Zn για προσρόφηση στο ορυκτό στο ανταγωνιστικό περιβάλλον ενεργού ιλύος, καθότι πρώτα διενεργείται η διεργασία της προσρόφησης του μετάλλου στην ενεργό ιλύ και έπειτα πραγματοποιείται η προσθήκη του ορυκτού. Η συμπεριφορά των ορυκτών για τη δέσμευση των μετάλλων σε περιβάλλον ιλύος εξετάζεται στην Ενότητα 6.4.1.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni όταν προστίθεται ορυκτό στο σύστημα ιλύος–UF είναι σημαντικά μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται απουσία ορυκτού. Η προσθήκη ορυκτών στην ιλύ έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη συνολική απομάκρυνση μετάλλου από την αντίστοιχη που παρατηρείται όταν τα ορυκτά προστίθενται σε υδατικά διαλύματα (Σχήμα 6.26 β-δ), ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου. Η συνολική απόδοση του συστήματος ορυκτών–UF για την απομάκρυνση Ni από υγρά απόβλητα είναι μεγαλύτερη από αυτή του συστήματος ιλύος–ορυκτών–UF, όταν ο μπεντονίτης και ο ζεόλιθος είναι τα ορυκτά που εφαρμόζονται στα συστήματα. Η αύξηση της αρχικά διαθέσιμης συγκέντρωσης του Ni από τα 5.6 στα 348 mg l⁻¹ οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται στα τρία ορυκτά (Σχήμα 6.33 β-δ). Το q_t των ορυκτών σε περιβάλλον ιλύος είναι μικρότερη από την αντίστοιχη σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων λόγω των μικρότερων διαθέσιμων αρχικών συγκεντρώσεων του μετάλλου στην ενεργό ιλύ και της παρεμπόδισης της δράσης τους από τις βιοκροκίδες.

Η συνολική απομάκρυνση του Cu με την εφαρμογή του συστήματος ιλύος–ορυκτών–UF στο pH 5.5 είναι πολύ μεγάλη και κυμαίνεται από 91 – 98.9%, 96 – 99.6 % και 90 - 98.5% για το βερμικουλίτη, το μπεντονίτη και το ζεόλιθο αντίστοιχα (Σχήμα 6.32 β-δ). Οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις μετάλλου παρατηρούνται για τις μικρότερες και μεσαίες αρχικές συγκεντρώσεις Cu. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cu από τα 10 στα 100 mg l⁻¹ φαίνεται να μην επιδρά ιδιαίτερα στην συνολική απόδοση του συστήματος, ενώ η μετέπειτα αύξηση της συγκέντρωσης φαίνεται να συνοδεύεται από σταδιακή αλλά μικρή μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου. Η απομάκρυνση του Cu από το ανάμικτο υγρό με την εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος ιλύος–ορυκτών–UF είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών–UF για την απομάκρυνση του μετάλλου από υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα (Σχήμα 6.26, 6.29). Αυτό οφείλεται κυρίως στην αυξημένη απόδοση της ιλύος για τη δέσμευση του συγκεκριμένου μετάλλου. Έτσι, η συνεργιστική δράση της ιλύος και των ορυκτών είναι ιδιαίτερα αποδοτική για την απομάκρυνση του Cu, ακόμα και για τα δείγματα που είναι επιβαρυσμένα με υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου. Επιπλέον, η ιλύς περιέχει ιόντα καθώς και οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες που πιθανά δεσμεύονται στις βιοκροκίδες και παρασύρουν μαζί τους το μέταλλο. Το q_t των τριών ορυκτών αυξάνεται με την αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης του Cu (Σχήμα 6.33 β-δ). Ωστόσο, η προσροφούμενη συγκέντρωση του μετάλλου στα ορυκτά σε περιβάλλον ιλύος είναι σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη που προσδιορίζεται σε υδατικά διαλύματα. Αυτό οφείλεται κυρίως στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Cu για προσρόφηση στα ορυκτά σε περιβάλλον ιλύος αλλά και στην παρεμπόδιση της δράσης τους από τις βιοκροκίδες. Η απομάκρυνση του Cu είναι πολύ υψηλή όταν το σύστημα ορυκτών–ιλύος–UF εφαρμόζεται σε pH 6, καθώς η απομάκρυνση του μετάλλου είναι μεγαλύτερη του 97% ανεξάρτητα από το ορυκτό που εφαρμόζεται (Σχήμα 6.32 β-δ). Η

απομάκρυνση του Cu που επιτυγχάνεται όταν στο σύστημα ιλύος-UF προστίθεται μπεντονίτης κυμαίνεται από 99.5→99.9%. Ωστόσο, η συγκέντρωση του Cu που προσροφάται στα ορυκτά σε pH 6 είναι μικρότερη αυτής που προκύπτει σε pH 5.5, λόγω της σημαντικά μικρότερης συγκέντρωσης που παραμένει στο ανάμικτο υγρό στο pH 6 και είναι διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης.

Η προσθήκη μπεντονίτη αυξάνει την απόδοση του συστήματος ενεργού ιλύος-UF για την απομάκρυνση του Cr^{3+} σε pH 5.5 κατά 29–47 π.μ., με τη συνεισφορά του ορυκτού να είναι σημαντικότερη στις μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις που εξετάζονται (Σχήμα 6.32 β-δ). Ταυτόχρονα, η εφαρμογή του ορυκτού περιορίζει την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου, καθώς η μείωση που συντελείται στην απομάκρυνση με την αύξηση της συγκέντρωσης από τα 10 στα 500 mg l^{-1} είναι μικρότερη του 6%. Η αρχική συγκέντρωση δεν φαίνεται να επιδρά στην απόδοση του συστήματος για αρχικές συγκεντρώσεις μικρότερες 320 mg l^{-1} . Η εφαρμογή μπεντονίτη στο σύστημα ιλύος-UF είναι πιο αποτελεσματική από αυτή του βερμικουλίτη και ιδιαίτερα του ζεόλιθου. Η απόδοση q_t των ορυκτών για τη δέσμευση του Cr^{3+} μειώνεται όταν αυτά βρίσκονται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον ενεργού ιλύος (Σχήμα 6.33 β-δ).

Η προσθήκη ορυκτών στο σύστημα ιλύος-UF έχει μικρή επίδραση στην απομάκρυνση του Pb, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του μετάλλου (>99%) έχει ήδη απομακρυνθεί (Σχήμα 6.34 α). Ωστόσο, το σύστημα ορυκτού-ιλύος-UF αυξάνει το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων για το οποίο η τελική εκροή έχει πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης δεν επηρεάζει ιδιαίτερα την απομάκρυνση του Pb, καθώς η τελευταία κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα για όλο το εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων. Η προσροφούμενη συγκέντρωση του Pb στα ορυκτά σε περιβάλλον ιλύος είναι ιδιαίτερα μικρή (<2.5 mg g^{-1}), καθώς οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλου στο ανάμικτο υγρό είναι πολύ μικρές (Σχήμα 6.34 γ). Οι απομακρύνσεις του Pb από το σύστημα ορυκτών-ιλύος-UF είναι μεγαλύτερες από αυτές που επιτυγχάνονται όταν το σύστημα ορυκτών-UF εφαρμόζεται για την απομάκρυνση του μετάλλου από υγρά απόβλητα και οφείλεται στην υψηλή εκλεκτικότητα της ιλύος για τη δέσμευση του Pb.

Η απόδοση του συστήματος ιλύος-UF για την απομάκρυνση Ni, Zn, Cu, Pb από ανάμικτο υγρό που περιέχει 10 - 500 mg l^{-1} από το κάθε μέταλλο σε pH 6 είναι σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη που επιτυγχάνεται όταν το κάθε μέταλλο προστίθεται μεμονωμένα στο ανάμικτο υγρό (Σχήμα 6.32 α). Αυτό οφείλεται στον ανταγωνισμό των μετάλλων για την πρόσληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης στις βιοκροκίδες της ιλύος, καθώς και στη μερική παρεμπόδιση της δράσης αυτών λόγω της μεγαλύτερων συνολικά προστιθέμενων αρχικών συγκεντρώσεων μετάλλων. Η μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Ni, Zn, Cu, Pb στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά διαλύματα ανάμικτου υγρού κυμαίνεται από 9–15%, 28–55%, 1–15% και 6–10%, ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων. Η παρουσία των τεσσάρων μετάλλων σε υψηλές συγκεντρώσεις στο ανάμικτο υγρό επιταχύνει τον κορεσμό των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης των βιοκροκίδων. Η απόδοση του συστήματος ιλύος-UF σε pH 6 για την ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni}$, που συμπίπτει με αυτή που προκύπτει για τα μονοσυστατικά. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων οδηγεί σε μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης αυτών η οποία είναι πιο σημαντική για το Ni και τον Zn. Η συγκέντρωση του Zn και του Ni που προσροφάται στη ιλύ στα πολυσυστατικά διαλύματα είναι μικρότερη σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά, παρότι οι αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις των μετάλλων είναι μεγαλύτερες στα πολυσυστατικά (Σχήμα 6.33 α). Η ταυτόχρονη παρουσία του Pb και του Cu για τα οποία η ιλύς παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα παρεμποδίζει σημαντικά την πρόσληψη του Ni και του Zn. Αντίθετα, το q_t της ιλύος είναι μεγαλύτερο για τη δέσμευση του Pb και του Cu από πολυσυστατικά διαλύματα, λόγω των μεγαλύτερων διαθέσιμων συγκεντρώσεων των μετάλλων για προσρόφηση στη ιλύ στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά. Η απόδοση της προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ στο πολυσυστατικό διάλυμα ακολουθεί τη σειρά $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni}$. Επομένως, είναι εμφανής η μεγαλύτερη απόδοση της ιλύος για την απομάκρυνση του Cu και του Pb, παρά τις μικρότερες διαθέσιμες συγκεντρώσεις των μετάλλων αυτών. Η προσθήκη ορυκτών στο σύστημα ιλύος-UF σε pH 6 αυξάνει την ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni, Zn, Cu και Pb από τα πολυσυστατικά διαλύματα, η οποία ωστόσο είναι μικρότερη από αυτή που παρατηρείται στα μονοσυστατικά (Σχήμα 6.32 β-δ).

Η απόδοση του συστήματος ορυκτών-λύος-UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα πολυσυστατικά διαλύματα μειώνεται κατά τη σειρά $Zn > Ni > Cu > Pb$. Η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα ορυκτών-λύος-UF (pH 6) μειώνεται κατά τη σειρά $Pb > Cu > Zn > Ni$ για το σύστημα που περιλαμβάνει μπεντονίτη και ζεόλιθο και $Pb > Cu > Ni > Zn$ για το σύστημα στο οποίο εφαρμόζεται βερμικουλίτης. Η μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση του Cu και ιδιαίτερα του Pb έναντι του Zn και του Ni οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη μεγαλύτερη κατακρήμνιση και προσρόφηση των μετάλλων στο ανάμικτο υγρό. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης από τα 10 στα 500 mg l⁻¹ συντελεί σε μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης όλων των μετάλλων η οποία είναι ιδιαίτερα σημαντική για το Ni και τον Zn, ενώ επιδρά λιγότερο την απομάκρυνση του Pb. Η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης επηρεάζει περισσότερο την απόδοση των συστημάτων κατά την επεξεργασία πολυσυστατικών διαλυμάτων σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά. Η συγκέντρωση των μετάλλων (q_t) που προσροφάται στα ορυκτά σε πολυσυστατικό περιβάλλον λύος μειώνεται κατά τη σειρά: $Ni > Zn > Cu > Pb$ για το βερμικουλίτη, $Zn > Ni > Cu > Pb$ για το μπεντονίτη. Η σειρά προσρόφησης για το ζεόλιθο είναι $Zn > Ni > Cu > Pb$ για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων από 10 – 320 mg l⁻¹ και $Cu > Zn > Ni > Pb$ για συγκεντρώσεις 400 – 500 mg l⁻¹ (Σχήμα 6.33 β-δ). Η μικρότερη απόδοση των ορυκτών για την προσρόφηση του Pb και του Cu οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση αυτών στην υγρή φάση (βλ Ενότητα 6.4.1). Το q_t των ορυκτών για την δέσμευση του Ni και του Zn είναι μικρότερο στα πολυσυστατικά σε σχέση με τα μονοσυστατικά διαλυμάτων, λόγω της ανταγωνιστικής παρουσίας του Pb και του Cu. Αντίθετα, το q_t των ορυκτών για το Cu και το Pb είναι μεγαλύτερο στα πολυσυστατικά διαλύματα, λόγω της μεγαλύτερης διαθέσιμης συγκέντρωσης σε σχέση με τα μονοσυστατικά.

Συμπερασματικά, στις περισσότερες περιπτώσεις η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων οδηγεί σε μείωση της συνολικής απόδοσης του συστήματος (%) ως προς την απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου και σε αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού. Σε αντίστοιχο συμπέρασμα καταλήγουν και άλλοι ερευνητές (Vieira et al., 2010; Çoruh & Ergun, 2009; Wu et al. 2008c). Σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου η αναλογία των μεταλλικών ιόντων προς τη μάζα του προσροφητικού υλικού είναι χαμηλή με αποτέλεσμα η προσρόφηση να μην εξαρτάται σημαντικά από την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (Gurta & Bhattacharya, 2008). Αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων σημαίνει ότι περισσότερα μεταλλικά ιόντα είναι διαθέσιμα για τη προσρόφηση σε δεδομένη ποσότητα στερεού με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο ανταγωνισμός των ιόντων. Αυτό οδηγεί σε μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης, αλλά και σε αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται. Σε υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων η κινητήρια δύναμη για τη μεταφορά των ιόντων από την υγρή φάση διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του στερεού αυξάνεται (Arief et al., 2008). Επιπλέον, με την αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου αυξάνεται ο αριθμός των μεταλλικών ιόντων για κάθε διαθέσιμη θέση προσρόφησης με αποτέλεσμα να επέρχεται σταδιακός κορεσμός των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Όταν το σύστημα επέλθει σε κατάσταση κορεσμού η μετέπειτα αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων δεν συνοδεύεται από αύξηση της προσροφούμενης συγκέντρωσης. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου, η κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή είναι μικρή με αποτέλεσμα η δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων να είναι ο επικρατών μηχανισμός προσρόφησης. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του μετάλλου ευνοείται η συγκέντρωση ουσιών και συσσωματωμάτων στην επιφάνεια. Η αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε κορεσμό των επιφανειακών θέσεων προσρόφησης και η επιφανειακή κατακρήμνιση αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό (Doula & Dimirkou, 2008).

Στις περισσότερες περιπτώσεις, ο κορεσμός των ενεργών θέσεων προσρόφησης επέρχεται σε μικρότερες διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλου στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά διαλύματα. Το τελευταίο βέβαια εξαρτάται και από το βαθμό επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων στην προσρόφηση των μετάλλων. Η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων επιταχύνει τον κορεσμό με αποτέλεσμα η μετέπειτα αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων να μην συνοδεύεται από σημαντική αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας ανά μονάδα μάζας στερεού. Συνήθως, τα ορυκτά εμφανίζουν ταχύτερο κορεσμό (σε μικρότερες συγκεντρώσεις) για τα μέταλλα στα οποία παρουσιάζουν μικρότερη εκλεκτικότητα. Ωστόσο, αυτό δεν είναι απόλυτο καθώς ο σχηματισμός μεταλλικών ιζημάτων/συμπλόκων που δημιουργούνται ή δεσμεύονται στην επιφάνεια του ορυκτού επιταχύνει τον κορεσμό της ακόμα και σε

μικρές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων που εμφανίζουν υψηλή συγγένεια για το ορυκτό. Στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρείται ότι ο κορεσμός των ενεργών θέσεων των ορυκτών επέρχεται σε μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλου σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων από ότι στα υδατικά διαλύματα. Η παρουσία ανταγωνιστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα καθώς και η δημιουργία συμπλόκων/ιζημάτων που πιθανά δεσμεύονται στο ορυκτό επιταχύνουν τον κορεσμό της επιφάνειάς του.

Ο βαθμός επίδρασης της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση των μετάλλων εξαρτάται το είδος του μετάλλου, την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και το είδος της υγρής φάσης στο οποίο περιέχεται το μέταλλο και το βαθμό παρεμπόδισης που υφίσταται το ορυκτό για τη δέσμευση αυτού. Η επίδραση αυτή είναι συνήθως μικρότερη σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων και ιλύος από ότι σε υδατικό περιβάλλον, εξετάζοντας το ίδιο εύρος αρχικά προστιθέμενων συγκεντρώσεων. Ωστόσο, οι μικρότερες διαθέσιμες συγκεντρώσεις των μετάλλων στα υγρά απόβλητα και την ιλύ σε σύγκριση με τα υδατικά διαλύματα δεν καθιστούν άμεσα συγκρίσιμη την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση του μετάλλου στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης. Σε κάθε περίπτωση η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στη συνολική απόδοση του συστήματος και στην απόδοση της προσρόφησης σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων και ιλύος είναι σημαντικότερη στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Επιπλέον, η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης είναι μικρότερη για τα μέταλλα που εμφανίζουν υψηλές απομακρύνσεις από το σύστημα. Τέλος, η μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης επηρεάζει περισσότερο την απόδοση των συστημάτων κατά την επεξεργασία πολυσυστατικών από ότι μονοσυστατικών διαλυμάτων μετάλλων.

Η αρχική συγκέντρωση έχει σημαντικό αντίκτυπο στη διαμόρφωση του q_t και επιδρά στη σειρά προσρόφησης των διαφορετικών μετάλλων σε συγκεκριμένο ορυκτό. Τα μέταλλα που χαρακτηρίζονται από μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση (π.χ. Pb, Cu) συγκριτικά με άλλα μέταλλα (π.χ. Ni) για την ίδια αρχικά προστιθέμενη συγκέντρωση στο σύστημα εμφανίζουν μειωμένη προσρόφηση στα ορυκτά, παρότι το q_m των ορυκτών για αυτά μπορεί να είναι μεγαλύτερο. Αυτό συμβαίνει διότι το q_m προκύπτει από την εξέταση ενός μεγάλου εύρους αρχικά διαθέσιμων συγκεντρώσεων και δίνει πιο αντιπροσωπευτική εικόνα της απόδοσης των ορυκτών για τα διαφορετικά μέταλλα. Συνεπώς, η μικρότερη προσρόφηση ορισμένων μετάλλων έναντι κάποιων άλλων οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση αυτών και όχι στη μικρότερη εκλεκτικότητα των ορυκτών για αυτά. Η σύγκριση της απόδοσης των προσροφητών για την απομάκρυνση συγκεκριμένης συγκέντρωσης μετάλλων σε pH που ευνοείται η κατακρήμνιση/συμπλοκοποίηση εισάγει ένα βαθμό υποκειμενικότητας. Για το λόγο αυτό, η σύγκριση πρέπει να πραγματοποιείται είτε βάσει του q_m που προκύπτει από τις ισόθερμες ισορροπίας, είτε βάσει της προσρόφησης που παρατηρείται για την ίδια διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων. Στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρείται ικανοποιητική απομάκρυνση των μετάλλων με την εφαρμογή του συστήματος προσροφητών-UF κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, ακόμα και για υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων. Η παραγόμενη εκροή, ανάλογα με τη συγκέντρωσή της σε μέταλλα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί, να διατεθεί στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων ή να υποστεί περαιτέρω βιολογική επεξεργασία.

Η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων που επιλέγεται για τη διενέργεια των υπόλοιπων πειραμάτων είναι αυτή των 320 mg l^{-1} , ώστε να προσομοιωθούν υγρά βιομηχανικά απόβλητα. Η επιλογή υψηλής αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων γίνεται ώστε να καταστεί δυνατή η αξιολόγηση και η σύγκριση της απόδοσης των συνδυασμένων συστημάτων για την επεξεργασία ιδιαίτερα επιβαρυσμένων με μέταλλα υγρών αποβλήτων υπό διαφορετικές λειτουργικές συνθήκες.

6.8 Διεργασία προσρόφησης - διήθησης δύο σταδίων

6.8.1 Εφαρμογή ορυκτών στο διήθημα υγρών αποβλήτων

Στην παρούσα Ενότητα εξετάζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση του μετάλλου σε διεργασία δύο σταδίων. Στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η διήθηση των υγρών αποβλήτων διαμέσου των μεμβρανών UF, ενώ στο δεύτερο στάδιο η διεργασία της προσρόφησης με την προσθήκη ορυκτών στο παραγόμενο διήθημα. Η εξέταση της διεργασίας δύο σταδίων πραγματοποιείται προκειμένου

να αξιολογηθεί η συμπεριφορά των ορυκτών για την απομάκρυνση των μετάλλων από εκροή που προκύπτει από την προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων με χρήση μεμβρανών. Στον Πίνακα 6.27 συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά της εκροής των μεμβρανών UF που προκύπτει κατόπιν διήθησης υγρών αποβλήτων που έχουν εμπλουτιστεί με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου σε μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό διάλυμα. Οι αρχικές συγκεντρώσεις κάθε μετάλλου που προστίθεται στα υγρά απόβλητα (πριν τη διήθησή τους) δίνονται στον Πίνακα 3.10. Τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων δίνονται στον Πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.27: Χαρακτηριστικά διηθήματος UF που προκύπτει από διήθηση υγρών αποβλήτων εμπλουτισμένων με διαφορετικά μέταλλα.

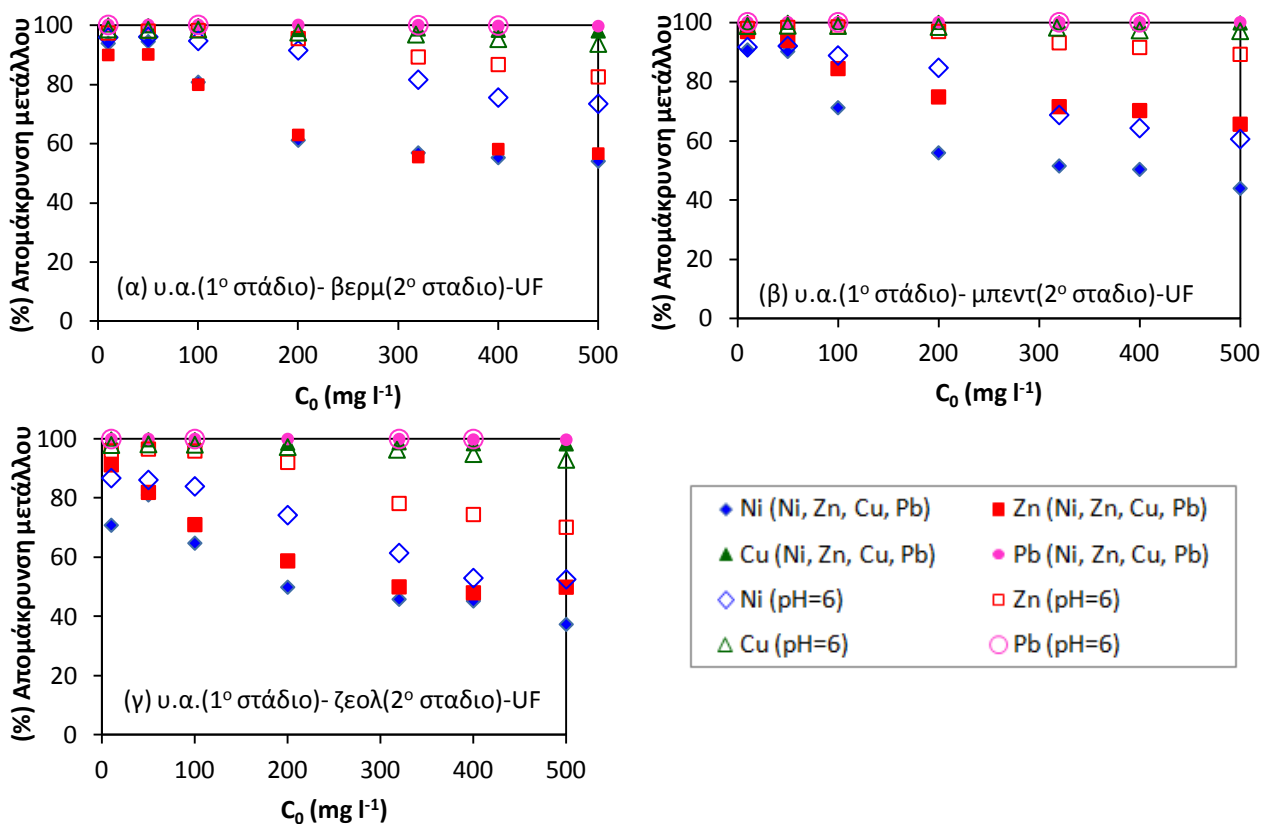
Παράμετρος	Zn	Ni	Cu	Pb& Πολυστοιχειακό (Ni, Zn, Cu, Pb)
	Μέση τιμή (Διακύμανση)	Μέση τιμή (Διακύμανση)	Μέση τιμή (Διακύμανση)	Μέση τιμή (Διακύμανση)
pH	6.2 (5.8 – 6.5)	6.2 (5.9 – 6.4)	6.3 (5.9 – 6.6)	6.0 (5.7 – 6.5)
TSS (mg l ⁻¹)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
VSS (mg l ⁻¹)	-	-	-	-
COD (mg l ⁻¹)	109 (89 – 167)	48 (41 – 91)	70 (58 – 119)	99 (71 – 141)
DOC (mg l ⁻¹)	41 (31 – 62)	25 (16 – 37)	26 (21 – 40)	37 (25 – 59)
IC (mg l ⁻¹)	126 (89 – 189)	125 (94 – 164)	71 (58 – 126)	82 (63 – 129)
SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	29 (22 – 39)	30 (24 – 45)	21 (16 – 29)	33 (26 – 46)
Cl ⁻ (mg l ⁻¹)	133 (105 – 149)	132 (107 – 151)	139 (101 – 158)	156 (112 – 194)
PO ₄ -P (mg l ⁻¹)	9.2 (6.8 – 14.6)	8.56 (5.8 – 15.7)	7.5 (5.2 – 13.9)	7.6 (3.1 – 15.2)
TP (mg l ⁻¹)	9.7 (7.1 – 15.73)	9.4 (6.9 – 17.2)	8.9 (5.6 – 14.7)	8.8 (3.8 – 17.2)
NH ₄ -N (mg l ⁻¹)	56.5 (48.9 – 70.2)	49.8 (42.1 – 61.4)	31.9 (34.8 – 49.4)	32.7 (16.6 – 54.9)
N _{οργανικό} (mg l ⁻¹)	2.86 (2.04 – 4.89)	2.75 (1.91 – 4.99)	3.91 (2.77 – 7.86)	3.06 (1.16 – 5.62)
K (mg l ⁻¹)	16 (11 – 22)	17 (12 – 21)	16 (12 – 22)	20 (14 – 27)
Na (mg l ⁻¹)	175 (150 – 213)	174 (152 – 215)	161 (137 – 189)	193 (153 – 231)
Ca (mg l ⁻¹)	185 (161 – 224)	166 (138 – 211)	155 (120 – 189)	204 (171 – 241)
Mg (mg l ⁻¹)	35 (29 – 46)	28 (24 – 31)	36 (29 – 40)	33 (25 – 47)

Στη διεργασία δύο σταδίων, το διήθημα των υγρών αποβλήτων αποτελεί ουσιαστικά την υγρή φάση στην οποία προστίθεται συγκεκριμένη ποσότητα ορυκτού προκειμένου να απομακρυνθεί η εναπομένουσα συγκέντρωση των μετάλλων. Παρότι στα υγρά απόβλητα τα μέταλλα προστίθενται σε συγκεκριμένο εύρος συγκεντρώσεων, ένα μέρος αυτών που δεμεύεται σε ιζήματα/σύμπλοκα και προσροφάται στα στερεά και κολλοειδή σωματίδια και επομένως κατακρατάται από τις UF μεμβράνες (πρώτο στάδιο). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα το εύρος των συγκεντρώσεων των μετάλλων στο διήθημα των υγρών αποβλήτων που είναι διαθέσιμες για προσρόφηση στα ορυκτά να ποικίλει. Αυτό καθορίζεται από την απόδοση του πρώτου σταδίου. Η συγκέντρωση του μετάλλου που προστίθεται αρχικά στα υγρά απόβλητα επηρεάζει τη διαμόρφωση των χαρακτηριστικών της εκροής. Ένα μέρος του μετάλλου δεσμεύεται σε οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες, σχηματίζοντας διαλυτά και αδιάλυτα σύμπλοκα. Τα αδιάλυτα σύμπλοκα, καθώς και τα διαλυτά μακρομόρια κατακρατώνται από τις μεμβράνες, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις παραμέτρων, όπως είναι το DOC, IC, SO₄²⁻, PO₄³⁻, Cl⁻ να είναι μειωμένες στην εκροή του συστήματος UF. Ο βαθμός μείωσης των παραμέτρων αυτών εξαρτάται από την αρχική τους συγκέντρωση στα υγρά απόβλητα, τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων, το είδος και τη συγκέντρωση του μετάλλου και κατά πόσο αυτό δεσμεύεται σε ουσίες που κατακρατούνται από τις μεμβράνες UF. Επιπρόσθετα, σημαντικό μέρος των συγκεντρώσεων ορισμένων ρυπαντικών παραμέτρων (π.χ. σε όρους COD, TOC) απομακρύνεται από τις μεμβράνες UF, καθώς περιλαμβάνουν ουσίες μεγέθους μεγαλύτερου του μοριακού βάρους αποκοπής των μεμβρανών. Πρέπει να σημειωθεί ότι η αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά είναι ίδια στο σύστημα ενός και δύο σταδίων.

Η μικρότερη ικανότητα προσρόφησης των ορυκτών στα υγρά απόβλητα (Ενότητα 6.2.5) σε σχέση με αυτή που προκύπτει στη διεργασία δύο σταδίων οφείλεται στην παρουσία οργανικών και ανόργανων ουσιών-υποκαταστατών που ανταγωνίζονται με τα ορυκτά για τη δέσμευση των διαθέσιμων ιόντων του μετάλλου.

Ακόμα, ορισμένες οργανικές και ανόργανες ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα μπορεί να δεσμεύσουν ενεργές θέσεις των ορυκτών (χωρίς να παρασύρουν μαζί τους το μέταλλο) μειώνοντας έτσι την προσροφητική τους ικανότητα. Ταυτόχρονα, η δημιουργία σταθερών συμπλόκων με διαλυτούς υποκαταστάτες που δεν δεσμεύονται από το ορυκτό μειώνει την προσρόφηση, ενώ αυξάνει την κινητικότητα των μετάλλων. Στη διεργασία δύο σταδίων οι συγκεντρώσεις των ουσιών αυτών στο διήθημα είναι μειωμένες (Πίνακας 6.27) με αποτέλεσμα να αυξάνεται η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στα ορυκτά. Επομένως, η προσθήκη ορυκτών στο διήθημα των υγρών αποβλήτων συντελεί συνολικά σε μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου (Σχήμα 6.35) και σε αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται στα ορυκτά σε σύγκριση με τις αντίστοιχες απομακρύνσεις που παρατηρούνται όταν τα ορυκτά προστίθενται απευθείας στα υγρά απόβλητα (Σχήμα 6.29). Επιπρόσθετα, στο σύστημα ενός σταδίου, η πιθανή δέσμευση/καταβύθιση των συμπλόκων που σχηματίζονται μεταξύ του μετάλλου και των ουσιών των υγρών αποβλήτων στην επιφάνεια του προσροφητή μπορεί να επιταχύνει τον κορεσμό των ενεργών θέσεων προσρόφησης με αποτέλεσμα την έμφραξη των πόρων και την παρεμπόδιση της διάχυσης των κατιόντων σε αυτούς. Στο σύστημα δύο σταδίων, η κατακράτηση των αδιάλυτων ουσιών κατά το πρώτο στάδιο της διήθησης περιορίζει αυτό το φαινόμενο.

Στη συνέχεια της παρούσας Ενότητας αναλύεται και συγκρίνεται η συμπεριφορά των ορυκτών για την προσρόφηση μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα, σε σύστημα ενός και δύο σταδίων. Με αυτόν τον τρόπο αποκαλύπτεται ο βαθμός επίδρασης της σύστασης των υγρών αποβλήτων στην προσρόφηση των διαφορετικών μετάλλων στα ορυκτά. Η αποδοτικότητα του συστήματος δύο σταδίων κρίνεται βάσει του λόγου q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα και όχι βάσει της απόλυτης τιμής q_m καθώς ο στόχος είναι η τιμή αυτή να προσεγγίσει την αντίστοιχη τιμή που επιτυγχάνεται στα υδατικά διαλύματα (Πίνακας 6.7).



Σχήμα 6.35: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 των μετάλλων στην απόδοση (%) της διεργασίας δύο σταδίων που εφαρμόζει (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, και (γ) ζεόλιθο στο διήθημα των υγρών αποβλήτων (υ.α.) για την απομάκρυνση μετάλλων από μονοσυστατικό και πολυσυστατικό (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) διάλυμα

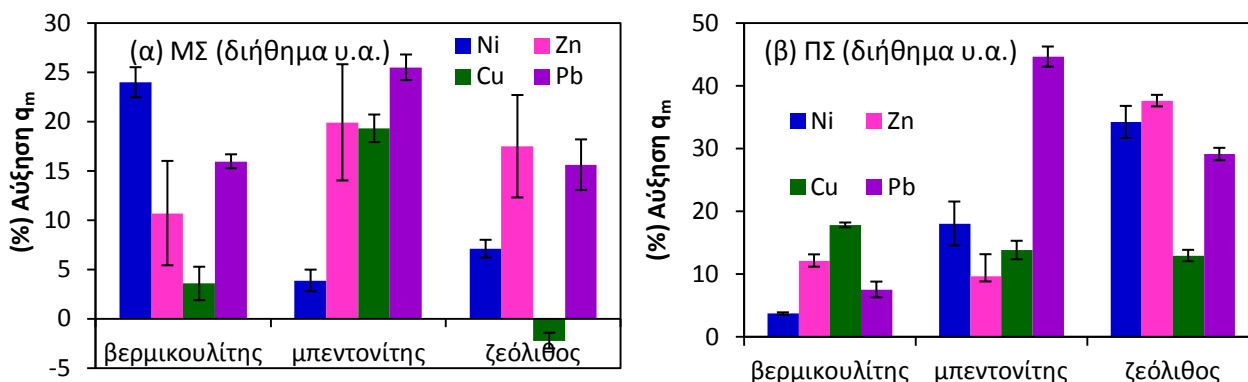
Η απομάκρυνση του Ni από μονοσυστατικό περιβάλλον, που επιτυγχάνεται λόγω της διεργασίας δύο σταδίων ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του Ni κυμαίνεται από 73–96%, από 61–92% και από 53–87% όταν στο σύστημα εφαρμόζεται βερμικουλίτης, μπεντονίτης και ζεόλιθος αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες απομακρύνσεις που παρατηρούνται στη διεργασία ενός σταδίου είναι 62–92%, 53–83% και 45–74%. Επιπλέον, η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών για το Ni είναι αυξημένη όταν οι προσροφητές προστίθενται στο διήθημα των υγρών αποβλήτων και όχι απευθείας σε αυτά (Πίνακας 6.5). Η διεργασία δύο σταδίων φαίνεται να είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την απομάκρυνση του Ni όταν στο σύστημα εφαρμόζεται βερμικουλίτης (Σχήμα 6.35α). Όπως προαναφέρεται στην Ενότητα 6.2.5, η αποτελεσματικότητα του βερμικουλίτη για την απομάκρυνση του Ni περιορίζεται σημαντικά όταν το συγκεκριμένο ορυκτό προστίθεται σε υγρά απόβλητα, γεγονός που συμφωνεί με τα ευρήματα και άλλων ερευνητών (Abollino et al., 2008; Malandrino et al., 2006). Συγκεκριμένα, ο λόγος q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα κυμαίνεται από 0.98–0.99, όταν ο βερμικουλίτης προστίθεται στο διήθημα των υγρών αποβλήτων και από 0.73–0.76 (q_m , ορυκτών σε υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα) όταν το ορυκτό προστίθεται απευθείας στα υγρά απόβλητα (Πίνακας 6.6β, 6.7). Κατά τη διεργασία δύο σταδίων η απόδοση του βερμικουλίτη για την προσρόφηση του Ni είναι συγκρίσιμη αυτής που επιτυγχάνεται όταν το ορυκτό εφαρμόζεται σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων. Αντίστοιχα, στη διεργασία δύο σταδίων η απόδοση του ζεόλιθου και του μπεντονίτη για την απομάκρυνση του Ni εμφανίζεται λίγο μεγαλύτερη από αυτή στο σύστημα του ενός σταδίου. Ωστόσο η διαφορά δεν είναι τόσο σημαντική όπως στην περίπτωση του βερμικουλίτη.

Η διεργασία δύο σταδίων είναι πιο ευνοϊκή για την προσρόφηση Zn σε μπεντονίτη, καθώς οδηγεί σε μεγαλύτερη αύξηση του λόγου q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα σε σύγκριση με τα άλλα δύο ορυκτά (Πίνακας 6.7). Παρατηρείται ότι ο ζεόλιθος υφίσταται τη μεγαλύτερη παρεμπόδιση για την πρόσληψη του Zn τόσο στη διεργασία ενός, όσο και σε αυτή των δύο σταδίων. Ωστόσο, ο ζεόλιθος ακόμα και σε υδατικό περιβάλλον χαρακτηρίζεται από μικρότερη εκλεκτικότητα για τον Zn σε σύγκριση με το μπεντονίτη και το βερμικουλίτη. Επομένως, η παρουσία ανταγωνιστικών ουσιών και ιόντων στα υγρά απόβλητα και στο διήθημα αυτών για τα οποία ο ζεόλιθος εμφανίζει μεγαλύτερη προτίμηση σε σχέση με τον Zn συμβάλλει στη μείωση της απόδοσης του ζεόλιθου για τη δέσμευση του Zn. Τα q_m του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη ακόμα και στη διεργασία των δύο σταδίων παραμένουν μικρότερα (q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα ≤ 0.81) από αυτά που προκύπτουν σε υδατικά διαλύματα παρά το γεγονός ότι τα ορυκτά αυτά εμφανίζουν αρκετά μεγάλη εκλεκτικότητα για τον Zn. Αυτό σε μεγάλο βαθμό οφείλεται στη μειωμένη διαθεσιμότητα των ιόντων του Zn για προσρόφηση στα ορυκτά στο διήθημα των υγρών αποβλήτων. Σημαντική συγκέντρωση του μετάλλου έχει απομακρυνθεί κατά το πρώτο στάδιο της διεργασίας καθώς τα υγρά απόβλητα στα οποία προστίθεται ο Zn χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση σωματιδιακού φορτίου και στερεών που ευνοούν τη δέσμευση του μετάλλου. Επιπλέον, το διήθημα των υγρών αποβλήτων περιέχει ουσίες οι οποίες μπορεί να δρουν ανασταλτικά στην προσρόφηση του μετάλλου, οδηγώντας σε μειωμένα q_m σε σχέση με τα αντίστοιχα στα υδατικά διαλύματα.

Παρόλο που οι απομακρύνσεις Cu από τα μονοστοιχειακά υγρά απόβλητα που επιτυγχάνονται από το σύστημα ενός σταδίου είναι υψηλές (> 91%), φαίνεται ότι το σύστημα δύο σταδίων οδηγεί σε παραγωγή εκροής με ακόμα μικρότερες συγκεντρώσεις Cu. Συγκεκριμένα, η απόδοση του συστήματος που κατά το δεύτερο στάδιο εφαρμόζεται μπεντονίτης, βερμικουλίτης και ζεόλιθος κυμαίνεται από 97–99%, 94–98% και 93–98%, αντίστοιχα ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του Cu (Σχήμα 6.35). Όπως φαίνεται από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας, η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη για το Cu αυξάνεται όταν τα ορυκτά προστίθενται στο διήθημα των υγρών αποβλήτων και όχι απευθείας σε αυτά (Πίνακας 6.6, 6.7). Η αύξηση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για τον μπεντονίτη (Σχήμα 6.35α). Ωστόσο, η απόδοση των ορυκτών ακόμα και στη διεργασία δύο σταδίων είναι σημαντικά μικρότερη αυτής που παρατηρείται στα υδατικά διαλύματα. Αυτό συμβαίνει διότι το μεγαλύτερο μέρος του Cu απομακρύνεται λόγω σχηματισμού ιζημάτων με ουσίες των υγρών αποβλήτων με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στα ορυκτά που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα όσο και στο διήθημα αυτών να είναι μικρή. Επιπλέον, οι ουσίες που περιέχονται στο διήθημα των υγρών αποβλήτων παρεμποδίζουν σε κάποιο βαθμό την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά. Το σύστημα δύο σταδίων φαίνεται ότι δεν είναι αποτελεσματικό όταν εφαρμόζεται ζεόλιθος, καθότι δεν παρατηρείται αύξηση του

λόγου q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα συγκριτικά με αυτόν που προκύπτει για την απευθείας προσθήκη του ζεόλιθου στα υγρά απόβλητα.

Η διεργασία ενός σταδίου επιτυγχάνει μεγάλες απομακρύνσεις Pb από τα υγρά απόβλητα ακόμα και για πολύ υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου (> 89%) (Σχήμα 6.31) με αποτέλεσμα η εφαρμογή του συστήματος δύο σταδίων να οδηγεί σε μικρή αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Pb (Σχήμα 6.35). Ωστόσο, το όριο απόρριψης της επεξεργασμένης εκροής στο αποχετευτικό δίκτυο υγρών αποβλήτων ικανοποιείται για μεγαλύτερο εύρος αρχικών συγκεντρώσεων μετάλλου όταν εφαρμόζεται το σύστημα δύο σταδίων. Το σύστημα δύο σταδίων συμβάλλει σε αύξηση της προσροφητικής χωρητικότητας του ορυκτού η οποία είναι πιο σημαντική για το μπεντονίτη (Σχήμα 6.35β). Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση οι λόγοι q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα παραμένουν μικρότεροι της μονάδας. Αυτό οφείλεται στη σημαντική απομάκρυνση του μετάλλου κατά το πρώτο στάδιο. Στο Σχήμα 6.36α φαίνεται η μέση ποσοστιαία συνεισφορά της διεργασίας δύο σταδίων στην αύξηση της απόδοσης των ορυκτών για την δέσμευση των μετάλλων σε σύγκριση με τη διεργασία του ενός σταδίου κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων σε μονοστοιχειακό περιβάλλον. Η συνεισφορά αυτή υπολογίζεται βάσει της αύξησης του λόγου q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα που προκύπτει όταν τα ορυκτά προστίθενται στο διήθημα των υγρών σε σχέση με το λόγο q_m , ορυκτών σε υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα που προκύπτει για την απευθείας προσθήκη των ορυκτών στα υγρά απόβλητα. Οι διακυμάνσεις που φαίνονται στο διάγραμμα οφείλονται στις αποκλίσεις στα q_m που προσδιορίζονται από τις διαφορετικές εξισώσεις ισοθερμών που εξετάζονται.



Σχήμα 6.36: Ποσοστιαία αύξηση του q_m των ορυκτών στο διήθημα των υγρών αποβλήτων για (α) μονοστατικά και (β) πολυστατικά διαλύματα συγκριτικά με το αντίστοιχο σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων (Συνεισφορά διεργασίας δύο σταδίων)

Συμπερασματικά, σε μονοστοιχειακό περιβάλλον, η διεργασία δύο σταδίων είναι πιο αποδοτική για την προσρόφηση του Zn, του Cu και του Pb σε μπεντονίτη και του Ni σε βερμικουλίτη. Το q_m του βερμικουλίτη για το Ni στη διεργασία δύο σταδίων προσεγγίζει το αντίστοιχο που προκύπτει όταν το ορυκτό βρίσκεται σε υδατικά διαλύματα. Η μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα των ορυκτών για το Cu, το Zn και το Pb τη διεργασία δύο σταδίων παραμένει σημαντικά μικρότερη από αυτή στα υδατικά διαλύματα, παρά το γεγονός ότι σε ορισμένες περιπτώσεις το q_m αυξάνεται σε σχέση με αυτό του ενός σταδίου. Η υιοθέτηση της διεργασίας δύο σταδίων αυξάνει το λόγο q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα σε σύγκριση με αυτόν στο σύστημα ενός σταδίου, εκτός από την περίπτωση της προσρόφησης του Cu σε ζεόλιθο όπου δεν παρατηρείται σημαντική διαφορά. Σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρείται διαφοροποίηση στη σειρά εκλεκτικότητας (q_m) των ορυκτών για τα μέταλλα σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων και στο διήθημα αυτών. Το τελευταίο εξαρτάται από το είδος του ορυκτού και το βαθμό καταπίεσης που αυτό υφίσταται για τη δέσμευση συγκεκριμένου μετάλλου από τα υγρά απόβλητα. Για παράδειγμα, το q_m του μπεντονίτη για τη δέσμευση των μετάλλων από μονοστοιχειακό περιβάλλον υγρών αποβλήτων μειώνεται κατά τη σειρά $Pb > Zn > Ni > Cu$, ενώ η αντίστοιχη σειρά που προκύπτει για την παρουσία του ορυκτού στο διήθημα των υγρών αποβλήτων είναι $Pb > Cu > Zn > Ni$. Αυτό δείχνει ότι ο μπεντονίτης εμφανίζει υψηλή εκλεκτικότητα για το Cu. Ωστόσο, η μεγάλη τάση του συγκεκριμένου μετάλλου να συνδέεται με υποκαταστάτες των υγρών αποβλήτων παρεμποδίζει τη δράση του ορυκτού για τη δέσμευσή του. Η θετική συνεισφορά της διεργασίας δύο σταδίων στην αύξηση του q_m των ορυκτών για την προσρόφηση των μετάλλων σε σχέση με

το σύστημα ενός σταδίου ακολουθεί τη σειρά Ni>Pb>Zn>Cu για το βερμικουλίτη, Pb>Cu>Zn> Ni για τον μπεντονίτη και Zn>Pb>Ni>Cu για το ζεόλιθο.

Επιπλέον, εξετάζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης στην απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικό διάλυμα δύο σταδίων. Η εφαρμογή της διεργασίας δύο σταδίων επιτυγχάνει αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων σε σχέση με τη διεργασία ενός σταδίου για όλο το εύρος των εξεταζόμενων αρχικών συγκεντρώσεων (Σχήμα 6.35). Η αύξηση αυτή κυμαίνεται από 5–24 % για το Ni και 5–30% για τον Zn ανάλογα με το είδος του ορυκτού και την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων, ενώ είναι μικρότερη του 1% για το Cu και το Pb. Οι απομακρύνσεις άλλωστε των τελευταίων μετάλλων είναι ιδιαίτερα υψηλές στο σύστημα ενός σταδίου με αποτέλεσμα να μην υπάρχει μεγάλο περιθώριο για την περαιτέρω αύξηση της απομάκρυνσής τους. Η μεγαλύτερη αύξηση στην απομάκρυνση του Ni και του Zn παρατηρείται στο σύστημα στο οποίο κατά το δεύτερο στάδιο προστίθεται ζεόλιθος και για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων 10–200 mg l⁻¹. Η απόδοση της διεργασίας δύο σταδίων είναι σημαντικά μικρότερη για την απομάκρυνση του Ni και του Zn από ότι για του Cu και του Pb, όπως παρατηρείται και στη διεργασία του ενός σταδίου (Σχήμα 6.29 β-δ). Η διεργασία δύο σταδίων κατά την οποία εφαρμόζεται μπεντονίτης και ζεόλιθος επιτυγχάνει απομακρύνσεις Pb και Cu μεγαλύτερες του 99.9 % και 98.5% αντίστοιχα για όλο το εύρος των εξεταζόμενων συγκεντρώσεων.

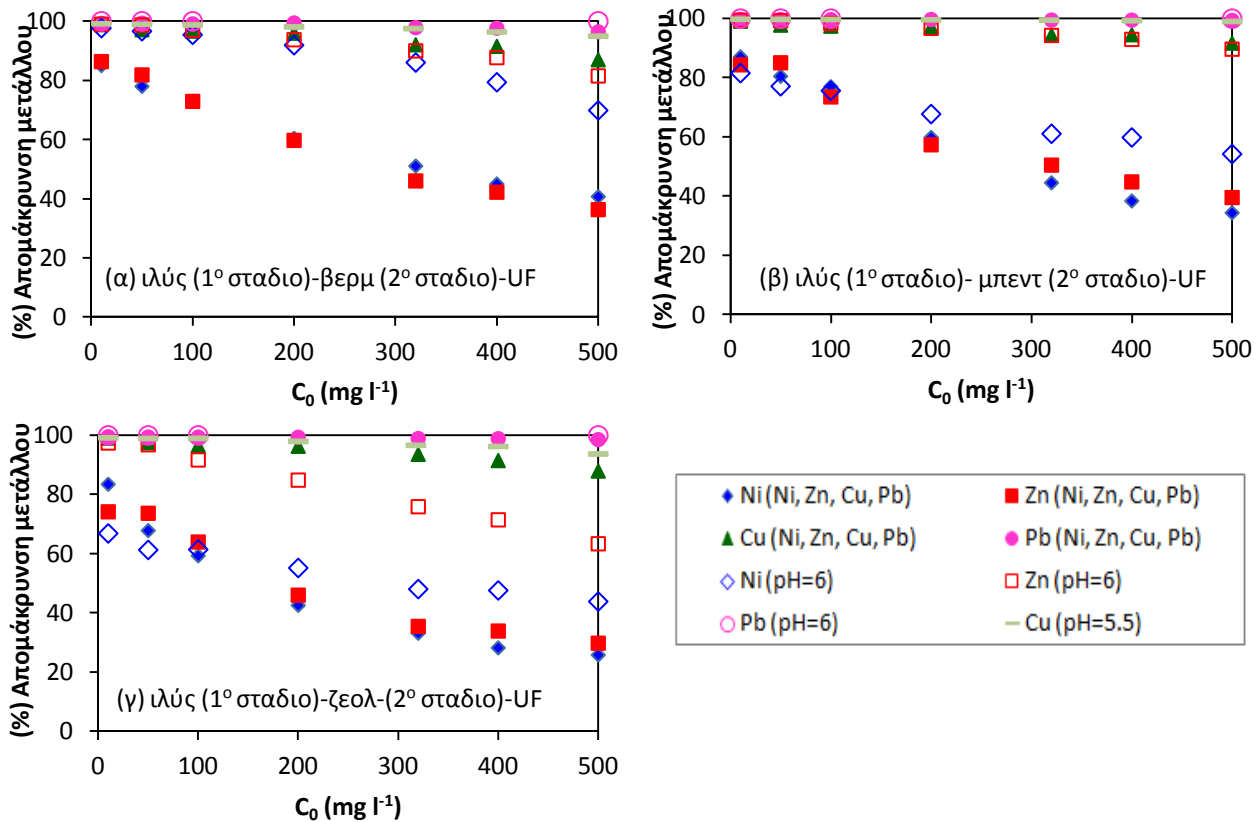
Η διεργασία δύο σταδίων για την επεξεργασία πολυσυστατικών υγρών αποβλήτων σε αύξηση του λόγου q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα σε σύγκριση με αυτόν που προκύπτει όταν τα τέσσερα μέταλλα προστίθενται απευθείας στα υγρά απόβλητα. Στο Σχήμα 6.36β φαίνεται η μέση ποσοστιαία συνεισφορά της διεργασίας δύο σταδίων στην αύξηση της απόδοσης των ορυκτών για την δέσμευση των μετάλλων σε σύγκριση με τη διεργασία ενός σταδίου κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν πολυσυστατικό διάλυμα μετάλλων. Παρατηρείται ότι η διεργασία δύο σταδίων είναι πιο αποτελεσματική στην προσρόφηση (α) του Ni και Zn στο ζεόλιθο, (β) του Pb στο μπεντονίτη και (γ) του Cu στο βερμικουλίτη. Η συνεισφορά της διεργασίας δύο σταδίων είναι μεγαλύτερη στην αύξηση της απόδοσης των ορυκτών τα οποία υφίστανται τη μεγαλύτερη παρεμπόδιση στη δράση τους κατά την απευθείας προσθήκη τους στα υγρά απόβλητα. Το q_m των ορυκτών για το Ni και τον Zn στο διήθημα των υγρών αποβλήτων προσεγγίζει το αντίστοιχο που προκύπτει όταν τα ορυκτά βρίσκονται σε πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα. Το ίδιο παρατηρείται και για την προσρόφηση του Cu στο μπεντονίτη. Αντίθετα, η απόδοση του μπεντονίτη και του ζεόλιθου για τη δέσμευση του Pb παραμένει μικρότερη στη διεργασία δύο σταδίων από αυτή που επιτυγχάνεται στα υδατικά διαλύματα. Βέβαια, η προσρόφηση του Pb στα ορυκτά είναι σημαντικά μεγαλύτερη στη διεργασία των δύο σταδίων από ότι σε αυτή του ενός σταδίου. Η μεγαλύτερη δυσκολία των ορυκτών στη διεργασία υγρών δύο σταδίων να προσεγγίσουν το q_m που προκύπτει στα υδατικά διαλύματα για το Cu και ιδιαίτερα για το Pb οφείλεται στη μεγαλύτερη τάση τους να δεσμεύονται με ουσίες των υγρών αποβλήτων και του διηθήματος αυτών. Η απόδοση των ορυκτών για την προσρόφηση των μετάλλων στη διεργασία δύο σταδίων σε σύγκριση με αυτή του ενός σταδίου αυξάνεται κατά τη σειρά Cu>Zn>Pb>Ni για το βερμικουλίτη, Pb>Ni>Zn> Cu για τον μπεντονίτη και Zn>Ni>Pb>Cu για το ζεόλιθο.

6.8.2 Εφαρμογή ορυκτών στο διήθημα λύος

Η εξέταση της διεργασίας δύο σταδίων γίνεται προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά των ορυκτών για την προσρόφηση μετάλλων από βιολογικά επεξεργασμένα εκροή. Συγκεκριμένα, στο πρώτο στάδιο πραγματοποιείται η προσρόφηση του μετάλλου στις βιοκροκίδες της λύος και ακολουθεί διήθηση αυτής, ενώ στο δεύτερο στάδιο στο παραγόμενο διήθημα UF προστίθεται το ορυκτό για την περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης του μετάλλου. Στη διεργασία ενός σταδίου πραγματοποιείται απευθείας προσθήκη του ορυκτού στο ανάμικτο υγρό, τη χρονική στιγμή που ολοκληρώνεται η διεργασία της προσρόφησης του μετάλλου στην λύ. Ωστόσο, το ορυκτό εισάγεται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον που περιέχει πληθώρα ουσιών που μπορεί να μειώσουν – «μπλοκάρουν» τις ενεργές θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα τη μείωση της αποδοτικότητάς του ως προς την πρόσληψη του προς απομάκρυνση μετάλλου. Επιπλέον, οι ίδιες οι βιοκροκίδες της λύος λειτουργούν ανασταλτικά ως προς τη δράση των ορυκτών λόγω της δημιουργίας συσσωματωμάτων που έχει ως αποτέλεσμα τη μειωμένη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων.

Αντίθετα, το διήθημα UF αποτελεί ένα λιγότερο επιβαρυνμένο και ανταγωνιστικό περιβάλλον για τα ορυκτά με αποτέλεσμα τη μικρότερη παρεμπόδιση της δράσης τους.

Στο Σχήμα 6.37 φαίνεται η επίδραση της αρχικά προστιθέμενης συγκέντρωσης των μετάλλων (Zn, Ni, Cu και Pb) στη συνολική απόδοση του συστήματος στο οποίο εφαρμόζεται διεργασία προσρόφησης δύο σταδίων.



Σχήμα 6.37: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης C_0 των μετάλλων στην απόδοση (%) της διεργασίας δύο σταδίων που εφαρμόζει (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, και (γ) ζεόλιθο στο διήθημα ιλύος για την απομάκρυνση μετάλλων από μονοσυστατικό και πολυσυστατικό (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) διάλυμα

Σε όλες τις υπό εξέταση αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων η προσθήκη των ορυκτών στο διήθημα της ιλύος οδηγεί σε μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση μέταλλου συγκριτικά με αυτή που επιτυγχάνεται όταν η προσθήκη των ορυκτών πραγματοποιείται απευθείας στην ιλύ (Σχήμα 6.32 β-δ). Η ταυτόχρονη παρουσία ιλύος και ορυκτών μειώνει σημαντικά την συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο ορυκτό σε σύγκριση με αυτή που προσροφάται στο ορυκτό όταν προστίθεται στο διήθημα κατά τη διεργασία δύο σταδίων. Αυτό πιθανά συμβαίνει διότι στη διεργασία ενός σταδίου: (α) οι ενεργές θέσεις προσρόφησης είναι λιγότερες λόγω της συσσωμάτωσης κάποιων σωματιδίων του ορυκτού στην ιλύ, (β) η παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης ανταγωνιστικών ιόντων ως προς το απομάκρυνση μέταλλο στο ανάμικτο υγρό σε σχέση με το διήθημα αυτού, όπως είναι το Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και η παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης οργανικών και ανόργανων ουσιών πιθανά παρεμποδίζει σε ένα βαθμό τη διεργασία της προσρόφησης. Επιπλέον, στη διεργασία δύο σταδίων η μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης αυτών (Σχήμα 6.37) είναι μικρότερη από την αντίστοιχη μείωση που παρατηρείται στη διεργασία προσρόφησης ενός σταδίου (Σχήμα 6.32). Αυτό οφείλεται στην αυξημένη προσροφητική ικανότητα του ορυκτού. Στη συνέχεια αναλύεται η επίδραση της διεργασίας δύο σταδίων στην απομάκρυνση του κάθε μετάλλου ξεχωριστά.

Η συνολική απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του Ni αυξάνεται όταν τα ορυκτά προστίθενται στο διήθημα της ιλύος σε σύγκριση με την απευθείας προσθήκη αυτών στην ιλύ. Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni που επιτυγχάνεται με τη διεργασία δύο σταδίων κυμαίνεται από 70–98%, 54–82% και 44–67% όταν εφαρμόζεται βερμικουλίτης, μπεντονίτης και ζεόλιθος

αντίστοιχα (Σχήμα 6.37). Οι αντίστοιχες αποδόσεις που επιτυγχάνονται με τη διεργασία ενός σταδίου κυμαίνονται από 64–97%, 49–72% και 39–61% (Σχήμα 6.32). Η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών είναι μεγαλύτερη στη διεργασία δύο σταδίων. Οι τιμές του λόγου q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες που υπολογίζονται για τη διεργασία ενός σταδίου (Πίνακας 6.6β. 6.7), η οποία είναι πιο ευνοϊκή για το ζεόλιθο σε σχέση με τα άλλα δύο ορυκτά.

Η διεργασία δύο σταδίων επιτυγχάνει μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση Zn συγκριτικά με αυτή του ενός (Σχήμα 6.37, 6.32). Η συνολική απόδοση της εν λόγω διεργασίας κυμαίνεται από 81.6–99.0%, 89.7–99.5% και 63.3–97.4% για το βερμικουλίτη, το μπεντονίτη και το ζεόλιθο αντίστοιχα. Οι αντίστοιχες απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται από τη διεργασία ενός σταδίου είναι 68.2–98.6%, 77.3 – 99.0 και 53 – 96.9%. Οι διακυμάνσεις οφείλονται στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Zn. Παρατηρείται ότι η διακύμανση στις ποσοστιαίες απομακρύνσεις του μετάλλου είναι μικρότερη στη διεργασία δύο σταδίων που σημαίνει ότι η μείωση της απόδοσης του συστήματος αυτού με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου είναι μικρότερη από αυτή που παρατηρείται στη διεργασία ενός σταδίου. Η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών για την προσρόφηση του Zn σε διήθημα ιλύος αυξάνεται σημαντικά σε σχέση με αυτή που προκύπτει όταν το ορυκτό προστίθεται απευθείας στην ενεργό ιλύ, καθώς ο λόγος q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα διπλασιάζεται για το μπεντονίτη και το βερμικουλίτη και τετραπλασιάζεται για το ζεόλιθο. Ο ζεόλιθος αποτελεί το ορυκτό που υφίσταται τη μεγαλύτερη παρεμπόδιση σε περιβάλλον ενεργού ιλύος για τη δέσμευση του Zn (q_m , ορυκτών σε ιλύ/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα = 0.13–0.21) σε σχέση με τα άλλα δύο ορυκτά. Η παρεμπόδιση αυτή είναι σημαντικά μικρότερη όταν το ορυκτό προστίθεται στο διήθημα της ιλύος καθώς ο λόγος q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα αυξάνεται στο 0.53–0.67. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ισορροπίας έδειξαν ότι ο ζεόλιθος δεν παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα για τον Zn και το Ni ακόμα και σε υδατικά διαλύματα. Επομένως, είναι λογικό όταν το ορυκτό βρίσκεται σε περιβάλλον που περιέχει διάφορες ουσίες και άλλα ανταγωνιστικά προς το μέταλλο ιόντα να εμφανίζει μεγαλύτερη προτίμηση σε αυτά και να μειώνεται ακόμα περισσότερο η προσροφητική του ικανότητα. Αντίθετα, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης εμφανίζουν σημαντική προτίμηση στο Zn και το Ni. Έτσι, όταν τα ορυκτά περιέχονται στο διήθημα της ιλύος, το q_m προσεγγίζει το αντίστοιχο που προσδιορίζεται σε υδατικά διαλύματα (ιδιαίτερα ο μπεντονίτης για τον Zn και το Ni). Επομένως, οι ουσίες και τα ιόντα που περιέχονται στο διήθημα του ανάμικτου υγρού δεν φαίνεται να δρουν ιδιαίτερα ανταγωνιστικά με τα συγκεκριμένα μέταλλα και να παρεμποδίζουν την προσρόφηση τους στα ορυκτά, ενώ ταυτόχρονα η συμπεριφορά των ορυκτών στο διήθημα δεν διαφέρει σημαντικά από αυτή σε υδατικά διαλύματα.

Αντίστοιχα, η προσθήκη των ορυκτών στο διήθημα ιλύος οδηγεί σε μεγαλύτερες απομακρύνσεις Cu από τις αντίστοιχες που επιτυγχάνονται όταν τα ορυκτά προστίθενται απευθείας στην ενεργό ιλύ. Στη διεργασία δύο σταδίων το q_m των τριών ορυκτών για το Cu είναι σημαντικά μεγαλύτερο, με τη διεργασία να είναι ιδιαίτερα ευνοϊκή όταν εφαρμόζεται μπεντονίτης. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η απόδοση των ορυκτών για τη δέσμευση του Cu στη διεργασία δύο σταδίων παραμένει σημαντικά μικρότερη αυτής που επιτυγχάνεται όταν τα ορυκτά προστίθενται σε υδατικά διαλύματα, καθώς ο λόγος q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα παραμένει χαμηλός (≤ 0.55). Αυτό οφείλεται στις σημαντικά μικρότερες διαθέσιμες αρχικές συγκεντρώσεις Cu στο διήθημα των υγρών αποβλήτων, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του μετάλλου απομακρύνεται λόγω προσρόφησης στις βιοκροκίδες κατά το πρώτο στάδιο της διεργασίας. Επιπλέον, η παρουσία στο διήθημα της ιλύος ανταγωνιστικών ιόντων και άλλων ουσιών που προσροφώνται στα ορυκτά πιθανά συμβάλλει σε μείωση τη απόδοσής τους για την πρόσληψη του Cu σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα.

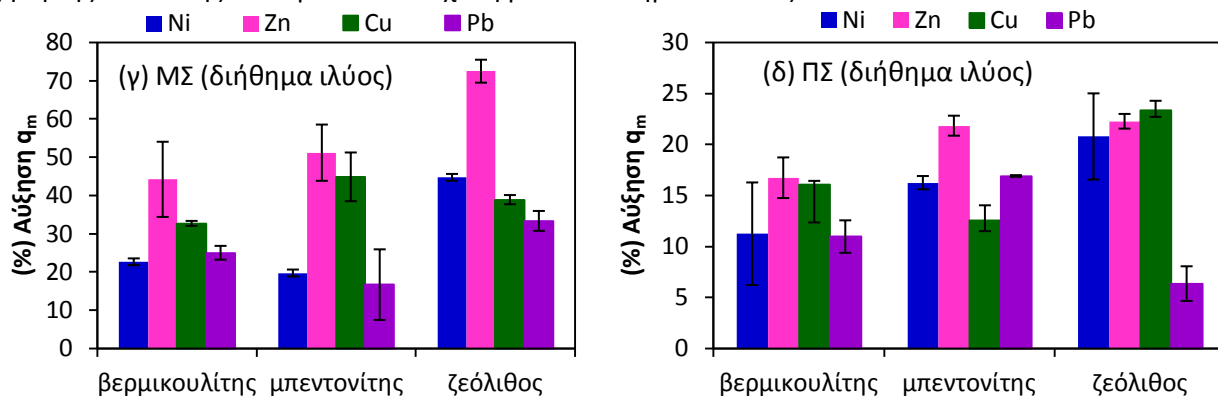
Η διεργασία δύο σταδίων δεν συμβάλλει σε σημαντική αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Pb σε σχέση με αυτή που επιτυγχάνεται από στη διεργασία ενός σταδίου, καθώς στην δεύτερη περίπτωση οι απομακρύνσεις Pb είναι ήδη υψηλές (>99.4%) (Σχήμα 6.37, Σχήμα 6.34). Η υψηλή προσροφητική χωρητικότητα της ιλύος για το Pb μειώνει τη συνεισφορά των ορυκτών κατά 97–99% σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Αυτό δεν οφείλεται στη χαμηλή προσροφητική ικανότητα των ορυκτών για το συγκεκριμένο μέταλλο, αλλά στη μεγάλη συγκέντρωση του Pb που προσροφάται στην ιλύ με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στα ορυκτά να είναι πολύ μικρή και επομένως η συμβολή των ορυκτών είναι μικρή τόσο στη διεργασία του ενός όσο και σε αυτή των δύο σταδίων. Ωστόσο, η

συγκέντρωση του Pb που ανιχνεύεται στην εκροή του συστήματος δύο σταδίων είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του ενός σταδίου.

Συνεπώς, η διεργασία δύο σταδίων είναι ιδιαίτερα ευνοϊκή για τον Zn σε σύγκριση με τα υπόλοιπα μέταλλα (σε μονοσυστατικά διαλύματα), καθότι η αύξηση που επέρχεται στο q_m των ορυκτών σε σύγκριση με τη διεργασία του ενός σταδίου είναι μεγαλύτερη. Αντίθετα, η διεργασία δύο σταδίων δεν συμβάλλει σε σημαντική αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Pb και σε αύξηση της συγκέντρωσης αυτού που προσροφάται στα ορυκτά, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του μετάλλου τόσο στο σύστημα του ενός όσο και σε αυτό των δύο σταδίων έχει ήδη απομακρυνθεί λόγω προσρόφησης του μετάλλου στην ιλύ.

Στα μονοσυστατικά διαλύματα, η αύξηση στο q_m των ορυκτών για το Cu, το Ni και τον Zn κατά τη διεργασία δύο σταδίων είναι συνήθως πιο σημαντική στο σύστημα που εφαρμόζεται ιλύς σε σύγκριση με αυτό που εφαρμόζονται υγρά απόβλητα. Παρατηρείται μεγαλύτερη αύξηση του λόγου q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα σε σχέση με το λόγο q_m , ορυκτών σε διήθημα υ.α./ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα. Βέβαια, ταυτόχρονα παρατηρείται ότι η παρεμπόδιση της δράσης των ορυκτών για την πρόσληψη των μετάλλων είναι μεγαλύτερη σε περιβάλλον ιλύος από ότι σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων.

Στο Σχήμα 6.38 παρουσιάζεται συγκεντρωτικά η ποσοστιαία συμβολή της διεργασίας δύο σταδίων στην αύξηση της απόδοσης των ορυκτών σε σχέση με το σύστημα του ενός σταδίου.



Σχήμα 6.38: Ποσοστιαία αύξηση του q_m των ορυκτών στο διήθημα ιλύος για (α) μονοσυστατικά και (β) πολυσυστατικά διαλύματα συγκριτικά με το αντίστοιχο σε περιβάλλον ιλύος (Συνεισφορά διεργασίας δύο σταδίων)

Η επίδραση αυτή εξάγεται υπολογίζοντας την αύξηση του λόγου q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα που προκύπτει από την προσθήκη των ορυκτών στο διήθημα της ιλύος σε σχέση με το λόγο q_m , ορυκτών σε ιλύ/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα που προσδιορίζεται από την απευθείας προσθήκη των ορυκτών στο ανάμικτο υγρό. Η αύξηση που παρατηρείται στην απόδοση των ορυκτών για τη δέσμευση του Pb στο σύστημα δύο σταδίων είναι πλασματική. Μπορεί για παράδειγμα ο λόγος q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα να αυξάνεται, ωστόσο παραμένει ιδιαίτερα χαμηλός (0.02-0.04).

Συμπερασματικά, η διεργασία δύο σταδίων είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την προσρόφηση Zn και Ni στα ορυκτά, καθώς ο λόγος q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα σε αρκετές περιπτώσεις προσεγγίζει τη μονάδα (Πίνακας 6.7). Η υιοθέτηση της διεργασίας δύο σταδίων έχει ως αποτέλεσμα σημαντική αύξηση της προσροφητικής χωρητικότητας του ζεόλιθου σε σύγκριση με αυτή που παρατηρείται σε περιβάλλον ιλύος. Παρότι ο λόγος q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα για την προσρόφηση του Cu στο σύστημα δύο σταδίων αυξάνεται σε σύγκριση με τον αντίστοιχο λόγο q_m , ορυκτών σε ιλύ/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα, εντούτοις παραμένει χαμηλός (< 0.55). Η προσρόφηση του Cu στα ορυκτά περιορίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη μικρότερη διαθεσιμότητα μεταλλικών ιόντων σε σχέση με άλλα μέταλλα, καθώς το μεγαλύτερο μέρος αυτών έχει ήδη προσροφηθεί στην ιλύ κατά το πρώτο στάδιο της διεργασίας. Επιπλέον, η προσρόφηση Cu στα ορυκτά παρεμποδίζεται σημαντικά από την παρουσία διαλυτών ουσιών που πιθανά δεσμεύουν ενεργές θέσεις προσρόφησης. Η προσροφητική χωρητικότητα του μπεντονίτη για το Cu διπλασιάζεται στο σύστημα δύο σταδίων. Επιπρόσθετα, το σύστημα δύο σταδίων δεν είναι ιδιαίτερα ευεργετικό για την

προσρόφηση του Pb στα ορυκτά, καθότι ο λόγος q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα παραμένει σημαντικά χαμηλός (0.02–0.04), χωρίς να παρατηρείται μεγάλη διαφορά από το σύστημα ενός σταδίου. Αυτό οφείλεται, όπως προαναφέρεται, στη δέσμευση της συντριπτικής πλειοψηφίας του Pb από την ιλύ, που προηγείται της προσρόφησης του μετάλλου στα ορυκτά τόσο στο σύστημα του ενός όσο και των δύο σταδίων. Επομένως, το περιθώριο αύξησης του q_m των ορυκτών για το Pb στη διεργασία δύο σταδίων είναι μικρό. Επιπλέον, φαίνεται ότι η διεργασία δύο σταδίων είναι πιο ευνοϊκή για τον Zn, καθώς επιτυγχάνεται μεγαλύτερη αύξηση της προσρόφησης (Σχήμα 6.38 α).

Η εφαρμογή της διεργασίας δύο σταδίων για την απομάκρυνση μετάλλων από ανάμικτο υγρό που περιέχει πολυσυστατικό διάλυμα μετάλλων οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης αυτών σε σύγκριση με την αντίστοιχη που επιτυγχάνεται όταν τα ορυκτά προστίθενται απευθείας στην ενεργό ιλύ (Σχήμα 6.37, 6.32). Η αύξηση αυτή είναι μεγαλύτερη για την απομάκρυνση του Ni στα συστήματα που εφαρμόζεται ζεόλιθος και μπεντονίτης, καθώς και για την απομάκρυνση του Zn στα συστήματα που περιλαμβάνουν ζεόλιθο και βερμικουλίτη για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων 10–200 mg l⁻¹. Η αύξηση στην ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni και του Zn που προκύπτει από την εφαρμογή της διεργασίας δύο σταδίων κυμαίνεται από 1–22% και 2–18%, αντίστοιχα ανάλογα με την αρχικά προστιθέμενη συγκέντρωση και το είδος του ορυκτού. Αντίθετα, η διεργασία δύο σταδίων συμβάλλει σε πολύ μικρή αύξηση (< 3%) της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Cu και του Pb. Οι απομακρύνσεις, των συγκεκριμένων μετάλλων κυμαίνονται σε υψηλά επίπεδα ακόμα και στη διεργασία του ενός σταδίου με αποτέλεσμα να υπάρχει μικρό περιθώριο στην περαιτέρω αύξηση της απομάκρυνσής τους από την εφαρμογή της διεργασίας δύο σταδίων. Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση η παραγόμενη εκροή από το σύστημα δύο σταδίων περιέχει μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλων από αυτή του συστήματος ενός σταδίου.

Στο Σχήμα 6.38 (β) παρουσιάζεται συγκεντρωτικά η ποσοστιαία συμβολή της διεργασίας δύο σταδίων στην αύξηση της απόδοσης των ορυκτών σε σχέση με το σύστημα του ενός σταδίου για την επεξεργασία ανάμικτου υγρού εμπλουτισμένου με πολυσυστατικό διάλυμα μετάλλων. Η αύξηση στο λόγο q_m , ορυκτών σε διήθημα ιλύος/ q_m , ορυκτών σε υδ.δ/τα είναι μεγαλύτερη για την προσρόφηση του Ni, Cu και Zn στο σύστημα που κατά το δεύτερο στάδιο εφαρμόζεται ζεόλιθος, καθώς και για την προσρόφηση του Pb και του Zn στο σύστημα που εφαρμόζεται μπεντονίτης. Στις περιπτώσεις αυτές είχε άλλωστε παρατηρηθεί και μεγαλύτερη παρεμπόδιση κατά την προσρόφηση στη διεργασία ενός σταδίου. Σε αρκετές περιπτώσεις το q_m των ορυκτών για το Ni και τον Zn προσεγγίζει αυτό που προσδιορίζεται στα πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα. Αντίθετα το q_m του μπεντονίτη και του ζεόλιθου για τη δέσμευση του Pb παραμένει σημαντικά μικρότερο από αυτό που προκύπτει στα πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα.

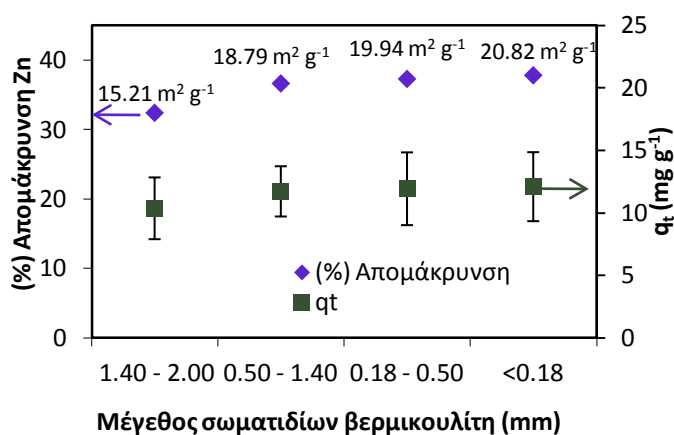
Η συμπεριφορά των ορυκτών για τη δέσμευση των διαφορετικών μετάλλων σε περιβάλλον ιλύος και στο διήθημα αυτής δεν είναι ίδια για όλα τα μέταλλα και εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό (α) από την εκλεκτικότητα της ιλύος προς το μέταλλο που συνδέεται άμεσα με τη συγκέντρωση του μετάλλου που θα παραμείνει διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης στο ορυκτό. Όσο μεγαλύτερη είναι η προσροφητική ικανότητα της ιλύος για το μέταλλο, τόσο μικρότερη θα είναι η διαθέσιμη συγκέντρωση για τη διεργασία της προσρόφησης στα ορυκτά. Αυτό ισχύει και στη διεργασία δύο σταδίων καθότι σε αυτή προηγείται η προσρόφηση του μετάλλου στην ιλύ με αποτέλεσμα η απόδοση των ορυκτών κατά το δεύτερο στάδιο να εξαρτάται από τη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου (β) από την εκλεκτικότητα του ορυκτού για το κάθε μέταλλο σε σχέση με άλλα ιόντα και ουσίες που περιέχονται στην ιλύ και ανταγωνίζονται για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Ο παράγοντας αυτός έχει μεγαλύτερη επίδραση στο σύστημα ενός σταδίου καθότι η περιεκτικότητα της ιλύος σε ανταγωνιστικές ουσίες είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με το διήθημα των μεμβρανών UF. Το διήθημα περιέχει τις διαλυτές μόνο ουσίες του ανάμικτου υγρού και μειώνεται το φάσμα και η συγκέντρωση των ανταγωνιστικών προς το μέταλλο ουσιών, (γ) από την τάση του μετάλλου να σχηματίζει ιζήματα/σύμπλοκα με υποκαταστάτες που περιέχονται στην ιλύ και που δεσμεύονται στο ορυκτό. Σε περίπτωση που η ιλύς περιέχει υποκαταστάτες οι οποίοι δεσμεύονται στο ορυκτό αλλά δεν «παρασύρουν» μαζί τους το μέταλλο, τότε μειώνουν τις ενεργές θέσεις προσρόφησης και συνεπώς την απόδοση του ορυκτού για την απομάκρυνση του μετάλλου. Ο παράγοντας αυτός αναμένεται να επηρεάζει περισσότερο το σύστημα ενός σταδίου καθότι η ενεργός ιλύς περιέχει περισσότερους οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες σε σχέση με το

διήθημά της. Επιπλέον η δημιουργία συσσωματωμάτων μεταξύ της ιλύος και των σωματιδίων των ορυκτών μειώνει τη διαθεσιμότητα των θέσεων προσρόφησης, ενώ ταυτόχρονα δυσχεραίνει τη διάχυση των ιόντων στο ορυκτό. Η συμπεριφορά των ορυκτών για την προσρόφηση των μετάλλων παρουσία ιλύος αναλύεται εκτενώς στην Ενότητα 6.4.1.

6.9 Μέγεθος των σωματιδίων του ορυκτού

Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του ορυκτού εξετάζεται για την απομάκρυνση Zn με την εφαρμογή σταθερής συγκέντρωσης (5 g l^{-1}) βερμικουλίτη μεταβαλλόμενου μεγέθους σωματιδίων σε συνδυασμό με ιλύ (MLSS = 3.7 g l^{-1}) και μεμβράνες UF. Τα πειράματα διενεργούνται σε pH 6, θερμοκρασία 25°C , χρόνο επαφής μετάλλου με το μέσο προσρόφησης 2 ώρες υπό ισχυρή ανάδευση (800 rpm). Στο Σχήμα 6.39 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του Zn που απομακρύνεται συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων και της ειδικής επιφάνειας του βερμικουλίτη. Η μείωση της κοκκομετρίας του ορυκτού φαίνεται ότι οδηγεί σε αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω προσρόφησης σε αυτό, γεγονός που συνδέεται άμεσα με τη μεταβολή της ειδικής επιφάνειας του ορυκτού. Ο βερμικουλίτης που αποτελείται από σωματίδια μικρότερης κοκκομετρίας ($<0.18 \text{ mm}$) έχει τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ($=20.82 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) σε σχέση με τις άλλες κοκκομετρίες που εξετάζονται με αποτέλεσμα να υπάρχουν περισσότερες θέσεις διαθέσιμες για τη διεργασία της προσρόφησης. Αντίθετα, ο βερμικουλίτης που έχει το μεγαλύτερο μέγεθος σωματιδίων ($1.40\text{--}2.0\text{mm}$) έχει ταυτόχρονα και τη μικρότερη ειδική επιφάνεια, γεγονός που δεν ευνοεί την απόδοση της προσρόφησης. Ακόμα, παρατηρήθηκε ότι στο σύστημα που εφαρμόζει βερμικουλίτη μεγέθους σωματιδίων από $1.4\text{--}2.0\text{mm}$ δεν επέρχεται ισορροπία στο χρονικό διάστημα των δύο ωρών που πραγματοποιείται η ανάδευση του μίγματος. Διαπιστώνεται επομένως, ότι για τα συστήματα που εφαρμόζουν κοκκώδη βερμικουλίτη απαιτείται περισσότερος χρόνος για να ολοκληρωθεί η διεργασία της προσρόφησης λόγω της μικρότερης ειδικής επιφάνειας του ορυκτού σε σύγκριση με το χρόνο που απαιτείται κατά την εφαρμογή του ορυκτού σε μορφή πούδρας. Η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του ορυκτού στην απομάκρυνση του Zn είναι πολύ μικρή, όταν εξετάζονται μεγέθη σωματιδίων μικρότερα των 1.4 mm , καθότι όπως φαίνεται στο Σχήμα 6.39 η μεταβολή της ειδικής επιφάνειας είναι μικρή για κοκκομετρίες μικρότερες των 1.4 mm .

Η αύξηση της προσρόφησης που παρατηρείται με την μείωση του μεγέθους των σωματιδίων οφείλεται στην αύξηση της προσβασιμότητας και τη διευκόλυνση της διάχυσης στις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. (Inglezakis & Roulouros, 2006). Η αύξηση της προσρόφησης των μετάλλων με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του στερεού έχει παρατηρηθεί από αρκετούς ερευνητές (Ören & Kaya, 2006; Sprynskyy et al., 2006; Donat et al., 2005; Wingenfelder et al., 2005). Ωστόσο, σε άλλες ερευνητικές εργασίες αναφέρεται ότι το μέγεθος των σωματιδίων δεν επιδρά ή έχει μικρή επίδραση στην διεργασία της προσρόφησης (Malandrino et al., 2006). Το μικρό μέγεθος των σωματιδίων αποτελεί μία από τις προϋποθέσεις για να αποτελεί η διάχυση στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή το ελέγχον στάδιο της διεργασίας, ενώ έχει βρεθεί ότι η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων είναι πιο σημαντική στα αρχικά στάδια της προσρόφησης (Wingenfelder et al., 2005).



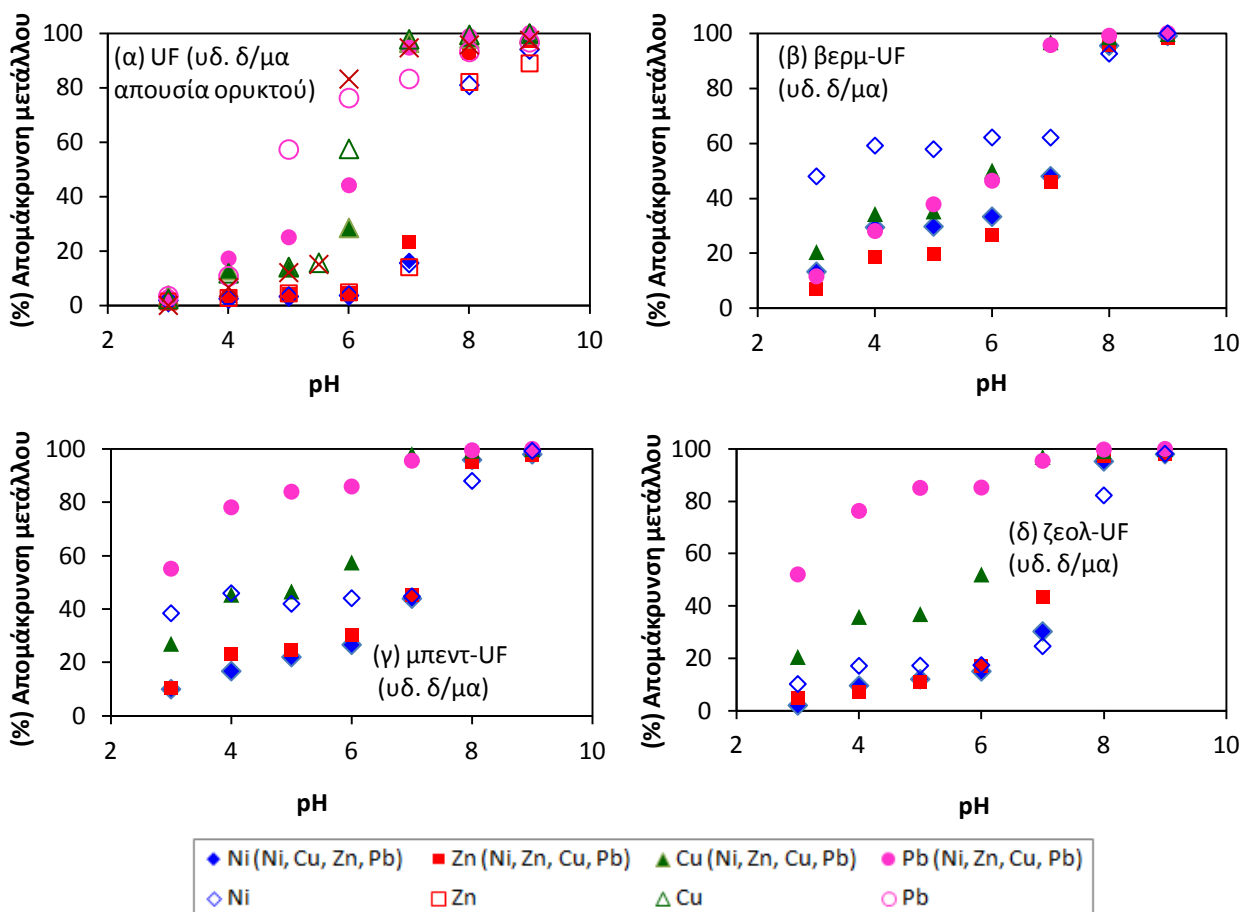
Σχήμα 6.39: Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του βερμικουλίτη στην απομάκρυνση του Zn

6.10 pH υγρής φάσης προσρόφησης

Το pH αποτελεί σημαντική παράμετρο που πρέπει να ελέγχεται στις διεργασίες της προσρόφησης, καθότι επηρεάζει την ιονική μορφή και τη διαλυτότητα των μετάλλων, το βαθμό ιονισμού της υγρής φάσης και το επιφανειακό φορτίο και τη δραστηριότητα των λειτουργικών ομάδων του προσροφητή (Ansari et al., 2011; Hui et al., 2005). Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων εξετάζεται για ένα μεγάλο εύρος τιμών, σε αλκαλικό και σε όξινο περιβάλλον.

6.10.1 Επίδραση του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από υδατικό περιβάλλον

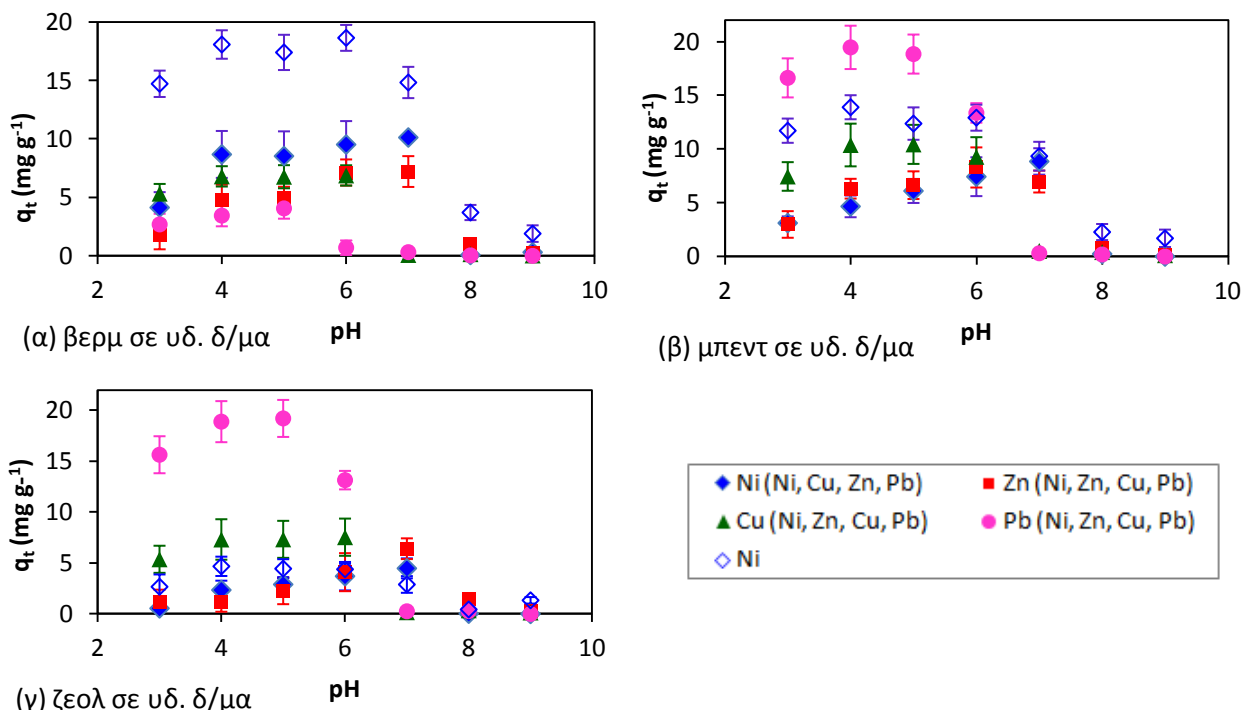
Στο Σχήμα 6.40 δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα με εφαρμογή UF συναρτήσει της μεταβολής του pH, ενώ στο Σχήμα 6.41 δίνεται η αντίστοιχη συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται.



Σχήμα 6.40: Επίδραση pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων από μονοσυστατικά πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή UF (α) απουσία ορυκτών, (β) με προσθήκη βερμικουλίτη, (γ) μπεντονίτη, (δ) ζεόλιθου (δόση ορυκτού 10 g l^{-1})

Η αύξηση του pH οδηγεί σε σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων. Συγκεκριμένα, η απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση Zn και Ni από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα στα οποία δεν περιέχεται ορυκτό (Σχήμα 6.40α) είναι πολύ μικρή (<5%) όταν το pH τους κυμαίνεται από 3–7, καθότι τα μέταλλα βρίσκονται σε διαλυτή μορφή και διαπερνούν τις μεμβράνες UF, ενώ παρατηρείται σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης για τιμές pH μεγαλύτερες του 7. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην καταβύθιση του Zn και του Ni στη μορφή υδροξειδίων (Zn(OH)_2 , Ni(OH)_2) και ανθρακικών αλάτων που κατακρατούνται από τις μεμβράνες του συστήματος. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις του Zn και Ni που παραμένουν στο διήθημα σε pH 9 είναι υψηλές (37.6 mg l^{-1} και 19.36 mg l^{-1} αντίστοιχα) και επομένως υπάρχει ανάγκη πρόσθετης επεξεργασίας. Σε όξινα pH (<5.5) ο Cu βρίσκεται σε διαλυτή μορφή με αποτέλεσμα να μην υπάρχει σημαντική κατακράτηση αυτού από τις μεμβράνες UF. Σε pH 6 παρατηρείται

σημαντική απομάκρυνση του Cu (57%) καθώς μέρος των ιόντων καταβυθίζεται. Σε υψηλότερα pH (≥ 7) το σύστημα UF επιτυγχάνει πολύ υψηλές απομακρύνσεις ($>97\%$). Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι η τελική εκροή περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων με αποτέλεσμα να απαιτείται η προσθήκη προσροφητών στο σύστημα προκειμένου να μειωθεί περαιτέρω η συγκέντρωση των μετάλλων.



Σχήμα 6.41: Επίδραση του pH στη συγκέντρωση q_t των μετάλλων που προσροφάται στον (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη και (γ) ζεόλιθο σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα (δόση ορυκτού 10 g l^{-1})

Η απομάκρυνση του Cr^{3+} από τα υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή του συστήματος UF σε pH 3–5.5 είναι πολύ μικρή ($<15\%$). Η αύξηση του pH στο 6 συνοδεύεται από σημαντική καταβύθιση του μετάλλου, καθώς το Cr απομακρύνεται σε ποσοστό μεγαλύτερο του 80%. Ωστόσο, η συγκέντρωση Cr που παραμένει στην επεξεργασμένη εκροή που παράγεται από την εφαρμογή του συστήματος σε αλκαλικό περιβάλλον είναι μεγαλύτερη των 8 mg l^{-1} και δεν ικανοποιεί τα προτεινόμενα όρια επαναχρησιμοποίησης. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει την αναγκαιότητα της εφαρμογής κατάλληλων προσροφητών για την απομάκρυνση του Cr ακόμα και στα αλκαλικά pH. Η επίδραση της καταβύθισης στο pH 6 είναι σημαντικότερη για την απομάκρυνση του Cr έναντι των υπολοίπων μετάλλων. Για pH 3–4 η κατακράτηση του Pb από τις UF μεμβράνες είναι πολύ μικρή ($<11\%$), ενώ η αύξηση του pH στο 5–7 έχει ως αποτέλεσμα σημαντική απομάκρυνση Pb (57–84%), καθώς μέρος του μετάλλου καταβυθίζεται. Παρότι το διάγραμμα κατανομής των μορφών του μολύβδου δείχνει ότι η καταβύθιση του μετάλλου θεωρητικά λαμβάνει χώρα για $\text{pH} \geq 8$, εντούτοις παρατηρείται σημαντική καταβύθιση ακόμα και σε μικρότερες τιμές pH (Berber-Mendoza et al., 2006). Οι Sun & Sköld (2001) συνοψίζουν πειραματικές εφαρμογές όπου έχει παρατηρηθεί καταβύθιση του Pb σε μορφή υδροξειδίων σε $\text{pH} \geq 5-6$. Για $\text{pH} \geq 9$, η συνολική απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση του Pb είναι μεγαλύτερη από 95%, ενώ σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH}=13$), πραγματοποιείται επαναδιαλυτοποίηση μέρους του μετάλλου, η οποία ωστόσο είναι μικρή.

Η απόδοση του συστήματος UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα σε $\text{pH} = 6$ ακολουθεί τη σειρά $\text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cu} > \text{Zn} \approx \text{Ni}$ (Σχήμα 6.40). Η εικόνα είναι διαφορετική όταν το σύστημα εφαρμόζεται σε pH 5, καθώς η συγκέντρωση του Pb που απομακρύνεται λόγω καταβύθισης είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη των υπολοίπων μετάλλων τα οποία απομακρύνονται σε ποσοστό μικρότερο του 15%. Σε pH 8 η απομάκρυνση όλων των μετάλλων είναι μεγαλύτερη του 80%. Σε κάθε περίπτωση, οι διαφορετικές μορφές μετάλλου που επικρατούν στο διάλυμα με τη μεταβολή του pH παρουσιάζουν διαφορές στο φορτίο και την ικανότητα προσρόφησης στο στερεό.

Στο Σχήμα 6.40(β-δ) δίνεται η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα στα οποία έχει προστεθεί συγκεκριμένη συγκέντρωση ορυκτών (10 g l^{-1}), ενώ στο Σχήμα 6.41 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται συναρτήσει της μεταβολής του pH. Σε pH 4–7 παρατηρείται σημαντική απομάκρυνση Ni, ιδιαίτερα στο σύστημα που εφαρμόζεται μπεντονίτης–UF και βερμικουλίτης–UF η οποία κυμαίνεται από 42–46% και 58–62% αντίστοιχα. Οι απομακρύνσεις αυτές οφείλονται στην προσροφητική ικανότητα των ορυκτών καθώς το μέταλλο βρίσκεται σε διαλυτή μορφή στο διάλυμα. Σε pH ≥ 8 επιτυγχάνονται μεγάλες απομακρύνσεις (>82%), που ανέρχονται έως 99.9% σε pH 9 όταν στο σύστημα προστίθεται βερμικουλίτης. Μεγάλο μέρος της απομάκρυνσης οφείλεται στην κατακρήμνιση του μετάλλου και την αποδοτική κατακράτησή του από τις μεμβράνες. Ωστόσο, η προσθήκη ορυκτών είναι σημαντική καθώς ενισχύει περαιτέρω την απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων που παραμένουν σε διαλυτή μορφή. Για παράδειγμα, σε pH 9 η συγκέντρωση του Ni στο διήθημα του UF συστήματος είναι 19.4 mg l^{-1} χωρίς την προσθήκη κάποιου ορυκτού, ενώ με την προσθήκη βερμικουλίτη η συγκέντρωση του Ni μειώνεται σε 0.29 mg l^{-1} . Η προσροφητική χωρητικότητα (q_t) των ορυκτών παραμένει σχεδόν σταθερή σε pH 4–6, όπου λαμβάνει και τις μέγιστες τιμές. Σε χαμηλότερα pH (=3) η προσροφητική ικανότητα του ορυκτού είναι μειωμένη καθώς εισάγονται στο διάλυμα πρωτόνια που ανταγωνίζονται με τα μεταλλικά ιόντα για τις ενεργές θέσεις προσρόφησης. Σύμφωνα με τους Abollino et al. (2008) και τους Malandrino et al. (2006), οι πυριτικές και αργλικές υδροξυλομάδες των εξεταζόμενων ορυκτών δεσμεύουν πρωτόνια με αποτέλεσμα να μειώνεται η ικανότητα δημιουργίας συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας μεταξύ των μετάλλων και των ορυκτών. Η δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής επιφάνειας επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό με αποτέλεσμα τα ορυκτά να διατηρούν μέρος της προσροφητικής ικανότητας σε όξινο περιβάλλον. Οι Ijagbemi et al. (2010) αποδίδουν τη μείωση του q_t του Na-μοντμοριλλονίτη για τη δέσμευση του Ni σε πολύ όξινο περιβάλλον στην αυξημένη συγκέντρωση ιόντων H_3O^+ και συνεπώς στο μεγαλύτερο ανταγωνισμό των πρωτονίων και των μεταλλικών κατιόντων για τη δέσμευση των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης. Συνεπώς, η δημιουργία συμπλόκων εξωτερικής στοιβάδας επηρεάζεται σε κάποιο βαθμό από το pH, γεγονός που εξαρτάται από την εκλεκτικότητα του στερεού για το προς απομάκρυνση μέταλλο έναντι των H^+ . Σε pH μεγαλύτερο του 7 παρατηρείται μείωση της συγκέντρωσης του μετάλλου που δεσμεύεται από την υγρή φάση στα ορυκτά, καθώς η μεγάλη πλειοψηφία των ιόντων του μετάλλου βρίσκεται σε μορφή ιζημάτων. Επομένως, η μεγάλη μείωση του q_t για pH >7 οφείλεται στη μικρή διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση. Βέβαια μέρος των ιζημάτων μπορεί να μην καθιζάνει ανεξάρτητα και να δεσμεύεται στα ορυκτά. Όμως η συγκέντρωση αυτή του μετάλλου δεν λαμβάνεται υπόψη στον υπολογισμό της προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών, καθώς το μέταλλο βρίσκεται ήδη σε αδιάλυτη μορφή πριν την προσρόφησης του στα ορυκτά και απομακρύνεται ανεξάρτητα από την προσθήκη ορυκτών στο σύστημα. Σε αντίστοιχο συμπέρασμα καταλήγουν οι Song et al. (2009) με την κατακρήμνιση να αποτελεί το βασικό μηχανισμό απομάκρυνσης Ni σε pH ≥ 8 . Οι Yang et al. (2009) στη μελέτη τους αναφέρουν ότι σε pH < 8, η προσρόφηση του Ni σε GMZ Na-μπεντονίτη πραγματοποιείται κυρίως μέσω ιοντοεναλλαγής, ενώ σε pH > 8, η δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό δέσμευσης.

Στο Σχήμα 6.40(α) δίνεται η επίδραση του pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικά διαλύματα (Ni, Zn, Cu, Pb) που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή του συστήματος UF χωρίς και με προσθήκη ορυκτών. Σε όξινο περιβάλλον (pH 3–6), η απομάκρυνση του Ni και του Zn τόσο από πολυσυστατικά όσο και από μονοσυστατικά διαλύματα είναι αμελητέα (<5%), υποδηλώνοντας ότι τα μέταλλα βρίσκονται σε διαλυτή μορφή. Η απομάκρυνση του Pb και του Cu είναι μεγαλύτερη από αυτή του Ni και του Zn σε pH 3–6. Η απόδοση της UF για την απομάκρυνση του Cu και του Pb σε pH 6 είναι μεγαλύτερη κατά 29 και 32 π.μ. στα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά συστήματα. Η διαφορά οφείλεται πιθανά στη μερική παρεμπόδιση της καταβύθισης των μετάλλων λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων στα πολυσυστατικά συστήματα. Ο Pb και ο Cu παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευκολία καταβύθισης συγκριτικά με το Ni και τον Zn η οποία είναι περισσότερο εμφανής κατά τη λειτουργία του συστήματος σε ουδέτερο και όξινο περιβάλλον (pH 3–7). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία μικρότερων συγκεντρώσεων μετάλλων στην επεξεργασμένη εκροή. Η αύξηση του pH στην αλκαλική περιοχή μειώνει τη διαλυτότητα των μετάλλων. Η λειτουργία της UF σε pH 7–9 επιτυγχάνει απομακρύνσεις Pb και Cu που κυμαίνονται από 96–100% λόγω της αυξημένης κατακρήμνισης. Τα ιζήματα των μετάλλων, συμπεριλαμβανομένων και αυτών που παραμένουν σε αιώρηση στο διάλυμα κατακρατούνται από τις

μεμβράνες και δεν διαπερνούν στην τελική εκροή. Σημαντική απομάκρυνση Ni και Zn παρατηρείται σε pH > 7, λόγω των ίδιων διεργασιών. Ωστόσο, ακόμα και σε pH 9 οι συγκεντρώσεις του Ni και του Zn στην παραγόμενη εκροή είναι μεγαλύτερες από 5 mg l⁻¹. Οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις των μετάλλων που παρατηρούνται σε ορισμένες περιπτώσεις στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά συστήματα οφείλονται πιθανά σε συγκαταβύθιση των μετάλλων. Το τελευταίο παρατηρείται κυρίως κατά την εφαρμογή του συστήματος σε αλκαλικό περιβάλλον.

Η προσθήκη των ορυκτών αυξάνει σημαντικά την απόδοση της διεργασίας UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα σε όλο το εξεταζόμενο εύρος pH (Σχήμα 6.40 β-δ). Η αύξηση του pH αυξάνει την ποσοστιαία απομάκρυνση όλων των μετάλλων. Η απομάκρυνση του Pb και του Cu από το σύστημα ορυκτών–UF είναι μεγαλύτερη από αυτή του Ni και Zn σε όλο το εύρος pH με τις διαφορές να είναι σημαντικότερες για pH = 3–7. Η συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση του Pb και Cu είναι σημαντικότερη για pH 3–6, ενώ για την απομάκρυνση του Zn και Ni για pH 3–7. Σε pH ≥ 8 οι απομακρύνσεις γίνονται μεγαλύτερες του 95% για όλα τα μέταλλα, λόγω της αυξημένης κατακρήμνισής τους. Ωστόσο, η παραγόμενη εκροή ακόμα σε pH = 9 περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις κυρίως Ni και Zn. Ο βερμικουλίτης είναι πιο αποδοτικός για την απομάκρυνση του Ni σε σχέση με τα υπόλοιπα, ορυκτά ενώ ο μπεντονίτης είναι το πιο αποτελεσματικό ορυκτό για την απομάκρυνση του Cu, Pb και Zn. Συμπερασματικά, το συνδυασμένο σύστημα που περιλαμβάνει ρύθμιση του pH, ορυκτά και UF είναι πιο αποτελεσματικό για την απομάκρυνση του Pb και του Cu έναντι του Zn και του Ni από πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα. Η αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων και ιδιαίτερα του Ni και του Zn μπορεί να επιτευχθεί με περαιτέρω επεξεργασία, εφαρμόζοντας ιλύ σε συνδυασμό με ορυκτά ως μέσα προσρόφησης. Για το σκοπό αυτό εξετάζεται η εφαρμογή του συστήματος ορυκτών–ιλύος–UF για την απομάκρυνση των μετάλλων. Η ιλύς αυξάνει την απόδοση του συστήματος μέσω της προσρόφησης των μετάλλων στις βιοκροκίδες της.

Πίνακας 6.28: Συγκεντρώσεις μετάλλων στην εκροή συστήματος ορυκτού–UF και ιλύος–UF κατά την επεξεργασία πολυσυστατικού διαλύματος μετάλλων για εύρος pH 3–9.

pH	Συγκέντρωση μετάλλου στην εκροή (mg l ⁻¹)											
	10 g l ⁻¹ βερμικουλίτης				10 g l ⁻¹ μπεντονίτης				10 g l ⁻¹ ζεόλιθος			
	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb ^γ	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb ^γ	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb ^γ
3	277.7	297.9	254.8	283.1	287.9	286.0	233.5	143.6	313.6	304.4	254.4	153.4
4	226.1	260.3	210.5	230.4	266.3	245.3	174.7	70.0	289.5	297.2	205.4	75.8
5	225.1	256.9	207.5	199.3	249.5	240.4	170.8	51.3	281.6	284.4	202.0	47.6
6	213.7	234.6	160.1	171.8	234.7	223.0	136.1	45.0	272.0	264.9	153.5	47.3
7	166.7	172.9	10.7	14.0	179.5	175.3	6.3	14.1	223.2	181.0	9.8	14.6
8	14.8	13.6	4.9 ^ε	3.1 ^{στ}	13.1	15.6	2.2 ^ε	1.6 ^{στ}	15.3	9.0 ^ε	2.8 ^ε	0.7 ^{στ}
9	3.4	6.2 ^ε	1.1 ^ε	n.d. ^{στ,ζ}	6.5	7.8 ^ε	0.2 ^{στ}	n.d. ^{στ,ζ}	6.4	6.0 ^ε	n.d. ^{στ,ζ}	n.d. ^{στ,ζ}

Προτεινόμενα όρια της US EPA για τη χρήση της εκροής για μακροχρόνια / βραχυχρόνια άρδευση στη γεωργία ^αNi: 0.2 / 2.0 mg l⁻¹, ^βZn: 2.0 / 10.0 mg l⁻¹, ^γCu: 0.2 / 5.0 mg l⁻¹, ^δPb: 5.0 / 10.0 mg l⁻¹

^ε Τιμές που ικανοποιούν μόνο το όριο για βραχυχρόνια άρδευση

^{στ} Τιμές που ικανοποιούν ταυτόχρονα το όριο βραχυχρόνιας και μακροχρόνιας άρδευσης

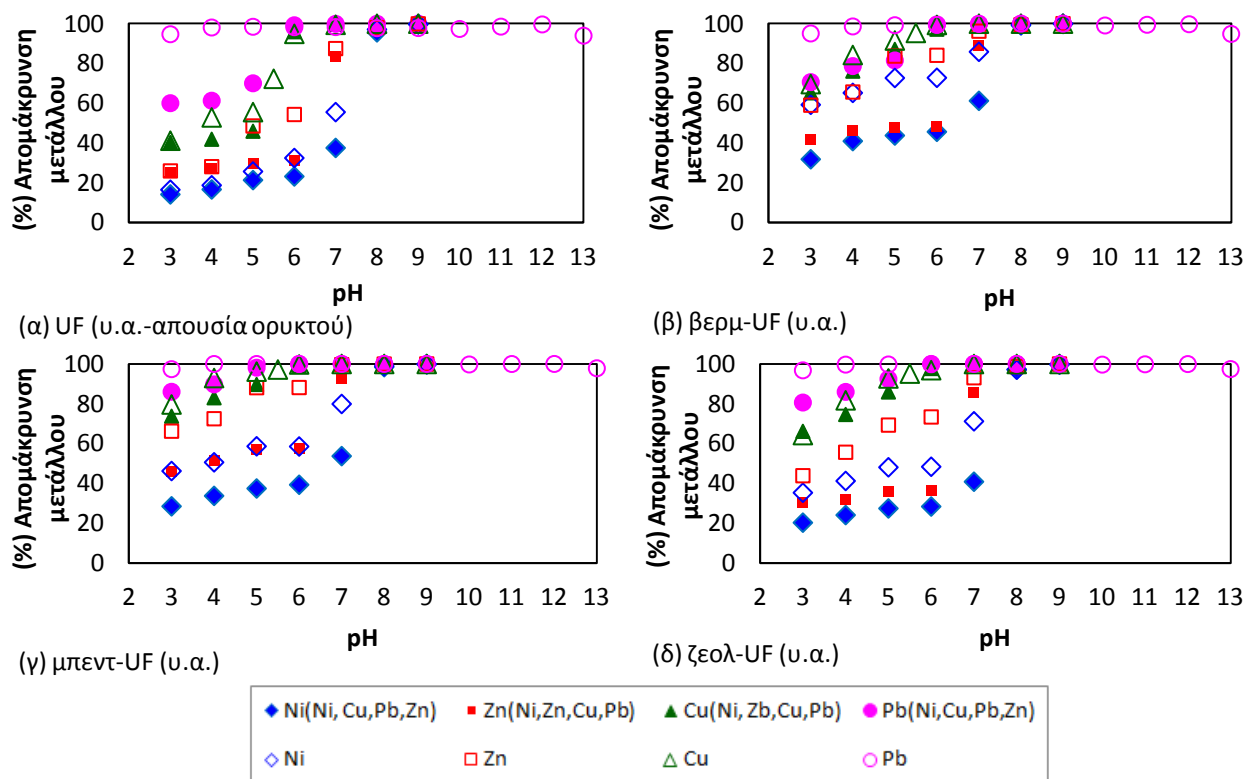
^ζ n.d. κάτω από το όριο ανίχνευσης

Στο Σχήμα 6.41 φαίνεται η συγκέντρωση q_t των μετάλλων που προσροφάται στα ορυκτά σε πολυσυστατικά διαλύματα συναρτήσεως του pH, έχοντας αφαιρέσει τη συνεισφορά της κατακρήμνισης στην απομάκρυνση των μετάλλων. Σε αρκετά όξινο περιβάλλον (pH < 4) η μικρή απόδοση των ορυκτών για τη δέσμευση των μετάλλων οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ των H⁺ και των μεταλλικών ιόντων για την πρόσληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Σε χαμηλό pH παρατηρείται πρωτονίωση των αργιλικών και των πυριτικών ομάδων των ορυκτών που οδηγεί σε περιορισμό της ικανότητάς τους να δημιουργούν σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας με τα μεταλλικά ιόντα. Εντούτοις, η ιοντοεναλλαγή λαμβάνει χώρα μέσω της δημιουργίας εξωτερικών συμπλόκων που προκύπτουν από την ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση των μετάλλων και των αρνητικά φορτισμένων επιφανειών των ορυκτών, μηχανισμός που επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό από τη μεταβολή του pH (Malandrino et al., 2006). Στο τελευταίο οφείλεται η ικανότητα των ορυκτών να διατηρούν μέρος της προσροφητικής τους δυναμικής ακόμα και σε αρκετά όξινο περιβάλλον. Η μέγιστη προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε πολυσυστατικά συστήματα

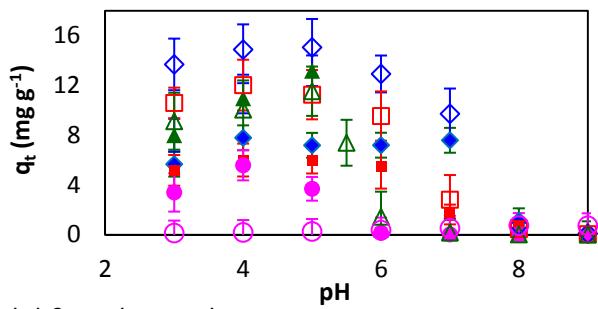
παρατηρείται σε pH = 4–5 για το Pb, pH = 5–6 για το Cu, pH = 6–7 για τον Zn και pH = 7 για το Ni, ανάλογα με το είδος του ορυκτού που εφαρμόζεται. Σε pH > 7, παρατηρείται χαμηλή προσρόφηση, καθώς η κατακρήμνιση γίνεται ο κυρίαρχος μηχανισμός για την απομάκρυνση των μετάλλων. Ένα μέρος των μετάλλων μπορεί να μην καθιζάνει ανεξάρτητα, αλλά να καταβυθίζεται στην επιφάνεια του ορυκτού. Η παρουσία επιφανειακής κατακρήμνισης αναμένεται άλλωστε αυξημένη σε πολυσυστατικά συστήματα που περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων σε συνδυασμό με υψηλό pH (Dimirkou, 2007; Bradl, 2004). Η συγκαταβύθιση ενός μετάλλου το οποίο συμπαρασύρεται από ένα άλλο που περιέχεται σε υψηλές συγκεντρώσεις ενισχύει τον παραπάνω μηχανισμό απομάκρυνσης (Nagy & Κόνια, 2009). Ωστόσο, η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται με αυτόν τον μηχανισμό δεν συνυπολογίζεται στον υπολογισμό της προσροφητικής ικανότητας του ορυκτού, καθώς απομακρύνεται από το σύστημα UF ανεξάρτητα από την προσθήκη του ορυκτού. Επιπλέον, σε αλκαλικό περιβάλλον, τα ιζήματα/σύμπλοκα που πιθανά δημιουργούνται ή δεσμεύονται στην επιφάνεια των ορυκτών καθιστούν ανενεργές κάποιες θέσεις προσρόφησης και επιταχύνουν τον κορεσμό της επιφάνειας του προσροφητή με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η δέσμευση αλλά και η διάχυση των ιόντων του μετάλλου στο εσωτερικό των ορυκτών. Σε pH 3–6 η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά μειώνεται ως εξής: Pb > Cu > Zn > Ni για τον μπεντονίτη, Ni > Cu > Zn > Pb για το βερμικουλίτη και Pb > Cu > Ni > Zn για το ζεόλιθο. Σε pH ≥ 7, η σειρά αλλάζει με το Pb και το Cu να χαρακτηρίζονται μικρότερη προσρόφηση συγκριτικά με το Ni και τον Zn λόγω της μικρότερης διαθεσιμότητάς τους. Συνεπώς, σημαντική είναι η επίδραση του pH στη διαμόρφωση της σειράς εκλεκτικότητας των μετάλλων, γεγονός που έχει παρατηρηθεί και σε άλλες ερευνητικές εργασίες (Vieira dos Santos & Masini, 2007; Inglezakis et al., 2003). Επιπλέον, παρατηρείται ότι η προσθήκη των ορυκτών στην υγρή φάση οδηγεί σε αύξηση του pH, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι λαμβάνει χώρα ιοντοεναλλαγή.

6.10.2 Απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα

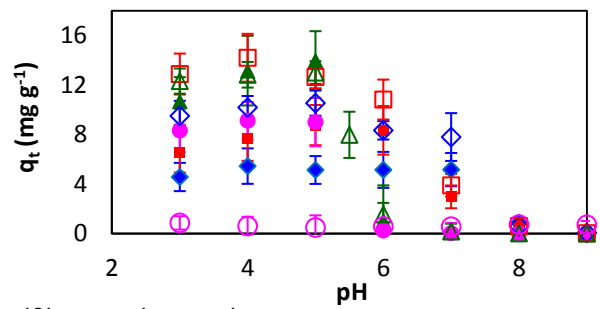
Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων από υγρά απόβλητα είναι πολύ σημαντική καθότι καθορίζει το βαθμό σχηματισμού ιζημάτων/συμπλοκών μεταξύ του μετάλλου και των ουσιών που περιέχονται σε αυτά καθώς και την απόδοση του προσροφητή, στην περίπτωση που στο σύστημα εφαρμόζονται ορυκτά. Στο Σχήμα 6.42 (α–στ) φαίνεται η συνολική απόδοση της UF για την απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα με την προσθήκη και απουσία ορυκτών συναρτήσει της μεταβολής του pH.



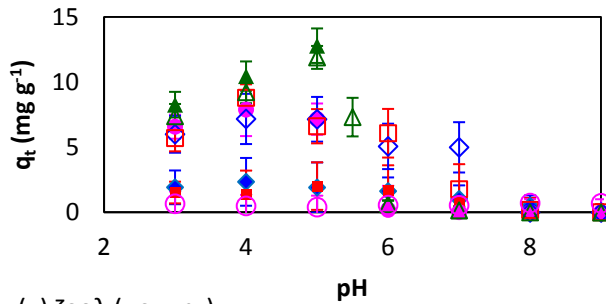
Σχήμα 6.42: Επίδραση του pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από υγρά απόβλητα με την εφαρμογή UF (α) απουσία ορυκτών, (β) με την προσθήκη βερμικουλίτη, (γ) μπεντονίτη, (δ) ζεόλιθου σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα (δόση ορυκτού 10 g l^{-1} , $C_0 = 320 \text{ mg l}^{-1}$)



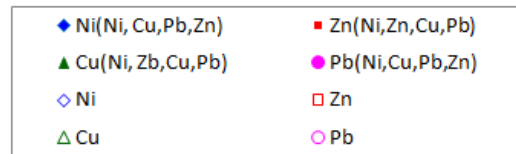
(α) βερμ (σε υ.α.)



(β) μπεντ (σε υ.α.)



(γ) ζεολ (σε υ.α.)



Σχήμα 6.43: Επίδραση pH στη συγκέντρωση μετάλλων που προσοφάται στον (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη και (γ) ζεόλιθο σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό περιβάλλον υγρών αποβλήτων (δόση ορυκτού 10 g l^{-1} , $C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$)

Πίνακας 6.29: Συγκεντρώσεις μετάλλων στην εκροή συστήματος UF και ορυκτού–UF κατά την επεξεργασία πολυσυστατικού διαλύματος μετάλλων για εύρος pH 3 – 9.

pH	Συγκέντρωση μετάλλου στην εκροή (mg l^{-1})															
	Πολυσυστατικό διάλυμα (Ni, Zn, Cu, Pb)															
	UF				UF + 10 g l^{-1} βερμικουλίτης				UF + 10 g l^{-1} μπεντονίτης				UF + 10 g l^{-1} ζεόλιθος			
	Ni ^{α1,2}	Zn ^{β1,2}	Cu ^{γ1,2}	Pb ^{δ1,2}	Ni ^{α1,2}	Zn ^{β1,2}	Cu ^{γ1,2}	Pb ^{δ1,2}	Ni ^{α1,2}	Zn ^{β1,2}	Cu ^{γ1,2}	Pb ^{δ1,2}	Ni ^{α1,2}	Zn ^{β1,2}	Cu ^{γ1,2}	Pb ^{δ1,2}
3	274.8	238.8	191.2	128.0	218.2	187.2	111.3	94.1	229.1	173.2	84.1	44.8	255.4	223.4	108.4	62.1
4	266.8	232.3	186.0	124.0	189.0	172.4	76.4	68.3	212.3	155.4	54.4	32.9	243.2	218.3	81.3	45.0
5	251.8	225.8	173.1	96.0	180.0	166.4	41.4	59.2	200.4	138.2	33.0	6.0 ^ε	232.5	205.4	45.1	24.3
6	245.9	219.8	13.0	2.6 ^{ε,στ}	174.1	165.2	8.9	1.25 ^{ε,στ}	194.5	136.4	2.3 ^{ε-ζ}	0.08 ^{ε-η}	229.5	203.1	7.3	0.49 ^{ε-ζ}
7	200.0	52.9	1.1 ^{η,ζ}	0.4 ^{ε-η}	124.2	35.0	0.24 ^{ε-η}	0.23 ^{ε-η}	148.3	23.2	0.05 ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}	189.5	46.0	0.14 ^{ε-η}	n.d. ^{ε-θ}
8	14.0	8.0 ^ε	0.7 ^{ε-ζ}	0.21 ^{ε-η}	2.9 ^ε	2.6 ^{ε-η}	n.d. ^{ε-θ}	0.12	5.2	1.78 ^{ε-η}	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}	8.92	6.87	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}
9	1.22 ^{ε-ζ}	0.7 ^{ε-η}	0.5 ^{ε-ζ}	0.05 ^{ε-η}	0.55 ^{ε-ζ}	0.25 ^{ε-η}	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}	0.83 ^{η,ζ}	0.09 ^{ε-η}	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}	1.01 ^{η,ζ}	0.54 ^{η,ζ}	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}
pH	Μονοσυστατικό διάλυμα															
	Πολυσυστατικό διάλυμα (Ni, Zn, Cu, Pb)															
	UF				UF + 10 g l^{-1} βερμικουλίτης				UF + 10 g l^{-1} μπεντονίτης				UF + 10 g l^{-1} ζεόλιθος			
	Ni ^{α1,2}	Zn ^{β1,2}	Cu ^{γ1,2}	Pb ^{δ1,2}	Ni ^{α1,2}	Zn ^{β1,2}	Cu ^{γ1,2}	Pb ^{δ1,2}	Ni ^{α1,2}	Zn ^{β1,2}	Cu ^{γ1,2}	Pb ^{δ1,2}	Ni ^{α1,2}	Zn ^{β1,2}	Cu ^{γ1,2}	Pb ^{δ1,2}
3	267.3	237.0	230.3	17.1	130.6	131.2	97.2	15.8	172.3	108.2	65.2	8.4	207.2	179.9	114.5	10.3
4	260.1	230.1	199.2	6.2	111.4	110.0	51.3	4.5 ^{ζ,η}	158.3	88.2	23.4	0.1 ^{ε-η}	188.3	142.1	60.1	1.1 ^{ζ,η}
5	237.9	164.7	172.3	5.1 ^ζ	87.4	52.2	27.1	2.6 ^{ζ,η}	132.5	38.2	2.3 ^ε	0.1 ^{ε-η}	166.3	98.4	23.3	0.87 ^{ζ,η}
6	216.2	146.2	27.4	5.7 ^ζ	87.1	50.9	4.04	2.1 ^{ε-θ}	132.87	38.0	1.02 ^{ε,ζ,η}	n.d. ^{ε-θ}	165.4	85.3	15.02	n.d. ^{ε-θ}
7	142.4	40.1	0.8 ^{ε-ζ}	5.6 ^ζ	45.3	12.1	0.07 ^{ε-θ}	0.46 ^{ε-ζ}	64.43	1.2 ^{ε-η}	0.01 ^{ε-η}	n.d. ^{ε-θ}	92.3	22.2	0.09 ^{ε-η}	n.d. ^{ε-θ}
8	9.3	6.3 ^ε	0.19 ^{ε-θ}	7.3 ^ζ	1.8 ^{ε,στ}	1.9 ^{ε,ζ,η}	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}	3.43	0.2 ^{ε-η}	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}	9.2	4.3 ^ε	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}
9	0.89 ^{ε,στ}	0.31 ^{ε-η}	n.d. ^{ε-θ}	7.1 ^ζ	0.12 ^{ε,στ}	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}	0.34 ^{ε,στ}	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}	0.8 ^{η,ζ}	0.04 ^{ε-η}	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}

Όρια της US EPA (2005) για την απόρριψη των επεξεργασμένων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων (μέγιστο ημερήσιο/ μέσο μηνιαίο): ^{α1}Ni: 2.38 / 3.98 mg l^{-1} , ^{β1}Zn: 1.48 / 2.61 mg l^{-1} , ^{γ1}Cu: 2.07 / 3.38 mg l^{-1} , ^{δ1}Pb: 0.43 / 0.69 mg l^{-1}

Προτεινόμενα όρια της US EPA (2004) για τη χρήση της εκροής για μακροχρόνια (long – term) / βραχυχρόνια άρδευση (short – term) ^{α2}Ni: 0.2 / 2.0 mg l^{-1} , ^{β2}Zn: 2.0 / 10.0 mg l^{-1} , ^{γ2}Cu: 0.2 / 5.0 mg l^{-1} , ^{δ2}Pb: 5.0 / 10.0 mg l^{-1}

^ε Τιμές που ικανοποιούν το ημερήσιο όριο για απόρριψη στο αποχετευτικό δίκτυο (EPA, 2005)

^{στ} Τιμές που ικανοποιούν ταυτόχρονα το ημερήσιο και μηνιαίο όριο για απόρριψη στο αποχετευτικό δίκτυο (EPA, 2005)

^ζ Τιμές που ικανοποιούν το όριο για βραχυχρόνια άρδευση

^η Τιμές που ικανοποιούν ταυτόχρονα το όριο βραχυχρόνιας και μακροχρόνιας άρδευσης

^θ n.d. κάτω από το όριο ανίχνευσης

Η απομάκρυνση του Zn από μονοσυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων απουσία ορυκτών είναι μέτρια (48–54%) για pH 5–6, ενώ αυξάνεται σημαντικά για pH μεγαλύτερο του 6, προσεγγίζοντας σε pH 9 το 99.9%. Παρόμοια συμπεριφορά παρουσιάζει και το Ni με τη διαφορά ότι για το ίδιο pH οι απομακρύνσεις είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες του Zn. Τα αποτελέσματα ερευνητικών εργασιών έχουν δείξει ότι το Ni και ο Zn παρουσιάζουν παρόμοια τάση δημιουργίας συμπλόκων με τα χουμικά οξέα που περιέχονται στα υγρά απόβλητα (Adriano, 2001). Οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις του Zn από αυτές του Ni, ιδιαίτερα σε όξινο περιβάλλον μπορεί να οφείλονται σε ένα βαθμό στο είδος του μετάλλου, καθώς και στα διαφορετικά αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων. Συγκεκριμένα, τα υγρά απόβλητα που εμπλουτίζονται με Zn περιέχουν υψηλότερο οργανικό φορτίο και TSS με αποτέλεσμα να ευνοείται η δημιουργία ιζημάτων/ συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και οργανικών ουσιών (όπως είναι πρωτεΐνες, υδατάνθρακες και άλλες μακρομοριακές ουσίες), καθώς και η προσρόφηση στα στερεά σωματίδια. Οι απομακρύνσεις Cu και Pb από μονοστοιχειακό περιβάλλον υγρών αποβλήτων, που επιτυγχάνονται από την UF είναι υψηλότερες από τις αντίστοιχες του Ni και του Zn για όλο το εύρος του pH. Αυτό οφείλεται τόσο στη ευκολότερη καταβύθιση του Cu και του Pb σε μορφή υδροξειδίων, όσο και στη δημιουργία περισσότερων συμπλόκων/ιζημάτων μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των ουσιών των υγρών αποβλήτων. Σε όξινο περιβάλλον (pH 3–5) οι υψηλότερες απομακρύνσεις Cu μπορεί να οφείλονται στην μεγαλύτερη τάση του συγκεκριμένου μετάλλου να σχηματίζει αδιάλυτα σύμπλοκα με χουμικά οξέα, τα οποία καταβυθίζονται ακόμα και σε χαμηλά pH (Pandey et al., 2000; Lubal et al., 1998). Ο Adriano (2001) αναφέρει ότι η σειρά προτίμησης των χουμικών οξέων για τα δισθενή ιόντα είναι η ακόλουθη $Cu > Pb > Fe > Ni \approx Co \approx Zn > Mn \approx Ca$. Σε $pH \geq 6$ η απομάκρυνση Cu είναι υψηλή λόγω της συνδυασμένης δράσης της καταβύθισης του μετάλλου με τη μορφή υδροξειδίων και ανθρακικών και της δημιουργίας ιζημάτων/συμπλόκων με οργανικές και ανόργανες ουσίες των υγρών αποβλήτων. Σε αντίθεση με τα υδατικά διαλύματα, η απομάκρυνση του Pb από τα υγρά απόβλητα ακόμα και σε όξινο περιβάλλον (pH 3–4) είναι πολύ υψηλή (> 94%), καθώς ευνοείται η δημιουργία συμπλόκων/ιζημάτων και η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων σε ουσίες των υγρών αποβλήτων. Τα ανθρακικά, τα όξινα ανθρακικά ιόντα (HCO_3^-) που περιέχονται στα υγρά απόβλητα μπορεί να ενισχύσουν την καταβύθιση του Pb ως $PbCO_3$ ή ως $(Pb_3(CO_3)_2(OH)_2)$, ανάλογα με τη συγκέντρωση των ανθρακικών (Berber-Mendoza et al., 2006). Επίσης, η διαλυτότητα του Pb επηρεάζεται από την παρουσία άλλων ουσιών στα υγρά απόβλητα, όπως είναι τα OH^- , τα θειικά, τα όξινα και δισόξινα φωσφορικά ($H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}), το S^{2-} , τα Cl^- , τα χουμικά οξέα καθώς και τα κολλοειδή σωματίδια και τα αιωρούμενα στερεά.

Παρά τις υψηλές απομακρύνσεις Pb από μονοστοιχειακό περιβάλλον σε όλο το εξεταζόμενο εύρος pH, εντούτοις η συγκέντρωση μολύβδου στην τελική εκροή κυμαίνεται μεταξύ 4.8 και 8.6 $mg\ l^{-1}$ για pH 4-11. Επομένως, η εκροή δεν ικανοποιεί το κριτήριο διάθεσης σε αποχετευτικό δίκτυο (Πίνακας 6.29). Σε ισχυρά αλκαλικό περιβάλλον (pH 10–13) παρατηρείται ότι η εκροή που προκύπτει από τη διήθηση μονοσυστατικών υδατικών διαλυμάτων περιέχει μικρότερες συγκεντρώσεις Pb από αυτές που ανιχνεύονται στο διήθημα των υγρών αποβλήτων. Φαίνεται ότι σε υψηλό pH επαναδιαλύονται κάποια σύμπλοκα που είχαν δημιουργηθεί σε χαμηλότερο pH, με αποτέλεσμα να αυξάνεται ο διαλυτός Pb.

Η απευθείας διήθηση των υγρών αποβλήτων αποτελεί σύστημα προ-επεξεργασίας, καθώς δεν απομακρύνεται επαρκώς το οργανικό φορτίο και απαιτείται πρόσθετη βιολογική επεξεργασία. Για αυτό το λόγο η ποιότητα της παραγόμενης εκροής στα διαφορετικά pH αξιολογείται και βάσει των ορίων διάθεσης των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων στο αστικό αποχετευτικό δίκτυο (US EPA, 2005). Στον Πίνακα 6.29 φαίνεται ότι το επεξεργασμένο υγρό ικανοποιεί τα όρια απόρριψης υγρών βιομηχανικών αποβλήτων στο αστικό αποχετευτικό δίκτυο για το Ni και το Zn σε pH 9, για το Cu σε pH 7–9, ενώ το αυστηρό όριο του Pb δεν ικανοποιείται. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων που παρατηρείται στα υγρά απόβλητα σε σύγκριση με την αντίστοιχη που επιτυγχάνεται στα υδατικά διαλύματα για κάθε τιμή του pH, οφείλεται στο σχηματισμό ιζημάτων/ συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των ουσιών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα τα οποία κατακρατούνται αποτελεσματικά από τις μεμβράνες του συστήματος.

Η προσθήκη ορυκτού στα υγρά απόβλητα αυξάνει την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων, ιδιαίτερα για pH που κυμαίνεται από 3–7 για το Ni και τον Zn και από 3–5.5 για το Cu, καθώς για μεγαλύτερες τιμές pH το σύστημα επιτυγχάνει πολύ μεγάλη (> 94%) απομάκρυνση

μετάλλου ακόμα και απουσία ορυκτού (Σχήμα 6.42). Η αύξηση της απόδοσης του συστήματος με την προσθήκη των ορυκτών οφείλεται στην προσρόφηση των μετάλλων στο ορυκτό, όσο και στην πιθανή δέσμευση στην επιφάνεια του ορυκτού των υποκαταστατών που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα. Εάν ο υποκαταστάτης είναι ανιόν μπορεί να δεσμευτεί στην θετικά φορτισμένη επιφάνεια του ορυκτού και να «παρασύρει» το μέταλλο μαζί του (Abollino et al., 2008; Doula & Ioannou, 2003). Η αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων μπορεί επίσης να οφείλεται στη συσώρευση των αρνητικά φορτισμένων υποκαταστατών στη διπλοστοιβάδα των θετικά φορτισμένων σωματιδίων που οδηγεί στη μείωση της ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ των ιόντων του μετάλλου και της επιφάνειας του προσροφητή. Ο σχηματισμός αρνητικά φορτισμένων συμπλόκων ανάμεσα στους υποκαταστάτες και τα μεταλλικά ιόντα που αλληλεπιδρούν και δεσμεύονται στις θετικά φορτισμένες επιφάνειες των μετάλλων αποτελεί ένα ακόμα πιθανό λόγο που μπορεί να συμβάλλει σε αύξηση της απόδοσης της προσρόφησης ακόμα και σε αρκετά όξινο περιβάλλον. Πρέπει επιπρόσθετα, να σημειωθεί ότι η αύξηση του pH σε υψηλές τιμές συμβάλλει σε αλλαγές στο είδος των επιφανειακών συμπλόκων, αύξηση της επιφανειακής κατακρήμνισης, αύξηση του αρνητικού φορτίου της επιφάνειας που ευνοούν την δέσμευση των μεταλλικών κατιόντων (Zaman et al., 2009). Η εφαρμογή ορυκτών στο σύστημα δεν έχει μεγάλο αντίκτυπο στην ποσοστιαία απομάκρυνση Pb από τα υγρά απόβλητα, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του μετάλλου απομακρύνεται λόγω ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης. Ωστόσο, η συνδυασμένη εφαρμογή 10 g l⁻¹ μπεντονίτη ή ζεόλιθου και υπερδιήθησης σε pH 6-9 επιτυγχάνει πλήρη απομάκρυνση Pb από τα υγρά απόβλητα. Σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, η παρουσία πρωτονίων σε υψηλές συγκεντρώσεις συμβάλλει στον αυξημένο ανταγωνισμό τους με τα προσροφημένα μεταλλικά κατιόντα με αποτέλεσμα να ευνοείται η εκρόφιση των τελευταίων. Το χαμηλό pH ευνοεί τη διάλυση των μετάλλων που έχουν καταβυθιστεί στην επιφάνεια του προσροφητή (Zhou & Haynes, 2010).

Στο Σχήμα 6.43 φαίνεται η συγκέντρωση του μετάλλου (q_t) που προσροφάται στα ορυκτά που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα. Για τον υπολογισμό της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται στα ορυκτά δεν λαμβάνεται υπόψη η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω σχηματισμού ιζημάτων/συμπλοκων με ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα, καθώς αποτελεί συγκέντρωση που απομακρύνεται από το σύστημα UF, ανεξάρτητα από την παρουσία ορυκτού. Για το λόγο αυτό σε αρκετές περιπτώσεις, που παρατηρείται αυξημένη καταβύθιση/συμπλοκοποίηση, ανεξάρτητα από την προσθήκη προσροφητή, το q_t των ορυκτών εμφανίζεται μειωμένο (ιδιαίτερα στα υψηλά pH).

Το μέγιστο q_t των ορυκτών για τον Zn σε μονοστοιχειακό περιβάλλον υγρών αποβλήτων προκύπτει σε pH 4. Για αύξηση του pH πέραν του 6 παρατηρείται σημαντική μείωση του q_t . Η υψηλότερη προσρόφηση Ni στα ορυκτά επιτυγχάνεται σε pH 5. Παρόμοιο είναι το εύρος pH (4-6) στο οποίο είχε παρατηρηθεί μέγιστο q_t για την προσρόφηση Ni από μονοουστατικά υδατικά διαλύματα. Η συγκέντρωση του Cu που προσροφάται στο ζεόλιθο και το βερμικουλίτη αυξάνεται σταδιακά με την αύξηση του pH από 3 έως 5, ενώ παραμένει σχεδόν σταθερό για το μπεντονίτη στο συγκεκριμένο εύρος pH. Η συγκέντρωση του Pb που προσροφάται στα ορυκτά είναι πολύ χαμηλή σε όλο το εύρος του pH (3-13). Η μικρή συγκέντρωση μετάλλων που προσροφάται στα ορυκτά ιδιαίτερα στις υψηλές τιμές pH οφείλεται στη μικρή διαλυτή συγκέντρωση των μετάλλων που είναι διαθέσιμη για προσρόφηση στα υγρά απόβλητα, καθώς όπως περιγράφεται παραπάνω το μεγαλύτερο μέρος των μεταλλικών ιόντων απομακρύνεται μέσω της καταβύθισης του και της κατακράτησης των μη διαλυτών μορφών του από τις μεμβράνες ανεξάρτητα από την παρουσία προσροφητή στο σύστημα. Επιπρόσθετα, η παρουσία οργανικών υποκαταστατών στα υγρά απόβλητα παρεμποδίζει την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά λόγω της ανταγωνιστικής δράσης του ελεύθερου υποκαταστάτη (ιδιαίτερα εάν αυτός βρίσκεται σε περίσσεια) και του μετάλλου για τις επιφανειακές θέσεις προσρόφησης, αλλά και λόγω του σχηματισμού διαλυτών συμπλόκων που δεν προσροφώνται στο ορυκτό, ενώ ταυτόχρονα αυξάνουν την κινητικότητα του μετάλλου (Malandrino, 2006; Karvelas et al., 2003). Ταυτόχρονα, η αυξημένη επιφανειακή κατακρήμνιση των ιζημάτων/συμπλόκων σε αλκαλικό περιβάλλον μπορεί να επιταχύνει τον κορεσμό ή την έμφραξη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης δυσχεραίνοντας την περαιτέρω πρόσληψη ή/και τη διάχυση των ιόντων στο εσωτερικό του προσροφητή.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 6.29, παρατηρείται ότι η παραγόμενη εκροή τους συστήματος ορυκτών-UF κατά την επεξεργασία μονοστοιχειακού ρεύματος υγρών αποβλήτων ικανοποιεί το προτεινόμενο όριο επαναχρησιμοποίησης των 2 mg l^{-1} για τον Zn για $\text{pH} \geq 7$ με την προσθήκη 10 g l^{-1} μπεντονίτη και σε $\text{pH} \geq 8$ με την προσθήκη 10 g l^{-1} βερμικουλίτη. Αντίστοιχα, συγκρίνοντας τη συγκέντρωση του Zn στην τελική εκροή του συστήματος με το αυστηρότερο απαιτούμενο όριο των 1.48 mg l^{-1} για διάθεση των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων στο αποχετευτικό δίκτυο παρατηρείται ότι: η λειτουργία του συστήματος με την εφαρμογή οποιουδήποτε είδους και συγκέντρωσης ορυκτού σε $\text{pH} 6$ δεν ικανοποιεί το όριο. Αντίθετα, το συγκεκριμένο όριο ικανοποιείται με τη προσθήκη 10 g l^{-1} μπεντονίτη σε $\text{pH} \geq 7$ και 10 g l^{-1} βερμικουλίτη σε $\text{pH} \geq 8$. Η προσθήκη ζεόλιθου δεν είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση του Zn, καθότι τα παραπάνω όρια ικανοποιούνται μόνο για την εφαρμογή 10 g l^{-1} ζεόλιθου σε $\text{pH} \geq 9$. Όσον αφορά στο Ni το σύστημα 10 g l^{-1} βερμικουλίτη-UF σε $\text{pH} 8$ και 9 ικανοποιεί το μακροχρόνιο όριο επαναχρησιμοποίησης καθώς και το όριο απόρριψης της εκροής στο αποχετευτικό δίκτυο. Το συνδυασμένο σύστημα ορυκτών-UF σε $\text{pH} \geq 7$ παράγει εκροή, η οποία ικανοποιεί τα όρια επαναχρησιμοποίησης και απόρριψης. Συμπεραίνεται ότι σε αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} = 8-9$) η υιοθέτηση μεμβρανών υπερδιήθησης επιτυγχάνει πολύ υψηλές απομακρύνσεις των εξεταζόμενων μετάλλων ($> 95\%$). Ωστόσο, η μεμονωμένη εφαρμογή UF μεμβρανών για την επεξεργασία ρευμάτων υγρών αποβλήτων επιβαρυνμένων με υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων ($> 300 \text{ mg l}^{-1}$) δεν είναι πάντοτε αποτελεσματική για την ικανοποίηση των απαιτούμενων ορίων, καθώς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα αρχικά χαρακτηριστικά των ανεπεξεργαστων υγρών αποβλήτων. Επομένως, η προσθήκη ορυκτών είναι σημαντική για την περαιτέρω μείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, ώστε να ικανοποιούνται τα απαιτούμενα κριτήρια.

Στο Σχήμα 6.42 απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni, Zn, Cu και Pb από πολυστοιχειακό περιβάλλον υγρών αποβλήτων με την εφαρμογή UF παρουσία και απουσία ορυκτών συναρτήσει της μεταβολής του pH. Ο σχηματισμός αδιάλυτων μετάλλων με τα συστατικά των υγρών αποβλήτων οδηγεί σε μεγαλύτερες απομακρύνσεις των μετάλλων από αυτές που παρατηρούνται στα υδατικά πολυσυστατικά συστήματα (Σχήμα 6.40) ακόμα και σε χαμηλό pH (3-4). Αυτό παρατηρείται σε μεγαλύτερο βαθμό για τα ιόντα Pb και Cu, που όπως προαναφέρεται εμφανίζουν μεγάλη τάση να δεσμεύονται στα χουμικά οξέα των υγρών αποβλήτων τα οποία καταβυθίζονται σε χαμηλές τιμές pH. Η απομάκρυνση του Cu και του Pb σε $\text{pH} > 5$ αυξάνεται σημαντικά, ενώ αντίστοιχη αύξηση παρατηρείται για το Ni και τον Zn σε $\text{pH} \geq 8$. Οι απομακρύνσεις του Cu και ιδιαίτερα του Pb είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του Ni και του Zn σε όλο το εύρος pH που εξετάζεται, λόγω της μεγαλύτερης τάσης και ευκολίας του Cu και του Pb να σχηματίζουν ιζήματα/σύμπλοκα με ουσίες των υγρών αποβλήτων. Οι διαφορές είναι πιο σημαντικές για pH που κυμαίνονται στο εύρος 3-7. Σε αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} = 8-9$) η συνεργιστική δράση της καταβύθισης των μετάλλων στην μορφή υδροξειδίων, της ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης των ιόντων με ουσίες των υγρών αποβλήτων και η κατακράτηση των μετάλλων που βρίσκονται σε αδιάλυτη μορφή από τις UF μεμβράνες οδηγεί σε αποτελεσματική απομάκρυνση όλων των μετάλλων. Σε $\text{pH} = 9$, η μέση συγκέντρωση του Ni στην εκροή είναι 1.22 mg l^{-1} , του Zn 0.66 mg l^{-1} , του Cu 0.55 mg l^{-1} και του Pb 0.05 mg l^{-1} (Πίνακας 6.29). Οι συγκεντρώσεις αυτές επιτρέπουν την ασφαλή διάθεση της επεξεργασμένης εκροής στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων, καθώς και την περαιτέρω βιολογική επεξεργασία της χωρίς προβλήματα τοξικότητας στη βιομάζα (βλ. Ενότητα 8). Η παρουσία των μεμβρανών UF στο σύστημα κατέχει καθοριστικό ρόλο, καθώς κατακρατά τα αδιάλυτα μέταλλα που είτε καθιζάνουν είτε παραμένουν σε αιώρηση καθώς και τις μεγαλομοριακές ενώσεις. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni και του Zn από το σύστημα UF είναι μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά συστήματα για όλα τα εξεταζόμενα pH υγρών αποβλήτων, με τις διαφορές να γίνονται μικρές για pH 8 και 9. Αυτό οφείλεται στην παρεμπόδιση της δημιουργίας συμπλόκων/ ιζημάτων του Zn και του Ni λόγω της ανταγωνιστικής παρουσίας των ιόντων Pb και Cu τα οποία χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη τάση ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης. Η απομάκρυνση του Cu και ιδιαίτερα του Pb είναι μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά σε σχέση με τα πολυσυστατικά συστήματα για pH που κυμαίνονται από 3-5. Η αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 5, οδηγεί σε απομακρύνσεις Cu και Pb συγκρίσιμες ή ακόμα και μεγαλύτερες στα πολυσυστατικά σε σχέση με τα μονοσυστατικά συστήματα. Το τελευταίο οφείλεται πιθανά σε συγκαταβύθιση των συγκεκριμένων μετάλλων.

Συγκρίνοντας την απόδοση του συστήματος UF για την απομάκρυνση του Ni, Zn, Cu και Pb από πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα και από υγρά απόβλητα στο ίδιο pH παρατηρείται ότι αυτή είναι πάντοτε μεγαλύτερη στην τελευταία περίπτωση. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η απομάκρυνση των μετάλλων επηρεάζεται σημαντικά από τη σύσταση των υγρών αποβλήτων. Η παρουσία ορισμένων ουσιών στα υγρά απόβλητα όπως είναι τα SO_4^{2-} , τα ανθρακικά και όξινα ανθρακικά, τα φωσφορικά και όξινα φωσφορικά, τα Cl^- περιορίζουν τη διαλυτότητα των μετάλλων. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται άλλωστε από τα αποτελέσματα της Ενότητας 6.5, όπου εξετάστηκε η επίδραση διαφορετικών ουσιών στην απομάκρυνση των μετάλλων. Μία πρόβλεψη της επίδρασης των ανιόντων αυτών στη διαλυτότητα των μετάλλων μπορεί να γίνει θεωρητικά βάσει της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας k_{sp} . Ωστόσο, στην πράξη, η διαλυτότητα και συνεπακόλουθα η απομάκρυνση των μετάλλων διαφέρει από τη διαλυτότητα που εκτιμάται θεωρητικά. Η πραγματική διαλυτότητα μπορεί να είναι μεγαλύτερη από τη θεωρητική λόγω των ημιτελών αντιδράσεων, του ατελούς διαχωρισμού κolloειδών και του σχηματισμού συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των διαφόρων υποκαταστατών. Ο σχηματισμός σταθερών μεταλλικών συμπλόκων με ουσίες των υγρών αποβλήτων, όπως είναι το οξικό οξύ, οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες και οι χουμικές ουσίες μπορεί να επηρεάσει αρνητικά στην απομάκρυνση των μετάλλων (Katsoyiannis & Samara, 2007). Σε άλλες περιπτώσεις, η πραγματική διαλυτότητα μπορεί να είναι μικρότερη από τη θεωρητική λόγω συγκαταβύθισης των μεταλλικών ιόντων (Pavlovic et al., 2007; Arak et al., 1999). Αρκετές είναι οι περιπτώσεις στη βιβλιογραφία, στις οποίες ο σχηματισμός μεταλλικών υδροξειδίων αρχίζει να παρατηρείται σε pH μικρότερα από αυτά που προβλέπονται θεωρητικά βάσει του υπολογισμού της σταθεράς γινομένου διαλυτότητας. Επιπρόσθετα, διάφορες οργανικές ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα μπορεί να δράσουν ως μέσα συμπλοκοποίησης για τα μεταλλικά ιόντα. Σε κάθε περίπτωση κατά τη διερεύνηση των μηχανισμών απομάκρυνσης των μετάλλων πρέπει να λαμβάνεται υπόψη οποιαδήποτε ανταγωνιστική ή συνεργιστική αλληλεπίδραση των μεταλλικών ιόντων με ουσίες των υγρών αποβλήτων. Τα αποτελέσματα του Σχήματος 6.42 (α), δείχνουν ότι σε pH 6, το Ni και ο Zn βρίσκονται στα υγρά απόβλητα κυρίως σε διαλυτή μορφή, ενώ ο Pb και ο Cu βρίσκονται κυρίως δεσμευμένα σε ιζήματα/σύμπλοκα. Η μικρότερη διαλυτότητα του Pb και του Cu μπορεί να εξηγηθεί βάσει των θεωρητικών τιμών της σταθεράς k_{sp} , οι οποίες είναι χαμηλές για το $Pb(OH)_2$, $PbCO_3$, $Cu(OH)_2$ και $Cu_3(PO_4)_2$. Επιπλέον, είναι πιθανός ο σχηματισμός $Pb_3(PO_4)_2(s)$, $PbCl_2(s)$, $Cu_3(PO_4)_2(s)$, $CuCO_3(s)$, $Cu(OH)_2 \cdot CuSO_4(s)$. Τα μεταλλικά σύμπλοκα και ιζήματα που καθιζάνουν ή που παραμένουν σε αιώρηση κατακρατούνται αποτελεσματικά από τις μεμβράνες UF.

Η προσθήκη ορυκτών σε πολυσυστατικό διάλυμα (Ni, Zn, Cu, Pb) αυξάνει την απόδοση του συστήματος UF για την απομάκρυνση του Ni, Zn, Cu και Pb για όλο το εξεταζόμενο εύρος pH (Σχήμα 6.42 β-δ). Η αύξηση αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για την απομάκρυνση Ni και Zn στο εύρος pH 3–7 και 3–6, αντίστοιχα για το σύστημα που εφαρμόζεται μπεντονίτης και βερμικουλίτης, για την απομάκρυνση του Cu σε pH 3–5 και για τα τρία ορυκτά, και για την απομάκρυνση του Pb σε pH 3–5 για το σύστημα που προστίθεται ζεόλιθος και μπεντονίτης. Η αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων οφείλεται στην προσρόφησή τους στα ορυκτά που λαμβάνει χώρα ακόμα και σε αρκετά όξινο περιβάλλον (pH 3–4). Επιπλέον, η αύξηση της απομάκρυνσης πιθανά οφείλεται στην παρουσία ορισμένων ουσιών (υποκαταστατών) στα υγρά απόβλητα που δεσμεύονται στα ορυκτά και παρασύρουν μαζί τους τα προς απομάκρυνση μέταλλα. Η επίδραση των ορυκτών στην απομάκρυνση του Pb και του Cu είναι πιο εμφανής σε pH 3–5, λόγω της αυξημένης διαλυτότητάς τους σε αυτά τα pH. Το εύρος pH στο οποίο παρατηρείται σημαντική επίδραση των ορυκτών αυξάνεται στην περίπτωση του Ni και του Zn, καθώς το μεγαλύτερο μέρος των μετάλλων αυτών βρίσκεται σε διαλυτή μορφή σε pH 3–7 και 3–6 αντίστοιχα. Αντίθετα, σε $pH \geq 8$ όλα τα μέταλλα απομακρύνονται λόγω καταβύθισης/συμπλοκοποίησης με ουσίες των υγρών αποβλήτων με αποτέλεσμα η συνεισφορά των ορυκτών να είναι μικρή στη συνολική απομάκρυνσή τους. Η απόδοση του συστήματος ορυκτών–UF είναι μεγαλύτερη για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα μονοσυστατικά σε σχέση με τα πολυσυστατικά συστήματα. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται κυρίως στον περιορισμό της απόδοσης της καταβύθισης/συμπλοκοποίησης των μετάλλων στα πολυσυστατικά συστήματα σε συνδυασμό με τον ανταγωνισμό μεταξύ των μετάλλων για την πρόσληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Η παρουσία τεσσάρων μετάλλων σε υψηλές συγκεντρώσεις στα πολυσυστατικά συστήματα αναμένεται να οδηγήσει σε ταχύτερο κορεσμό και έμφραξη των ενεργών θέσεων προσρόφησης λόγω κατακρήμνισης ή δέσμευσης μέρους των ιζημάτων/συμπλόκων τους στην επιφάνεια των ορυκτών. Το τελευταίο περιορίζει την πρόσβαση των

ιόντων στην επιφάνεια του ορυκτού και ταυτόχρονα δυσχεραίνει τη διάχυσή τους στο εσωτερικό του. Αντίθετα, οι διαφορές στις απομακρύνσεις των μετάλλων είναι μικρές στα μονοσυστατικά και πολυσυστατικά συστήματα σε $pH \geq 8$.

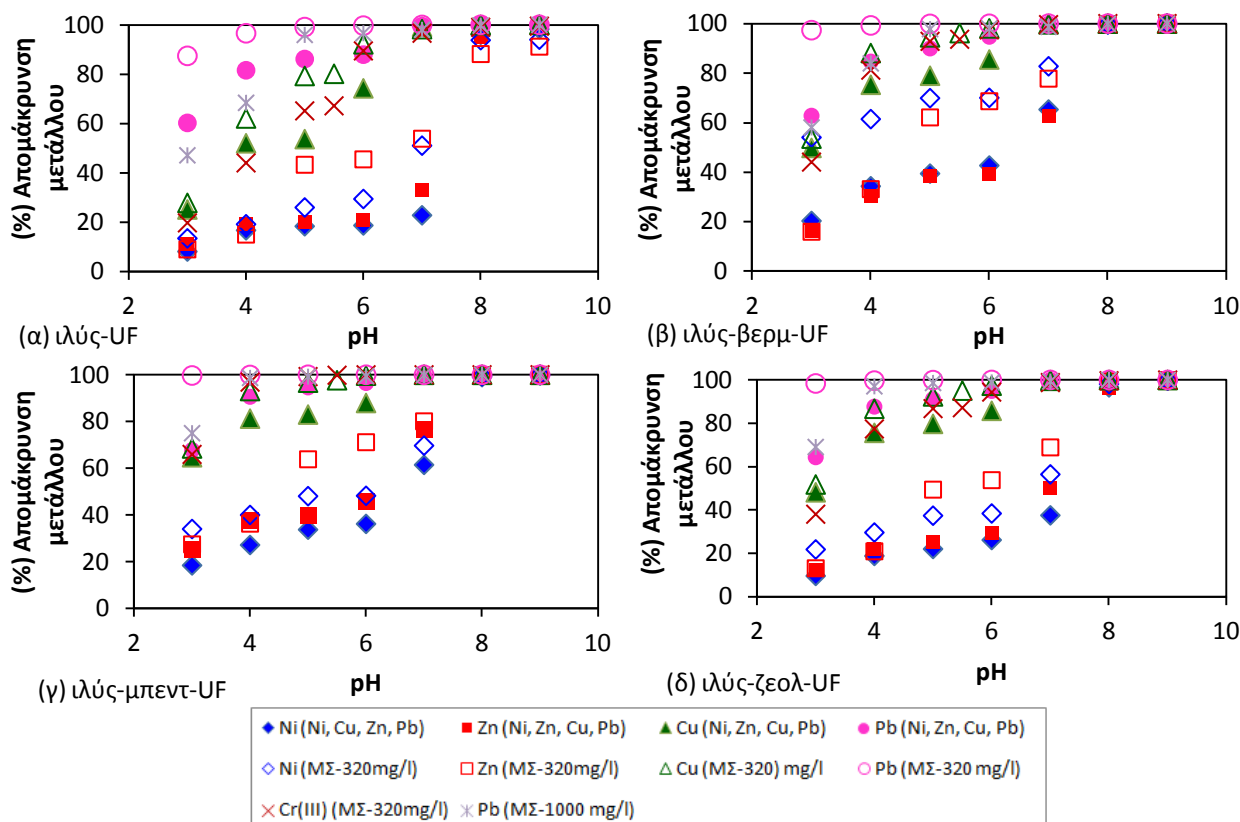
Στο Σχήμα 6.43 φαίνεται η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στα ορυκτά σε πολυσυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων συναρτήσει του pH. Η προσρόφηση των μετάλλων σε pH 3–5 ακολουθεί τη σειρά $Cu > Ni > Zn > Pb$ για το βερμικουλίτη, $Cu > Pb > Zn > Ni$ για το μπεντονίτη και το ζεόλιθο. Η σειρά αυτή διαφέρει από την αντίστοιχη που λαμβάνεται σε πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα, γεγονός που επιβεβαιώνει την επίδραση του είδους της υγρής φάσης και των παραμέτρων που αυτή επηρεάζει στην προσρόφηση των μετάλλων. Σε $pH \geq 6$ ο Cu και ο Pb εμφανίζουν μικρή προσρόφηση σε όλα τα ορυκτά, καθώς η διαθέσιμη συγκέντρωσή για τη διεργασία της προσρόφησης γίνεται ιδιαίτερα μικρή. Το τελευταίο βέβαια δεν συμφωνεί με τη σειρά εκλεκτικότητα (α_m) που λαμβάνεται από τα πειράματα ισορροπίας κατά την εξέταση των ισόθερμων σε $pH=6$, όπου εξετάζεται μεγαλύτερο εύρος διαθέσιμων συγκεντρώσεων.

Η συγκέντρωση του Ni και του Zn που προσροφάται στα ορυκτά σε μονοσυστατικά υγρά απόβλητα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη σε πολυσυστατικά για όλο το εξεταζόμενο εύρος pH. Η μικρότερη απόδοση των ορυκτών σε πολυσυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ των μετάλλων για την κατάληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης. Σε $pH \geq 8$ η προσρόφηση του Ni και του Zn στα ορυκτά είναι πολύ μικρή τόσο στα πολυσυστατικά όσο και στα μονοσυστατικά διαλύματα υγρών αποβλήτων, καθώς το μεγαλύτερο μέρος των μετάλλων βρίσκεται στα υγρά απόβλητα σε αδιάλυτη μορφή και δεν είναι διαθέσιμο για προσρόφηση στα ορυκτά. Αντίθετα, η προσρόφηση του Cu και του Pb στα ορυκτά σε pH 4–5 και 3–5, αντίστοιχα είναι μεγαλύτερη στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά διαλύματα. Αυτό οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά σε μονοσυστατικά συστήματα στα συγκεκριμένα pH που οδηγεί σε μικρότερα q_t . Σε $pH > 5$, η συγκέντρωση Cu και το Pb που προσροφάται είναι πολύ μικρή. Επιπλέον, η προσρόφηση των μετάλλων στα μονοσυστατικά υγρά απόβλητα σε pH 3–5 μειώνεται κατά τη σειρά $Ni > Zn > Cu > Pb$ για το βερμικουλίτη, $Zn > Cu > Ni > Pb$ για το μπεντονίτη και $Cu > Zn \geq Ni > Pb$ για το ζεόλιθο. Παρατηρείται επομένως αντιστροφή της σειράς για το Pb και σε ορισμένες περιπτώσεις για το Cu σε σχέση με αυτή που προκύπτει για τα πολυσυστατικά συστήματα στο ίδιο εύρος pH. Αυτό οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Cu και ιδιαίτερα του Pb για προσρόφηση στα ορυκτά στα μονοσυστατικά διαλύματα.

6.10.3 Απομάκρυνση μετάλλων με ενεργό ιλύ και ορυκτά σε ανάμικτο υγρό

Στο Σχήμα 6.44 φαίνεται απόδοση του συστήματος ιλύος–UF και ορυκτών–ιλύος–UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα συναρτήσει της μεταβολής του pH. Η αύξηση του pH από το 3 στο 9 συνοδεύεται από αύξηση της απομάκρυνσης του μετάλλου. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων που επιτυγχάνεται στο σύστημα UF που εφαρμόζει ιλύ απουσία ορυκτού σε σύγκριση με αυτή που παρατηρείται στα υδατικά διαλύματα για το ίδιο pH οφείλεται στην προσρόφηση των ιόντων του μετάλλου στις βιοκροκίδες της ιλύος. Το pH επηρεάζει την προσρόφηση των μετάλλων στις οργανικές και ανόργανες επιφάνειες των βιοκροκίδων με τη δημιουργία συμπλόκων των μετάλλων με τις ρίζες OH^- , και με την αλλαγή στο επίπεδο πρωτονίων των άλλων οργανικών υποκαταστατών και των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων των βακτηρίων που είναι πιθανές θέσεις προσρόφησης των μετάλλων (Aksu et al., 2002).

Το pH του ανάμικτου υγρού επηρεάζει τη διαλυτότητα των μετάλλων και τους υποκαταστάτες που είναι υπεύθυνοι για τη δέσμευση των μεταλλικών ιόντων στο κυτταρικό τοίχωμα. Τα κατακρημνίσματα των μετάλλων είτε καθιζάνουν ανεξάρτητα είτε εγκλωβίζονται φυσικά στις βιοκροκίδες της ιλύος και κατακρατούνται από τις μεμβράνες του συστήματος (Kelly et al., 2004). Η κατακρήμνιση των μετάλλων στην μορφή υδροξειδίων και σουλφιδίων ευνοείται από την παρουσία ορισμένων βακτηρίων μέσω της παραγωγής αμμωνίας, οργανικών βάσεων ή υδρόθειου.

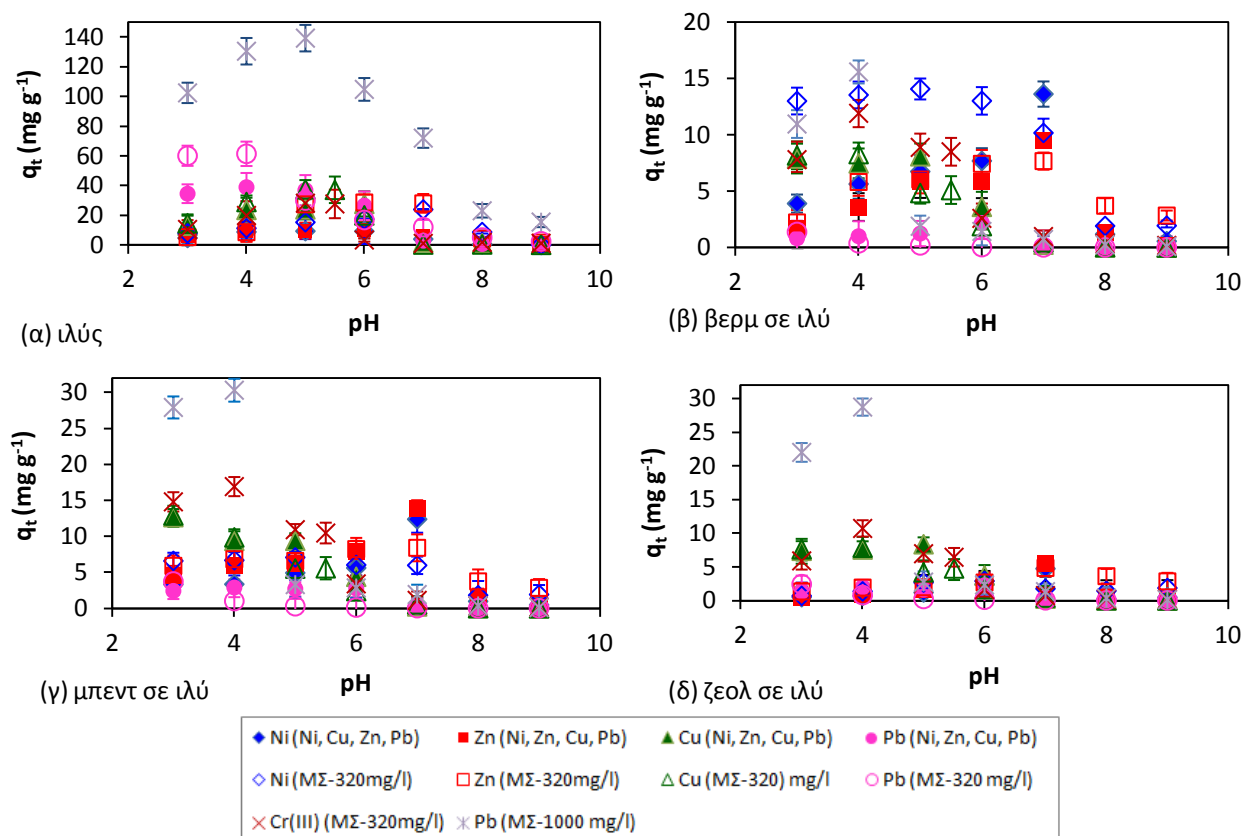


Σχήμα 6.44: Επίδραση pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων με την εφαρμογή UF και (α) με την προσθήκη ιλύος, (β) με την προσθήκη ιλύος και βερμικουλίτη, (γ) ιλύος και μπεντονίτη, (δ) ιλύος και ζεόλιθου σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα (δόση ορυκτού 10 g l^{-1} , $C_0 = 320 \text{ mg l}^{-1}$)

Σε χαμηλά pH (3-4) και μονοσυστατικά διαλύματα μετάλλου, η απομάκρυνση του Zn από το σύστημα ιλύος (MLSS= 4.6 g l^{-1})–UF είναι μικρή. Καθώς το pH της ιλύος αυξάνεται σε 5–7 παρατηρείται αύξηση της απομάκρυνσης στο 43–54% ενώ η περαιτέρω αύξηση του pH στο 8.0–9.0 οδηγεί σε απομακρύνσεις της τάξης του 90%. Η συνολική απομάκρυνση του Ni από το σύστημα ιλύος (MLSS = 4.8 g l^{-1})–UF είναι μικρότερη του 30%, όταν το pH κυμαίνεται από 3–6, ενώ παρατηρείται σημαντική αύξηση της απόδοσης του συστήματος για pH μεγαλύτερο του 7 με απομακρύνσεις που ανέρχονται στο 94% στο pH 8.0–9.0. Η απομάκρυνση του Cu είναι μικρή (<30%) για pH 3 (MLSS = 5.5 g l^{-1}) και αυξάνεται σταδιακά στο 80% για pH 5–5.5. Περαιτέρω αύξηση του pH οδηγεί σε πολύ υψηλές απομακρύνσεις του Cu (>97%), καθώς πέρα από την προσρόφηση ευνοείται και η κατακρήμνιση του μετάλλου. Για όλο το εξεταζόμενο εύρος pH οι απομακρύνσεις του Cu είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες του Ni και του Zn. Αυτό οφείλεται τόσο στη μεγαλύτερη εκλεκτικότητα της ιλύος για το Cu όσο και στη σημαντική κατακρήμνιση του μετάλλου για pH >5.5. Η συνεισφορά της ιλύος (MLSS = 6 g l^{-1}) στην απομάκρυνση του Cr είναι ιδιαίτερα σημαντική στα χαμηλότερα pH (3–5.5), καθώς οι απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται από το σύστημα ιλύος–UF είναι σημαντικά μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες που προκύπτουν όταν το σύστημα UF εφαρμόζεται απουσία αυτής (<15%). Για παράδειγμα, η εφαρμογή ιλύος σε pH 5–5.5 αυξάνει την απόδοση του συστήματος UF, επιτυγχάνοντας συνολική απομάκρυνση που ανέρχεται στο 65–67%. Σε pH > 6 η απομάκρυνση που επιτυγχάνεται από το σύστημα ιλύος–UF είναι μεγαλύτερη του 89%, με το μεγαλύτερο μέρος της συγκέντρωσης του Cr να απομακρύνεται λόγω καταβύθισης. Η λειτουργία του συστήματος ιλύος–UF σε pH 9 έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή εκροής με συγκέντρωση Cr μικρότερη των 2 mg l^{-1} (Πίνακας 6.30). Η απόδοση του συστήματος ιλύος (MLSS= 4.5 g l^{-1})–UF για την απομάκρυνση Pb ανέρχεται σε υψηλά επίπεδα για όλο το εξεταζόμενο εύρος pH (>87%), καθώς οι μηχανισμοί της κατακρήμνισης και της προσρόφησης των μετάλλων απομακρύνουν αποδοτικά το Pb. Για pH ≥ 7 επιτυγχάνεται απομάκρυνση Pb > 99.9%. Για υψηλότερη αρχική συγκέντρωση Pb (1000 mg l^{-1}) οι απομακρύνσεις είναι χαμηλότερες κυρίως σε όξινο περιβάλλον (< 70% για pH 3–4) λόγω της αυξημένης διαθεσιμότητας μεταλλικών ιόντων. Οι διαφορές στην αποτελεσματικότητα του συστήματος ιλύος–UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά διαλύματα είναι περισσότερο εμφανείς για pH < 8. Για παράδειγμα η απόδοση του συστήματος σε pH 5

μειώνεται ως εξής: Pb(99%)>Cu(79%)>Cr(65%)>Zn(43%)>Ni(26%). Σε $pH \geq 8$, οι απομακρύνσεις όλων των μετάλλων είναι μεγαλύτερες του 87% καθώς το μεγαλύτερο μέρος των μετάλλων απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης στο ανάμικτο υγρό.

Η δέσμευση των μετάλλων στις βιοκροκίδες της ιλύος πραγματοποιείται μέσω προσρόφησης και κατακρήμνισης η οποία δεν εξαρτάται από το μεταβολισμό του κυττάρου και μπορεί να οφείλεται στην αλληλεπίδραση του μετάλλου με την κυτταρική επιφάνεια (Ahalya et al., 2003). Οι Chang et al. (2007) απομόνωσαν την επίδραση της κατακρήμνισης στην απομάκρυνση των μετάλλων από το ανάμικτο υγρό και βρήκαν ότι σημαντικό (11–29%) μέρος των μετάλλων κατακρημνίζεται. Οι ερευνητές υπολόγισαν τις σταθερές των ισόθερμων προσρόφησης αφαιρώντας και συνυπολογίζοντας την επίδραση της κατακρήμνισης στην απομάκρυνση των μετάλλων. Η συνεκτίμηση της κατακρήμνισης μπορεί να οδηγήσει σε υπερεκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας της ιλύος. Στην παρούσα έρευνα, στον υπολογισμό του q_t της ιλύος στα διαφορετικά pH δεν λαμβάνεται υπόψη η συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω καταβύθισης στο δεδομένο pH, ανεξάρτητα από την παρουσία ιλύος στο σύστημα. Ωστόσο, δεν μπορεί να γίνει διαχωρισμός του μέρους του μετάλλου κατακρημνίζεται ανεξάρτητα από τις βιοκροκίδες και αυτού που εγκλωβίζεται στις κροκίδες της ιλύος. Στο Σχήμα 6.45(α) φαίνεται ότι η συγκέντρωση του Ni και του Zn που προσροφάται στην ιλύ από μονοστοιχειακό περιβάλλον σε pH 3 και 4 είναι πολύ μικρή.



Σχήμα 6.45: Επίδραση pH στην συγκέντρωση q_t των μετάλλων που προσροφάται (α) στην ιλύ, (β) στο βερμικουλίτη, (γ) στον μπεντονίτη και (δ) στο ζεόλιθο σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό περιβάλλον ανάμικτου υγρού (δόση ορυκτού $10\ g\ l^{-1}$)

Η δραστηριότητα των λειτουργικών ομάδων της ιλύος επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη μεταβολή του pH. Στις χαμηλές τιμές του pH επικρατεί η θετικά φορτισμένη επιφάνεια της βιομάζας με αποτέλεσμα να παρατηρείται μειωμένη έλξη μεταξύ των ιόντων των μετάλλων και της ιλύος. Η προσρόφηση των μετάλλων είναι μειωμένη λόγω του ανταγωνισμού των μεταλλικών ιόντων με τα πρωτόνια για τις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης (ιοντοεναλλαγή) με αποτέλεσμα να παρατηρείται πρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων της ιλύος (Bhatti et al., 2009; Fan et al., 2006). Σε όξινο ($pH=3-4$) και αλκαλικό περιβάλλον ($pH=8$) η ποσότητα Ni που προσροφάται στην ιλύ σε μονοσυστατικό περιβάλλον είναι μεγαλύτερη από την

αντίστοιχη του Zn, ενώ το αντίθετο συμβαίνει για το ενδιάμεσο εύρος pH (5–7). Η αύξηση του pH στο 5–7 οδηγεί στην αύξηση του αρνητικού επιφανειακού φορτίου της ιλύος με αποτέλεσμα να ευνοείται η προσρόφηση του Zn και του Ni. Η αύξηση του pH από 3 σε 5.0–5.5 ευνοεί την προσρόφηση του Cu, ενώ με την περαιτέρω αύξηση του pH αυξάνεται η συνολική απομάκρυνση του μετάλλου από το σύστημα, αλλά ταυτόχρονα μειώνεται η συγκέντρωση του Cu που προσροφάται στην ιλύ. Σε pH ≥ 7 για το Cu και 8.0–9.0 για το Ni και τον Zn κυρίαρχο μηχανισμό απομάκρυνσης αποτελεί η κατακρήμνιση η οποία δεν λαμβάνεται υπόψη στον προσδιορισμό της προσροφητικής ικανότητας της ενεργού ιλύος. Η προσρόφηση του Cr στην ιλύ αυξάνεται με την αύξηση του pH από 3 σε 5, όπου επιτυγχάνεται και η μέγιστη προσρόφηση του μετάλλου. Η αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 5.5 συνοδεύεται από πολύ μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης του Cr που προσροφάται στην ιλύ. Σε pH > 5.5, το ποσοστό του Cr που απομακρύνεται από σύστημα λόγω κατακρήμνισης είναι >80% με αποτέλεσμα η διαθεσιμότητα των ιόντων Cr για προσρόφηση στην ιλύ να είναι μικρή. Η μέγιστη συγκέντρωση Pb που προσροφάται στην ιλύ σε μονοστοιχειακό διάλυμα παρατηρείται για pH 4 και pH 5 για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου 320 και 1000 mg l⁻¹ αντίστοιχα. Τα χαμηλότερα q_t που προκύπτουν σε αλκαλικό περιβάλλον οφείλονται στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση Pb στην υγρή φάση, καθώς σημαντικό μέρος του μετάλλου έχει καταβυθιστεί.

Η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση του αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια της ιλύος έως ότου πραγματοποιηθεί αποπρωτονίωση των λειτουργικών της ομάδων που ευνοεί την ηλεκτροστατική έλξη και την προσρόφηση των κατιόντων (Acheampong et al., 2010; Farooq et al., 2010). Η ιοντοεναλλαγή γίνεται πιο αποτελεσματική όταν λιγότερα πρωτόνια ανταγωνίζονται με τα μεταλλικά κατιόντα για τις αρνητικά φορτισμένες θέσεις δέσμωσης. Η σημαντική επίδραση του pH στην ικανότητα δέσμωσης των EPS της ιλύος αποτυπώνεται από τα αποτελέσματα της μελέτης των Comte et al. (2008). Σε pH 4, η ικανότητα δέσμωσης των EPS για τα Cu και το Pb είναι ιδιαίτερα μικρή, καθώς προσφέρονται λίγες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Αντίθετα, η εικόνα αλλάζει σε pH 6–8, καθώς παρατηρείται αυξημένη προσρόφηση των μετάλλων, λόγω της αύξησης των αρνητικά φορτισμένων λειτουργικών ομάδων των EPS. Σε πολύ υψηλά pH μειώνεται σημαντικά η διαλυτότητα των μετάλλων και ευνοείται η κατακρήμνιση των μεταλλικών συμπλόκων με αποτέλεσμα, τη μείωση της διαθέσιμης συγκέντρωσής τους στο διάλυμα και συνεπώς τη μείωση της προσρόφησης (Vijayaraghavan & Yun, 2008). Συνεπώς, η περαιτέρω αύξηση του pH στο 8.0–9.0 οδηγεί σε σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων που προσροφώνται στη βιομάζα και ταυτόχρονα σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου από το σύστημα. Γενικά σε pH > 8 το μεγαλύτερο μέρος των περισσότερων μετάλλων απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης με αποτέλεσμα η συνεισφορά της προσρόφησης να είναι μικρή.

Η σειρά προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ σε μονοσυστατικά συστήματα και για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 320 mg l⁻¹ είναι η ακόλουθη: Pb(pH 4) > Cu(pH 5) > Zn(pH 6) ≈ Cr(pH 5) > Ni(pH 6). Σημειώνεται ότι η ιλύς που έχει χρησιμοποιηθεί για να μελετηθεί η προσρόφηση του κάθε μετάλλου χαρακτηρίζεται από διαφορετική συγκέντρωση MLSS. Σε αρκετές ερευνητικές μελέτες αναφέρεται ότι η μέγιστη προσρόφηση των μεταλλικών κατιόντων σε βακτηριακή βιομάζα λαμβάνει χώρα σε ελαφρά όξινο περιβάλλον (pH 5-6), γεγονός που συμφωνεί με τα ευρήματα της παρούσας μελέτης (Hammami et al., 2007; Öztürk, 2007; Lin & Lai, 2006; Tunali et al., 2006; Gulnaz et al., 2005). Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη διαθεσιμότητα υποκαταστατών (καρβοξυλικές, φωσφορικές, θειολικές, αμινικές ομάδες κ.λ.π.) που αυξάνουν το αρνητικό φορτίο στην επιφάνεια του στερεού με αποτέλεσμα να ευνοείται η ιοντοεναλλαγή και να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη έλξη μεταξύ του μετάλλου και των λειτουργικών ομάδων. Σε ισχυρά όξινο περιβάλλον (pH=2-3) η μειωμένη προσρόφηση που παρατηρείται οφείλεται στη μειωμένη έλξη μεταξύ των ιόντων και της βιομάζας καθώς οι υποκαταστάτες του κυτταρικού τοιχώματος πρωτονιώνονται και η επιφάνεια της βιομάζας γίνεται περισσότερο θετικά φορτισμένη. Ο ανταγωνισμός μεταξύ των πρωτονίων και των βαρέων μετάλλων μειώνει τη δυνατότητα προσρόφησης των τελευταίων. Το pH επομένως καθορίζει την πρωτονίωση/αποπρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων της ιλύος με αποτέλεσμα να επηρεάζει τη διαθεσιμότητά τους για την πρόσληψη των βαρέων μετάλλων.

Από τα δεδομένα του Πίνακα 6.30, παρατηρείται ότι ακόμα και σε pH 9, η συγκέντρωση του Zn και του Ni που παραμένει στην εκροή του συστήματος UF είναι υψηλή (28 mg l⁻¹ και 19.3 mg l⁻¹ αντίστοιχα). Η συγκέντρωση του Cu στην εκροή για pH 8 και 9 είναι 2.1 mg l⁻¹ και 0.5 mg l⁻¹, και του Cr 3.3 και 1.8 mg l⁻¹

αντίστοιχα. Μόνο οι συγκεντρώσεις του Pb στην εκροή εμφανίζονται πολύ χαμηλές (<0.25 mg l⁻¹) για pH≥8. Επομένως, η προσθήκη των ορυκτών στην ιλύ κρίνεται απαραίτητη ακόμα και σε υψηλά pH για την περεταίρω μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων, ώστε να ικανοποιηθούν τα προτεινόμενα όρια της επαναχρησιμοποίησης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για άρδευση στη γεωργία (US EPA, 2004).

Στο Σχήμα 6.44(α) δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικό (Ni, Zn, Cu, Pb) μίγμα ανάμικτου υγρού με την εφαρμογή του συστήματος ιλύος-UF σε διαφορετικά pH. Η απόδοση του συστήματος αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του pH αλλά είναι μικρότερη από την αντίστοιχη στα μονοσυστατικά διαλύματα. Αυτό οφείλεται στη μικρότερη απόδοση της κατακρήμνισης (κυρίως για το Pb και το Cu) και της προσρόφησης (κυρίως για το Ni και το Zn) των μετάλλων στην ιλύ όταν βρίσκονται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον. Σε pH≥8, το μεγαλύτερο μέρος όλων των μετάλλων απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης και οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις είναι μεγάλες τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα πολυσυστατικά διαλύματα. Η απόδοση του συστήματος ιλύος-UF για την απομάκρυνση των μετάλλων μειώνεται ως εξής: Pb>Cu>Zn>Ni. Στο Σχήμα 6.45(α) φαίνεται η επίδραση του pH στη συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στην ιλύ σε πολυσυστατικό διάλυμα. Η μέγιστη προσρόφηση στην ιλύ λαμβάνει χώρα σε pH 4 για το Pb και σε pH 6 για το Cu, το Ni και τον Zn. Σε αυτά τα pH η προσρόφηση αποτελεί τον κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης των μετάλλων. Σε pH > 6 η συνεισφορά της προσρόφησης μειώνεται και η κατακρήμνιση γίνεται ο βασικός μηχανισμός. Σε αλκαλικό περιβάλλον, ο σχηματισμός ιζημάτων/συμπλόκων των μετάλλων με τις ουσίες του ανάμικτου υγρού μειώνουν σημαντικά τη διαθεσιμότητα των μετάλλων και επομένως την απόδοση της προσρόφησης στην ιλύ (Malkos, 2006). Σε pH 3-5 η προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ στα πολυσυστατικά συστήματα ακολουθεί τη σειρά Pb>Cu>Zn>Ni, ενώ σε pH 6 η σειρά γίνεται $Pb > Zn > Ni$, λόγω της μεγαλύτερης κατακρήμνισης του Pb έναντι του Cu. Σε pH>6 παρατηρείται μείωση της προσρόφησης όλων των μετάλλων.

Η εικόνα για την προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ παρουσιάζει διαφορές στα μονοσυστατικά σε σχέση με τα πολυσυστατικά συστήματα. Οι διαφορές στη συμπεριφορά των μετάλλων οφείλονται: (α) στη διαφορετική απόδοση της κατακρήμνισης που παρατηρείται για τα ίδια pH και συνεπώς στη διαφορετική διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου για προσρόφηση και (β) την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων που παρεμποδίζουν μερικώς τη δράση της ιλύος. Για παράδειγμα σε pH 3-4, όπου όλα τα μέταλλα χαρακτηρίζονται από μεγάλη διαθεσιμότητα, η σειρά προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ στα μονοσυστατικά συστήματα συμπίπτει με αυτή που προκύπτει στα πολυσυστατικά συστήματα. Σε pH 6 η σειρά γίνεται Cu>Zn>Pb≈Ni, λόγω της σημαντικά μεγαλύτερης κατακρήμνισης του Pb έναντι των υπολοίπων μετάλλων. Σε pH 3-4 η προσρόφηση του Zn είναι μειωμένη τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα πολυσυστατικά διαλύματα γεγονός που υποδηλώνει ότι η απόδοση της ιλύος παρεμποδίζεται σε χαμηλό pH για τη δέσμευση του Zn. Σε pH 5-7 η προσρόφηση του Zn στην ιλύ είναι σημαντικά μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά διαλύματα, καθώς στην τελευταία περίπτωση η δέσμευση του μετάλλου παρεμποδίζεται από την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Η προσρόφηση του Ni είναι μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά από ότι στα πολυσυστατικά συστήματα, καθώς η διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων είναι συγκρίσιμη και στα δύο συστήματα, ενώ η ανταγωνιστική παρουσία των μεταλλικών ιόντων στα πολυσυστατικά συστήματα δρα κατασταλτικά για την προσρόφηση του Ni από την ιλύ. Η προσρόφηση του Cu είναι μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά διαλύματα με τις διαφορές να είναι σημαντικότερες σε pH 4-5. Η συγκέντρωση του Cu που απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης στα μονοσυστατικά διαλύματα είναι κατά 30% μεγαλύτερη σε pH 6. Η συγκέντρωση Pb που προσροφάται στην ιλύ σε pH 3-4 είναι μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά διαλύματα, καθώς και στις δύο περιπτώσεις η διαθεσιμότητα των ιόντων Pb είναι μεγάλη και υπερिशύει ο ανταγωνισμός για τη διαμόρφωση του q_t . Αντίθετα, σε pH 5-6 η προσρόφηση του Pb γίνεται μεγαλύτερη στα πολυσυστατικά διαλύματα, καθώς χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη διαθεσιμότητα ιόντων Pb. Η κατακρήμνιση του Pb στα συγκεκριμένα pH είναι κατά 32% μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά σε σχέση με τα πολυσυστατικά. Σε pH>7, η προσρόφηση του Cu και του Pb είναι πολύ μικρή τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα πολυσυστατικά διαλύματα λόγω της μικρής διαθεσιμότητας των μεταλλικών ιόντων για προσρόφηση στην ιλύ. Το ίδιο παρατηρείται για το Ni και τον Zn σε pH ≥8. Συγκρίνοντας την απόδοση της ιλύος και των ορυκτών για τη δέσμευση των μετάλλων από πολυσυστατικά διαλύματα που χαρακτηρίζονται από ίδια διαθέσιμη συγκέντρωση στα διαφορετικά pH προκύπτει η σειρά

λύς>μπεντονίτης>ζεόλιθος>βερμικουλίτης για το Pb και το Cu, λύς>βερμικουλίτης>μπεντονίτης>ζεόλιθος για το Ni και λύς>μπεντονίτης>βερμικουλίτης >ζεόλιθος για τον Zn.

Η προσθήκη ορυκτών στην ιλύ αυξάνει σημαντικά την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων, ιδιαίτερα για τα pH 3–6 όπου η διαθέσιμη συγκέντρωση ιόντων στην υγρή φάση είναι μεγάλη (Σχήμα 6.44 β-δ). Ωστόσο, η προσθήκη ορυκτών είναι απαραίτητη ακόμα και σε υψηλά pH (7-9) καθώς μειώνει περαιτέρω τη συγκέντρωση του μετάλλου στην τελική εκροή με αποτέλεσμα σε αρκετές περιπτώσεις να ικανοποιούνται τα προτεινόμενα όρια επαναχρησιμοποίησης στη γεωργία (US EPA, 2004). Για παράδειγμα, η εφαρμογή 10 g l⁻¹ μπεντονίτη και 10 g l⁻¹ βερμικουλίτη στο μονοστοιχειακό σύστημα λύος–UF επιτυγχάνει απομάκρυνση Zn μεγαλύτερη του 99.6 % σε pH 8.0 και μεγαλύτερη του 99.9 σε pH 9.0. Επιπλέον, η εφαρμογή 10 g l⁻¹ μπεντονίτη με UF σε pH>5.5 και σε pH>7 αντίστοιχα συντελεί σε παραγωγή εκροής με συγκέντρωση Cr μικρότερη από 0.1 mg l⁻¹. Το σύστημα ορυκτών–λύος–UF επιτυγχάνει απομακρύνσεις Pb>97% ακόμα και σε όξινο περιβάλλον (pH = 3) και πλήρη απομάκρυνση του μετάλλου για pH≥ 7. Η απόδοση του συστήματος μπεντονίτη (10 g l⁻¹)–λύος–UF σε pH 6 για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά διαλύματα ακολουθεί τη σειρά Pb(>99.9%)≈Cr(>99.9%)>Cu(99.6%)>Zn(71%)>Ni(48%).

Η συγκέντρωση μετάλλων που προσροφάται στα ορυκτά σε μονοστοιχειακό περιβάλλον λύος είναι μικρότερη από αυτή στα υδατικά διαλύματα. Αυτό συμβαίνει κυρίως λόγω της μικρής συγκέντρωσης των μετάλλων που παραμένουν στην ιλύ και είναι διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης στα ορυκτά (Σχήμα 6.45 β-δ). Η αύξηση του pH από 3 σε 7 οδηγεί σε αύξηση του q_e των ορυκτών για τον Zn, η οποία είναι περισσότερο σημαντική για την περίπτωση του ζεόλιθου και του βερμικουλίτη. Το μεγαλύτερο q_e και για τα τρία ορυκτά παρατηρείται σε pH 7.0. Η συγκέντρωση του Ni που προσροφάται στα ορυκτά παραμένει σχεδόν σταθερή όταν το pH κυμαίνεται από 3–6 με την υψηλότερη τιμή να παρατηρείται στο pH 5. Η περαιτέρω αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 7.0 οδηγεί σε μείωση του q_e των τριών ορυκτών λόγω της μικρής διαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων για προσρόφηση. Συμπερασματικά, φαίνεται ότι οι μεταβολές στο pH μπορεί να αλλάξουν τη σειρά εκλεκτικότητας των μέσων προσρόφησης τόσο για το Ni, όσο για τον Zn. Η μεγαλύτερη προσρόφηση Cu στα ορυκτά παρατηρείται για pH 4, καθώς σε υψηλότερα pH οι αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις μετάλλου είναι πολύ μικρότερες. Η μέγιστη προσρόφηση του Cr στα ορυκτά σε περιβάλλον λύος επιτυγχάνεται σε pH 4, με τον μπεντονίτη να χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα. Η αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 5.5 συνοδεύεται από μείωση της συγκέντρωσης του Cr που προσροφάται στα ορυκτά καθώς το μεγαλύτερο μέρος του μετάλλου έχει ήδη απομακρυνθεί κυρίως λόγω κατακρήμνισης στο ανάμικτο υγρό. Η συγκέντρωση του Pb που προσροφάται στα ορυκτά σε περιβάλλον λύος είναι πολύ μικρή (< 4 mg g⁻¹) όταν η αρχική συγκέντρωση μετάλλου είναι 320 mg l⁻¹ καθώς το μεγαλύτερο μέρος του μετάλλου έχει ήδη απομακρυνθεί λόγω κατακρήμνισης και προσρόφησης στην ιλύ. Η προσροφούμενη ποσότητα μετάλλου στα ορυκτά είναι μεγαλύτερη για αρχική συγκέντρωση Pb 1000 mg l⁻¹ και λαμβάνει μέγιστη τιμή σε pH 4 και για τα τρία ορυκτά. Η προσρόφηση των μετάλλων στον μπεντονίτη που περιέχεται σε μονοσυστατικό σύστημα λύος σε pH 4 μειώνεται σύμφωνα με τη σειρά: Cr>Cu>Zn≈Ni>Pb, ενώ σε pH 6 η σειρά γίνεται Zn>Ni>Cr>Cu>Pb. Η προσρόφηση του Pb στα ορυκτά που περιέχονται σε ιλύ είναι μικρότερη από αυτή των υπολοίπων μετάλλων για όλο το εξεταζόμενο εύρος pH, καθώς η πλειοψηφία του μετάλλου απομακρύνεται από την ιλύ ακόμα και στα χαμηλά pH. Αντίστοιχα, η μειωμένη προσρόφηση του Cu και του Cr στα ορυκτά σε pH>5.5 οφείλεται στην αυξημένη απομάκρυνση των μετάλλων από την ιλύ.

Η προσθήκη των ορυκτών στο σύστημα λύος–UF αυξάνει την συνολική απομάκρυνση των μετάλλων από τα πολυσυστατικά διαλύματα για όλο το εξεταζόμενο εύρος pH, όπως άλλωστε παρατηρήθηκε και για τα μονοσυστατικά (Σχήμα 6.44 β-δ). Συγκρίνοντας την απόδοση της προσρόφησης των μετάλλων σε ορυκτά σε μονοσυστατικό και πολυσυστατικό περιβάλλον λύος προκύπτουν τα ακόλουθα (Σχήμα 6.45): (α) Σε pH 3–4, η απόδοση των ορυκτών για την προσρόφηση του Cu είναι συγκρίσιμη στα μονοσυστατικά και τα πολυσυστατικά διαλύματα. Στα συγκεκριμένα pH η διαθέσιμη συγκέντρωση του Cu είναι μεγάλη και στα δύο συστήματα, ενώ ταυτόχρονα η εκλεκτικότητα των ορυκτών για το συγκεκριμένο μέταλλο δείχνει ότι η προσρόφηση αυτού δεν επηρεάζεται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον. Σε pH≥5 η συγκέντρωση του Cu που προσροφάται στα ορυκτά είναι μικρότερη στα μονοσυστατικά διαλύματα λύος λόγω της μικρότερης

διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου. Όπως προαναφέρεται η απόδοση της ιλύος είναι μεγαλύτερη για την απομάκρυνση του Cu από μονοσυστατικό περιβάλλον με αποτέλεσμα, να παραμένει στο ανάμικτο υγρό μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση Cu για τη διεργασία της προσρόφησης στα ορυκτά. (β) Σε pH 3–6 μεγαλύτερη προσρόφηση του Ni και Zn παρατηρείται στα πολυσυστατικά διαλύματα καθώς η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης των μετάλλων. Σε pH=7, η μεγαλύτερη διαθεσιμότητα ιόντων Ni και Zn στα πολυσυστατικά διαλύματα συνοδεύεται από μεγαλύτερο q_t ορυκτών. Σε pH≥8 η απομάκρυνση του Ni και του Zn από την ιλύ είναι μεγαλύτερη στα πολυσυστατικά συστήματα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικό περιβάλλον, η οποία βέβαια κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα. (γ) Η προσρόφηση του Pb στα ορυκτά είναι μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά διαλύματα μόνο σε pH = 3. Σε pH > 4, η σημαντικά μεγαλύτερη συνεισφορά της ιλύος στην απομάκρυνση του Pb, όταν βρίσκεται σε μονοσυστατικό περιβάλλον περιορίζει σημαντικά τη διαθεσιμότητά του για προσρόφηση στα ορυκτά.

Η σειρά προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά εξαρτάται από το pH που καθορίζει τη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου καθώς και από την παρουσία τους σε μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό περιβάλλον ενεργού ιλύος. Για παράδειγμα η προσρόφηση των μετάλλων στο μπεντονίτη σε pH = 3-5 μειώνεται κατά τη σειρά Cu>Zn>Ni>Cu σε πολυσυστατικό διάλυμα και Cu > Ni ≥ Zn > Pb σε μονοσυστατικό διάλυμα. Σε pH = 6 η σειρά γίνεται Zn>Ni>Cu>Pb τόσο σε μονοσυστατικό όσο και σε πολυσυστατικό περιβάλλον ιλύος. Σε κάθε περίπτωση, η συνεισφορά των ορυκτών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH της υγρής φάσης, καθώς η μεταβολή του επηρεάζει: (α) την απόδοση της ιλύος για την απομάκρυνση των μετάλλων (μέσω των διεργασιών της κατακρήμνισης και της προσρόφησης), και συνεπώς καθορίζει τη συγκέντρωση του μετάλλου που είναι διαθέσιμη για προσρόφηση στα ορυκτά, και (β) την απόδοση των ορυκτών για τη δέσμευση των μετάλλων. Στο Σχήμα 6.46 φαίνεται η ποσοστιαία συνεισφορά της ιλύος (προσρόφηση και κατακρήμνιση) και των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικά και μονοσυστατικά διαλύματα. Στα πολυσυστατικά διαλύματα η συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων είναι σημαντική στο εύρος pH 3–7 για το Ni και το Zn, και σε pH 3–6 για το Cu και το Pb. Για παράδειγμα η εφαρμογή του μπεντονίτη αυξάνει την απόδοση του συστήματος ιλύος – UF κατά 10–39 π.μ. και 17–42 π.μ. για το Ni και τον Zn αντίστοιχα σε pH 3–7, ενώ η αύξηση που παρατηρείται για το Cu και το Pb σε pH 3–6 κυμαίνεται από 14–40 π.μ. και από 7–9 π.μ. αντίστοιχα. Η μεγαλύτερη συνεισφορά των ορυκτών για την απομάκρυνση του Ni και του Zn παρατηρείται σε pH 7, ενώ στην περίπτωση του Cu σε pH 3. Η συνεισφορά του ζεόλιθου είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή του βερμικουλίτη και του μπεντονίτη στην απομάκρυνση του Zn και του Ni. Σε pH > 3 η συνεισφορά των ορυκτών είναι μικρότερη από αυτήν της ιλύος για την απομάκρυνση του Cu. Η διαθέσιμη συγκέντρωση του Pb στο ανάμικτο υγρό είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή των υπολοίπων μετάλλων σε όλο το εξεταζόμενο εύρος pH. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται μικρότερη προσρόφηση του Pb στα ορυκτά, ενώ η συνεισφορά των ορυκτών είναι μικρότερη του 12% σε όλο το εύρος pH που εξετάζεται. Ωστόσο, ακόμα και σε αλκαλικό περιβάλλον η συμβολή των ορυκτών θεωρείται κρίσιμη για την ικανοποίηση των ορίων επαναχρησιμοποίησης (Πίνακας 6.30). Η επεξεργασμένη εκροή ικανοποιεί το όριο για μακροχρόνια άρδευση στη γεωργία σε pH 7–9 για το Pb και το Cu, ανεξάρτητα από το ορυκτό που εφαρμόζεται στο σύστημα, ενώ το συγκεκριμένο όριο τηρείται για τον Zn σε pH 8–9. Στην περίπτωση του Ni η εκροή του συστήματος στο οποίο εφαρμόζεται βερμικουλίτης ικανοποιεί το μακροχρόνιο όριο επαναχρησιμοποίησης σε pH 9 και το βραχυχρόνιο όριο σε pH 8–9.

Στα μονοσυστατικά διαλύματα, η εφαρμογή των ορυκτών είναι σημαντική για την απομάκρυνση του Ni και του Zn στο εύρος pH 3–7 και για την απομάκρυνση Cu και του Cr σε pH 3–5/5.5 (Σχήμα 6.45 β-δ). Για παράδειγμα η εφαρμογή του μπεντονίτη αυξάνει την απόδοση του συστήματος ιλύος–UF κατά 18–40 π.μ. για το Cu, κατά 33–53 π.μ. για το Cr και κατά 18–26 π.μ. για το Ni και τον Zn ανάλογα με το pH. Η συνεισφορά του βερμικουλίτη είναι μεγαλύτερη από αυτή της ιλύος για την απομάκρυνση του Ni σε pH 3–6, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του Zn και του Cr σε pH=3–4 απομακρύνεται λόγω της εφαρμογής μπεντονίτη (Σχήμα 6.46). Παράλληλα, η συνεισφορά της ιλύος είναι μεγαλύτερη από αυτή των ορυκτών για την απομάκρυνση του Cu και του Pb. Η συμβολή των ορυκτών για την απομάκρυνση του Cu σε pH > 6 είναι <8% και για το Cr <11% σε pH > 5.5. Αντίστοιχα, τα ορυκτά συνεισφέρουν σε ποσοστό <12% στη συνολική απομάκρυνση του Ni και του Zn σε pH > 7. Η προσθήκη των ορυκτών αυξάνει την απόδοση του συστήματος

ιλύος–UF κατά 3–13 π.μ. για την απομάκρυνση του Pb σε pH=3–4, ενώ η συμβολή των ορυκτών σε μεγαλύτερα pH είναι αμελητέα (< 1%). Το μεγαλύτερο μέρος ή και το σύνολο του Pb έχει ήδη απομακρυνθεί από το σύστημα λόγω κατακρήμνισης και προσρόφησης στην ιλύ με αποτέλεσμα να μην υπάρχει διαθεσιμότητα ιόντων για τη διεργασία της προσρόφησης στα ορυκτά.

Συμπερασματικά, η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση του αρνητικού φορτίου στην επιφάνεια του προσροφητή έως ότου να πραγματοποιηθεί αποπρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων που ευνοεί την ηλεκτροχημική έλξη και την προσρόφηση των κατιόντων. Το pH του διαλύματος δεν επηρεάζει μόνο την επιφανειακή δομή και τη δραστηριότητα των δραστικών ομάδων του προσροφητή αλλά και τη μορφή των μετάλλων που περιέχονται σε αυτό, καθώς και τη διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων για τη διεργασία της προσρόφησης (Esposito et al., 2002). Τα μέταλλα υδρολύονται, καθώς το pH αυξάνεται. Ο βαθμός υδρόλυσης των μετάλλων εξαρτάται από το pH και το είδος του μετάλλου. Η συνήθης αλληλουχία της υδρόλυσης περιλαμβάνει το σχηματισμό υδροξυλιωμένων μονομερών, η οποία ακολουθείται από το σχηματισμό πολυμερών και στη συνέχεια τη δημιουργία ιζημάτων (Baes & Mesmer, 1976). Οι διαφορετικές μορφές του μετάλλου που παρατηρούνται με τις μεταβολές στο pH, επηρεάζουν τη φόρτιση και την προσρόφηση στη διεπιφάνεια υγρού–στερεού. Σε αρκετές περιπτώσεις η διενέργεια των πειραμάτων προσρόφησης σε αλκαλικό περιβάλλον καθιστά πολύπλοκη την αξιολόγηση ενός προσροφητή, καθώς σημαντικό μέρος του μετάλλου απομακρύνεται λόγω καταβύθισης (Iqbal & Saeed, 2007; Selatnia et al., 2004). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγάλη ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλου, ενώ ταυτόχρονα η ποσότητα μετάλλου που προσροφάται είναι μικρή, καθώς η συγκέντρωση που παραμένει διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης είναι μειωμένη.

Πίνακας 6. 30: Συγκεντρώσεις μετάλλων στην εκροή συστήματος UF και ορυκτού-UF κατά την επεξεργασία πολυσυστατικού διαλύματος μετάλλων για εύρος pH 3–9.

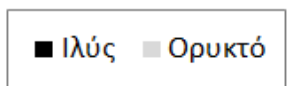
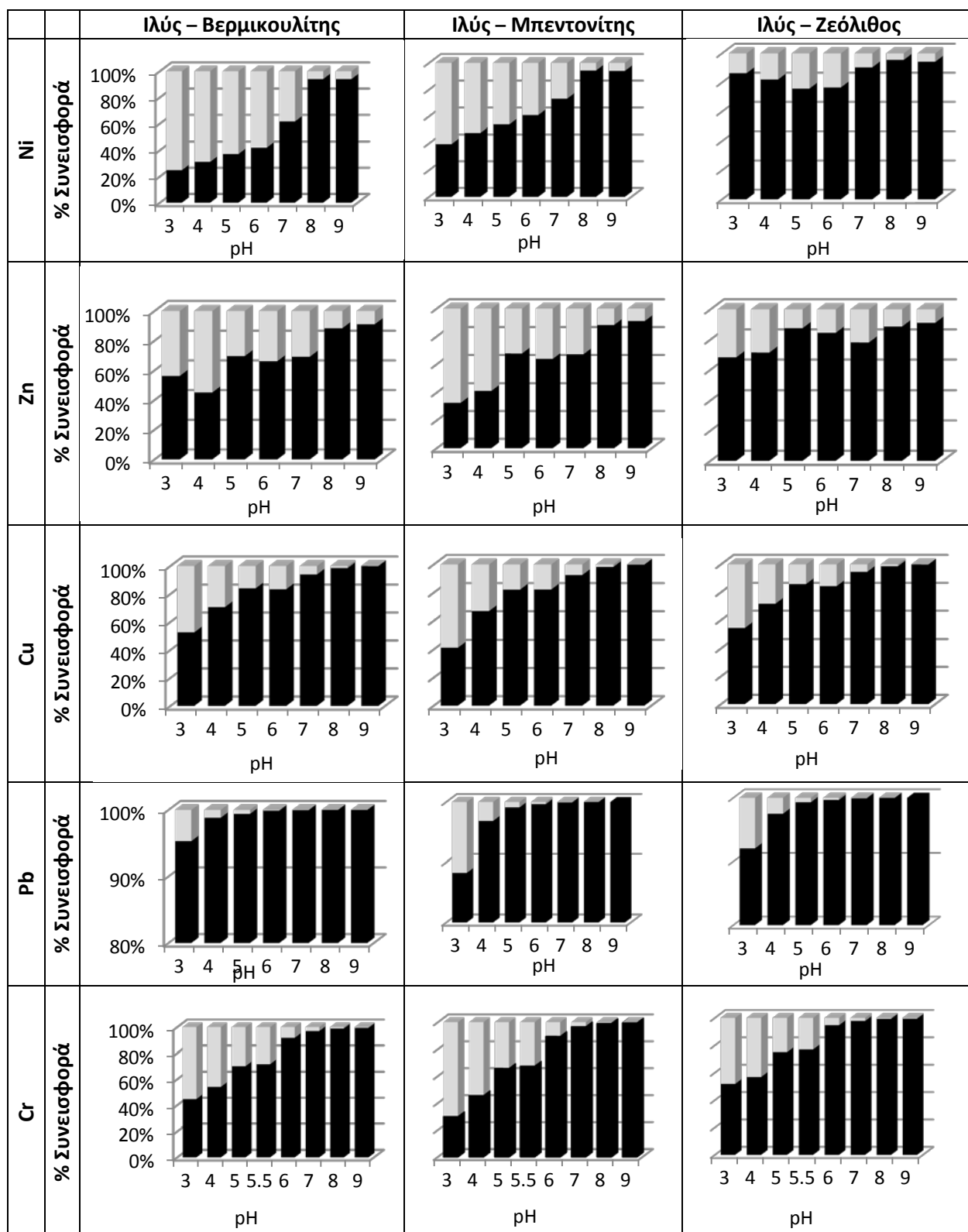
pH	Συγκέντρωση μετάλλου στην εκροή (mg l ⁻¹)																			
	Πολυσυστατικό διάλυμα (Ni, Zn, Cu, Pb)																			
	Ιλύς – UF				Ιλύς – 10 g l ⁻¹ βερμικουλίτης – UF				Ιλύς – 10 g l ⁻¹ μπεντονίτης – UF				Ιλύς – 10 g l ⁻¹ ζεόλιθος – UF							
	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb ^δ	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb ^δ	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb ^δ	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb ^δ				
3	294.2	284.9	239.6	127.3	255.2	268	160.8	119.1	261.1	239.3	113.0	103.2	289.4	280.2	165.9	114.2				
4	266.8	232.3	186	124	189	172.4	79.1	49.1	233.2	199.2	60.1	30.2	259.9	249.0	78.1	39.4				
5	251.8	225.8	173.1	96	180	166.4	67.4	32.1	212.2	193.5	54.5	17.3	249.7	238.9	64.9	28.3				
6	245.9	219.8	13	2.6 ^ζ	174.1	165.2	46.4	17	204.3	174.0	38.7	11.3	236.4	226.5	45.6	16.2				
7	200	52.9	1.1 ^{στ}	0.4 ^ζ	124.2	35	0.12 ^ζ	n.d. ^{η,ζ}	123.5	75.7	n.d. ^{η,ζ}	n.d. ^{η,ζ}	200.0	160.2	0.01 ^ζ	0.01 ^ζ				
8	14	8.0 ^ε	0.7 ^ζ	0.21 ^ζ	2.9 ^ε	2.6 ^{σπ}	n.d. ^η	n.d. ^{η,ζ}	3.26	0.9 ^ζ	n.d. ^{η,ζ}	n.d. ^{η,ζ}	11.0	11.6	n.d. ^{η,ζ}	n.d. ^{η,ζ}				
9	1.22 ^{στ}	0.7 ^{ε-η}	0.5 ^ζ	0.05 ^ζ	0.55 ^{στ}	0.25 ^ζ	n.d. ^η	n.d. ^{η,ζ}	0.98 ^{στ}	n.d. ^{η,ζ}	n.d. ^{η,ζ}	n.d. ^{η,ζ}	1.01 ^{στ}	0.99 ^ζ	n.d. ^{η,ζ}	n.d. ^{η,ζ}				
pH	Μονοσυστατικό διάλυμα																			
	Ιλύς – UF					Ιλύς – 10 g l ⁻¹ βερμικουλίτης – UF					Ιλύς – 10 g l ⁻¹ μπεντονίτης – UF					Ιλύς – 10 g l ⁻¹ ζεόλιθος – UF				
	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb (320/1000mg l ⁻¹) ^δ	Cr ^ε	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb (320/1000mg l ⁻¹) ^δ	Cr ^ε	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb (320/1000mg l ⁻¹) ^δ	Cr ^ε	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb (320/1000mg l ⁻¹) ^δ	Cr ^ε
	3	277.1	291.4	229.4	40.3/529.2	257.0	147.2	269.2	147.7	26.6/419.8	179.1	211.3	232.4	100.2	3.1 ^ζ /250.2	109.1	270.3	278.1	153.2	16.2/309.5
4	258.8	272.2	120.7	11/316.5	179.2	123.5	214.1	37.8	7.3/160.8	60.2	192.1	204.0	22.1	1.0 ^ζ /13.6	10.1	245.3	253.1	42.2	3.1/29.4	72.3
5	237	181.6	65.9	3.02 ^ζ /41.1	111.7	96.4	121.3	17.6	1.1/22.3	22.9	166.3	115.8	10.7	0.1 ^ζ /8.2 ^{στ}	2.5	210.5	162.0	24.1	0.8/13.9	42.4
6	226	174.6	63.1	1.15 ^ζ /34.3	105.1	96.0	100.4	12.2	0.81/20.1	20.3	165.8	92.4	7.5	n.d. ^{η,ζ} / 5.9 ^{στ}	0.6	197.2	148.0	15.6	0.1 ^ζ /11.2	41.1
7	156.8	147.8	25.1	0.22 ^ζ /20.3	33.9	55.2	71.2	6.1	0.11/13.2	8.1	97.1	63.8	1.2 ^{στ}	n.d. ^{η,ζ} / 1.2 ^ζ	n.d. ^{η,ζ}	139.5	99.6	8.4	n.d. ^{η,ζ} / 7.3 ^{στ,ζ}	17.9
8	20	38	5.6	n.d. ^η / 3.4 ^ζ	11.0	0.9 ^{στ}	1.0 ^ζ	0.94 ^{στ}	n.d. ^η / 1.01	1.3	1.9 ^{στ}	0.6 ^ζ	n.d. ^η	n.d. ^{η,ζ} / n.d. ^{η,ζ}	n.d. ^{η,ζ}	5.9	2.0 ^ζ	1.2	n.d. ^η / n.d. ^{στ,ζ}	3.9 ^{στ}
9	19.3	28.4	0.21 ^{στ}	n.d. ^η / 0.98 ^ζ	3.3	n.d. ^{η,ζ}	0.1 ^ζ	0.02 ^ζ	n.d. ^η / 0.11	n.d. ^η	0.2 ^ζ	n.d. ^{η,ζ}	n.d. ^η	n.d. ^{η,ζ} / n.d. ^{η,ζ}	n.d. ^{η,ζ}	0.92 ^{στ}	0.10 ^ζ	n.d. ^{η,ζ}	n.d. ^η / n.d. ^{στ,ζ}	1.2 ^{στ}

Προτεινόμενα όρια US EPA για τη χρήση της εκροής για μακροχρόνια (long – term) / βραχυχρόνια (short – term) άρδευση στη γεωργία ^αNi: 0.2 / 2.0 mg l⁻¹, ^βZn: 2.0 / 10.0 mg l⁻¹, ^γCu: 0.2 / 5.0 mg l⁻¹, ^δPb: 5.0 / 10.0 mg l⁻¹, ^εCr: 0.1 / 1.0 mg l⁻¹

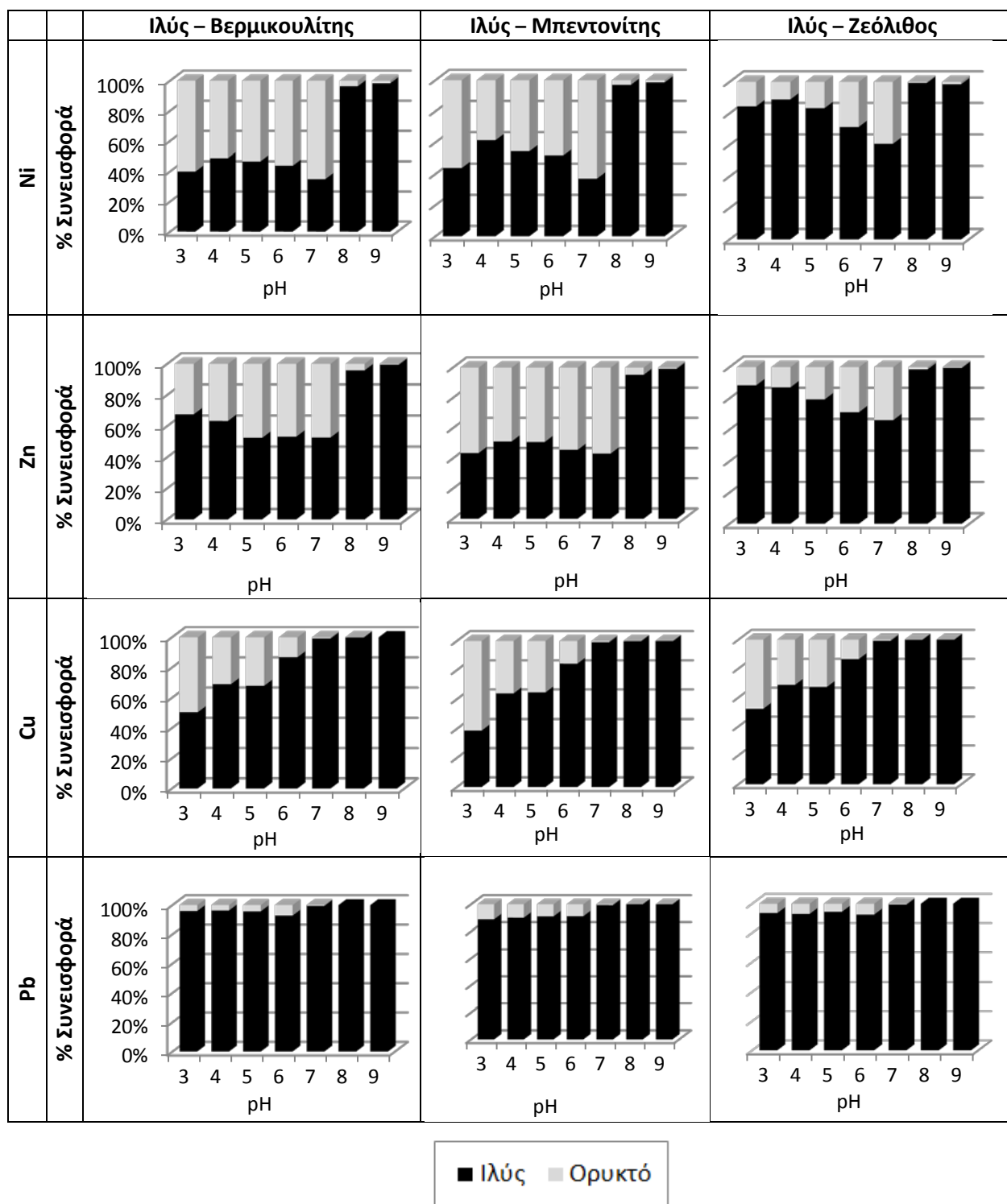
^{στ} Τιμές που ικανοποιούν το όριο για βραχυχρόνια άρδευση

^ζ Τιμές που ικανοποιούν ταυτόχρονα το όριο βραχυχρόνιας και μακροχρόνιας άρδευσης

^η n.d. κάτω από το όριο ανίχνευσης



Σχήμα 6.46(α): Ποσοστιαία συνεισφορά της ιλύος (κατακρήμιση – προσρόφηση) και των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά διαλύματα με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών-ιλύος-UF.



Σχήμα 6.46(β): Ποσοστιαία συνεισφορά της ιλύος (προσρόφηση-κατακρήμνιση) και των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικά διαλύματα (Ni, Zn, Cu, Pb) με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών-ιλύος-UF

6.11 Είδος και συγκέντρωση ορυκτού

Η συγκέντρωση του ορυκτού καθορίζει τον αριθμό των διαθέσιμων ενεργών θέσεων προσρόφησης. Ακόμα, σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης έχει το είδος του ορυκτού που εφαρμόζεται, καθώς καθορίζει το μηχανισμό μέσω του οποίου λαμβάνει χώρα η διεργασία.

6.11.1 Απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα

Η απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα διερευνάται συναρτήσει του είδους και της δόσης του ορυκτού στο σύστημα. Ο βερμικουλίτης, ο μπεντονίτης και ο ζεόλιθος είναι τα ορυκτά που εφαρμόζονται σε μεταβαλλόμενη συγκέντρωση, ενώ όλες οι υπόλοιπες παράμετροι λειτουργίας παραμένουν σταθερές. Στον Πίνακα 6.31 δίνεται η συνολική απόδοση του συστήματος UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοστοιχειακό περιβάλλον υγρών αποβλήτων απουσία ορυκτού, καθώς και από υγρά απόβλητα στα οποία έχει προστεθεί ορυκτό σε μεταβαλλόμενη συγκέντρωση που κυμαίνεται από 2.5–15 g l⁻¹ ανάλογα με το υπό εξέταση μέταλλο. Επιπλέον, δίνεται η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει στην επεξεργασμένη εκροή του συστήματος, καθώς και η συγκέντρωση του μετάλλου (q_t) που προσροφάται. Το q_t υπολογίζεται έχοντας αφαιρέσει την επίδραση της καταβύθισης/συμπλοκοποίησης του μετάλλου με ουσίες των υγρών αποβλήτων, καθώς και της προσρόφησης του μετάλλου στα αιωρούμενα στερεά και τα κολλοειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων.

Πίνακας 6.31(α): Επίδραση της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του Ni^{α1,2} από μονοστοιχειακά υγρά απόβλητα (C₀ = 320 mg l⁻¹, C_{δ0} = 216.2 ± 5.8 mg l⁻¹)

Σύστημα	C _{δηθήματος} (mg l ⁻¹)	A _{Ni} (%)	q _t (mg g ⁻¹)
UF	216.2 ± 5.8	32.4	-
5 g l ⁻¹ βερμ – UF	103.2 ± 6.3	67.7	22.6
7.5 g l ⁻¹ βερμ – UF	91.2 ± 5.5	71.5	16.7
10 g l ⁻¹ βερμ – UF	87.1 ± 4.6	72.8	12.9
15 g l ⁻¹ βερμ – UF	62.1 ± 4.8	80.6	10.3
UF	216.2 ± 5.8	32.4	-
5 g l ⁻¹ μπετ – UF	142.3 ± 6.6	55.5	14.8
10 g l ⁻¹ μπετ – UF	136.4 ± 5.7	57.4	10.6
7.5 g l ⁻¹ μπετ – UF	132.9 ± 4.4	58.5	8.3
15 g l ⁻¹ μπετ – UF	100.1 ± 4.1	68.7	7.7
UF	216.2 ± 5.8	32.4	-
5 g l ⁻¹ ζεολ – UF	181.3 ± 6.1	43.3	7.0
7.5 g l ⁻¹ ζεολ – UF	173.2 ± 5.9	45.9	5.7
10 g l ⁻¹ ζεολ – UF	165.4 ± 5.1	48.3	5.1
15 g l ⁻¹ ζεολ – UF	153.1 ± 5.5	52.2	4.2

Πίνακας 6.31(β): Επίδραση της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του Zn^{β1,2} από μονοστοιχειακά υγρά απόβλητα (C₀ = 320 mg l⁻¹, C_{δ0} = 146.2 ± 7.3 mg l⁻¹)

Σύστημα	C _{δηθήματος} (mg l ⁻¹)	A _{Zn} (%)	q _t (mg g ⁻¹)
UF	146.2 ± 6.6	54.3	-
5 g l ⁻¹ βερμ – UF	70.3 ± 5.9	78.0	15.2
7.5 g l ⁻¹ βερμ – UF	59.8 ± 4.2	81.3	11.5
10 g l ⁻¹ βερμ – UF	50.9 ± 5.3	84.1	9.5
15 g l ⁻¹ βερμ – UF	33.6 ± 4.1	89.5	7.5
UF	146.2 ± 6.6	54.3	-
5 g l ⁻¹ μπετ – UF	55.1 ± 4.3	82.8	18.2
10 g l ⁻¹ μπετ – UF	42.4 ± 3.1	86.7	13.8
7.5 g l ⁻¹ μπετ – UF	38.0 ± 3.7	88.1	10.8
15 g l ⁻¹ μπετ – UF	20.0 ± 3.2	93.7	8.4
UF	146.2 ± 6.6	54.3	-
5 g l ⁻¹ ζεολ – UF	110.3 ± 4.6	65.5	7.2
7.5 g l ⁻¹ ζεολ – UF	95.2 ± 4.4	70.2	6.8
10 g l ⁻¹ ζεολ – UF	85.3 ± 4.6	73.3	6.1
15 g l ⁻¹ ζεολ – UF	80.1 ± 5.9	75.0	4.4

Πίνακας 6.31(γ): Επίδραση της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του $\text{Cu}^{\text{VI},2}$ από μονοστοιχειακά υγρά απόβλητα σε pH=5.5 και 6 ($C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$, για pH=5.5 $C_{\delta 0} = 88.7 \pm 5.9 \text{ mg l}^{-1}$ και για pH = 6 $C_{\delta 0} = 27.4 \pm 4.1 \text{ mg l}^{-1}$)

Σύστημα	$C_{\delta 0}$ (mg l ⁻¹)		A_{Cu} (%)		q_t (mg g ⁻¹)	
	pH=5.5	pH=6	pH=5.5	pH=6	pH=5.5	pH=6
UF	88.7 ± 5.9	27.4 ± 4.1	72.1	91.4	-	-
5 g l ⁻¹ βερμ – UF	32.2 ± 4.1	10.2 ± 1.7	89.9	96.8	11.3	3.4
7.5 g l ⁻¹ βερμ – UF	26.2 ± 3.6	6.2 ± 1.2	91.7	98.0	8.3	2.8
10 g l ⁻¹ βερμ – UF	14.9 ± 2.4	4.0 ± 1.0	95.3	98.7	7.4	2.3
15 g l ⁻¹ βερμ – UF	7.0 ± 1.0	1.9 ± 0.7 ^{ε-ζ}	97.8	99.4	5.4	1.7
UF	88.7 ± 5.9	27.4 ± 4.1	72.1	91.4	-	-
5 g l ⁻¹ μπετ – UF	26.5 ± 3.6	3.5 ± 0.9	91.7	98.9	12.5	4.8
10 g l ⁻¹ μπετ – UF	20.8 ± 3.2	1.8 ± 0.7 ^{ε-ζ}	93.4	99.4	9.1	3.4
7.5 g l ⁻¹ μπετ – UF	9.0 ± 1.9	1.0 ± 0.6 ^{ε-ζ}	97.2	99.7	8.0	2.6
15 g l ⁻¹ μπετ – UF	2.0 ± 0.9 ^{ε-ζ}	n.d. ^{ε-θ}	99.4	>99.9	5.8	1.8
UF	88.7 ± 5.9	27.4 ± 4.1	72.1	91.4	-	-
5 g l ⁻¹ ζεολ – UF	47.3 ± 4.1	16.3 ± 2.8	85.1	94.9	8.3	2.2
7.5 g l ⁻¹ ζεολ – UF	32.1 ± 3.2	13.3 ± 1.5	89.9	95.8	7.5	1.9
10 g l ⁻¹ ζεολ – UF	15.5 ± 1.4	15.0 ± 1.7	95.1	95.3	7.3	1.2
15 g l ⁻¹ ζεολ – UF	7.6 ± 0.7	6.6 ± 0.9	97.6	97.9	5.4	1.4

Πίνακας 6.31(δ): Επίδραση της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του $\text{Pb}^{\delta 1,2}$ από μονοστοιχειακά υγρά απόβλητα για $C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$ ($C_{\delta 0}=5.7 \pm 1.3 \text{ mg l}^{-1}$) και $C_0=1000 \text{ mg l}^{-1}$ ($C_{\delta 0}=65.3 \pm 4.8 \text{ mg l}^{-1}$)

Σύστημα	$C_{\delta 0}$ (mg l ⁻¹)		A_{Pb} (%)		q_t ορυκτού (mg g ⁻¹)	
	$C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$	$C_0=1000 \text{ mg l}^{-1}$	$C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$	$C_0=1000 \text{ mg l}^{-1}$	$C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$	$C_0=1000 / \text{mg l}^{-1}$
UF	5.7±1.3 ^ζ	65.3± 4.8	98.2	93.5	-	-
5 g l ⁻¹ βερμ – UF	3.1± 0.9 ^{ζ,η}	19.0± 2.1	99.0	98.1	0.52	9.3
7.5g l ⁻¹ βερμ – UF	2.6± 0.8 ^{ζ,η}	16.9± 1.9	99.2	98.3	0.41	6.5
10 g l ⁻¹ βερμ –UF	2.1± 0.8 ^{ζ,η}	14.8± 1.4	99.3	98.5	0.36	5.1
15 g l ⁻¹ βερμ – UF	1.0± 0.6 ^{ε,στ}	11.1± 1.4	99.7	98.9	0.31	3.6
UF	5.7±1.3 ^ζ	65.3± 4.8	98.2	93.5	-	-
5 g l ⁻¹ μπετ – UF	n.d. ^{ε-θ}	11.2± 2.3	>99.9	98.9	1.15	10.8
10 g l ⁻¹ μπετ – UF	n.d. ^{ε-θ}	4.0± 0.9 ^{ζ,η}	>99.9	99.6	0.76	8.2
7.5g l ⁻¹ μπετ – UF	n.d. ^{ε-θ}	1.0± 0.6 ^{ζ,η}	>99.9	99.9	0.57	6.4
15 g l ⁻¹ μπετ – UF	n.d. ^{ε-θ}	n.d. ^{ε-θ}	>99.9	>99.9	0.38	4.4
UF	5.7±1.3 ^ζ	65.3± 4.8	98.2	93.5	-	-
5 g l ⁻¹ ζεολ – UF	0.18± 0.1	14.0± 2.6	99.9	98.6	1.11	10.3
7.5 g l ⁻¹ ζεολ – UF	0.07 ^{ε-η}	7.1± 1.7 ^ζ	>99.9	99.3	0.75	7.8
10 g l ⁻¹ ζεολ – UF	n.d. ^{ε-θ}	4.2± 0.5 ^{ζ,η}	>99.9	99.6	0.57	6.1
15 g l ⁻¹ ζεολ – UF	n.d. ^{ε-θ}	2.1± 0.5 ^{ζ,η}	>99.9	99.8	0.38	4.2

Όρια US EPA (2005) για την απόρριψη των επεξεργασμένων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων (μέγιστο ημερήσιο/μέσο μηνιαίο): ^{α4}Ni: 2.38 / 3.98 mg l⁻¹, ^{β1}Zn: 1.48 / 2.61 mg l⁻¹, ^{γ1}Cu: 2.07 / 3.38 mg l⁻¹, ^{δ1,2}Pb: 0.43 / 0.69 mg l⁻¹
 Προτεινόμενα όρια της US EPA (2004) για τη χρήση της εκροής για μακροχρόνια (long – term) / βραχυχρόνια άρδευση (short – term) ^{α2}Ni: 0.2 / 2.0 mg l⁻¹, ^{β2}Zn: 2.0 / 10.0 mg l⁻¹, ^{γ2}Cu: 0.2 / 5.0 mg l⁻¹, ^{δ2}Pb: 5.0 / 10.0 mg l⁻¹

^ε Τιμές που ικανοποιούν το ημερήσιο όριο για απόρριψη στο αποχετευτικό δίκτυο (EPA, 2005)

^{στ} Τιμές που ικανοποιούν ταυτόχρονα το ημερήσιο και μηνιαίο όριο για απόρριψη στο αποχετευτικό δίκτυο (EPA, 2005)

^ζ Τιμές που ικανοποιούν το όριο για βραχυχρόνια άρδευση

^η Τιμές που ικανοποιούν ταυτόχρονα το όριο βραχυχρόνιας και μακροχρόνιας άρδευσης

^θ n.d. κάτω από το όριο ανίχνευσης (κάτω από το όριο ανίχνευσης)

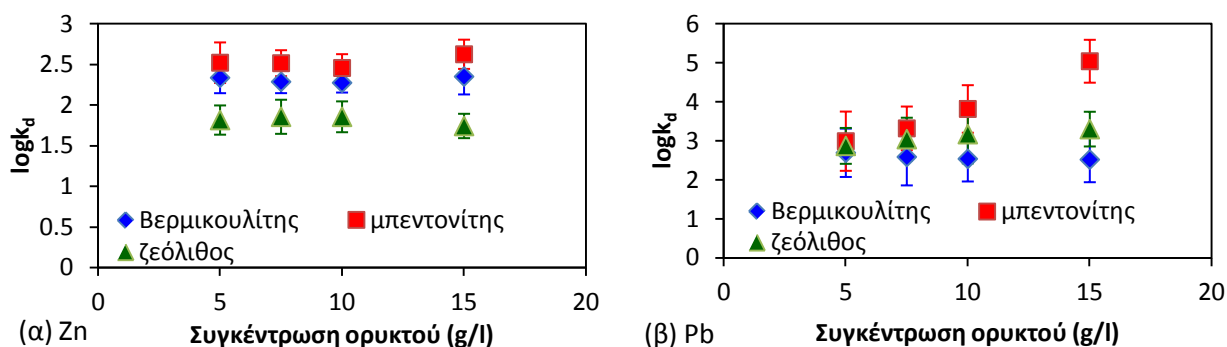
Οι συγκεντρώσεις μετάλλων στο διήθημα UF (χωρίς προσθήκη ορυκτών) για την απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα στα οποία δεν πραγματοποιείται προσθήκη ορυκτών καθορίζει τη συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει διαθέσιμη για προσρόφηση κατά την μετέπειτα εφαρμογή του στερεού. Η απόδοση της διεργασίας UF εξαρτάται από τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων τα οποία στην

προκειμένη περίπτωση είναι αστικής προέλευσης, καθώς και από τα χαρακτηριστικά της μονάδας των μεμβρανών. Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni από τα υγρά απόβλητα που επιτυγχάνεται με UF είναι σχετικά χαμηλή (32%), ενώ αυξάνεται σημαντικά όταν πραγματοποιείται προσθήκη ορυκτών (Πίνακας 6.31α). Η αύξηση της συγκέντρωσης των ορυκτών οδηγεί σε αύξηση της συνολικής απόδοσης του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του Ni, με τις υψηλότερες αποδόσεις να παρατηρούνται για το σύστημα που εφαρμόζεται βερμικουλίτης. Η απομάκρυνση του Ni όταν προστίθενται 5 g l⁻¹ βερμικουλίτη στο σύστημα είναι 67.6% και αυξάνεται σε 80.6% με την εφαρμογή 15 g l⁻¹ βερμικουλίτη. Αντίστοιχα, η απόδοση της διεργασίας UF ως προς την απομάκρυνση Zn σε pH 6 είναι μέτρια (54%) (Πίνακας 6.31β). Η προσθήκη φυσικών ορυκτών στα υγρά απόβλητα έχει ως αποτέλεσμα την περαιτέρω αύξηση της απομάκρυνσης του Zn με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ορυκτών να επιτυγχάνουν υψηλότερες αποδόσεις λόγω της παρουσίας περισσότερων ενεργών θέσεων προσρόφησης. Συγκεκριμένα, η προσθήκη 5 και 15 g l⁻¹ μπεντονίτη στα υγρά απόβλητα συμβάλλει σε αύξηση της συνολικής απόδοσης του συστήματος επιτυγχάνοντας ποσοστιαίες απομακρύνσεις Zn από 83 σε 94%. Η αύξηση της συγκέντρωσης του στερεού οδηγεί στην αύξηση της ενεργής επιφάνειας του προσροφητή που σημαίνει ότι περισσότερες ενεργές θέσεις είναι διαθέσιμες για τη διεργασία της προσρόφησης για τον ίδιο όγκο υγρής φάσης με αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται και συνεπώς της συνολικής απόδοσης της προσρόφησης (Esposito et al., 2001).

Αντίθετα, παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού οδηγεί σε μείωση του q_t (mg g⁻¹), παρότι η συνολική απομάκρυνση των μετάλλων (σε mg l⁻¹) αυξάνεται. Η μείωση στο q_t οφείλεται στην ύπαρξη περισσότερων ενεργών θέσεων προσρόφησης στις υψηλές συγκεντρώσεις του ορυκτού για την ίδια διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλου στην υγρή φάση. Συνεπώς, σε υψηλές συγκεντρώσεις προσροφητή, η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου είναι ανεπαρκής για να καλύψει πλήρως τις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να παρατηρείται μικρότερη δέσμευση μετάλλου ανά μονάδα μάζας προσροφητή (Tangaromsuk et al., 2002). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μέρος της ενεργής επιφάνειας να παραμένει ανεκμετάλλευτο. Ο συνδυασμός της μεγαλύτερης διαθεσιμότητας θέσεων διασύνδεσης για τον ίδιο όγκο διαλύματος με τη σχετικά μικρή διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων συντελεί σε μειωμένη προσρόφηση ανά μονάδα μάζας στερεού. Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση του προσροφητή μπορεί να οδηγήσει σε συσσωμάτωση των σωματιδίων με αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμης επιφάνειας του στερεού και την αύξηση της αντίστασης στη διάχυση των ιόντων. Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των σωματιδίων του προσροφητή γίνονται πιο σημαντικές όταν η μάζα του προσροφητή στην υγρή φάση είναι μεγαλύτερη και μπορεί να προκαλέσουν φυσική αδρανοποίηση /παρεμπόδιση ορισμένων θέσεων προσρόφησης, γεγονός που οδηγεί σε μείωση της προσρόφησης. (Sen & Gomez, 2011; Hammairni et al., 2007). Ταυτόχρονα η αλληλεπίδραση των σωματιδίων του ορυκτού μπορεί να προκαλέσει την εκρόφιση μέρους των μεταλλικών ιόντων, η προσρόφηση των οποίων στο στερεό είναι αντιστρέψιμη. Αντίθετα, σε μικρότερες συγκεντρώσεις προσροφητή ευνοείται η διάχυση των ιόντων στο εσωτερικό του προσροφητή (Wang & Chen; 2006). Επομένως, παρότι ο αριθμός των θέσεων προσρόφησης ανά μονάδα μάζας στερεού θα έπρεπε να παραμένει σταθερός ανεξάρτητα από τη συνολική μάζα του προσροφητή, η αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητή σε δεδομένο όγκο μειώνει τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων καθώς η ειδική (effective) επιφάνεια φαίνεται να μειώνεται (Gupta & Bhattacharyya, 2006). Επιπλέον, παρατηρείται ότι ο προσροφητής επηρεάζει το pH του διαλύματος στο οποίο προστίθεται με το τελευταίο συνήθως να αυξάνεται καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του στερεού. Αυτό πιθανά οφείλεται στη συνεπακόλουθη αύξηση των αρνητικά φορτισμένων θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητή που μπορεί να προσροφούν περισσότερα πρωτόνια στην επιφάνεια του στερεού με αποτέλεσμα την αύξηση του pH του διαλύματος (Wang et al., 2007).

Ο βερμικουλίτης εμφανίζει τη μεγαλύτερη απόδοση για την δέσμευση του Ni έναντι του μπεντονίτη και του ζεόλιθου, με το τελευταίο ορυκτό να χαρακτηρίζεται από τη μικρότερη αποτελεσματικότητα. Ο μπεντονίτης αποτελεί το πιο αποτελεσματικό ορυκτό στην απομάκρυνση του Zn από τα υγρά απόβλητα, ακολουθούμενος με μικρή διαφορά από το βερμικουλίτη για όλες τις εξεταζόμενες συγκεντρώσεις ορυκτού. Ο ζεόλιθος εμφανίζει τη χαμηλότερη απόδοση σε σύγκριση με τα άλλα δύο ορυκτά. Στο Σχήμα 6.47(α) φαίνεται η μεταβολή του συντελεστή κατανομής (k_d) των ιόντων του μετάλλου συναρτήσει της συγκέντρωσης των τριών ορυκτών που προστίθενται στα υγρά απόβλητα. Παρατηρείται ότι ο συντελεστής

κατανομής των ιόντων του Zn στα ορυκτά παρουσιάζει μικρή μεταβολή για το εύρος των συγκεντρώσεων των ορυκτών που εξετάζονται.



Σχήμα 6. 47: Συντελεστής κατανομής k_d (α) Zn ($C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$) και (β) Pb ($C_0=1000 \text{ mg l}^{-1}$) συναρτήσει της συγκέντρωσης του ορυκτού σε μονοσυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cu από τα υγρά απόβλητα με την εφαρμογή UF απουσία ορυκτών σε pH 5.5 είναι αρκετά υψηλή και ανέρχεται στο 72% (Πίνακας 6.31γ). Η λειτουργία του συστήματος σε pH 6 αυξάνει την απομάκρυνση του Cu κατά 19 π.μ. σε σχέση με αυτή που επιτυγχάνεται σε pH 5.5, καθώς η μικρή αύξηση του pH ευνοεί την καταβύθιση/συμπλοκοποίηση του μετάλλου. Η προσθήκη των ορυκτών στο σύστημα οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης του μετάλλου, με τη μεγαλύτερη απόδοση να επιτυγχάνεται όταν εφαρμόζεται μπεντονίτης. Η αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού οδηγεί σε αύξηση της συνολικής απόδοσης του συστήματος και ταυτόχρονα σε μείωση της προσροφητικής χωρητικότητας των ορυκτών. Η μείωση στο q_e είναι μεγαλύτερη όταν η προστιθέμενη συγκέντρωση ορυκτού αυξάνεται από τα 5 στα 7.5 g l^{-1} . Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις του Cu που επιτυγχάνονται όταν στο σύστημα UF εφαρμόζεται το ίδιο είδος και συγκέντρωση ορυκτού είναι μεγαλύτερες από αυτές του Zn και του Ni. Αυτό οφείλεται κυρίως στη μεγαλύτερη ευκολία του Cu να σχηματίζει ιζήματα/σύμπλοκα με ουσίες των υγρών αποβλήτων. Αντίθετα, q_e των ορυκτών στα υγρά απόβλητα είναι μικρότερη για το Cu από ότι για τον Zn και το Ni και οφείλεται τόσο στη μικρότερη διαθέσιμη αρχική συγκέντρωση του Cu για προσρόφηση στα ορυκτά, τόσο και στην μεγαλύτερη παρεμπόδιση της ικανότητας των ορυκτών για την πρόσληψη του συγκεκριμένου μετάλλου σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε pH=6.

Η απομάκρυνση του Pb από τα υγρά απόβλητα με την εφαρμογή του συστήματος UF απουσία ορυκτού σε pH 6 ανέρχεται στο 98.2% όταν η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου είναι 320 mg l^{-1} (Πίνακας 6.31δ). Η συγκέντρωση του Pb στην παραγόμενη εκροή είναι 5.73 mg l^{-1} και αποτελεί ουσιαστικά τη διαθέσιμη συγκέντρωση για την προσρόφηση στα ορυκτά. Η εφαρμογή του συστήματος ορυκτού–UF μειώνει περαιτέρω τη συγκέντρωση του Pb. Συγκεκριμένα, η προσθήκη μπεντονίτη σε συγκεντρώσεις 5–10 g l^{-1} και ζεόλιθου σε συγκεντρώσεις 7.5 και 15 g l^{-1} οδηγεί σε πλήρη απομάκρυνση Pb από τα υγρά απόβλητα. Επομένως, η εφαρμογή των ορυκτών στο σύστημα αποτελεί καθοριστικό στάδιο για την περαιτέρω επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που επιτυγχάνει παραγωγή εκροής που είναι απαλλαγμένη από Pb. Η προσθήκη του βερμικουλίτη στο σύστημα δεν είναι τόσο αποτελεσματική για την απομάκρυνση του Pb. Η συμβολή της καταβύθισης/συμπλοκοποίησης του Pb με ουσίες των υγρών αποβλήτων και της προσρόφησης του μετάλλου στο σωματιδιακό φορτίο αυτών συντελεί ώστε η συνολική απομάκρυνση του Pb να είναι μεγαλύτερη του 98%. Έτσι η διαθέσιμη συγκέντρωση του Pb για προσρόφηση στα ορυκτά είναι ιδιαίτερα χαμηλή. Για το λόγο αυτό η συνεισφορά της προσρόφησης του Pb στα ορυκτά στη συνολική απομάκρυνση του μετάλλου είναι μικρότερη του 2%, ανεξάρτητα του είδους και της συγκέντρωσης του ορυκτού που εφαρμόζεται. Η επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του Pb είναι πιο εμφανής για την παρουσία μεγαλύτερων συγκεντρώσεων μετάλλου στα υγρά απόβλητα (1000 mg l^{-1}). Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Pb ανέρχεται στο 93.5% όταν εφαρμόζονται οι UF μεμβράνες απουσία ορυκτών σε pH 6 και η μέση περιεκτικότητα του μετάλλου στην παραγόμενη εκροή είναι 65.3 mg l^{-1} . Η συγκέντρωση αυτή είναι αρκετά υψηλή με αποτέλεσμα να απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Η εφαρμογή συστήματος μπεντονίτη(15 g l^{-1})–UF επιτυγχάνει εκροή απαλλαγμένη από Pb. Η προσθήκη των ορυκτών σε συγκέντρωση 5 g l^{-1} δεν είναι τόσο αποτελεσματική για

την απομάκρυνση του μετάλλου, καθότι η συγκέντρωση που ανιχνεύεται στο διήθημα του συστήματος είναι μεγαλύτερη των 10 mg l^{-1} . Η συμβολή των ορυκτών στην απομάκρυνση του Pb ($C_0=1000 \text{ mg l}^{-1}$) κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα 4.7–6.5%, ωστόσο είναι καθοριστική για την παραγωγή εκροής με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου. Με αυτόν τον τρόπο καθίσταται δυνατή η ασφαλής διάθεση της εκροής ή η περαιτέρω βιολογική επεξεργασία αυτής χωρίς προβλήματα τοξικότητας. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι παρόλο που ο Pb σχηματίζει ιζήματα/σύμπλοκα με ουσίες των υγρών αποβλήτων, σημαντικό μέρος αυτών παραμένει σε αιώρηση στον αντιδραστήρα. Έτσι απαραίτητος είναι και ο ρόλος των UF μεμβρανών καθώς αποτρέπει τη διαφυγή των αιωρημάτων αυτών στην τελική εκροή. Η συνεισφορά των UF μεμβρανών εστιάζεται κυρίως στην κατακράτηση των μετάλλων που βρίσκονται σε κολλοειδή και αδιάλυτη μορφή και δεν καθιζάνουν. Συμπερασματικά, η εφαρμογή του συστήματος που περιλαμβάνει καταβύθιση/συμπλοκοποίηση, προσθήκη ορυκτού και υπερδιήθηση αποτελεί αποτελεσματικό στάδιο προεπεξεργασίας των υγρών αποβλήτων καθότι μειώνει τη συγκέντρωση του Pb σε χαμηλά επίπεδα με αποτέλεσμα να αποτρέπεται ο κίνδυνος της αναχαίτισης της δραστηριότητας της ενεργούς ιλύος κατά τη μετέπειτα βιολογική επεξεργασία. Τόσο για μέτριες (320 mg l^{-1}) όσο και για μεγαλύτερες (1000 mg l^{-1}) αρχικές συγκεντρώσεις Pb η εφαρμογή του συστήματος UF απουσία ορυκτών δεν ικανοποιεί τα όρια των 5 mg l^{-1} για απεριόριστη άρδευση και των 0.43 mg l^{-1} για απόρριψη των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων (US EPA, 2005; 2004). Η ικανοποίηση των ορίων αυτών επιτυγχάνεται μόνο με την εφαρμογή ορυκτών στο σύστημα. Η σειρά που ακολουθείται για την πρόσληψη του Pb είναι η εξής μπεντονίτη>ζεόλιθος>βερμικουλίτης.

Στο Σχήμα 6.47(β) φαίνεται ο συντελεστής κατανομής του Pb (k_d) συναρτήσει της δόσης του ορυκτού. Θεωρώντας τη φυσικοχημική σημασία του συντελεστή κατανομής, το k_d θα έπρεπε να είναι ανεξάρτητο της συγκέντρωσης του ορυκτού. Το τελευταίο ισχύει για την προσρόφηση του Pb στο βερμικουλίτη όταν η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου είναι 320 και 1000 mg l^{-1} . Ωστόσο, παρατηρείται ότι το k_d του Pb στο ζεόλιθο και ιδιαίτερα στο μπεντονίτη αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού (για αρχική συγκέντρωση $\text{Pb} = 1000 \text{ mg l}^{-1}$). Η αύξηση στην τιμή του k_d είναι πιο σημαντική, καθώς η δόση του ορυκτού αυξάνεται από τα 10 στα 15 g l^{-1} και οφείλεται στον αυξημένο ανταγωνισμό μεταξύ των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων του στερεού. Το τελευταίο μπορεί να αποδοθεί στην περιορισμένη διαθεσιμότητα ιόντων Pb για προσρόφηση στο ζεόλιθο και το μπεντονίτη, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει μεγάλη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων προσρόφησης. Αντίθετα, ο βερμικουλίτης δεν είναι τόσο αποδοτικός για την πρόσληψη του Pb με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου να είναι επαρκής ακόμα και για υψηλότερες δόσεις ορυκτού και να μην επηρεάζει ιδιαίτερα το k_d . Στον Πίνακα 6.32 δίνεται η συγκέντρωση των μετάλλων που παραμένουν στην εκροή του συστήματος UF κατόπιν διήθησης υγρών αποβλήτων που περιέχουν πολυσυστατικό διάλυμα μετάλλων σε pH 6 (Ni , Zn , Cu , Pb) απουσία ορυκτών, καθώς και με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων αυτών.

Η εκροή που παράγεται από την εφαρμογή του συστήματος 15 g l^{-1} μπεντονίτη–UF είναι σχεδόν απαλλαγμένη από Pb , ενώ ταυτόχρονα στις συγκεκριμένες λειτουργικές συνθήκες επιτυγχάνονται οι μικρότερες συγκεντρώσεις Cu και Zn (μέση τιμή 2 και 99 mg l^{-1} , αντίστοιχα). Η μεγαλύτερη απομάκρυνση Ni (55%) επιτυγχάνεται με την εφαρμογή του συστήματος 15 g l^{-1} βερμικουλίτη–UF με την παραγόμενη εκροή να περιέχει 126 mg l^{-1} μετάλλου. Επομένως, το διήθημα που προκύπτει από όλα τα εξεταζόμενα συστήματα επεξεργασίας περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις Ni και Zn και δεν είναι κατάλληλο για διάθεση στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων. Επιπρόσθετα, τα υψηλά επίπεδα Ni και Zn είναι πιθανό να προκαλέσουν αναχαίτιση της μικροβιακής δραστηριότητας της ιλύος κατά τη μετέπειτα βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Συνεπώς, η υιοθέτηση του συστήματος ορυκτών–UF σε pH 6 δεν είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση του Ni και του Zn από πολυσυστατικά υγρά απόβλητα. Η συνολική απομάκρυνση των μετάλλων από τα πολυσυστατικά υγρά απόβλητα ευνοείται με την αύξηση της συγκέντρωσης των ορυκτών από τα 5 στα 15 g l^{-1} . Η αύξηση αυτή είναι σημαντικότερη για το Ni και τον Zn συγκριτικά με το Pb και το Cu . Η ποσοστιαία συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση του Ni και του Zn κυμαίνεται από 10–55% και 9–51%, ανάλογα με το είδος και τη συγκέντρωση του ορυκτού, ενώ η συνεισφορά αυτή είναι μικρότερη του 4% για το Pb και τον Cu . Η συγκέντρωση (mg l^{-1}) του Pb και του Cu που προσροφάται στα τρία ορυκτά είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του Zn και του Ni . Το τελευταίο οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Pb και του Cu για προσρόφηση στα

ορυκτά, καθώς το μεγαλύτερο μέρος τους βρίσκεται σε αδιάλυτη μορφή στα υγρά απόβλητα. Περαιτέρω ανάλυση της συνεισφοράς κάθε διεργασίας στη συνολική απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικό σύστημα υγρών αποβλήτων γίνεται στην Ενότητα 6.12. Στο Σχήμα 6.48 φαίνεται η προσρόφηση q_t του Ni, Zn, Cu και Pb στα ορυκτά από πολυσυστατικό ρεύμα υγρών αποβλήτων σε pH 6 συναρτήσει της δόσης των ορυκτών, ενώ για λόγους σύγκρισης παρουσιάζονται οι αντίστοιχες τιμές του q_t για την παρουσία των μετάλλων σε μονοσυστατικά διαλύματα.

Πίνακας 6.32: Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα του συνδυασμένου συστήματος ορυκτού-UF κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων σε πολυστοιχειακό σύστημα, pH=6 και αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου 320 mg l⁻¹

Σύστημα	Συγκέντρωση μετάλλου στην εκροή (mg l ⁻¹)			
	Ni ^{α1,2}	Zn ^{β1,2}	Cu ^{γ1,2}	Pb ^{δ1,2}
UF	240 ± 17	221 ± 16	6.81 ± 2.14	2.71 ± 1.41 ^{ζη}
5 g l ⁻¹ ζεόλιθος – UF	230 ± 13	211 ± 14	4.62 ± 1.95	1.12 ± 0.79 ^{ζη}
10 g l ⁻¹ ζεόλιθος – UF	224 ± 12	204 ± 13	2.82 ± 1.38	0.84 ± 0.56 ^{ζη}
UF	261 ± 16	212 ± 15	8.42 ± 3.52	2.30 ± 0.85 ^{ζη}
7.5 g l ⁻¹ ζεόλιθος – UF	249 ± 13	199 ± 12	5.02 ± 2.24	0.67 ± 0.47 ^{στ-η}
15 g l ⁻¹ ζεόλιθος – UF	246 ± 15	192 ± 15	2.63 ± 1.95	0.36 ± 0.32 ^{ε-στ}
UF	241 ± 12	218 ± 18	5.01 ± 1.95	2.12 ± 1.22 ^{ζη}
5 g l ⁻¹ βερμικουλίτης – UF	200 ± 9	186 ± 16	2.77 ± 1.55	1.11 ± 0.85 ^{ζη}
10 g l ⁻¹ βερμικουλίτης – UF	171 ± 11	164 ± 14	2.31 ± 1.69	0.99 ± 0.67 ^{ζη}
UF	222 ± 18	192 ± 20	6.73 ± 1.62	1.95 ± 1.29 ^{ζη}
7.5 g l ⁻¹ βερμικουλίτης – UF	165 ± 15	149 ± 17	3.76 ± 1.75	0.82 ± 0.81 ^{ζη}
15 g l ⁻¹ βερμικουλίτης – UF	126 ± 16	114 ± 15	2.92 ± 1.22	0.64 ± 0.57 ^{στ-η}
UF	245 ± 13	223 ± 13	8.37 ± 3.22	2.53 ± 0.95 ^{ζη}
5 g l ⁻¹ μπεντονίτης – UF	205 ± 14	180 ± 11	4.56 ± 2.86	0.43 ± 0.37 ^{ε-η}
10 g l ⁻¹ μπεντονίτης – UF	193 ± 16	140 ± 13	3.12 ± 1.65	0.19 ± 0.11 ^{ε-η}
UF	228 ± 17	207 ± 19	12.21 ± 4.21	2.19 ± 1.15 ^{ζη}
7.5 g l ⁻¹ μπεντονίτης – UF	184 ± 14	143 ± 15	6.98 ± 3.45	0.16 ± 0.12 ^{ε-η}
15 g l ⁻¹ μπεντονίτης – UF	157 ± 13	99 ± 13	2.01 ± 1.77 ^{ε,στ}	n.d. ^{ε-θ}

Όρια US EPA (2005) για την απόρριψη των επεξεργασμένων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων (μέγιστο ημερήσιο/μέσο μηνιαίο): ^{α1}Ni: 2.38 / 3.98 mg l⁻¹, ^{β1}Zn: 1.48 / 2.61 mg l⁻¹, ^{γ1}Cu: 2.07 / 3.38 mg l⁻¹, ^{δ1}Pb: 0.43 / 0.69 mg l⁻¹

Προτεινόμενα όρια της US EPA (2004) για τη χρήση της εκροής για μακροχρόνια (long – term) / βραχυχρόνια άρδευση (short – term) ^{α2}Ni: 0.2 / 2.0 mg l⁻¹, ^{β2}Zn: 2.0 / 10.0 mg l⁻¹, ^{γ2}Cu: 0.2 / 5.0 mg l⁻¹, ^{δ2}Pb: 5.0 / 10.0 mg l⁻¹

^ε Τιμές που ικανοποιούν το ημερήσιο όριο για απόρριψη στο αποχετευτικό δίκτυο (EPA, 2005)

^{στ} Τιμές που ικανοποιούν ταυτόχρονα το ημερήσιο και μηνιαίο όριο για απόρριψη στο αποχετευτικό δίκτυο (EPA, 2005)

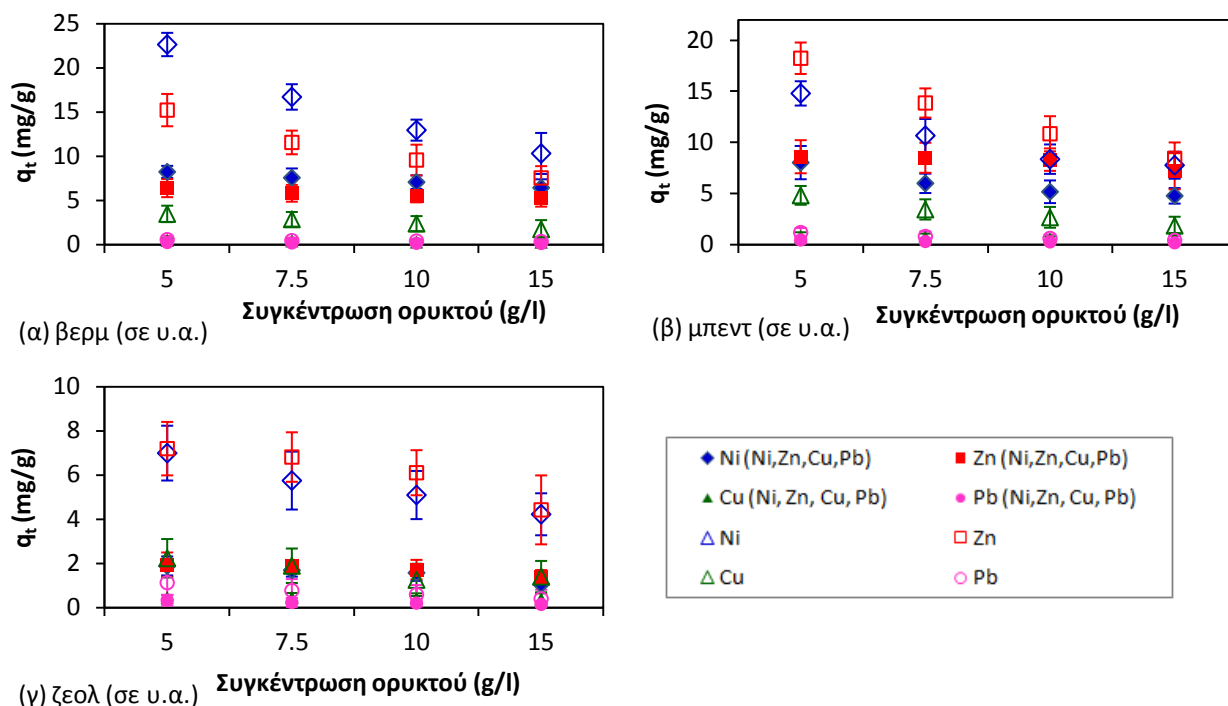
^ζ Τιμές που ικανοποιούν το όριο για βραχυχρόνια άρδευση

^η Τιμές που ικανοποιούν ταυτόχρονα το όριο βραχυχρόνιας και μακροχρόνιας άρδευσης

^θ n.d. κάτω από το όριο ανίχνευσης

Η προσρόφηση των μετάλλων από πολυσυστατικά υγρά απόβλητα στο μπεντονίτη και το ζεόλιθο μειώνεται κατά τη σειρά Zn>Ni>Cu>Pb, ενώ για το βερμικουλίτη η σειρά είναι Ni>Zn>Cu>Pb. Η σειρά προσρόφησης δίνεται βάσει υπολογισμού του q_t σε mg g⁻¹. Αντίθετα, η σειρά που ακολουθεί η απομάκρυνση των σωματιδιακών μορφών των μετάλλων στα υγρά απόβλητα είναι η ακόλουθη Pb>Cu>Zn>Ni, με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά σε πολυσυστατικό σύστημα υγρών αποβλήτων να ακολουθεί την αντίστροφη σειρά. Ο κλινοπιλόλιθος παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα για τον Zn από ότι για το Ni, ενώ το αντίθετο παρατηρείται για το βερμικουλίτη. Το τελευταίο συμφωνεί με τα ευρήματα των Oter & Akcay (2007) και των Malandrino et al. (2006). Από τα αποτελέσματα των ισόθερμων ισορροπίας και τον υπολογισμό των q_m της φαίνεται ότι τα ορυκτά παρουσιάζουν πολύ υψηλή εκλεκτικότητα για το Pb και τον Cu. Ωστόσο, στο Σχήμα 6.48 φαίνεται ότι η συγκέντρωση Cu και Pb που προσροφάται q_t είναι ιδιαίτερα χαμηλή, γεγονός που οφείλεται στη σημαντικά περιορισμένη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για τη διεργασία της προσρόφησης. Όπως, άλλωστε προαναφέρεται η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών, δεν εξαρτάται μόνο από το είδος του ορυκτού και του μετάλλου αλλά και από τη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου

στην υγρή φάση. Η τελευταία εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από τη σύσταση της υγρής φάσης η οποία επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απομάκρυνση των μετάλλων.



Σχήμα 6.48: Συγκέντρωση μετάλλων q_t που προσροφάται σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθο, συναρτήσεως της συγκέντρωσης των ορυκτών σε μονοστοιχειακό και πολυσυστατικό διάλυμα υγρών αποβλήτων σε pH = 6.

Η μεταβολή της συγκέντρωσης των ορυκτών επηρεάζει περισσότερο την προσρόφηση του Ni και του Zn από ότι του Cu και του Pb. Παρατηρείται ότι η προσρόφηση του Ni μειώνεται ιδιαίτερα με τη αύξηση της συγκέντρωσης των ορυκτών από τα 10 στα 15 g l⁻¹. Στις χαμηλές συγκεντρώσεις ορυκτών, η διαθεσιμότητα είναι μεγαλύτερη ανά μονάδα μάζας ορυκτού σε σύγκριση με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις αυτού με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση (εκφρασμένη σε mg g⁻¹). Ωστόσο, μεγαλύτερη συνολική συγκέντρωση Ni (σε mg l⁻¹) απομακρύνεται με την προσθήκη 15 g l⁻¹ ορυκτού. Η εφαρμογή των ορυκτών σε συγκέντρωση 10 g l⁻¹ θεωρείται περισσότερο αποτελεσματική για την απομάκρυνση των μετάλλων και επιλέγεται έναντι των 15 g l⁻¹. Επιπλέον, η προσθήκη των ορυκτών σε συγκέντρωση 15 g l⁻¹ θα συμβάλλει σε παραγωγή πρωτοβάθμιας ιλύος με υψηλότερη συγκέντρωση στερεών. Συμπερασματικά, η διεργασία της προσρόφησης και η απόδοση των ορυκτών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση. Η τελευταία με τη σειρά της εξαρτάται από το pH, τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων και το είδος του μετάλλου.

6.11.2 Απομάκρυνση μετάλλων από ενεργό ιλύ

Στον Πίνακα 6.33 (α-ε) φαίνεται η επίδραση του είδους και της ποσότητας των προσροφητών στη συνολική απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση διαφορετικών μετάλλων από μονοστοιχειακό περιβάλλον. Παράλληλα, δίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του μετάλλου (q_t) που προσροφάται συναρτήσεως της συγκέντρωσης των ορυκτών. Το q_t των ορυκτών υπολογίζεται έχοντας αφαιρέσει τη συγκέντρωση του μετάλλου που έχει ήδη απομακρυνθεί λόγω προσρόφησης στην ιλύ. Επίσης, για κάθε σύστημα δίνεται η συγκέντρωση των MLSS της ενεργού ιλύος που εφαρμόζεται, καθώς και η συγκέντρωση του μετάλλου που είναι διαθέσιμη για τη διεργασία της προσρόφησης στα ορυκτά και την ιλύ.

Πίνακας 6.33(α): Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του Ni^α σε μονοστοιχειακό περιβάλλον ανάμικτου υγρού (C₀=320 mg l⁻¹)

Σύστημα	C _{δ0} (mg l ⁻¹)	C _{δηθήματος} (mg l ⁻¹)	A _{Ni} (%)	q _{τιλός} (mg g ⁻¹)	q _{τορυκτού} (mg g ⁻¹)
ιλύς (MLSS=3.62 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	308.3 ± 6.9	237.5 ± 11.7	25.8	19.5	-
5 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	237.5 ± 11.7	168.0 ± 10.9	47.5	-	13.9
10 g l ⁻¹ βερμ–ιλύς – UF	237.5 ± 11.7	104.6 ± 7.7	67.3	-	13.3
ιλύς (MLSS=5.94 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	308.3 ± 6.9	206.9 ± 8.4	35.3	17.1	-
7.5 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	206.9 ± 8.4	116.0 ± 7.1	63.8	-	12.1
15 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς –UF	206.9 ± 8.4	64.0 ± 7.3	80.0	-	9.5
ιλύς (MLSS=4.67 g l ⁻¹) – UF	308.3 ± 6.9	231.9 ± 14.5	27.5	16.4	-
5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	231.9 ± 14.5	203.9 ± 11.6	36.3	-	5.6
10 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	231.9 ± 14.5	171.1 ± 8.9	46.5	-	6.1
ιλύς (MLSS=5.65 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	308.3 ± 6.9	209.7 ± 12.8	34.5	17.4	-
7.5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	209.7 ± 12.8	163.5 ± 10.9	48.9	-	6.2
15 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	209.7 ± 12.8	111.0 ± 8.2	65.3	-	6.6
ιλύς (MLSS=4.61 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	308.3 ± 6.9	231.7 ± 16.4	27.6	16.6	-
5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	231.7 ± 16.4	213.4 ± 13.6	33.3	-	3.7
10 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	231.7 ± 16.4	201.7 ± 11.2	37.0	-	3.0
ιλύς (MLSS=4.94 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	308.3 ± 6.9	223.6 ± 12.7	30.1	17.1	-
7.5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	223.6 ± 12.7	194.8 ± 10.1	39.1	-	3.8
15 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	223.6 ± 12.7	177.6 ± 9.3	44.5	-	3.1
ιλύς (MLSS=4.64 g l ⁻¹ , pH= 8) – UF	61.18 ± 5.3	21.9 ± 3.9	93.1	8.5	-
10 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	21.9 ± 3.9	1.0 ± 0.4 ^{στ}	99.69	-	2.1
10 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	21.9 ± 3.9	3.8 ± 0.2	98.8	-	1.8
10 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	21.9 ± 3.9	17.0 ± 0.9	94.7	-	0.5

Πίνακας 6.33(β): Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του Zn^β σε μονοστοιχειακό περιβάλλον ανάμικτου υγρού (C₀=320 mg l⁻¹)

Σύστημα	C _{δ0} (mg l ⁻¹)	C _{δηθήματος} (mg l ⁻¹)	A _{Zn} (%)	q _{τιλός} (mg g ⁻¹)	q _{τορυκτού} (mg g ⁻¹)
ιλύς (MLSS=8.3 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	304.7 ± 7.3	71.8 ± 8.9	77.6	28.0	-
5 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	71.8 ± 8.9	37.2 ± 4.9	88.4	-	6.9
10 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	71.8 ± 8.9	17.6 ± 3.6	94.5	-	5.4
ιλύς (MLSS=5.2 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	304.7 ± 7.3	157.9 ± 12.4	50.7	28.2	-
7.5 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	157.9 ± 12.4	118.7 ± 8.7	62.9	-	5.2
15 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	157.9 ± 12.4	90.9 ± 6.9	71.6	-	4.5
ιλύς (MLSS=7.9 g l ⁻¹) – UF	304.7 ± 7.3	81.4 ± 8.8	74.6	28.3	-
5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	81.4 ± 8.8	41.2 ± 3.7	87.1	-	8.0
10 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	81.4 ± 8.8	25.0 ± 3.5	92.2	-	5.6
ιλύς (MLSS=6.9 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	304.7 ± 7.3	100.8 ± 9.6	68.5	29.5	-
7.5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	100.8 ± 9.6	56.4 ± 7.8	82.4	-	5.9
15 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	100.8 ± 9.6	33.0 ± 3.3	89.7	-	4.5
ιλύς (MLSS=6.7 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	304.7 ± 7.3	105.5 ± 7.2	67.0	29.6	-
5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	105.5 ± 7.2	86.6 ± 5.4	72.9	-	3.8
10 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	105.5 ± 7.2	82.5 ± 4.9	74.2	-	2.3
ιλύς (MLSS=6.4 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	304.7 ± 7.3	111.2 ± 8.7	65.3	30.1	-
7.5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	111.2 ± 8.7	90.5 ± 7.7	71.7	-	2.8
15 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	111.2 ± 8.7	75.5 ± 4.8	76.4	-	2.4
ιλύς (MLSS=4.8 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	304.7 ± 7.3	164.3 ± 10.9	48.7	29.2	-
5g l ⁻¹ μπετ – 5g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	164.3 ± 10.9	86.1 ± 8.1	73.1	-	7.8

5g l ⁻¹ βερμ – 5g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	164.3 ± 10.9	119.3 ± 9.3	62.7	-	4.5
5g l ⁻¹ βερμ – 5g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	164.3 ± 10.9	112.3 ± 7.6	64.9	-	5.2
ιλύς (MLSS=5.0 g l ⁻¹ , pH = 8) – UF	57.52 ± 5.1	30.4 ± 3.3	90.5	5.4	-
10 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	30.4 ± 3.3	0.3 ± 0.2 ^ζ	99.9	-	3.01
10 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	30.4 ± 3.3	0.1 ± 0.09 ^ζ	100.0	-	3.03
10 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	30.4 ± 3.3	1.4 ± 0.4 ^ζ	99.6	-	2.90

Πίνακας 6.33(γ): Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του Cu^γ σε μονοστοιχειακό περιβάλλον ανάμικτου υγρού (C₀=320 mg l⁻¹)

Σύστημα	C _{δ0} (mg l ⁻¹)	C _{διηθήματος} (mg l ⁻¹)	A _{Zn} (%)	q _{τιλύος} (mg g ⁻¹)	q _{τορυκτού} (mg g ⁻¹)
ιλύς (MLSS=5.2 g l ⁻¹ , pH=5.5) – UF	267.2 ± 9.8	70.4 ± 8.6	77.8	37.8	-
5 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	70.4 ± 8.6	32.3 ± 3.7	89.8	-	7.6
7.5 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	70.4 ± 8.6	29.6 ± 4.1	90.7	-	5.4
10 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	70.4 ± 8.6	19.6 ± 4.4	93.8	-	5.1
15 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	70.4 ± 8.6	15.3 ± 2.7	95.2	-	3.7
20 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	70.4 ± 8.6	10.3 ± 2.1	96.7	-	3.0
ιλύς (MLSS=5.3 g l ⁻¹ , pH=5.5) – UF	267.2 ± 9.8	69.0 ± 7.8	78.3	37.3	-
5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	69.0 ± 7.8	28.5 ± 4.7	91.0	-	8.1
7.5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	69.0 ± 7.8	26.5 ± 4.1	91.7	-	5.7
10 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	69.0 ± 7.8	16.3 ± 2.9	94.9	-	5.3
15 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	69.0 ± 7.8	10.3 ± 2.4	96.8	-	3.9
20 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	69.0 ± 7.8	1.9 ± 0.4 ^{στ}	99.4	-	3.4
ιλύς (MLSS=6.7 g l ⁻¹ , pH=5.5) – UF	267.2 ± 9.8	97.0 ± 9.6	69.5	36.2	-
5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	97.0 ± 9.6	57.9 ± 4.9	81.8	-	7.8
7.5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	97.0 ± 9.6	54.1 ± 6.4	83.0	-	5.7
10 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	97.0 ± 9.6	48.6 ± 4.8	84.7	-	4.8
15 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	97.0 ± 9.6	41.6 ± 5.7	86.9	-	3.7
ιλύς (MLSS=3.7 g l ⁻¹ , pH=5.5) + UF	267.2 ± 9.8	129.1 ± 6.9	59.4	37.2	-
20 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	129.1 ± 6.9	76.2 ± 5.1	76.0	-	2.6
50 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	129.1 ± 6.9	42.1 ± 4.4	86.8	-	1.7
ιλύς (MLSS=5.5 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	135.1 ± 6.9	19.6 ± 3.8	93.9	20.9	-
5g/l βερμ – ιλύς – UF	19.6 ± 3.8	7.9 ± 1.0	97.5	-	2.35
7.5g/l βερμ – ιλύς – UF	19.6 ± 3.8	3.1 ± 0.7 ^{στ}	99.0	-	2.20
10 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	19.6 ± 3.8	2.0 ± 0.7 ^{στ}	99.4	-	1.76
15 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	19.6 ± 3.8	1.4 ± 0.2 ^{στ}	99.6	-	1.22
ιλύς (MLSS=5.5 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	135.1 ± 6.9	19.6 ± 3.8	93.9	20.9	-
5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	19.6 ± 3.8	2.14 ± 0.6 ^{στ}	99.3	-	3.5
7.5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	19.6 ± 3.8	1.32 ± 0.3 ^{στ}	99.6	-	2.4
10 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	19.6 ± 3.8	0.75 ± 0.05 ^{στ}	99.8	-	1.9
15 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	19.6 ± 3.8	0.42 ± 0.07 ^{στ}	99.9	-	1.3
ιλύς (MLSS=5.5 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	135.1 ± 6.9	19.6 ± 3.8	93.9	20.9	-
5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	19.6 ± 3.8	7.5 ± 2.2	97.7	-	2.4
7.5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	19.6 ± 3.8	4.4 ± 1.9 ^{στ}	98.6	-	2.0
10 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	19.6 ± 3.8	3.8 ± 1.1 ^{στ}	98.8	-	1.6
15 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	19.6 ± 3.8	2.0 ± 0.9 ^{στ}	99.4	-	1.2

Πίνακας 6.33(δ): Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του Pb^δ σε μονοστοιχειακό περιβάλλον ανάμικτου υγρού (C₀=320, 1000 mg l⁻¹)

Σύστημα	C _{δ0} (mg l ⁻¹)		C _{δσηθήματος} (mg l ⁻¹)		A _{Pb} (%)		q _{τιλύος} (mg g ⁻¹)		q _{τορυκτού} (mg g ⁻¹)	
	C ₀ =320 mg l ⁻¹	C ₀ =1000 mg l ⁻¹	C ₀ =320 mg l ⁻¹	C ₀ =1000 mg l ⁻¹	C ₀ =320 mg l ⁻¹	C ₀ =1000 mg l ⁻¹	C ₀ =320 mg l ⁻¹	C ₀ =1000 mg l ⁻¹	C ₀ =320 mg l ⁻¹	C ₀ =1000 mg l ⁻¹
ιλύς (MLSS=4.5-4.7 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	76.4±5.7	503.1±9.4	1.1±0.2 ^ζ	26.9±3.6	99.7	97.3	39.94	100.0	-	-
5 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	1.1±0.2	26.9±3.6	0.94±0.06 ^ζ	19.3±2.8	99.7	98.1	-	-	0.03	1.51
7.5g/l βερμ – UF	1.1±0.2	26.9±3.6	0.86±0.09 ^ζ	17.0±2.4	99.7	98.3	-	-	0.03	1.32
10 g l ⁻¹ βερμ – UF	1.1±0.06	26.9±3.6	0.75±0.08 ^ζ	15.8±1.1	99.8	98.4	-	-	0.03	1.11
15 g l ⁻¹ βερμ – UF	1.1±0.2	26.9±3.6	0.42±0.05 ^ζ	9.0±3.2 ^{στ}	99.9	99.1	-	-	0.04	1.19
ιλύς (MLSS=4.5-4.7 g l ⁻¹ , pH=5.5) – UF	76.4±5.7	503.1±9.4	1.1±0.2 ^ζ	26.9±3.6	99.7	97.3	39.9	100.0	-	-
5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	1.1±0.2	26.9±3.6	0.14±0.02 ^ζ	6.0±1.6 ^ζ	>99.9	99.4	-	-	0.19	4.2
10g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	1.1±0.2	26.9±3.6	0.13±0.04 ^ζ	3.2 ± 1.1 ^ζ	>99.9	99.7	-	-	0.13	3.2
7.5gl ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	1.1±0.2	26.9±3.6	n.d. ^{στ-ζ}	1.1 ± 0.4 ^ζ	>99.9	99.9	-	-	0.11	2.6
15gl ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	1.1±0.2	26.9±3.6	n.d. ^{η-ζ}	0.3±0.05 ^ζ	>99.9	99.9	-	-	0.07	1.8
ιλύς (MLSS=4.5-4.7 g l ⁻¹ , pH=6)–UF	76.4±5.7	503.1±9.4	1.1±0.2 ^{η,στ}	26.9±3.6	99.7	97.3	39.9	100.0	-	-
5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	1.1±0.2	26.9±3.6	0.49±0.08 ^{η,στ}	12.9±1.8	99.8	98.7	-	-	0.12	2.8
7.5g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	1.1±0.2	26.9±3.6	0.35±0.05 ^{η,στ}	8.1±1.3 ^{στ}	99.9	99.2	-	-	0.10	2.5
10g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	1.1±0.2	26.9±3.6	0.09±0.02 ^{η,στ}	5.8±0.9 ^{στ}	>99.9	99.4	-	-	0.10	2.1
15g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	1.1±0.2	26.9±3.6	n.d. ^{ζ-η}	1.2±0.4 ^ζ	>99.9	99.9	-	-	0.07	1.7

Πίνακας 6.33(ε1): Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του Cr^{ε1,2} από μονοστοιχειακό περιβάλλον ανάμικτου υγρού (C₀=320 mg l⁻¹)

Σύστημα	C _{δ0} (mg l ⁻¹)	C _{δσηθήματος} (mg l ⁻¹)	A _{Cr} (%)	q _{τιλύος} (mg g ⁻¹)	q _{τορυκτού} (mg g ⁻¹)
ιλύς (MLSS=6.5 g l ⁻¹ , pH=5.5)+ UF	271.9 ± 10.2	98.4 ± 11.4	69.2	26.8	-
5 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	98.4 ± 11.4	50.8 ± 5.6	84.1	-	9.5
10 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	98.4 ± 11.4	15.3 ± 1.7	95.2	-	8.3
ιλύς (MLSS=5.4 g l ⁻¹ , pH=5.5) – UF	271.9 ± 10.2	137.6 ± 9.9	57.0	24.6	-
2.5 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	137.6 ± 9.9	107.7 ± 8.8	66.3	-	11.9
15 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	137.6 ± 9.9	44.0 ± 5.2	88.9	-	6.2
ιλύς (MLSS=4.6 g l ⁻¹ , pH=5.5) – UF	271.9 ± 10.2	158.5 ± 11.3	50.46	24.5	-
5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	158.5 ± 11.3	34.8 ± 3.7	89.1	-	24.7
10 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	158.5 ± 11.3	1.8 ± 0.4	99.5	-	15.7
ιλύς (MLSS=3.8 g l ⁻¹ , pH=5.5) + UF	271.9 ± 10.2	181.7 ± 14.5	43.2	28.1	-
2.5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	181.7 ± 14.5	78.7 ± 11.8	75.4	-	41.2
15 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	181.7 ± 14.5	18.9 ± 5.4	94.1	-	10.9
ιλύς (MLSS=5.4 g l ⁻¹ , pH=5.5) + UF	271.9 ± 10.2	132.4 ± 8.6	58.6	25.9	-
5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	132.4 ± 8.6	99.2 ± 11.4	69.0	-	6.7
10 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	132.4 ± 8.6	59.2 ± 7.3	81.5	-	7.3
ιλύς (MLSS=5.6 g l ⁻¹ , pH=5.5) – UF	271.9 ± 10.2	123.7 ± 13.9	61.4	26.3	-
2.5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	123.7 ± 13.9	102.9 ± 11.1	67.9	-	8.3
15 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	123.7 ± 13.9	24.5 ± 2.6	92.3	-	6.6

Πίνακας 6.33(ε2): Επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του Cr^{ε1,2} από μονοστοιχειακό περιβάλλον ανάμικτου υγρού (C₀=320 mg l⁻¹)

Σύστημα	C _{δ0} (mg l ⁻¹)	C _{δηθήματος} (mg l ⁻¹)	A _{Cr} (%)	q _{τιλύος} (mg g ⁻¹)	q _{τορυκτού} (mg g ⁻¹)
ιλύς (MLSS=6 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	271.9 ± 10.2	105.1 ± 13.8	67.1	27.59	
2.5 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	105.1 ± 13.2	84.0 ± 10.1	73.8	-	8.5
5 g l ⁻¹ βερμ – UF	105.1 ± 13.2	62.0 ± 8.2	80.6	-	8.6
10 g l ⁻¹ βερμ – UF	105.1 ± 13.2	20.3 ± 2.3	93.7	-	8.5
15 g l ⁻¹ βερμ – UF	105.1 ± 13.2	14.1 ± 1.6	95.6	-	6.1
ιλύς (MLSS=6 g l ⁻¹ pH=5.5) – UF	271.9 ± 10.2	105.1 ± 13.8	67.1	27.59	-
2.5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	105.1 ± 13.2	5.8 ± 0.6	98.2	-	39.7
5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	105.1 ± 13.2	2.4 ± 0.3	99.2	-	20.5
10 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	105.1 ± 13.2	0.6 ± 0.06 ^{στ}	99.8	-	10.5
15 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	105.1 ± 13.2	0.1 ± 0.01 ^ζ	>99.9	-	7.0
ιλύς (MLSS = 6 g l ⁻¹ , pH=5.5) – UF	271.9 ± 10.2	105.1 ± 13.8	67.1	27.59	-
2.5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς + UF	105.1 ± 13.2	87.2 ± 11.5	72.7	-	7.2
5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	105.1 ± 13.2	73.2 ± 9.7	77.1	-	6.4
10 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	105.1 ± 13.2	41.1 ± 5.4	87.2	-	6.4
15 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	105.1 ± 13.2	19.3 ± 2.5	94.0	-	5.7

Προτεινόμενα όρια της US EPA (2004) για τη χρήση της εκροής για μακροχρόνια (long – term) / βραχυχρόνια άρδευση (short – term) ^αNi: 0.2 / 2.0 mg l⁻¹, ^βZn: 2.0 / 10.0 mg l⁻¹, ^γCu: 0.2 / 5.0 mg l⁻¹, ^δPb: 5.0 / 10.0 mg l⁻¹, ^εCr: 0.1 / 1.0 mg l⁻¹

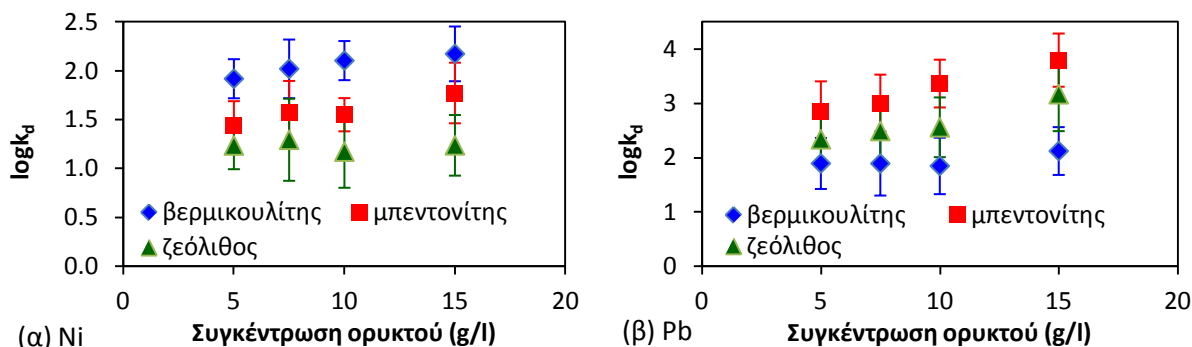
^{στ} Τιμές που ικανοποιούν το όριο για βραχυχρόνια άρδευση

^ζ Τιμές που ικανοποιούν ταυτόχρονα το όριο βραχυχρόνιας και μακροχρόνιας άρδευσης

^η n.d. κάτω από το όριο ανίχνευσης

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni από το σύστημα ιλύος–UF είναι σχετικά χαμηλή και κυμαίνεται από 25.8–35.8% στο pH 6 με τις μεγαλύτερες απομακρύνσεις να παρατηρούνται όταν εφαρμόζεται ιλύς με μεγαλύτερη συγκέντρωση MLSS (Πίνακας 6.33α). Η προσθήκη των ορυκτών αυξάνει τη συνολική απόδοση του συστήματος, ενώ οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις μετάλλου επιτυγχάνονται για τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ορυκτού. Η απόδοση του συνδυασμένου συστήματος ορυκτού–ιλύος–UF στο οποίο εφαρμόζεται βερμικουλίτης σε συγκεντρώσεις 7.5 και 15 g l⁻¹ ανέρχεται στο 63.8 και 80.0% αντίστοιχα. Η απόδοση του συστήματος στο οποίο εφαρμόζεται βερμικουλίτης είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη απόδοση που επιτυγχάνεται όταν εφαρμόζεται ζεόλιθος ή μπεντονίτης. Ωστόσο, η συγκέντρωση του Ni στην εκροή των συστημάτων είναι σημαντικά μεγαλύτερη από τα όρια που τίθενται για επαναχρησιμοποίηση για άρδευση στη γεωργία (EPA, 2004) και για απόρριψη στο αποχετευτικό δίκτυο (EPA, 2005). Η απομάκρυνση του Ni από τη λειτουργία του συστήματος ορυκτού–ιλύος–UF σε pH 8, αυξάνεται σημαντικά καθότι σημαντική συγκέντρωση του μετάλλου απομακρύνεται λόγω καταβύθισης. Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni που επιτυγχάνεται σε pH 8 όταν στο σύστημα εφαρμόζεται ιλύς με MLSS 4.6 g l⁻¹ σε συνδυασμό με 10 g l⁻¹ μπεντονίτη και 10 g l⁻¹ βερμικουλίτη ανέρχεται στο 98.8% και 99.7%, αντίστοιχα. Η παραγόμενη εκροή περιέχει Ni σε συγκέντρωση 3.8 ή 1.0 mg l⁻¹ αντίστοιχα με την τελευταία τιμή να ικανοποιεί το όριο της επαναχρησιμοποίησης των 2.0 mg l⁻¹ για βραχυχρόνια άρδευση. Όταν στο σύστημα εφαρμόζεται ζεόλιθος η συγκέντρωση του Ni που παραμένει στην τελική εκροή είναι σχετικά υψηλή ακόμα και με τη λειτουργία του συστήματος σε pH 8. Στον Πίνακα 6.33(α) φαίνεται, επίσης, η επίδραση της συγκέντρωσης των στερεών του ορυκτού στη συγκέντρωση που προσροφάται. Η αύξηση της συγκέντρωσης του βερμικουλίτη και του ζεόλιθου έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση του q_t των ορυκτών. Η συνολική συγκέντρωση Ni (σε mg l⁻¹) που απομακρύνεται από τα ορυκτά είναι μεγαλύτερη καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση αυτών στην ιλύ. Ωστόσο, στις περισσότερες περιπτώσεις η αύξηση της συγκέντρωσης των ορυκτών δεν συνοδεύεται από αντίστοιχη αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση του q_t. Αντίθετα η αύξηση της συγκέντρωσης του μπεντονίτη στην ιλύ από τα 5 στα 10 g l⁻¹ και από τα 7.5 στα 15 g l⁻¹ οδηγεί στην αύξηση του q_t. Το τελευταίο πιθανά οφείλεται στην παρουσία περισσότερων ενεργών θέσεων σε δεδομένο όγκο υγρής φάσης στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ορυκτού, που διευκολύνουν τη

προσρόφηση του Ni στο μπεντονίτη. Ο συντελεστής κατανομής του Ni στα ορυκτά παραμένει σχεδόν σταθερός για συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 5–10 g l⁻¹, ενώ μικρή αύξηση του k_d παρατηρείται για την αύξηση της συγκέντρωσης του k_d από τα 10 στα 15 g l⁻¹ (Σχήμα 6.49α).



Σχήμα 6.49: Μεταβολή του συντελεστή κατανομής των ιόντων k_d για (α) Ni (C₀=320 mg l⁻¹) και (β) Pb (C₀=1000 mg l⁻¹) στα ορυκτά σε μονοστοιχειακό περιβάλλον υλός συναρτήσει της συγκέντρωσης του ορυκτού

Όταν το σύστημα UF εφαρμόζεται για τη διήθηση υλός στην οποία δεν περιέχεται ορυκτό οδηγεί σε απομακρύνσεις Zn που κυμαίνονται από 37.8–77.6%, λόγω της προσρόφησης των ιόντων Zn στις λειτουργικές ομάδες της υλός και της κατακράτησής τους από τις μεμβράνες UF (Πίνακας 6.33β). Συνεπώς, ένα μέρος του μετάλλου απομακρύνεται μέσω προσρόφησης, αλλά η απομάκρυνση αυτή παρουσιάζει σημαντική διακύμανση. Αυτό οφείλεται στη μεταβολή των χαρακτηριστικών της υλός και ιδιαίτερα στη διακύμανση που παρουσιάζει η συγκέντρωση των MLSS (βλ. Ενότητα 6.13). Έτσι, οι μικρότερες απομακρύνσεις του Zn (38–51%) προκύπτουν όταν εφαρμόζεται στο σύστημα υλός με MLSS από 3.7–5.2 g l⁻¹, ενώ οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις του Zn (65–78%) επιτυγχάνονται κατόπιν διήθησης βιομάζας με συγκέντρωση MLSS από 6.4–8.2 g l⁻¹. Σε κάθε περίπτωση η προσθήκη των ορυκτών συμβάλλει στην αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Συγκεκριμένα, με την προσθήκη μπεντονίτη στην υλός σε συγκεντρώσεις 5–15 g l⁻¹ επιτυγχάνονται απομακρύνσεις που ανέρχονται σε 87.1–89.7% αντίστοιχα. Η αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού συντελεί σε μείωση q_t γεγονός που υποδηλώνει ότι οι μικρότερες συγκεντρώσεις ορυκτού είναι πιο αποδοτικές στην απομάκρυνση του μετάλλου, παρότι η συνολική απόδοση του συστήματος είναι μικρότερη. Για την διενέργεια των πειραμάτων επιλέχθηκε η εφαρμογή ορυκτού σε συγκέντρωση 10 g l⁻¹, καθότι επιτυγχάνει μεγαλύτερη απομάκρυνση Zn σε σχέση με τις μικρότερες συγκεντρώσεις, αυξάνοντας τη συνολική απόδοση του συστήματος. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ορυκτών (> 10 g l⁻¹) δεν επιλέγονται καθώς αυξάνουν σημαντικά την ολική συγκέντρωση στερεών του συστήματος. Το q_t των ορυκτών για τον Zn ακολουθεί τη σειρά: μπεντονίτης>βερμικουλίτης>ζεόλιθος, με τα δύο πρώτα ορυκτά να εμφανίζουν μικρή διαφορά ως προς την απομάκρυνση Zn. Επίσης, φαίνεται ότι η συνδυασμένη εφαρμογή ορυκτών στην υλός δεν είναι πιο αποδοτική από τη μεμονωμένη εφαρμογή ενός ορυκτού για σταθερή συγκέντρωση του προσροφητή. Το επεξεργασμένο διήθημα που παράγεται από το σύστημα υλός–ορυκτών–UF σε pH 6 δεν ικανοποιεί το προτεινόμενο όριο επαναχρησιμοποίησης των 2 mg l⁻¹ για οποιοδήποτε είδος και συγκέντρωση ορυκτού. Η λειτουργία του συστήματος σε pH 8.0, για συγκέντρωση ανάμικτου υγρού MLSS = 5.0 g l⁻¹ και για προσθήκη 10 g l⁻¹ μπεντονίτη και 10 g l⁻¹ βερμικουλίτη έχει ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση Zn στην τελική εκροή να είναι 0.073 mg l⁻¹ και 0.271 mg l⁻¹ αντίστοιχα, τιμές που ικανοποιούν το προτεινόμενο όριο των 2 mg l⁻¹ της US EPA για επαναχρησιμοποίηση της επεξεργασμένης εκροής για άρδευση (US EPA, 2004).

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cu από το σύστημα υλός–UF σε pH 5.5 απουσία ορυκτών κυμαίνεται από 59.4–78.3%, ανάλογα με τη διακύμανση των MLSS (3.7–5.3 g l⁻¹) (Πίνακας 6.33γ). Η χαμηλότερη απομάκρυνση μετάλλου (59.4%) συνοδεύεται από μικρότερη συγκέντρωση MLSS (3.7 g l⁻¹), ενώ οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις (70–78%) παρατηρούνται για υψηλότερα MLSS που κυμαίνονται από 4.7–5.3 g l⁻¹. Το σύστημα που περιλαμβάνει μπεντονίτη είναι πιο αποδοτικό για την απομάκρυνση του Cu συγκριτικά με αυτό που περιλαμβάνει βερμικουλίτη και ζεόλιθο. Το συνδυασμένο σύστημα στο οποίο εφαρμόζεται μπεντονίτης συγκέντρωσης 20 g l⁻¹ υλός με MLSS=5.3 g l⁻¹ σε pH 5.5 και UF οδηγεί στην παραγωγή εκροής με συγκέντρωση Cu=1.9 mg l⁻¹, που ικανοποιεί το όριο των 5 mg l⁻¹ της EPA για

βραχυχρόνια άρδευση. Η συνολική απόδοση του συστήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση MLSS της ιλύος. Η προσθήκη μεγάλων συγκεντρώσεων ορυκτών οδηγεί σε αύξηση της συνολικής συγκέντρωσης των στερεών στην ιλύ με αποτέλεσμα να παράγονται μεγαλύτερες ποσότητες περίσσειας ιλύος. Για το λόγο είναι καλύτερο να αποφεύγεται η προσθήκη ορυκτών σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 10 g l^{-1} . Η λειτουργία του συστήματος σε $\text{pH} > 6$, για συγκέντρωση ορυκτών 10 g l^{-1} και συγκέντρωση $\text{MLSS} = 5.5 \text{ g l}^{-1}$ επιτυγχάνει την παραγωγή εκροής που ικανοποιεί το όριο επαναχρησιμοποίησης των 5 mg l^{-1} για το Cu, ενώ το σύστημα που περιλαμβάνει μπεντονίτη ικανοποιεί το όριο αυτό ακόμα και σε $\text{pH} = 6$. Συγκρίνοντας την απόδοση του συνδυασμένου συστήματος για την ίδια συγκέντρωση και είδος ορυκτού και παρόμοια MLSS ιλύος παρατηρείται ότι αυτή είναι μεγαλύτερη για την απομάκρυνση του Cu συγκριτικά με αυτή του Ni και του Zn. Η σημαντικά βέβαια μεγαλύτερη απομάκρυνση του Cu οφείλεται κυρίως στη μεγαλύτερη προτίμηση της ιλύος για το συγκεκριμένο μέταλλο. Η επίδραση της συγκέντρωσης των ορυκτών στην απομάκρυνση του Cu είναι μικρότερη όταν το σύστημα λειτουργεί σε $\text{pH} = 6$. Η μεγάλη απομάκρυνση του Cu από την ιλύ στο συγκεκριμένο pH συνοδεύεται από μικρότερη συνεισφορά ορυκτών. Ωστόσο, η προσθήκη των ορυκτών κρίνεται απαραίτητη για την ικανοποίηση των ορίων επαναχρησιμοποίησης. Η προσροφούμενη συγκέντρωση του Cu (q_t) μειώνεται με την αύξηση της δόσης του ορυκτού. Η μείωση είναι ιδιαίτερα σημαντική για την αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού από τα 5 στα 7.5 g l^{-1} . Η απόδοση των τριών ορυκτών για τη δέσμευση του Cu ακολουθεί τη σειρά μπεντονίτης > βερμικουλίτης \approx ζεόλιθος.

Το σύστημα ιλύος ($\text{MLSS} = 4.52 \text{ g l}^{-1}$)–UF απομακρύνει πολύ αποτελεσματικά το Pb σε ποσοστό 99.7% σε $\text{pH} 6$ όταν η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου είναι 320 mg l^{-1} (Πίνακας 6.33δ). Η παραγόμενη εκροή περιέχει μόλις 1.1 mg l^{-1} Pb και ικανοποιεί το όριο των 5 mg l^{-1} για απεριόριστη άρδευση. Αυτό σημαίνει ότι η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει στο ανάμικτο υγρό και είναι διαθέσιμη για προσρόφηση στα ορυκτά είναι πολύ μικρή. Η εφαρμογή μπεντονίτη και ζεόλιθου στο σύστημα ιλύος–UF σε συγκεντρώσεις $10\text{--}15 \text{ g l}^{-1}$ και 15 g l^{-1} , αντίστοιχα οδηγεί σε πλήρη απομάκρυνση του Pb. Ο βερμικουλίτης δεν είναι τόσο αποτελεσματικός για τη δέσμευση του Pb, καθώς η προσθήκη του ακόμα και σε συγκέντρωση 15 g l^{-1} δεν απομακρύνει πλήρως τα 1.1 mg l^{-1} μέταλλου που παραμένουν διαθέσιμα στο ανάμικτο υγρό. Η συνεισφορά των ορυκτών στη συνολική απομάκρυνση του Pb είναι σε πολύ μικρή (<0.4%), καθώς σχεδόν όλη η συγκέντρωση του Pb απομακρύνεται λόγω καταβύθισης και προσρόφησης στις βιοκροκίδες της ιλύος. Η ποσοστιαία συμβολή της καταβύθισης και της προσρόφησης (ιλύς & ορυκτά) στη συνολική απομάκρυνση του Pb είναι $\sim 76.2\%$ και 23.6% αντίστοιχα. Η εφαρμογή ιλύος με μεγαλύτερη συγκέντρωση $\text{MLSS} (\geq 5.3 \text{ g l}^{-1})$ οδηγεί σε πλήρη απομάκρυνση των 320 mg l^{-1} Pb με αποτέλεσμα να μην απαιτείται η χρήση ορυκτών στο σύστημα. Η συνεισφορά των ορυκτών στη συνολική απομάκρυνση του Pb παραμένει μικρή (0.7–2.7%) ακόμα και όταν η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου που προστίθεται στο σύστημα είναι υψηλή (1000 mg l^{-1}). Το σύστημα ιλύος ($\text{MLSS} = 4.74 \text{ g l}^{-1}$)–UF σε $\text{pH} 6$ επιτυγχάνει απομάκρυνση Pb 97.3% και επομένως η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει διαθέσιμη για προσρόφηση στα ορυκτά είναι 26.9 mg l^{-1} . Η συνεισφορά της καταβύθισης και της προσρόφησης του Pb στις βιοκροκίδες της ιλύος στη συνολική απομάκρυνση του μετάλλου ανέρχεται περίπου σε 50.1 και 48%, αντίστοιχα. Παρά την υψηλή απόδοση του συστήματος ιλύος–UF, η εφαρμογή ορυκτών σε αυτό είναι καθοριστικής σημασίας καθότι υπό ορισμένες συνθήκες επιτυγχάνεται παραγωγή εκροής που ικανοποιεί τα όρια απόρριψης και επαναχρησιμοποίησης των υγρών αποβλήτων της EPA. Το σύστημα που περιλαμβάνει μπεντονίτη και ζεόλιθο σε συγκεντρώσεις $7.5\text{--}15 \text{ g l}^{-1}$ και 15 g l^{-1} αντίστοιχα, ικανοποιεί το όριο επαναχρησιμοποίησης των 5 mg l^{-1} , ενώ η προσθήκη βερμικουλίτη σε οποιαδήποτε συγκέντρωση ($5\text{--}15 \text{ g l}^{-1}$) δεν ικανοποιεί το όριο. Η περιεκτικότητα της ιλύος σε αιωρούμενα στερεά κατέχει σημαντικό ρόλο στην απομάκρυνση του Pb και επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό την απόδοση των ορυκτών που μετέπειτα προστίθενται στο σύστημα. Όταν για παράδειγμα εφαρμόζεται ιλύς με $\text{MLSS} = 5.3 \text{ g l}^{-1}$ σε $\text{pH} 6$ για την απομάκρυνση των 1000 mg l^{-1} Pb, η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει στην εκροή είναι μόλις 3.4 mg l^{-1} , ενώ η μετέπειτα προσθήκη 10 g l^{-1} ορυκτών συμβάλλει σε απομάκρυνση μετάλλου >99.9%. Η απόδοση των ορυκτών για τη δέσμευση της εναπομένουσας συγκέντρωσης Pb από το ανάμικτο υγρό ακολουθεί τη σειρά: μπεντονίτης > ζεόλιθος > βερμικουλίτης. Ο συντελεστής κατανομής του Pb στα ορυκτά (και ιδιαίτερα στο μπεντονίτη) αυξάνεται με την αύξηση της δόσης από τα 5 στα 15 g l^{-1} , λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας ενεργών θέσεων σε συνδυασμό με τη μειωμένη διαθεσιμότητα ιόντων μετάλλου (Σχήμα 6.49β).

Η απομάκρυνση του Cr^{3+} που επιτυγχάνεται από το σύστημα ιλύος-UF σε pH 5.5 κυμαίνεται από 43.2–69.2%, διακύμανση που οφείλεται κυρίως στη διακύμανση των MLSS της ιλύος (3.2–6.6 g l^{-1}) (Πίνακας 6.33ε1). Η εφαρμογή 10 g l^{-1} ζεόλιθου, μπεντονίτη και βερμικουλίτη συμβάλλει σε απομάκρυνση Cr^{3+} 81.5, 99.5 και 95.2%, αντίστοιχα. Η απόδοση του συστήματος εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του ορυκτού άλλα και από τις ιδιότητες της ιλύος. Για παράδειγμα, η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cr που προκύπτει όταν στο σύστημα προστίθενται 15 g l^{-1} μπεντονίτη και 15 g l^{-1} βερμικουλίτη είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες που επιτυγχάνονται με την προσθήκη 10 g l^{-1} ορυκτών. Αυτό οφείλεται στη μικρότερη απόδοση της ιλύος για την απομάκρυνση του μετάλλου στην πρώτη περίπτωση και αποδίδεται στη μικρότερη συγκέντρωση των MLSS. Όταν τα τρία ορυκτά εφαρμόζονται σε ιλύ που χαρακτηρίζεται από ίδια συγκέντρωση MLSS (6 g l^{-1}) φαίνεται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης των ορυκτών συνοδεύεται από αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του μετάλλου με τον μπεντονίτη να εμφανίζει τη μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα (Πίνακας 6.33ε2). Η προσθήκη 15 g l^{-1} μπεντονίτη αυξάνει την απόδοση του συστήματος ιλύος-UF κατά 33–51 π.μ., ανάλογα με τα χαρακτηριστικά του ανάμικτου υγρού, ενώ η αντίστοιχη αύξηση που επιτυγχάνεται με την προσθήκη 2.5 g l^{-1} του συγκεκριμένου ορυκτού κυμαίνεται από 30–32 π.μ. Η εφαρμογή του συστήματος μπεντονίτη (15 g l^{-1})-ιλύος (MLSS=6 g l^{-1})-UF οδηγεί στην παραγωγή εκροής που ικανοποιεί το όριο επαναχρησιμοποίησης των 0.1 mg l^{-1} για μακροχρόνια άρδευση. Ωστόσο, όταν στο ίδιο σύστημα εφαρμόζεται ιλύς με μικρότερη συγκέντρωση στερεών (MLSS = 3.2 g l^{-1}) ή μικρότερη συγκέντρωση ορυκτού (2.5–10 g l^{-1}), το συγκεκριμένο όριο δεν ικανοποιείται. Τα γεγονότα αυτά αποκαλύπτει τη σημαντική συνεισφορά της ιλύος στη συνολική απόδοση του συστήματος. Εντούτοις, όταν το σύστημα λειτουργεί σε pH 8 και MLSS = 4.5 g l^{-1} η προσθήκη 10 g l^{-1} ή βερμικουλίτη ή μπεντονίτη επιτυγχάνει παραγωγή εκροής με συγκεντρώσεις Cr 0.003 και 0.01 mg l^{-1} αντίστοιχα. Στον Πίνακα 6.33(ε) φαίνεται επίσης, η επίδραση της δόσης των ορυκτών στη συγκέντρωση Cr . Η σημαντικότερη μείωση στην προσρόφηση του Cr συντελείται με την αύξηση της συγκέντρωσης του μπεντονίτη από τα 2.5 στα 5 g l^{-1} , ενώ η αύξηση της δόσης του ορυκτού από τα 10 στα 15 g l^{-1} επηρεάζει λιγότερο την προσρόφηση του μετάλλου. Η μεταβολή της συγκέντρωσης έχει σημαντικότερη επίδραση στην απόδοση του μπεντονίτη συγκριτικά με αυτή του βερμικουλίτη και του ζεόλιθου. Η απόδοση των ορυκτών για την προσρόφηση του Cr ακολουθεί τη σειρά μπεντονίτης>βερμικουλίτης>ζεόλιθος, με τα δύο τελευταία ορυκτά να παρουσιάζουν συγκρίσιμη συμπεριφορά όταν προστίθενται σε συγκέντρωση 15 g l^{-1} .

Συγκρίνοντας τις απομακρύνσεις των διαφορετικών μετάλλων που επιτυγχάνονται από την εφαρμογή του ίδιου είδους και συγκέντρωσης ορυκτού παρατηρείται ότι η απόδοση του συστήματος μπεντονίτη (10 g l^{-1})-ιλύος-UF για την απομάκρυνση των μετάλλων (320 mg l^{-1}) από μονοσυστατικό περιβάλλον σε pH 6 ακολουθεί τη σειρά: Pb(>99.9%)>Cu(99.8%)>Cr(99.5%)>Zn(92.2%)>Ni(46.5%). Πρέπει να σημειωθεί ότι τα MLSS της ιλύος που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των διαφορετικών μετάλλων παρουσιάζουν διαφορές. Η εφαρμογή στο σύστημα ιλύος με διαφορετική συγκέντρωση MLSS και διαφορετικό pH μπορεί να τροποποιήσει την παραπάνω σειρά. Η απομάκρυνση των μετάλλων που επιτυγχάνεται στο παραπάνω σύστημα αποκλειστικά λόγω προσρόφησης και κατακρήμνισης στην ιλύ μειώνεται κατά τη σειρά Pb (99.7%, MLSS = 4.5 g l^{-1})>Cu(93.9%, MLSS=5.5 g l^{-1})>Cr(89.4%,MLSS=6 g l^{-1}) >Zn(74.5%, MLSS=7.9 g l^{-1})>Ni(27.5%, MLSS=7.9 g l^{-1}).

Στον Πίνακα 6.34 συνοψίζονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στην εκροή του συνδυασμένου συστήματος ορυκτών-ιλύος-UF, όταν αυτό εφαρμόζεται για την επεξεργασία πολυσυστατικών διαλυμάτων μετάλλων (Ni, Zn, Cu και Pb). Η εκροή που παράγεται από τη λειτουργία του συστήματος σε pH 6 δεν ικανοποιεί τα προτεινόμενα όρια επαναχρησιμοποίησης της EPA (2004) για κανένα μέταλλο. Σε pH 8, η επεξεργασμένη εκροή ικανοποιεί το όριο επαναχρησιμοποίησης για μακροχρόνια άρδευση για το Cu και το Pb για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα ανεξάρτητα από την παρουσία ορυκτών, για τον Zn στο σύστημα που εφαρμόζεται μπεντονίτης, ενώ για το Ni ικανοποιείται μόνο το όριο της βραχυχρόνιας άρδευσης όταν εφαρμόζεται το σύστημα ιλύος-UF που περιλαμβάνει 10 g l^{-1} μπεντονίτη ή 10 g l^{-1} βερμικουλίτη. Σε αλκαλικό περιβάλλον, το μεγαλύτερο μέρος των μετάλλων απομακρύνεται λόγω καταβύθισης. Ωστόσο, η συνεισφορά της ιλύος και των ορυκτών είναι σημαντική για την επίτευξη των προτεινόμενων ορίων επαναχρησιμοποίησης.

Πίνακας 6.34: Συγκέντρωση μετάλλου στο διήθημα του συνδυασμένου συστήματος ορυκτού-ιλύος-UF κατά την επεξεργασία πολυστοιχειακού διαλύματος μετάλλων σε pH=6 και αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου 320 mg l⁻¹

Σύστημα	Συγκέντρωση μετάλλου στην εκροή (mg l ⁻¹)			
	Ni ^α	Cu ^β	Pb ^γ	Zn ^δ
ιλύς (MLSS=5.3 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	255.5 ± 18.7	78.8 ± 7.6	36.5 ± 5.9	250.9 ± 14.4
5 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	208.5 ± 17.6	56.5 ± 5.6	25.3 ± 4.2	220.1 ± 15.1
10 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	200.1 ± 15.2	48.7 ± 6.9	21.4 ± 4.0	210.3 ± 12.7
7.5 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	184.0 ± 16.8	42.6 ± 6.5	17.6 ± 3.7	199.2 ± 15.4
15 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	149.9 ± 15.7	33.7 ± 4.7	14.7 ± 3.0	175.8 ± 11.9
ιλύς (MLSS=5.1 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	256.9 ± 16.4	79.3 ± 8.0	36.1 ± 6.1	253.2 ± 19.3
5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	220.9 ± 14.0	52.2 ± 5.9	22.2 ± 5.7	209.3 ± 17.5
10 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	207.9 ± 12.9	42.8 ± 7.6	16.4 ± 4.8	193.8 ± 16.3
7.5 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	202.1 ± 11.9	36.5 ± 6.0	12.2 ± 3.8	175.9 ± 15.0
15 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	180.3 ± 12.6	20.1 ± 4.3	8.8 ± 3.8 ^ε	154.1 ± 16.3
ιλύς (MLSS=4.8 g l ⁻¹ , pH=6) – UF	264.8 ± 27.8	91.5 ± 11.2	37.6 ± 6.8	266.3 ± 25.3
5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	253.0 ± 24.2	68.4 ± 9.5	24.9 ± 6.2	246.2 ± 22.0
10 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	245.3 ± 22.3	62.9 ± 10.7	19.5 ± 4.7	242.2 ± 21.5
7.5 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	241.5 ± 21.4	53.7 ± 9.8	16.7 ± 5.3	240.6 ± 25.6
15 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	233.0 ± 23.8	41.2 ± 8.3	13.9 ± 4.8	234.6 ± 20.7
ιλύς (MLSS=5.7 g l ⁻¹ , pH=8) – UF	11.2 ± 2.9	0.1 ± 0.02 ^{στ}	n.d. ^{στ,ζ}	14.6 ± 3.0
10 g l ⁻¹ βερμ – ιλύς – UF	1.5 ^ε ± 0.3	0.1 ± 0.03 ^{στ}	n.d. ^{στ,ζ}	2.3 ± 0.4 ^ε
10 g l ⁻¹ ζεολ – ιλύς – UF	2.9 ± 1.1	n.d. ^{στ,ζ}	n.d. ^{στ,ζ}	2.6 ± 0.6 ^ε
10 g l ⁻¹ μπετ – ιλύς – UF	1.8 ^ε ± 0.5	n.d. ^{στ,ζ}	n.d. ^{στ,ζ}	1.9 ± 0.2 ^{στ}

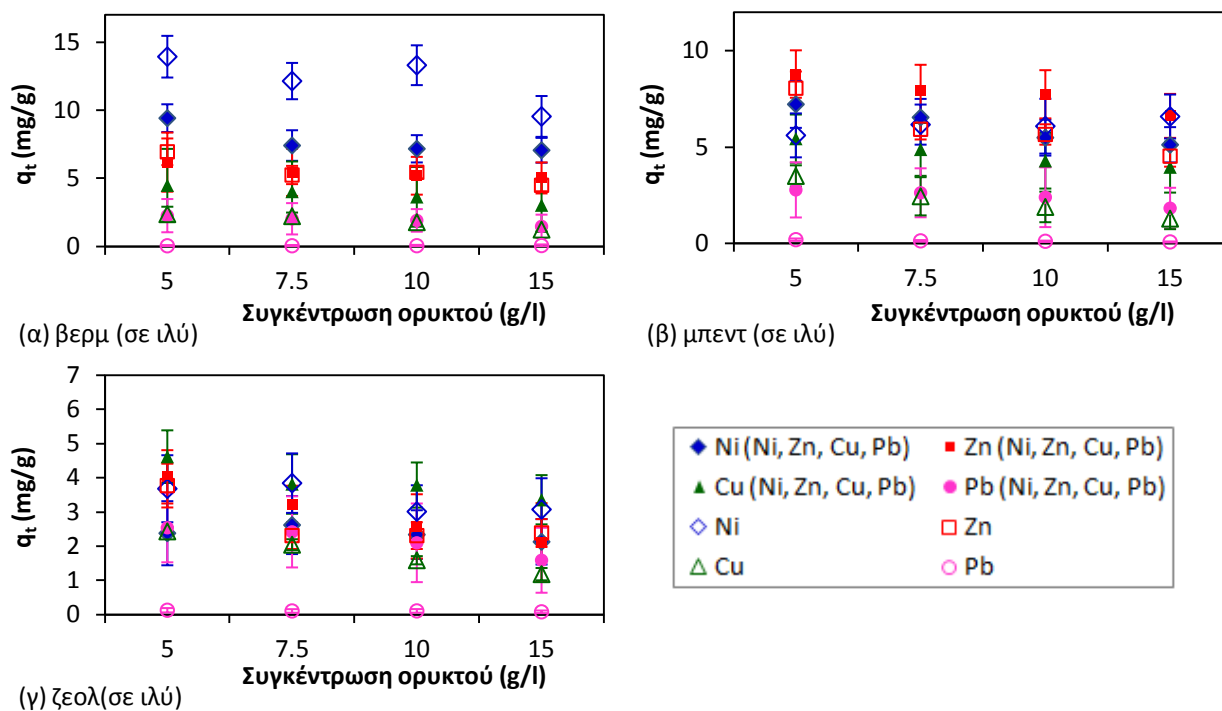
Προτεινόμενα όρια της US EPA (2004) για τη χρήση της εκροής για μακροχρόνια (long – term) / βραχυχρόνια άρδευση (short – term) ^αNi: 0.2 / 2.0 mg l⁻¹, ^βZn: 2.0 / 10.0 mg l⁻¹, ^γCu: 0.2 / 5.0 mg l⁻¹, ^δPb: 5.0 / 10.0 mg l⁻¹

^ε Τιμές που ικανοποιούν μόνο το όριο για βραχυχρόνια άρδευση

^{στ} Τιμές που ικανοποιούν ταυτόχρονα το όριο βραχυχρόνιας και μακροχρόνιας άρδευσης

^ζ n.d. κάτω από το όριο ανίχνευσης

Στο Σχήμα 6.50 απεικονίζεται η συγκέντρωση των μετάλλων q_t που προσροφάται στα ορυκτά συναρτήσει της συγκέντρωσης των ορυκτών σε pH=6.



Σχήμα 6.50: Συγκέντρωση μετάλλων q_t που προσροφάται σε (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθο, συναρτήσει της συγκέντρωσης των ορυκτών σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό περιβάλλον ιλύος σε pH = 6.

Η αύξηση των στερεών σωματιδίων οδηγεί σε περισσότερες θέσεις διαθέσιμες για την προσρόφηση των μετάλλων με αποτέλεσμα να απομακρύνεται περισσότερη συνολική συγκέντρωση (mg l^{-1}) μετάλλων από αυτά. Ωστόσο, διαφορετική τάση παρατηρείται για τη συγκέντρωση των μετάλλων που εκφράζεται σε mg g^{-1} , καθώς το q_t είτε παραμένει σχεδόν σταθερό, είτε στις περισσότερες περιπτώσεις μειώνεται με την αύξηση της δόσης των ορυκτών. Επομένως, μεγαλύτερη προσρόφηση q_t επιτυγχάνεται στις μικρότερες δόσεις ορυκτού. Ακόμα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι σημαντικό μέρος των μετάλλων (και ιδιαίτερα του Cu και του Pb) έχει ήδη προσροφηθεί στις βιοκροκίδες της ιλύος και συνεπώς λιγότερα ιόντα μετάλλων είναι διαθέσιμα προσρόφηση στα ορυκτά. Η μείωση αυτή στη διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων επηρεάζει περισσότερο την προσρόφηση στις υψηλότερες συγκεντρώσεις ορυκτών, όπου υπάρχει μεγάλη διαθεσιμότητα ενεργών θέσεων προσρόφησης για μικρή διαθεσιμότητα μεταλλικών ιόντων. Το τελευταίο συνεπάγεται αδυναμία εκμετάλλευσης της συνολικής προσροφητικής χωρητικότητας των ορυκτών. Η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε πολυσυστατικό σύστημα ιλύος ακολουθεί τη σειρά $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb}$ για τον μπεντονίτη, $\text{Cu} > \text{Zn} > \text{Ni} > \text{Pb}$ για το ζεόλιθο και $\text{Ni} > \text{Zn} > \text{Cu} > \text{Pb}$ για το βερμικουλίτη. Η προσρόφηση του Ni και του Zn στα ορυκτά είναι μεγαλύτερη από αυτή του Cu και του Pb. Το τελευταίο οφείλεται στην απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους του Cu και του Pb λόγω κατακρήμνισης και προσρόφησης στις κροκίδες της ιλύος με αποτέλεσμα τη μικρή διαθεσιμότητά τους για προσρόφηση στα ορυκτά. Το ίδιο παρατηρείται και στα μονοσυστατικά διαλύματα ιλύος, με τις διαφορές να είναι ακόμα πιο σημαντικές. Η σειρά της προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά που προκύπτει κατά την εξέταση των μονοσυστατικών διαλυμάτων (σε pH 6) παρουσιάζει κάποιες διαφορές από αυτή των πολυσυστατικών που οφείλονται κυρίως σε διαφορές στη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων. Συγκρίνοντας της απόδοση των ορυκτών για τη δέσμευση των μετάλλων αυτή ακολουθεί τη σειρά: βερμικουλίτης > μπεντονίτης > ζεόλιθος για το Ni, μπεντονίτης > ζεόλιθος > βερμικουλίτης για το Cu, μπεντονίτης > βερμικουλίτης > ζεόλιθος για τον Zn και μπεντονίτης > ζεόλιθος > βερμικουλίτης για το Pb. Για τη διενέργεια των πειραμάτων προσρόφησης επιλέγεται η προσθήκη του ορυκτού σε συγκέντρωση 10 g l^{-1} , καθώς επιτυγχάνεται σημαντική απομάκρυνση μετάλλων και ταυτόχρονα το q_t των ορυκτών είναι μεγαλύτερο συγκριτικά με αυτό που προκύπτει για τα 15 g l^{-1} .

Συγκρίνοντας, τα αποτελέσματα που προκύπτουν για τις ίδιες δόσεις ορυκτού παρατηρείται ότι η συγκέντρωση q_t του Pb, του Cu και του Zn που προσροφάται στα ορυκτά είναι μεγαλύτερη στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά συστήματα. Το αντίθετο παρατηρείται για την προσρόφηση των μετάλλων αυτών στην ιλύ. Ο βαθμός παρεμπόδισης της δράσης της ιλύος για την πρόσληψη των μετάλλων σε ανταγωνιστικό πολυσυστατικό περιβάλλον καθορίζει την απόδοση των ορυκτών που προστίθενται μετέπειτα σε αυτή. Μικρότερη απόδοση τη ιλύος για τη δέσμευση των μετάλλων σημαίνει ταυτόχρονα ότι παραμένει στο ανάμικτο υγρό μεγαλύτερη διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στα ορυκτά με αποτέλεσμα να παρατηρείται σε ορισμένες περιπτώσεις μεγαλύτερο q_t των ορυκτών στα πολυσυστατικά διαλύματα. Στα μονοσυστατικά διαλύματα η προσρόφηση των μετάλλων και ιδιαίτερα του Cu και του Pb στην ιλύ είναι σημαντικά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στα πολυσυστατικά με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά να είναι μικρότερη και να παρατηρούνται μικρότερες τιμές του q_t . Όσον αφορά στο Ni, παρατηρείται σχετικά μικρή προσρόφηση αυτού στην ιλύ τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα πολυσυστατικά διαλύματα, με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στα ορυκτά να είναι μεγάλη σε κάθε σύστημα. Στην περίπτωση αυτή υπερισχύει ο ανταγωνισμός μεταξύ των ιόντων που οδηγεί συνήθως στη μικρότερη προσρόφηση του Ni στα ορυκτά που βρίσκονται σε πολυσυστατικό διάλυμα. Επομένως, η απόδοση των ορυκτών για την πρόσληψη των μετάλλων σε πολυσυστατικό διάλυμα ιλύος εξαρτάται από τους ακόλουθους παράγοντες: (α) είδος μετάλλου, (β) εκλεκτικότητα της ιλύος στο μέταλλο που καθορίζει και τη διαθέσιμη του μετάλλου για προσρόφηση στα ορυκτά, (γ) εκλεκτικότητα του ορυκτού για το συγκεκριμένο μέταλλο έναντι των άλλων ανταγωνιστικών μετάλλων. Συγκρίνοντας την απόδοση των ορυκτών για την πρόσληψη του μετάλλου σε μονοσυστατικό και πολυσυστατικό διάλυμα ιλύος παρατηρείται ότι: (α) όταν η απόδοση της ιλύος είναι σημαντικά μικρότερη για τη δέσμευση του μετάλλου σε πολυσυστατικό διάλυμα, τότε η διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στα ορυκτά είναι σημαντικά μεγαλύτερη με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη προσρόφηση (q_t) των μετάλλων σε αυτά. Επομένως, στην περίπτωση αυτή υπερισχύει ο παράγοντας «διαθέσιμη συγκέντρωση» του μετάλλου έναντι του «ανταγωνισμού» των μετάλλων για τη διαμόρφωση του q_t . Αυτό παρατηρείται ιδιαίτερα για το

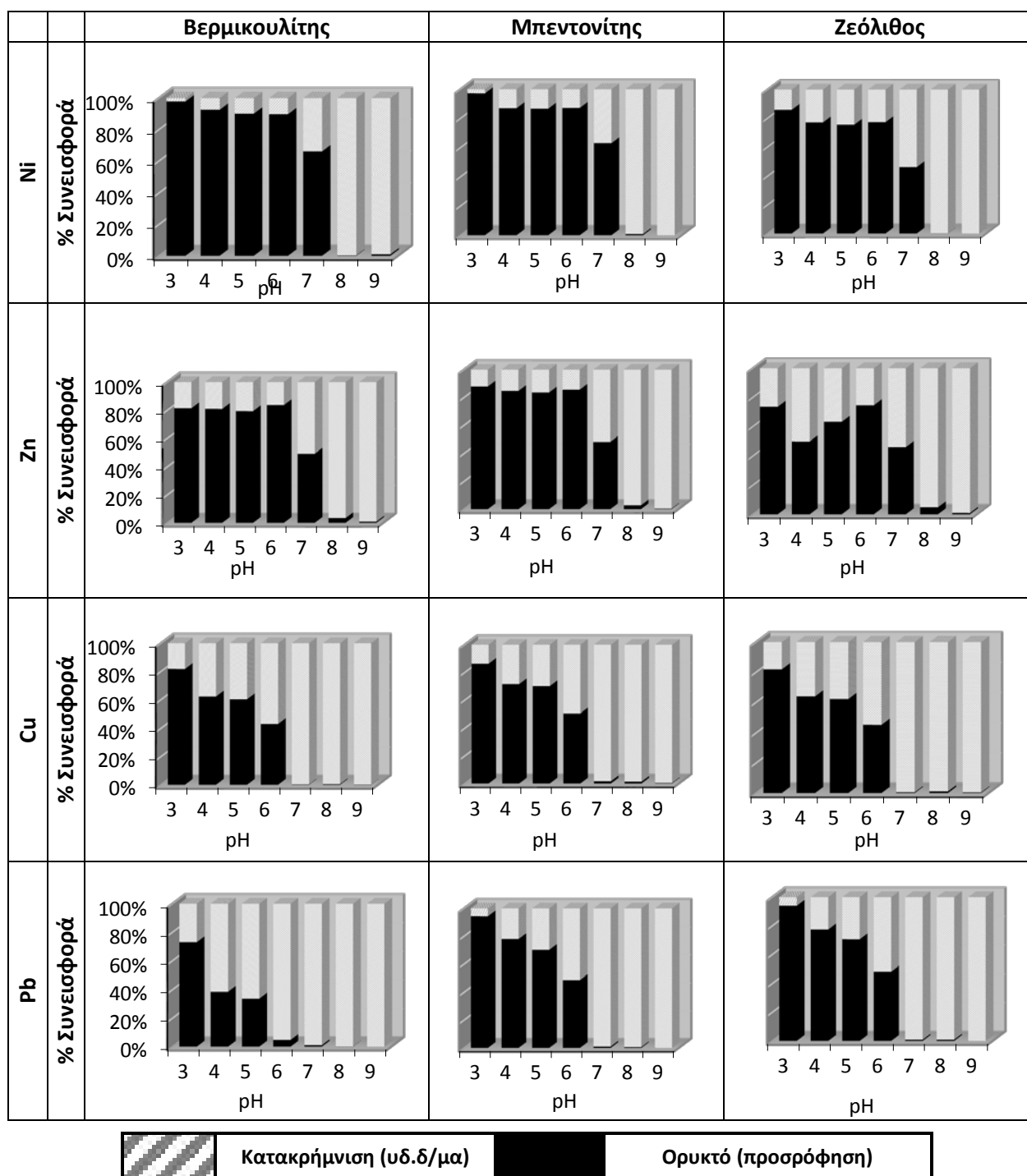
Cu και το Pb, η προσρόφηση των οποίων στην λύ είναι σημαντικά μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά διαλύματα (β) όταν η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων είναι υψηλή τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα πολυσυστατικά διαλύματα, τότε ο ανταγωνισμός μεταξύ των μεταλλικών ιόντων επηρεάζει την προσρόφηση του μετάλλου στα ορυκτά, με τις μικρότερες τιμές του q_t να παρατηρούνται στα πολυσυστατικά. Το τελευταίο παρατηρείται στην περίπτωση του Ni. Στην περίπτωση αυτή, ο ανταγωνισμός μεταξύ των μετάλλων παίζει σημαντικότερο ρόλο στη διαμόρφωση του q_t των ορυκτών, με αποτέλεσμα μικρότερη προσρόφηση του Ni συνήθως να παρατηρείται στα πολυσυστατικά διαλύματα.

Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού που προστίθεται στην υγρή φάση οδηγεί στην αύξηση του αριθμού των διαθέσιμων προσρόφησης για τον ίδιο όγκο υγρής φάσης με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται αύξηση της συνολικής απόδοσης του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του μετάλλου. Ωστόσο, η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ορυκτού συνήθως μειώνεται, γεγονός που δείχνει ότι η διεργασία της προσρόφησης είναι λιγότερο αποτελεσματική. Οι περισσότεροι ερευνητές αναφέρουν ότι μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ορυκτού συμβάλλουν σε αυξημένη συνολική απομάκρυνση μετάλλου και ταυτόχρονα σε μειωμένη συγκέντρωση μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεού (Sen & Gomez, 2011; Vieira et al., 2010; Wu et al., 2010; Ören & Kaya, 2006). Όπως αναφέρεται από τους Shukla et al. (2002) δύο λόγοι μπορούν να εξηγήσουν τη μείωση στην προσροφητική ικανότητα του ορυκτού που συντελείται με την αύξηση της συγκέντρωσής του στην υγρή φάση: (i) η ανεπάρκεια κορεσμού των θέσεων προσρόφησης από τη δεδομένη συγκέντρωση μετάλλου και συνεπακόλουθα η μείωση του αριθμού των θέσεων ανά μονάδα μάζας οδηγεί συγκριτικά σε μικρότερη προσρόφηση στις υψηλότερες συγκεντρώσεις προσροφητή, (ii) η υψηλή συγκέντρωση του προσροφητή οδηγεί σε συσσωμάτωση των σωματιδίων με αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής επιφάνειας του στερεού και την αύξηση της αντίστασης στη διάχυση των ιόντων. Επιπλέον, συμπεραίνεται ότι το είδος του που εφαρμόζεται για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα έχει σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης. Η συμπεριφορά του κάθε ορυκτού εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες του συστήματος, το είδος του προς απομάκρυνση μετάλλου, το είδος και τη σύσταση της υγρής φάσης και την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της παρούσας ενότητας η σειρά της εκλεκτικότητας των τριών ορυκτών αλλάζει ανάλογα με το είδος του προς απομάκρυνση μετάλλου. Η φυσική και χημική ενεργοποίηση των ορυκτών με την εφαρμογή διαφόρων χημικών έχει βρεθεί ότι αυξάνει την απόδοσή τους για τη δέσμευση των μετάλλων (Olu-Owolabi & Unuabonah, 2010; Çoruh & Ergun, 2009). Ωστόσο, στην παρούσα έρευνα επιλέχθηκε η εφαρμογή των ορυκτών στη φυσική τους μορφή ώστε να απλοποιήσει τη διεργασία και να μειώσει το συνολικό της κόστος.

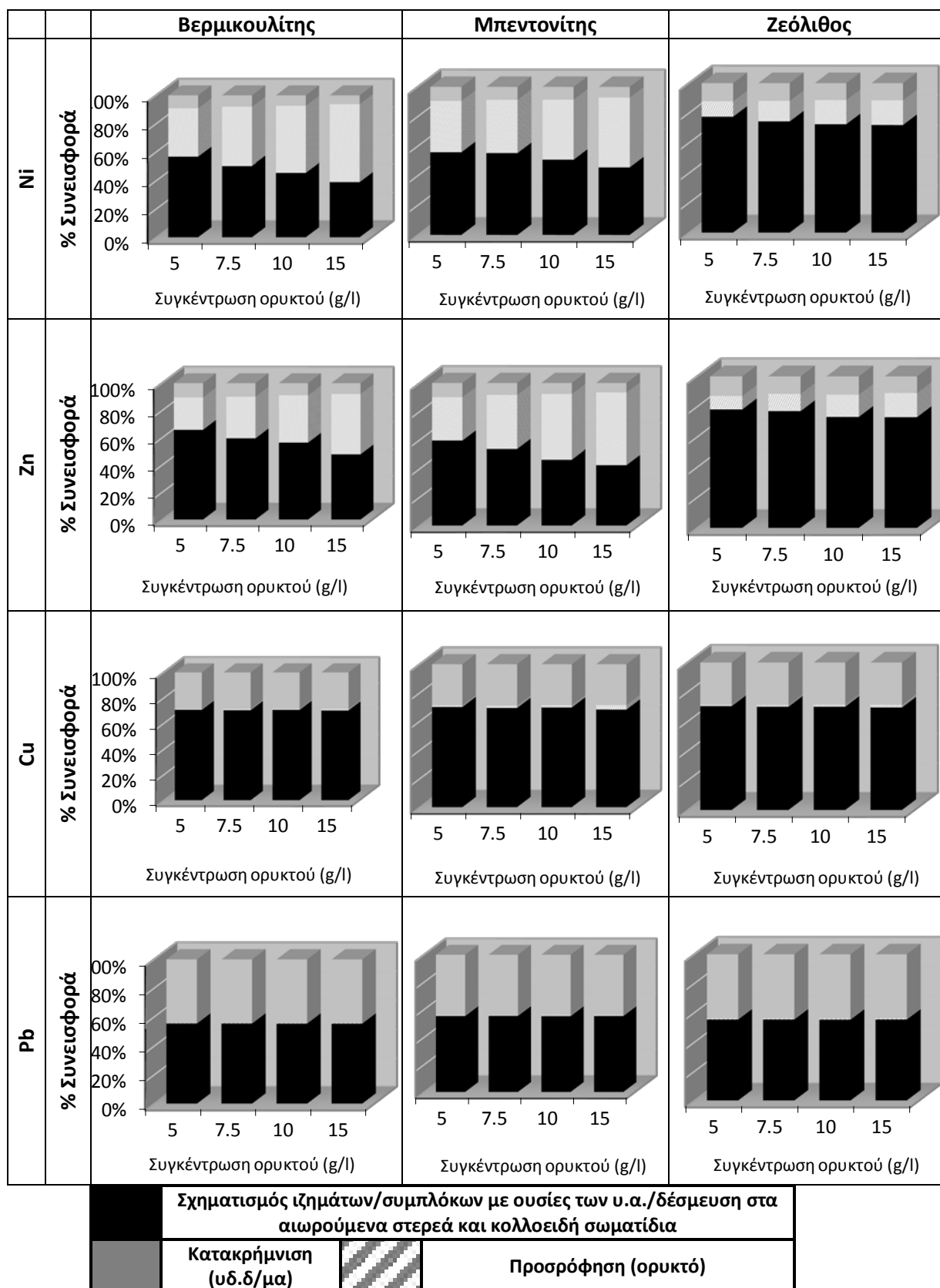
6.12 Συνεισφορά διεργασιών στην απομάκρυνση των μετάλλων

Στόχο της παρούσας Ενότητας αποτελεί η αποτύπωση των διεργασιών που κατέχουν κυρίαρχο ρόλο στην απομάκρυνση των μετάλλων με την εφαρμογή των συνδυασμένων συστημάτων καταβύθισης / συμπλοκοποίησης–προσρόφησης–διήθησης στην απομάκρυνση των μετάλλων από διαφορετικά είδη υγρής φάσης. Η απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών–UF πραγματοποιείται μέσω των εξής διεργασιών: (α) καταβύθιση των μεταλλικών ιόντων. Η συνεισφορά αυτής της διεργασίας στη συνολική απομάκρυνση των μετάλλων εξαρτάται από το pH των διαλυμάτων και η απόδοσή της καθορίζει τη συγκέντρωση των μετάλλων που θα παραμείνει διαθέσιμη για την διεργασία της προσρόφησης στα ορυκτά, (β) προσρόφηση των διαθέσιμων μεταλλικών ιόντων στα ορυκτά. Η απόδοση των ορυκτών εξαρτάται σημαντικά από τη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα και επομένως από το pH αυτού, (γ) κατακράτηση των μετάλλων που βρίσκονται σε αδιάλυτη μορφή στο διάλυμα από τις μεμβράνες του συστήματος. Η διήθηση πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας την ίδια μονάδα μεμβρανών UF η οποία διατηρείται σε καλή κατάσταση και προηγείται πάντα χημικός καθαρισμός της πριν τη διενέργεια κάθε πειράματος. Στο Σχήμα 6.51 απεικονίζεται η ποσοστιαία συνεισφορά των παραπάνω διεργασιών στη συνολική απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα ορυκτών–UF σε διαφορετικά pH και σταθερή συγκέντρωση ορυκτών (10 g l^{-1}). Σε pH 3–6 η κυρίαρχη διεργασία για την απομάκρυνση του Ni και του Zn είναι η προσρόφηση στα ορυκτά, καθώς η συνεισφορά της ανάλογα με το pH ανέρχεται στο 87–98% και 79–88%, αντίστοιχα όταν

εφαρμόζεται μπεντονίτης και βερμικουλίτης. Η συνεισφορά του ζεόλιθου στην απομάκρυνση του Ni και του Zn είναι μικρότερη από αυτή του βερμικουλίτη και του μπεντονίτη. Σε $\text{pH} \geq 8$, το μεγαλύτερο μέρος του Ni και του Zn απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης και η συνεισφορά των ορυκτών είναι μικρότερη του 5%. Στην περίπτωση του Cu και του Pb, η συνεισφορά των ορυκτών είναι μεγαλύτερη από αυτή της κατακρήμνισης για pH 3–5. Εξάιρεση αποτελεί η προσρόφηση του Pb στο βερμικουλίτη, ο οποίος χαρακτηρίζεται από μικρή εκλεκτικότητα για το συγκεκριμένο μέταλλο σε πολυσυστατικό υδατικό περιβάλλον. Η αύξηση του pH οδηγεί σε σταδιακή αύξηση της συνεισφοράς της καταβύθισης στην απομάκρυνση των μετάλλων. Σε $\text{pH} > 6$ η κατακρήμνιση αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό απομάκρυνσης των μετάλλων, με τη συνεισφορά των ορυκτών να είναι μικρότερη του 2%.



Σχήμα 6.51: Ποσοστιαία συνεισφορά των διαφορετικών διεργασιών στην απομάκρυνση Ni, Zn, Cu και Pb από πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών-UF σε διαφορετικά pH .



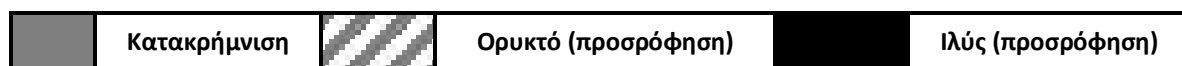
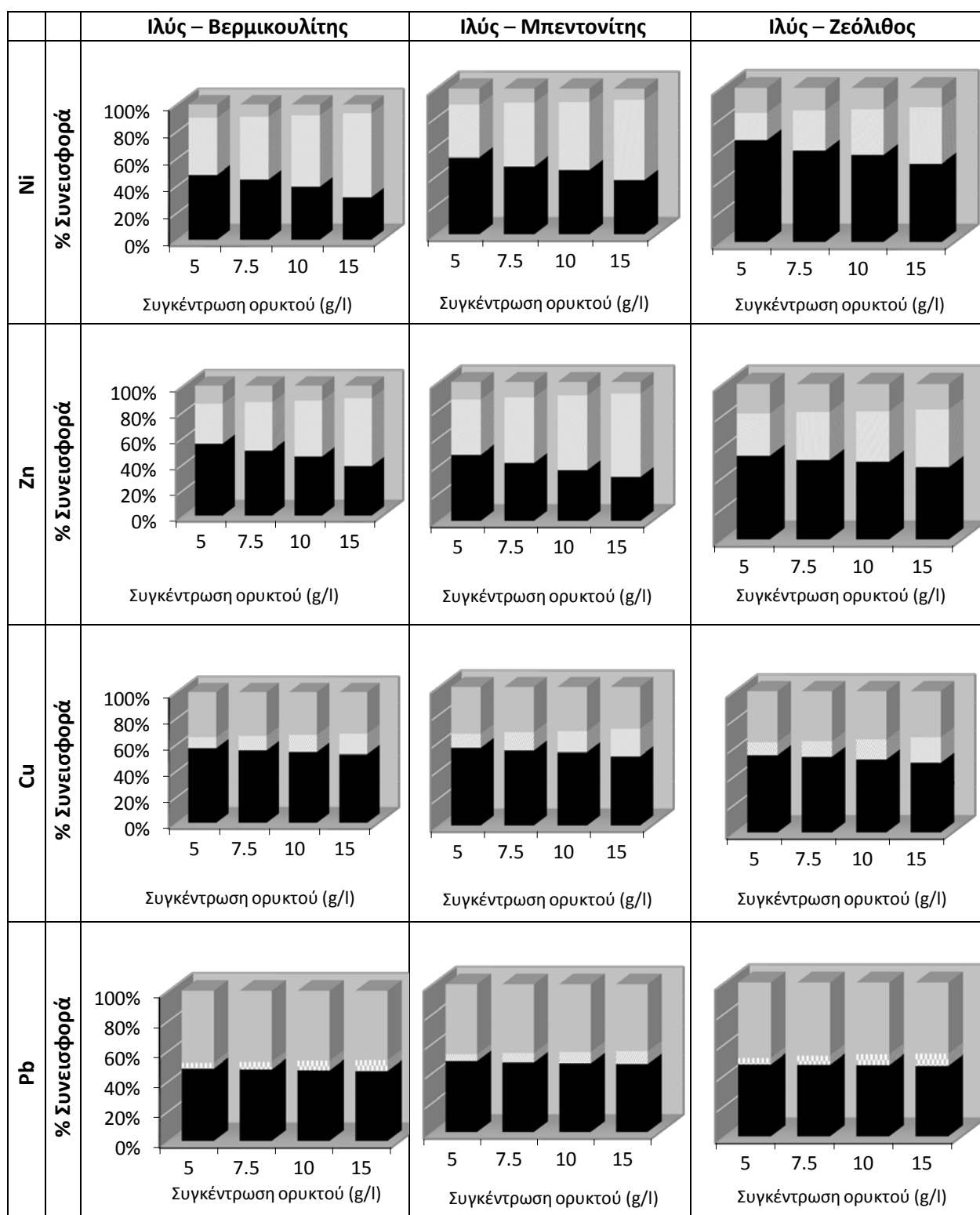
Σχήμα 6.52: Ποσοστιαία συνεισφορά των διαφορετικών διεργασιών στην απομάκρυνση Ni, Zn, Cu και Pb από πολυσυστατικό διάλυμα υγρών αποβλήτων με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών – UF σε pH 6 και διαφορετικές συγκεντρώσεις ορυκτών.

Οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα ορυκτών–UF για την απομάκρυνση του Ni, Zn, Cu και Pb από πολυσυστατικό διάλυμα υγρών αποβλήτων σε pH 6 είναι: (α) καταβύθιση των μεταλλικών ιόντων στη μορφή υδροξειδίων η συνεισφορά της οποίας προσδιορίζεται, από τη συγκέντρωση των μετάλλων που

βρίσκεται σε αδιάλυτη μορφή στα πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα, (β) καταβύθιση/ συμπλοκοποίηση των μετάλλων με ουσίες των υγρών αποβλήτων και προσρόφηση των ιόντων στα αιωρούμενα στερεά και κολλοειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων. Η απόδοση της διεργασίας αυτής εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από το είδος του μετάλλου και τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων, (γ) προσρόφηση των μετάλλων που παραμένουν στα υγρά απόβλητα σε διαλυτή μορφή στα ορυκτά. Η συνεισφορά των ορυκτών εξαρτάται σημαντικά από τη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων και συνεπώς την απόδοση της διεργασίας (β), (δ) κατακράτηση των αδιάλυτων μορφών των μετάλλων από τις μεμβράνες UF. Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στα συγκεκριμένα πειράματα διήθησης έχουν το ίδιο ονομαστικό σημείο αποκοπής (0.04 μm) και η επίδραση των μεμβρανών θεωρείται σταθερή στο σύστημα. Στο Σχήμα 6.52 απεικονίζεται η συνεισφορά της κάθε διεργασίας στην απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικά υγρά απόβλητα με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών-UF σε pH 6.

Η κυρίαρχη διεργασία για την απομάκρυνση του Pb και του Cu είναι η καταβύθιση/ συμπλοκοποίηση των μετάλλων με ουσίες των υγρών αποβλήτων (55% για το Pb και 68–71% για το Cu), ακολουθούμενη από την κατακρήμνιση των μετάλλων στη μορφή υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων (44% για το Pb και 29% για το Cu). Η ποσοστιαία συνεισφορά των ορυκτών στη συνολική συγκέντρωση Pb και Cu που απομακρύνεται από το σύστημα είναι πολύ μικρή ανεξάρτητα του είδους και της συγκέντρωσης των ορυκτών (< 3% για το Cu και <1% για το Pb). Η κυρίαρχη διεργασία για την απομάκρυνση του Ni και του Zn είναι η καταβύθιση/ συμπλοκοποίηση με ουσίες των υγρών αποβλήτων (39–77% για το Ni και 42–78% για τον Zn). Η συνεισφορά του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη στη συνολική απομάκρυνση του Zn και του Ni από το σύστημα είναι σημαντική καθώς κυμαίνεται από 24–55%, ανάλογα με τη συγκέντρωση του ορυκτού. Η συνεισφορά του ζεόλιθου είναι αρκετά μικρότερη (9–17%), γεγονός που υποδηλώνει τη μικρότερη απόδοση του συγκεκριμένου ορυκτού για τη δέσμευση του Ni και του Zn. Επιπρόσθετα, η συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων αυξάνεται με τη αύξηση της δόσης των ορυκτών. Η σημαντική συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση του Ni και του Zn συγκριτικά με την αμελητέα συνεισφορά τους στην απομάκρυνση του Pb και του Cu παρατηρείται λόγω της σημαντικά μεγαλύτερης διαθέσιμης συγκέντρωσης του Ni και του Zn για προσρόφηση στα ορυκτά.

Η απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικά διαλύματα με την εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος ορυκτών-ιλύος-UF σε pH 6 πραγματοποιείται μέσω των ακόλουθων διεργασιών: (α) κατακρήμνιση των μετάλλων στο υγρό, (β) προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ, (γ) προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στα ορυκτά και (δ) κατακράτηση των μετάλλων που βρίσκονται σε δεσμευμένη μορφή στο ανάμικτο υγρό από τις UF μεμβράνες. Η συνεισφορά της διεργασίας (α) υπολογίζεται βάσει της συγκέντρωσης των μετάλλων που απομακρύνεται από το υπερκείμενο υγρό της ιλύος κατόπιν διήθησης στο δεδομένο pH. Η συνεισφορά της διεργασίας (β) προσδιορίζεται βάσει της συγκέντρωσης των μετάλλων που απομακρύνεται από το σύστημα ιλύος-UF απουσία ορυκτών, έχοντας αφαιρέσει τη συγκέντρωση των μετάλλων που απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης μέσω της διεργασίας (α). Η απόδοση της ιλύος για την προσρόφηση των μετάλλων εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση των μετάλλων που παραμένει διαθέσιμη στο ανάμικτο υγρό από την ολοκλήρωση της διεργασίας (α), όσο και από τη συγκέντρωση των MLSS, με τις μεγαλύτερες τιμές να οδηγούν σε αποτελεσματικότερη προσρόφηση. Η συνεισφορά της διεργασίας (γ) υπολογίζεται έχοντας αφαιρέσει τη συγκέντρωση των μετάλλων που απομακρύνεται από το σύστημα λόγω κατακρήμνισης και προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ. Η απόδοση των ορυκτών εξαρτάται από τη συγκέντρωση που παραμένει διαθέσιμη στο ανάμικτο υγρό μετά την ολοκλήρωση κατακρήμνισης και της προσρόφησης των μετάλλων στις βιοκροκίδες της ιλύος. Συνήθως, όσο μεγαλύτερη είναι η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου στο ανάμικτο υγρό, δηλαδή όσο μικρότερη είναι η απόδοση της ιλύος για τη δέσμευσή του τόσο σημαντικότερη είναι η συνεισφορά των ορυκτών στη συνολική απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα. Στο Σχήμα 6.53 φαίνεται η ποσοστιαία συνεισφορά των παραπάνω διεργασιών στη συνολική απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα ορυκτών-ιλύος-UF σε pH 6, όταν εφαρμόζονται διαφορετικά είδη και συγκεντρώσεις ορυκτών.



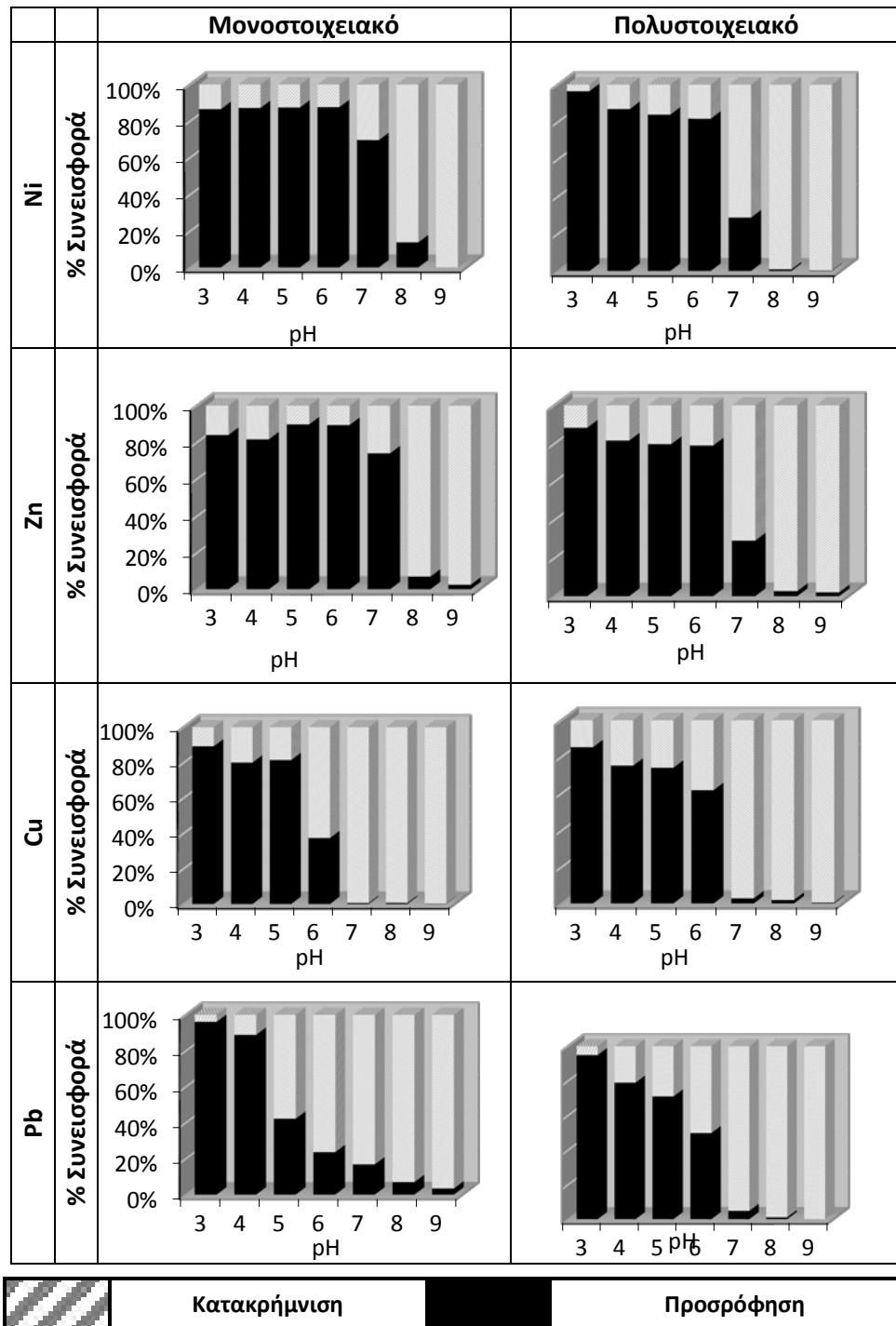
Σχήμα 6.53: Ποσοστιαία συνεισφορά των διαφορετικών διεργασιών στην απομάκρυνση Ni, Zn, Cu, Pb από πολυσυστατικό διάλυμα ανάμικτου υγρού με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών-ίλος-UF σε pH 6 και διαφορετικές συγκεντρώσεις ορυκτών.

Η κυρίαρχη διεργασία για την απομάκρυνση του Cu είναι η προσρόφηση του μετάλλου στις βιοκροκίδες της ίλος, καθώς η συνεισφορά της κυμαίνεται από 49–57%, ανάλογα με τα MLSS της ίλος. Σημαντική επίσης, είναι η συνεισφορά της κατακρήμισης στη συνολική απομάκρυνση του Cu με ποσοστό που

κυμαίνεται από 30–36%, ενώ σε κάθε περίπτωση η συνεισφορά των ορυκτών είναι μικρότερη (9 – 20%). Η μεγαλύτερη ποσοστιαία συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση του Cu παρατηρείται όταν στο σύστημα προστίθεται μπεντονίτης. Η συνεισφορά της κατακρήμνισης και της προσρόφησης στην ιλύ είναι συγκρίσιμη για την απομάκρυνση του Pb (45–50%), ενώ η συνεισφορά των ορυκτών είναι σημαντικά μικρότερη (<9%). Η μικρότερη συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση του Cu και ιδιαίτερα του Pb οφείλεται στην απομάκρυνση του μεγαλύτερου μέρους των μεταλλικών ιόντων λόγω κατακρήμνισης και προσρόφησης στην ιλύ. Οι διεργασίες της προσρόφησης στην ιλύ και στα ορυκτά κατέχουν εξίσου σημαντικό ρόλο για την απομάκρυνση του Ni και του Zn από το σύστημα. Αντίθετα, η συμβολή των αδιάλυτων μετάλλων είναι σημαντικά μικρότερη για την απομάκρυνση του Ni και του Zn. Ο βερμικουλίτης είναι το πιο αποτελεσματικό ορυκτό για την απομάκρυνση του Ni, καθώς η ποσοστιαία συνεισφορά του κυμαίνεται από 32–62%, ανάλογα με τη συγκέντρωση που εφαρμόζεται στο σύστημα, ενώ παρόμοια συνεισφορά έχει ο μπεντονίτης για την απομάκρυνση του Zn. Η συνεισφορά του ζεόλιθου είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή του βερμικουλίτη και του μπεντονίτη για την απομάκρυνση του Ni και του Zn (18–37%). Η αύξηση της συγκέντρωσης των ορυκτών οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας συνεισφοράς τους στη συνολική απομάκρυνση των μετάλλων.

Όπως προαναφέρεται οι διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα ιλύος–UF για την απομάκρυνση των μετάλλων περιλαμβάνουν την κατακρήμνιση και την προσρόφηση των μετάλλων στο ανάμικτο υγρό. Η απόδοση των διεργασιών αυτών εξαρτάται από το pH της υγρής φάσης, το είδος του μετάλλου, καθώς και από την παρουσία του σε μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό σύστημα. Ο βαθμός κατακρήμνισης καθορίζει τη συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει διαθέσιμη στο ανάμικτο υγρό και συνεπώς επηρεάζει την απόδοση της προσρόφησης του μετάλλου στην ιλύ. Η συνεισφορά της κάθε διεργασίας στην απομάκρυνση των μετάλλων διαφέρει σημαντικά ανάλογα με το pH στο οποίο διενεργούνται τα πειράματα, καθώς και από το είδος του διαλύματος (πολυσυστατικό ή μονοσυστατικό). Στο Σχήμα 6.54 παρουσιάζεται η συνεισφορά της κατακρήμνισης και της προσρόφησης στην απόδοση του συστήματος ιλύος–UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά διαλύματα συναρτήσει του pH.

Σε pH 3–7, η προσρόφηση στην ιλύ αποτελεί την κύρια διεργασία για την απομάκρυνση του Zn και του Ni από τα μονοσυστατικά διαλύματα με ποσοστιαία συνεισφορά που κυμαίνεται από 74–90% και 70–87% αντίστοιχα ανάλογα με το pH. Στα πολυσυστατικά διαλύματα, η συνεισφορά της προσρόφησης είναι μεγαλύτερη από αυτή της κατακρήμνισης σε pH 3–6. Σε κάθε περίπτωση σε pH ≥ 8, η κατακρήμνιση αποτελεί τον κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης του Ni και του Zn. Η προσρόφηση είναι η σημαντικότερη διεργασία για την απομάκρυνση του Cu σε pH 3–6 για τα πολυσυστατικά συστήματα και σε pH 3–5 για τα μονοσυστατικά. Σε μονοσυστατικό περιβάλλον, η συμβολή της προσρόφησης για την απομάκρυνση του Pb είναι μεγαλύτερη σε pH 3–4. Στα πολυσυστατικά, σε pH 3–5 το μεγαλύτερο μέρος του Pb απομακρύνεται λόγω προσρόφησης, ενώ σε pH 6 η συνεισφορά της προσρόφησης είναι συγκρίσιμη με αυτή της κατακρήμνισης. Σε pH > 6 η κατακρήμνιση αποτελεί την κύρια διεργασία για την απομάκρυνση του Pb και του Cu τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα πολυσυστατικά διαλύματα, ενώ η συνεισφορά της προσρόφησης είναι μικρότερη του 17%. Στην περίπτωση του Ni και του Zn, που χαρακτηρίζονται από μεγάλη διαθέσιμη συγκέντρωση τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα πολυσυστατικά διαλύματα, ο ανταγωνισμός μεταξύ των μεταλλικών ιόντων είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει την απόδοση της προσρόφησης. Αποτέλεσμα αυτού είναι να παρατηρείται μεγαλύτερη προσρόφηση του Ni και του Zn στα μονοσυστατικά διαλύματα. Αντίθετα, η μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Cu και ιδιαίτερα του Pb στα μονοσυστατικά διαλύματα (ιδιαίτερα στο εύρος pH 5–6) είναι η κύρια παράμετρος που καθορίζει την προσρόφηση των μετάλλων με αποτέλεσμα να παρατηρείται σε ορισμένες περιπτώσεις (π.χ. Pb) μικρότερη προσρόφηση στα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά συστήματα. Η προσρόφηση αποτελεί την κύρια διεργασία για την απομάκρυνση του Cr από μονοσυστατικά διαλύματα στο εύρος pH 3–5.5 με ποσοστιαία συνεισφορά που κυμαίνεται από 78–100%. Αντίθετα, σε pH > 5.5 η κατακρήμνιση γίνεται ο επικρατών μηχανισμός για την απομάκρυνση του Cr, ενώ η συνεισφορά της προσρόφησης είναι μικρότερη του 8%.

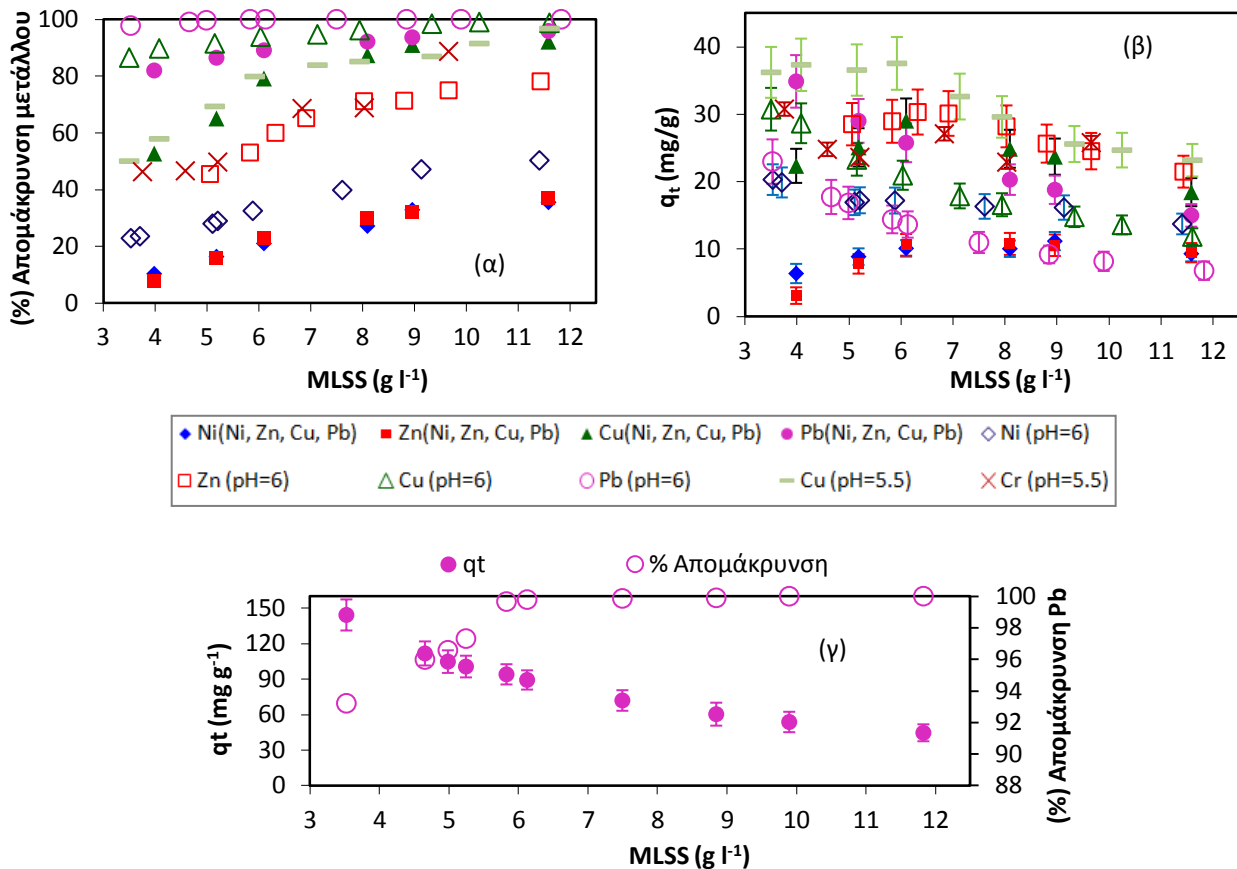


Σχήμα 6.54: Ποσοστιαία συνεισφορά των διαφορετικών διεργασιών στην απομάκρυνση Ni, Zn, Cu και Pb από πολυσυστατικά και μονοσυστατικά διαλύματα με την εφαρμογή του συστήματος ιλύος-UF σε διαφορετικά pH.

6.13 Συγκέντρωση αιωρούμενων στερεών ενεργού ιλύος

Η ενεργός δέχεται υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων με αποτέλεσμα να καταστέλλεται πλήρως η δράση των ζωντανών μικροοργανισμών. Η απομάκρυνση επομένως των μετάλλων από την ιλύ διενεργείται μέσω κατακρήμισης και βιορόφησης, χωρίς τη συνεισφορά της ενδοκυτταρικής συσσώρευσης που πραγματοποιείται από ζωντανά κύτταρα. Αυτό επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις του OUR_{max} , οι τιμές του οποίου είναι πολύ μικρές ($<0.1 \text{ mgO}_2 \text{ g}^{-1}\text{VSSh}^{-1}$). Η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών της ιλύος σχετίζεται άμεσα με το κλάσμα των μετάλλων που απομακρύνεται, καθότι καθορίζει τον αριθμό των διαθέσιμων θέσεων διασύνδεσης. Η επίδραση των στερεών της ιλύος στην απομάκρυνση των μετάλλων διερευνάται για σταθερό pH ιλύος και σταθερή αρχική συγκέντρωση μετάλλων, χωρίς την προσθήκη

ορυκτών. Στο Σχήμα 6.55 δίνεται η επίδραση των MLSS στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων, καθώς και στη συγκέντρωση q_t που προσροφάται στην ιλύ (έχοντας αφαιρεθεί την επίδραση της κατακρήμνισης) σε μονοσυστατικό και πολυσυστατικό περιβάλλον.



Σχήμα 6.55: Επίδραση των MLSS (α) στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων, (β) στη συγκέντρωση q_t των μετάλλων που προσροφώνται σε μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) περιβάλλον ($C_0=320\ mg\ l^{-1}$) και (γ) στην απομάκρυνση του Pb σε μονοστοιχειακό περιβάλλον ($C_0=1000\ mg\ l^{-1}$)

Η συγκέντρωση των MLSS επηρεάζει την απομάκρυνση των μετάλλων με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις των MLSS να οδηγούν σε μεγαλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων (Σχήμα 6.55α). Η συγκέντρωση των MLSS καθορίζει τον αριθμό των θέσεων προσρόφησης που είναι διαθέσιμες για την πρόσληψη του μετάλλου. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις περισσότερες θέσεις είναι διαθέσιμες για τη διεργασία της προσρόφησης (αύξηση ενεργής επιφάνειας) με αποτέλεσμα η συνολική συγκέντρωση του μετάλλου (σε $mg\ l^{-1}$) που απομακρύνεται λόγω προσρόφησης στις βιοκροκίδες της ιλύος να αυξάνεται. Συγκεκριμένα, η αύξηση των MLSS από 3.8 στα 11.3 $g\ l^{-1}$ συντελεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Zn από 37% στο 78%. Η αύξηση των MLSS από 3.0 σε 10.9 $g\ l^{-1}$ έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απομάκρυνσης του Ni από 22.8 σε 50.3%. Όπως προαναφέρεται, η ιλύς παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα για το Cu και επιτυγχάνει σημαντικές απομακρύνσεις μετάλλου. Η αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Cu (pH=5.5) από μονοστοιχειακό διάλυμα είναι πιο σημαντική για την αύξηση των MLSS από τα 3.0–5.4 $g\ l^{-1}$ συγκριτικά με αυτή που παρατηρείται για την αύξηση των MLSS από τα 6.6 στα 11.1 $g\ l^{-1}$. Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση του Cu στο πρώτο εύρος MLSS, αυξάνεται από 50.0 σε 79.8%, ενώ στο δεύτερο εύρος MLSS αυξάνεται από 83.8–96.7%. Η επίδραση των MLSS στην απομάκρυνση του Cu είναι λιγότερο εμφανής κατά τη λειτουργία του συστήματος ιλύος–UF σε pH 6. Η επίδραση των MLSS στην απόδοση του συστήματος ιλύος–UF για την απομάκρυνση του Pb από μονοστοιχειακό σύστημα εξετάζεται σε pH 6 και αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου 320 $mg\ l^{-1}$ (Σχήμα 6.55α) και 1000 $mg\ l^{-1}$ (Σχήμα 6.55γ). Η απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση Pb (320 $mg\ l^{-1}$) είναι πολύ υψηλή (98.8%) ακόμα και για χαμηλή συγκέντρωση MLSS (3 $g\ l^{-1}$), ενώ η περεταίρω αύξηση των MLSS στα 5.3 $g\ l^{-1}$ οδηγεί στην παραγωγή εκροής απαλλαγμένης από Pb. Επομένως, η εφαρμογή ιλύος με συγκέντρωση MLSS $\geq 5.3\ g\ l^{-1}$ εξαλείφει την ανάγκη χρήσης ορυκτών στο σύστημα. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί ότι το μεγαλύτερο μέρος του μετάλλου

απομακρύνεται λόγω καταβύθισης του Pb στο ανάμικτο υγρό με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στις βιοκροκίδες να είναι σχετικά μικρή. Η συνεισφορά της καταβύθισης και της προσρόφησης στη συνολική απομάκρυνση του Pb από την ιλύ είναι 76–78% και 22–24%, αντίστοιχα. Η επίδραση των MLSS της ιλύος στην απομάκρυνση του Pb είναι περισσότερο εμφανής όταν η αρχική συγκέντρωση μετάλλου που προστίθεται στο σύστημα είναι υψηλή (1000 mg l^{-1}). Το σύστημα ιλύος–UF επιτυγχάνει απομάκρυνση Pb μεγαλύτερη του 93% ακόμα και για χαμηλές συγκεντρώσεις MLSS (3.0 g l^{-1}). Η περαιτέρω αύξηση των MLSS αυξάνει την απόδοση του συστήματος, ενώ η συγκέντρωση του μετάλλου είναι μικρότερη από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου για $\text{MLSS} > 9 \text{ g l}^{-1}$ με αποτέλεσμα να μην απαιτείται η προσθήκη ορυκτών στο σύστημα. Η συνεισφορά της καταβύθισης και της προσρόφησης στην συνολική απομάκρυνση του μετάλλου είναι 50–53% και 47–50% αντίστοιχα. Στο Σχήμα 6.55(α) φαίνονται τρεις διακριτές περιοχές για τη μεταβολή της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Cr από το σύστημα ιλύος–UF σε pH 5.5 συναρτήσει των MLSS: (α) για $\text{MLSS } 3.0\text{--}4.7 \text{ g l}^{-1}$ η απομάκρυνση Cr ανέρχεται στο 45–50%, (β) για $\text{MLSS } 6.0\text{--}8.0 \text{ g l}^{-1}$ επιτυγχάνεται απομάκρυνση 65–70%, ενώ (γ) για $\text{MLSS } 10 \text{ g l}^{-1}$ η απομάκρυνση προσεγγίζει το 90%. Η αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων λόγω της αύξησης της συγκέντρωσης των στερεών του μέσου προσρόφησης έχει αναφερθεί και σε άλλες ερευνητικές εργασίες (Jain et al., 2009). Ωστόσο, σε ορισμένες μελέτες παρατηρείται μια οριακή συγκέντρωση MLSS πέραν της οποίας δεν παρατηρείται αύξηση της απόδοσης του συστήματος. Για παράδειγμα, οι Bolzonella et al. (2010), δεν διαπιστώνουν σημαντικές διαφορές στην απομάκρυνση των μετάλλων καθώς τα MLSS αυξάνονται από τα 9.2 στα 16.6 g l^{-1} . Επιπρόσθετα, η συγκέντρωση των στερεών φαίνεται να μην επηρεάζει ιδιαίτερα την απομάκρυνση των μετάλλων που χαρακτηρίζονται από χαμηλές διαθέσιμες συγκεντρώσεις ή παρουσιάζουν μεγάλη συγγένεια στην ιλύ. Σε αντίστοιχο συμπέρασμα καταλήγουν οι Fatone et al. (2008b) σύμφωνα με τους οποίους, η ιλύς εμφανίζει μεγάλη εκλεκτικότητα για το Cd, με αποτέλεσμα να απομακρύνεται σχεδόν πλήρως από τα συστήματα που εφαρμόζουν μεμβράνες, και συνεπακόλουθα η αύξηση των MLSS να έχει μικρή επίδραση στην αύξηση της απομάκρυνσης.

Παρότι η συνολική συγκέντρωση των μετάλλων (σε mg l^{-1}) συνήθως αυξάνεται με την αύξηση των MLSS της ιλύος, δεν παρατηρείται η ίδια τάση για τη συγκέντρωση αυτών που προσροφάται ανά μονάδα μάζας στερεών ιλύος (q_t σε mg g^{-1}). Στο Σχήμα 6.55(β) φαίνεται η επίδραση της συγκέντρωσης των MLSS στη συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται (q_t σε mg g^{-1}). Με την αύξηση της συγκέντρωσης των MLSS από $4.6\text{--}6.4 \text{ g l}^{-1}$ παρατηρείται μικρή αύξηση της προσρόφησης του Zn στην ιλύ σε μονοφαστικό περιβάλλον, η οποία στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά με την περαιτέρω αύξηση των MLSS από τα 7.5 στα 10.9 g l^{-1} . Η μείωση της τιμής του q_t που παρατηρείται σε υψηλές συγκεντρώσεις MLSS μπορεί να οφείλεται σε: (i) αδυναμία πλήρωσης των αυξημένων θέσεων προσρόφησης από τη δεδομένη συγκέντρωση μεταλλικών κατιόντων. Η μεγαλύτερη διαθεσιμότητα θέσεων διασύνδεσης για τον ίδιο όγκο διαλύματος σε συνδυασμό με τη δεδομένη (σταθερή) διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων συντελεί σε μειωμένη προσρόφηση, (ii) αλληλεπίδραση και συσσωμάτωση των βιοκροκίδων που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των ενεργών θέσεων για την πρόσληψη των μεταλλικών ιόντων (Bhatti et al., 2009; Jain et al., 2009). Αυτό συνεπάγεται μείωση της συνολικής διαθέσιμης επιφάνειας του στερεού και αύξηση της αντίστασης στη διάχυση των ιόντων. Κατά τη λειτουργία άλλωστε των συστημάτων MBR σε πολύ υψηλά SRT και συνεπώς συγκεντρώσεις MLSS, η ποσότητα ιλύος που αφαιρείται από το σύστημα είναι μικρότερη με αποτέλεσμα την πιθανή συσσωμάτωση των θέσεων προσρόφησης και τον περιορισμό της απομάκρυνσης των μετάλλων (Crane et al., 2010). Η συγκέντρωση του Ni που προσροφάται στη ιλύ από μονοφαστικό διάλυμα μειώνεται με την αύξηση των MLSS από τα 3.0 στα 4.6 g l^{-1} παραμένει σχεδόν σταθερή με την μετέπειτα αύξηση των MLSS από τα 4.6 στα 8.6 g l^{-1} , ενώ για μεγαλύτερες συγκεντρώσεις MLSS παρατηρείται μείωση του q_t . Παρόμοια τάση καταγράφεται από τους Cayllahua et al. (2009), οι οποίοι παρατήρησαν αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Ni με την αύξηση της συγκέντρωσης του στερεού και μείωση της προσρόφησης (q_t). Το q_t της ιλύος για το Cu σε pH=5.5, παραμένει σχεδόν σταθερό για MLSS που κυμαίνονται από $3.0\text{--}5.4 \text{ g l}^{-1}$, που δείχνει ότι η διεργασία της προσρόφησης στις βιοκροκίδες πραγματοποιείται αποδοτικά με την αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών για το συγκεκριμένο εύρος MLSS. Για $\text{MLSS} > 5.4 \text{ g l}^{-1}$ παρατηρείται μείωση του q_t που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της αποδοτικότητας της διεργασίας για τους λόγους που αναφέρονται παραπάνω. Η συγκέντρωση του Cu που προσροφάται στην ιλύ σε pH 6 είναι σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη σε pH 5.5, καθώς η συνεισφορά της κατακρήμνισης στην απομάκρυνση του Cu πολύ μεγαλύτερη για pH 6, με αποτέλεσμα τη

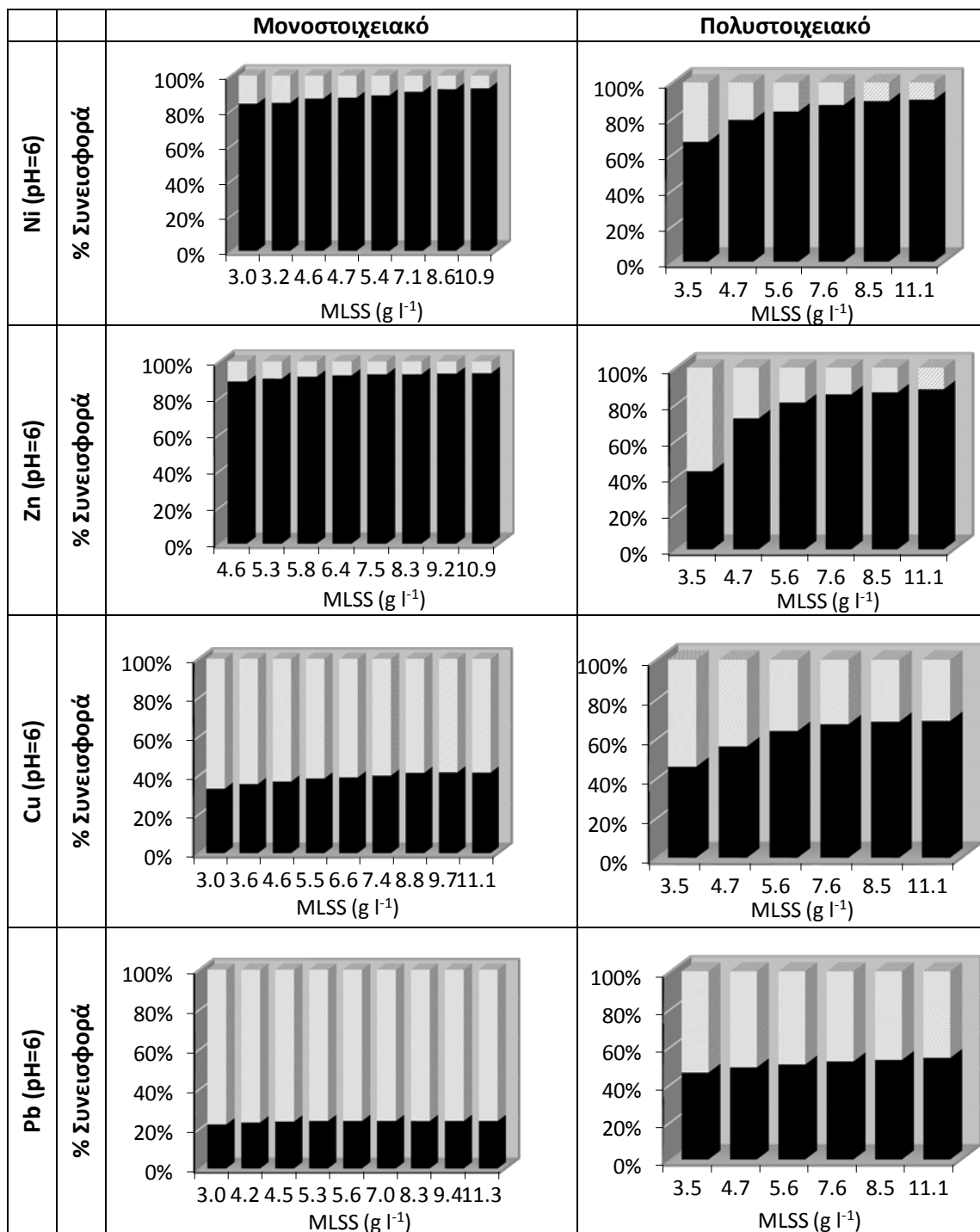
μειωμένη διαθεσιμότητα ιόντων Cu. Η συγκέντρωση του Pb ($C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$) που προσροφάται στις βιοκροκίδες της ιλύος από μονοστοιχειακό διάλυμα μειώνεται με την αύξηση των MLSS, καθώς η διαθέσιμη συγκέντρωση των ιόντων Pb είναι μικρή και δεσμεύεται πλήρως από την ιλύ ακόμα και όταν αυτή χαρακτηρίζεται από χαμηλές συγκεντρώσεις MLSS (Σχήμα 6.55β). Η συγκέντρωση του Pb που προσροφάται στις κροκίδες της ιλύος είναι μικρότερη από την αντίστοιχη του Cu, του Ni και του Zn, γεγονός που οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου για προσρόφηση στο ανάμικτο υγρό. Όταν η περιεκτικότητα του ανάμικτου υγρού σε Pb είναι 1000 mg l^{-1} , η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στις βιοκροκίδες είναι πολύ υψηλή ($> 100 \text{ mg g}^{-1}$ για MLSS από 3–4.7 g l^{-1}), γεγονός που επιβεβαιώνει την αποδοτικότητα της ιλύος για τη δέσμευση του συγκεκριμένου μετάλλου (Σχήμα 6.56γ). Η αύξηση των MLSS οδηγεί σε μείωση του q_t , η οποία είναι πιο σημαντική καθώς όταν $\text{MLSS} > 7 \text{ g l}^{-1}$. Αυτό συμβαίνει διότι στα υψηλά MLSS η αύξηση των θέσεων προσρόφησης δεν συνοδεύεται από αύξηση των διαθέσιμων μεταλλικών ιόντων. Η συγκέντρωση (mg g^{-1}) του Cr που προσροφάται στην ιλύ μειώνεται κατά 20% με την αύξηση των MLSS από τα 3 στα 4.1 g l^{-1} , ενώ οι μεταβολές στο q_t που παρατηρούνται με την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των στερεών της ιλύος είναι μικρές. Ωστόσο, σε κάθε περίπτωση η συγκέντρωση Cr (σε mg l^{-1}) που απομακρύνεται από την ιλύ αυξάνεται με την αύξηση των MLSS. Η επεξεργασμένη εκροή δεν ικανοποιεί τα όρια επαναχρησιμοποίησης σε pH 5.5 ακόμα και για υψηλή συγκέντρωση MLSS, γεγονός που καθιστά αναγκαία την εφαρμογή ορυκτών.

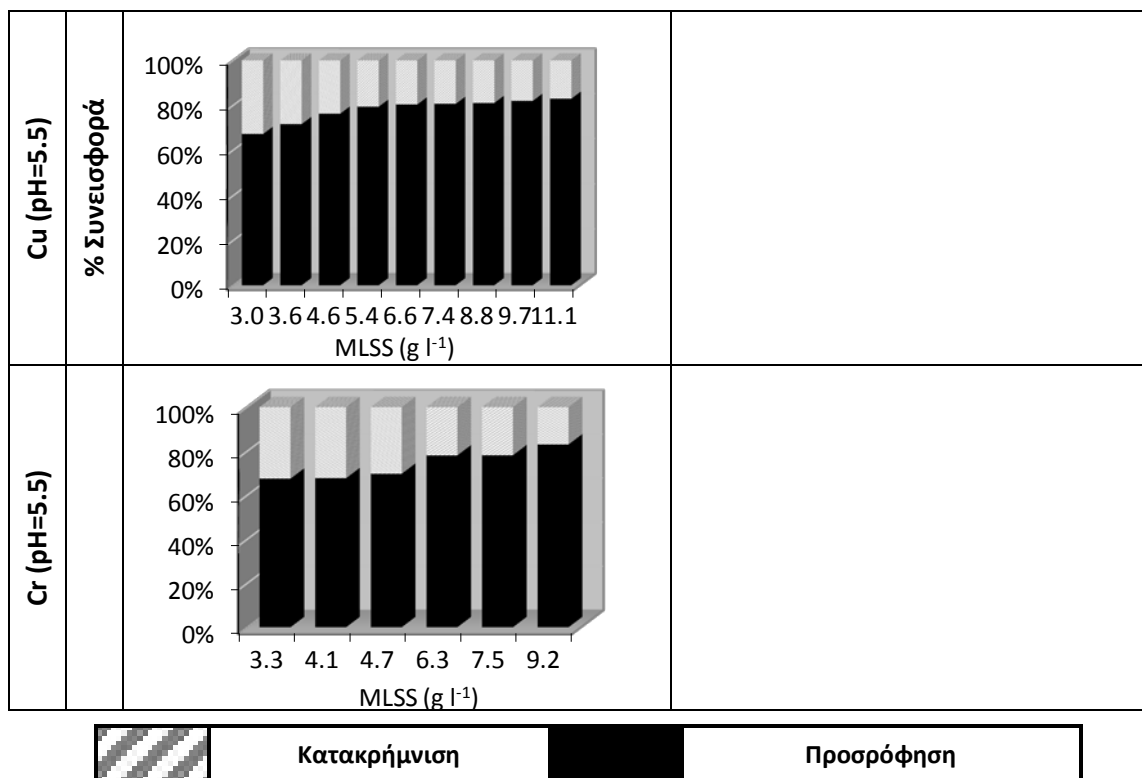
Η συνολική απόδοση του συστήματος ιλύος–UF για την απομάκρυνση των μετάλλων (320 mg l^{-1}) από μονοσυστατικά διαλύματα μειώνεται ως εξής: $\text{Pb}(\text{pH } 6) > \text{Cu}(\text{pH } 6) > \text{Cu}(\text{pH } 5.5) > \text{Cr}(\text{pH } 5.5) \geq \text{Zn}(\text{pH } 6) > \text{Ni}(\text{pH } 6)$ για όλο το εύρος των εξεταζόμενων MLSS. Για την εξαγωγή της παραπάνω σειράς λαμβάνεται υπόψη η συνολική συγκέντρωση του μετάλλου που απομακρύνεται από το σύστημα UF λόγω κατακρήμνισης και προσρόφησης στην ιλύ. Η τάση που ακολουθείται είναι διαφορετική εάν ληφθεί υπόψη αποκλειστικά η συνεισφορά της προσρόφησης στην απομάκρυνση των μετάλλων. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση q_t των μετάλλων που προσροφάται στην ιλύ μειώνεται κατά τη σειρά $\text{Cu}(\text{pH } 5.5) > \text{Zn}(\text{pH } 5.5) > \text{Cu}(\text{pH } 6) \geq \text{Ni} \geq \text{Pb}$. Η συγκεκριμένη σειρά ισχύει για το μεγαλύτερο εύρος των εξεταζόμενων MLSS. Η μειωμένη προσρόφηση του Pb και του Cu στο pH 6 οφείλεται στη σημαντικότερη συνεισφορά της κατακρήμνισης στην απομάκρυνση των συγκεκριμένων μετάλλων. Αντίστοιχα, είναι και τα ευρήματα των εργασιών που εξετάζουν την επίδραση της συγκέντρωσης της ιλύος στην απόδοση της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων (Bhatti et al., 2009; Nadeem et al., 2008; Hammamini et al. 2007; Al-Qodah, 2006). Η αύξηση της συγκέντρωσης της ιλύος συμβάλλει σε αύξηση των λειτουργικών ομάδων που διατίθενται για τη δέσμευση των μετάλλων με αποτέλεσμα να αυξάνεται η απόδοση της προσρόφησης. Αντίθετα, η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ιλύος συνήθως μειώνεται ή παραμένει περίπου σταθερή με την αύξηση των MLSS μετά από ένα σημείο.

Επίσης, στο Σχήμα 6.55(α) φαίνεται η επίδραση συγκέντρωσης των MLSS στην απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικό διάλυμα (Ni, Zn, Cu, Pb) σε pH 6. Η επίδραση των MLSS είναι πιο σημαντική για την απομάκρυνση του Cu, καθώς συντελείται μεγαλύτερη απομάκρυνση αυτού με την αύξηση των MLSS. Η απόδοση του συστήματος ιλύος–UF είναι μεγαλύτερη για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά διαλύματα. Οι διαφορές είναι μεγαλύτερες για τον Zn και μικρότερες για το Pb, γεγονός που υποδηλώνει την μεγαλύτερη παρεμπόδιση της δέσμευσης του Zn από την ιλύ σε ανταγωνιστικό περιβάλλον μετάλλων. Οι μικρότερες απομακρύνσεις των μετάλλων στο πολυσυστατικό διάλυμα ιλύος οφείλονται στην παρεμπόδιση της προσρόφησης λόγω του αυξημένου ανταγωνισμού μεταξύ των ιόντων για την κατάληψη των διαθέσιμων θέσεων της ιλύος. Η συγκέντρωση του Pb και του Cu που απομακρύνεται αποκλειστικά λόγω κατακρήμνισης είναι σημαντικά μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά διαλύματα, ενώ η συγκέντρωση του Ni και του Zn που απομακρύνεται λόγω κατακρήμνισης είναι αμελητέα (pH=6). Πρέπει να σημειωθεί ότι η συνολική συγκέντρωση μετάλλων στα πολυσυστατικά συστήματα ιλύος είναι τετραπλάσια από την αντίστοιχη στα μονοσυστατικά. Οι διαφορές στις ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων από τα πολυσυστατικά και τα μονοσυστατικά διαλύματα είναι συνήθως μεγαλύτερες στις μικρότερες συγκεντρώσεις MLSS που εξετάζονται, καθώς λιγότερες θέσεις προσρόφησης είναι διαθέσιμες για την προσρόφηση μεγαλύτερης συνολικής συγκέντρωσης μετάλλων. Η απόδοση του συστήματος ιλύος–UF για την απομάκρυνση των

μετάλλων από πολυσυστατικά διαλύματα μειώνεται κατά τη σειρά: Pb>Cu>Zn>>Ni, ενώ στα μονοσυστατικά η απόδοση του συστήματος γίνεται συγκρίσιμη για την απομάκρυνση του Ni και του Zn.

Στο Σχήμα 6.56 φαίνεται η συνεισφορά της κατακρήμνισης και της προσρόφησης στην απομάκρυνση των μετάλλων συναρτήσει της συγκέντρωσης των MLSS. Στα πολυσυστατικά διαλύματα η προσρόφηση στην ιλύ είναι η κυρίαρχη διεργασία για την απομάκρυνση του Ni, του Zn και του Cu, καθώς η ποσοστιαία συνεισφορά της κυμαίνεται από 67–90% για το Ni, 43–88% για τον Zn και 46–69% για το Cu ανάλογα με τη συγκέντρωση των MLSS.





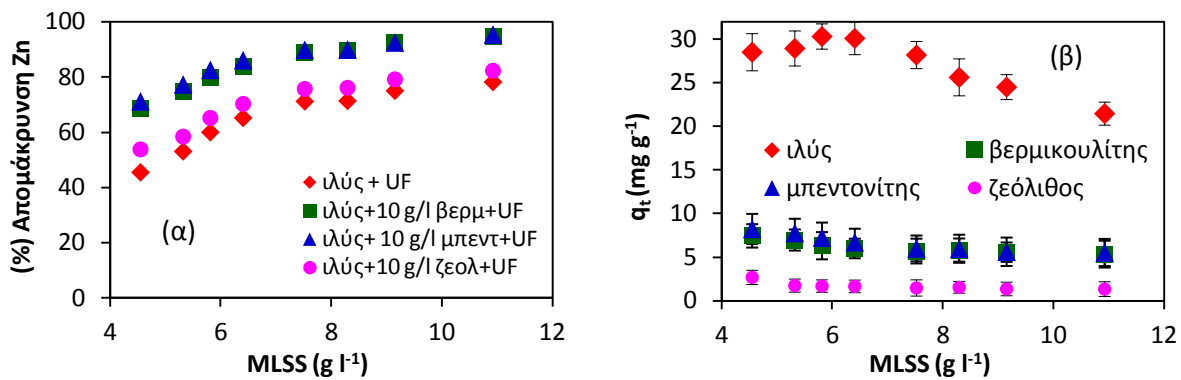
Σχήμα 6.56: Ποσοστιαία συνεισφορά της κατακρήμισης και της προσρόφησης στην απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα ιλύος-UF σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά (Ni, Zn, Cu, Zn / pH=6) διαλύματα σε pH 6

Η συμβολή της κατακρήμισης είναι πολύ μικρή για την απομάκρυνση του Ni και του Zn γεγονός που παρατηρείται ιδιαίτερα στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στερεών της ιλύος. Η κατακρήμιση παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο με την προσρόφηση για την απομάκρυνση του Pb, καθώς η ποσοστιαία συνεισφορά των δύο διεργασιών στην απομάκρυνση του μετάλλου είναι συγκρίσιμη. Η αύξηση των MLSS του ανάμικτου υγρού οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας συνεισφοράς της ιλύος στην συνολική απομάκρυνση των μετάλλων. Στα μονοσυστατικά διαλύματα η κυρίαρχη διεργασία για την απομάκρυνση του Cu και του Pb είναι η κατακρήμιση με ποσοστιαία συνεισφορά >58% για το Cu και >76% για το Pb. Η μικρότερη συνεισφορά της προσρόφησης στην απομάκρυνση του Cu και του Pb στα μονοσυστατικά διαλύματα ιλύος οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στην ιλύ. Αντίθετα, η κυρίαρχη διεργασία για την απομάκρυνση του Ni και του Zn είναι η προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ, με ποσοστιαία συνεισφορά >83%. Η σημαντική παρεμπόδιση της δράσης της ιλύος για την πρόσληψη του Ni και του Zn σε πολυσυστατικό περιβάλλον ιλύς, οφείλεται στην ανταγωνιστική παρουσία του Cu και του Pb για τα οποία η ιλύς παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα. Η επίδραση των MLSS στη διαμόρφωση της ποσοστιαίας συνεισφοράς της ιλύος για την απομάκρυνση των μετάλλων είναι περισσότερο σημαντική στην περίπτωση των πολυσυστατικών διαλυμάτων. Επιπλέον, στο Σχήμα 6.56 δίνεται η συνεισφορά της κατακρήμισης και της προσρόφησης στη συνολική απομάκρυνση του Cu και του Cr από μονοσυστατικά διαλύματα που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή ιλύος σε pH 5.5 και διαφορετικές συγκεντρώσεις MLSS. Στο συγκεκριμένο pH η συνεισφορά της προσρόφησης είναι μεγαλύτερη από αυτή της κατακρήμισης για όλο το εύρος των MLSS που εξετάζεται. Η συνεισφορά της προσρόφησης αυξάνεται με την αύξηση των MLSS της ιλύος. Η εικόνα είναι διαφορετική όταν η ιλύς εφαρμόζεται σε pH 6, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του Cr και του Cu απομακρύνεται λόγω κατακρήμισης στο ανάμικτο υγρό. Οι Sterritt et al. (1981), παρατήρησαν ότι κυρίαρχος μηχανισμός για την απομάκρυνση του Pb, του Cr³⁺ και του Cu είναι η καταβύθιση με αποτέλεσμα η μεταβολή των στερεών της ιλύος να μη παίζει σημαντικό ρόλο.

Στο Σχήμα 6.56 δίνεται, επίσης, η επίδραση των MLSS στη συγκέντρωση q_t (mg g^{-1}) των μετάλλων που προσροφάται στην ιλύ (έχοντας αφαιρέσει την επίδραση της κατακρήμισης) σε πολυσυστατικό περιβάλλον ανάμικτου υγρού. Η αύξηση των MLSS ως ένα σημείο ($\text{MLSS}=5.6 \text{ g l}^{-1}$) οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης του Ni και του Zn, η οποία στη συνέχεια παραμένει σχεδόν σταθερή. Η προσρόφηση του Cu

ευνοείται με την αύξηση των MLSS ως τα 5.6 g l^{-1} , ενώ στη συνέχεια παρατηρείται σταδιακή μείωση αυτής. Η συγκέντρωση του Pb που προσροφάται στην ιλύ μειώνεται συνεχώς με την αύξηση των MLSS. Η σταθεροποίηση ή η μείωση της προσρόφησης των μετάλλων στις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις MLSS οφείλεται στη συσσωμάτωση των βιοκροκιδίων που οδηγεί σε μείωση των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης. Επιπλέον, στα υψηλά MLSS η αύξηση των θέσεων προσρόφησης δεν συνοδεύεται από αύξηση των διαθέσιμων μεταλλικών ιόντων με αποτέλεσμα αρκετές θέσεις προσρόφησης να παραμένουν ανεκμετάλλευτες. Το τελευταίο παρατηρείται ιδιαίτερα στην περίπτωση του Pb και του Cu, η διαθέσιμη συγκέντρωση των οποίων είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή του Ni και του Zn. Η απόδοση της ιλύος για την προσρόφηση των μετάλλων από πολυσυστατικά διαλύματα για $\text{MLSS} < 5 \text{ g l}^{-1}$ μειώνεται ακολουθώντας τη σειρά $\text{Pb} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Zn}$, ενώ για $\text{MLSS} > 5.5 \text{ g l}^{-1}$ η σειρά προσρόφησης γίνεται $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} \approx \text{Zn}$. Στις χαμηλές συγκεντρώσεις MLSS ($3\text{--}4 \text{ g l}^{-1}$), η μεγάλη διαθεσιμότητα μεταλλικών ιόντων για την κατάληψη λίγων θέσεων προσρόφησης αυξάνει τον ανταγωνισμό των μετάλλων. Η συνεχής μείωση της προσρόφησης του Pb με την αύξηση των MLSS οφείλεται στη μικρότερη διαθεσιμότητα ιόντων Pb σε σύγκριση με αυτή των υπολοίπων μετάλλων. Η αύξηση των MLSS έως τα 5.6 g l^{-1} συνοδεύεται από αύξηση της συγκέντρωσης του Ni, Zn και του Cu που προσροφάται στην ιλύ. Η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων αυτών και ιδιαίτερα του Ni και του Zn είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη του Pb με αποτέλεσμα να απαιτείται εφαρμογή ιλύος με υψηλότερη συγκέντρωση στερεών για την αποτελεσματικότερη δέσμευσή τους. Η απόδοση της ιλύος q_t (mg g^{-1}) για την απομάκρυνση του Ni και ιδιαίτερα του Zn είναι σημαντικά μεγαλύτερη σε μονοσυστατικό περιβάλλον ιλύος. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την υψηλή παρεμπόδιση της δράσης της ιλύος για τη δέσμευση του Ni και του Zn σε πολυσυστατικό περιβάλλον λόγω της ανταγωνιστικής παρουσίας του Pb και του Cu. Αντίθετα, η προσρόφηση του Cu και ιδιαίτερα του Pb στην ιλύ είναι μικρότερη στο μονοσυστατικό σε σύγκριση με το πολυσυστατικό διάλυμα. Αυτό οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στην ιλύ σε μονοσυστατικό περιβάλλον. Η σειρά προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ σε μονοσυστατικό διάλυμα για $\text{MLSS} < 8.5 \text{ g l}^{-1}$ είναι $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb}$, ενώ για $\text{MLSS} > 8.5 \text{ g l}^{-1}$ η σειρά γίνεται $\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Pb}$. Η αντιστροφή της σειράς μεταξύ του Cu και του Ni στα υψηλότερα MLSS οφείλεται στη μικρή διαθεσιμότητα ιόντων Cu για μεγάλη διαθεσιμότητα θέσεων προσρόφησης. Επιπλέον, εξετάζεται η εφαρμογή του συστήματος ιλύος–MF και ορυκτών–ιλύος–MF για την απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικό περιβάλλον. Τα συγκεκριμένα πειράματα διενεργούνται για $\text{MLSS} 4.8\text{--}5.3 \text{ g l}^{-1}$ σε pH 6 και για $\text{MLSS} = 5.7 \text{ g l}^{-1}$ σε pH 8. Η απόδοση του συστήματος ενεργού ιλύος–MF σε pH(6) κυμαίνεται από 17–19% για την απομάκρυνση του Ni, 17–20% για την απομάκρυνση του Zn, 67–74% για την απομάκρυνση του Cu και 87–88% για την απομάκρυνση του Pb. Συγκρίνοντας τις απομακρύνσεις αυτές με τις αντίστοιχες που επιτυγχάνονται από την εφαρμογή του συστήματος UF για την ίδια συγκέντρωση MLSS, παρατηρείται ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στην απόδοση των συστημάτων. Η συνεισφορά των UF έναντι των MF μεμβρανών έγκειται κυρίως στην κατακράτηση των κolloειδών σωματιδίων. Συνεπώς, η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στις κolloειδείς ουσίες του ανάμικτου υγρού είναι πολύ μικρή και δεν καθίσταται δυνατή η εξαγωγή συσχέτισης μεταξύ αυτών και της απομάκρυνσης των μετάλλων.

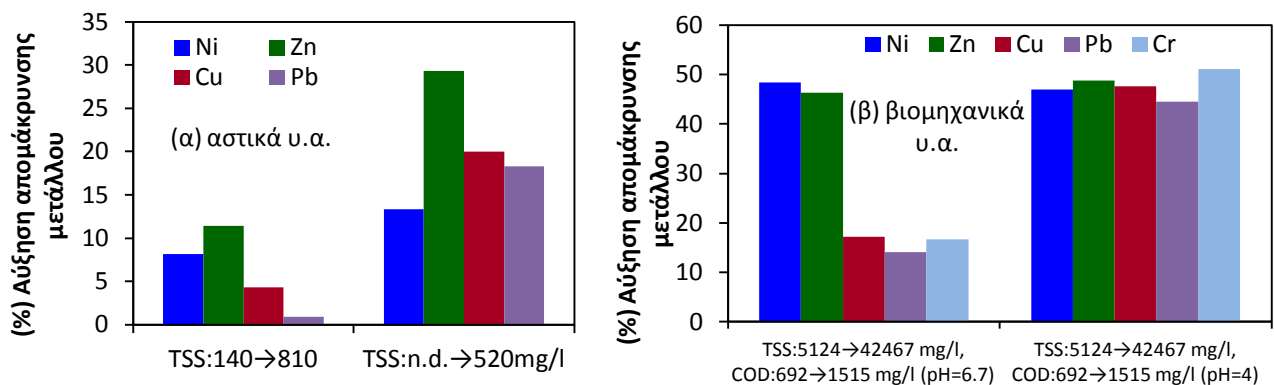
Στο Σχήμα 6.57 δίνεται η απομάκρυνση του Zn που επιτυγχάνεται με την προσθήκη 10 g l^{-1} ορυκτού (βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθου) στην ιλύ συναρτήσει της συγκέντρωσης των MLSS. Η προσθήκη 10 g l^{-1} ορυκτού στην ιλύ συμβάλλει στην αύξηση της απομάκρυνσης του Zn με τον μπεντονίτη και το βερμικουλίτη να παρουσιάζουν μεγαλύτερη αποτελεσματικότητα σε σύγκριση με το ζεόλιθο. Ωστόσο, το q_t των τριών ορυκτών και ιδιαίτερα του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της συγκέντρωσης των MLSS. Αυτό συμβαίνει γιατί η συγκέντρωση του μετάλλου που είναι διαθέσιμη στην υγρή φάση για προσρόφηση στα ορυκτά σε υψηλές συγκεντρώσεις MLSS είναι μικρότερη από την αντίστοιχη διαθέσιμη στις χαμηλές συγκεντρώσεις MLSS. Η προσροφητική ικανότητα του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη είναι μεγαλύτερη από αυτή του ζεόλιθου για όλο το εύρος MLSS που εξετάζεται.



Σχήμα 6.57: Επίδραση των MLSS στην (α) ποσοστιαία απομάκρυνση Zn και (β) στη συγκέντρωση α_t του Zn που προσροφάται σε μονοστοιχειακό περιβάλλον ilύος παρουσία 10 g l⁻¹ ορυκτού

6.14 Συγκέντρωση TSS και κολλοειδών σωματιδίων

Η προσρόφηση των μετάλλων στα αιωρούμενα στερεά (TSS) των υγρών αποβλήτων και τα κολλοειδή σωματίδια αυτών και η συνεπακόλουθη κατακράτησή τους από τις μεμβράνες του συστήματος αποτελούν σημαντικό μηχανισμό που συμβάλει στην αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων από το ανεπεξέργαστο ρεύμα υγρών αποβλήτων. Η επίδραση των TSS στην απομάκρυνση του κάθε μετάλλου αρχικά εξετάζεται μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση αυτών και διατηρώντας όλες τις υπόλοιπες παραμέτρους σταθερές. Στα πειράματα αυτά δεν πραγματοποιείται προσθήκη προσροφητικού υλικού. Ωστόσο, η μεταβολή της συγκέντρωσης των TSS από 140–810 mg l⁻¹ δεν επηρεάζει την απομάκρυνση του Pb. Η αύξηση της συγκέντρωσης των TSS από 140 σε 810 mg l⁻¹ συμβάλλει σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Cu, του Zn και του Ni κατά 4.2, 11.4 και 8.1% αντίστοιχα (Σχήμα 6.58α). Η αύξηση αυτή δεν κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική. Ωστόσο, το εύρος των TSS που εξετάζεται είναι περιορισμένο και οι συγκεντρώσεις τους είναι σχετικά χαμηλές (<1000 mg l⁻¹).



Σχήμα 6. 58: Αύξηση στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων λόγω (α) της μεταβολής των TSS σε pH=6 και (β) της μεταβολής των TSS και του ολικού COD σε βιομηχανικά υγρά απόβλητα σε pH=6.7 και σε pH=4

Περαιτέρω διερεύνηση της επίδρασης των TSS διενεργείται με τη σύγκριση της απομάκρυνσης των μετάλλων που επιτυγχάνεται σε διήθημα UF (0.04 μm) και που είναι απαλλαγμένο από αιωρούμενα στερεά και κολλοειδή σωματίδια (Σχήμα 6.58α) και στα αδιήθητα υγρά απόβλητα με TSS = 520 mg l⁻¹. Η αρχική συγκέντρωση του κάθε μετάλλου και το pH των υγρών αποβλήτων και του διηθήματος ρυθμίζονται στην ίδια τιμή ($C_0=320$ mg l⁻¹, pH=6). Τα δύο αυτά δείγματα διηθούνται διαμέσου μεμβρανών UF και ανιχνεύεται η εναπομένουσα συγκέντρωση των μετάλλων στην εκροή που συλλέγεται. Η απομάκρυνση των μετάλλων όταν η προσθήκη τους γίνεται στα υγρά απόβλητα είναι αρκετά μεγαλύτερη από την αντίστοιχη που προκύπτει όταν προστίθενται στο διήθημα. Το τελευταίο παρατηρείται σε μεγαλύτερο βαθμό για τον Zn. Συγκεκριμένα, η παρουσία των TSS και των κολλοειδών σωματιδίων αυξάνει κατά 29% την απομάκρυνση του Zn, ενώ η αύξηση που παρατηρείται στην απομάκρυνση του Cu, του Pb και του Ni είναι της τάξης του 20%, του 18% και του 13%. Ωστόσο, ο Pb και ο Cu παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερες συνολικές απομακρύνσεις από αυτές του Ni και του Zn. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη

ευκολία των μετάλλων να σχηματίζουν ιζήματα/σύμπλοκα με ουσίες των υγρών αποβλήτων και του διηθήματος αυτών στο δεδομένο pH. Το Ni βρίσκεται στα υγρά απόβλητα σε διαλυτή κυρίως μορφή. Η μικρή του συγγένεια Ni με το σωματιδιακό φορτίο σε συνδυασμό με τις χαμηλές σταθερές σταθερότητας των συμπλόκων των μεταλλικών συμπλόκων, το καθιστά ιδιαίτερα κινητικό στα υγρά απόβλητα. Η μεγαλύτερη συγγένεια του Zn στο σωματιδιακό φορτίο τον καθιστά λιγότερο κινητικό από το Ni με μεγαλύτερη ευκολία απομάκρυνσης κατά το στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας. Τα παραπάνω βρίσκονται σε συμφωνία με τα ευρήματα των Ziolkó et al. (2011) και Karvelas et al. (2003). Η επίδραση TSS εξετάζεται και για την απομάκρυνση του Ni, Zn, Cu και Pb από πολυσυστατικά συστήματα υγρών αποβλήτων που περιέχουν 320 mg l⁻¹ από το κάθε μέταλλο. Η απομάκρυνση του Ni, Zn, Cu και Pb από τα πολυσυστατικά υγρά απόβλητα με TSS = 520 mg l⁻¹ σε pH 6 είναι 26.9, 34.2, 97.3 και 99.3% αντίστοιχα, ενώ η απομάκρυνση των μετάλλων από το διήθημα των υγρών αποβλήτων (TSS = n.d.) είναι 15.5, 22.02, 84.28 και 85.31%. Η απουσία των TSS στο διάλυμα συμβάλλει σε μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων, η οποία είναι εξίσου σημαντική και για τα τέσσερα μέταλλα.

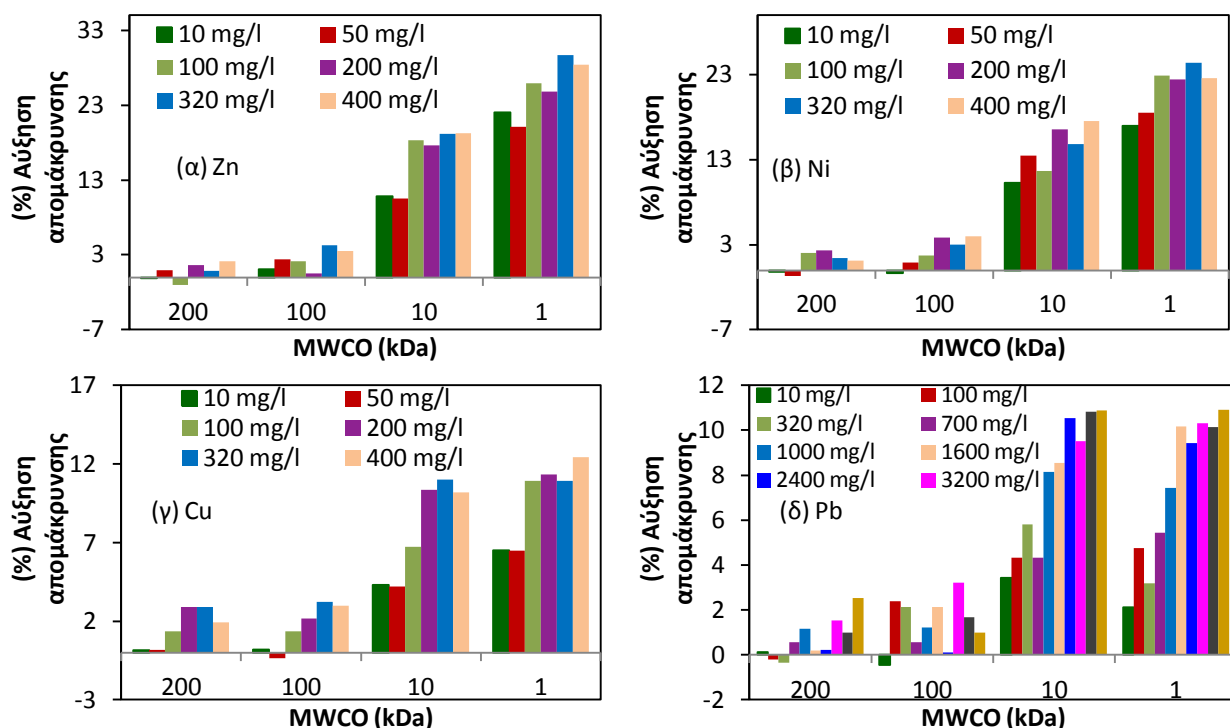
Η επίδραση των TSS στην απομάκρυνση των μετάλλων είναι ακόμα πιο εμφανής όταν εξετάζεται η απομάκρυνσή τους από βιομηχανικά υγρά απόβλητα τα οποία χαρακτηρίζονται από υψηλή περιεκτικότητα σε TSS (Σχήμα 6.58β). Η απομάκρυνση του Ni, του Zn, του Cu, του Pb και του Cr³⁺ από τα υγρά απόβλητα της Χημικής Βιομηχανίας 1 (XM1) που περιέχουν TSS=42467 mg l⁻¹ και σωματιδιακό COD 1515 mg l⁻¹ με την εφαρμογή του συστήματος UF ανέρχεται σε 94.8, 99.3, 99.0, 99.7 και >99.9% αντίστοιχα. Τα υγρά απόβλητα της XM1 αφήνονται να καθιζάνουν για αρκετές ώρες (> 24 h) και στη συνέχεια αφαιρείται το υπερκείμενο υγρό το οποίο χαρακτηρίζεται από αρκετά μικρότερη συγκέντρωση TSS (5124 mg l⁻¹) και σωματιδιακού φορτίου (COD=692 mg l⁻¹). Τα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα της XM1 καθώς και το υπερκείμενο υγρό εμπλουτίζονται με 50 mg l⁻¹ από το καθένα από τα παραπάνω μέταλλα (πολυσυστατικό διάλυμα) και στη συνέχεια διηθούνται διαμέσου μεμβρανών UF. Η απομάκρυνση των μετάλλων είναι σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη που προκύπτει από τη διήθηση των ανεπεξέργαστων υγρών αποβλήτων που δεν έχουν υποστεί καθίζηση. Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni, του Zn, του Cu, του Pb και του Cr³⁺ μειώνεται σε 46.3, 52.9, 81.8, 85.6 και 83.3%, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι σημαντικό μέρος της απομάκρυνσης των μετάλλων οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση των TSS και στο σωματιδιακό φορτίο που περιέχονται στα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα. Τα μέταλλα προσροφώνται στο σωματίδια των υγρών αποβλήτων και κατακρατούνται αποτελεσματικά από τις μεμβράνες του συστήματος. Οι απομακρύνσεις του Cu, του Pb και του Cr³⁺ παραμένουν σε υψηλά επίπεδα ακόμα και στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις σωματιδιακού φορτίου. Όταν τα ίδια πειράματα επαναλήφθηκαν για pH=4 παρατηρείται μεγαλύτερη μείωση της απομάκρυνσης Cu, Pb και Cr³⁺ όταν διηθούνται τα υγρά απόβλητα με τα χαμηλότερα στερεά ενώ η μείωση της απομάκρυνσης του Ni και του Zn παραμένει περίπου στα ίδια επίπεδα με αυτή που προσδιορίζεται όταν τα πειράματα διενεργούνται σε pH 6.7. Σύμφωνα με τα ευρήματα των Ziolkó et al. (2009) και Kempton et al. (1987b), η αύξηση των αιωρούμενων στερεών έχει θετική επίδραση στην απομάκρυνση του Cu. Οι Santos et al. (2010) βρήκαν ότι η μεταβολή των TSS και του COD της εκροής που παρατηρήθηκε λόγω της λειτουργίας του συστήματος σε διαφορετικά SRT δεν επηρεάζει σημαντικά την συνολική απομάκρυνση του Cu και του Zn.

Συνεπώς, ο βαθμός επίδρασης των TSS και των κolloειδών σωματιδίων στην απομάκρυνση των μετάλλων εξαρτάται από τη φύση των υγρών αποβλήτων (αστικά ή βιομηχανικά) και την περιεκτικότητά τους σε σωματιδιακό φορτίο, το είδος του μετάλλου, το pH και κάθε παράγοντα που μπορεί να επηρεάσει τη διαλυτότητα του μετάλλου. Η αύξηση της συγκέντρωσης του σωματιδιακού φορτίου συνήθως συμβάλλει σε αύξηση των διαθέσιμων θέσεων δέσμησης των μετάλλων, οδηγώντας σε αύξηση της απομάκρυνσής τους. Ωστόσο, η απομάκρυνση κάθε μετάλλου εξαρτάται από την τάση του να συνδέεται με το σωματιδιακό φορτίο και τη μορφή με την οποία βρίσκεται στα υγρά απόβλητα. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των Ziolkó et al. (2011), ο Cu, ο Pb και ο Zn έχει βρεθεί ότι κυρίως συνδέονται με το κλάσμα των μη πτητικών αιωρούμενων στερεών των υγρών αποβλήτων γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία τους κυρίως σε αδιάλυτες μορφές, ενώ το μεγαλύτερο μέρος του Ni βρίσκεται σε διαλυτή μορφή.

6.15 Μοριακό βάρος αποκοπής μεμβράνης

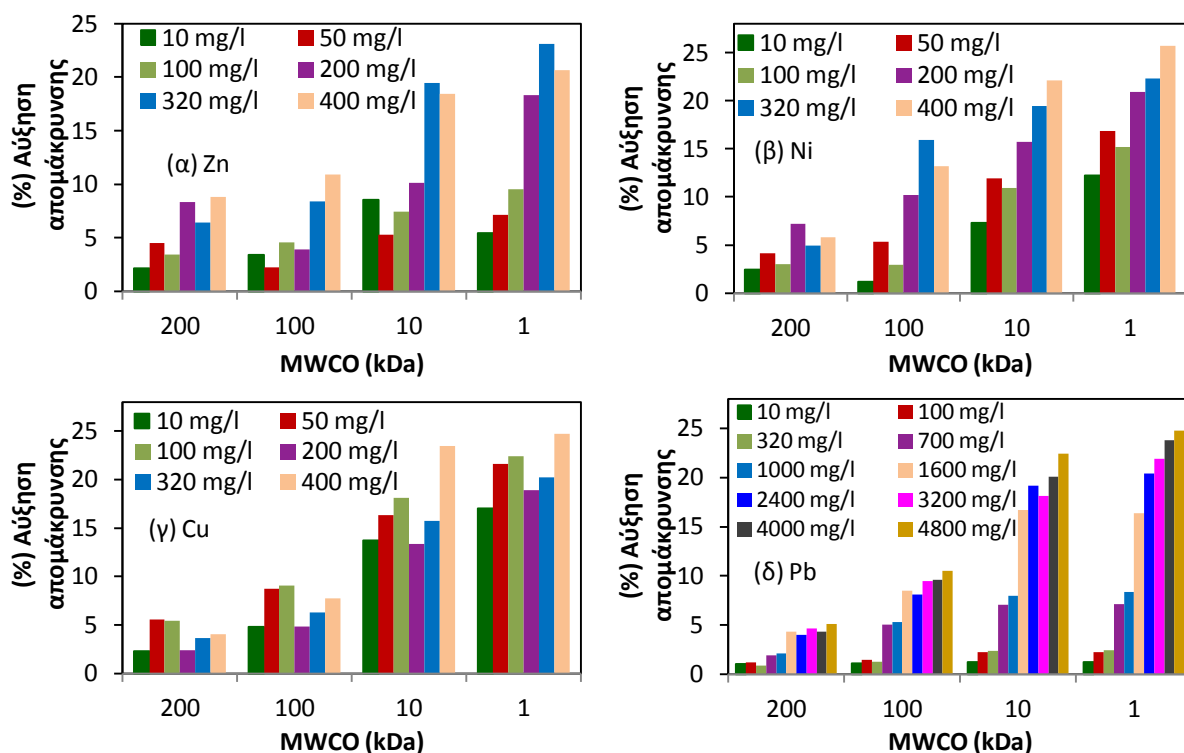
Η επίδραση του μεγέθους των πόρων των μεμβρανών στην απομάκρυνση Zn, Ni, Cu και Pb διερευνάται με την διενέργεια πειραμάτων διήθησης υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων διαμέσου μεμβρανών με διαφορετικό μοριακό βάρος αποκοπής (MWCO) που κυμαίνεται από 10–300 kDa. Τα πειράματα διήθησης πραγματοποιούνται σε δεδομένο pH (6 για Pb, Ni και Zn και 5.5 για το Cu), χωρίς προσθήκη προσροφητικού υλικού, ενώ η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου που προστίθεται στο σύστημα κυμαίνεται από 10–400 mg l⁻¹. Στην περίπτωση του Pb εξετάζεται μεγαλύτερο εύρος αρχικών συγκεντρώσεων (10–4800 mg l⁻¹), καθώς επιτυγχάνεται μεγάλη απομάκρυνση Pb ακόμα για πολύ υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου (>1000 mg l⁻¹), ιδιαίτερα για τη διήθηση υγρών αποβλήτων. Η απομάκρυνση των ιόντων Zn και Ni που επιτυγχάνεται από τη διήθηση υδατικών διαλυμάτων διαμέσου μεμβρανών με MWCO > 100 kDa είναι πολύ μικρή (< 10%, ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων που περιέχεται στο διάλυμα, καθότι σε pH 6 τα ιόντα Zn και Ni βρίσκονται σε διαλυτή μορφή με αποτέλεσμα να διαπερνούν τις μεμβράνες του συστήματος με τα συγκεκριμένα μεγέθη πόρων.

Η διήθηση των διαλυμάτων από μεμβράνες με MWCO τα 10 kDa και το 1 kDa οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης του Zn που κυμαίνεται μεταξύ 11 και 29% αντίστοιχα, με τις μεμβράνες με το μικρότερο μέγεθος πόρων (1 kDa) να επιτυγχάνουν τις μεγαλύτερες απομακρύνσεις (Σχήμα 6.59α). Αντίστοιχα, η απομάκρυνση του Ni που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή μεμβρανών με MWCO τα 10 και το 1 kDa κυμαίνεται μεταξύ 10 και 24% (Σχήμα 6.59β). Η αύξηση της συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα συντελεί στη μείωση της απομάκρυνσης των μετάλλων από μεμβράνες με MWCO 10 και 1 kDa. Ωστόσο, η αύξηση στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων λόγω της εφαρμογής μεμβρανών με μικρότερο σημείο αποκοπής είναι συνήθως σημαντικότερη για τις μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων. Η απομάκρυνση του Cu και του Pb λόγω διήθησης διαμέσου μεμβρανών με MWCO > 100 kDa κυμαίνεται από 11–35% και από 32.7–79.6%, αντίστοιχα με τα μικρότερα ποσοστά να παρατηρούνται για τις μεγαλύτερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου, ενώ η επίδραση του μεγέθους των πόρων των μεμβρανών είναι μικρή όταν το MWCO μεταβάλλεται από τα 300 στα 100 kDa (Σχήμα 6.59γ, δ). Η μείωση του MWCO από τα 300 στο 1 kDa αυξάνει την απομάκρυνση του Cu κατά 7–12% και του Pb κατά 2.1–10.9% ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου.



Σχήμα 6.59: Επίδραση του MWCO των μεμβρανών στην αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, (δ) Pb από μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα σε σχέση με την απομάκρυνση που επιτυγχάνεται από μεμβράνη με MWCO 300 kDa

Το μοριακό σημείο αποκοπής των μεμβρανών φαίνεται να επηρεάζει περισσότερο την απομάκρυνση των μετάλλων όταν στο σύστημα διήθησης εφαρμόζονται υγρά απόβλητα (Σχήμα 6.60). Η μείωση του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης από τα 300 kDa στο 1 kDa συμβάλλει σε αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα για όλες τις συγκεντρώσεις μετάλλου που εξετάζονται. Η αύξηση αυτή είναι περισσότερο σημαντική με τη μείωση του MWCO από τα 100 στο 1 kDa. Αυτό πιθανά οφείλεται στην κατακράτηση από τις μεμβράνες με το μικρότερο ονομαστικό σημείο αποκοπής (10–1 kDa) κάποιων μεταλλικών συμπλόκων και μικροκολλοειδών που σχηματίζονται μεταξύ του μετάλλου και ουσιών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα. Επίσης, οι μεμβράνες με το μικρότερο μέγεθος πόρων μπορεί να κατακρατούν κάποια μικροκολλοειδή σωματίδια (μεγέθους μικρότερου των 0.04 μm), τα οποία έχουν δεσμεύσει μέρος των μετάλλων.



Σχήμα 6.60: Επίδραση του MWCO των μεμβρανών στην αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, (δ) Pb από μονοστοιχειακό περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε σχέση με την απομάκρυνση που επιτυγχάνεται από μεμβράνη με MWCO 300 kDa

Η χρονική διάρκεια ολοκλήρωσης της διήθησης σταθερού όγκου υγρών αποβλήτων αυξάνεται σημαντικά με την μείωση του MWCO της μεμβράνης. Δίνοντας ένα παράδειγμα η διήθηση 50 ml υγρών αποβλήτων που περιέχουν 320 mg l^{-1} Zn διαμέσου μεμβρανών με MWCO 300 kDa ολοκληρώνεται περίπου σε 20 min, ενώ ο αντίστοιχος χρόνος που απαιτείται για τη διήθηση αυτών από τις μεμβράνες με MWCO 1 kDa είναι περίπου 73 min. Αυτό οφείλεται στη μεγαλύτερη έμφραξη που επέρχεται στους πόρους της μεμβράνης με το μικρότερο μοριακό σημείο αποκοπής. Ακόμα παρατηρείται ότι ανεξάρτητα του MWCO της μεμβράνης που εφαρμόζεται στο σύστημα διήθησης, η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου από 10 σε 400 mg l^{-1} οδηγεί σε αύξηση της χρονικής διάρκειας που απαιτείται για την ολοκλήρωση της διήθησης 50 ml υγρών αποβλήτων. Έτσι, η εφαρμογή μεμβρανών με πολύ μικρό σημείο αποκοπής (1 kDa) σε ένα σύστημα MBR που επεξεργάζεται υγρά βιομηχανικά απόβλητα αναμένεται να επιτυγχάνει αύξηση της απόδοσης του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του μετάλλου, αλλά ταυτόχρονα να οδηγεί σε μεγαλύτερη και ταχύτερη μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών. Επιπλέον, η έμφραξη των μεμβρανών μικρότερου μεγέθους πόρων αναμένεται να επιταχύνεται λόγω της κατακράτησης από αυτές των εξωκυτταρικών πολυμερών που περιέχονται στην ενεργό ιλύ και που είναι κυρίως υπεύθυνα για την έμφραξη των μεμβρανών (Malamis & Andreadakis, 2009).

Η διήθηση υδατικών διαλυμάτων μετάλλου διαμέσου MF (0.45 μm) και UF (0.04 μm) μεμβρανών στις ίδιες συνθήκες έδειξε ότι οι UF μεμβράνες συνήθως επιτυγχάνουν μεγαλύτερη απομάκρυνση μετάλλου από ότι οι MF μεμβράνες, ωστόσο η διαφορά είναι πολύ μικρή. Η αύξηση στην ποσοστιαία απομάκρυνση του Pb, του Cu, του Ni και του Zn λόγω της εφαρμογής των UF αντί των MF μεμβρανών κυμαίνεται από 1.3– 4.0%, 1.8–4.3%, 0.3–2.2% και 0.7–3.1% αντίστοιχα, σε υδατικά διαλύματα ανάλογα με την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου. Οι UF μεμβράνες λόγω του μικρότερου μεγέθους των πόρων τους αποτελούν πιο επιλεκτικό «φράγμα» για τα μέταλλα. Η καλύτερη απόδοση των UF μεμβρανών έναντι των MF μεμβρανών αναδεικνύεται κυρίως στη διήθηση υγρών αποβλήτων εμπλουτισμένων με συγκεκριμένη συγκέντρωση μετάλλου, όπου οι μεμβράνες UF σε αντίθεση με τις μεμβράνες MF μπορούν να κατακρατήσουν κάποια κolloειδή. Συγκεκριμένα, η εφαρμογή των UF μεμβρανών αυξάνει την απομάκρυνση του Pb του Cu, του Ni και του Zn κατά 1.0–13.9%, 1.9–16.6%, 0.62–5.8% και 0.8–8.2% αντίστοιχα. Οι διακυμάνσεις οφείλονται στις διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων, τη σύσταση των υγρών αποβλήτων και το είδος του μετάλλου. Αναφορικά με την έκφραση δεν μπορεί να ληφθεί ξεκάθαρη εικόνα για το εάν οι MF μεμβράνες συμπεριφέρονται καλύτερα από τις UF μεμβράνες παρέχοντας υψηλότερες ροές διήθησης. Σύμφωνα, άλλωστε με τα αποτελέσματα της ανασκόπησης των Le-Clech et al. (2006) στην έκφραση των μεμβρανών «η επίδραση του μεγέθους των πόρων των μεμβρανών στην έκφραση παρουσιάζει αντιφατικές τάσεις». Θεωρητικά, το μικρότερο μέγεθος μεμβρανών συνοδεύεται με εμφάνιση έκφραξης στην επιφάνεια κυρίως της μεμβράνης, ενώ η συνεισφορά της έκφραξης λόγω της στένωσης και της απόφραξης των πόρων είναι μειωμένη. Το πρώτο είδος έκφραξης απομακρύνεται ευκολότερα. Στην πράξη, ορισμένες μελέτες έχουν δείξει ότι οι UF μεμβράνες συμπεριφέρονται καλύτερα από τις MF (Gander et al., 2000), ορισμένες μελέτες αναφέρουν καλύτερη απόδοση των MF συγκριτικά με αυτή των UF μεμβρανών (Le-Clech et al., 2006; Chang et al., 2001) ενώ σε άλλες μελέτες δεν μπορεί να ληφθεί ξεκάθαρη εικόνα (Zhang et al., 2006; Madaeni et al., 1999).

6.16 Θερμοκρασία, θερμοδυναμικές παράμετροι

Η θερμοκρασία αποτελεί σημαντική παράμετρο στη διεργασία προσρόφησης, καθώς σχετίζεται με τη θερμοδυναμική του συστήματος. Ο βαθμός επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσροφητική ικανότητα του στερεού εξαρτάται από τη δομή και τις επιφανειακές λειτουργικές ομάδες του προσροφητή. Η μεταβολή της θερμοκρασίας προκαλεί μεταβολή των θερμοδυναμικών παραμέτρων του συστήματος. Ωστόσο, καθώς οι περισσότερες διεργασίες προσρόφησης πραγματοποιούνται σε θερμοκρασίες κοντά στη θερμοκρασία δωματίου, οι μικρές μεταβολές στη θερμοκρασία δεν θεωρούνται συνήθως κρίσιμες. Το ΔG° υπολογίζεται από την Εξίσωση (4.48) και οι τιμές του είναι αρνητικές για όλα τα συστήματα προσρόφησης που εξετάζονται στην Ενότητα 6.2 (δίνεται ενδεικτικός Πίνακας 6.35).

Πίνακας 6.35: Ενδεικτικές τιμές ΔG° για την προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ και στα ορυκτά στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης, σε μονοσυστατικό διάλυμα ($T=25^\circ\text{C}$)

Προσροφητής	Υγρή φάση	ΔG° (kJ mol ⁻¹)				
		Ni (pH=6)	Zn (pH=6)	Cu (pH=5.5)	Pb (pH=6)	Cr (pH=5.5)
Βερμικουλίτης	Υδ.δ/μα	-18.6	-17.4	-19.3	-16.5	-16.8
Μπεντονίτης	Υδ.δ/μα	-14.5	-17.7	-17.4	-24.7	-17.0
Ζεόλιθος	Υδ.δ/μα	-12.5	-17.8	-18.8	-16.3	-16.8
Βερμικουλίτης	Υ.Α.	-17.2	-19.2	-19.6	-20.7	
Μπεντονίτης	Υ.Α.	-14.9	-19.1	-19.6	-23.3	
Ζεόλιθος	Υ.Α.	-13.4	-19.6	-19.2	-22.5	
Βερμικουλίτης	Α.Υ.	-21.0	-17.0	-21.0	-28.1	-18.8
Μπεντονίτης	Α.Υ.	-15.4	-17.7	-22.2	-29.2	-26.6
Ζεόλιθος	Α.Υ.	-15.0	-17.6	-21.1	-28.5	-17.2
Ιλύς	Α.Υ.	-10.6	-20.3	-15.4	-23.3	-12.0

Αυτό σημαίνει ότι η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στις βιοκροκίδες της ιλύος και στα ορυκτά στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης είναι αυθόρμητη και ευνοείται θερμοδυναμικά. Όσο μικρότερη είναι η ΔG° (όσο πιο αρνητική είναι η τιμή της), τόσο πιο αυθόρμητα πραγματοποιείται η προσρόφηση. Για παράδειγμα, η προσρόφηση του Ni στο βερμικουλίτη σε όλα τα είδη υγρής φάσης χαρακτηρίζεται από

μικρότερη ($-18.6 \text{ kJ mol}^{-1}$) ΔG° από αυτή του ζεόλιθου ($-12.5 \text{ kJ mol}^{-1}$) και του μπεντονίτη ($-14.5 \text{ kJ mol}^{-1}$). Αυτό δείχνει ότι η προσρόφηση του Ni στο βερμικουλίτη γίνεται πιο αυθόρμητα από ότι στα άλλα δύο ορυκτά. Το ίδιο παρατηρείται για την προσρόφηση του Cr, και του Pb στον μπεντονίτη. Αντίθετα, σε υδατικό περιβάλλον η προσρόφηση του Cu πραγματοποιείται πιο αυθόρμητα στο βερμικουλίτη σε pH 5.5 από ότι στο μπεντονίτη, παρόλο που ο τελευταίος χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερο q_m .

Η επίδραση της θερμοκρασίας της ιλύος στην απομάκρυνση του Ni, του Cu και του Cr από το σύστημα UF εξετάζεται για το θερμοκρασιακό εύρος από 10–55°C χωρίς και με την προσθήκη 10 g l⁻¹ ορυκτού σε σταθερό pH και αρχική συγκέντρωση μετάλλου. Οι συνθήκες στις οποίες διενεργούνται τα συγκεκριμένα πειράματα δίνονται στον Πίνακα 3.12, Ενότητα 3.4.13 (MLSS=5.7 g l⁻¹, pH=6 για Ni, MLSS=5.1 g l⁻¹, pH=5.5 για Cu και MLSS=3.1–5.5 g l⁻¹, pH=5.5 για Cr). Σε όλες τις περιπτώσεις παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την απομάκρυνση των μετάλλων (Πίνακας 6.36) από την ιλύ. Συγκεκριμένα, η μεταβολή της θερμοκρασίας της ιλύος από τους 10 στους 55°C συνοδεύεται τόσο από αύξηση της συνολικής ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Cu, του Ni και του Cr από το σύστημα ιλύος– UF, όσο και από αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων που προσροφώνται (q_t).

Πίνακας 6.36: Επίδραση της θερμοκρασίας (T°C) στην απομάκρυνση των μετάλλων από την ιλύ – θερμοδυναμικές παράμετροι του συστήματος προσρόφησης

T (°C)	Μέταλλο	MLSS (g l ⁻¹)	A _M (%)	q _t (mg g ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
10	Cr	5.48	49.07	19.9	-11.31	25.16	0.128
25			56.92	24.5	-12.84		
35			63.56	28.3	-14.07		
55			78.12	36.8	-17.09		
10	Cr	4.81	41.26	17.44	-10.67	24.40	0.124
25			52.80	25.12	-12.68		
35			57.54	28.27	-13.68		
55			70.59	36.96	-16.30		
10	Cr	3.12	32.82	18.23	-10.45	24.09	0.122
25			42.45	28.11	-12.46		
35			46.87	32.65	-13.47		
55			59.52	45.62	-16.00		
10	Cu	5.07	68.80	33.30	-13.70	28.91	0.149
25			76.20	37.94	-15.41		
35			81.04	40.97	-16.71		
55			91.76	47.69	-20.48		
10	Ni	5.70	29.54	14.53	-9.81	15.81	0.090
25			34.70	17.43	-10.97		
35			37.82	19.18	-11.70		
55			50.11	26.08	-13.90		

Η αύξηση στο q_t της ιλύος και για τα τρία μέταλλα είναι συνήθως πιο σημαντική για την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 35 στους 55°C σε σύγκριση με αυτή που παρατηρείται για την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 10 στους 35°C. Η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει αρκετές παραμέτρους οι οποίες είναι σημαντικές για την προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ. Συγκεκριμένα, η μεταβολή της θερμοκρασίας μπορεί να έχει επίδραση (1) στη σταθερότητα των μορφών των μετάλλων που αρχικά εισάγονται στο διάλυμα, (2) στη σταθερότητα των συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και των λειτουργικών ομάδων του προσροφητή, (3) στο κυτταρικό τοίχωμα των EPS, (4) στον ιονισμό των χημικών ομάδων του κυτταρικού τοιχώματος (Sağ & Kutsal, 2000; Bedell & Darnall, 1990).

Η θερμοκρασία συνδέεται άμεσα με την κινητική ενέργεια των μεταλλικών ιόντων στην υγρή φάση με αποτέλεσμα να επηρεάζει τη διάχυση των ιόντων στη στερεά φάση. Η αύξηση της προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος μπορεί να οφείλεται στους ακόλουθους λόγους (i) αύξηση της κινητικής ενέργειας του συστήματος με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η

πρόσβαση των ιόντων σε ενεργές θέσεις προσρόφησης και να αυξάνεται ο ρυθμός διάχυσης (μείωση του ιξώδους του διαλύματος), (ii) αύξηση της επιφανειακής δραστηριότητας του προσροφητή με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη συγγένεια του προσροφητή για το μέταλλο ή αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης του στερεού (Goyal et al., 2003), (iii) μικρότερη αντίσταση του υγρού οριακού στρώματος στη μεταφορά των μετάλλων από την υγρή φάση στην επιφάνεια του προσροφητή. Η αύξηση της θερμοκρασίας και της κινητικής ενέργειας οδηγεί σε μείωση του πάχους του υγρού οριακού στρώματος που περικλείει τα σωματίδια του προσροφητή με αποτέλεσμα τη μείωση της αντίστασης στη μεταφορά του μετάλλου στην επιφάνεια του στερεού, γεγονός που διευκολύνει τη διάχυση των ιόντων στα σωματίδια του προσροφητή. Συνήθως, η αύξηση της θερμοκρασίας συνοδεύεται από αύξηση του συντελεστή διάχυσης των μεταλλικών ιόντων στη στερεή φάση και συνήθως αυξάνεται ο ρυθμός της επιφανειακής διάχυσης (Crini & Badot, 2008; Malkoc, 2006). Γενικά, η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μείωση των δυνάμεων που δρουν επιβραδυντικά μέσα στο πλέγμα των προσροφητών και ταυτόχρονα η ενυδατωμένη ακτίνα των κατιόντων γίνεται μικρότερη (Ιγγλεζάκης, 2002). Οι Vèg& Beolchini (1997) βρήκαν ότι η μεταβολή της θερμοκρασίας στο εύρος 20–35°C επηρεάζει σε μικρό βαθμό την απόδοση της προσρόφησης. Η βελτίωση της απόδοσης της προσρόφησης σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες έχει παρατηρηθεί από αρκετές ερευνητικές ομάδες (Rajic et al., 2010; Liu et al., 2009; Naiya et al., 2009; Vijayaraghavan & Yun, 2008; Erenturk & Malkoc, 2007; Sağ & Kutsal, 2000). Αντίθετη τάση παρατηρείται από άλλους ερευνητές καθώς λόγω της εξώθερμης φύσης ορισμένων διεργασιών προσρόφησης η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μικρότερη προσρόφηση μετάλλου (Bhatti et al., 2009; Padmavathy, 2008).

Από τα δεδομένα του Πίνακα 6.37 παρατηρείται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων (% A_m) από το σύστημα στο οποίο εφαρμόζεται ορυκτό-λύς-UF. Για παράδειγμα, η αύξηση της θερμοκρασίας της λύσης από τους 10 στους 55°C για το σύστημα που περιέχει μπεντονίτη και βερμικουλίτη οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Cr κατά 21 και 25 π.μ., αντίστοιχα. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η συγκέντρωση του Ni, του Cu και του Cr που προσροφάται (q_t) σε περιβάλλον ανάμικτου υγρού συνήθως αυξάνεται με τη μεταβολή της θερμοκρασίας της λύσης από τους 10 στους 25°C, ενώ παραμένει σχεδόν σταθερή ή μειώνεται με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας. Η μείωση στο q_t οφείλεται στη μειωμένη διαθεσιμότητα μεταλλικών ιόντων για προσρόφηση στα ορυκτά σε υψηλότερες θερμοκρασίες λύσης, χωρίς αυτό να σημαίνει ότι η απόδοση των ορυκτών μειώνεται στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Όπως προαναφέρεται η αύξηση της θερμοκρασίας της λύσης ευνοεί τη δέσμευση των μετάλλων από τις βιοκροκίδες με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στα ορυκτά που προστίθενται στην λύση να είναι μειωμένη στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, παρατηρείται ότι για όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών για τα μέταλλα σε περιβάλλον ενεργού λύσης ακολουθεί τη σειρά: μπεντονίτης>βερμικουλίτης>ζεόλιθος για το Cu και το Cr και βερμικουλίτης>μπεντονίτης>ζεόλιθος για το Ni που είναι ίδια με τη σειρά των q_m που προσδιορίζονται από τις ισόθερμες ισορροπίας στους 25°C.

Σημαντική αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Ni, καθώς και της συγκέντρωσης αυτού που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ορυκτού συντελείται με την αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 μέχρι τους 65°C. Περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας δεν φαίνεται να επιδρά στην προσρόφηση του μετάλλου. Η αύξηση της θερμοκρασίας φαίνεται να έχει ευνοϊκή επίδραση στην δέσμευση των μετάλλων από τα ορυκτά σύμφωνα με τα αποτελέσματα και άλλων ερευνών (Liu & Zhou, 2010; Rajic et al. 2010; Ijagbemi et al., 2009). Αντίθετα, οι Gurta & Bhattacharyya (2008) παρατήρησαν ότι η αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος από τους 30°C στους 40°C συμβάλλει σε μείωση της προσρόφησης του Ni και του Pb στο μοντμοριλονίτη γεγονός που υποδηλώνει εξώθερμη διεργασία. Οι ερευνητές αποδίδουν αυτή τη συμπεριφορά στην τάση των μεταλλικών ιόντων να απελευθερώνονται από τη στερεή στην υγρή φάση με την αύξηση της θερμοκρασίας με αποτέλεσμα να αυξάνεται η διαλυτότητα των μετάλλων στο διάλυμα και να μειώνεται η συγκέντρωση αυτών που παραμένει δεσμευμένη στο στερεό.

Πίνακας 6.37: Επίδραση της θερμοκρασίας (T°C) στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα ορυκτά σε μονοστοιχειακό περιβάλλον ιλύος – θερμοδυναμικές παράμετροι των συστημάτων προσρόφησης

T (°C)	Μέταλλο	Προσροφητής	A _M (%)	q _t (mg g ⁻¹)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (kJ mol ⁻¹ K ⁻¹)
10	Cr	Βερμ (σε ιλύ)	72.11	7.37	-10.39	37.07	0.170
25			88.74	10.18	-13.99		
35			94.99	10.06	-16.50		
55			97.21	6.11	-17.81		
10	Cr	Μπετ (σε ιλύ)	78.45	14.60	-12.61	39.02	0.186
25			94.80	16.75	-17.14		
35			97.37	16.16	-19.37		
55			98.97	12.36	-20.82		
10	Cr	Ζεολ (σε ιλύ)	59.92	5.97	-9.04	19.21	0.101
25			77.14	7.79	-11.57		
35			80.37	7.31	-12.19		
55			88.23	5.64	-13.67		
10	Cu	Βερμ (σε ιλύ)	81.71	4.10	-10.02	24.41	0.124
25			92.50	5.18	-13.34		
35			93.96	4.11	-13.75		
55			98.04	2.00	-15.74		
10	Cu	Μπετ (σε ιλύ)	82.73	4.42	-10.33	37.17	0.178
25			93.87	5.61	-14.04		
35			96.50	4.91	-15.60		
55			99.35	2.34	-18.38		
10	Cu	Ζεολ (σε ιλύ)	80.80	3.81	-9.74	18.59	0.102
25			89.94	4.36	-12.19		
35			92.70	3.70	-13.00		
55			97.16	1.72	-14.33		
10	Ni	Βερμ (σε ιλύ)	65.21	11.41	-10.90	19.42	0.107
25			75.12	12.93	-12.62		
35			78.02	12.86	-13.35		
55			88.32	12.23	-15.80		
10	Ni	Μπετ (σε ιλύ)	45.19	5.01	-7.89	12.88	0.074
25			54.99	6.49	-9.44		
35			57.48	6.29	-9.82		
55			69.33	6.15	-11.29		
10	Ni	Ζεολ (σε ιλύ)	37.32	2.49	-5.93	12.01	0.063
25			43.92	2.95	-6.94		
35			47.19	3.00	-7.37		
55			60.22	3.24	-8.83		

Επιπρόσθετα, η επίδραση της θερμοκρασίας στην απόδοση των ορυκτών εξετάζεται σε υδατικά διαλύματα Ni για σταθερό pH και αρχική συγκέντρωση μετάλλου (Πίνακας 6.38).

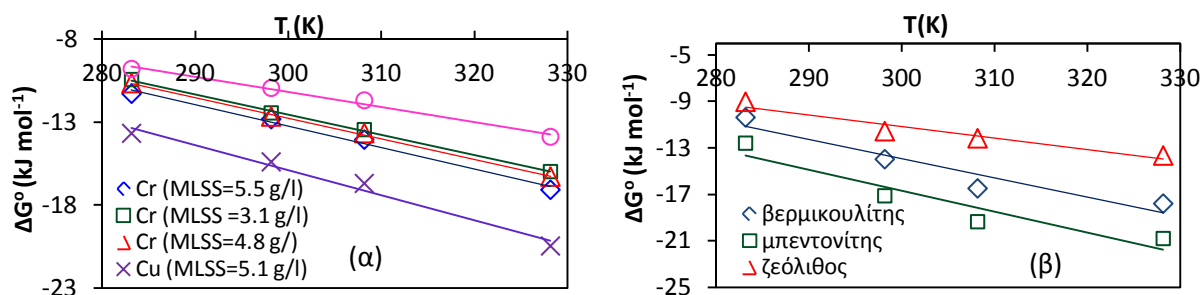
Η αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων από το σύστημα με την αύξηση της θερμοκρασίας της ιλύος απουσία ορυκτών ή των υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν σταθερή συγκέντρωση ορυκτών αποτελεί ένδειξη ότι η προσρόφηση του μετάλλου στη ιλύ και στα ορυκτά είναι ενδόθερμη. Ωστόσο, ο χαρακτηρισμός μιας διεργασίας ως ενδόθερμης ή εξώθερμης μπορεί να γίνει μόνο κατόπιν εξέτασης της επίδρασης της θερμοκρασίας στις ισόθερμες ισορροπίας μέσω του προσδιορισμού των θερμοδυναμικών παραμέτρων του συστήματος σε κάθε θερμοκρασία (ΔG°, ΔH° και ΔS°) (Park et al., 2010; Crini & Badot, 2008). Η μεταβολή της θερμοκρασίας προκαλεί μεταβολή των θερμοδυναμικών παραμέτρων του συστήματος, όπως είναι μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs (ΔG°), η μεταβολή της ενθαλπίας (ΔH°) και η μεταβολή της εντροπίας (ΔS°). Ο προσδιορισμός αυτών των παραμέτρων βοηθά στην κατανόηση του μηχανισμού της προσρόφησης. Η μεταβολή της θερμοκρασίας επηρεάζει την ισορροπία

της προσρόφησης και καθορίζει την ενδόθερμη ή την εξώθερμη φύση της διεργασίας. Θετική τιμή της ΔH° , με την αύξηση της θερμοκρασίας υποδηλώνει ότι η προσρόφηση είναι ενδόθερμη

Πίνακας 6.38: Επίδραση της θερμοκρασίας ($T^\circ\text{C}$) στην απομάκρυνση του Ni από τα ορυκτά σε μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα – θερμοδυναμικές παράμετροι των συστημάτων προσρόφησης

$T^\circ\text{C}$	Προσροφητής	(%) A_M	q_t (mg g^{-1})	ΔG° (kJ mol^{-1})	ΔH° (kJ mol^{-1})	ΔS° ($\text{kJ mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)
20	Βερμ (σε υδ. δ/μα)	59.00	17.71	-12.34	22.09	0.115
40		67.15	20.32	-13.70		
50		75.00	22.83	-15.63		
65		79.29	24.26	-16.59		
85		87.19	26.79	-19.30		
20	Μπετ (σε υδ. δ/μα)	44.09	12.94	-10.61	27.87	0.129
40		51.97	15.46	-12.00		
50		65.22	19.70	-14.01		
65		79.19	24.23	-16.57		
85		80.29	24.58	-17.76		
20	Ζεολ (σε υδ. δ/μα)	17.38	4.39	-6.96	19.67	0.088
40		19.88	5.19	-7.83		
50		20.55	5.40	-8.21		
65		36.17	10.40	-11.05		
85		37.01	10.67	-11.81		

Στους Πίνακες 6.36-6.38 δίνονται οι θερμοδυναμικές παράμετροι των εξεταζόμενων συστημάτων προσρόφησης. Στον Πίνακα 6.36 παρατηρείται ότι για όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος η ΔG° είναι αρνητική που δείχνει ότι η προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ είναι αυθόρμητη. Επιπλέον, η αύξηση της θερμοκρασίας της ιλύος οδηγεί σε μικρότερη τιμή της ΔG° που σημαίνει ότι η προσρόφηση του Ni, του Cu και του Cr στις βιοκροκίδες ευνοείται θερμοδυναμικά στις υψηλότερες θερμοκρασίες και πραγματοποιείται πιο αυθόρμητα. Η θετική τιμή της ΔH° υποδηλώνει την ενδόθερμη φύση της προσρόφησης, η οποία ευνοείται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Παράλληλα, η θετική τιμή της ΔS° με την αύξηση της θερμοκρασίας υποδηλώνει αύξηση των βαθμών ελευθερίας των προσροφούμενων μεταλλικών ιόντων (Nouri et al., 2007), καθώς και αυξημένη αταξία στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού κατά τη διεργασία της προσρόφησης (Sari & Tuzen, 2009; Arief et al., 2008). Συγκρίνοντας τα ΔG° που προκύπτουν για την προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ σε κάθε θερμοκρασία, παρατηρείται ότι αυτά αυξάνονται ως εξής: $\text{Cu} < \text{Cr} < \text{Ni}$. Ταυτόχρονα η μεγαλύτερη ΔH° που προκύπτει για την προσρόφηση του Cu στην ιλύ από ότι για τα άλλα δύο μέταλλα αποτελεί ένδειξη της ισχυρότερης συγκράτησης του Cu στις λειτουργικές ομάδες της ιλύος. Επιπλέον, στην περίπτωση του Cr, εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση του μετάλλου από ιλύ με διαφορετική συγκέντρωση MLSS ($3.1\text{--}5.5 \text{ g l}^{-1}$) (Πίνακας 6.36). Η προσρόφηση του Cr στην ιλύ με την υψηλότερη συγκέντρωση MLSS χαρακτηρίζεται από μικρότερα ΔG° από τα αντίστοιχα που προκύπτουν για τα μικρότερα MLSS, για όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος. Αυτό επιβεβαιώνει το γεγονός ότι η εφαρμογή ιλύος με υψηλή συγκέντρωση στερεών ευνοεί θερμοδυναμικά την προσρόφηση του μετάλλου, ενισχύοντας το αυθόρμητο του χαρακτήρα της. Στο Σχήμα 6.61(α) δίνεται ενδεικτικά η ΔG° συναρτήσει της θερμοκρασίας για την προσρόφηση του Cr σε ιλύ που χαρακτηρίζεται από διαφορετική συγκέντρωση στερεών, καθώς και για την προσρόφηση των διαφορετικών μετάλλων στην ιλύ.



Σχήμα 6.61: Διάγραμμα ΔG° συναρτήσει της θερμοκρασίας για την προσρόφηση (α) των μετάλλων στην ιλύ και (β) του Cr στα ορυκτά σε περιβάλλον ιλύος

Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά που περιέχονται σε περιβάλλον ιλύος που χαρακτηρίζεται από διαφορετικές θερμοκρασίες (10–55°C), καθώς η αύξηση της θερμοκρασίας συνοδεύεται από μείωση του ΔG° , ενώ τα ΔH° και ΔS° λαμβάνουν θετικές τιμές (Πίνακας 6.37). Επιπρόσθετα, για όλο το εξεταζόμενο θερμοκρασιακό εύρος η προσρόφηση του Cu και του Cr στο μπεντονίτη σε περιβάλλον ιλύος χαρακτηρίζεται από μικρότερα ΔG° σε σύγκριση με τα άλλα δύο ορυκτά, ενώ το αντίστοιχο ισχύει για την προσρόφηση του Ni στο βερμικουλίτη (ενδεικτικό Σχήμα 6.61β). Ταυτόχρονα το ΔH° που προκύπτει για την προσρόφηση του Ni στο βερμικουλίτη είναι μεγαλύτερο από αυτό του μπεντονίτη και το ζεόλιθου, ενώ μεγαλύτερο ΔH° λαμβάνεται για την προσρόφηση του Cu και του Cr στο μπεντονίτη σε σχέση με τα άλλα δύο ορυκτά. Επομένως, το Cr και ο Cu συγκρατούνται με ισχυρότερους δεσμούς στο μπεντονίτη συγκριτικά με τα άλλα δύο ορυκτά, ενώ η προσρόφηση του Ni στο βερμικουλίτη φαίνεται να εμφανίζει μεγαλύτερη σταθερότητα από αυτή στο μπεντονίτη και το ζεόλιθο.

Ίδια τάση ακολουθούν τα ΔG° , ΔH° και ΔS° που προσδιορίζονται για την προσρόφηση του Ni στα ορυκτά σε μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα για το θερμοκρασιακό εύρος 25–85°C (Πίνακας 6.38). Αυτό σημαίνει ότι η προσρόφηση μετάλλου στα ορυκτά είναι ενδόθερμη, αυθόρμητη και ευνοείται θερμοδυναμικά στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, η θετική μεταβολή της εντροπίας δείχνει ότι υπάρχει καλή συγγένεια μεταξύ του μετάλλου και του προσροφητή, με το Ni να συγκρατείται στο μπεντονίτη με ισχυρότερους δεσμούς από ότι στα άλλα δύο ορυκτά.

Παρότι σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα η προσρόφηση των μεταλλικών κατιόντων είναι ενδόθερμη, η ενθαλπία προσρόφησης κυμαίνεται στο εύρος των ενθαλπιών που χαρακτηρίζουν τη φυσική προσρόφηση (ΔH° : 5–40 kJ mol⁻¹). Το γεγονός αυτό έχει παρατηρηθεί και σε άλλες περιπτώσεις στη βιβλιογραφία, όπου ενώ η διεργασία χαρακτηρίζεται ενδόθερμη, η τάξη μεγέθους της θερμότητας προσρόφησης παραπέμπει σε φυσική προσρόφηση (Sağ & Kutsal, 2000). Επιπρόσθετα, πρέπει να σημειωθεί ότι η λειτουργία του συστήματος σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες αυξάνει το συνολικό λειτουργικό κόστος. Για το λόγο αυτό και με δεδομένη τη δυνατότητα επίτευξης υψηλότερων απομακρύνσεων μεταβάλλοντας άλλες λειτουργικές παραμέτρους του συστήματος (π.χ. MLSS, pH) επιλέγεται ως θερμοκρασία λειτουργίας των συστημάτων αυτή των 25°C.

6.16.1 Αξιολόγηση της επίδρασης των διαφορετικών παραμέτρων στην απόδοση των διεργασιών προσρόφησης – διήθησης

Η συνολική απόδοση του συστήματος προσρόφησης–διήθησης, καθώς και η απόδοση της προσρόφησης των μετάλλων εξαρτάται από μία πληθώρα παραμέτρων, οι οποίες σε μεγάλο βαθμό αλληλοεξαρτώνται. Από την αποτίμηση και συγκριτική αξιολόγηση της λειτουργίας των συστημάτων υπό διαφορετικές συνθήκες συμπεραίνεται ότι το είδος του μετάλλου, το είδος του προσροφητή και το pH σε συνδυασμό με τη σύσταση της υγρής φάσης στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση αποτελούν παραμέτρους που παίζουν καθοριστικό ρόλο στη διαμόρφωση της απόδοσης των διεργασιών. Το είδος του προς απομάκρυνση μετάλλου και τα αρχικά χαρακτηριστικά της υγρής φάσης στην οποία αυτό περιέχεται υποδεικνύουν το είδος του προσροφητή που πρέπει να εφαρμοστεί κατά περίπτωση συναξιολογώντας τα δεδομένα που προκύπτουν από την εξέταση της ισορροπίας, της κινητικής και των θερμοδυναμικών παραμέτρων του συστήματος. Κρίσιμες παράμετροι θεωρούνται αυτές που επηρεάζουν την προσρόφηση

τόσο σε επίπεδο διαλύματος, όσο και σε επίπεδο στερεού, ενώ ταυτόχρονα επηρεάζουν το βαθμό επίδρασης άλλων λειτουργικών παραμέτρων του συστήματος. Για παράδειγμα, το pH σε συνδυασμό με τη σύσταση της υγρής φάσης, εντάσσεται σε αυτή την κατηγορία παραμέτρων, γιατί όπως φάνηκε επηρεάζει τόσο τη διαλυτότητα των μετάλλων και καθορίζει τη μορφή τους σε επίπεδο υγρής φάσης, όσο και τις επιφανειακές ιδιότητες και τη δραστηριότητα των λειτουργικών ομάδων σε επίπεδο προσροφητή. Ταυτόχρονα, καθορίζει το βαθμό ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης και συνεπώς την αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλου για τη διεργασία της προσρόφησης, καθορίζει το βαθμό συνεισφοράς κάθε διεργασίας στο σύστημα ιζηματοποίησης/ συμπλοκοποίησης–προσρόφησης–διήθησης, επηρεάζει το μηχανισμό προσρόφησης, επιδρά στη διαμόρφωση της σειράς εκλεκτικότητας του προσροφητή για τα διαφορετικά μέταλλα. Επιπλέον, τα αρχικά χαρακτηριστικά της υγρής φάσης επηρεάζουν την προσβασιμότητα και τη διάχυση των μεταλλικών ιόντων στις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια και το εσωτερικό του στερεού. Σε κάθε περίπτωση, για την αξιολόγηση ενός συστήματος προσρόφησης–διήθησης πρέπει να λαμβάνεται υπόψη το αποτέλεσμα της αλληλεπίδρασης των διαφόρων παραμέτρων. Στον Πίνακα 6.39 δίνεται η συνήθης τάση που παρατηρήθηκε από την επίδραση των διαφορετικών παραμέτρων στην απόδοση του συστήματος προσρόφησης – UF, καθώς και στην απόδοση της προσρόφησης αποκλειστικά για την απομάκρυνση των μετάλλων.

Πίνακας 6. 39: Αποτίμηση της επίδρασης διαφόρων παραμέτρων στη συνολική απόδοση του συστήματος προσρόφησης– UF και στην απόδοση της προσρόφησης αποκλειστικά για την απομάκρυνση των μετάλλων

Παράμετρος	Αποτέλεσμα αποτίμησης	
	q (mg g ⁻¹)	% Απομάκρυνση
Παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων	↓ q _m (εξαρτάται από το είδος του μετάλλου)	↓
Σύσταση υγρής φάσης	↓ q _m (Υ.Α., Α.Υ.- μεγαλύτερη μείωση σε Α.Υ.)	↑
Παρουσία υποκαταστατών	↓ q _t (εξαρτάται από το είδος μετάλλου και υποκαταστάτη)	↑ (αδιάλυτα σύμπλοκα) ↓ (διαλυτά σύμπλοκα)
Αύξηση αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου	↑ (έως ένα σημείο)	↓
Μείωση μεγέθους σωματιδίων ορυκτού	↑	↑
Αύξηση pH διαλύματος	↑ (έως ένα σημείο και μετά ↓)	↑
Αύξηση συγκέντρωσης ορυκτού	↓ ή παραμένει σχεδόν σταθερό	↑
Αύξηση συγκέντρωσης στερεών ιλύος	↑ (έως ένα σημείο και μετά ↓ ή παραμένει σχεδόν σταθερό)	↑
Μείωση MWCO μεμβράνης		↑
Αύξηση TSS Υ.Α.		↑
Αύξηση θερμοκρασίας	↑	↑

Υ.Α.: υγρά απόβλητα, Α.Υ.: ανάμικτο υγρό

6.17 Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και αμμωνίας

Η απομάκρυνση του οργανικών ουσιών (COD, TOC) και του ολικού αζώτου (TN) διερευνάται με την απευθείας διήθηση πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων διαμέσου των UF μεμβρανών. Η απόδοση του συστήματος UF για την απομάκρυνση του COD, TOC και TN εξαρτάται από τη συγκέντρωση του κάθε ρυπαντή που βρίσκεται σε σωματιδιακή και διαλυτή μορφή στα υγρά απόβλητα, καθώς οι σωματιδιακές ουσίες κατακρατούνται αποτελεσματικά από τις μεμβράνες, ενώ οι διαλυτές ουσίες τις διαπερνούν και ανιχνεύονται στην τελική εκροή. Η απομάκρυνση του TN κυμαίνεται από 32–53%, του TOC από 67–82% και του COD από 72–91%. Η συγκέντρωση του COD στην επεξεργασμένη εκροή κυμαίνεται από 71–167 mg l⁻¹, γεγονός που σημαίνει ότι μπορεί να απαιτηθεί η προσθήκη σε αυτή πηγών άνθρακα για να επακολουθήσει η αποτελεσματική βιολογική επεξεργασία της.

6.18 Συγκριτική αξιολόγηση διεργασιών προσρόφησης – διήθησης

Στα πλαίσια της αποτίμησης της απόδοσης των διεργασιών που εξετάζονται στην παρούσα μελέτη για την απομάκρυνση των μετάλλων πραγματοποιείται συγκριτική αξιολόγηση αυτών με διαφορετικές τεχνικές που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία. Στον Πίνακα 6.40 παρουσιάζονται ενδεικτικά οι απομακρύνσεις του Pb που επιτυγχάνονται στην παρούσα ερευνητική εργασία συγκριτικά με αυτές που έχουν επιτευχθεί στο παρελθόν από την εφαρμογή άλλων διεργασιών. Το σύστημα μπεντονίτη (10 g l^{-1})–UF επεξεργάζεται αποτελεσματικά τα υγρά απόβλητα που περιέχουν 320 mg l^{-1} Pb σε pH 4–9 οδηγώντας σε απομακρύνσεις μεγαλύτερες του 99.9%. Οι αντίστοιχες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται από το σύστημα που περιλαμβάνει ζεόλιθο για pH 6–9.

Πίνακας 6.40: Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Pb

Σύστημα	Απομάκρυνση μετάλλου(%)	Αναφορά
UF ^α Ζεόλιθος–UF ^α / Μπεντονίτης–UF ^α	99.7 >99.9	Παρούσα μελέτη
UF ^β / Ζεόλιθος–UF ^β Βερμικουλίτης–UF ^β Μπεντονίτης–UF ^β / Ιλύς–UF ^β	97.1 / 99.7 98.8 >99.9 / >99.9	Παρούσα μελέτη
TBA–καοιλίνιτης / TBA–μοντμοριλλονίτης ZrO–καοιλίνιτης / ZrO– μοντμοριλλονίτης	12.6 / 42.9 17.5 / 67.6	Gupta & Bhattacharyya, 2005
Σκολεσίτης (Scolecite)	98	Bosso & Enzweiler, 2002
Φυσικός μπεντονίτης Fe- μπεντονίτης / Mg-μπεντονίτης	~ 93 ~90 / ~ 85	Eren et al., 2009
Βερμικουλίτης	98	Liu et al., 2007
Μπεντονίτης	> 99%	Korkut et al., 2010
Τροποποιημένος φλοιός ρυζιού	97	Wong et al., 2003
Φυσικός μπεντονίτης Τροποποιημένος μπεντονίτης	~ 43 – 39 ~ 67 – 44	Kul & Koyuncu, 2010
Πριονίδι (<i>Pinus sylvestris</i>)	98	Taty-Costodes et al., 2003
Τροποποιημένο ξύλο	85.5	Low et al., 2004
Μίσχος σταφυλιού	100	Martínez et al., 2006
Κλινοπτιλόλιθος	~15 / 99	Sprynskyy et al., 2006
Βιομάζα (<i>Oryza sativa</i> L. husk)	98.1	Zulkali et al., 2006
Βιομάζα (green algae <i>Spirogyra</i> species)	80	Gupta & Rastogi, 2008
Πολυσακχαρίτης (από <i>Bacillus firmus</i>)	98.3	Salehizadeh & Shojaosadati, 2003
Ενεργός άνθρακας / Εμπορικός άνθρακας Bone Powder / Plant Powder	90 / 50 100 / 80	Abdel-Halim et al., 2003
Φυσικός κλινοπτιλόλιθος	50	Bektas & Kara, 2004
ΜΧ-μπεντονίτης	80%	Xu et al., 2008
Na-μοντμοριλλονίτης με υποκαταστάτες	~100	Abollino et al., 2003
Βερμικουλίτης: -με υποκαταστάτη -χωρίς υποκαταστάτη	99.91 99.96	Malandrino et al., 2006
Φυσικά φωσφορικά	> 99%	Mouflih et al., 2006
Συμπλοκοποίηση - μεμβράνη	96	Bessbousse et al., 2008
ZSM-5 μεμβράνη από ζεόλιθο	94	Zou et al., 2009
ZnAl ₂ O ₄ -TiO ₂ UF μεμβράνη	93.4	Saffaj et al., 2004
Ιλύς	99.6	Naiya et al., 2009
Ηλεκτροκροκίδωση–Ηλεκτροεπίπλευση	~ 98 / ~ 90	Merzouk et al., 2009
Διήθηση–άλας αλγινικού οξέως	~99.97	Fatin-Rouge et al., 2006
Συμπλοκοποίηση–UF	95.4	Petrov & Nenov, 2004
Ηλεκτροκροκίδωση	>99.5	Meunier et al., 2006
Ηλεκτροδιάλυση	83.94 / 96.31	Mohammadi et al., 2005

^α Αρχική συγκέντρωση Pb: 320 mg l^{-1} , ^β Αρχική συγκέντρωση Pb: 1000 mg l^{-1}

Το συνδυασμένο σύστημα ορυκτού-UF είναι πιο αποδοτικό από τα περισσότερα συστήματα που εφαρμόζουν προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση του Pb, ενώ οδηγεί σε συγκρίσιμη απομάκρυνση Pb με αυτή επιτυγχάνεται από τους Korkut et al. (2010) και τους Abollino et al. (2008; 2003) που εφάρμοσε μπεντονίτη, τους Malandrino et al. (2006) που χρησιμοποίησαν βερμικουλίτη και τους Mouflih et al. (2006) που εφάρμοσαν φυσικά φωσφορικά. Η υιοθέτηση του συνδυασμένου συστήματος ορυκτών (ζεόλιθου, μπεντονίτη)-UF για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν 1000 mg l^{-1} Pb συντελεί σε απομακρύνσεις μετάλλου >99.5% σε pH 5 και 6. Επομένως, το συνδυασμένο σύστημα καταβύθισης/συμπλοκοποίησης-προσρόφησης-UF είναι πιο αποδοτικό για την απομάκρυνση του Pb από το σύστημα ηλεκτροδιάλυσης (Mohammadi et al., 2005), το σύστημα συμπλοκοποίησης / υπερδιήθησης (Petron & Nenon, 2004), ενώ η απόδοσή του είναι συγκρίσιμη με αυτή του συστήματος κροκίδωσης (electrocoagulation) (Meunier et al., 2006). Η παραγόμενη εκροή του συστήματος ικανοποιεί το αυστηρότερο όριο απόρριψης των 0.43 mg l^{-1} που τίθεται για την απόρριψη επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων (EPA, 2005) όταν εφαρμόζεται μπεντονίτης, ζεόλιθος και βερμικουλίτης σε συγκέντρωση 10 g l^{-1} για pH 6 και αρχικές συγκεντρώσεις Pb $10-700 \text{ mg l}^{-1}$, $10-400 \text{ mg l}^{-1}$ και $10-100 \text{ mg l}^{-1}$, αντίστοιχα. Το όριο αυτό επίσης ικανοποιείται όταν στο σύστημα χρησιμοποιούνται 15 g l^{-1} μπεντονίτη για αρχική συγκέντρωση Pb 1000 mg l^{-1} . Το σύστημα ιλύος-UF σε pH 6 απομακρύνει αποτελεσματικά το Pb επιτυγχάνοντας απομακρύνσεις μεγαλύτερες του 99% ακόμα και όταν η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου είναι πολύ μεγάλη (3200 mg l^{-1}). Η εκροή του συστήματος είναι απαλλαγμένη από ιόντα μετάλλου όταν η αρχική συγκέντρωση του Pb κυμαίνεται από $10-320 \text{ mg l}^{-1}$, ενώ ικανοποιεί το όριο επαναχρησιμοποίησης των 5 mg l^{-1} για εύρος αρχικών συγκεντρώσεων $10-1400 \text{ mg l}^{-1}$. Επομένως, το σύστημα που εφαρμόζει ιλύ σε συνδυασμό με UF είναι πολύ αποτελεσματικό για την δέσμευση του Pb. Η περιεκτικότητα της ιλύος σε αιωρούμενα στερεά επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση του μετάλλου, αλλά και την απόδοση των ορυκτών που μετέπειτα προστίθενται σε αυτή. Η απόδοση του συστήματος ιλύος-UF είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη πολλών συστημάτων που εφαρμόζουν διαφορετικά μέσα προσρόφησης και παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.40, ενώ είναι συγκρίσιμη με την απόδοση των συστημάτων που περιλαμβάνουν πρωτοβάθμια ιλύ (Nayia et al., 2009), μπεντονίτη (Abollino et al., 2008; 2003), βερμικουλίτη (Malandrino et al., 2006), μίσχο (υπόλειμμα) σταφυλιού (Martínez et al., 2006) ως μέσα προσρόφησης. Επίσης, η απομάκρυνση του Pb που επιτυγχάνεται από τη συνδυασμένη εφαρμογή ιλύος και UF είναι συγκρίσιμη με αυτή που προκύπτει από την λειτουργία συστήματος που περιλαμβάνει αλγινικό οξύ σε συνδυασμό με μεμβράνες (Fatin-Rouge et al., 2006) και του συστήματος κροκίδωσης (electrocoagulation) (Meunier et al., 2006). Η εφαρμογή μπεντονίτη στο σύστημα ιλύος-UF σε pH 6 οδηγεί σε παραγωγή εκροής με συγκέντρωση Pb μικρότερη των 3 mg l^{-1} ακόμα και για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου 2800 mg l^{-1} , ενώ η εκροή ικανοποιεί το όριο των 0.43 mg l^{-1} για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου από $10-1400 \text{ mg l}^{-1}$. Αποτελεσματική είναι επίσης και η εφαρμογή ζεόλιθου στο σύστημα ιλύος-UF καθώς η συγκέντρωση του μετάλλου στην επεξεργασμένη εκροή είναι μικρότερη των 0.43 mg l^{-1} ακόμα και για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 1000 mg l^{-1} . Ο Pb απομακρύνεται πιο αποδοτικά συγκριτικά με το Cu, το Cr^{3+} , τον Zn και το Ni.

Οι διεργασίες που εφαρμόζονται στην παρούσα έρευνα απομακρύνουν αποτελεσματικά το Cu από τα διαφορετικά είδη υγρής φάσης. Η υιοθέτηση του συστήματος ιλύος-UF επιτυγχάνει ποσοστιαία απομάκρυνση >99.9% σε pH 8 και αρχική συγκέντρωση 320 mg l^{-1} . Η προσθήκη μπεντονίτη στο σύστημα ιλύος-UF συντελεί σε απομακρύνσεις Cu που κυμαίνονται από 96-99.6% σε pH 5.5 και αρχική συγκέντρωση μετάλλου $10-500 \text{ mg l}^{-1}$, ενώ η απομάκρυνση του μετάλλου είναι πλήρης για τη λειτουργία του συστήματος σε $\text{pH} \geq 7$ και αρχική συγκέντρωση Cu 320 mg l^{-1} . Η προσθήκη του μπεντονίτη στο σύστημα σε pH 6 οδηγεί σε απομακρύνσεις μετάλλου μεγαλύτερες του 99.5% για αρχικές συγκεντρώσεις Cu που κυμαίνονται από $10-500 \text{ mg l}^{-1}$. Η απομάκρυνση Cu που παρατηρείται από την εφαρμογή του συστήματος μπεντονίτη-UF κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων κυμαίνεται από 95-98% σε pH 5.5 και αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου $10-500 \text{ mg l}^{-1}$ και είναι πλήρης για τη λειτουργία του συστήματος σε $\text{pH} \geq 7$ και αρχική συγκέντρωση Cu ίση με 320 mg l^{-1} . Η λειτουργία του συστήματος μπεντονίτη-UF σε pH 6 επιτυγχάνει ποσοστιαία απομάκρυνση Cu >99% για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου που κυμαίνονται από $10-500 \text{ mg l}^{-1}$. Μεγάλη απομάκρυνση Cu επιτυγχάνεται, επίσης, κατά την εφαρμογή του συστήματος μπεντονίτη-UF σε υδατικά διαλύματα με ποσοστιαίες απομακρύνσεις που ανέρχονται στο >97% σε pH 6 για αρχικές συγκεντρώσεις $10-320 \text{ mg l}^{-1}$.

Στον Πίνακα 6.41 συνοψίζονται τα αποτελέσματα διαφορετικών μεθόδων που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Cu από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα. Παρατηρείται ότι η εκροή που παράγεται από την εφαρμογή των περισσότερων μεθόδων δεν ικανοποιεί τα όρια επαναχρησιμοποίησης των 5 mg l^{-1} και 0.2 mg l^{-1} που τίθενται για το Cu για βραχυχρόνια και μακροχρόνια άρδευση στη γεωργία, αντίστοιχα. Οι Stylianos et al. (2007) διερεύνησαν την απομάκρυνση του Cu από υδατικά διαλύματα με χρήση ορυκτών σε σύστημα διαλείποντος έργου και βρήκαν ότι ο βερμικουλίτης είναι πιο αποτελεσματικός από ότι ο ζεόλιθος για τη δέσμευση του Cu. Οι απομακρύνσεις μετάλλου που αναφέρονται από τους ερευνητές είναι σημαντικά μικρότερες αυτών που επιτυγχάνονται στην παρούσα ερευνητική μελέτη. Οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις στην παρούσα έρευνα οφείλονται στην παρουσία της ιλύος που παρουσιάζει μεγάλη εκλεκτικότητα για το Cu και στη χρήση των UF μεμβρανών. Επίσης, οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις που παρατηρούνται για το σύστημα που επεξεργάζεται υγρά απόβλητα οφείλονται στην αυξημένη τάση του Cu να σχηματίζει ιζήματα/σύμπλοκα με ουσίες των υγρών αποβλήτων και να προσροφάται στα αιωρούμενα στερεά και τα κολλοειδή σωματίδια που περιέχονται σε αυτά. Οι Matis et al. (2005) ανέπτυξαν μια υβριδική διεργασία επίπλευσης-μικροδιήθησης και πέτυχαν απομακρύνσεις $\text{Cu} > 90\%$.

Πίνακας 6.41: Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Cu

Σύστημα	C_0 (mg l^{-1})	Απομάκρυνση μετάλλου (%)	Αναφορά
Μπεντονίτης-UF	320	>9.9	Παρούσα μελέτη
Ιλύς-UF	320	>99.9	
Συνθετικός ζεόλιθος από ιπτάμενη τέφρα	300	99.73%	Wang et al., 2009
Βερμικουλίτης	200	~ 24	El-Bayaa et al., 2009
Μεμβράνη (emulsion liquid)	200	~ 77	Venkatesan & Begum, 2008
Çankiri μπεντονίτης	100	~97%	Veli & Alyüz, 2007
Διογκωμένος βερμικουλίτης	317.7	67.6	Stylianos et al., 2007
Φυσικός κλινοπτιλόλιθος	317.7	37.3	
Βιομάζα (green alga Spirogyra)	150	81	Gupta et al., 2006
Ζεολιθικό πέτρωμα	134	77.61%	Catalfamo et al., 2006
Βιορόφηση υποβοηθούμενη με ηλεκτρικό πεδίο	286	89	Nomikou et al., 2006
Βιορόφηση (Πολυ-Υ-γλουταμικό οξύ) - Διήθηση	50 10	97 94	Mark et al., 2006
RO μεμβράνες	200	98	
NF μεμβράνες	200	96	Qdais & Moussa, 2004
Φυσικός ζεόλιθος	100	66.10	Erdem et al., 2004
Συμπλοκοποίηση -UF	241/741	>99	Petrov & Nenov, 2004
Επίπλευση – MF	474	> 99.99	Blöcher et al., 2003
Μπεντονίτης (φυσικός)	~ 60-200	~99	Ulmanu et al., 2003
Ενεργός άνθρακας	100	~79	
Καολινίτης (φυσικός)	100	~75	
Διατομίτης (φυσικός)	~80-100	~77	
Κόμποστ	~60-170	~99	
Κυτταρινούχο υπόλειμμα χαρτιού	~60	~90	
Αναερόβια ιλύς	~175	~93	

Η απομάκρυνση του Cr είναι υψηλή (> 89%) όταν το σύστημα ιλύος-UF εφαρμόζεται σε $\text{pH} \geq 6$ και αρχική συγκέντρωση μετάλλου 320 mg l^{-1} , ενώ η προσθήκη μπεντονίτη οδηγεί σε πλήρη απομάκρυνση Cr με αποτέλεσμα να ικανοποιείται το όριο των 0.1 mg l^{-1} για μακροχρόνια άρδευση (US EPA, 2004). Η εφαρμογή του συγκεκριμένου ορυκτού σε περιβάλλον ιλύος επιτυγχάνει απομάκρυνση Cr >99% ακόμα και σε $\text{pH} 5-5.5$ και αρχική συγκέντρωση μετάλλου $10-320 \text{ mg l}^{-1}$. Ο μπεντονίτης είναι πιο αποτελεσματικός για την απομάκρυνση του Cr σε σύγκριση με το ζεόλιθο και τον μπεντονίτη. Ωστόσο, η εφαρμογή του βερμικουλίτη στο σύστημα ιλύος-UF σε $\text{pH} \geq 8$ οδηγεί στην παραγωγή εκροής που με ασφάλεια ικανοποιεί το όριο μακροχρόνιας άρδευσης. Η απομάκρυνση του Cr από υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή του

συστήματος μπεντονίτη-UF σε pH 5.5 ανέρχεται στο 90–92% για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου 10–100 mg l⁻¹ και είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή που προκύπτει όταν πραγματοποιείται συνδυασμένη εφαρμογή ορυκτού και ενεργού ιλύος. Στον Πίνακα 6.42 γίνεται σύγκριση των διαφορετικών μεθόδων που έχουν αναπτυχθεί και έχουν εφαρμοστεί για την απομάκρυνση του Cr³⁺. Ωστόσο, η πλειοψηφία των εξεταζόμενων τεχνολογιών δεν ικανοποιεί το όριο επαναχρησιμοποίησης των 0.1 mg l⁻¹ για μακροχρόνια άρδευση. Επιπλέον, οι απομακρύνσεις Cr που επιτυγχάνονται στην παρούσα έρευνα με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών-ιλύος-UF υπό κατάλληλες λειτουργικές συνθήκες είναι μεγαλύτερες από αυτές που επιτυγχάνονται από τη μεμονωμένη εφαρμογή προσροφητών και άλλων διεργασιών (Πίνακας 6.42). Οι Wu et al. (2008b) πέτυχαν πλήρη απομάκρυνση Cr σε pH>7, λόγω της συνεργιστικής δράσης του τροποποιημένου με ιπτάμενη τέφρα ζεόλιθου και της αυξημένης κατακρήμνισης. Οι απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται από τους ίδιους ερευνητές είναι σημαντικά μικρότερες όταν το ορυκτό εφαρμόζεται σε pH < 7. Οι Golder et al. (2007) που εφαρμόζουν ηλεκτροκροκίδωση αποδίδουν μεγάλο μέρος της συνολικής απομάκρυνσης του Cr σε καταβύθιση. Αρκετοί ερευνητές έχουν διερευνήσει την εφαρμογή φθινών προσροφητών για την απομάκρυνση του Cr³⁺ (Πίνακας 6.42). Οι Chakir et al. (2002) συμπέραναν ότι ο μπεντονίτης είναι πολύ αποτελεσματικός για την απομάκρυνση του Cr, επιτυγχάνοντας ποσοστιαίες απομακρύνσεις μεγαλύτερες του 96%, ενώ ο διογκωμένος περλίτης απομακρύνει μόνο το 40% του Cr. Οι Christensen & Delwiche (1982) πέτυχαν την παραγωγή εκροής με περιεκτικότητα σε Cr³⁺ 0.17 mg l⁻¹ εφαρμόζοντας κατακρήμνιση σε συνδυασμό με κροκίδωση και υπερδιήθηση. Ωστόσο, η συγκέντρωση του Cr στην είσοδο του συστήματος δεν ήταν ιδιαίτερα υψηλή (63 mg l⁻¹).

Πίνακας 6.42: Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Cr

Σύστημα	C ₀ (mg l ⁻¹)	Απομάκρυνση μετάλλου (%)	Αναφορά
Ιλύς-UF		>89	Παρούσα μελέτη
Μπεντονίτης-ιλύς-UF	320	>99	
Ηλεκτροκροκίδωση	200	91	Zaroual et al., 2008
Βιορόφηση (κουκούτσι ελιάς)	10	~90%	Blaizquez et al., 2009
Λιγνίνη (προσρόφηση)	91.16	92.64	Wu et al., 2008a
Ενεργός ιλύς		92	Iddou & Quali, 2008
Ζεόλιθος από ιπτάμενη τέφρα	400	~ 100	Wu et al., 2008b
FAU-τύπου RO μεμβράνες από ζεόλιθο		90 - 99	Covarrubias et al., 2008
Φυσικός διατομίτης	5	97	Gürü et al., 2008
Κέλυφος (<i>moringa oleifera</i>)	25.00	81.02	Sharma et al., 2007
Ηλεκτροκροκίδωση	1000	99.8	Golder et al., 2007
Ενεργός άνθρακας		80	Lach et al., 2007
Μίσχος σταφυλιού	100	80	Escudero et al., 2006
Ενεργός άνθρακας από βιομηχανικό απόβλητο ζάχαρης	44	98.86	Fahim et al., 2006
Σκόνη από φελλό		76.5	Machado et al., 2002
Μπεντονίτης		96	Chakir et al., 2002
Διογκωμένος περλίτης		40	
Κάρβουνο	500	>90%	Dahbi et al., 2002
Καταβύθιση, Συσσωμάτωση & UF	63	99.7	Christensen & Delwiche, 1982
Βιομάζα (<i>rose waste biomass</i>)	100	98	Iftikhar et al., 2009

Η λειτουργία των εξεταζόμενων συστημάτων υπό συγκεκριμένες συνθήκες επιτυγχάνει σημαντική απομάκρυνση Zn από τα διαφορετικά είδη υγρής φάσης οδηγώντας σε παραγωγή εκροής που πληροί τα κριτήρια επαναχρησιμοποίησης και απόρριψης της US EPA (2004; 2005). Το σύστημα ιλύος-UF σε pH 6 και χωρίς την προσθήκη ορυκτών απομακρύνει τον Zn ≥94% για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου 10–50 mg l⁻¹. Όταν στο σύστημα αυτό προστίθεται μπεντονίτης και βερμικουλίτης οι συνολικές απομακρύνσεις αυξάνονται στο 95–99% για αρχικές συγκεντρώσεις Zn 10–100 mg l⁻¹ σε pH 6, ενώ η λειτουργία του συστήματος σε pH 8 και MLSS ιλύος=5g/l οδηγεί σε απομάκρυνση >99.9% για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 320 mg l⁻¹. Η απομάκρυνση του Zn από το σύστημα βερμικουλίτη-UF και μπεντονίτη-UF κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι ≥ 97% σε pH 6 και αρχική συγκέντρωση μετάλλου 10–100 mg l⁻¹,

ενώ επιτυγχάνεται απομάκρυνση 99.4–99.9% σε pH 8 και αρχική συγκέντρωση Zn 320 mg l⁻¹. Η απόδοση του συστήματος μπεντονίτη–UF για την απομάκρυνση του Zn από υδατικά διαλύματα κυμαίνεται από 85–90% σε pH 6 και εύρος αρχικών συγκεντρώσεων 10–200 mg l⁻¹. Στον Πίνακα 6.43 παρουσιάζονται οι αποδόσεις διαφόρων συστημάτων που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση του Zn. Ο μπεντονίτης είναι το πιο αποτελεσματικό ορυκτό για τη δέσμευση του Zn συγκριτικά με το βερμικουλίτη και το ζεόλιθο, με τον τελευταίο να εμφανίζει τη μικρότερη απόδοση.

Πίνακας 6.43: Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Zn

Σύστημα	Απομάκρυνση μετάλλου (%)	Αναφορά
Ιλύς–UF	≥94	Παρούσα μελέτη
Μπεντονίτης–ιλύς–UF	95 - >99.9	
Ζωντανή και αδρανοποιημένη βιομάζα	30-60	Velmurugan et al., 2010
Κέλυφος καβουριού	>90	Vijayaraghavan et al. 2011
Βιομάζα (eucalyptus leaf biomass)	94	Mishra et al., 2010
Επίπλευση–Προσρόφηση–MF	>99.9	Blöcher et al., 2003
Πολυμερές–UF (pH>8)	99.9	Borbély & Nagy, 2009
Συμπλοκοποίηση–μεμβράνες	72.3	Petrov & Nenov, 2004
Επίπλευση–προσρόφηση–MF	>97	Mavrov et al., 2003
Μεμβράνη από ζεόλιθο	92	Zou et al., 2009
Μικκύλια–UF	98	Landaburu–Aguirre et al., 2010
Ανιοντικό τασιενεργό–UF	96.7	Channarong et al., 2010
Μπεντονίτης	66-80	Mishra & Patel, 2009
Gordes ζεόλιθος / Bigadic ζεόλιθος	68	Ören & Kaya, 2006
Ζεόλιθος	45.96	Erdem, 2004
Σερβικός κλινοπιτλόλιθος	13 – 26	Stojakovic et al., 2011
Βερμικουλίτης	9.92–74.04 62.39 - 99.42	Wu et al., 2008c
Μπεντονίτης	33.9	Bereket et al., 1997
Φυσικός βερμικουλίτης	36.42	Blais et al., 2003
Τροποποιημένος με οξύ βερμικουλίτης	18.42	
Φυσικός ζεόλιθος / NaCl–ζεόλιθος	58 / 93	Panayotova & Velikov, 2003
Ζεόλιθος 4A / Zeolite 13X	87 – 97 / 79 – 95	Purna Chandra Rao et al., 2006
Μπεντονίτης	72 – 94	
Συνθετικός ζεόλιθος	66	Álvarez-Ayuso et al., 2003

Η απομάκρυνση του Zn που επιτυγχάνεται από τα παραπάνω συστήματα είναι μεγαλύτερη από αυτές άλλων ερευνητών που εφαρμόζουν ζεόλιθο (Stojakovic et al., 2011; Ören & Kaya, 2006; Erdem, 2004; Álvarez-Ayuso et al., 2003), μπεντονίτη (Mishra & Patel, 2009; Bereket et al., 1997), βερμικουλίτη (Wu et al., 2008c; Blais et al., 2003), ζωντανή και αδρανοποιημένη βιομάζα (Velmurugan et al., 2010) και συμπλοκοποίηση σε συνδυασμό με μεμβράνες (Petrov & Nenov, 2004). Επιπλέον, η απομάκρυνση είναι συγκρίσιμη με αυτή που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή βιομάζας (Mishra et al., 2010) και συνδυασμένου υβριδικού συστήματος επίπλευσης–προσρόφησης (ζεόλιθο)–MF (Blöcher et al., 2003). Οι Ok et al., (2007) πέτυχαν απομάκρυνση Zn > 90% εφαρμόζοντας ωστόσο υψηλή συγκέντρωση ζεόλιθου (Zeolite-Portland cement mixture) σε pH 8, ενώ οι Beyazit et al., 2003 απομάκρυναν πλήρως τον Zn εφαρμόζοντας υψηλές δόσεις ζεόλιθου σε συνδυασμό με σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου. Υψηλή απομάκρυνση Zn επιτυγχάνεται και από τους Purna Chandra Rao et al. (2006) που εφάρμοσαν υψηλή συγκέντρωση ζεόλιθου και μπεντονίτη. Οι Panayotova & Velikov (2003) πέτυχαν μέτρια (53%) απομάκρυνση Zn εφαρμόζοντας φυσικό ζεόλιθο, η οποία αυξήθηκε στο 93% με τη χρήση τροποποιημένου με NaCl ζεόλιθου. Η απομάκρυνση Zn που επιτεύχθηκε από τους Cabrera et al. (2005) ανέρχεται στο 90% μόνο κατά τη λειτουργία του συστήματος σε υψηλή συγκέντρωση ορυκτού και χαμηλή συγκέντρωση μετάλλου. Οι Álvarez-Ayuso & García-Sánchez (2003b) απομάκρυναν τον πλήρως τον Zn εφαρμόζοντας τροποποιημένο μπεντονίτη, ενώ οι Veli & Alyüz (2007) αναφέρουν ποσοστιαία απομάκρυνση >98% χρησιμοποιώντας μπεντονίτη σε αλκαλικό περιβάλλον. Οι Borbély & Nagy (2009) απομάκρυναν το Zn σε ποσοστό 99.9% εφαρμόζοντας συνδυασμένο σύστημα πολυμερούς–UF σε pH>8. Συμπερασματικά, η μεμονωμένη

εφαρμογή προσροφητικών υλικών επιτυγχάνει υψηλή απομάκρυνση μετάλλου όταν συνοδεύεται με τουλάχιστον μία από τις παρακάτω συνθήκες: υψηλό pH, υψηλή δόση προσροφητικού υλικού, τροποποίηση των ορυκτών και χαμηλή αρχική συγκέντρωση μετάλλου.

Η απόδοση των συστημάτων που εξετάζονται στην παρούσα διατριβή είναι σημαντικά μικρότερη για την απομάκρυνση του Ni από τα διαφορετικά είδη υγρής φάσης σε σύγκριση με αυτή των υπολοίπων μετάλλων (Pb, Cu και Zn). Πρέπει να σημειωθεί ότι παρόλο που η απομάκρυνση του Ni είναι μικρότερη αυτής των υπολοίπων μετάλλων δεν παύει να είναι σημαντική και μεγαλύτερη σε πολλές περιπτώσεις από αυτές που αναφέρονται από άλλους ερευνητές στη βιβλιογραφία (Πίνακας 6.44). Το σύστημα βερμικουλίτη-ιλύς-UF επιτυγχάνει απομακρύνσεις Ni που κυμαίνονται από 94–97% για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου 10–100 mg l⁻¹ σε pH 6 και >99.6% για αρχική συγκέντρωση 320 mg l⁻¹ και pH 8.

Πίνακας 6.44: Συγκριτική αξιολόγηση τεχνικών που έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για την απομάκρυνση Ni

Σύστημα	C ₀ (mg l ⁻¹)	Απομάκρυνση μετάλλου (%)	Αναφορά
Ιλύς-UF (pH=8)	320	94	Παρούσα μελέτη
Βερμικουλίτης-ιλύς-UF (pH=8)		>99.6	
Πολυμερές-συμπλοκοποίηση-UF	58.69	31.5 – 98.2	Borbély & Nagy, 2009
Μικκύλια-UF	11.74	98.6	Danis & Aydinler, 2009
Προσρόφηση (με μύκητα-fused yeast)	20	64.6	Yin et al., 2008
Προσρόφηση: βιομηχανική λιγνίνη - Προεπεξεργασμένη λιγνίνη	20	90 ~ 100	Betancur et al., 2009
Μήκυτας (προσρόφηση)	22.3	45.5	Ertugrul et al., 2009
Μοντμοριλλονίτης	50 - 300	~ 100	Ijagbemi et al., 2009
Φωτοκαταλυτική διεργασία	15.2	70.6	Kabra et al., 2008b
Ηλεκτροκροκίδωση με ηλεκτρόδια ανοξειδωτού χάλυβα	248, 270, 282	100	Kabdaşli et al., 2008
RO / RO & καθίζηση (lime)	41.2 / 95.4	97.5 / >99	Kalderis et al., 2008
Ηλεκτροκροκίδωση - Ηλεκτροεπίπλευση	50 / 600	~ 97 / ~ 87	Merzouk et al., 2008
Συμπλοκοποίηση/ Καταβύθιση	58.69	up to 99	Xu et al., 2008
Φωτοκαταλυτική επεξεργασία (TiO ₂)		36.4	Kabra et al., 2008a
Κλίνη σταθερής ροής με Fe-προσροφητή	152.6	99.6	Genc-Fuhrman et al., 2008
Κόμποστ		~ 80	Kocasoy & Güvener, 2009
Συσσωμάτωση		96	Machado et al., 2008
Καταβύθιση-Διήθηση-οργανο-φωσφορικοί υποκαταστάτες	40	~ 97	Esalah & Husein, 2008
Συμπλοκοποίηση-UF	50	99 - 100	Molinari et al., 2008
Ηλεκτροδιάλυση	22.9–87.9	99.8 - 99.9	Feng et al., 2007
Ιλύς-ενεργός άνθρακας		94.6	Sirianuntapiboon & Ungkaprasatcha, 2007
Κροκίδωση-συσσωμάτωση-chitosan-μοντμοριλλονίτης		83	Assaad et al., 2007
Micrococcus species (προσρόφηση)	50	55	Congeevaram et al., 2007
Προσρόφηση με τέφρα	20	65	Hasan et al., 2000
Lemna minor (προσρόφηση)	5	87	Axtell et al., 2003
Βιομάζα (Cassia fistula biomass)		90.6 – 99.9	Hanif et al., 2007
Πριονίδι		7 – 25	Srinivasa Rao et al., 2007
Τροποποιημένο με οξύ πριονίδι		9 – 29	
Mg(OH) ₂ /MgO-επικαλυμμένες με Al ₂ O ₃ μεμβράνες (NF)		90	Zhang et al., 2006
Βελτιωμένη ηλεκτροκινητική διεργασία		60-78	Yuan & Weng, 2006
Βιομάζα (pinus sylvestris)	10–30	99.9	Can et al., 2006
Ηλεκτροχημική & βιολογική επεξεργασία		95	Doan et al., 2006
NF		99.9	Chilyumova & Thöming, 2008
Υβριδική επίπλευση-μεμβράνες	3.3	>98.5	Blöcher et al., 2003
Πολυμερές-UF	60		Baticle et al., 2000

Μικκύλια-UF		> 99	Karate & Marathe, 2008
Ζεόλιθος / NaCl ζεόλιθος (pH=8) HCl & NaCl-ζεόλιθος (pH=8)	50	68.2 / 77.1 92.5	Çoruh & Ergun, 2009
Συνθετικός ζεόλιθος	50	86	Álvarez-Ayuso et al., 2003
Na-ζεόλιθος / Grdes / Bigadic ζεόλιθος	50	36 /40 /38	Trkman et al., 2004
Ζεόλιθος	32	50	Cabrera et al., 2005
Σκολεσίτης (scolecite)	30	10	Bosso & Enzweiler, 2002
Μπεντονίτης (calcined bofe)	50	13.56 - 93.23	Vieira et al., 2010
Μοντμοριλλονίτης / TBA μοντμοριλλονίτης	50	62.7 / 26.5	Bhattacharyya & Gupta, 2009; 2008a
Μπεντονίτης	100	72.7	Donat et al., 2005
Τροποποιημένος με οξύ βερμικουλίτης	14.67	21.1	Blais et al., 2003

Αντίστοιχα, η προσθήκη βερμικουλίτη στο σύστημα UF που επεξεργάζεται υγρά απόβλητα που περιέχουν 10–50 mg l⁻¹ Ni σε pH 6 απομακρύνει το 92% του Ni, ενώ σε pH 8 και για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 320 mg l⁻¹ επιτυγχάνεται απομάκρυνση >99.4%. Η απόδοση του συστήματος που χρησιμοποιεί βερμικουλίτη σε συνδυασμό με UF για την απομάκρυνση του Ni από υδατικά διαλύματα είναι >92% για αρχική συγκέντρωση Ni 320 mg l⁻¹ σε pH 8. Οι απομακρύνσεις αυτές είναι μεγαλύτερες από αυτές που επιτυγχάνονται όταν εφαρμόζονται φυσικός και τροποποιημένος ζεόλιθος (Çoruh & Ergun, 2009; Cabrera et al., 2005; Trkman et al., 2004; Álvarez-Ayuso et al., 2003; Bosso & Enzweiler, 2002), μπεντονίτης (Vieira et al., 2010; Bhattacharyya & Gupta, 2009; 2008a; Donat et al., 2005), βερμικουλίτης (Blais et al., 2003), διάφοροι μύκητες και μικροοργανισμοί (Ertugrul et al., 2009; Yin et al., 2008, Axtell et al., 2003), πριονίδι, τέφρα και κόμποστ (Kocasoy & Güvener, 2009; Rao Srinivasa et al., 2007; Hasan et al., 2000), φωτοκαταλυτικές και ηλεκτροχημικές διεργασίες (Kabara et al., 2008a; 2008b). Επιπλέον, παρατηρείται ότι οι εφαρμογές που επιτυγχάνουν συγκρίσιμες ή και υψηλότερες απομακρύνσεις Ni συνήθως εφαρμόζουν συστήματα που περιλαμβάνουν τουλάχιστον ένα από τα ακόλουθα: υψηλά pH (≥8), χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων (< 100 mg l⁻¹), τροποποιημένους προσροφητές και μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αυτών, συνδυασμένη εφαρμογή διεργασιών (κροκίδωση, συμπλοκοποίηση, καταβύθιση, επίπλευση, διήθηση (Danis & Aydiner, 2009; Argun, 2008; Karate & Marathe, 2008; Xu et al., 2008; Hanif et al., 2007; Kocaoaba et al., 2007, Álvarez-Ayuso & García-Sánchez, 2003b). Η εφαρμογή νανοδιήθησης, αντίστροφης όσμωσης και ηλεκτροδιάλυσης οδηγεί σε πλήρη ή πολύ υψηλή απομάκρυνση Ni (Chilyumova & Thming, 2008; Kalderis et al., 2008; Feng et al., 2007).

Τα αποτελέσματα των μελετών που αναφέρονται στους Πίνακες 6.40–6.44 προκύπτουν κυρίως από εφαρμογή των διαφορετικών συστημάτων για την απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Ωστόσο, η αποκλειστική αξιολόγηση της απόδοσης ενός συστήματος για την απομάκρυνση ενός μετάλλου από υδατικά διαλύματα παρέχει ελλιπείς πληροφορίες και δεν προσδίδει αντιπροσωπευτική εικόνα, καθώς η συμπεριφορά του παρουσιάζει σημαντικές διαφορές, όταν αυτό εφαρμοστεί σε σύνθετα μέσα, όπως είναι τα υγρά απόβλητα. Η παρούσα μελέτη καλύπτει το παραπάνω ερευνητικό κενό, καθώς πραγματοποιείται ολοκληρωμένη εξέταση και συγκριτική αξιολόγηση των συστημάτων προσρόφησης-διήθησης σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης. Συνεπώς, τα αποτελέσματα που προέκυψαν μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την πρόβλεψη της συμπεριφοράς των συστημάτων προσρόφησης-διήθησης για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα διάφορα στάδια επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων (προεπεξεργασία, κύρια βιολογική επεξεργασία και τριτοβάθμια επεξεργασία) είναι ιδιαίτερα χρήσιμα για πρακτικές εφαρμογές.

Η απόδοση των συστημάτων για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά διαλύματα εξαρτάται σημαντικά από τις λειτουργικές συνθήκες που εφαρμόζονται, όπως είναι το είδος του ορυκτού, το pH, το είδος της υγρής φάσης, η συγκέντρωση των MLSS κ.λ.π. Επιπλέον, από τη συγκριτική αξιολόγηση των συστημάτων που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων προκύπτουν τα ακόλουθα:

- Η διεργασία δύο σταδίων, όπου η προσθήκη ορυκτών πραγματοποιείται στο διήθημα των υγρών αποβλήτων και της ιλύος και όχι απευθείας σε αυτά επιτυγχάνει μεγαλύτερες απομακρύνσεις των υπό εξέταση μετάλλων από αυτό του ενός σταδίου.

- Η απόδοση του συστήματος ορυκτών-UF για την απομάκρυνση των μετάλλων είναι μεγαλύτερη για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων και ανάμικτου υγρού σε σχέση με αυτή που επιτυγχάνεται στα υδατικά διαλύματα.
- Παρότι η ιλύς εμφανίζει μεγαλύτερη μέγιστη προσροφητική ικανότητα (q_m) από τα ορυκτά (σε υδατικά διαλύματα), εντούτοις η απόδοση του συστήματος λύος-UF είναι σε αρκετές περιπτώσεις μικρότερη από την αντίστοιχη του συστήματος ορυκτών-UF, όταν το τελευταίο εφαρμόζεται για την απομάκρυνση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Αυτό για παράδειγμα παρατηρείται για την απομάκρυνση του Ni από το σύστημα βερμικουλίτη-UF, καθώς και του Zn και του Cu από το σύστημα μπεντονίτη-UF. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η συγκέντρωση της ιλύος που εφαρμόζεται στο σύστημα είναι μικρότερη από αυτή των ορυκτών.
- Η συνδυασμένη εφαρμογή λύος και ορυκτών στο σύστημα υπερδιήθησης είναι πιο αποδοτική από τη μεμονωμένη εφαρμογή των μέσων προσρόφησης, καθώς οδηγεί σε μεγαλύτερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις μετάλλων. Βέβαια, η δράση των ορυκτών για τη δέσμευση των μετάλλων παρεμποδίζεται σημαντικά σε ανταγωνιστικό περιβάλλον λύος.
- Η συνολική απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση των μετάλλων από το ανάμικτο υγρό και τα υγρά απόβλητα αυξάνεται σημαντικά σε αλκαλικό περιβάλλον, καθώς ευνοείται η καταβύθιση/συμπλοκοποίηση των μετάλλων.
- Η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών κατιόντων στο διάλυμα μειώνει τη συνολική απόδοση του συστήματος, καθώς και την απόδοση του προσροφητή για τη δέσμευση συγκεκριμένου μετάλλου. Ο βαθμός στον οποίο συμβαίνει αυτό εξαρτάται από το είδος του μετάλλου, το είδος του προσροφητή και την εκλεκτικότητά του στο προς απομάκρυνση μέταλλο σε σχέση με τα ανταγωνιστικά ιόντα. Το συνολικό q_m των προσροφητών για τη δέσμευση του συνόλου των μετάλλων είναι συνήθως συγκρίσιμη ή ακόμα και μεγαλύτερη από αυτό που προκύπτει για το κάθε μέταλλο ξεχωριστά.
- Η απόδοση των συστημάτων που εξετάζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων στις περισσότερες περιπτώσεις μειώνεται κατά τη σειρά: $Pb > Cu > Cr^{3+} > Zn > Ni$.

6.19 Έμφραξη μεμβρανών

6.19.1 Υπερδιήθηση ενεργού λύος

Η έμφραξη των μεμβρανών αποτελεί το βασικότερο λειτουργικό πρόβλημα που αντιμετωπίζουν τα συστήματα MF/UF/MBR και είναι σημαντικό εμπόδιο για την ευρύτερη εφαρμογή των συστημάτων αυτών (Μαλαμής, 2009; Bouhabila et al., 2001). Στην παρούσα διατριβή αξιολογείται η επίδραση των βαρέων μετάλλων (Cr, Cu, Ni, Pb και Zn), των ορυκτών (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος) καθώς και του είδους της υγρής φάσης (ανάμικτο υγρό και υγρά απόβλητα) στην έμφραξη των μεμβρανών. Τα ορυκτά προστίθενται στο υγρό σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, ώστε να βρεθεί η βέλτιστη συγκέντρωση σε σχέση με τη μείωση της έμφραξης. Η έμφραξη των μεμβρανών ποσοτικοποιείται με τον υπολογισμό της ποσοστιαίας μείωσης της διαπερατότητας (ΔL_{60} %) μετά από 60 λεπτά διήθησης σε σχέση με την αρχική διαπερατότητα της καθαρής μεμβράνης υπολογιζόμενη σε καθαρό νερό (L_0 - clean water permeability). Η έμφραξη που προκαλείται από τα μέταλλα αξιολογείται με τη σύγκριση της μείωσης της διαπερατότητας που παρατηρείται λόγω της διήθησης του δείγματος εμπλουτισμένου με σταθερή συγκέντρωση μετάλλων και του δείγματος στο οποίο δεν προστίθενται βαρέα μέταλλα. Η επίδραση των ορυκτών στην έμφραξη εξετάζεται συγκρίνοντας τη μείωση της διαπερατότητας που συντελείται κατά τη διήθηση του υγρού εμπλουτισμένου με σταθερή συγκέντρωση μετάλλων και ορυκτών με αυτή που παρατηρείται κατά τη διήθηση του υγρού στην οποία δεν έχουν προστεθεί ορυκτά.

Στους Πίνακες 6.45(α)-(γ) δίνεται η ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών διορθωμένης στους 20°C λόγω της διήθησης της ενεργού λύος (για 60 λεπτά) με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθου αντίστοιχα. Στη δεύτερη στήλη του Πίνακα δίνονται οι τιμές του ΔL_{60} για τη διήθηση λύος στην οποία δεν έχει προστεθεί μέταλλο ή ορυκτό. Οι τιμές ΔL_{60} παρουσιάζουν σημαντική διακύμανση, καθώς κυμαίνονται από 21-73%. Αυτό οφείλεται στα διαφορετικά χαρακτηριστικά της ενεργού λύος που χρησιμοποιείται στα συγκεκριμένα πειράματα. Η ενεργός ιλύς παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά διήθησης ανάλογα με τη συγκέντρωση των MLSS,

των κολλοειδών, των διαλυτών (SMP) και δεσμευμένων (EPS) εξωκυτταρικών πολυμερών. Η ιλύς που χρησιμοποιείται στα πειράματα του Ni έχει πιο δυσμενή χαρακτηριστικά διήθησης σε σχέση με την ιλύ που χρησιμοποιείται για τα πειράματα του Cu και Cr. Στην περίπτωση του νικελίου η ιλύς χαρακτηρίζεται από υψηλές συγκεντρώσεις EPS, SMP και κολλοειδών ουσιών (Πίνακας 5.5) με αποτέλεσμα να προκαλείται μεγαλύτερη έμφραξη. Η προσθήκη μετάλλου στην ιλύ σε όλες τις περιπτώσεις συντελεί σε αύξηση της έμφραξης η οποία είναι υψηλή για το Cr και χαμηλή για το Ni και ακολουθεί τη σειρά Cr>πολυσυστατικό (Pb, Zn, Cu, Ni)>Pb>Zn>Cu>Ni.

Πίνακας 6.45(α): Ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών διορθωμένης στους 20°C λόγω της διήθησης ενεργού ιλύος (για 60 λεπτά) με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων βερμικουλίτη

Ορυκτό	Συγκέντρωση βερμικουλίτη (g l ⁻¹)								
	0 ΧΜ	0 ΜΜ	5 ΜΜ	10 ΜΜ	0 ΧΜ	0 ΜΜ	2.5 ΜΜ	7.5 ΜΜ	15 ΜΜ
Μέταλλο	Ποσοστιαία μείωση διαπερατότητας μεμβράνης στους 20°C ΔL₆₀ (%)								
Zn	39.0 (36-41)	48.4 (44-51)	47.2 (42-54)	44.7 (41-49)	44.8 (41-47)	52.5 (48-54)	-	49.1 (42-55)	48.2 (44-53)
Ni	54.8 (52-58)	57.6 (55-60)	50.8 (44-55)	44.6 (38-47)	62 (59-65)	66.8 (63-69)	-	56.3 (51-58)	53.6 (46-55)
Cu	36.0 (33-38)	44.2 (40-47)	43.8 (38-46)	43.7 (40-48)	40 (38-43)	47.9 (44-50)	-	47.8 (37-58)	47.5 (37-52)
Pb (320)	44.2 (40-47)	56.8 (53-59)	56.1 (51-60)	55.2 (49-60)	37 (33-40)	49.5 (46-53)	-	48.0 (40-54)	48.5 (42-54)
Pb (1000)	39.2 (37-42)	57.4 (51-62)	56.2 (53-58)	55.7 (53-60)	31 (27-34)	47.3 (44-51)	-	45.6 (43-48)	43.9 (42-47)
Cr	36.5 (33-40)	58.3 (56-62)	48.3 (41-57)	45.7 (37-50)	33 (28-35)	52.1 (48-54)	47.8 (41-52)	-	37.2 (33-42)
Ni, Zn, Cu, Pb	41.0 (37-44)	58.2 (54-62)	57.0 (50-63)	55.22 (47-60)	45 (39-48)	62.1 (59-64)	-	59.0 (55-62)	57.3 (51-64)

Πίνακας 6.45(β): Ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών διορθωμένης στους 20°C λόγω της διήθησης ενεργού ιλύος (για 60 λεπτά) με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων μπεντονίτη

Ορυκτό	Συγκέντρωση μπεντονίτη (g l ⁻¹)								
	0 ΧΜ	0 ΜΜ	5 ΜΜ	10 ΜΜ	0 ΧΜ	0 ΜΜ	2.5 ΜΜ	7.5 ΜΜ	15 ΜΜ
Μέταλλο	Ποσοστιαία μείωση διαπερατότητας μεμβράνης στους 20°C ΔL₆₀ (%)								
Zn	36.1 (33-39)	48.0 (44-52)	44.0 (39-48)	37.5 (33-42)	38.3 (35-42)	46.5 (38-53)	-	40.6 (33-44)	31.5 (27-34)
Ni	73.1 (68-74)	77.6 (74-81)	71.7 (66-74)	71.8 (67-77)	68.3 (65-71)	70.6 (65-74)	-	64.2 (58-70)	65.3 (60-69)
Cu	31.2 (28-33)	41.1 (38-43)	35.2 (30-38)	38.6 (36-44)	35.7 (32-39)	40.8 (37-44)	-	37.1 (34-41)	39.3 (36-43)
Pb (320)	35.1 (33-40)	49.4 (46-55)	40.8 (37-46)	37.1 (34-42)	38.2 (35-40)	54.1 (48-62)	-	46.3 (42-50)	41 (36-45)
Pb (1000)	30.8 (27-34)	50.2 (46-52)	43.7 (39-46)	40.7 (38-44)	37.8 (35-41)	59.2 (55-62)	-	53.2 (50-55)	48.1 (46-50)
Cr	33.2 (29-37)	59.2 (55-63)	39.4 (36-44)	30.2 (27-35)	29.7 (26-33)	53.4 (50-57)	43.2 (38-47)	-	21.1 (16-24)
Ni, Zn, Cu, Pb	44.7 (41-48)	66.9 (62-69)	64.6 (62-68)	60.0 (56-63)	41.9 (37-45)	63.7 (58-65)	-	58.9 (57-63)	57.6 (55-62)

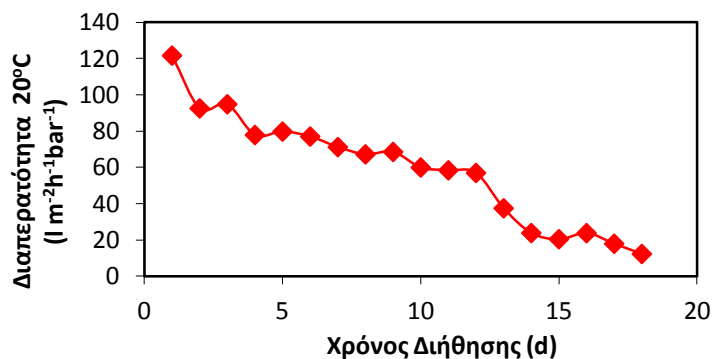
Τα μέταλλα τα οποία κατακρατούνται σημαντικά από τις μεμβράνες (Pb, Cr) συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στην έμφραξη, ενώ το Ni το οποίο βρίσκεται κυρίως σε διαλυτή μορφή δεν συμβάλλει πολύ στην έμφραξη των μεμβρανών. Ωστόσο, η κατακράτηση των μετάλλων από τις μεμβράνες δεν ταυτίζεται με το βαθμό έμφραξης. Για παράδειγμα ο Cu απομακρύνεται σε μεγαλύτερο ποσοστό σε σύγκριση με το Zn αλλά

συντελεί σε μικρότερη μείωση της διαπερατότητας. Επιπλέον, εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων (320 & 1000 mg l⁻¹) Pb στην ενεργό ιλύ. Η υψηλότερη συγκέντρωση Pb έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη έμφραξη των μεμβρανών.

Πίνακας 6.45(γ): Ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών διορθωμένης στους 20°C λόγω της διήθησης ενεργού ιλύος (για 60 λεπτά) με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων ζεόλιθου

Ορυκτό Μέταλλο	Συγκέντρωση ζεόλιθου (g l ⁻¹)								
	0 ΧΜ	0 ΜΜ	5 ΜΜ	10 ΜΜ	0 ΧΜ	0 ΜΜ	2.5 ΜΜ	7.5 ΜΜ	15 ΜΜ
Ποσοστιαία μείωση διαπερατότητας μεμβράνης στους 20°C ΔL ₆₀ (%)									
Zn	39.3 (36-41)	49.0 (38-61)	43.7 (29-57)	37.1 (27-48)	33.1 (29-37)	40.9 (32-53)	-	33.4 (27-41)	24.2 (17-28)
Ni	71.8 (68-73)	75.2 (70-79)	66.8 (57-72)	64.9 (56-71)	77.2 (74-80)	81.2 (73-88)	-	71.4 (62-74)	67.9 (61-74)
Cu	39.2 (37-42)	47.8 (44-49)	38.4 (32-41)	43.1 (38-45)	37.1 (35-41)	43.9 (37-49)	-	36.8 (35-44)	40.5 (37-44)
Pb (320)	40.2 (38-43)	52.3 (47-55)	42.1 (36-46)	39.7 (32-39)	36.1 (33-40)	47.8 (41-51)	-	36.7 (30-41)	32.6 (29-37)
Pb (1000)	42.7 (40-43)	59.4 (56-64)	51.2 (48-53)	47.9 (44-52)	39.5 (37-44)	56.85 (53-58)	-	46.62 (42-48)	43.64 (40-45)
Cr	21.0 (19-24)	39.0 (35-46)	20.9 (16-25)	11.1 (7-15)	35.4 (33-40)	56.4 (52-58)	41.5 (37-45)	-	25.9 (21-30)
Ni, Zn, Cu, Pb	44.7 (42-49)	59.2 (51-64)	55.7 (50-61)	49.3 (44-53)	39.9 (37-42)	57.8 (53-64)	-	52.6 (47-54)	47.7 (41-50)

Στο Σχήμα 6.62 δίνεται η μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών με το χρόνο για τη διήθηση ενεργού ιλύος εμπλουτισμένης με 320 mg l⁻¹ Cr. Κάθε σημείο της καμπύλης αντιστοιχεί στη διαπερατότητα των μεμβρανών όπως προκύπτει μετά από κάθε χημικό καθαρισμό. Επομένως, η μείωση της διαπερατότητας δείχνει τη μόνιμη έμφραξη που επέρχεται στις μεμβράνες του συστήματος. Παρατηρείται ότι σε σύντομο χρονικό διάστημα (> 100 h διήθησης) επέρχεται σημαντική μόνιμη έμφραξη.



Σχήμα 6.62: Διαπερατότητα των χημικά καθαρισμένων μεμβρανών διορθωμένης στους 20°C συναρτήσει του χρόνου λειτουργίας της μονάδας υπερδιήθησης

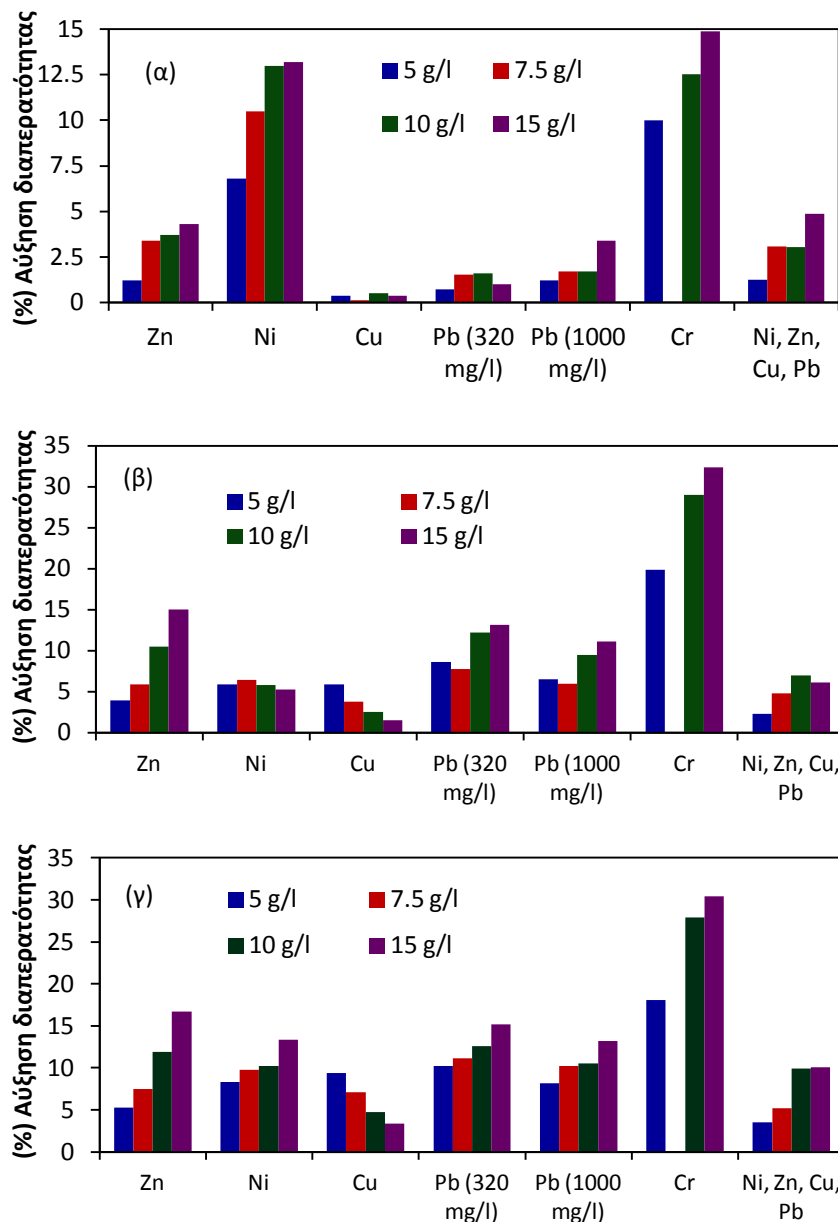
Η προσθήκη ορυκτών στην ενεργό ιλύ συμβάλλει στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών. Τα φυσικά ορυκτά που χρησιμοποιούνται έχουν υψηλή προσροφητική ικανότητα λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που διαθέτουν. Επομένως, έχουν τη δυνατότητα προσρόφησης μέρους των οργανικών και κολλοειδών ουσιών, οι οποίες σε διαφορετική περίπτωση μπορεί να επικάθονταν στη μεμβράνη και να συνέβαλαν σε μεγαλύτερη έμφραξη των μεμβρανών (Μαλαμής, 2009).

Η συμβολή των ορυκτών στη μείωση της έμφραξης για ενεργό ιλύ η οποία έχει εμπλουτιστεί με Zn, Cu, Pb και πολυστοιχειακό διάλυμα μετάλλων ακολουθεί τη σειρά ζεόλιθος>μπεντονίτης>βερμικουλίτης. Στην περίπτωση του Cr η σειρά αλλάζει σε μπεντονίτης>ζεόλιθος>βερμικουλίτης, ενώ στην περίπτωση του Ni η

σειρά που ακολουθείται είναι ζεόλιθου > μπεντονίτης. Παρατηρείται ότι ο ζεόλιθος συνήθως συμβάλλει περισσότερο στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών σε σύγκριση με το μπεντονίτη και το βερμικουλίτη, γεγονός που σημαίνει ότι έχει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης διαλυτών και κολλοειδών οργανικών ουσιών στην επιφάνειά του. Ο ζεόλιθος έχει πιο ανοιχτή δομή από τα άλλα ορυκτά με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η προσρόφηση οργανικών ουσιών στην επιφάνειά του. Η προσθήκη του βερμικουλίτη συνήθως συμβάλλει ελάχιστα (<5%) στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών με εξαίρεση την περίπτωση του Ni και του Cr όπου η προσθήκη βερμικουλίτη συμβάλλει στη μείωση της έμφραξης. Μία πιθανή εξήγηση της πολύ περιορισμένης μείωσης της έμφραξης έχει να κάνει το γεγονός ότι ο βερμικουλίτης έχει μικρότερη ειδική επιφάνεια σε σχέση με τα άλλα δύο ορυκτά ($S_{BET} = 20.82 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$). Η ειδική επιφάνεια του ζεόλιθου είναι $28.64 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, και του μπεντονίτη $41.87 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Επομένως, θεωρητικά ο μπεντονίτης θα έπρεπε να έχει υψηλότερη προσροφητική ικανότητα και να παρουσιάζει υψηλότερη μείωση της έμφραξης σε σύγκριση με το ζεόλιθο. Όμως από τα πειράματα παρατηρήθηκε ότι όταν διαβρέχεται ο μπεντονίτης σχηματίζει συσσωματώματα τα οποία διασπώνται μόνο μερικώς με την ανάδευση. Ως αποτέλεσμα αυτού, η πραγματικά διαθέσιμη ειδική επιφάνεια του μπεντονίτη μπορεί να είναι μικρότερη από αυτή του ζεόλιθου. Αυτός είναι ο λόγος που η μείωση της έμφραξης είναι υψηλότερη με την προσθήκη ζεόλιθου. Η προσθήκη ορυκτών για τη μείωση της έμφραξης φαίνεται ότι είναι πολύ ευνοϊκή όταν διηθείται υλός εμπλουτισμένη με Cr, καθώς επιτυγχάνεται μείωση της έμφραξης έως 30–32%. Αντίθετα, η μικρότερη συνεισφορά των ορυκτών στον περιορισμό της έμφραξης παρατηρείται κατά τη διήθηση υλός που περιέχει Cu και σε πολυστοιχειακό διάλυμα μετάλλων. Στην περίπτωση του Cu η έμφραξη που παρατηρείται είναι εξ αρχής περιορισμένη σε σύγκριση με τα άλλα μέταλλα και επομένως η προσθήκη ορυκτών δεν συντελεί σε σημαντική μείωση της έμφραξης. Όταν διηθείται υλός εμπλουτισμένη με πολυσυστατικό διάλυμα μετάλλων η περιορισμένη μείωση της έμφραξης από την παρουσία των ορυκτών οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση μετάλλων (1280 mg l^{-1}). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να παραμένει σημαντική συγκέντρωση μετάλλων σε μη δεσμευμένη μορφή η οποία συμβάλλει στην έμφραξη των μεμβρανών. Επιπλέον, όταν διηθείται υλός εμπλουτισμένη με 1000 mg l^{-1} Pb η μείωση στην έμφραξη των μεμβρανών λόγω της προσθήκης ορυκτών είναι συνήθως μικρότερη από αυτή που παρατηρείται για τα 320 mg l^{-1} Pb. Συμπερασματικά, η επίδραση του ορυκτού στην έμφραξη εξαρτάται όχι μόνο από το είδος και τη συγκέντρωση του ορυκτού αλλά και από το είδος και τη συγκέντρωση του μετάλλου που περιέχεται στη λύ καθώς και από τα αρχικά χαρακτηριστικά αυτής και τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις.

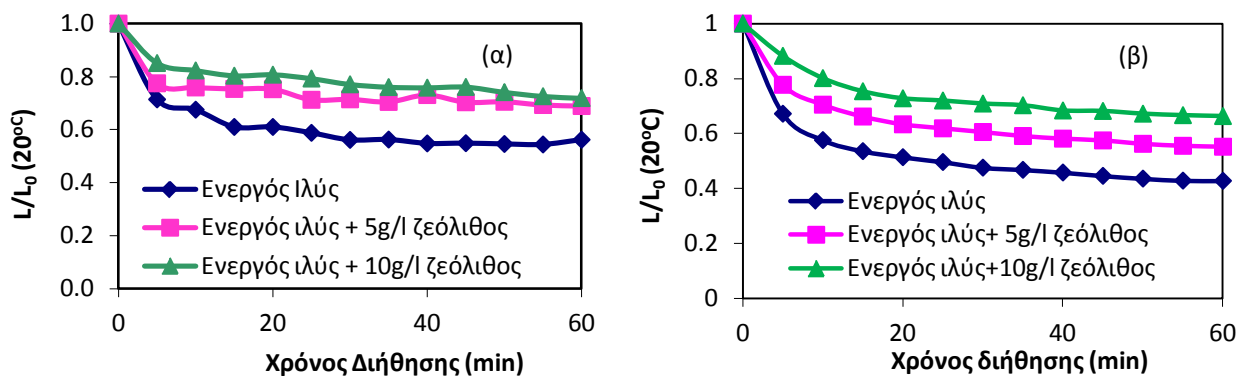
Στο Σχήμα 6.63 (α–γ) δίνεται η καθαρή (net) αύξηση της διαπερατότητας λόγω της προσθήκης διαφορετικών συγκεντρώσεων βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθου αντίστοιχα στην ενεργό λύ. Στις περισσότερες περιπτώσεις η αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού έχει ως αποτέλεσμα τη βαθμιαία μείωση της έμφραξης των μεμβρανών, λόγω της αύξησης των διαθέσιμων θέσεων των ορυκτών για προσρόφηση οργανικών κολλοειδών και διαλυτών σωματιδίων της λύος καθώς και των μετάλλων. Μια άλλη πιθανή εξήγηση για τη μείωση της έμφραξης με την αύξηση της δόσης του ορυκτού είναι η αύξηση του πορώδους της ενεργού λύος με αποτέλεσμα να βελτιώνονται τα χαρακτηριστικά διήθησης. Η βέλτιστη συγκέντρωση ορυκτού σε σχέση με τη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών είναι συνήθως αυτή των 15 g l^{-1} . Αντίθετα, συμπεριφορά παρατηρείται για τη διήθηση λύος η οποία είναι εμπλουτισμένη με Cu, όπου η μέγιστη μείωση της έμφραξης επιτυγχάνεται για τις χαμηλότερες εξεταζόμενες συγκεντρώσεις ορυκτού ($5\text{--}7.5 \text{ g l}^{-1}$). Η μέση αύξηση της διαπερατότητας που επιτυγχάνει η προσθήκη 10 g l^{-1} ζεόλιθου ακολουθεί τη σειρά $\text{Cr} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni} \approx \text{πολυσυστατικό} > \text{Cu}$, η προσθήκη 10 g l^{-1} μπεντονίτη τη σειρά $\text{Cr} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{πολυσυστατικό} > \text{Ni} > \text{Cu}$ και η προσθήκη 10 g l^{-1} βερμικουλίτη τη σειρά $\text{Ni} \approx \text{Cr} > \text{Zn} > \text{πολυσυστατικό} > \text{Pb} > \text{Cu}$. Η μέγιστη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών που παρατηρείται λόγω της προσθήκης ορυκτών ακολουθεί τη σειρά: $\text{Cr}(15 \text{ g l}^{-1} \text{ μπεντονίτη}, 15 \text{ g l}^{-1} \text{ ζεόλιθου}) > \text{Zn}(15 \text{ g l}^{-1} \text{ ζεόλιθου}) > \text{Pb}(15 \text{ g l}^{-1} \text{ ζεόλιθου}) > \text{Ni}(10, 15 \text{ g l}^{-1} \text{ βερμικουλίτη}, 15 \text{ g l}^{-1} \text{ ζεόλιθου}) > \text{πολυσυστατικό}(10, 15 \text{ g l}^{-1} \text{ ζεόλιθου}) > \text{Cu}(5 \text{ g l}^{-1} \text{ ζεόλιθου})$. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η συγκέντρωση των 15 g l^{-1} είναι πιο αποτελεσματική για τη μείωση της έμφραξης σε σχέση με τις μικρότερες συγκεντρώσεις. Ωστόσο, η διαφορά που παρατηρείται στην αύξηση της έμφραξης ανάμεσα στα 10 και 15 g l^{-1} ορυκτού είναι μικρή. Το γεγονός αυτό σε συνδυασμό με την παραγωγή λύος με μικρότερη συγκέντρωση στερεών, καθιστά προτιμητέα την προσθήκη ορυκτών στην λύ σε συγκέντρωση 10 g l^{-1} . Εξαίρεση παρατηρείται κατά τη διήθηση λύος εμπλουτισμένης με Cu όπου η προσθήκη 5 g l^{-1} ζεόλιθου και μπεντονίτη είναι πιο αποτελεσματική από τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις ορυκτών που εξετάζονται, ενώ η μεταβολή της δόσης του βερμικουλίτη από τα 5 στα 15 g l^{-1} δεν επηρεάζει

την έμφραξη των μεμβρανών, καθώς το συγκεκριμένο ορυκτό δεν συμβάλλει στον περιορισμό της έμφραξης.



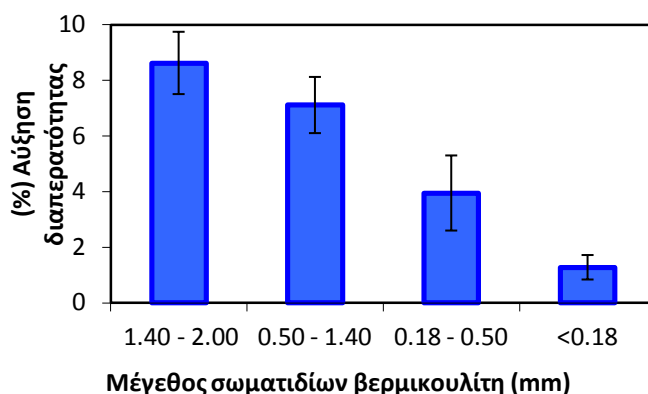
Σχήμα 6.63: Αύξηση της διαπερατότητας των μεμβρανών λόγω της προσθήκης (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη και (γ) ζεόλιθου στην ενεργό ιλύ

Στο Σχήμα 6.64 απεικονίζεται η διακύμανση της διαπερατότητας των μεμβρανών ανηγμένης ως προς την αρχική διαπερατότητα (L/L_0 20°C) με το χρόνο διήθησης για ενεργό ιλύ που περιέχει (α) 320 mg l⁻¹ Cr και (β) 320 mg l⁻¹ Zn χωρίς και με την προσθήκη ορυκτών (δύο χαρακτηριστικά πειράματα διήθησης). Η μπλε καμπύλη δείχνει τη μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών λόγω της διήθησης ιλύος στην οποία δεν έχει πραγματοποιηθεί προσθήκη ορυκτού. Σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη ορυκτού στην ιλύ συντελεί σε αύξηση της διαπερατότητας των μεμβρανών ανά δεδομένο χρόνο σε σύγκριση με τη διήθηση ιλύος απουσία του ορυκτού, καθώς αυξάνεται η ροή διήθησης για δεδομένη διαμεμβρανική πίεση. Τα αποτελέσματα προγενέστερων ερευνητικών εργασιών δείχνουν ότι η προσθήκη φυσικού ζεόλιθου στη βιομάζα μπορεί να μειώσει την έμφραξη των μεμβρανών (Μαλαμής, 2009). Επιπλέον, σε όλες τις περιπτώσεις μετά τα πρώτα 40 λεπτά λειτουργίας του συστήματος η διαπερατότητα των μεμβρανών τείνει να σταθεροποιηθεί.



Σχήμα 6.64: Μεταβολή της διαπερατότητας των μεμβρανών ανηγμένης ως προς της αρχική διαπερατότητα στους 20°C για ενεργό ιλύ εμπλουτισμένη με (α) 320 mg l⁻¹ Cr³⁺ και (β) Zn με και χωρίς την προσθήκη ζεόλιθου

Επιπλέον, εξετάζεται η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών κατά τη διήθηση ενεργού ιλύος που έχει εμπλουτισθεί με ψευδάργυρο (Σχήμα 6.65). Παρατηρείται ότι η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του βερμικουλίτη οδηγεί σε μείωση της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος. Ωστόσο η μείωση αυτή είναι περιορισμένη (<8%). Φαίνεται ότι οι κολλοειδείς ουσίες που περιέχονται στην ενεργό ιλύ δεσμεύονται—προσροφώνται ευκολότερα στον κοκκώδη βερμικουλίτη από ότι σε αυτόν που βρίσκεται σε μορφή σκόνης. Επιπλέον, ο κοκκώδης βερμικουλίτης που επικάθεται στην επιφάνεια των μεμβρανών μπορεί να απομακρυνθεί πιο εύκολα από αυτόν που είναι σε μορφή σκόνης με τον αερισμό που εφαρμόζεται στο σύστημα. Επομένως, ο κοκκώδης βερμικουλίτης (μέγεθος 2.0–1.4mm) είναι πιο αποτελεσματικός για τον περιορισμό της έμφραξης, ενώ είναι ταυτόχρονα λιγότερο αποδοτικός για την απομάκρυνση του Zn σε σύγκριση με τον βερμικουλίτη που προστίθεται στην ενεργό ιλύ σε μορφή σκόνης.



Σχήμα 6.65: Επίδραση της κοκκομετρίας του βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών (pH = 6, συγκέντρωση ορυκτού = 5 g l⁻¹, χρόνος ανάδευσης = 2h, C₀=320 mg l⁻¹, MLSS=3.7 g l⁻¹)

6.19.2 SEM – EDX ανάλυση

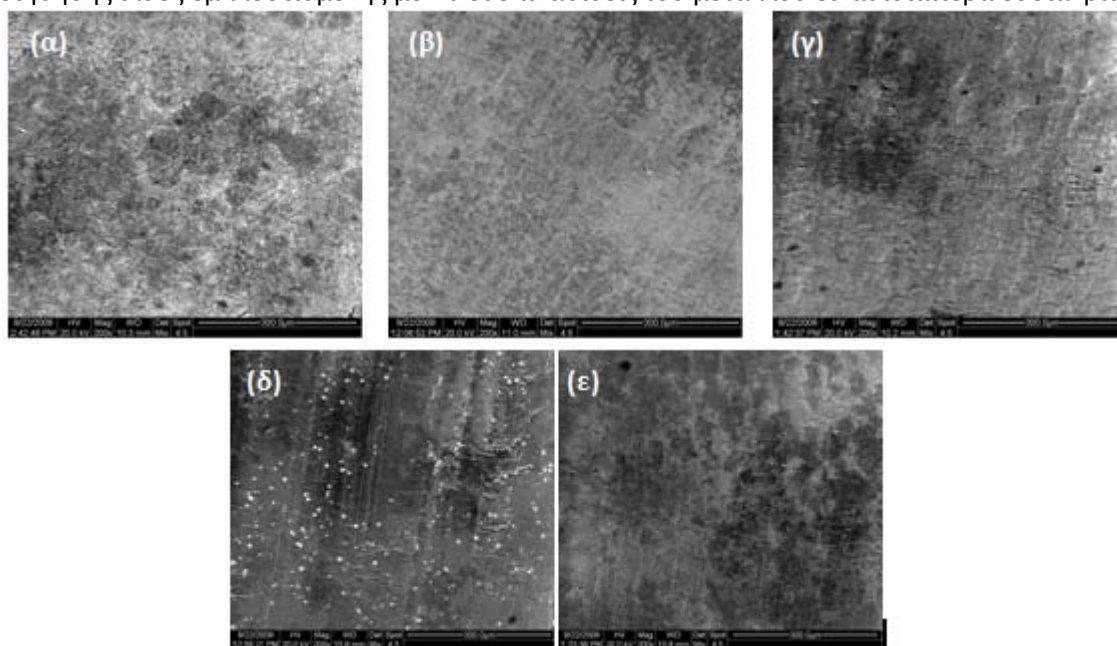
Με την ολοκλήρωση κάθε σειράς πειραμάτων διήθησης της ενεργού ιλύος αφαιρούνται ίνες από τις μονάδες των μεμβρανών και πραγματοποιείται οπτικός έλεγχος και ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση χρησιμοποιώντας SEM και EDX σε διάφορα σημεία κατά μήκος των ινών με στόχο να προσδιοριστεί η επίδραση των μετάλλων στην έμφραξη των μεμβρανών. Με αυτό τον τρόπο είναι δυνατός ο προσδιορισμός των επικαθίσεων στις μεμβράνες. Στον Πίνακα 6.46 δίνονται χαρακτηριστικές αναλύσεις της ποσοστιαίας συνεισφοράς των στοιχείων που ανιχνεύονται στην επιφάνεια των μεμβρανών. Η ποσοστιαία συνεισφορά του άνθρακα και οξυγόνου είναι πολύ υψηλή, ενώ σημαντική είναι και η συγκέντρωση του φθόριου. Τα τρία αυτά στοιχεία είναι τα στοιχεία από τα οποία αποτελείται το υλικό των μεμβρανών (PVDF). Ωστόσο, η υψηλή ποσοστιαία συγκέντρωση του οξυγόνου σε σχέση με τον άνθρακα δείχνει ότι έχει επέλθει σημαντική οργανική έμφραξη από τα συστατικά της ενεργού ιλύος. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι η ανάλυση EDX στην επιφάνεια της μεμβράνης δεν ανιχνεύει το υδρογόνο και επομένως όλες οι οργανικές ουσίες ανιχνεύονται ως άνθρακας. Στην καθαρή μεμβράνη που λαμβάνεται μετά από χημικό καθαρισμό το φθόριο αποτελεί σημαντικό ποσοστό από το ολικό ποσοστό των στοιχείων που

ανιχνεύονται, καθώς η παρατηρούμενη έμφραξη είναι μικρή. Αντίθετα, όταν η έμφραξη είναι πολύ μεγάλη η ποσοστιαία συνεισφορά του υλικού της μεμβράνης είναι πάρα πολύ μικρή.

Πίνακας 6.46: Ανάλυση SEM-EDX στην επιφάνεια των μεμβρανών

Στοιχείο	Συγκέντρωση (%) κ.β.				
C	30.72	22.96	29.07	41.48	27.53
O	44.98	47.86	40.83	34.22	52.35
F	10.49	18.7	14.90	7.36	6.37
Al	0.61	0.32	1.97	0.95	2.76
Si	0.50	0.45	-	-	-
P	1.51	0.75	0.42	1.85	-
Cl	1.07	0.25	1.31	-	-
S	0.31	-	-	0.44	0.78
K	-	-	1.37	0.92	2.63
Ca	-	0.42	2.56	2.19	3.75
Cr	9.81	-	-	-	-
Pb	-	-	-	10.37	-
Cu	-	8.29	-	-	-
Zn	-	-	7.57	0.22	-
Ni	-	-	-	-	3.83
Άθροισμα	100	100	100	100	100

Στα Σχήματα 6.66 (α–ε) απεικονίζεται η επιφάνεια χρησιμοποιημένης μεμβράνης μετά την ολοκλήρωση των πειραμάτων διήθησης ενεργού ιλύος εμπλουτισμένης με χρώμιο, χαλκό, νικέλιο, μόλυβδο και ψευδάργυρο αντίστοιχα όπως φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης. Στην περίπτωση της διήθησης ιλύος εμπλουτισμένης με Pb οι επικαθίσεις του μετάλλου είναι ιδιαίτερα ευδιάκριτες.



Σχήμα 6.66: Μικρογραφία SEM της επιφάνειας χρησιμοποιημένης μεμβράνης που έχει διηθηθεί ενεργός ιλύς εμπλουτισμένη με (α) χρώμιο, (β) χαλκό, (γ) νικέλιο, (δ) μόλυβδο (ε) ψευδάργυρος (Μεγέθυνση 200x)

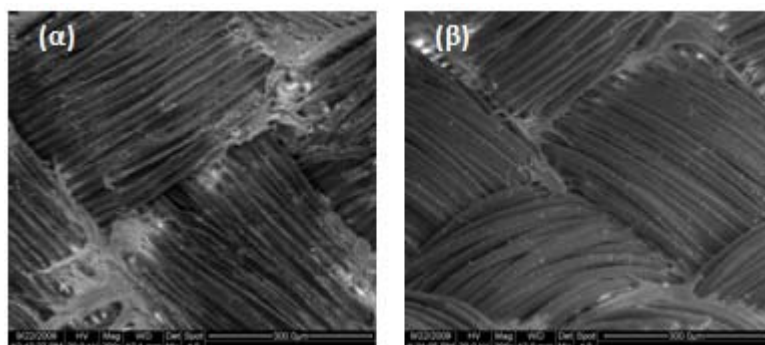
Στον Πίνακα 6.47 συνοψίζεται η ποσοστιαία συνεισφορά των μετάλλων που ανιχνεύονται στην επιφάνεια και το εσωτερικό των ινών για διαφορετικά σημεία των ινών μεμβρανών όπως έχουν προκύψει μετά από κάθε πειραματική σειρά διήθησης ιλύος εμπλουτισμένης με το υπό εξέταση μέταλλο. Κάθε τιμή του Πίνακα αντιστοιχεί στο μέσο όρο τιμών που λαμβάνονται από τουλάχιστον 4–5 μετρήσεις στην επιφάνεια και στο εσωτερικό των ινών των μεμβρανών. Επιπλέον, υπολογίζεται ένα συνολικός μέσος όρος της συνεισφοράς του κάθε μετάλλου στην έμφραξη των μεμβρανών. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι υπάρχει

σημαντική διακύμανση στην ποσοστιαία συνεισφορά των μετάλλων στην έμφραξη των μεμβρανών. Εντούτοις προκύπτει ότι υπάρχουν συγκεκριμένα μέταλλα που φράζουν περισσότερο τις μεμβράνες. Συγκεκριμένα η σειρά που ακολουθείται είναι η εξής: Cr(13.4%)>Pb(9.5%)>Cu(8.4%)>Zn(7.9%)>Ni(2.6%). Η συγκεκριμένη σειρά έχει προκύψει για συγκεκριμένες λειτουργικές συνθήκες (pH, SS, C₀) οι οποίες επηρεάζουν το βαθμό συνεισφοράς των μετάλλων στην έμφραξη. Παρότι η σειρά αυτή δεν συμφωνεί απόλυτα με την αντίστοιχη σειρά που έχει προκύψει από τα πειράματα στα οποία προσδιορίζεται η μείωση της διαπερατότητας, εντούτοις επιβεβαιώνονται τα ακόλουθα: (1) η διήθηση ενεργού ιλύος που περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις Cr οδηγεί σε πολύ μεγάλη έμφραξη. (2) οι επικαθίσεις Pb είναι σημαντικές, (3) παρά το γεγονός ότι το Cr απομακρύνεται σε μικρότερο βαθμό από το Pb, εντούτοις οι παρατηρούμενες επικαθίσεις Cr είναι πολύ περισσότερες από τις αντίστοιχες του Pb, (4) συνήθως τα μέταλλα τα οποία παρουσιάζουν τις υψηλότερες απομακρύνσεις από τις UF μεμβράνες (π.χ. Pb) φαίνεται να συμβάλλουν περισσότερο στην έμφραξη των μεμβρανών. Αντίθετα, τα μέταλλα που χαρακτηρίζονται από χαμηλότερες απομακρύνσεις (π.χ. Ni) προκαλούν μικρότερη έμφραξη.

Πίνακας 6.47: Ποσοστιαία συνεισφορά των βαρέων μετάλλων στην έμφραξη των μεμβρανών

Στοιχείο	Ποσοστιαία Συνεισφορά (%) κ.β.
Cr	13.4
Pb	9.5
Cu	8.4
Zn	7.9
Ni	2.9

Στα Σχήματα 6.67 (α)-(β) απεικονίζεται το εσωτερικό μέρος δύο ινών μεμβρανών που λαμβάνονται μετά από διήθηση (α) ενεργού ιλύος εμπλουτισμένης με Zn χωρίς την προσθήκη ορυκτού και (β) ενεργού ιλύος εμπλουτισμένης με Zn στην οποία έχουν προστεθεί 10 g l⁻¹ ζεόλιθου. Είναι εμφανές ότι η έμφραξη που παρατηρείται στην ίνα που λαμβάνεται κατόπιν διήθησης απουσία ορυκτού είναι μεγαλύτερη. Αυτό δείχνει τη σημαντική συνεισφορά του ζεόλιθου στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών.



Σχήμα 6.67: Μικρογραφία SEM του εσωτερικού μέρους ίνας μεμβρανών που έχει διηθηθεί με ενεργό ιλύ εμπλουτισμένη με ψευδάργυρο (α) απουσία ορυκτού και (β) με την προσθήκη 10 g l⁻¹ ζεόλιθου (Μεγέθυνση 200x)

6.19.3 Υπερδιήθηση υγρών αποβλήτων

Σε αυτή την ενότητα εξετάζεται η έμφραξη που επέρχεται στις μεμβράνες κατά τη διήθηση υγρών αποβλήτων. Στον Πίνακα 6.48 (α-γ) δίνεται η ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών διορθωμένης στους 20°C λόγω της διήθησης υγρών αποβλήτων (για 60 λεπτά) χωρίς και με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθου αντίστοιχα. Κατά τη διήθηση των υγρών αποβλήτων παρατηρείται πολύ μικρή μείωση της διαπερατότητας, καθώς το ΔL₆₀ (%) είναι πάντοτε μικρότερο από 5%. Τα υγρά απόβλητα έχουν πολύ πιο ευνοϊκά χαρακτηριστικά διήθησης σε σύγκριση με την ενεργό ιλύ, καθώς δεν περιέχουν εξωκυτταρικά πολυμερή, ενώ το ιξώδες τους και τα αιωρούμενα στερεά είναι πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με την ιλύ. Η προσθήκη μετάλλων στα υγρά απόβλητα αυξάνει την έμφραξη κυρίως στα πολυσυστατικά διαλύματα μετάλλων και τον Pb(1000 mg l⁻¹) καθώς και στις δύο περιπτώσεις η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων είναι πολύ υψηλή. Συγκεκριμένα, η προσθήκη 1000 mg l⁻¹ Pb στα υγρά απόβλητα συντελεί σε αύξηση του ΔL₆₀ από 4.6 σε 18.6%, ενώ η προσθήκη των τεσσάρων μετάλλων αυξάνει το ΔL₆₀ από 3.3 σε 10.0%. Η εφαρμογή ορυκτών μειώνει την έμφραξη σε κάποιο βαθμό.

Πίνακας 6.48(α): Ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών διορθωμένης στους 20°C λόγω της διήθησης υγρών αποβλήτων (για 60 λεπτά) με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων βερμικουλίτη

Ορυκτό	Συγκέντρωση βερμικουλίτη (g l ⁻¹)							
	0 XM	0 MM	5 MM	10 MM	0 XM	5 MM	7.5 MM	15 MM
Μέταλλο	Ποσοστιαία μείωση διαπερατότητας μεμβράνης στους 20°C ΔL ₆₀ (%)							
Zn	2.62 (1.9-3.1)	4.71 (3.7-5.9)	3.52 (2.7-5.1)	2.05 (0.8-3.7)	4.49 (3.8-6.1)	6.98 (5.1-7.8)	5.01 (4.1-6.4)	3.69 (2.9-4.4)
Ni	4.72 (3.2-5.8)	5.01 (3.6-6.8)	3.93 (2.8-4.6)	1.65 (0.9-2.1)	4.45 (3.0-5.5)	5.14 (4.2-6.1)	3.12 (2.6-3.5)	1.39 (0.7-1.8)
Cu	3.08 (2.5-3.4)	4.82 (3.3-6.7)	3.66 (2.9-4.7)	4.08 (3.6-5.7)	2.93 (1.9-4.7)	5.44 (4.6-6.3)	5.01 (4.5-6.5)	5.47 (4.8-5.7)
Pb (320 mg l ⁻¹)	2.27 (1.8-3.1)	6.4 (5.5-7.2)	6.62 (5.8-7.1)	5.8 (5.2-7.1)	2.71 (2.1-3.7)	6.5 (5.1-7.7)	6.3 (5.7-6.9)	3.64 (2.9-6.1)
Pb (1000 mg l ⁻¹)	4.64 (3.2-6.9)	18.61 (16.4-19.9)	17.92 (16.4-19.3)	17.31 (15.9-19.6)	4.21 (2.85-5.23)	18.80 (17.2-20.6)	16.65 (15.2-18.0)	16.52 (14.2-18.5)
Ni, Zn, Cu, Pb	3.27 (2.6-5.1)	10.03 (8.3-12.4)	8.83 (7.5-10.2)	7.32 (6.1-9.2)	3.43 (2.27-4.43)	11.33 (9.7-13.3)	9.44 (8.1-11.3)	8.02 (7.2-8.8)

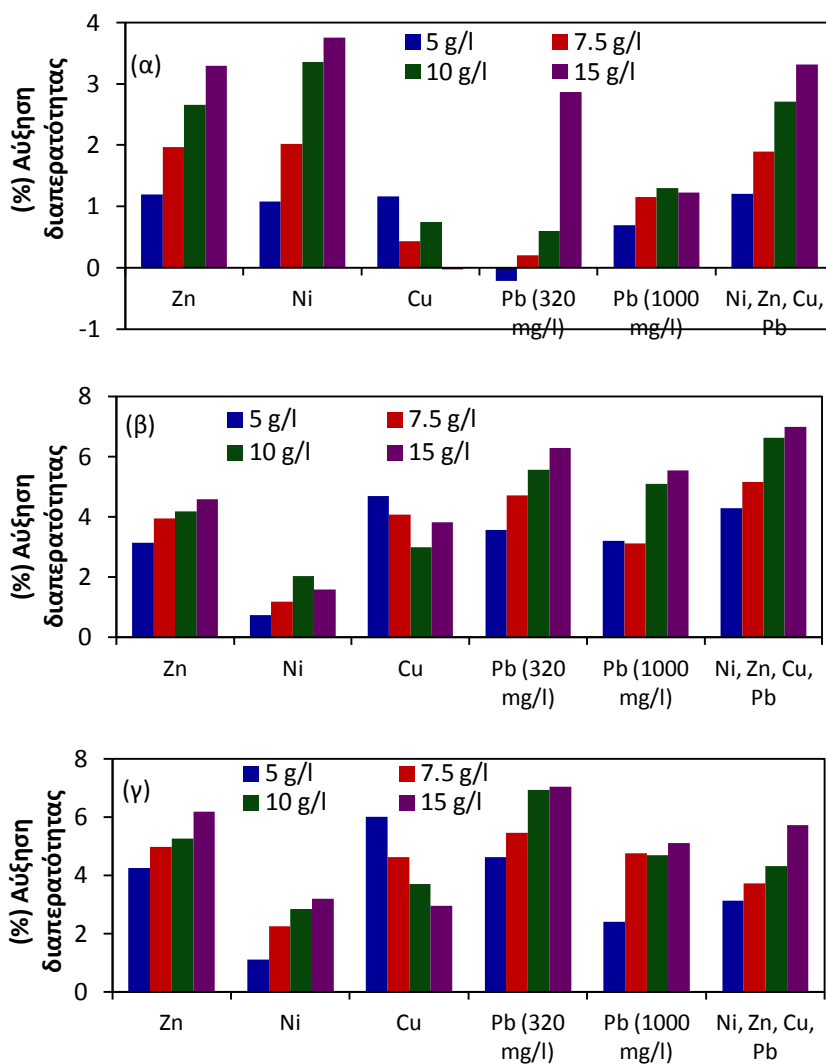
Πίνακας 6.48(β): Ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών διορθωμένης στους 20°C λόγω της διήθησης υγρών αποβλήτων (για 60 λεπτά) με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων μπεντονίτη

Ορυκτό	Μπεντονίτης (g l ⁻¹)							
	0 XM	0 MM	5 MM	10 MM	0 XM	0 XM	7.5 XM	15 XM
Μέταλλο	Ποσοστιαία μείωση διαπερατότητας μεμβράνης στους 20°C ΔL ₆₀ (%)							
Zn	3.71 (2.9-4.8)	6.28 (5.7-6.9)	3.13 (2.7-4.1)	2.09 (1.6-2.5)	2.19 (1.8-3.5)	5.18 (4.7-5.9)	1.23 (0.7-2.0)	0.58 (0.3-0.8)
Ni	4.27 (3.6-6.2)	5.19 (4.8-6.2)	4.44 (3.5-5.2)	3.14 (2.8-3.5)	4.41 (3.8-5.1)	4.46 (4.0-5.1)	3.28 (2.6-3.9)	2.87 (2.3-3.7)
Cu	3.44 (3.1-4.2)	5.33 (4.7-5.9)	0.63 (0.4-1.1)	2.34 (1.9-2.6)	4.21 (3.7-5.1)	7.01 (5.8-7.8)	2.92 (2.5-3.6)	3.19 (2.6-4.0)
Pb (320 mg l ⁻¹)	4.61 (3.7-5.2)	8.84 (7.9-10.2)	5.27 (4.8-5.9)	3.26 (3.0-3.7)	3.72 (3.3-4.6)	7.27 (6.6-8.1)	2.55 (1.8-3.1)	0.97 (0.6-1.2)
Pb (1000 mg l ⁻¹)	4.71 (3.9-5.5)	19.22 (16.7-24.2)	13.01 (10.8-15.4)	11.12 (10.5-11.7)	3.27 (2.5-3.9)	16.77 (14.7-19.1)	8.76 (8.3-10.5)	7.21 (6.5-7.5)
Ni, Zn, Cu, Pb	4.88 (4.1-6.1)	12.95 (9.9-14.8)	8.66 (6.9-10.2)	6.31 (5.7-7.1)	3.41 (2.7-3.9)	9.97 (8.7-12.1)	4.81 (4.2-7.1)	2.98 (2.4-3.5)

Πίνακας 6.48(γ): Ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών διορθωμένης στους 20°C λόγω της διήθησης υγρών αποβλήτων (για 60 λεπτά) με την προσθήκη διαφορετικών συγκεντρώσεων ζεόλιθος

Ορυκτό	Ζεόλιθος (g l ⁻¹)							
	0 XM	0 MM	5.0 MM	10 MM	0 XM	0 MM	7.5 MM	15.0 MM
Μέταλλο	Ποσοστιαία μείωση διαπερατότητας μεμβράνης στους 20°C ΔL ₆₀ (%)							
Zn	3.73 (2.6-4.9)	6.18 (5.5-7.1)	1.91 (0.9-2.2)	0.91 (0.7-1.1)	3.77 (3.2-4.8)	6.38 (5.7-7.1)	1.39 (0.9-1.7)	0.18 (0.11-0.31)
Ni	4.99 (4.1-5.8)	5.73 (4.7-6.4)	4.62 (3.9-5.2)	2.88 (2.3-3.6)	3.42 (3.0-4.1)	3.92 (3.3-5.0)	1.65 (1.2-2.4)	0.72 (0.4-1.0)
Cu	5.22 (4.6-5.8)	8.13 (7.5-8.7)	2.11 (1.6-2.5)	4.43 (4.0-4.7)	4.71 (3.6-5.2)	7.18 (6.5-8.3)	2.55 (1.8-3.1)	4.22 (3.8-4.7)
Pb (320 mg l ⁻¹)	6.30 (5.6-6.9)	11.76 (10.1-13.4)	7.13 (5.8-9.1)	4.82 (4.5-5.6)	5.35 (4.2-6.5)	11.34 (10.8-12.1)	5.87 (5.0-6.7)	4.29 (4.0-4.8)
Pb (1000 mg l ⁻¹)	5.74 (5.1-6.7)	21.11 (18.5-23.8)	18.70 (16.2-21.2)	16.42 (15.2-18.1)	4.73 (3.9-5.6)	22.11 (19.3-24.2)	17.34 (16.3-18.8)	16.99 (15.3-18.2)
Ni, Zn, Cu, Pb	2.47 (2.2-2.7)	10.28 (8.9-12.1)	7.15 (5.3-8.4)	5.95 (4.9-7.4)	2.52 (1.9-3.7)	9.86 (8.5-10.9)	6.13 (5.7-6.4)	4.12 (3.6-4.8)

Στο Σχήμα 6.68 (α-γ) δίνεται η καθαρή αύξηση της διαπερατότητας λόγω της προσθήκης διαφορετικών συγκεντρώσεων βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθου, αντίστοιχα στα υγρά απόβλητα. Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις η προσθήκη ορυκτών οδηγεί σε μείωση της έμφραξης των μεμβρανών. Ωστόσο η αύξηση της διαπερατότητας είναι πολύ πιο περιορισμένη σε σχέση με την αντίστοιχη που παρατηρείται για τη διήθηση ενεργού λύου. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς η διήθηση υγρών αποβλήτων συντελεί σε πολύ περιορισμένη μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών κατά τη διάρκεια των πειραμάτων διήθησης. Η μεγαλύτερη αύξηση της διαπερατότητας παρατηρείται για την προσθήκη 15 g l⁻¹ και 10 g l⁻¹ ζεόλιθου σε 320 mg l⁻¹ Pb και η προσθήκη 15 g l⁻¹ και 10 g l⁻¹ μπεντονίτη στο πολυστοιχειακό διάλυμα και κυμαίνεται στο 7%. Ωστόσο οι διαφορές μεταξύ των διαφορετικών μετάλλων και ορυκτών είναι πολύ μικρές και δεν επιτρέπουν την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.



Σχήμα 6. 68: Αύξηση της διαπερατότητας των μεμβρανών λόγω της προσθήκης (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη και (γ) ζεόλιθου στα υγρά απόβλητα

7. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΩΝ ΡΕΥΜΑΤΩΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ ΜΕ ΤΗΝ ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ, ΦΥΣΙΚΩΝ ΚΑΙ ΒΙΟΛΟΓΙΚΩΝ ΠΡΟΣΘΕΤΩΝ

Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων της Ενότητας 6 έδωσε τη δυνατότητα εύρεσης των βέλτιστων λειτουργικών συνθηκών των συστημάτων που εφαρμόστηκαν για την επεξεργασία διαφορετικών ειδών υγρών αποβλήτων. Τα βελτιστοποιημένα συστήματα χρησιμοποιούνται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από αντιπροσωπευτικές βιομηχανίες του κλάδου των βαφείων-φινιριστηρίων (Β-Φ), της παραγωγής βασικών μετάλλων και κατασκευής μεταλλικών προϊόντων (Μ) και της παραγωγής χημικών ουσιών και προϊόντων (ΧΜ) που εδρεύουν στην ευρύτερη περιοχή Οινοφύτων-Σχηματαρίου. Σκοπό αποτελεί η αποτελεσματική απομάκρυνση μετάλλων και άλλων ρυπαντών, ώστε να πληρούνται οι προϋποθέσεις απόρριψης της κατάλληλα επεξεργασμένης εκροής σε ένα κεντρικό αποχετευτικό αγωγό και να ακολουθήσει η επεξεργασία της στην υφιστάμενη ΕΕΛ Σχηματαρίου και Οινοφύτων. Επιπλέον, η ποιότητα της επεξεργασμένης εκροής συγκρίνεται με τα όρια που τίθενται από την ΕΡΑ (2005) για την απόρριψη των κατάλληλα προ-επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων των επιμεταλλωτηρίων στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων. Η μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων σε χαμηλά επίπεδα δίνει εναλλακτικά τη δυνατότητα της περαιτέρω βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων χωρίς να υπάρχει κίνδυνος αναχαίτισης της μικροβιακής δραστηριότητας της βιομάζας του συστήματος. Τα συστήματα και οι συνθήκες που εφαρμόζονται κατά την επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων δίνονται στις Ενότητες 3.4.15-3.4.17.

7.1 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων βαφείων – φινιριστηρίων

Στην παρούσα Ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης μετάλλων, χρώματος και οργανικού φορτίου από τα υγρά απόβλητα 5 βαφείων-φινιριστηρίων (Β-Φ 1-5) με την υιοθέτηση της διεργασίας UF ως ενός αυτοτελούς σταδίου επεξεργασίας, καθώς και σε συνδυασμό με κατάλληλους προσροφητές. Η εφαρμογή των μεμβρανών UF σε συνδυασμό με την ιζηματοποίηση/συμπλοκοποίηση και την προσρόφηση αναμένεται να μειώσει τη συγκέντρωση των μετάλλων, του οργανικού φορτίου και του χρώματος από τα υγρά των Β-Φ (1-5).

7.1.1 Αρχικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων και προσροφητικών υλικών

Τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τις 5 βιομηχανίες που δραστηριοποιούνται στον κλάδο των Β-Φ δίνονται στον Πίνακα 7.1. Η αρχική σύσταση των ανεπεξέργαστων ή μερικώς επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων διαφέρουν από βιομηχανία σε βιομηχανία. Τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων διαμορφώνονται κυρίως από τις κύριες και βοηθητικές πρώτες ύλες (π.χ. οργανικές ουσίες, χρώματα, βαφές, πρόσθετα βαφής, σταθεροποιητές, διαβρέκτες, απορρυπαντικά, χημικά κ.λ.π.) που χρησιμοποιούνται στην παραγωγική διαδικασία που ακολουθεί η κάθε βιομηχανία, καθώς και από τη συγκέντρωση αυτών, ενώ σημαντικό παράγοντα αποτελεί η ποσότητα των υγρών αποβλήτων που παράγεται από το κάθε στάδιο. Στον Πίνακα 3.5 (Ενότητα 3.4.2) δίνονται οι πρώτες ύλες και τα στάδια της παραγωγικής διαδικασίας κάθε βιομηχανίας που αποτελούν πηγές υγρών αποβλήτων. Τα παραγόμενα υγρά απόβλητα των βαφείων - φινιριστηρίων προέρχονται κυρίως από τα στάδια της υγρής επεξεργασίας του υλικού που λαμβάνουν χώρα. Σημαντικός όγκος υγρών αποβλήτων επιβαρυσμένων με βαρέα μέταλλα, οργανικό φορτίο, χρώμα και άλλους ρυπαντές παράγεται από δραστηριότητες όπως είναι η βαφή, η τυποβαφή το φινίρισμα, το πλύσιμο, η έκπλυση, ο καθαρισμός-απολίπανση. Η συνεισφορά των υπόλοιπων σταδίων (π.χ. μερσερισμός, απολκολάρισμα) στην παραγωγή υγρών αποβλήτων εξαρτάται από τις διεργασίες και τις πρώτες ύλες που εφαρμόζονται σε αυτά. Η διακύμανση της ποσότητας και των ποιοτικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων αποβλήτων εξαρτάται τόσο από τον χρόνο διάρκειας κάθε επεξεργασίας όσο και από τη δυνατότητα εκκένωσης ταυτόχρονα πολλών δεξαμενών. Η απευθείας διάθεση των υγρών αποβλήτων των Β-Φ μπορεί να προκαλέσει προβλήματα, κυρίως στους επιφανειακούς αποδέκτες ή να οδηγήσει σε αναχαίτιση της δραστηριότητας της βιομάζας σε περίπτωση που ακολουθεί βιολογική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Το pH των εξεταζόμενων υγρών αποβλήτων κυμαίνεται στο εύρος 5.63 – 9.21 ανάλογα με τη βιομηχανία από την οποία προέρχονται, ενώ το περιεχόμενο των δειγμάτων σε χρώμα κυμαίνεται από 17 – 337 mg Pt l⁻¹

¹. Τα υγρά απόβλητα των Β-Φ χαρακτηρίζονται από χαμηλή συγκέντρωση φωσφόρου, αμμωνιακού και νιτρικού αζώτου, ενώ το περιεκτικότητά τους σε χλωριόντα, θειικά και ανθρακικά είναι υψηλό. Τα αρχικά χαρακτηριστικά της ιλύος και των ορυκτών που εφαρμόζονται ως μέσα προσρόφησης δίνονται στην Ενότητα 5.

Πίνακας 7.1: Αρχικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις 5 βιομηχανίες του κλάδου των Β-Φ

Παράμετρος	Β-Φ 1	Β-Φ 2	Β-Φ 3	Β-Φ 4	Β-Φ 5
pH	5.84 (5.63-5.91)	6.81 (6.55-6.96)	7.54 (7.38-7.75)	8.12 (7.85-8.29)	9.09 (8.89-9.21)
TSS (mg l ⁻¹)	94 (67-145)	200 (165-267)	138 (56-258)	59 (33-78)	227 (187-273)
VSS (mg l ⁻¹)	72 (46-116)	184 (143-240)	73 (34-135)	41 (25-58)	122 (103-148)
Χρώμα (mgPt l ⁻¹)	51 (38-62)	29 (17-44)	251 (201-337)	112 (88-137)	133 (94-191)
COD (mg l ⁻¹)	433 (375-507)	774 (633-1106)	660 (541-773)	583 (497-635)	479 (342-577)
DOC (mg l ⁻¹)	41.6 (28.1-61.7)	56.8 (44.6-75.4)	98.4 (77.9-137.1)	212.7 (183.5-271.8)	55.7 (33.6-87.9)
IC (mg l ⁻¹)	15.9 (12.1-18.6)	19.4 (17.0-23.4)	90.1 (77.8-98.6)	165.2 (147.5-171.9)	123.2 (111.6-129.0)
SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	108 (79-142)	92 (72-125)	370 (283-457)	620 (479-709)	334 (289-367)
Cl ⁻ (mg l ⁻¹)	226 (177-239)	1040 (970-1210)	560 (485-657)	126 (88-158)	135 (116-169)
Λίπη & Έλαια (mg l ⁻¹)	<1 (-)	<1 (-)	67.3 (44.5-76.2)	52.9 (37.4-77.5)	<1 (-)
TDS (mg l ⁻¹)	3075 (2525-3610)	2020 (1721-2357)	4325 (3667-4955)	1025 (813-1432)	2103 (1787-2354)
Ni (mg l ⁻¹)	200	200	200	200	200
Zn (mg l ⁻¹)	200	200	200	200	200
Cu (mg l ⁻¹)	200	200	200	200	200
Pb (mg l ⁻¹)	200	200	200	200	200
Fe (mg l ⁻¹)	1.23 (0.05-2.2)	<0.02 (-)	<0.02 (-)	<0.02 (-)	<0.02 (-)
Cd (mg l ⁻¹)	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002	<0.002
Mn (mg l ⁻¹)	1.77 (0.77-4.21)	<0.01 (-)	<0.01 (-)	0.68 (<0.01-1.95)	<0.01 (-)
Ολικό Cr (mg l ⁻¹)	1.31 (<0.02-2.7)	<0.02 (-)	<0.02 (-)	<0.02 (-)	<0.02 (-)
Cr ⁶⁺ (mg l ⁻¹)	<0.01 (-)	<0.01 (-)	<0.01 (-)	<0.01 (-)	<0.01 (-)
K (mg l ⁻¹)	169 (126-187)	33 (19-41)	273 (244-290)	28 (20-33)	7 (4-9)
Na (mg l ⁻¹)	1026 (746-1217)	337 (250-376)	1039 (873-1358)	935 (855-1069)	489 (455-575)
Ca (mg l ⁻¹)	405 (357-476)	558 (465-617)	247 (207-335)	172 (149-224)	13 (10-17)
Mg (mg l ⁻¹)	72 (61-87)	326 (287-359)	101 (81-134)	65 (56-81)	12 (6-19)
Φαινόλες (mg l ⁻¹)	3.74 (3.12-4.27)	0.66 (0.44-1.08)	2.84 (1.71-3.57)	0.46 (0.12-0.71)	0.35 (0.32-0.47)
NH ₄ -N (mg l ⁻¹)	1.53 (1.12-2.27)	0.38 (0.27-0.45)	1.40 (1.12-1.87)	1.45 (0.65-2.24)	7.60 (5.22-9.01)
NO ₃ -N (mg l ⁻¹) ^a	20.0 (15.1-24.2)	5.0 (2.3-8.2)	21.0 (14.8-27.5)	5.4 (3.5-8.7)	<0.1 (-)
N _{οργανικό} (mg l ⁻¹)	4.6 (2.9-6.5)	3.6 (2.9-4.2)	12.1 (8.7-16.2)	23.0 (14.4-30.8)	2.9 (1.1-4.5)
PO ₄ - P (mg l ⁻¹)	0.72 (0.41-1.17)	0.20 (n.d.-0.53)	0.13 (n.d.-0.22)	2.42 (1.84-3.19)	0.23 (0.11-0.36)
TP (mg l ⁻¹)	8.52 (6.71-11.97)	0.76 (0.38-1.34)	2.77 (1.85-3.24)	4.51 (3.49-5.76)	1.20 (0.66-1.67)

^a Το άζωτο στη μορφή νιτρικών ανιχνεύεται πριν τον εμπλουτισμό των δειγμάτων με μέταλλα

7.1.2 Απομάκρυνση μετάλλων με την εφαρμογή UF

Στην παρούσα Ενότητα η διεργασία UF εξετάζεται ως μία αυτοτελής μέθοδος για την κατάλληλη προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις βιομηχανίες του κλάδου των Β-Φ. Τα μέταλλα απομακρύνονται μέσω του σχηματισμού ιζημάτων και/ή αδιάλυτων συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και ορισμένων ουσιών (οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών) που περιέχονται στα υγρά απόβλητα και της συνεπακόλουθης κατακράτησης των αδιάλυτων μορφών των μετάλλων από τις μεμβράνες UF. Η παραπάνω διεργασία περιλαμβάνει και την προσρόφηση των μετάλλων στα αιωρούμενα στερεά και στα κολλοειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων που επίσης κατακρατούνται από τις μεμβράνες. Οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα με την εφαρμογή του συστήματος ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης - UF σε δεδομένο pH αναλύονται στην Ενότητα 6. Η απόδοση του συστήματος εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων και ιδιαίτερα από το pH και το περιεχόμενο τους σε οργανικές και ανόργανες ουσίες (υποκαταστάτες). Όπως προαναφέρεται, τα δείγματα των υγρών αποβλήτων περιέχουν σημαντική συγκέντρωση θειικών, χλωριόντων, οργανικού φορτίου και ανόργανου άνθρακα. Οι ουσίες αυτές μπορεί

να σχηματίσουν αδιάλυτα ιζήματα και σύμπλοκα με τα μέταλλα. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.1, υψηλή συγκέντρωση COD και DOC ανιχνεύεται στα υγρά απόβλητα. Οι διαλυτές οργανικές ουσίες, όπως είναι οι βαφές, τα απορρυπαντικά, οι τασιενεργές ουσίες μπορεί να δράσουν ως μέσα συμπλοκοποίησης για τα μεταλλικά ιόντα (Vieira dos Santos & Masini, 2007; Malandrino et al., 2006).

Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση του Ni, Zn, Cu και Pb (πολυσυστατικό διάλυμα) εξετάζεται σε υδατικά διαλύματα (με ρύθμιση του pH στο εύρος 5–9) και σε υγρά απόβλητα των Β-Φ που χαρακτηρίζονται από διαφορετικό pH (εύρος 5.63–9.21). Η αρχική συγκέντρωση καθενός από τα παραπάνω μέταλλα στην υγρή φάση είναι 200 mg l⁻¹. Η απομάκρυνση των μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα πραγματοποιείται μέσω καταβύθισης και την απόρριψή τους από τις UF μεμβράνες. Τα αδιάλυτα μεταλλικά ιόντα κατακρατούνται από τις μεμβράνες, ενώ τα μέταλλα που βρίσκονται σε διαλυτή μορφή διαπερνούν στην τελική εκροή. Η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων που επιτυγχάνεται από το σύστημα UF κατά την επεξεργασία πολυσυστατικών υδατικών διαλυμάτων δίνεται στον Πίνακα 7.2(α) για το εξεταζόμενο εύρος pH.

Πίνακας 7.2(α): Ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων από πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή UF σε διαφορετικά pH για αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου ίση με 200 mg l⁻¹

pH	Ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων(%)			
	Ni	Zn	Cu	Pb
5	1.1 (0.8-1.4)	2.5 (1.8-3.4)	16.2 (13.7-18.4)	27.0 (24.4-28.3)
6	1.8 (1.4-2.5)	2.6 (0.9-4.2)	30.1 (28.5-32.3)	50.8 (47.8-52.8)
7	15.9 (13.8-16.5)	24.0 (20.3-26.7)	94.1 (92.7-95.4)	94.2 (92.1-95.1)
8	93.1 (91.5-94.8)	94.0 (92.5-95.5)	98.5 (98.1-99.3)	98.9 (98.3-99.3)
9	96.5 (95.7-97.1)	98.0 (97.2-98.5)	99.6 (99.4-99.7)	99.9 (99.8-99.9)

Πίνακας 7.2(β): Ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων από πολυσυστατικά υγρά απόβλητα Β-Φ (1-5) με την εφαρμογή UF σε διαφορετικά pH δειγμάτων με αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου ίση με 200 mg l⁻¹

Α/Α Β-Φ	pH	Ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων(%)			
		Ni	Zn	Cu	Pb
Β-Φ 1	5.84	5.1 (2.7-8.6)	8.5 (6.2-10.3)	51.6 (44.6-56.5)	63.2 (60.5-64.6)
Β-Φ 2	6.81	19.8 (17.5-23.8)	30.7 (27.3-33.1)	96.6 (94.5-98.0)	96.1 (95.3-97.1)
Β-Φ 3	7.54	42.2 (35.2-44.5)	52.0 (48.4-55.3)	97.7 (96.5-98.4)	98.1 (96.9-99.1)
Β-Φ 4	8.12	95.8 (94.9-96.7)	97.2 (96.1-98.3)	98.9 (98.2-99.3)	99.1 (98.3-99.6)
Β-Φ 5	9.09	97.9 (96.7-98.4)	99.0 (98.2-99.6)	>99.99	>99.99

Πίνακας 7.2(γ): Απομάκρυνση μετάλλων από τα πολυσυστατικά υγρά απόβλητων των Β-Φ (1-5) με την εφαρμογή του συστήματος UF σε pH = 6 και αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου ίση με 200 mg l⁻¹

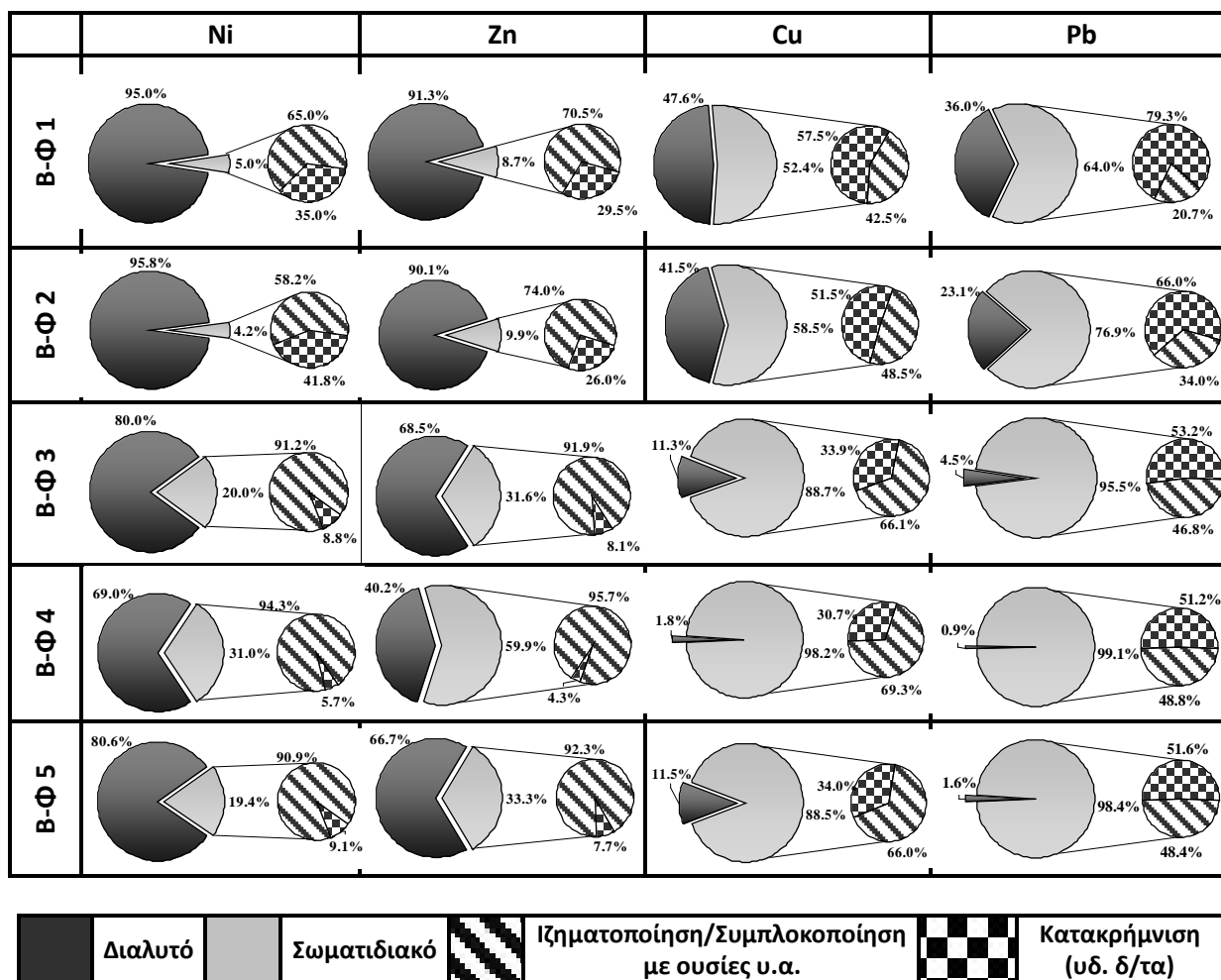
Α/Α Β-Φ	pH	(%) Απομάκρυνση μετάλλων			
		Ni	Zn	Cu	Pb
Β-Φ 1	6	5.0 (3.2-8.9)	8.7 (6.1-12.4)	52.4 (45.4-57.5)	64.0 (60.4-68.8)
Β-Φ 2	6	4.2 (2.3-7.8)	9.9 (7.4-13.7)	58.5 (53.2-61.7)	76.9 (73.7-80.3)
Β-Φ 3	6	20.0 (14.5-25.1)	31.6 (27.5-34.4)	88.7 (85.5- 90.1)	95.5 (94.1-96.3)
Β-Φ 4	6	31.0 (25.3-36.4)	59.9 (56.4-63.4)	98.2 (97.1-99.3)	99.1 (98.2-99.5)
Β-Φ 5	6	19.4 (16.7-24.1)	33.3 (30.1-37.3)	88.5 (88.3-89.0)	98.4 (97.3-98.7)

Σε ελαφρά όξινο περιβάλλον (pH 5–6) η απομάκρυνση του Ni και του Zn από τα υδατικά διαλύματα με την εφαρμογή του UF συστήματος είναι αμελητέα, γεγονός που υποδηλώνει ότι τα μέταλλα αυτά βρίσκονται σε διαλυτή μορφή, ενώ σε pH 6 επιτυγχάνεται αξιοσημείωτη απομάκρυνση Cu (30.1%) και Pb (50.8%), καθώς μέρος των μετάλλων βρίσκεται σε αδιάλυτη μορφή. Σε pH≥7 ποσοστιαία απομάκρυνση του Cu και του Pb είναι υψηλή (> 94%), ενώ σημαντική απομάκρυνση Cu και Zn (>93%) παρατηρείται σε pH≥8, καθώς η καταβύθιση των δύο τελευταίων μετάλλων ευνοείται σε υψηλότερα pH. Η απομάκρυνση του Cu και του

Pb που επιτυγχάνεται κατόπιν διήθησης των πολυσυστατικών υδατικών διαλυμάτων είναι πιο αποτελεσματική από την αντίστοιχη του Zn και του Ni ακόμα και σε μικρότερα pH. Ωστόσο, το διήθημα που παράγεται από τη λειτουργία του συστήματος σε αλκαλικό περιβάλλον (pH=9) δεν είναι απαλλαγμένο από μεταλλικά ιόντα. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση του Ni (7.04 mg l^{-1}) και του Zn (3.98 mg l^{-1}) στην επεξεργασμένη εκροή θεωρείται αρκετά υψηλή και απαιτείται περαιτέρω επεξεργασία.

Στον Πίνακα 7.2(β) και(γ) δίνεται η ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων που επιτυγχάνεται από την εφαρμογή UF για την επεξεργασία των πολυσυστατικών υγρών αποβλήτων των πέντε Β-Φ, χωρίς ρύθμιση του pH (Πίνακας 7.2β), καθώς και με ρύθμιση του pH των δειγμάτων στο 6 (Πίνακας 7.2γ). Τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων χωρίς ρύθμιση του pH δείχνουν τη σημαντική επίδραση του pH στην απομάκρυνση των μετάλλων. Η καταβύθιση των μετάλλων ευνοείται σε αλκαλικό περιβάλλον (pH = 8 – 9) και αποτελεί τον κύριο μηχανισμό απομάκρυνσης αυτών, καθώς δεν αφήνει τα μέταλλα να βρίσκονται στο διάλυμα σε διαλυτή μορφή. Η λειτουργία του συστήματος σε υψηλό pH (8 – 9) οδηγεί σε μεγάλες απομακρύνσεις μετάλλων (>95% για όλα τα μέταλλα), ενώ σε όξινο περιβάλλον (pH=5.8 – 6.8) οι απομακρύνσεις των μετάλλων είναι σημαντικά μικρότερες, γεγονός που παρατηρείται σε μεγαλύτερο βαθμό για το Ni και τον Zn. Η διαλυτότητα των τελευταίων μετάλλων είναι μεγαλύτερη από αυτή του Pb και του Cu για τη δεδομένη αρχική συγκέντρωση των μετάλλων (200 mg l^{-1}). Σε όλα τα συστήματα οι UF μεμβράνες εφαρμόζονται για τη διεργασία του διαχωρισμού, όπως περιγράφεται και στην Ενότητα 6. Ωστόσο, η υιοθέτηση της UF ακόμα και για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που χαρακτηρίζονται από υψηλά pH (π.χ. Β-Φ 5) δεν είναι επαρκής, καθώς η επεξεργασμένη εκροή περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις Ni και Zn ($> 4 \text{ mg l}^{-1}$ και $> 1.9 \text{ mg l}^{-1}$, αντίστοιχα), ενώ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων ανιχνεύονται στην τελική εκροή που προκύπτει από την επεξεργασία των δειγμάτων Β-Φ (1-3). Επομένως, δημιουργείται η ανάγκη για την περαιτέρω επεξεργασία των υγρών αποβλήτων, ώστε να επιτευχθούν μεγαλύτερες απομακρύνσεις μετάλλων. Τα αποτελέσματα του Κεφαλαίου 6 έδειξαν ότι η εφαρμογή κατάλληλων προσροφητών μπορεί να βελτιώσει σημαντικά την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων. Τα παραπάνω ευρήματα δείχνουν ότι το pH αποτελεί βασική παράμετρο που επηρεάζει τη διαλυτότητα των μετάλλων και επομένως καθορίζει την απόρριψη ή την κατακράτηση των μεταλλικών μορφών από τις μεμβράνες του συστήματος. Εντούτοις, σημαντικές διακυμάνσεις παρατηρούνται στην απομάκρυνση των μετάλλων όταν το σύστημα UF εφαρμόζεται για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ΒΦ 1- 5, που χαρακτηρίζονται από το ίδιο pH (6) άλλα από διαφορετική αρχική σύσταση (Πίνακας 7.2γ). Συγκεκριμένα, η απομάκρυνση των μετάλλων από τα δείγματα Β-Φ 1 και Β-Φ 2 είναι σημαντικά μικρότερη από την αντίστοιχη που προκύπτει για τα δείγματα Β-Φ (3-5). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι το pH δεν αποτελεί τη μόνη σημαντική παράμετρο, καθώς και άλλα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων επηρεάζουν τη διεργασία απομάκρυνσης των μετάλλων. Στο Σχήμα 7.1 φαίνεται το ποσοστό των μετάλλων που βρίσκεται σε διαλυτή και σωματιδιακή μορφή στα υγρά απόβλητα των Β-Φ (1-5) σε pH 6. Οι αδιάλυτες μορφές των μετάλλων δημιουργούνται λόγω χημικής κατακρήμνισης, σχηματισμού αδιάλυτων συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των ουσιών των υγρών αποβλήτων και προσρόφησης των μετάλλων στα αιωρούμενα στερεά και τα κολλοειδή σωματίδια. Τα διαλυτά μέταλλα διαπερνούν στην τελική εκροή, ενώ τα δεσμευμένα σε κάποιο μορφή μέταλλα κατακρατούνται από τις μεμβράνες UF. Στο ίδιο Σχήμα το ποσοστό των μετάλλων που βρίσκονται σε σωματιδιακή μορφή διαχωρίζεται (υποδιαιρείται) στο ποσοστό των μετάλλων που θα καταβυθίζονταν ακόμα και σε υδατικά διαλύματα και στο ποσοστό των «επιπλέον» σωματιδιακών μορφών των μετάλλων που δημιουργούνται λόγω της παρουσίας των συστατικών των υγρών αποβλήτων. Το πρώτο ποσοστό προσδιορίζεται λαμβάνοντας υπόψη τη συγκέντρωση των μετάλλων που απομακρύνεται από το σύστημα UF κατά την επεξεργασία υδατικών διαλυμάτων σε pH 6, ενώ το τελευταίο ποσοστό υπολογίζεται βάσει της απομάκρυνσης των μετάλλων που επιτυγχάνεται από το σύστημα UF κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των Β-Φ (1-5) στο ίδιο pH έχοντας αφαιρέσει το ποσοστό των μετάλλων που απομακρύνεται από τα υδατικά διαλύματα. Τα υγρά απόβλητα των Β-Φ 1 και 2 χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλό περιεχόμενο σε αμμωνιακό άζωτο, θειικά, ανόργανο άνθρακα και DOC (Πίνακας 7.1). Συνεπώς, η δέσμευση των μετάλλων σε αδιάλυτα ιζήματα και σύμπλοκα είναι περιορισμένη. Το μεγαλύτερο μέρος των ιόντων Ni και Zn βρίσκεται σε διαλυτή μορφή και διαπερνά στη επεξεργασμένη εκροή. Ο Cu κατακρημνίζεται σε ποσοστό 30% σε υδατικό περιβάλλον, ενώ σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων το ποσοστό του αδιάλυτου Cu αυξάνεται κατά 22–28 π.μ. λόγω του σχηματισμού ιζημάτων/συμπλόκων με

ουσίες των υγρών αποβλήτων. Το υπόλοιπο 42–48% του Cu βρίσκεται σε διαλυτή μορφή και διαπερνά στην τελική εκροή. Ο Pb απομακρύνεται κυρίως λόγω χημικής κατακρήμνισης όπως προσδιορίζεται στα υδατικά διαλύματα (σε pH =6), ενώ σημαντική είναι και η συνεισφορά της ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης με ουσίες των υγρών αποβλήτων. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση Pb από το δείγμα Β-Φ 2 συγκριτικά με αυτή του δείγματος Β-Φ 2 πιθανά οφείλεται στην υψηλότερη συγκέντρωση χλωριόντων. Τα υγρά απόβλητα του Β-Φ3 χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση χρώματος, σημαντική περιεκτικότητα σε λίπη και έλαια, θειικά και DOC με αποτέλεσμα να ευνοείται ιζημάτων/συμπλόκων με τα μεταλλικά ιόντα. Οι υψηλότερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις μετάλλων επιτυγχάνονται κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του Β-Φ 4. Το τελευταίο μπορεί να εξηγηθεί λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του συγκεκριμένου δείγματος σε ανόργανο άνθρακα και θειικά. Η απόδοση του συστήματος UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα του Β-Φ 5 είναι συγκρίσιμη με αυτή που προκύπτει κατά την επεξεργασία του δείγματος Β-Φ 3. Τα υγρά απόβλητα του Β-Φ 5 χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα, αιωρούμενων στερεών, αλλά ταυτόχρονα από χαμηλότερη συγκέντρωση DOC συγκριτικά με το τα υγρά απόβλητα του Β-Φ 3.



Σχήμα 7.1: Ποσοστό των μετάλλων που βρίσκονται σε διαλυτή και σωματιδιακή μορφή στα υγρά απόβλητα (υ.α.) των Β-Φ 1-5 σε pH = 6. Το ποσοστό των αδιάλυτων μετάλλων περαιτέρω υποδιαιρείται στο ποσοστό των μεταλλικών ιόντων που καταβυθίζονται στα υδατικά διαλύματα και στο «επιπλέον» ποσοστό των σωματιδιακών μορφών των μετάλλων που σχηματίζονται λόγω της σύστασης των υγρών αποβλήτων.

7.1.3 Εφαρμογή διεργασίας προσρόφησης-UF

Στην παρούσα ενότητα εξετάζεται η απόδοση των συνδυασμένων συστημάτων που περιλαμβάνουν ιλύ-UF και ορυκτά-ιλύ-UF για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων (πολυσυστατικά διαλύματα) από τα υγρά απόβλητα των Β-Φ (1-5). Στον Πίνακα 7.3 συνοψίζονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που παραμένουν

στην επεξεργασμένη εκροή μετά την εφαρμογή του συστήματος UF παρουσία ενεργού ιλός και ορυκτών, καθώς και απουσία αυτών.

Πίνακας 7.3: Συγκέντρωση μετάλλων στην εκροή του συστήματος ορυκτών (10 g l^{-1})–ιλός ($\text{SS}=5.2 \text{ g l}^{-1}$)–UF που εφαρμόζεται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων των Β-Φ (1-5)

B-Φ 1 (pH = 5.84 ± 0.2)				
Σύστημα	Συγκέντρωση μετάλλου στην επεξεργασμένη εκροή (mg l^{-1})			
	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb ^δ
UF	190 (183-194)	183 (179-188)	96.9 (87.0-111)	73.6 (70.8-79.0)
Ιλός–UF	165 (153-171)	147 (138-159)	24.8 (19.2-27.7)	19.5 (18.6-22.4)
Ιλός–ζεόλιθος–UF	149 (140-153)	124 (118-134)	7.96 (3.28-9.79)	8.22 (7.11-10.5)
Ιλός–μπεντονίτης–UF	108 (98-113)	64.3 (57.8-75.8)	5.38 (1.37-7.95)	1.64 (0.96-3.78)
Ιλός–βερμικουλίτης–UF	92.2 (85.5-98.7)	82.6 (77.5-92.5)	10.4 (5.14-14.6)	13.7 (12.6-15.9)
B-Φ 2 (pH = 6.81 ± 0.3)				
Σύστημα	Συγκέντρωση μετάλλου στην επεξεργασμένη εκροή (mg l^{-1})			
	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb ^δ
UF	160 (152-165)	139 (134-145)	6.72 (3.94-11.0)	7.78 (5.76-9.44)
Ιλός–UF	146 (137-155)	118 (109-131)	1.82 ^{στ} (0.42-2.70)	2.60 (0.94-4.23)
Ιλός–ζεόλιθος–UF	134 (126-141)	100 (92.5-111)	1.04 ^{στ} (<0.01-1.73)	0.76 (0.11-1.59)
Ιλός–μπεντονίτης–UF	83.6 (77.8-87.3)	39.6 (32.5-53.8)	0.72 ^{στ} (<0.01-1.47)	0.14 ^{στ} (<0.05-0.56)
Ιλός–βερμικουλίτης–UF	70.2 (64.8-76.5)	56.2 (43.7-71.7)	1.62 ^{στ} (0.27-1.86)	1.78 (0.22-3.01)
B-Φ 3 (pH = 7.54 ± 0.3)				
Σύστημα	Συγκέντρωση μετάλλου στην επεξεργασμένη εκροή (mg l^{-1})			
	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb ^δ
UF	116 (111-130)	96.0 (89.4-103)	4.58 (3.14-6.18)	3.84 (1.76-5.16)
Ιλός–UF	102 (97.4-113)	74.9 (69.8-80.7)	0.72 ^{στ} (0.36-1.71)	0.58 ^ε (<0.05-1.71)
Ιλός–ζεόλιθος–UF	85.7 (82.6-94.2)	61.3 (55.4-65.1)	0.40 ^{στ} (0.09-0.83)	0.36 ^{στ} (<0.05-0.76)
Ιλός–μπεντονίτης–UF	67.1 (61.8-77.3)	22.2 (15.9-26.8)	0.22 ^{στ} (0.08-0.51)	0.08 ^{στ} (<0.05-0.21)
Ιλός–βερμικουλίτης–UF	55.7 (49.4-67.1)	45.3 (42.4-47.4)	0.44 ^{στ} (0.16-0.97)	0.50 ^{στ} (<0.05-1.17)
B-Φ 4 (pH = 8.12 ± 0.4)				
Σύστημα	Συγκέντρωση μετάλλου στην επεξεργασμένη εκροή (mg l^{-1})			
	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb ^δ
UF	8.46 (6.65-10.12)	5.70 (3.34-7.82)	2.18 ^ε (1.30-3.47)	1.78 (0.74-3.42)
Ιλός - UF	6.58 (4.93-8.01)	3.34 (1.63-5.05)	0.74 ^{στ} (0.05-2.02)	0.42 (<0.05-1.87)
Ιλός–ζεόλιθος–UF	6.02 (4.31-6.97)	2.30 ^ε (0.64-3.97)	0.08 ^{στ} (<0.01-0.33)	< 0.05 ^{στ,ζ}
Ιλός–μπεντονίτης–UF	2.28 ^{στ} (0.81-3.37)	0.16 ^{στ} (0.01-0.57)	0.02 ^{στ} (<0.01-0.10)	< 0.05 ^{στ,ζ}
Ιλός–βερμικουλίτης–UF	0.42 ^{στ} (0.11-1.17)	0.72 ^{στ} (0.11-1.59)	0.18 ^{στ} (<0.01-0.51)	0.26 ^{στ} (<0.05-0.65)
B-Φ 5 (pH = 9.09 ± 0.2)				
Σύστημα	Συγκέντρωση μετάλλου στην επεξεργασμένη εκροή (mg l^{-1})			
	Ni ^α	Zn ^β	Cu ^γ	Pb ^δ
UF	4.12 (3.12-6.61)	1.92 ^ε (0.74-3.58)	< 0.01 ^{στ,ζ}	< 0.05 ^{στ,ζ}
Ιλός–UF	2.28 ^{στ} (1.53-4.59)	0.24 ^{στ} (<0.005-0.73)	< 0.01 ^{στ,ζ}	< 0.05 ^{στ,ζ}
Ιλός–ζεόλιθος–UF	1.97 ^{στ} (1.32-3.77)	0.20 (<0.005-0.67)	< 0.01 ^{στ,ζ}	< 0.05 ^{στ,ζ}
Ιλός–μπεντονίτης–UF	0.78 ^{στ} (0.17-1.45)	<0.005 ^{στ,ζ}	< 0.01 ^{στ,ζ}	< 0.05 ^{στ,ζ}
Ιλός–βερμικουλίτης–UF	0.06 ^{στ} (<0.02-0.21)	<0.005 ^{στ,ζ}	< 0.01 ^{στ,ζ}	< 0.05 ^{στ,ζ}

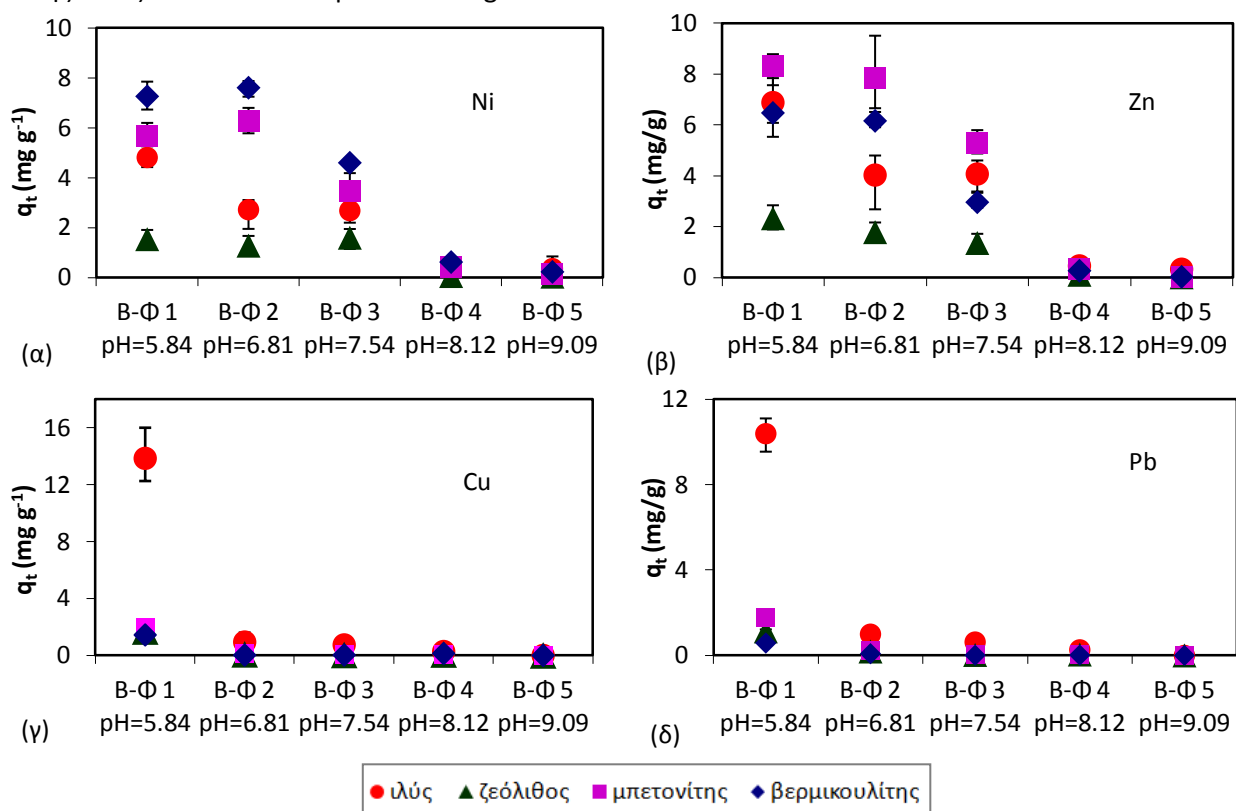
Όρια της US EPA (2005) για την απόρριψη των επεξεργασμένων βιομηχανικών υγρών αποβλήτων στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων (μέγιστο ημερήσιο/μέσο μηνιαίο): ^αNi: 2.38/3.98 mg l^{-1} , ^βZn: 1.48/2.61 mg l^{-1} , ^γCu: 2.07/3.38 mg l^{-1} , ^δPb: 0.43/0.69 mg l^{-1}

^ε Τιμές που ικανοποιούν μόνο το ημερήσιο όριο για απόρριψη στο αποχετευτικό δίκτυο (EPA, 2005)

^{στ} Τιμές που ικανοποιούν ταυτόχρονα το ημερήσιο και μηνιαίο όριο για απόρριψη στο αποχετευτικό δίκτυο (EPA, 2005)

^ζ n.d. κάτω από το όριο ανίχνευσης

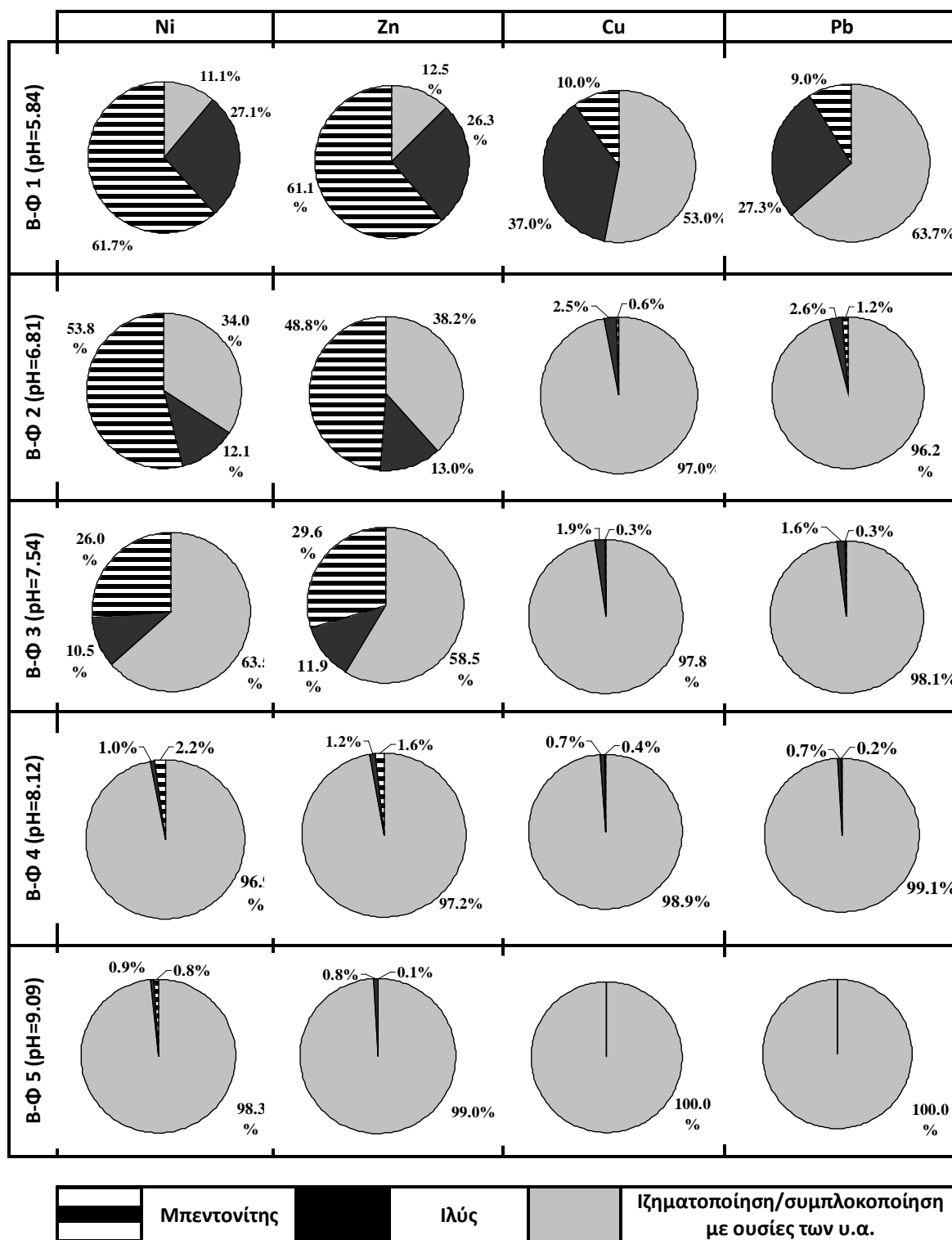
Η εφαρμογή της ενεργού ιλύος στο σύστημα αυξάνει την απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα των Β-Φ (1-5). Η προσθήκη των ορυκτών στο σύστημα ιλύος-UF αυξάνει περαιτέρω την απομάκρυνση των μετάλλων μέσω της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης στα ορυκτά των μετάλλων που παραμένουν διαθέσιμα στην υγρή φάση. Οι μηχανισμοί που εμπλέκονται στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα ορυκτά αναλύονται στην Ενότητα 2.10. Τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.3 δείχνουν ότι απαιτείται η λειτουργία του συστήματος σε αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} > 8$), καθώς και η εφαρμογή ενεργού ιλύος και ορυκτών προκειμένου να επιτευχθούν τα όρια απόρριψης της US EPA (2005) για όλα τα μέταλλα. Συγκεκριμένα, για την επεξεργασία του δείγματος Β-Φ 4 ($\text{pH} = 8.12$) απαιτείται η συνδυασμένη εφαρμογή ορυκτού (μπεντονίτη ή βερμικουλίτη) και ιλύος, ενώ για την επεξεργασία του δείγματος Β-Φ 5 ($\text{pH} = 9.09$) η εφαρμογή ιλύος στο σύστημα είναι επαρκής για την ικανοποίηση των ορίων. Συνεπώς, υπό συγκεκριμένες συνθήκες τα εξεταζόμενα συστήματα επεξεργάζονται αποτελεσματικά τα υγρά απόβλητα των Β-Φ 4 και Β-Φ 5 και οδηγούν στην παραγωγή επεξεργασμένης εκροής που ικανοποιεί τα όρια της EPA. Αντίθετα, η υιοθέτηση των συστημάτων για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των Β-Φ 1-3 δεν ικανοποιεί τα συγκεκριμένα όρια λόγω του χαμηλότερου pH των δειγμάτων. Η συγκέντρωση των μετάλλων (Ni, Zn, Cu, Pb) που προσροφάται από τα υγρά απόβλητα των Β-Φ 1-5 στους προσροφητές ($q_t \text{ mg g}^{-1}$) δίνεται στο Σχήμα 7.2. Τα ορυκτά προστίθενται στα υγρά απόβλητα σε συγκέντρωση 10 g l^{-1} , ενώ η συγκέντρωση των SS της ιλύος είναι στο διάλυμα είναι 5.2 g l^{-1} .



Σχήμα 7.2: Συγκέντρωση q_t (mg g^{-1}) (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu και (δ) Pb που προσροφάται στην ιλύ ($\text{SS}=5.2 \text{ g l}^{-1}$) και τα ορυκτά (10 g l^{-1}) για τα υγρά απόβλητα των Β-Φ (1-5)

Η σειρά προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά και στην ιλύ εξαρτάται κυρίως από το pH των υγρών αποβλήτων. Η δέσμευση των μετάλλων στα προσροφητικά υλικά είναι αυξημένη στα δείγματα υγρών αποβλήτων που χαρακτηρίζονται από χαμηλότερο pH , καθώς σε αυτά η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση είναι μεγαλύτερη. Η απόδοση των προσροφητών για την προσρόφηση των μετάλλων από τα πολυσυστατικά υγρά απόβλητα μειώνεται ως εξής: βερμικουλίτης>μπεντονίτης>ιλύς>ζεόλιθος για το Ni, μπεντονίτης>βερμικουλίτης≈ιλύς>ζεόλιθος για τον Zn, ιλύς>>μπεντονίτη≈ζεόλιθος≈βερμικουλίτης για το Cu. Στην τελευταία περίπτωση, η συγκρίσιμη και ταυτόχρονα πολύ χαμηλή απόδοση των ορυκτών για την προσρόφηση του Cu οφείλεται στην ιδιαίτερα μικρή διαθέσιμη συγκέντρωσή του σε διαλυτή μορφή, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του μετάλλου έχει ήδη απομακρυνθεί λόγω ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης και προσρόφησης στην ιλύ. Το ίδιο ισχύει και στην περίπτωση του Pb. Στην περίπτωση

του Β-Φ 1, όπου η διαθέσιμη των μετάλλων στα υγρά απόβλητα είναι σημαντική (αλλά όχι ίδια) για όλα τα μέταλλα λόγω της όξινης φύσης των υγρών αποβλήτων (pH=5.89) η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται μειώνεται ως εξής: Cu>Pb>Zn>Ni. Η συνεισφορά κάθε διεργασίας στην απομάκρυνση των μετάλλων με την εφαρμογή του συστήματος μπεντονίτη (10 g l⁻¹)-ιλύος(SS=5.2 g l⁻¹)-UF για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των Β-Φ (1-5) παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.3.

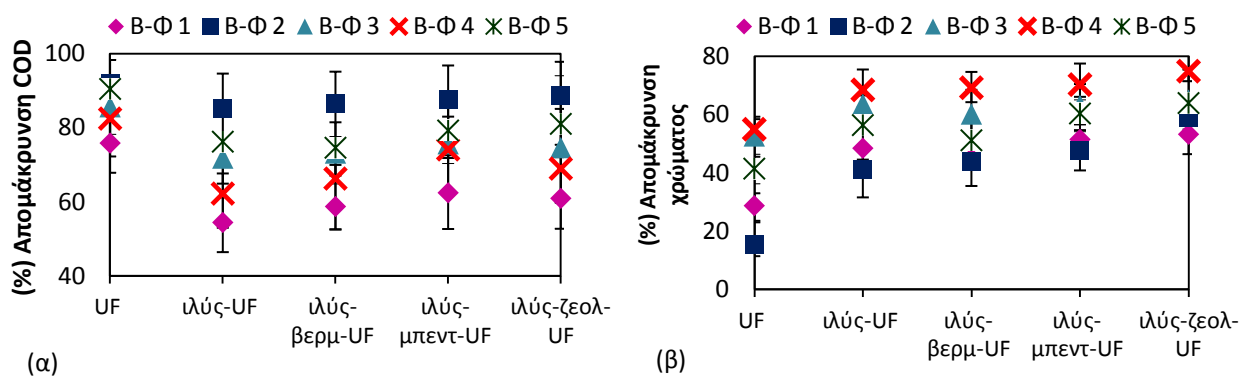


Σχήμα 7.3: Συνεισφορά των διαφορετικών διεργασιών στην συνολική απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα (υ.α.) των Β-Φ (1-5) όταν ιλύς (SS = 5.2 g l⁻¹) και μπεντονίτης (10 g l⁻¹) εφαρμόζονται ως μέσα προσρόφησης στο σύστημα

Η κυρίαρχη διεργασία για την απομάκρυνση του Cu και ιδιαίτερα του Pb είναι ο σχηματισμός συμπλόκων/ιζημάτων μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των ουσιών των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων. Η συνεισφορά της ιλύος στη συνολική απομάκρυνση του Cu και του Pb είναι σημαντική (27 και 37%, αντίστοιχα) σε όξινο περιβάλλον υγρών αποβλήτων (pH<6). Ο επικρατών μηχανισμός για την απομάκρυνση του Ni και του Zn διαφέρει ανάλογα με τη σύσταση των υγρών αποβλήτων και συνεπώς το pH τους. Σε pH<7 (π.χ. δείγματα ΒΦ 1 και 2) η προσρόφηση του Ni και του Zn στον μπεντονίτη αποτελεί την κυρίαρχη διεργασία απομάκρυνσης (συνεισφορά: 49–62%). Σε pH=6.81 η συνεισφορά της ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης είναι σημαντική (34–38%) και γίνεται η βασική διεργασία απομάκρυνσης σε pH≥7.5. Η ποσοστιαία συνεισφορά κάθε διεργασίας στη συνολική απομάκρυνση των μετάλλων είναι παρόμοια όταν ο βερμικουλίτης εφαρμόζεται ως μέσο προσρόφησης στο σύστημα αντί του μπεντονίτη. Αντίθετα, η συνεισφορά του ζεόλιθου είναι σημαντικά μικρότερη στην απομάκρυνση του Ni και του Zn, λόγω της μικρότερης εκλεκτικότητας του ορυκτού στα συγκεκριμένα μέταλλα. Παρόμοια τάση ακολουθούν τα αποτελέσματα που δίνονται στην Ενότητα 6.12 για τη συνεισφορά των διεργασιών στην απομάκρυνση των μετάλλων από πολυσυστατικά πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Η μεγαλύτερη συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση του Ni και του Zn από τα υγρά απόβλητα των Β-Φ (1-3) συγκριτικά με την αμελητέα συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση του Pb και του Cu οφείλεται στη μεγαλύτερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Ni και Zn στην υγρή φάση. Η συνεισφορά, άλλωστε, της ιζηματοποίησης και της συμπλοκοποίησης είναι σημαντικά μικρότερη για την απομάκρυνση του Ni και του Zn από την αντίστοιχη για το Cu και το Pb. Η ιλύς αποτελεί αποτελεσματικό μέσο προσρόφησης των μετάλλων και η συνεισφορά της είναι ιδιαίτερα σημαντική όταν βρίσκεται σε όξινο περιβάλλον.

7.1.4 Απομάκρυνση χρώματος και COD με την εφαρμογή διεργασίας προσρόφησης – UF

Στην παρούσα Ενότητα εξετάζεται η απόδοση των συστημάτων για την απομάκρυνση χρώματος και οργανικού φορτίου από τα υγρά απόβλητα των Β-Φ (1-5). Στο Σχήμα 7.4 δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις του χρώματος και των οργανικών που επιτυγχάνονται με την εφαρμογή των διαφορετικών συστημάτων για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων.



Σχήμα 7.4: Ποσοστιαία απομάκρυνση (α) COD και (β) χρώματος από τα υγρά απόβλητα των Β-Φ (1-5) με την εφαρμογή των UF, ιλύος(SS=5.2 g l⁻¹)-UF και ορυκτών (10 g l⁻¹)-ιλύος(SS=5.2 g l⁻¹)-UF.

Η μέση ποσοστιαία απομάκρυνση χρώματος από τα υγρά απόβλητα των Β-Φ (1-5) που επιτυγχάνεται από το σύστημα UF κυμαίνεται από 15–55%, ενώ η εφαρμογή ενεργού ιλύος στο σύστημα UF αυξάνει την απομάκρυνση του χρώματος στο 41–68%. Η μετέπειτα προσθήκη ορυκτών αυξάνει σε μικρό βαθμό την απομάκρυνση χρώματος στο συνδυασμένο σύστημα ορυκτών-ιλύος-UF (45–75%). Ο ζεόλιθος είναι πιο αποτελεσματικός για την απομάκρυνση του χρώματος συγκριτικά με τον μπεντονίτη και το βερμικουλίτη. Οι διακυμάνσεις που παρατηρούνται στην ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος οφείλονται κυρίως στα διαφορετικά είδη βαφής και χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγική διαδικασία των Β-Φ και που οδηγούν στην παρουσία χρώματος στα υγρά απόβλητα. Ορισμένα είδη βαφής απομακρύνονται πιο εύκολα από κάποια άλλα (Pala & Tokat, 2002). Συγκεκριμένα, τα υγρά απόβλητα του Β-Φ 4 περιέχει οργανικές μεγαλομοριακές χρωστικές βαφές και τα υγρά απόβλητα του Β-Φ 3 περιέχουν μεταλλικές στερεωτικές βαφές (mordant) και χρώματα αντιδράσεως (reactive) που απομακρύνονται εύκολα.

Επομένως, η απομάκρυνση του χρώματος από τα συγκεκριμένα δείγματα των Β-Φ 3 και 4 είναι μεγαλύτερη από αυτή των υπολοίπων όταν εφαρμόζεται το σύστημα UF. Αντίθετα, η μικρότερη απομάκρυνση χρώματος προκύπτει κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των Β-Φ 1 και 2 που περιέχουν direct χρώματα, χρώματα διασποράς, και χρώματα αναγωγής. Αυτά τα είδη χρωμάτων διαπερνούν στο διήθημα των μεμβρανών. Η εφαρμογή ενεργού ιλύος επιτυγχάνει σημαντικά μεγαλύτερη απομάκρυνση χρώματος, γεγονός που δείχνει ότι μέρος του χρώματος προσροφάται στις βιοκροκίδες και επομένως κατακρατάται από τις μεμβράνες. Η προσρόφηση αποτελεί αποτελεσματική μέθοδο για τη μείωση της συγκέντρωσης των χρωμάτων που βρίσκονται σε διαλυτή μορφή στην υγρή φάση (Malik, 2003). Οι Marmagne & Costa (1996) διερεύνησαν την απομάκρυνση του χρώματος που προέρχεται από τα διαφορετικά είδη βαφών με τη χρήση ενεργού άνθρακα. Οι ερευνητές βρήκαν ότι η ποσοστιαία απομάκρυνση του χρώματος είναι μεγαλύτερη του 90% για τις βαφές προστύψεως (mordant) και τα όξινα χρώματα, μεγαλύτερη του 40% για τα direct χρώματα, τα χρώματα του θείου και τα χρώματα διασποράς, μεγαλύτερη του 50% για τα χρώματα αντιδράσεως και μικρότερη του 20% για τα αναγωγικά χρώματα.

Η εφαρμογή της διεργασίας UF επιτυγχάνει μέση ποσοστιαία απομάκρυνση COD από τα υγρά απόβλητα των Β-Φ 1-5 που κυμαίνεται από 76–92%. Οι μεμβράνες UF έχουν ονομαστικό σημείο αποκοπής 0.04 μm με αποτέλεσμα να κατακρατούν το σωματιδιακό και το κολλοειδές COD (κολλοειδείς ουσίες μεγέθους 1.2–0.04 μm). Η εφαρμογή ενεργού ιλύος στο σύστημα δυσχεραίνει την απόδοση του συστήματος, καθώς οδηγεί σε μικρότερη απομάκρυνση COD που κυμαίνεται από 55-85%. Αυτό συμβαίνει, διότι η ιλύς περιλαμβάνει διαλυτές οργανικές ουσίες που αυξάνουν το οργανικό περιεχόμενο της υγρής φάσης. Η μείωση της απομάκρυνσης του COD δείχνει ότι η ιλύς δεν είναι ενεργή στον αντιδραστήρα λόγω της τοξικής φύσης των υγρών αποβλήτων. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα των μετρήσεων OUR, που δείχνουν ότι η δραστηριότητα της βιομάζας είναι αμελητέα. Παρότι η προσθήκη της ιλύος δεν συμβάλλει στην απομάκρυνση των οργανικών είναι σημαντικό να τονιστεί ότι η εφαρμογή της ως ενός σταδίου προεπεξεργασίας των υγρών αποβλήτων για την απομάκρυνση των μετάλλων και του χρώματος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική. Η περίσσεια ενεργού ιλύος αποτελεί ένα παραπροϊόν που μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο προσρόφησης των βαρέων μετάλλων. Η προσθήκη των ορυκτών στα υγρά απόβλητα παρουσία ενεργού ιλύος περιορίζει την αρνητική επίδραση της ιλύος στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, υποδηλώνοντας ότι τα ορυκτά προσροφούν μέρος των οργανικών ουσιών. Ο μπεντονίτης και ο ζεόλιθος παρουσιάζουν καλύτερη απόδοση στην απομάκρυνση του οργανικού φορτίου έναντι του βερμικουλίτη.

7.1.5 Αξιολόγηση διεργασίας προσρόφησης–UF για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων βαφείων – φινιριστηρίων

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η λειτουργία του συστήματος σε αλκαλικές συνθήκες επιτυγχάνει αποτελεσματική απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων οδηγώντας στην παραγωγή εκροής που ικανοποιεί τα όρια της EPA για την ασφαλή απόρριψη των υγρών αποβλήτων στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων. Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το σύστημα UF παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις ακόμα και στο ίδιο pH (=6) λόγω των διαφορετικών χαρακτηριστικών των υγρών αποβλήτων. Η υιοθέτηση του συστήματος ενεργού ιλύος–UF συμβάλλει σε σημαντική απομάκρυνση χρώματος από τα υγρά απόβλητα, η οποία ωστόσο παρουσιάζει διακυμάνσεις ανάλογα με το είδος της βαφής και των χρωμάτων που εφαρμόζονται στην παραγωγική διαδικασία κάθε βιομηχανίας. Η προσθήκη ορυκτών παρουσία ενεργού ιλύος αυξάνει την απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα με το ζεόλιθο να παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση. Το σύστημα UF επιτυγχάνει σημαντική απομάκρυνση του COD από τα υγρά απόβλητα των Β-Φ, ενώ η προσθήκη της ιλύος επιδρά αρνητικά στην απομάκρυνση των οργανικών ουσιών. Η ιλύς είναι αποτελεσματικότερη για την απομάκρυνση του Cu και του Pb συγκριτικά με τα ορυκτά, ενώ η μεγαλύτερη απομάκρυνση Ni και Zn επιτυγχάνεται όταν ο βερμικουλίτης και ο μπεντονίτης εφαρμόζονται ως μέσα προσρόφησης, αντίστοιχα. Η κυρίαρχη διεργασία για την απομάκρυνση του Cu και του Pb στο εξεταζόμενο εύρος pH (5.63–9.21) είναι η κατακρήμνιση/συμπλοκοποίηση των μεταλλικών ιόντων με ουσίες των υγρών αποβλήτων. Ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης Ni και Zn διαφέρει ανάλογα με το pH των υγρών αποβλήτων. Συγκριμένα, η συνεισφορά της προσρόφησης είναι μεγαλύτερη στη συνολική απομάκρυνση του Ni και του Zn σε χαμηλά pH, ενώ η ιζηματοποίηση/συμπλοκοποίηση γίνεται η κυρίαρχη

διεργασία στα μεγαλύτερα pH. Τα εξεταζόμενα συστήματα επεξεργασίας επιτυγχάνουν μεγαλύτερη απομάκρυνση Pb και Cu από ότι Ni και Zn.

7.2 Επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου

Στην παρούσα Ενότητα διερευνάται η εφαρμογή της διεργασίας UF μεμονωμένα, καθώς και σε συνδυασμό με κατάλληλα ορυκτά για την προεπεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανική μονάδα που δραστηριοποιείται στην κατεργασία και επικάλυψη μετάλλων (M7). Η προσθήκη των ορυκτών πραγματοποιείται για να βελτιώσει την απόδοση του συστήματος αναφορικά με την απομάκρυνση ρυπαντών. Η αποτελεσματικότητα του συστήματος αξιολογείται βάσει της απομάκρυνσης Ni, Zn, οργανικών και χρώματος από τα μονοσυστατικά και δισυστατικά υγρά απόβλητα του επιμεταλλωτηρίου. Επιπλέον, μελετάται η κινητική και η ισορροπία των συστημάτων προσρόφησης. Τέλος, γίνεται αξιολόγηση της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος.

Στον Πίνακα 7.4 παρουσιάζονται τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων που παράγονται από το επιμεταλλωτήριο M7. Τα υγρά απόβλητα είναι όξινα, χαρακτηρίζονται από υψηλές συγκεντρώσεις θεικών, χλωριόντων και οργανικών. Η συγκέντρωση του Ni και του Zn στα υγρά απόβλητα είναι 200 mg l^{-1} . Τα δισυστατικά συστήματα περιέχουν 200 mg l^{-1} από το κάθε μέταλλο, ενώ τα μονοσυστατικά 200 mg l^{-1} ενός μόνο μετάλλου.

Πίνακας 7.4: Αρχικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων που παράγονται από το επιμεταλλωτήριο M7

Παράμετρος	Μέση τιμή	Διακύμανση	Παράμετρος	Μέση τιμή	Διακύμανση
pH	5.25	4.7 - 6.1	Ni (mg l^{-1}) ^α	200	-
Χρώμα (mg Pt l^{-1})	133	43-325	Cd (mg l^{-1})	< 0.002	-
COD (mg l^{-1})	378	124 - 679	Cr ³⁺ (mg l^{-1})	< 0.02	-
TOC (mg l^{-1})	113	38-223	NH ₄ -N (mg l^{-1})	2	< 0.5 - 7
DOC (mg l^{-1})	58	29 - 113	NO ₃ -N (mg l^{-1}) ^β	< 0.5	-
IC (mg l^{-1})	23	17- 39	TN (mg l^{-1}) ^β	22	7 - 62
SO ₄ ²⁻ (mg l^{-1})	830	669 - 1230	PO ₄ -P (mg l^{-1})	2.2	< 0.05 - 4.2
Cl ⁻ (mg l^{-1})	995	760 - 1150	TP (mg l^{-1})	3.2	< 0.05 - 5.7
TSS (mg l^{-1})	55	23 - 176	K (mg l^{-1})	57	3 - 227
VSS (mg l^{-1})	38	17 - 123	Na (mg l^{-1})	291	78 - 483
Pb (mg l^{-1})	< 0.05	-	Ca (mg l^{-1})	155	30 - 271
Cu (mg l^{-1})	< 0.01	-	Mg (mg l^{-1})	149	63 - 235
Zn (mg l^{-1}) ^α	200	-			

^α: Τα μονοσυστατικά διαλύματα (ΜΣ) περιέχουν 200 mg l^{-1} ενός μόνο μετάλλου, ενώ τα δισυστατικά (ΔΣ) περιέχουν 200 mg l^{-1} από το κάθε μέταλλο (Ni-Zn)

^β: Οι συγκεκριμένες τιμές προκύπτουν πριν τον εμπλουτισμό των υγρών αποβλήτων με μέταλλα

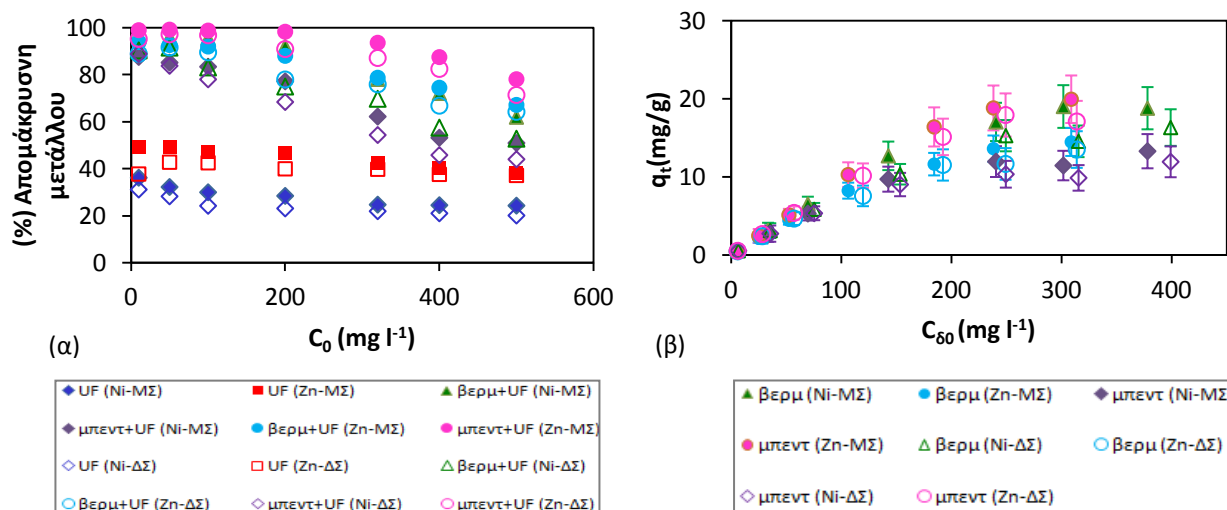
7.2.1 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης μετάλλων

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Ni και του Zn στην απόδοση των συστημάτων UF και ορυκτών-UF εξετάζεται σε υγρά απόβλητα της M7 που περιέχουν μονοσυστατικά και δισυστατικά διαλύματα μετάλλων σε pH 6. Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων από τα 10 στα 500 mg l^{-1} οδηγεί σε μείωση της απόδοσης της διεργασίας UF, η οποία ωστόσο είναι μικρή (Σχήμα 7.5). Παρατηρείται ότι οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις του Ni είναι σχετικά μικρές (<37%) και του Zn μέτριες (38–50%) ανεξάρτητα από την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων. Η μικρότερη απόδοση του συστήματος κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν δισυστατικό διάλυμα μετάλλων οφείλεται στην περιορισμένη καταβύθιση/συμπλοκοποίηση και προσρόφηση μετάλλων στα αιωρούμενα στερεά και κolloειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων. Η επεξεργασμένη εκροή του συστήματος UF περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις Ni και Zn ακόμα και όταν η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων είναι μικρή (π.χ. 10 mg l^{-1}). Η συνεισφορά των ορυκτών είναι πολύ σημαντική στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα του επιμεταλλωτηρίου, καθώς συμβάλλει σε σημαντική αύξηση της απόδοσης του συστήματος (Σχήμα 7.5). Συγκεκριμένα, στα μονοσυστατικά διαλύματα η προσθήκη 10 g l^{-1} βερμικουλίτη και 10 g l^{-1} μπεντονίτη αυξάνει την ποσοστιαία απομάκρυνση

του Ni και του Zn κατά 37–67 και 40–52 π.μ. αντίστοιχα, ανάλογα με τη αρχική συγκέντρωση των μετάλλων. Η αντίστοιχη αύξηση που παρατηρείται στα πολυσυστατικά είναι 33–63 και 34–57 π.μ.

Η απομάκρυνση του Zn τόσο από τα μονοσυστατικά, όσο και από τα δισυστατικά διαλύματα είναι μεγαλύτερη από αυτή του Ni. Εξάιρεση παρατηρείται στο σύστημα που εφαρμόζεται βερμικουλίτης και για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων 10–200 mg l⁻¹ (σε μονοσυστατικό διάλυμα). Οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις του Zn οφείλονται κυρίως στη μεγαλύτερη ευκολία του μετάλλου να σχηματίζει ιζήματα/σύμπλοκα με ουσίες των υγρών αποβλήτων, καθώς και στην εκλεκτικότητα των ορυκτών και ιδιαίτερα του μπεντονίτη για το συγκεκριμένο μέταλλο. Επιπλέον, σε πολυσυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων η παρεμπόδιση που υφίστανται τα ορυκτά για τη δέσμευση του Zn είναι μικρότερη από την αντίστοιχη για τη δέσμευση του Ni. Η επεξεργασμένη εκροή που παράγεται από το σύστημα 10 g l⁻¹ μπεντονίτη–UF σε pH 6 ικανοποιεί το όριο απόρριψης της EPA για αρχικές συγκεντρώσεις Zn 10–100 mg l⁻¹, τόσο για μονοσυστατικά όσο και για τα πολυσυστατικά διαλύματα. Το σύστημα 10 g l⁻¹ βερμικουλίτη–UF σε pH 6 ικανοποιεί το όριο που τίθεται για το Ni για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου 10–50 mg l⁻¹ στα μονοσυστατικά και 10 mg l⁻¹ στα δισυστατικά διαλύματα.

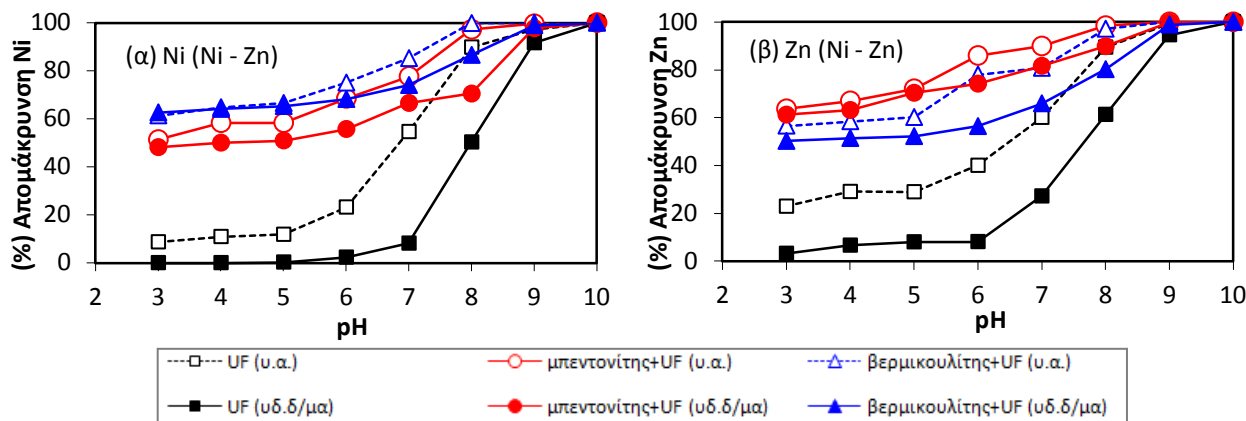
Στο Σχήμα 7.5 δίνεται η συγκέντρωση των μετάλλων q_t που προσροφάται στο μπεντονίτη και στο βερμικουλίτη συναρτήσει της αρχικά διαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά. Το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων που προστίθενται στα υγρά απόβλητα είναι το ίδιο για τα δύο μέταλλα. Ωστόσο, οι διαθέσιμες συγκεντρώσεις του Zn για προσρόφηση στα ορυκτά είναι μικρότερες από τις αντίστοιχες του Ni τόσο στα μονοσυστατικά όσο και στα δισυστατικά διαλύματα. Η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στα ορυκτά αυξάνεται με την αύξηση της διαθέσιμης συγκέντρωσης των μετάλλων έως ένα σημείο, πέραν του οποίου παρουσιάζει μικρή μεταβολή. Η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικό και δισυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων μειώνεται ως εξής Ni>Zn για το βερμικουλίτη και Zn>Ni για το μπεντονίτη. Ο μπεντονίτης είναι πιο αποτελεσματικός για τη δέσμευση του Zn από ότι ο βερμικουλίτης ενώ το αντίθετο ισχύει για τη δέσμευση του Ni. Παρότι η διαθέσιμη συγκέντρωση του Ni και του Zn είναι μεγαλύτερη στα δισυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά συστήματα, η απόδοση των ορυκτών είναι μεγαλύτερη στα μονοσυστατικά. Ο ανταγωνισμός μεταξύ των μεταλλικών ιόντων φαίνεται να υπερισχύει της διαθέσιμης συγκέντρωσης με αποτέλεσμα να παρεμποδίζει τη δράση των ορυκτών.



Σχήμα 7.5: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του Ni και του Zn (α) στη συνολική απομάκρυνση μετάλλων των συστημάτων UF και ορυκτών–UF για απομάκρυνση των μετάλλων και (β) στη συγκέντρωση Ni και Zn που προσροφάται q_t (mg g⁻¹) σε μονοσυστατικό (MΔ) και δισυστατικό (ΔΣ) διάλυμα υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου (M7) σε pH = 6 για συγκέντρωση ορυκτών 10 g l⁻¹.

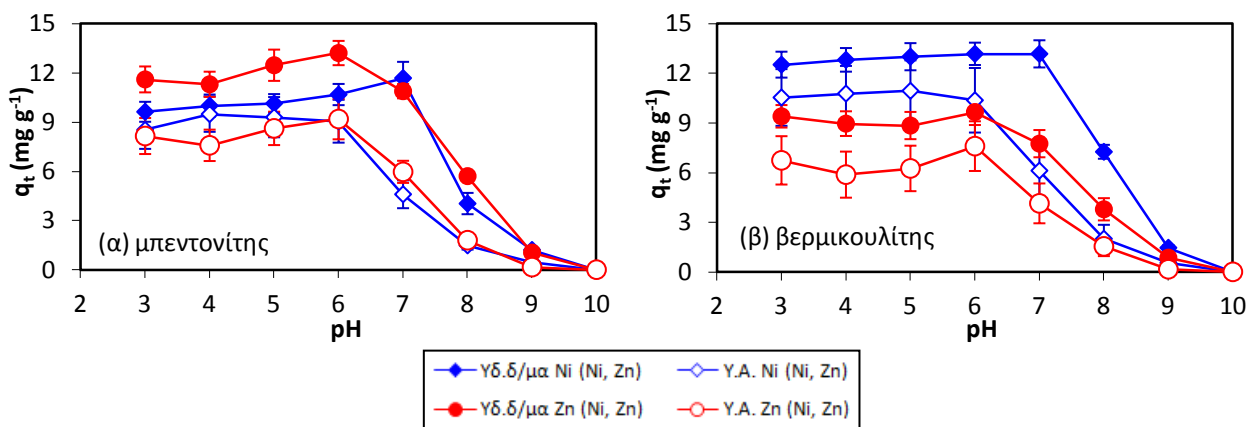
7.2.2 Επίδραση pH και είδους προσροφητή στην απομάκρυνση μετάλλων

Στην παρούσα Ενότητα εξετάζεται η επίδραση του pH και του είδους του ορυκτού στην απομάκρυνση του Ni και του Zn με την εφαρμογή UF απουσία και παρουσία ορυκτών (βερμικουλίτη, μπεντονίτη) κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του επιμεταλλωτηρίου M7 και υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν Ni και Zn μαζί (Σχήμα 7.6).



Σχήμα 7.6: Επίδραση του pH στην ποσοστιαία απομάκρυνση (α) Ni και (β) Zn από δισυστατικά υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα (u.a.) του επιμεταλλωτηρίου M7 με και χωρίς την προσθήκη ορυκτών (10 g l^{-1}) και UF

Το εύρος pH που εξετάζεται κυμαίνεται από 3–10 και η αρχική συγκέντρωση κάθε μετάλλου που προστίθεται στην υγρή φάση είναι 200 mg l^{-1} (δισυστατικό σύστημα). Η απευθείας διήθηση των υγρών αποβλήτων χωρίς χρήση ορυκτών οδηγεί σε μεγαλύτερη απομάκρυνση Zn από ότι Ni, γεγονός το οποίο παρατηρείται ιδιαίτερα στα χαμηλότερα pH υγρών αποβλήτων και υδατικών διαλυμάτων. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι ο Zn βρίσκεται σε διαλυτή μορφή. Σε όξινο περιβάλλον ($\text{pH} \leq 6$) η ποσοστιαία απομάκρυνση του Ni και του Zn είναι μέτρια (<45%) για τα υγρά απόβλητα του επιμεταλλωτηρίου και αμελητέα για τα υδατικά διαλύματα (<9%). Η υψηλότερη απομάκρυνση μετάλλων που παρατηρείται στα υγρά απόβλητα σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα οφείλεται στο σχηματισμό αδιάλυτων ιζημάτων/συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των ουσιών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα τα οποία κατακρατούνται αποτελεσματικά από τις UF μεμβράνες. Επιπλέον, όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα της Ενότητας 6.14 σημαντική είναι η συνεισφορά της προσρόφησης στα TSS και στα κολλοειδή σωματίδια που περιέχονται στα υγρά απόβλητα στην απομάκρυνση του Ni και του Zn. Η λειτουργία του συστήματος σε αλκαλικό περιβάλλον ($\text{pH} > 8$) οδηγεί σε πολύ υψηλή απομάκρυνση Ni και Zn (>97% για τα υγρά απόβλητα και >90% για τα υδατικά διαλύματα) από το σύστημα UF καθώς ευνοείται η χημική κατακρήμνιση των μετάλλων. Η προσθήκη των μετάλλων είναι ευεργετική για την απομάκρυνση των μετάλλων, ιδιαίτερα όταν η διαλυτότητα των τελευταίων είναι μεγάλη (όξινο περιβάλλον), καθώς σημαντικό μέρος των μετάλλων απομακρύνεται μέσω προσρόφησης. Η εφαρμογή των ορυκτών θεωρείται απαραίτητη ακόμα και για τη λειτουργία του συστήματος UF σε αλκαλικό περιβάλλον, καθώς συμβάλλει στην παραγωγή εκροής που ικανοποιεί τα όρια που τίθενται από την EPA για την απόρριψη των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίων στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων. Τα συγκεκριμένα όρια ικανοποιούνται για το Ni όταν εφαρμόζεται το σύστημα 10 g l^{-1} βερμικουλίτη–UF σε pH 8, ενώ το πιο αυστηρό όριο του Zn ικανοποιείται όταν τα συστήματα λειτουργούν σε $\text{pH} > 8$. Στο Σχήμα 7.7 δίνεται η συγκέντρωση q_t (mg g^{-1}) του Ni και του Zn που προσροφάται στα ορυκτά (10 g l^{-1}) συναρτήσει του pH σε δισυστατικά συστήματα υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων του επιμεταλλωτηρίου M7.



Σχήμα 7.7: Επίδραση του pH στην προσρόφηση q_e (mg g^{-1}) του Ni και του Zn στον (α) μπεντονίτη και (β) βερμικουλίτη σε δισυστατικά συστήματα υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων (υ.α.) του επιμεταλλωτηρίου M7 συναρτήσει του pH

Η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά είναι μεγαλύτερη σε όξινο περιβάλλον, ενώ σταδιακά μειώνεται, καθώς το pH της υγρής φάσης αυξάνεται. Αυτό συμβαίνει διότι η διαθεσιμότητα των ιόντων Ni και Zn περιορίζεται σημαντικά σε αλκαλικό περιβάλλον. Το q_e των ορυκτών για το Ni και τον Zn είναι μεγαλύτερο στα υδατικά διαλύματα σε σχέση με τα υγρά απόβλητα. Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί σε δύο λόγους: (α) τα υγρά απόβλητα του επιμεταλλωτηρίου περιέχουν διάφορες οργανικές ουσίες (π.χ. χουμικά οξέα, οργανικό άζωτο) και κατιόντα (π.χ. Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , NH_4^+) που ανταγωνίζονται με το Ni και τον Zn για την πρόσληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης. Η επίδραση των ουσιών αυτών εξαρτάται από τη συγκέντρωσή τους στα υγρά απόβλητα καθώς και από την εκλεκτικότητα που παρουσιάζουν τα ορυκτά για αυτές, (β) η διαθέσιμη συγκέντρωση του Ni και του Zn για προσρόφηση στα ορυκτά είναι μικρότερη στα υγρά απόβλητα σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Τα υγρά απόβλητα του επιμεταλλωτηρίου περιέχουν οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες (π.χ. χλωριόντα, θειικά, ανόργανο άνθρακα, πρωτεΐνες κ.λ.π) που σχηματίζουν ιζήματα /σύμπλοκα με τα μέταλλα, ενώ σημαντικό μέρος του Ni και του Zn προσροφάται στα στερεά και κolloειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων. Παρότι ο συγκεκριμένος μηχανισμός είναι ευεργετικός για την απόδοση του συστήματος καθότι αυξάνει σημαντικά την απομάκρυνση των μετάλλων, ταυτόχρονα περιορίζει τη συνεισφορά των ορυκτών. Η προσρόφηση των μετάλλων από δισυστατικά διαλύματα στον μπεντονίτη σε pH 3–5 ακολουθεί τη σειρά $\text{Zn} > \text{Ni}$ για τα υδατικά διαλύματα, ενώ για τα υγρά απόβλητα της M7, η σειρά αντιστρέφεται. Η σειρά αυτή ισχύει όταν η προσρόφηση εκφράζεται τόσο σε mg g^{-1} , όσο και σε mmol/g . Στο συγκεκριμένο εύρος pH (3-5) φαίνεται ότι η προσρόφηση του Zn παρεμποδίζεται περισσότερο από αυτή του Ni. Σε αυτό συμβάλλει και η μικρότερη συγκέντρωση του Zn στα υγρά απόβλητα λόγω της μεγαλύτερης ευκολίας του συγκεκριμένου μετάλλου να δεσμεύεται σε ιζήματα/σύμπλοκα. Το αντίθετο βρέθηκε όταν η προσρόφηση μελετάται σε pH 6 (Ενότητα 7.2.7). Ο βερμικουλίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προτίμηση για το Ni από ότι για τον Zn, όταν τα μέταλλα βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα. Το τελευταίο συμφωνεί με τα ευρήματα των Malandrino et al. (2006) οι οποίοι συμπέραναν ότι ο βερμικουλίτης εμφανίζει μεγαλύτερη προτίμηση για το Ni από ότι για τον Zn, ενώ η παρουσία οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών στα υγρά απόβλητα δρα κατασταλτικά για την προσρόφηση και των δύο μετάλλων. Η μέγιστη προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά επιτυγχάνεται σε pH 5–7. Βάσει του τελευταίου ευρήματος τα πειράματα διενεργούνται σε pH 6, ενώ επιλεκτικά πειράματα γίνονται σε pH 8, ώστε να εξεταστεί η συνεργιστική δράση της κατακρήμνισης/σύμπλοκοποίησης και της προσρόφησης στην απομάκρυνση των μετάλλων.

7.2.3 Ανταγωνιστικό περιβάλλον μετάλλων

Η απομάκρυνση Ni και Zn μελετάται σε ανταγωνιστικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε pH 6 και 8. Η απόδοση του συστήματος UF είναι μεγαλύτερη για την απομάκρυνση του Ni και του Zn από μονοσυστατικά σε σύγκριση με τα πολυσυστατικά διαλύματα, χωρίς ωστόσο οι διαφορές αυτές να είναι ιδιαίτερα σημαντικές (Πίνακας 7.5).

Πίνακας 7.5: Σύγκριση της απόδοσης των συστημάτων UF και ορυκτών-UF για την απομάκρυνση Ni και Zn από μονοσυστατικό και δισυστατικό (Ni, Zn) περιβάλλον υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου

Μέταλλο	pH	Σύστημα	Απομάκρυνση μετάλλου(%)	
			Μονοσυστατικό	Δισυστατικό
Ni	6	UF	28.5 (24-34)	23.2 (19-27)
Ni	6	Μπεντονίτης-UF	77.2 (73-82)	68.4 (65-74)
Ni	6	Βερμικουλίτης-UF	92.1 (88-94)	75.0 (71-77)
Zn	6	UF	46.7 (42-49)	40.0 (36-43)
Zn	6	Μπεντονίτης-UF	98.3 (97-99)	85.9 (81-88)
Zn	6	Βερμικουλίτης-UF	88.0 (85-90)	78.0 (75-82)
Ni	8	UF	91.0 (86-94)	89.8 (84-95)
Ni	8	Μπεντονίτης-UF	99.0 (98.1- 99.8)	97.2 (96-99)
Ni	8	Βερμικουλίτης-UF	99.9 (99.7->99.9)	99.8 (99.5-99.9)
Zn	8	UF	95.5 (93-97)	89.4 (86-93)
Zn	8	Μπεντονίτης-UF	99.9 (99.5->99.9)	98.4 (97.2-99.5)
Zn	8	Βερμικουλίτης-UF	99.5 (99.2-99.9)	97.1(96-99)

Στα δισυστατικά διαλύματα, η δημιουργία αδιάλυτων ιζημάτων/συμπλόκων και η προσρόφηση των μετάλλων στα αιωρούμενα στερεά και τα κολλοειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων περιορίζονται σε κάποιο βαθμό λόγω της ανταγωνιστικής παρουσίας άλλου μετάλλου. Επιπρόσθετα, το σύστημα ορυκτών-UF επιτυγχάνει μεγαλύτερες απομακρύνσεις Ni και Zn όταν επεξεργάζεται μονοσυστατικά υγρά απόβλητα. Στα δισυστατικά διαλύματα, ο αυξημένος ανταγωνισμός μεταξύ των ιόντων Ni και Zn για την πρόσληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης οδηγεί σε μικρότερη απομάκρυνση του κάθε μετάλλου. Το τελευταίο είναι ιδιαίτερα εμφανές όταν το σύστημα λειτουργεί σε pH 6, καθώς η διαθεσιμότητα των διαλυτών μορφών Ni και Zn για τη διεργασία της προσρόφησης είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή που προκύπτει σε pH 8. Για παράδειγμα, η απόδοση του συστήματος που περιλαμβάνει 10 g l⁻¹ βερμικουλίτη-UF σε pH 6 είναι 92% για την απομάκρυνση του Ni από μονοσυστατικά υγρά απόβλητα, ενώ η αντίστοιχη απόδοση στα δισυστατικά είναι μόλις 75%. Σημαντικές είναι και οι διαφορές στην απομάκρυνση των μετάλλων από μονοσυστατικά και δισυστατικά υγρά απόβλητα σε pH 8. Για παράδειγμα η εκροή που παράγεται από το σύστημα 10 g l⁻¹ μπεντονίτη-UF σε pH 8 περιέχει Pb σε συγκέντρωση 3.18 mg l⁻¹ στα δισυστατικά συστήματα με αποτέλεσμα να μην ικανοποιείται το όριο απόρριψης της EPA. Αντίθετα, η αντίστοιχη συγκέντρωση του Zn για τα μονοσυστατικά συστήματα είναι μικρότερη των 0.3 mg l⁻¹, γεγονός που επιτρέπει την ασφαλή απόρριψη των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.6 η λειτουργία του συστήματος σε αλκαλικό περιβάλλον και η χρήση προσροφητή αποτελούν απαραίτητες προϋποθέσεις για την ικανοποίηση των ορίων απόρριψης της επεξεργασμένης εκροής. Όταν το Ni και ο Zn βρίσκονται σε μονοσυστατικό περιβάλλον η επεξεργασμένη εκροή από τα συστήματα που εφαρμόζουν 10 g l⁻¹ μπεντονίτη-UF και 10 g l⁻¹ βερμικουλίτη-UF σε pH 8 ικανοποιεί τα όρια της EPA. Όταν τα μέταλλα συνυπάρχουν στα υγρά απόβλητα ικανοποιείται μόνο το όριο για το Ni με την εφαρμογή 10 g l⁻¹ βερμικουλίτη στο σύστημα UF σε pH 8. Στην τελευταία περίπτωση συνίσταται η λειτουργία του συστήματος σε μεγαλύτερα pH (π.χ. 9-10) ή η εφαρμογή μεγαλύτερης συγκέντρωσης ορυκτού προκειμένου να βελτιωθεί η απόδοση του συστήματος.

Πίνακας 7.6: Σύγκριση της συγκέντρωσης του Ni και του Zn στην επεξεργασμένη εκροή του συστήματος ορυκτών-UF σε pH = 8 με τα όρια απόρριψης των υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου στο αστικό αποχετευτικό δίκτυο

Μέταλλο	pH	Σύστημα	Συγκέντρωση μετάλλου στην εκροή (mg l ⁻¹)		US EPA όρια (2005)	
			Μονοσυστατικό περιβάλλον	Δισυστατικό περιβάλλον (Ni-Zn)	(Μέσο) μηνιαίο	(Μέγιστο) ημερήσιο
Ni	8	UF-10 g l ⁻¹ B	2.10 (0.42-3.77)	5.58 (2.64-8.81)	2.38	3.98
Ni	8	UF-10 g l ⁻¹ V	0.16 (0.04-0.56)	0.38 (0.14-0.94)		
Zn	8	UF-10 g l ⁻¹ B	0.26 (0.14-0.48)	3.18 (0.98-5.53)	1.48	2.61
Zn	8	UF-10 g l ⁻¹ V	1.10 (0.28-1.66)	5.76 (2.84-7.45)		

7.2.4 Σχηματισμός ιζημάτων-συμπλόκων

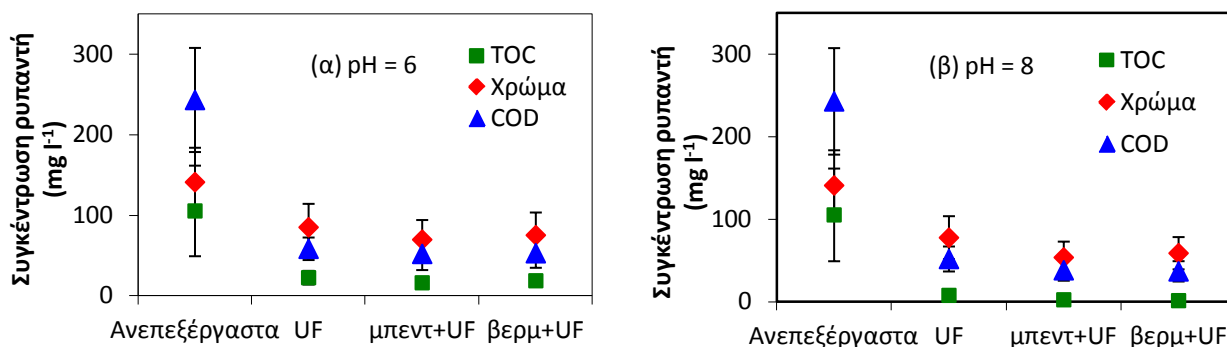
Η απομάκρυνση των μετάλλων είναι μεγαλύτερη όταν το σύστημα επεξεργάζεται υγρά απόβλητα του επιμεταλλωτηρίου από ότι υδατικά διαλύματα. Η δημιουργία αδιάλυτων ιζημάτων/συμπλόκων των μετάλλων με ανόργανες ουσίες των υγρών αποβλήτων διερευνάται συγκρίνοντας τα χαρακτηριστικά του UF διηθήματος που προκύπτει κατόπιν διήθησης των υγρών αποβλήτων που περιέχουν 200 mg l^{-1} Ni και 200 mg l^{-1} Zn με τα χαρακτηριστικά της UF εκροής που προκύπτει κατόπιν διήθησης του ίδιου δείγματος υγρών αποβλήτων στο οποίο όμως δεν έχουν προστεθεί μέταλλα. Τα πειράματα γίνονται στο ίδιο pH υγρών αποβλήτων (6 και 8). Το διήθημα του δείγματος που περιέχει μέταλλα χαρακτηρίζεται από μικρότερες συγκεντρώσεις ανόργανων ρυπαντών συγκριτικά με το διήθημα του δείγματος στο οποίο δεν πραγματοποιείται προσθήκη μετάλλων. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση ανόργανου άνθρακα, θεικών, χλωριόντων και φωσφορικών είναι 10.1 mg l^{-1} , 950 mg l^{-1} , 840 mg l^{-1} και 0.42 mg l^{-1} αντίστοιχα στο UF διήθημα του δείγματος που δεν περιέχει μέταλλα, και 3.8 mg l^{-1} , 860 mg l^{-1} , 730 mg l^{-1} και 0.12 mg l^{-1} αντίστοιχα στο διήθημα του δείγματος που περιλαμβάνει Ni και Zn σε pH 8. Επομένως, η παρουσία Ni και Zn συντελεί σε κάποιο βαθμό στη δημιουργία αδιάλυτων ουσιών με τις ανόργανες ουσίες των υγρών αποβλήτων. Το τελευταίο επίσης παρατηρείται σε pH 6, αλλά σε μικρότερο βαθμό υποδηλώνοντας ότι η διεργασία αυτή ευνοείται σε αλκαλικό περιβάλλον. Ακόμα, σημαντικό μέρος των μετάλλων δεσμεύεται σε οργανικές ουσίες των υγρών αποβλήτων. Η παρουσία χουμικών οξέων στα υγρά απόβλητα συμβάλλει στη δέσμευση των ιόντων Ni και Zn (Eren et al., 2009; Prasad et al., 2008). Τα μεγαλομοριακά χουμικά οξέα έχουν μεγαλύτερο μέγεθος από το ονομαστικό σημείο αποκοπής των μεμβρανών ($0.04 \mu\text{m}$) με αποτέλεσμα τα σύμπλοκα που δημιουργούν με τα μέταλλα να κατακρατούνται αποτελεσματικά από τις UF μεμβράνες.

7.2.5 Απομάκρυνση οργανικών ουσιών και χρώματος

Η απομάκρυνση οργανικών (COD και TOC) και χρώματος από τα υγρά απόβλητα του επιμεταλλωτηρίου M7 διερευνάται εφαρμόζοντας τα ακόλουθα σχήματα επεξεργασίας: UF, (β) 10 g l^{-1} μπεντονίτη–UF και (γ) 10 g l^{-1} βερμικουλίτη–UF σε pH 6 και 8. Στο Σχήμα 7.8 φαίνεται η μείωση στη συγκέντρωση του TOC, του COD και του χρώματος. Η απομάκρυνση του TOC που επιτυγχάνεται από το σύστημα UF κυμαίνεται από 74–84% σε pH=6 και από 84–98% σε pH 8. Η απομάκρυνση του COD από τα υγρά απόβλητα κυμαίνεται από 69–82% σε pH=6 και από 76–83% σε pH 8. Η διεργασία UF σε υψηλότερο pH ευνοεί την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου, καθώς σε αλκαλικό περιβάλλον η απόδοση της κατακρήμνισης/συμπλοκοποίησης μεταξύ των μετάλλων και των οργανικών ουσιών είναι μεγαλύτερη. Επίσης, η αυξημένη δημιουργία μεταλλικών ιζημάτων/συμπλόκων σε αλκαλικό περιβάλλον συμπαρασύρει ορισμένες οργανικές ουσίες με αποτέλεσμα να κατακρατούνται από τις μεμβράνες. Η προσθήκη 10 g l^{-1} μπεντονίτη και 10 g l^{-1} βερμικουλίτη στο σύστημα αυξάνει περαιτέρω αλλά σε μικρό βαθμό την απομάκρυνση του TOC στο 80–87% σε pH 6 και στο 95–99% στο pH 8. Τα ορυκτά έχουν μικρή συμβολή στην αύξηση της απομάκρυνσης του COD. Η προσρόφηση των οργανικών ουσιών στα ορυκτά έχει μελετηθεί στην πρόσφατη βιβλιογραφία. Οι Santi et al. (2008) βρήκαν ότι ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης απομακρύνουν το COD σε ποσοστό 24% και 34%, αντίστοιχα.

Η απομάκρυνση του χρώματος από το σύστημα UF παρουσιάζει διακυμάνσεις, καθώς κυμαίνεται από 31–52% σε pH=6 και από 38–55% σε pH 8 (Σχήμα 7.8). Η εφαρμογή 10 g l^{-1} μπεντονίτη και 10 g l^{-1} βερμικουλίτη στο σύστημα UF σε pH=6 αυξάνει την απομάκρυνση του χρώματος στο 46–60% και 41–62%, αντίστοιχα, ενώ η απομάκρυνση του χρώματος σε pH 8 είναι μεγαλύτερη, καθώς κυμαίνεται από 57–74% και 54–69%, αντίστοιχα. Η απόδοση των συστημάτων για την απομάκρυνση του χρώματος εξαρτάται από τη φύση των ουσιών (πρώτες ύλες που χρησιμοποιούνται στην παραγωγική διαδικασία) στις οποίες οφείλεται η παρουσία του χρώματος στα υγρά απόβλητα. Συγκεκριμένα, σημαντικό παράγοντα αποτελεί εάν οι ουσίες αυτές βρίσκονται σε διαλυτή ή σωματιδιακή μορφή στα υγρά απόβλητα και ο βαθμός προσρόφησης τους στα ορυκτά. Η διακύμανση στην απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα του επιμεταλλωτηρίου M7 οφείλεται στα διαφορετικά είδη χρωμάτων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγική διαδικασία καθώς και στις εκκενώσεις των λουτρών επιμετάλλωσης και έκπλυσης κατά τον καθαρισμό της μεταλλικών επιφανειών που βρίσκονται σε λειτουργία τις ημέρες που πραγματοποιούνται οι δειγματοληψίες. Όταν το χρώμα οφείλεται σε μεγαλομοριακές οργανικές ουσίες, τότε η απομάκρυνσή του είναι μεγαλύτερη, καθώς οι ουσίες αυτές κατακρατούνται αποτελεσματικά από τις μεμβράνες λόγω

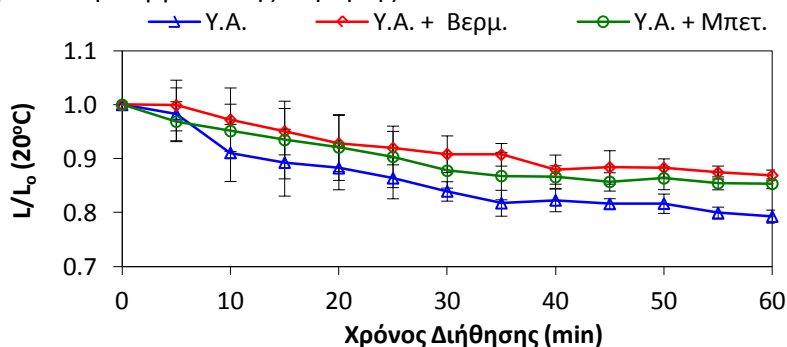
του μεγαλύτερου μεγέθους τους. Η αύξηση του pH οδηγεί σε αύξηση της απομάκρυνσης του χρώματος, καθώς ο αριθμός των αρνητικά φορτισμένων θέσεων προσρόφησης των ορυκτών αυξάνεται σε αλκαλικό περιβάλλον (Low et al., 2011).



Σχήμα 7. 8: Απομάκρυνση οργανικών ουσιών και χρώματος από τα υγρά απόβλητα του επιμεταλλωτηρίου M7 με εφαρμογή των συστημάτων UF και ορυκτών – UF σε (α) pH = 6 και (β) pH = 8

7.2.6 Έμφραξη μεμβρανών του συστήματος

Στο Σχήμα 7.9 φαίνεται η μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών με το χρόνο που επέρχεται λόγω της διήθησης των υγρών αποβλήτων του επιμεταλλωτηρίου M7. Η απευθείας διήθηση των υγρών αποβλήτων χωρίς την προσθήκη ορυκτών παρουσιάζει τη χειρότερη συμπεριφορά αναφορικά με την έμφραξη των UF μεμβρανών, καθώς ο λόγος L/L_0 μειώνεται στο 0.79 κατά την ολοκλήρωση της 60-λεπτης διήθησης. Η προσθήκη των ορυκτών περιορίζει την έμφραξη των μεμβρανών, καθώς ο λόγος L/L_0 είναι μεγαλύτερος (0.87 για τον μπεντονίτη και 0.85 για το βερμικουλίτη). Όπως προαναφέρεται στην Ενότητα 6.19 τα ορυκτά προσροφούν ουσίες των υγρών αποβλήτων που σε διαφορετική περίπτωση θα επικάθονταν στην επιφάνεια και το εσωτερικό των πόρων των μεμβρανών. Η έμφραξη των μεμβρανών που επέρχεται λόγω της διήθησης των υγρών αποβλήτων είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή που παρατηρείται όταν πραγματοποιείται διήθηση ενεργού ιλύος (Ενότητα 6.19). Η ιλύς περιλαμβάνει εξωκυτταρικά πολυμερή που επιδρούν αρνητικά στη διεργασία της διήθησης.



Σχήμα 7.9: Κανονικοποιημένη μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών (λόγος L/L_0) λόγω της διήθησης υγρών αποβλήτων (υ.α.) διαμέσου μεμβρανών UF απουσία ορυκτού και με την προσθήκη μπεντονίτη (10 g l^{-1}) και βερμικουλίτη (10 g l^{-1}) σε pH = 6.

7.2.7 Ισόθερμες προσρόφησης

Η διερεύνηση της ισορροπίας του συστήματος διενεργείται για την προσρόφηση του Ni και του Zn στα ορυκτά (βερμικουλίτη, μπεντονίτη) που περιέχονται στα υγρά απόβλητα του επιμεταλλωτηρίου M7, και σε υδατικά διαλύματα. Η εξέταση των ισόθερμων πραγματοποιείται για την παρουσία των μετάλλων σε μονοσυστατικά και δισυστατικά διαλύματα. Τα πειράματα ισορροπίας διενεργούνται σε pH 6. Το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων των μετάλλων που εφαρμόζεται στα υγρά απόβλητα και στα υδατικά διαλύματα για τα μονοσυστατικά και τα δισυστατικά συστήματα δίνεται στον Πίνακα 3.10. Στον ίδιο Πίνακα φαίνεται το εύρος των συγκεντρώσεων που παραμένει διαθέσιμο στην υγρή φάση για τη διεργασία της προσρόφησης στα ορυκτά σε pH 6. Στους Πίνακες 7.7 & 7.8 συνοψίζονται οι σταθερές των μη

γραμμικών μορφών των εξισώσεων προσρόφησης δύο και τριών παραμέτρων, καθώς και το σφάλμα τους. Η ανάλυση των πειραματικών δεδομένων ισορροπίας γίνεται χρησιμοποιώντας τις μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων. Από τα δεδομένα του Πίνακα 7.7 & 7.8 φαίνεται ότι η ισόθερμη Langmuir καθώς και οι εξισώσεις τριών παραμέτρων (Sips, Toth και R-P) παρουσιάζουν την καλύτερη σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης, καθώς χαρακτηρίζονται από μικρότερο σφάλμα ($\chi^2 < 1\%$). Το τελευταίο ισχύει για την προσρόφηση Ni και του Zn στον μπεντονίτη και στο βερμικουλίτη τόσο σε μονοσυστατικά όσο και σε δισυστατικά υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα. Σε όλα τα συστήματα που εξετάζονται το R_L κυμαίνεται μεταξύ $0 < R_L < 1$ δείχνοντας ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή. Η μέση ενέργεια προσρόφησης (E) που προσδιορίζεται από την εξίσωση του D-R κυμαίνεται από 8–16 kJ mol⁻¹, που δείχνει ότι η προσρόφηση του μετάλλου στα ορυκτά πραγματοποιείται κυρίως με ιοντοεναλλαγή. Σε όλες τις περιπτώσεις που εξετάζονται, οι εξισώσεις τριών παραμέτρων μεταπίπτουν στην εξίσωση Langmuir, καθώς οι συντελεστές n_s , β και T είναι ίσοι με τη μονάδα ή την προσεγγίζουν. Τα q_m που προβλέπονται από τις εξισώσεις Sips και Toth παρουσιάζουν μικρές διαφορές από τα αντίστοιχα που προσδιορίζονται από την εξίσωση Langmuir. Αντίθετα, η εφαρμογή της εξίσωσης D-R οδηγεί στον υπολογισμό μεγαλύτερων q_m από τα αντίστοιχα των υπόλοιπων εξισώσεων.

Το q_m των ορυκτών σε μονοσυστατικά και δισυστατικά υγρά απόβλητα σε pH 6 μειώνεται ως εξής: Ni>Zn για το βερμικουλίτη και Zn>Ni για το μπεντονίτη. Επιπλέον, ο μπεντονίτης είναι πιο αποτελεσματικός για τη δέσμευση του Zn από ότι ο βερμικουλίτης, ενώ ο βερμικουλίτης είναι πιο αποδοτικός για την προσρόφηση του Ni. Τα παραπάνω παρατηρούνται τόσο σε πολυσυστατικά όσο και σε δισυστατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα. Αυτό υποδηλώνει ότι η αλλαγή του είδους της υγρής φάσης, καθώς και η παρουσία ανταγωνιστικού μεταλλικού ιόντος δεν αλλάζει τη γενική τάση που ακολουθεί η προσρόφηση του Ni και του Zn στα ορυκτά. Η ίδια τάση φαίνεται να ακολουθείται από τους συντελεστές K_R της εξίσωσης R-P, με το μπεντονίτη να εμφανίζει μεγαλύτερα K_R για την προσρόφηση του Zn και το βερμικουλίτη για την προσρόφηση του Ni. Η τάση αυτή δεν φαίνεται ωστόσο πάντοτε να ακολουθείται από τα K_L της εξίσωσης Langmuir που χαρακτηρίζουν την αρχική κλίση της ισόθερμης, καθώς σε ορισμένες περιπτώσεις η σειρά των K_L δεν ακολουθεί αυτή των q_m .

Ο βαθμός παρεμπόδισης των ορυκτών σε δισυστατικό σύστημα μετάλλων αξιολογείται βάσει του λόγου $q_{m, \text{binary}} / q_{m, \text{single}}$ (Πίνακας 7.9α). Ο βαθμός μείωσης της απόδοσης των ορυκτών σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα αξιολογείται βάσει του λόγου $q_{m, \text{ορυκτών σε υ.α.ε.}} / q_{m, \text{ορυκτών σε υ.δ./τα}}$ (Πίνακας 7.9β). Τα q_m των ορυκτών είναι μικρότερα για την προσρόφηση των μετάλλων από τα δισυστατικά σε σχέση με μονοσυστατικά υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα. Επιπλέον, το q_m των ορυκτών μειώνεται σημαντικά στα υγρά απόβλητα σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Ο προσδιορισμός του συγκεκριμένου λόγου δείχνει την επίδραση του είδους της υγρής φάσης στην προσροφητική ικανότητα των ορυκτών.

Οι τιμές των λόγων $q_{m, \text{binary}} / q_{m, \text{single}}$ είναι μικρότερες της μονάδας, γεγονός που δείχνει ότι η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά καταπιέζεται στα δισυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά διαλύματα. Αυτό οφείλεται σε μερική παρεμπόδιση της δράσης των ορυκτών για τη δέσμευση του μετάλλου, λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικού μεταλλικού ιόντος (βλ. Ενότητα 6.3). Σε περιβάλλον δισυστατικών υγρών αποβλήτων τα ορυκτά υφίστανται μεγαλύτερη παρεμπόδιση για τη δέσμευση του Ni (Ni, Zn) από ότι του Zn (Ni, Zn), καθώς ο λόγος $q_{m, \text{binary}} / q_{m, \text{single}}$ κυμαίνεται από 0.91–0.97 για τον Zn και από 0.85–0.89 για το Ni. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι η ανταγωνιστική παρουσία του Zn στα υγρά απόβλητα επιδρά σε μεγαλύτερο βαθμό στην προσρόφηση του Ni, ενώ το Ni αναχαιτίζει σε μικρότερο βαθμό την προσρόφηση του Zn. Παρόμοιοι λόγοι προέκυψαν από την έρευνα των Prasad et al. (2008) για την προσρόφηση του Zn σε ορυκτά σε πολυσυστατικά διαλύματα που περιέχουν Zn, Pb και Cu. Στα υδατικά δισυστατικά συστήματα ο μπεντονίτης υφίσταται μικρότερη παρεμπόδιση για την πρόσληψη του Zn, ενώ ο βερμικουλίτης για τη δέσμευση του Ni. Η προσρόφηση δηλαδή του μετάλλου που εμφανίζει μεγαλύτερη συγγένεια με τα ορυκτά υφίσταται μικρότερη παρεμπόδιση σε ανταγωνιστικό περιβάλλον μεταλλικών ιόντων. Το τελευταίο συμφωνεί με τα ευρήματα των Tao et al. (2010), σύμφωνα με τα οποία η ανταγωνιστική παρουσία Cu και Cd στο διάλυμα δεν παρεμποδίζει την προσρόφηση του Pb σε Na-ζεόλιθο, καθώς η απόδοση του ορυκτού σε πολυσυστατικό διάλυμα είναι παρόμοια με αυτή που προκύπτει για το μονοσυστατικό διάλυμα Pb. Το

γεγονός αυτό οφείλεται στην υψηλή εκλεκτικότητα του ζεόλιθου για το Pb^{2+} , καθώς η προτίμηση του ορυκτού για τα μεταλλικά κατιόντα μειώνεται κατά τη σειρά $Pb > Cu > Cd$.

Ο λόγος $q_{m, \text{binary}} / q_{m, \text{single}}$ είναι μεγαλύτερος του 0.85, που δείχνει ότι η παρουσία ανταγωνιστικού ιόντος στα δισυστατικά συστήματα περιορίζει σε μικρό σχετικά βαθμό τη δράση των ορυκτών. Αντίθετα, η απόδοση των ορυκτών μειώνεται σημαντικά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Βάσει των λόγων $q_{m, \text{ορυκτών σε υ.α.ε.}} / q_{m, \text{ορυκτών σε υ.δ./τα}}$ τα ορυκτά υφίστανται σημαντικά μεγαλύτερη παρεμπόδιση για την πρόσληψη του Zn (0.46–0.51) από ότι για τη δέσμευση του Ni (0.63–0.80) στα υγρά απόβλητα συγκριτικά με τα υδατικά διαλύματα. Το τελευταίο ισχύει τόσο για τα πολυσυστατικά όσο και για τα μονοσυστατικά συστήματα. Η σημαντική παρεμπόδιση της δράσης των ορυκτών σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων σε σύγκριση με τα υδατικά διαλύματα οφείλεται κυρίως και στην ανταγωνιστική παρουσία διαφόρων ουσιών και ιόντων στα υγρά απόβλητα, καθώς και στην παρουσία υποκαταστατών που σχηματίζουν διαλυτές ουσίες με τα προς απομάκρυνση μέταλλα (βλ. Ενότητα 6.4, 6.5). Επιπρόσθετα, η παρουσία ουσιών που σχηματίζουν αδιάλυτες ουσίες με το προς απομάκρυνση μέταλλο μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της συνεισφοράς της προσρόφησης λόγω της μείωσης της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου (σε διαλυτή μορφή) και ταυτόχρονα σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων από το σύστημα μεμβρανών. Είναι γεγονός ότι μέρος των αδιάλυτων ουσιών μπορεί να δεσμευτεί στην επιφάνεια του ορυκτού. Ωστόσο, αυτού του είδους η δέσμευση δεν συνυπολογίζεται στη συνεισφορά του ορυκτού για την απομάκρυνση των μετάλλων, καθώς η συγκέντρωση των μετάλλων που απομακρύνεται με αυτόν το μηχανισμό, κατακρατείται από τις μεμβράνες του συστήματος ανεξάρτητα από την παρουσία ορυκτού. Συνεπώς, το είδος της υγρής φάσης επηρεάζει σε σημαντικά μεγαλύτερο βαθμό την απόδοση των ορυκτών από ότι η παρουσία των μετάλλων σε μονοσυστατικά ή δισυστατικά συστήματα. Συγκεκριμένα, η δράση των ορυκτών περιορίζεται σημαντικά, όταν αυτά βρίσκονται σε υγρά απόβλητα από ότι σε υδατικά διαλύματα. Αντίθετα, η μείωση στην απόδοση των ορυκτών για την δέσμευση των μετάλλων από δισυστατικό περιβάλλον δεν είναι τόσο σημαντική, καθώς οι διαφορές στα q_m των ορυκτών στα μονοσυστατικά και δισυστατικά συστήματα είναι μικρές.

Πίνακας 7.7(α): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση του Ni και του Zn στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και δισυστατικά (ΔΣ)^β διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Διάλυμα	Ορυκτό	Langmuir					Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)					Temkin		
			q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R _L	χ ²	K _F (mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹)	n	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	χ ²	A (l mg ⁻¹)	b (J mol ⁻¹)	χ ²
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	20.16	0.343	0.121	0.14-0.93	0.81	4.23	3.15	5.81	37.98	0.647	3.03×10 ⁻³	12.85	4.43	2.15	727.43	4.15
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	14.61	0.249	0.038	0.29-0.97	0.64	1.72	2.56	3.25	32.56	0.555	4.50×10 ⁻³	10.54	2.25	0.97	1043.7	1.63
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	16.05	0.245	0.053	0.10-0.90	0.43	1.89	2.35	2.57	41.08	0.628	4.40×10 ⁻³	10.66	1.69	1.26	946.91	2.60
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	19.93	0.305	0.355	0.10-0.90	0.47	5.53	3.23	5.03	45.05	0.689	2.81×10 ⁻³	13.33	3.42	7.76	802.67	3.07
Ni (pH=6)	ΔΣ	Βερμικουλίτης	17.91	0.305	0.042	0.06-0.78	0.62	2.01	0.41	2.97	36.86	0.628	4.10×10 ⁻³	11.04	2.08	1.23	880.22	1.69
Ni (pH=6)	ΔΣ	Μπεντονίτης	12.47	0.212	0.040	0.06-0.79	0.51	1.62	0.37	2.53	28.03	0.478	4.52×10 ⁻³	10.51	1.69	0.72	913.39	2.39
Zn (pH=6)	ΔΣ	Βερμικουλίτης	14.66	0.224	0.046	0.07-0.78	0.16	1.59	0.43	1.87	33.95	0.519	4.24×10 ⁻³	10.86	1.26	1.16	1252.5	1.33
Zn (pH=6)	ΔΣ	Μπεντονίτης	18.77	0.287	0.110	0.02-0.56	0.46	3.11	0.39	3.20	37.39	0.572	3.08×10 ⁻³	12.75	3.03	2.44	796.88	0.87

Πίνακας 7.7(β): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων τριών παραμέτρων για την προσρόφηση του Ni και του Zn στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και δισυστατικά συστήματα (ΔΣ)^β

Μέταλλο (pH)	Διάλυμα	Ορυκτό	R-P				Toth					Sips				
			K _R (l g ⁻¹)	a _R (l mg ⁻¹)	β _{R-P}	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	A _T (mg l ⁻¹) ^T	T	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	a _s (l mg ⁻¹)	n _s	χ ²
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	2.48	0.129	0.99	0.86	20.26	0.346	7.80	0.98	0.84	20.11	0.343	0.122	1.01	0.78
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.55	0.038	1.00	0.64	14.61	0.249	26.60	1.00	0.64	14.35	0.244	0.040	1.04	0.56
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.86	0.053	1.00	0.43	16.18	0.247	17.55	0.98	0.44	15.65	0.239	0.058	1.05	0.37
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	7.07	0.356	1.00	0.47	20.02	0.306	2.72	0.98	0.48	19.88	0.304	0.360	1.01	0.46
Ni (pH=6)	ΔΣ	Βερμικουλίτης	0.75	0.042	1.00	0.62	17.91	0.305	24.00	1.00	0.62	17.95	0.306	0.041	1.00	0.62
Ni (pH=6)	ΔΣ	Μπεντονίτης	0.51	0.043	0.99	0.52	12.55	0.214	23.12	0.98	0.51	12.41	0.211	0.041	1.01	0.50
Zn (pH=6)	ΔΣ	Βερμικουλίτης	0.68	0.049	0.99	0.16	14.84	0.227	19.79	0.97	0.16	14.34	0.219	0.049	1.04	0.13
Zn (pH=6)	ΔΣ	Μπεντονίτης	2.14	0.127	0.98	0.45	19.38	0.296	7.31	0.92	0.45	18.80	0.288	0.110	1.00	0.46

^ατο μονοσυστατικό διάλυμα (ΜΣ) περιέχει ένα μόνο μέταλλο στο εύρος συγκεντρώσεων που δίνεται στον Πίνακα 3.10

^βτο δισυστατικό διάλυμα (ΔΣ) περιέχει Ni και Zn μαζί στο εύρος συγκεντρώσεων που δίνεται στον Πίνακα 3.10

Πίνακας 7. 8(α): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση του Ni και του Zn στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και δισυστατικά (ΔΣ)^β υδατικά διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Διάλυμα	Ορυκτό	Langmuir					Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)					Temkin		
			q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	K _L (l mg ⁻¹)	R _L	χ ²	K _F (mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹)	n	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	E (kJ mol ⁻¹)	χ ²	A (l mg ⁻¹)	b (J mol ⁻¹)	χ ²
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	25.19	0.429	0.0325	0.06-0.76	0.42	2.25	2.27	2.41	66.62	1.135	5.35×10 ⁻³	9.67	1.37	66.62	598.80	4.95
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	19.38	0.330	0.0062	0.25-0.95	0.15	0.37	1.59	0.46	46.01	0.784	7.61×10 ⁻³	8.10	0.20	46.01	867.53	3.50
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	33.36	0.510	0.0181	0.10-0.86	0.67	1.68	1.87	3.36	123.49	1.889	6.82×10 ⁻³	8.56	2.54	0.56	496.65	7.32
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	41.32	0.632	0.0204	0.09-0.84	0.70	2.02	1.76	4.00	161.87	2.476	6.79×10 ⁻³	8.58	2.42	0.73	420.40	9.93
Ni (pH=6)	ΔΣ	Βερμικουλίτης	24.34	0.415	0.0232	0.08-0.83	0.49	1.87	2.21	3.60	60.40	1.029	5.49×10 ⁻³	9.54	2.213	0.66	643.41	2.39
Ni (pH=6)	ΔΣ	Μπεντονίτης	18.01	0.307	0.0163	0.11-0.87	0.45	1.13	2.14	2.51	52.05	0.887	6.71×10 ⁻³	8.63	1.836	0.47	865.68	1.83
Zn (pH=6)	ΔΣ	Βερμικουλίτης	30.39	0.465	0.0065	0.24-0.94	0.92	0.53	1.53	2.42	56.45	0.863	6.15×10 ⁻³	9.02	2.844	0.17	547.48	1.98
Zn (pH=6)	ΔΣ	Μπεντονίτης	39.42	0.603	0.0151	0.12-0.88	0.13	1.49	1.70	2.28	83.71	1.280	5.23×10 ⁻³	9.78	2.567	0.78	495.23	6.21

Πίνακας 7.8(β): Συντελεστές μη γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων τριών παραμέτρων για την προσρόφηση του Ni και του Zn στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και δισυστατικά (ΔΣ)^β υδατικά διαλύματα

Μέταλλο (pH)	Σύστημα	Ορυκτό	R-P				Toth					Sips				
			K _R (l g ⁻¹)	a _R (l mg ⁻¹)	β _{R-P}	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	A _T (mg l ⁻¹) ^T	T	χ ²	q _m (mg g ⁻¹)	q _m (mmol g ⁻¹)	a _s (l mg ⁻¹)	n _s	χ ²
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.890	0.049	0.93	0.39	26.30	0.448	21.69	0.91	0.41	25.52	0.435	0.03	0.98	0.42
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.137	0.019	0.83	0.13	23.01	0.392	69.60	0.82	0.13	20.61	0.351	0.01	0.96	0.14
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.604	0.018	1.00	0.67	33.36	0.510	55.25	1.00	0.67	31.85	0.487	0.02	1.05	0.65
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.839	0.019	1.00	0.64	43.08	0.659	51.37	1.00	0.64	38.71	0.592	0.03	1.12	0.49
Ni (pH=6)	ΔΣ	Βερμικουλίτης	0.56	0.02	1.00	0.49	24.34	0.415	43.08	1.00	0.49	23.64	0.403	0.025	1.05	0.38
Ni (pH=6)	ΔΣ	Μπεντονίτης	0.30	0.02	0.98	0.48	18.35	0.313	51.41	0.96	0.48	16.88	0.288	0.019	1.11	0.35
Zn (pH=6)	ΔΣ	Βερμικουλίτης	0.20	0.01	0.98	0.95	31.22	0.477	133.39	0.97	0.94	28.07	0.429	0.008	1.06	0.78
Zn (pH=6)	ΔΣ	Μπεντονίτης	0.60	0.02	1.00	0.13	39.70	0.607	63.52	0.99	0.13	36.59	0.560	0.018	1.07	0.09

^ατο μονοσυστατικό διάλυμα (ΜΣ) περιέχει ένα μόνο μέταλλο στο εύρος συγκεντρώσεων που δίνεται στον Πίνακα 3.10

^βτο δισυστατικό διάλυμα (ΔΣ) περιέχει Ni και Zn μαζί στο εύρος συγκεντρώσεων που δίνεται στον Πίνακα 3.10

Πίνακας 7. 9(α): Λόγοι $q_{m, binary} / q_{m, single}$ από τη μελέτη της προσρόφησης σε δισυστατικά και σε μονοσυστατικά διαλύματα σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων, ιλύος και υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου (Υ.Α.Ε.)^α

Μέταλλο (pH)	Προσροφητής	$q_{m, binary} / q_{m, single}$ (ορυκτά σε υγρά απόβλητα επιμεταλλωτηρίου)				
		Langmuir	Toth	Sips	Ελάχιστο (min)	Μέγιστο (max)
Ni (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.89	0.88	0.89	0.88	0.89
Zn (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.91	0.92	0.92	0.91	0.92
Ni (pH=6)	Μπεντονίτης	0.85	0.86	0.86	0.85	0.86
Zn (pH=6)	Μπεντονίτης	0.94	0.97	0.95	0.94	0.97
Μέταλλο (pH)	Προσροφητής	$q_{m, binary} / q_{m, single}$ (ορυκτά σε υδ. δ/τα)				
		Langmuir	Toth	Sips	Ελάχιστο (min)	Μέγιστο (max)
Ni (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.97	0.93	0.93	0.93	0.97
Zn (pH=6)	Βερμικουλίτης	0.91	0.94	0.88	0.88	0.94
Ni (pH=6)	Μπεντονίτης	0.93	0.80	0.82	0.80	0.93
Zn (pH=6)	Μπεντονίτης	0.95	0.92	0.95	0.92	0.95

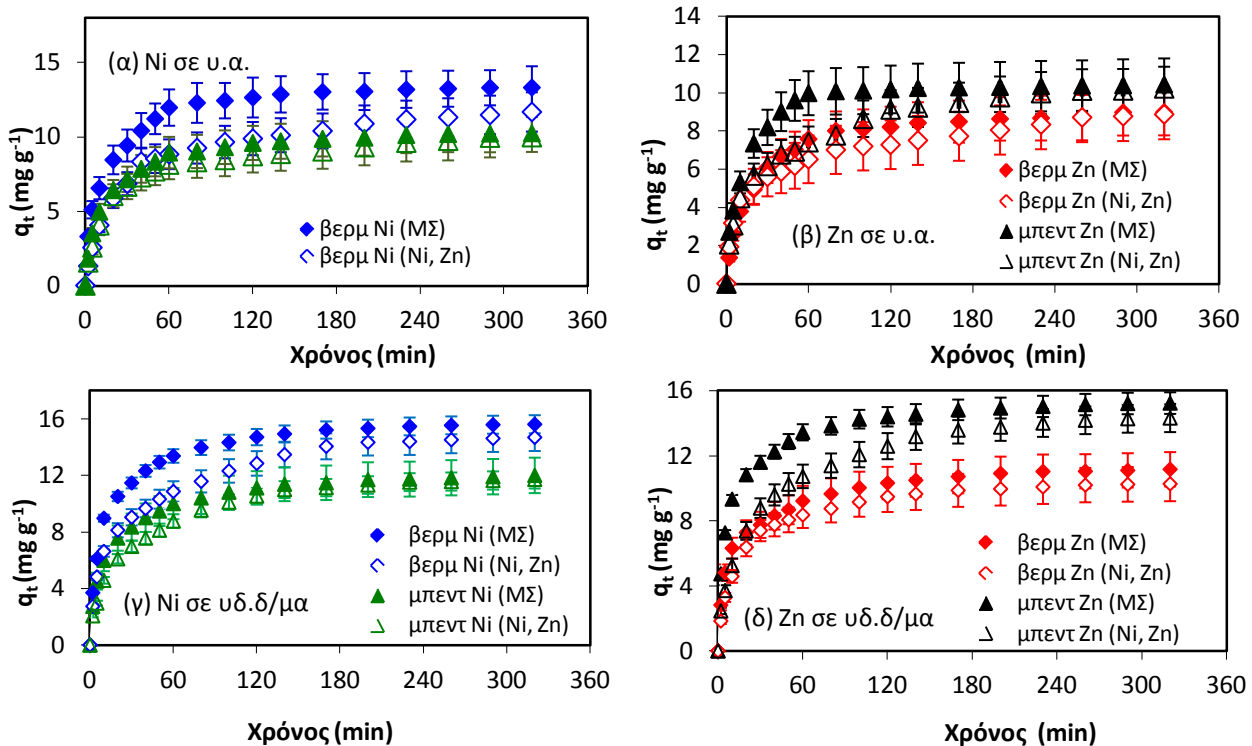
^α Το $q_{m, single}$ και $q_{m, binary}$ εκφράζει τη μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα των ορυκτών σε μονοσυστατικό και δισυστατικό σύστημα αντίστοιχα. Η εξαγωγή των λόγων $q_{m, binary} / q_{m, single}$ γίνεται βάσει των q_m που προκύπτουν από τις μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων Sips, Toth και Langmuir.

Πίνακας 7.9(β): Λόγοι $q_{m, ορυκτών σε υ.α.ε.} / q_{m, ορυκτών σε υδ.δ/τα}$ από τη μελέτη της προσρόφησης σε διαφορετικά είδη υγρής φάσης (υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα επιμεταλλωτηρίου) σε μονοσυστατικά (ΜΣ) και δισυστατικά (ΔΣ) συστήματα^α

Μέταλλο (pH)	Διάλυμα	Προσροφητής	$q_{m, ορυκτών σε υ.α.ε.} / q_{m, ορυκτών σε υδ.δ/τα}$ (ορυκτά σε υγρά απόβλητα επιμεταλλωτηρίου)				
			Langmuir	Toth	Sips	Ελάχιστο (min)	Μέγιστο (max)
Ni (pH=6)	ΔΣ (Ni, Zn)	Βερμικουλίτης	0.74	0.74	0.76	0.74	0.76
Zn (pH=6)	ΔΣ (Ni, Zn)	Βερμικουλίτης	0.48	0.48	0.51	0.48	0.51
Ni (pH=6)	ΔΣ (Ni, Zn)	Μπεντονίτης	0.69	0.68	0.74	0.68	0.74
Zn (pH=6)	ΔΣ (Ni, Zn)	Μπεντονίτης	0.48	0.49	0.51	0.48	0.51
Ni (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.74	0.77	0.79	0.77	0.80
Zn (pH=6)	ΜΣ	Βερμικουλίτης	0.48	0.63	0.70	0.63	0.75
Ni (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.68	0.48	0.49	0.48	0.49
Zn (pH=6)	ΜΣ	Μπεντονίτης	0.49	0.46	0.51	0.46	0.51

7.2.8 Κινητική προσρόφησης

Στο Σχήμα 7.10 φαίνεται η μεταβολή της συγκέντρωσης του Ni και του Zn που προσροφάται στον μπεντονίτη και το βερμικουλίτη με το χρόνο για μονοσυστατικά και δισυστατικά διαλύματα. Τα πειράματα κινητικής πραγματοποιούνται για την παρουσία των ορυκτών σε υγρά απόβλητα και σε υδατικά διαλύματα σε pH 6 και δόση ορυκτού 10 g l^{-1} . Η συγκέντρωση κάθε μετάλλου που προστίθεται αρχικά στο σύστημα είναι 200 mg l^{-1} , ενώ στον Πίνακα 3.10 δίνεται η συγκέντρωση των μετάλλων που παραμένει διαθέσιμη στην υγρή φάση για προσρόφηση στα ορυκτά.



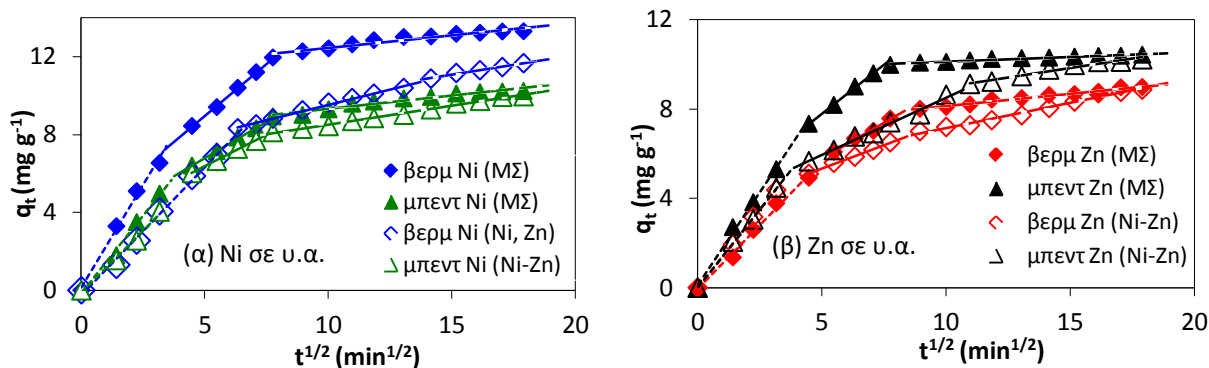
Σχήμα 7.10: Μεταβολή της συγκέντρωσης του Ni και του Zn που προσροφάται στα ορυκτά με το χρόνο για μονοσυστατικά και δισυστατικά διαλύματα μετάλλων για (α) το Ni και (β) τον Zn σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου και (γ) το Ni και τον Zn σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων

Κατά τα πρώτα 10–20 min παρατηρείται ραγδαία προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά λόγω της μεγάλης διαθεσιμότητας μεταλλικών ιόντων στην υγρή φάση και ενεργών θέσεων προσρόφησης στα ορυκτά. Το στάδιο αυτό ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση και στη συνέχεια την προσέγγιση της ισορροπίας. Ο απαιτούμενος χρόνος για την προσέγγιση της ισορροπίας δίνεται στον Πίνακα 7.10, ενώ η συγκέντρωση των μετάλλων που δεσμεύεται στα ορυκτά στην ισορροπία ($\text{pH} = 6$) μειώνεται ως εξής $\text{Zn} > \text{Ni}$ για τον μπεντονίτη, $\text{Ni} > \text{Zn}$ για το βερμικουλίτη. Η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων στο σύστημα μειώνει την προσρόφηση του μετάλλου καθώς περιορίζει τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Επιπλέον, στο Σχήμα 7.10 φαίνεται ότι ο χρόνος που απαιτείται για την προσέγγιση της ισορροπίας είναι μικρότερος όταν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε μονοσυστατικά από ότι σε πολυσυστατικά συστήματα. Η προσρόφηση q_t (mg g^{-1}) των μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή στα υδατικά διαλύματα. Το τελευταίο ισχύει τόσο για τα πολυσυστατικά όσο και για τα μονοσυστατικά διαλύματα μετάλλων και οφείλεται στη μειωμένη διαθεσιμότητα των μετάλλων στα υγρά απόβλητα, αλλά και στην παρουσία ανταγωνιστικών ουσιών και ιόντων σε αυτά. Επιπλέον, ο απαιτούμενος χρόνος προσέγγισης της ισορροπίας είναι μεγαλύτερος όταν τα ορυκτά βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα από ότι σε υγρά απόβλητα. Αυτό συμβαίνει λόγω της σημαντικά μικρότερης διαθέσιμης συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων στα υγρά απόβλητα. Συμπερασματικά, το είδος της υγρής φάσης (υγρά απόβλητα ή υδατικά διαλύματα) και το είδος του προσροφητή (μπεντονίτης ή βερμικουλίτης) επιδρούν σε σημαντικά μεγαλύτερο βαθμό στην προσρόφηση των μετάλλων συγκριτικά με την παρουσία του Ni και του Zn σε μονοσυστατικό ή δισυστατικό σύστημα μετάλλων.

Τα δεδομένα κινητικής συγκρίνονται με τις μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων πρώτης, δεύτερης τάξης και Elovich. Στον Πίνακα 7.10(α) συνοψίζονται οι σταθερές που προσδιορίζονται από την επίλυση των εξισώσεων, καθώς και το σφάλμα $\Delta q(\%)$. Τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται ικανοποιητικά από την εξίσωση δεύτερης τάξης, ενώ αρκετές είναι και οι περιπτώσεις όπου η εξίσωση Elovich παρουσιάζει το μικρότερο σφάλμα. Τα q_e που προβλέπονται από την εξίσωση δεύτερη τάξης βρίσκονται πολύ κοντά με αυτά που προκύπτουν πειραματικά. Η απόκλιση των q_e της εξίσωσης πρώτης τάξης με τα πειραματικά είναι μεγαλύτερη.

Η προσρόφηση είναι μία διεργασία διάχυσης, ο ρυθμός της οποίας μπορεί να ελέγχεται από τη διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα ή από την ενδοσωματιδιακή διάχυση. Προκειμένου να εξετασθεί η σημαντικότητα της διάχυσης στο υγρό οριακό στρώμα, εφαρμόζεται η εξίσωση εξωτερικής μεταφοράς μάζας (external mass transfer). Στον Πίνακα 7.10(β) δίνονται οι συντελεστές k_f που προκύπτουν τη συγκεκριμένη εξίσωση. Σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα η εξίσωση παρουσιάζει μικρή απόκλιση από τα πειραματικά σημεία μόνο κατά τα αρχικά στάδια της προσρόφησης, ενώ μετέπειτα παρατηρείται μεγάλη απόκλιση και επομένως είναι αδύνατη η εφαρμογή του συγκεκριμένου μοντέλου. Η διάχυση του Ni και του Zn στο υγρό οριακό στρώμα των ορυκτών διαρκεί λιγότερο όταν αυτά βρίσκονται σε υγρά απόβλητα από ότι σε υδατικά διαλύματα, λόγω της μικρότερης διαθέσιμης συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στην πρώτη περίπτωση. Αντίθετα, οι διαφορές στη χρονική διάρκεια της διάχυσης κατά το αρχικό στάδιο δεν είναι σημαντικές μεταξύ των μονοσυστατικών και των δισυστατικών διαλυμάτων. Επίσης, το είδος του μετάλλου και του προσροφητή δεν φαίνεται να επηρεάζει στη συγκεκριμένη περίπτωση τη χρονική διάρκεια του πρώτου σταδίου. Η διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα έχει ολοκληρωθεί μέσα στα πρώτα 10–15 min της διεργασίας. Όπως φαίνεται στα αποτελέσματα της Ενότητας 6.6.2 το είδος του μετάλλου παίζει σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση του k_f , ιδιαίτερα όταν στο σύστημα περιέχονται ιόντα, όπως είναι ο Pb και ο Cu που χαρακτηρίζονται από μεγάλη τάση σχηματισμού αδιάλυτων μετάλλων με αποτέλεσμα η διαθέσιμη συγκέντρωσή τους στην υγρή φάση να είναι ιδιαίτερα μικρή και το πρώτο στάδιο της προσρόφησης ιδιαίτερα γρήγορο.

Τα k_f των μετάλλων στα ορυκτά που βρίσκονται σε μονοσυστατικά διαλύματα είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο που προσδιορίζεται στα δισυστατικά συστήματα, γεγονός που παρατηρείται και στα δύο είδη υγρής φάσης. Αυτό οφείλεται στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων και στην απουσία ανταγωνιστικού μεταλλικού ιόντος στα μονοσυστατικά διαλύματα. Το k_f των μετάλλων στα ορυκτά που περιέχονται σε υγρά απόβλητα είναι μεγαλύτερο από τα αντίστοιχα σε υδατικά διαλύματα. Αυτό παρατηρείται τόσο για τα μονοσυστατικά όσο και για τα δισυστατικά διαλύματα μετάλλων και οφείλεται στη μικρότερη διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων στα υγρά απόβλητα. Σε αυτήν τη περίπτωση η διαθεσιμότητα των μετάλλων υπερσχύει της παρουσίας ανταγωνιστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα και οδηγεί σε μεγαλύτερες τιμές k_f . Τα k_f των μετάλλων στα ορυκτά μειώνονται ως εξής: Ni > Zn για το βερμικουλίτη και Zn > Ni για το μπεντονίτη, που συμπίπτει με τη σειρά των q_m . Στο Σχήμα 7.11 δίνεται η μεταβολή του q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ (μοντέλο ενδοσωματιδιακής διάχυσης) για την προσρόφηση (α) του Ni και (β) του Zn στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ) και δισυστατικά (Ni-Zn) διαλύματα μετάλλων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου.



Σχήμα 7.11: Μεταβολή του q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$ (διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης) για την προσρόφηση (α) του Ni και (β) του Zn στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ) και δισυστατικά (Ni-Zn) διαλύματα μετάλλων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίου

Σε όλα τα διαγράμματα διακρίνονται τρεις γραμμικές περιοχές για όλα τα συστήματα προσρόφησης που εξετάζονται γεγονός που υποδηλώνει ότι η διάχυση πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Η καμπύλη της μεταβολής του q_t συναρτήσει του $t^{0.5}$ δεν διακρίνεται από μία μόνο γραμμική περιοχή, γεγονός που υποδηλώνει ότι η ενδοσωματιδιακή διάχυση δεν είναι το μόνο ελέγχον στάδιο της διεργασίας, αλλά εμπλέκεται σε κάποιο βαθμό και το στάδιο της διάχυσης του μετάλλου διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Στο πρώτο στάδιο παρατηρείται ραγδαία δέσμευση του Ni και του Zn στα ορυκτά και ο ρυθμός διάχυσης είναι υψηλός. Η διάρκεια του πρώτου σταδίου συμπίπτει με την χρονική διάρκεια για την οποία εφαρμόζεται η εξίσωση διάχυσης στο υγρό οριακό στρώμα των ορυκτών. Αυτό επιβεβαιώνει ότι η ταχύτερη προσρόφηση στα πρώτα λεπτά οφείλεται στη διάχυση των ιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή. Στο δεύτερο στάδιο παρατηρείται μια σταδιακή διάχυση των ιόντων Ni και Zn στο εσωτερικό του προσροφητή και ο ρυθμός της διάχυσης είναι μικρότερος συγκριτικά με αυτόν του πρώτου σταδίου. Στο τρίτο στάδιο της διεργασίας παρατηρείται ότι το σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία και ο ρυθμός της διάχυσης είναι ιδιαίτερα μικρός. Ο ρυθμός διάχυσης του Ni και του Zn στα ορυκτά κατά το πρώτο στάδιο της διάχυσης (k_{id1}) είναι μικρότερος όταν τα ορυκτά βρίσκονται σε μονοσυστατικά από ότι σε πολυσυστατικά διαλύματα (Πίνακας 7.10β). Επιπρόσθετα, φαίνεται ότι τα k_{id1} των μετάλλων είναι μεγαλύτερα όταν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε υδατικά διαλύματα από ότι σε υγρά απόβλητα. Η σειρά μείωσης του k_{id1} είναι $Zn > Ni$ για τον μπεντονίτη και $Ni > Zn$ για το βερμικουλίτη, και συμφωνεί με τη σειρά που ακολουθεί η εκλεκτικότητα των ορυκτών για τα συγκεκριμένα μέταλλα.

Στον Πίνακα 7.10(γ) δίνονται οι συντελεστές διάχυσης (D_{eff}) του Ni και του Zn στα ορυκτά που περιέχονται σε υγρά απόβλητα επιμεταλλωτηρίου και σε υδατικά διαλύματα για μονοσυστατικά και δισυστατικά διαλύματα. Ο προσδιορισμός των D_{eff} πραγματοποιείται από εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις Reichenberg, Vermeulen και ομοιογενούς διάχυσης που ισχύει για μεγάλους χρόνος προσρόφησης και πηγάζει από το νόμο του Fick. Τα D_{eff} των μετάλλων στα ορυκτά είναι μεγαλύτερα όταν τα τελευταία περιέχονται σε υδατικά διαλύματα από ότι σε υγρά απόβλητα. Στην προκειμένη περίπτωση φαίνεται ότι η παρουσία ανταγωνιστικών ουσιών και ιόντων στα υγρά απόβλητα επηρεάζει σε μεγαλύτερο βαθμό το D_{eff} από ότι η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων. Επιπλέον, τα D_{eff} είναι μεγαλύτερα στα μονοσυστατικά σε σχέση με τα πολυσυστατικά διαλύματα μετάλλων. Στο τελευταίο συνηγορεί τόσο η μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων στα μονοσυστατικά συστήματα, όσο και η απουσία ανταγωνιστικού μετάλλου. Η εκλεκτικότητα των ορυκτών που προκύπτει από τα q_m επιβεβαιώνεται και από τα D_{eff} , καθώς ο μπεντονίτης εμφανίζει μεγαλύτερο D_{eff} για το Zn από ότι για το Ni, ενώ ο βερμικουλίτης παρουσιάζει μεγαλύτερο D_{eff} για το Ni. Το τελευταίο ισχύει ανεξάρτητα από το είδος της υγρής φάσης και την παρουσία των μετάλλων σε μονοσυστατικό ή δισυστατικό διάλυμα. Τα D_{eff} που προσδιορίζονται από τα τρία μοντέλα για την προσρόφηση των μετάλλων στο ίδιο ορυκτό και το ίδιο είδος υγρής φάσης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους. Επιπλέον, οι τιμές των D_{eff} του Πίνακα 7.10(γ) βρίσκονται στο εύρος αυτών που αναφέρονται στη βιβλιογραφία ($10^{-9} - 10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) (Srivastava et al., 2006). Ο συντελεστής διάχυσης που προσδιορίζεται από την εξίσωση του Crank είναι μικρότερος από τους αντίστοιχους που υπολογίζονται από τις εξισώσεις του Reichenberg, του Vermeulen και της ομοιογενούς διάχυσης. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο συντελεστής διάχυσης του Crank προκύπτει λαμβάνοντας υπόψη μόνο το δεύτερο στάδιο διάχυσης, που προσδιορίζεται από την εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης των Weber & Morris.

Τέλος, εφαρμόζεται η εξίσωση του Reichenberg προκειμένου να επιβεβαιωθεί ότι ο ρυθμός προσρόφησης επηρεάζεται τόσο από τη διάχυση στο υγρό οριακό στρώμα, όσο και στο στερεό. Για όλες τις περιπτώσεις που εξετάζονται υπάρχει απόκλιση της καμπύλης Bt με το χρόνο t από τη γραμμικότητα και ταυτόχρονα η καμπύλη δεν περνάει από την αρχή των αξόνων, που επιβεβαιώνει ότι η επιφανειακή διάχυση εμπλέκεται στη διεργασία της προσρόφησης τουλάχιστον σε κάποιο βαθμό.

Πίνακας 7.10(α): Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και δισυστατικά (ΔΣ)^β υγρά απόβλητα επιμεταλλωτηρίου Μ7 (Υ.Α.Ε. Μ7) και υδατικών διαλυμάτων

Μέταλλο (pH)	Διάλυμα	Υγρή φάση	Ορυκτό	Πειραματικό		Πρώτης τάξης			Δεύτερης τάξης				Elovich		
				q _{e,exp} (mg g ⁻¹)	t _{eq} (min)	k ₁ (min ⁻¹)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	Δq (%)	q _{e,mod} (mg g ⁻¹)	h ₀ (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	k ₂ (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	Δq (%)	α (m ² g ⁻¹ min ⁻¹)	β' (g mg ⁻¹)	Δq (%)
Ni (pH=6)	ΜΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Βερμικουλίτης	13.29	140	0.1012	11.98	13.75	13.14	1.67	0.0101	7.31	3.80	0.43	5.21
Zn (pH=6)	ΜΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Βερμικουλίτης	8.97	120	0.0679	8.03	11.21	9.04	0.70	0.0088	4.48	1.10	0.52	6.70
Ni (pH=6)	ΜΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Μπεντονίτης	10.22	140	0.0862	9.18	10.73	10.25	1.02	0.0103	3.59	1.71	0.49	6.93
Zn (pH=6)	ΜΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Μπεντονίτης	10.42	160	0.0991	9.84	11.30	10.68	1.36	0.0124	6.58	3.15	0.53	8.50
Ni (pH=6)	ΔΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Βερμικουλίτης	11.65	200	0.0532	10.06	10.65	11.60	0.66	0.0054	4.19	0.38	0.28	10.28
Zn (pH=6)	ΔΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Βερμικουλίτης	8.86	240	0.1170	7.00	15.56	7.81	0.43	0.0069	9.27	0.80	0.56	4.18
Ni (pH=6)	ΔΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Μπεντονίτης	9.97	200	0.0690	8.69	10.75	9.81	0.76	0.0083	5.07	0.49	0.38	9.82
Zn (pH=6)	ΔΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Μπεντονίτης	10.22	220	0.0861	8.32	17.35	9.42	0.92	0.0102	10.66	0.68	0.43	3.21
Ni (pH=6)	ΜΣ	Υδ. δ/μα	Βερμικουλίτης	15.62	170	0.1181	13.96	11.13	15.35	2.14	0.0091	4.620	4.62	0.36	6.03
Zn (pH=6)	ΜΣ	Υδ. δ/μα	Βερμικουλίτης	11.16	180	0.1362	9.60	13.29	10.57	1.68	0.0155	6.972	4.00	0.55	4.38
Ni (pH=6)	ΜΣ	Υδ. δ/μα	Μπεντονίτης	12.00	170	0.1053	10.47	13.31	11.58	1.47	0.0113	6.509	3.11	0.47	4.08
Zn (pH=6)	ΜΣ	Υδ. δ/μα	Μπεντονίτης	15.23	170	0.1601	13.61	11.47	14.71	2.97	0.0142	5.401	9.64	0.43	4.84
Ni (pH=6)	ΔΣ	Υδ. δ/μα	Βερμικουλίτης	14.69	230	0.053	10.06	10.65	13.68	1.37	0.0073	9.59	2.52	0.37	2.22
Zn (pH=6)	ΔΣ	Υδ. δ/μα	Βερμικουλίτης	10.27	240	0.117	7.00	15.56	10.19	0.97	0.0093	4.63	1.66	0.49	5.74
Ni (pH=6)	ΔΣ	Υδ. δ/μα	Μπεντονίτης	11.72	230	0.069	8.69	10.75	11.39	0.83	0.0064	10.14	1.44	0.42	4.28
Zn (pH=6)	ΔΣ	Υδ. δ/μα	Μπεντονίτης	14.32	240	0.086	8.32	17.35	13.93	1.00	0.0052	9.54	1.73	0.35	3.85

Πίνακας 7.10(β): Παράμετροι εξισώσεων διάχυσης των μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και δισυστατικά (ΔΣ)^β υγρά απόβλητα επιμεταλλωτηρίου Μ7 (Υ.Α.Ε. Μ7) και υδατικών διαλυμάτων

Μέταλλο (pH)	Διάλυμα	Υγρή φάση	Ορυκτό	Εξωτερική μεταφορά μάζας ^γ		Ενδοσωματιδιακή διάχυση					
				k _f (m min ⁻¹)	Δq (%)	R ₁ ²	R ₂ ²	R ₃ ²	k _{id1} (m ² g ⁻¹ min ^{-1/2})	k _{id2} (m ² g ⁻¹ min ^{-1/2})	k _{id3} (m ² g ⁻¹ min ^{-1/2})
Ni (pH=6)	ΜΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Βερμικουλίτης	5.84×10 ⁻³	9.04	0.9927	0.9984	0.9332	2.0930	1.0707	0.1294
Zn (pH=6)	ΜΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Βερμικουλίτης	3.95×10 ⁻³	0.92	0.9922	0.9908	0.9713	1.1371	0.6356	0.1093
Ni (pH=6)	ΜΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Μπεντονίτης	4.02×10 ⁻³	3.46	0.9907	0.9982	0.9444	1.5894	0.7459	0.1362
Zn (pH=6)	ΜΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Μπεντονίτης	4.90×10 ⁻³	1.03	0.9949	0.9988	0.9661	1.6635	0.8784	0.042
Ni (pH=6)	ΔΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Βερμικουλίτης	3.44×10 ⁻³	1.30	0.9925	0.9913	0.9881	1.3114	0.3170	0.2014
Zn (pH=6)	ΔΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Βερμικουλίτης	2.89×10 ⁻³	5.22	0.9994	0.9948	0.9832	1.0899	0.4186	0.2266
Ni (pH=6)	ΔΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Μπεντονίτης	2.78×10 ⁻³	2.54	0.9913	0.9973	0.9926	1.2629	0.6462	0.1952
Zn (pH=6)	ΔΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Μπεντονίτης	4.25×10 ⁻³	5.33	0.9988	0.9848	0.9926	1.4020	0.5119	0.1699
Ni (pH=6)	ΜΣ	Υδ. δ/μα	Βερμικουλίτης	5.69×10 ⁻³	5.25	0.9982	0.9947	0.9051	2.8298	0.8897	0.1779

Zn (pH=6)	ΜΣ	Υδ. δ/μα	Βερμικουλίτης	3.27×10^{-3}	5.10	0.9962	0.9915	0.9262	2.0304	0.5529	0.1381
Ni (pH=6)	ΜΣ	Υδ. δ/μα	Μπεντονίτης	3.67×10^{-3}	5.25	0.9975	0.9988	0.9122	1.9192	0.7395	0.1618
Zn (pH=6)	ΜΣ	Υδ. δ/μα	Μπεντονίτης	5.42×10^{-3}	10.16	0.9923	0.9994	0.9401	2.9847	0.7955	0.1485
Ni (pH=6)	ΔΣ	Υδ. δ/μα	Βερμικουλίτης	3.31×10^{-3}	6.49	0.9974	0.9935	0.9869	2.1191	0.6896	0.0983
Zn (pH=6)	ΔΣ	Υδ. δ/μα	Βερμικουλίτης	2.02×10^{-3}	3.21	0.9982	0.9942	0.9726	1.4424	0.3600	0.0878
Ni (pH=6)	ΔΣ	Υδ. δ/μα	Μπεντονίτης	2.26×10^{-3}	3.63	0.9951	0.9903	0.9702	1.4200	0.6929	0.1227
Zn (pH=6)	ΔΣ	Υδ. δ/μα	Μπεντονίτης	3.11×10^{-3}	4.47	0.9997	0.9911	0.9634	1.6426	0.6648	0.1613

Πίνακας 7.10(γ): Συντελεστές διάχυσης (D_{eff}) μετάλλων στα ορυκτά σε μονοσυστατικά (ΜΣ)^α και δισυστατικά (ΔΣ)^β υγρά απόβλητα επιμεταλλωτηρίου Μ7 (Υ.Α.Ε. Μ7) και υδατικών διαλυμάτων

Μέταλλο (pH)	Διάλυμα	Υγρή φάση	Ορυκτό	Reichenberg		Ομοιογενής διάχυση για $t \rightarrow \infty$		Vermeulen		Crank
				R ²	$D_{eff} (m^2 s^{-1})$	R ²	$D_{eff} (m^2 s^{-1})$	R ²	$D_{eff} (m^2 s^{-1})$	$D_{eff} (m^2 s^{-1})$
Ni (pH=6)	ΜΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Βερμικουλίτης	0.9652	6.34×10^{-14}	0.9617	6.50×10^{-14}	0.9646	6.63×10^{-14}	1.91×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Βερμικουλίτης	0.8652	5.03×10^{-14}	0.8669	5.27×10^{-14}	0.8558	5.34×10^{-14}	1.48×10^{-14}
Ni (pH=6)	ΜΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Μπεντονίτης	0.9795	5.84×10^{-14}	0.9749	6.02×10^{-14}	0.9781	6.05×10^{-14}	1.57×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Μπεντονίτης	0.8920	5.57×10^{-14}	0.8793	5.71×10^{-14}	0.9020	6.67×10^{-14}	2.09×10^{-14}
Ni (pH=6)	ΔΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Βερμικουλίτης	0.9815	3.83×10^{-14}	0.9693	3.91×10^{-14}	0.9800	4.02×10^{-14}	2.18×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΔΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Βερμικουλίτης	0.9290	3.56×10^{-14}	0.9348	3.66×10^{-14}	0.9199	3.72×10^{-14}	6.58×10^{-15}
Ni (pH=6)	ΔΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Μπεντονίτης	0.9004	3.49×10^{-14}	0.9024	3.59×10^{-14}	0.8903	3.67×10^{-14}	1.24×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΔΣ	Υ.Α.Ε. Μ7	Μπεντονίτης	0.9893	4.76×10^{-14}	0.9896	4.82×10^{-14}	0.9863	5.05×10^{-14}	7.39×10^{-15}
Ni (pH=6)	ΜΣ	Υδ. δ/μα	Βερμικουλίτης	0.9912	7.08×10^{-14}	0.9867	7.22×10^{-14}	0.9908	7.28×10^{-14}	9.56×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Υδ. δ/μα	Βερμικουλίτης	0.9954	5.54×10^{-14}	0.9905	6.02×10^{-14}	0.9958	6.00×10^{-14}	7.23×10^{-15}
Ni (pH=6)	ΜΣ	Υδ. δ/μα	Μπεντονίτης	0.9883	6.53×10^{-14}	0.9789	6.67×10^{-14}	0.9912	6.98×10^{-14}	1.12×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΜΣ	Υδ. δ/μα	Μπεντονίτης	0.9743	6.81×10^{-14}	0.9705	7.11×10^{-14}	0.9736	7.18×10^{-14}	8.04×10^{-15}
Ni (pH=6)	ΔΣ	Υδ. δ/μα	Βερμικουλίτης	0.9902	5.54×10^{-14}	0.9919	5.75×10^{-14}	0.9869	5.71×10^{-14}	6.49×10^{-15}
Zn (pH=6)	ΔΣ	Υδ. δ/μα	Βερμικουλίτης	0.9842	5.15×10^{-14}	0.9798	5.34×10^{-14}	0.9821	5.54×10^{-14}	3.62×10^{-15}
Ni (pH=6)	ΔΣ	Υδ. δ/μα	Μπεντονίτης	0.9971	5.20×10^{-14}	0.9949	5.33×10^{-14}	0.9963	5.44×10^{-14}	1.03×10^{-14}
Zn (pH=6)	ΔΣ	Υδ. δ/μα	Μπεντονίτης	0.9746	5.52×10^{-14}	0.9783	5.75×10^{-14}	0.9686	5.88×10^{-14}	6.35×10^{-15}

^α το μονοσυστατικό διάλυμα περιέχει ένα μόνο μέταλλο σε συγκέντρωση 200 mg l^{-1}

^β το δισυστατικό διάλυμα περιέχει Ni και Zn μαζί σε συγκέντρωση 200 mg l^{-1} από το κάθε μέταλλο

^γ διάχυση μεταλλικών κατιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή (external mass transfer)

7.2.9 Αξιολόγηση διεργασίας προσρόφησης-UF

Η υιοθέτηση της διεργασίας UF σε $pH \geq 8$ μειώνει σημαντικά τις συγκεντρώσεις του Ni και του Zn από τα υγρά απόβλητα του επιμεταλλωτηρίου, καθώς απομακρύνει τα μέταλλα σε ποσοστό >89%. Η προσθήκη μπεντονίτη και βερμικουλίτη στο σύστημα σε $pH \geq 8$ αυξάνει την απομάκρυνση των μετάλλων, σε ποσοστό >97%. Η επεξεργασμένη εκροή που παράγεται από το σύστημα μπεντονίτη-UF σε $pH 6$ ικανοποιεί το όριο απόρριψης της EPA για αρχικές συγκεντρώσεις Zn 10–100 mg l⁻¹, τόσο για μονοσυστατικά όσο και για τα πολυσυστατικά συστήματα. Το σύστημα βερμικουλίτη-UF σε $pH 6$ ικανοποιεί το όριο που τίθεται για το Ni για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου 10–50 mg l⁻¹ στα μονοσυστατικά συστήματα και 10 mg l⁻¹ στα δισυστατικά συστήματα. Το q_m των ορυκτών σε μονοσυστατικά και δισυστατικά υγρά απόβλητα σε $pH 6$ μειώνεται ως εξής: Ni>Zn για το βερμικουλίτη και Zn>Ni για τον μπεντονίτη. Ο βερμικουλίτης είναι πιο αποτελεσματικός για την απομάκρυνση του Ni από τα υγρά απόβλητα σε σύγκριση με τον μπεντονίτη, ενώ το αντίθετο ισχύει στην περίπτωση του Zn. Η απόδοση του συστήματος είναι μεγαλύτερη για την απομάκρυνση των μετάλλων από υγρά απόβλητα σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Αυτό οφείλεται στο σχηματισμό αδιάλυτων ιζημάτων/συμπλόκων των μετάλλων με ουσίες των υγρών αποβλήτων και στην προσρόφηση των μετάλλων στα αιωρούμενα στερεά και κολλοειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων. Αντίθετα, η προσρόφηση των ορυκτών είναι μικρότερη στα ορυκτά που περιέχονται σε υγρά απόβλητα συγκριτικά με τα υδατικά διαλύματα. Το τελευταίο συμβαίνει λόγω της παρουσίας στα υγρά απόβλητα ανταγωνιστικών ιόντων και άλλων ουσιών που καταλαμβάνουν κάποιες από τις ενεργές θέσεις προσρόφησης αλλά και στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Ni και του Zn για προσρόφηση στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων. Η συνολική απόδοση των συστημάτων, καθώς και η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά είναι μικρότερη στα πολυσυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά. Αυτό οφείλεται στη μικρότερη απόδοση της ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης δισυστατικά συστήματα και ταυτόχρονα σε μερική παρεμπόδιση της δράσης των ορυκτών για τη δέσμευση του μετάλλου, λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικού ιόντος. Τα ορυκτά υφίστανται μεγαλύτερη παρεμπόδιση για τη δέσμευση του Ni από ότι του Zn στα δισυστατικά σε σύγκριση με τα μονοσυστατικά συστήματα υγρών αποβλήτων. Αντίθετα, βάσει των λόγων q_m ορυκτών σε υ.α.ε./ q_m ορυκτών σε υ.δ./τα τα ορυκτά υφίστανται σημαντικά μεγαλύτερη παρεμπόδιση για την πρόσληψη του Zn από ότι του Ni στα υγρά απόβλητα συγκριτικά με τα υδατικά διαλύματα. Το είδος της υγρής φάσης επηρεάζει σε σημαντικά μεγαλύτερο βαθμό την απόδοση των ορυκτών από ότι η παρουσία των μετάλλων σε μονοσυστατικά ή δισυστατικά συστήματα. Συγκεκριμένα, η δράση των ορυκτών περιορίζεται σημαντικά, όταν αυτά βρίσκονται σε υγρά απόβλητα από ότι σε υδατικά διαλύματα. Αντίθετα, η μείωση στην απόδοση των ορυκτών για την δέσμευση των μετάλλων από δισυστατικό περιβάλλον δεν είναι τόσο σημαντική, καθώς οι διαφορές στα q_m των ορυκτών στα μονοσυστατικά και δισυστατικά συστήματα είναι μικρές. Η εξίσωση Langmuir, καθώς και οι εξισώσεις τριών παραμέτρων περιγράφουν ικανοποιητικά τα δεδομένα ισορροπίας που προκύπτουν για την προσρόφηση των μετάλλων στον μπεντονίτη και το βερμικουλίτη σε μονοσυστατικά και δισυστατικά υγρά απόβλητα και υδατικά διαλύματα. Η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά πραγματοποιείται μέσω διάχυσης τριών σταδίων. Τα D_{eff} επιβεβαιώνουν την εκλεκτικότητα των μετάλλων για το Ni και τον Zn.

Η απομάκρυνση του TOC από τα υγρά απόβλητα με την εφαρμογή του συστήματος UF κυμαίνεται από 73–98%, ενώ η προσθήκη των ορυκτών συμβάλλει σε μικρή αύξηση της απόδοσης του συστήματος για την απομάκρυνση των οργανικών. Η απομάκρυνση του χρώματος από το σύστημα UF παρουσιάζει διακυμάνσεις, καθώς κυμαίνεται από 31–55%, ενώ η προσθήκη μπεντονίτη και βερμικουλίτη αυξάνει την απομάκρυνση του χρώματος στο 41–74%. Η προσθήκη μπεντονίτη και βερμικουλίτη συμβάλλει στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος.

7.3 Απομάκρυνση ρυπαντών από διαφορετικά ρεύματα βιομηχανικών υγρών αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα που αποτελούν την υγρή φάση στα συγκεκριμένα πειράματα προέρχονται από βιομηχανικές μονάδες (μεταλλουργία, παραγωγή χημικών προϊόντων και ουσιών, βαφεία–φινιριστήρια) που εδρεύουν στην περιοχή Οινοφύτων–Σχηματαρίου (Νομός Βοιωτίας). Εξετάζεται η εφαρμογή κατάλληλων μεθόδων προεπεξεργασίας των παραγόμενων υγρών αποβλήτων τους ώστε να επιτευχθεί η ασφαλής απόρριψή τους σε ένα κεντρικό αποχετευτικό αγωγό ώστε να ακολουθήσει η επεξεργασία τους στην υφιστάμενη ΕΕΛ. Η απευθείας εφαρμογή υπερδιήθησης ως ενός αυτοτελούς συστήματος προεπεξεργασίας, καθώς και της UF σε συνδυασμό με κατάλληλους προσροφητές εξετάζεται για τη μείωση της συγκέντρωσης των ρυπαντών (βαρέων μετάλλων, χρώματος, οργανικού φορτίου) από τα υγρά απόβλητα που εμφανίζουν διαφορετικά ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά. Επιπλέον, διερευνάται η επίδραση της αρχικής σύστασης των υγρών αποβλήτων στην απόδοση των διαφορετικών διεργασιών των συστημάτων επεξεργασίας. Τέλος, αξιολογείται η έκφραση των μεμβρανών του συστήματος UF.

7.3.1 Αρχικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων και προσροφητικών υλικών

Τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από βιομηχανίες που αναπτύσσουν διαφορετικές δραστηριότητες φαίνονται στον Πίνακα 7.11. Είναι εμφανές ότι ακόμα και τα υγρά απόβλητα που προέρχονται από μονάδες που ανήκουν στον ίδιο βιομηχανικό κλάδο παρουσιάζουν διαφορές στα αρχικά χαρακτηριστικά τους. Η αρχική σύσταση των υγρών αποβλήτων εξαρτάται από την παραγωγική διαδικασία και τις πρώτες ύλες που εφαρμόζονται σε κάθε βιομηχανία, καθώς και από τη γραμμή παραγωγής που βρίσκεται σε λειτουργία τη χρονική διάρκεια που πραγματοποιούνται οι δειγματοληψίες. Όπως παρατηρείται στον Πίνακα 7.11, σε όλες τις περιπτώσεις πρόκειται για πολυσυστατικά συστήματα μετάλλων.

Πίνακας 7.11: Αρχικά χαρακτηριστικά υγρών αποβλήτων που παράγονται από μονάδες που ανήκουν σε διαφορετικούς βιομηχανικούς κλάδους^α

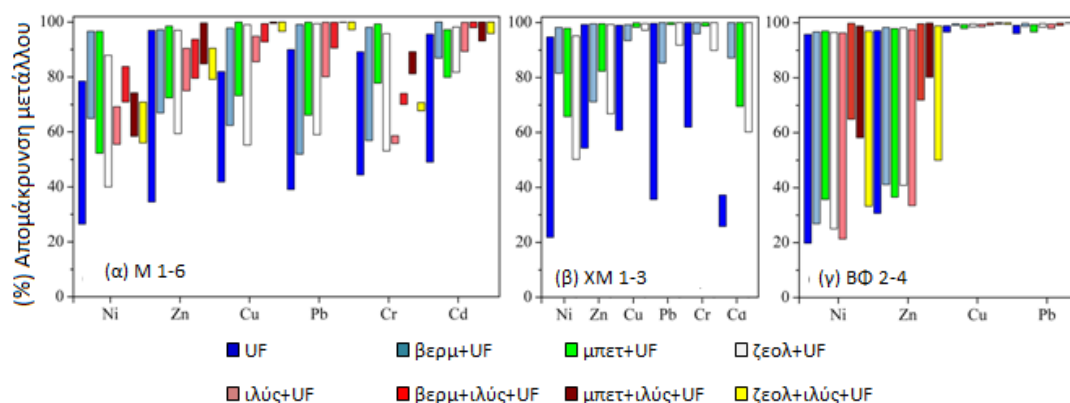
Παράμετρος	M 1	M 2	M 3	M 4	M 5	M 6	XM 1	XM 2	XM 3	BΦ 2	BΦ 3	BΦ 4
pH	7.51	3.09	4.5	6.04	2.54	2.53	6.75	5.18	4.56	6.81	7.54	8.12
Χρώμα (mgPt l ⁻¹)	7	3152	<1	1413	10	11	377	59	<1	29	251	112
COD (mg l ⁻¹)	156	6090	290	55650	99	109	1935	670	22	774	660	583
DOC (mg l ⁻¹)	22.9	51.8	7.0	311.0	27.2	39.2	57.8	188.8	4.8	56.8	98.4	212.7
IC (mg l ⁻¹)	2.4	0.8	1.3	21.2	1.4	4.5	233.1	1.0	1.5	19.5	90.1	165.2
SO ₄ ²⁻ (mg l ⁻¹)	44	159	120	1280	n.d. ^α	1360	< 5	6	70	92	370	620
Cl ⁻ (mg l ⁻¹)	n.d. ^α	8100	560	6200	19	167	302	473	340	1040	560	126
TSS (mg l ⁻¹)	16	6628	276	139	21	37	42467	2688	38	200	138	59
VSS (mg l ⁻¹)	12	3721	41	100	10	26	7760	2187	35	184	63	41
Pb (mg l ⁻¹)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	200	200	200
Cu (mg l ⁻¹)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	200	200	200
Zn (mg l ⁻¹)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	200	200	200
Ni (mg l ⁻¹)	50	50	50	50	50	50	50	50	50	200	200	200
Cd (mg l ⁻¹)	3.4	n.d. ^α	50	1.2	1.8	2.9	n.d. ^α	0.3	50	n.d. ^α	n.d. ^α	n.d. ^α
Cr ³⁺ (mg l ⁻¹)	50	50	n.d. ^α	n.d. ^α	50	n.d. ^α	50	50	50	n.d. ^α	n.d. ^α	n.d. ^α
NH ₄ -N (mg l ⁻¹) ^β	0.2	136	1.5	n.d. ^α	46.6	0.1	27	2.8	0.6	0.4	1.4	1.5
NO ₃ -N (mg l ⁻¹) ^β	0.06	n.d. ^α	13	4.3	n.d. ^α	2.1	1.0	n.d. ^α	11	5.0	21	5.4
TN _{ολικό} (mg l ⁻¹) ^β	0.6	250	14.6	949	58	4.0	31.3	4.2	15.8	9.0	34.7	30.1
PO ₄ -P (mg l ⁻¹)	3.4	4.5	n.d. ^α	1.2	3.8	0.08	4.7	0.2	3.8	0.2	0.1	2.4
P _{οργανικό} (mg l ⁻¹)	24.6	8.6	n.d. ^α	3.3	7.9	0.7	39.9	0.9	8.1	1.0	2.9	6.9
K (mg l ⁻¹)	n.d. ^α	16	45	227	3	56	1	6	48	33	273	28
Na (mg l ⁻¹)	115	78	920	618	61	483	81	388	226	337	1039	935
Ca (mg l ⁻¹)	56	1109	30	52	n.d. ^α	555	34	48	790	558	247	172
Mg (mg l ⁻¹)	n.d. ^α	63	130	235	n.d. ^α	179	n.d. ^α	89	434	326	101	65

^α n.d.: κάτω από το όριο ανίχνευσης, ^β οι συγκεκριμένες τιμές προκύπτουν πριν τον εμπλουτισμό των υγρών αποβλήτων με μέταλλα

Τα συστήματα που εφαρμόζονται για την επεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων περιλαμβάνουν (α) απευθείας UF των υγρών αποβλήτων, (β) ορυκτά-UF, (γ) ιλύ-UF, (δ) ορυκτά-ιλύ-UF. Στα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών M1–3 και XM1–3 εφαρμόζονται τα σχήματα επεξεργασίας (α) και (β), ενώ τα υγρά απόβλητα των M4–6 και ΒΦ2–4, εφαρμόζονται τα συστήματα (α)–(δ). Ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης είναι τα ορυκτά που χρησιμοποιούνται στα παραπάνω σχήματα επεξεργασίας και η συγκέντρωσή τους στα υγρά απόβλητα είναι 10 g l^{-1} . Τα αρχικά χαρακτηριστικά της ενεργού ιλύος που επίσης εφαρμόζεται για την προσρόφηση των μετάλλων δίνονται στον Πίνακα 5.5. Η μέση συγκέντρωση των SS της ιλύος στα υγρά απόβλητα είναι 5.2 g l^{-1} .

7.3.2 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Η απευθείας υπερδιήθηση (UF) εξετάζεται ως ένα αυτοτελές σύστημα επεξεργασίας για την προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Η απόδοση του συστήματος UF για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων παρουσιάζει διακυμάνσεις ακόμα και κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από μονάδες του ίδιου βιομηχανικού κλάδου (Σχήμα 7.12).



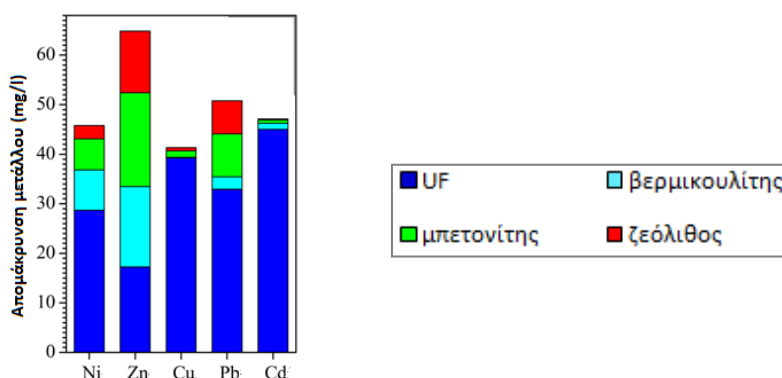
Σχήμα 7.12: Απομακρύνσεις μετάλλων με την εφαρμογή των διεργασιών UF και προσρόφησης-UF για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων (α) επιμεταλλωτηρίων M 1–6, (β) χημικών βιομηχανιών XM 1–3 και (γ) βαφείων-φινιριστηρίων ΒΦ 2–4

Η απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα UF παρουσιάζει σημαντικές διακυμάνσεις καθώς εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων, καθότι αυτά καθορίζουν το βαθμό δημιουργίας αδιάλυτων μετάλλων. Για παράδειγμα, η απομάκρυνση Ni που επιτυγχάνεται από το σύστημα UF κυμαίνεται από 26–79% για τα υγρά απόβλητα των επιμεταλλωτηρίων (M 1–6), από 20–96% για τα υγρά απόβλητα των βαφείων-φινιριστηρίων (ΒΦ 2–4) και από 22–95% για τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών παραγωγής χημικών ουσιών και προϊόντων (XM 1–3). Η απομάκρυνση του Pb με UF κυμαίνεται από 39–90%, 96–99% και 36–99.7% από τα υγρά απόβλητα των επιμεταλλωτηρίων, των βαφείων-φινιριστηρίων και των χημικών βιομηχανιών, αντίστοιχα. Εξετάζοντας την απόδοση του συστήματος UF για την επεξεργασία των διαφορετικών δειγμάτων υγρών αποβλήτων παρατηρούνται τα ακόλουθα: η απευθείας UF των υγρών αποβλήτων της M1 οδηγεί σε σημαντικές απομακρύνσεις μετάλλων (73–97%) λόγω της αυξημένης καταβύθισης (αλκαλικό περιβάλλον). Η απομάκρυνση μετάλλων από τα υγρά απόβλητα της M2 είναι συγκρίσιμη με αυτή της M1, παρά το χαμηλότερο pH των υγρών αποβλήτων της πρώτης βιομηχανίας. Αυτό οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση των TSS ($>6.6 \text{ g l}^{-1}$) και του σωματιδιακού COD, καθώς μεγάλο μέρος των μετάλλων προσροφάται στα αιωρούμενα στερεά των αποβλήτων και πιθανότατα στις υψηλές συγκεντρώσεις χλωριόντων. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι οι συγκεντρώσεις των Cl^- στην επεξεργασμένη εκροή του UF συστήματος είναι κατά 19% μικρότερες από τις αντίστοιχες στα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα που δείχνει ότι μέρος των ιόντων αυτών έχει δεσμευτεί σε αδιάλυτες μορφές. Λόγω της ταυτόχρονης παρουσίας πολλών βαρέων μετάλλων στα υγρά απόβλητα δεν είναι δυνατός ο προσδιορισμός των μεταλλικών ιόντων που ευθύνονται κυρίως για το σχηματισμό των ιζημάτων/συμπλόκων. Τα παραπάνω αποτελέσματα δείχνουν ότι το pH δεν αποτελεί πάντα τη βασική παράμετρο ελέγχου της απομάκρυνσης των μετάλλων, όπως στην περίπτωση των υδατικών διαλυμάτων, όπου χαμηλά pH (<3) συνοδεύονται από χαμηλές απομακρύνσεις μετάλλων. Τα υγρά απόβλητα της M3 χαρακτηρίζονται από χαμηλό pH, το οποίο σε

συνδυασμό με τις χαμηλές συγκεντρώσεις άλλων ανιόντων οδηγεί σε περιορισμένη απομάκρυνση μετάλλων όταν εφαρμόζεται το σύστημα UF. Οι υψηλές απομακρύνσεις Pb, Cd και Zn που επιτυγχάνονται από το σύστημα UF κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων της M4 πιθανά οφείλονται στις υψηλές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} , Cl^- , COD και οργανικού αζώτου. Η συγκέντρωση των SO_4^{2-} και των Cl^- στην επεξεργασμένη εκροή είναι κατά 24% και 23% μικρότερη από αυτή που ανιχνεύεται στα ανεπεξέργαστα υγρά απόβλητα, υποδηλώνοντας ότι μέρος των ανιόντων αυτών δεσμεύεται σε ιζήματα/σύμπλοκα. Οι σχετικά χαμηλές απομακρύνσεις μετάλλων από τα υγρά απόβλητα της M5 και M6 οφείλονται κυρίως στην όξινη φύση τους. Η σημαντικά μεγαλύτερη απομάκρυνση του Pb από τα υγρά απόβλητα της M6 συγκριτικά με αυτήν της M5 λογικά οφείλεται στην υψηλότερη συγκέντρωση των SO_4^{2-} στα υγρά απόβλητα της M6. Τα SO_4^{2-} σχηματίζουν αδιάλυτα σύμπλοκα με το Pb που κατακρατούνται από τις UF μεμβράνες (Ενότητα 6.5).

Η απευθείας διήθηση των υγρών αποβλήτων της XM1 επιτυγχάνει πολύ υψηλές απομακρύνσεις όλων των μετάλλων (> 94%) λόγω της πολύ υψηλής συγκέντρωσης των TSS που ευνοεί την προσρόφηση των μετάλλων, καθώς και λόγω του ουδέτερου pH των υγρών αποβλήτων. Η εκροή που παράγεται από τη διήθηση των υγρών αποβλήτων της XM3 περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων λόγω της όξινης φύσης του δείγματος και των χαμηλών συγκεντρώσεων οργανικού φορτίου και ανιόντων. Οι απομακρύνσεις των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα της XM2 είναι μικρότερες από αυτές της XM1, λόγω της μικρότερης συγκέντρωσης των TSS και του χαμηλότερου pH του πρώτου δείγματος, αλλά είναι υψηλότερες από αυτές της XM3, λόγω του υψηλότερου pH, DOC, COD και TSS. Τα υγρά απόβλητα του ΒΦ 2 χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση αμμωνίας, θεικών, ανόργανου άνθρακα, χλωριόντων και DOC (Πίνακας 7.11) με αποτέλεσμα η απομάκρυνση του Ni και του Zn να είναι περιορισμένη, ενώ αντίθετα ο Cu και ο Pb απομακρύνονται αποτελεσματικά μέσω κατακρήμνισης και σχηματισμού συμπλόκων. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του ΒΦ 3, λόγω της σχετικά υψηλής περιεκτικότητάς του σε θειικά και του σχετικά υψηλού του pH. Η αλκαλική φύση των υγρών αποβλήτων του ΒΦ 4 έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή απομάκρυνση όλων των μετάλλων (> 95%). Η σειρά απομάκρυνσης των μετάλλων από το σύστημα UF παρουσιάζει διακυμάνσεις ακόμα και για τις βιομηχανίες του ίδιου κλάδου και εξαρτάται από τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων. Για παράδειγμα, η σειρά απομάκρυνσης των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα της M2 είναι $\text{Zn} > \text{Cu} > \text{Ni} > \text{Pb}$, ενώ για τη M3 η σειρά γίνεται $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Zn}$. Τα υγρά απόβλητα των συγκεκριμένων βιομηχανιών χαρακτηρίζονται από όξινο pH, αλλά από διαφορετική περιεκτικότητα σε DOC, COD και οργανικό άζωτο και TSS. Οι μειωμένες απομακρύνσεις μετάλλων επίσης οφείλονται στον ανταγωνισμό μεταξύ των μεταλλικών ιόντων που περιέχονται ταυτόχρονα στα υγρά απόβλητα για το σχηματισμό ιζημάτων/συμπλόκων και την προσρόφηση στα αιωρούμενα στερεά και κολλοειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων. Ορισμένα μεταλλικά ιόντα χαρακτηρίζονται από μεγαλύτερη ευκολία ιζηματοποίησης ή/και σχηματισμού συμπλόκων από κάποια με αποτέλεσμα να κατακρατούνται αποτελεσματικότερα από τις UF μεμβράνες. Τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων που επηρεάζουν σε μεγαλύτερο βαθμό την απομάκρυνση των μετάλλων είναι το pH, το οργανικό φορτίο, η παρουσία ανιόντων, τα θειικά, τα χλωριόντα, τα TSS και η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων. Το pH επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση των μετάλλων για τους ακόλουθους λόγους: σε αλκαλικό περιβάλλον σημαντικό μέρος των μετάλλων καταβυθίζεται και κατακρατάται από τις UF μεμβράνες. Σε ισχυρά όξινο περιβάλλον, η απομάκρυνση των μετάλλων είναι σημαντικά μειωμένη λόγω της υψηλής διαλυτότητας των μετάλλων και λόγω της παρουσίας πρωτονίων που ανταγωνίζονται με τα μεταλλικά ιόντα για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης, στην περίπτωση εφαρμογής κάποιου προσροφητικού υλικού. Η διαλυτότητα των μετάλλων καθορίζει τη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων που θα διαπεράσουν τις μεμβράνες. Μία άλλη κρίσιμη παράμετρος είναι η συγκέντρωση των οργανικών ουσιών στα υγρά απόβλητα, καθώς σε μεγάλο βαθμό καθορίζει το βαθμό συμπλοκοποίησης. Η απομάκρυνση των μετάλλων μέσω σχηματισμού μεγάλου μοριακού βάρους συμπλόκων με οργανικές ουσίες θεωρείται επίσης σημαντική. Επιπρόσθετα, ορισμένα ανιόντα που περιέχονται στα υγρά απόβλητα συντελούν στο σχηματισμό αδιάλυτων ουσιών με τα μέταλλα. Επομένως, η υιοθέτηση των UF μεμβρανών είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική καθώς κατακρατά τα μέταλλα που βρίσκονται σε σωματιδιακή μορφή.

Επιπρόσθετη επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των Μ1–Μ3 και ΧΜ1–ΧΜ3 λαμβάνει χώρα με την εφαρμογή συνδυασμένου συστήματος ορυκτών–UF. Η προσθήκη 10 g l^{-1} ορυκτού βελτιώνει την απόδοση της UF μέσω της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων. Η επίδραση των ορυκτών είναι πιο σημαντική στις περιπτώσεις που παρατηρείται χαμηλότερη απόδοση της διεργασίας UF για την απομάκρυνση των μετάλλων. Για παράδειγμα, η εφαρμογή 10 g l^{-1} στα υγρά απόβλητα της Μ2 αυξάνει την απομάκρυνση του Pb από 59 σε 89% και του Cr^{3+} από 78 σε 97%. Η προσθήκη 10 g l^{-1} βερμικουλίτη στα υγρά απόβλητα της ΧΜ3 συμβάλλει σε αύξηση της απομάκρυνσης του Ni από 22 σε 82%, του Zn από 54 σε 71%, του Cu από 61 σε 93%, του Pb από 36 σε 100% και του Cr από 82 σε 100%. Στις περισσότερες περιπτώσεις η απόδοση των ορυκτών για την απομάκρυνση των μετάλλων ακολουθεί τη σειρά βερμικουλίτης>μπεντονίτης>ζεόλιθος για το Ni και το Cd, μπεντονίτης>βερμικουλίτης>ζεόλιθος για τον Zn και το Cr και μπεντονίτης>ζεόλιθος>βερμικουλίτης για το Pb και το Cu. Η συνεισφορά των ορυκτών (ξεχωριστά) και της κατακράτησης των μετάλλων από τη μονάδα UF λόγω ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης στην συνολική απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα της Μ3 με την εφαρμογή του συστήματος ορυκτών – UF δίνεται στο Σχήμα 7.13.

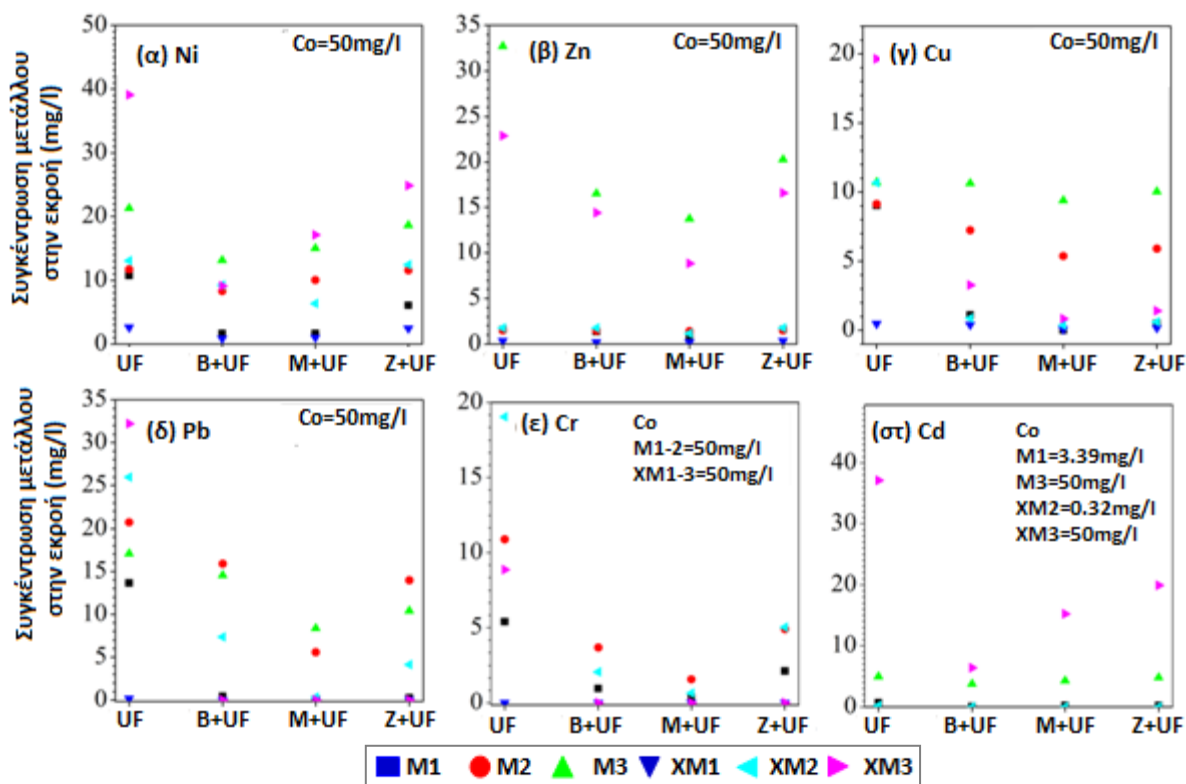


Σχήμα 7.13: Συνεισφορά των ορυκτών και της UF στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα της Μ3 με εφαρμογή του συστήματος ορυκτών – UF

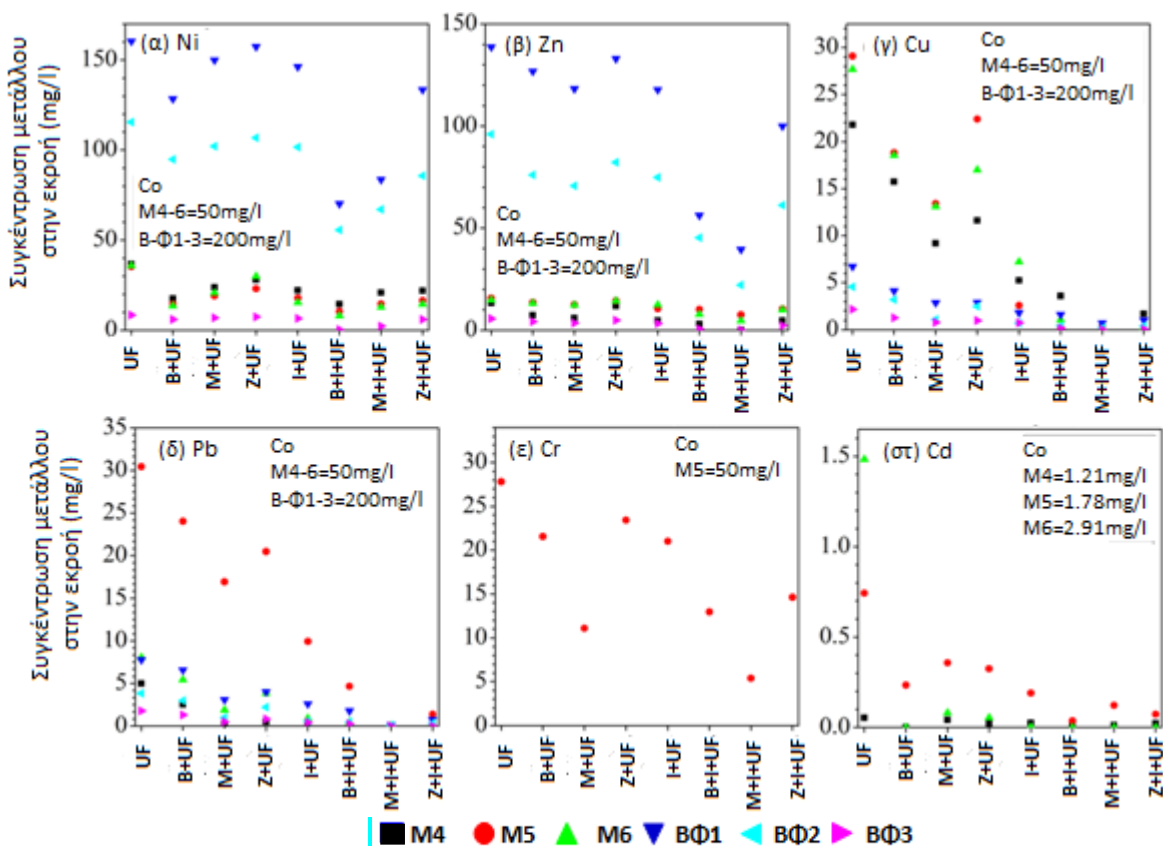
Τα αποτελέσματα του Σχήματος 7.13 προκύπτουν από την εφαρμογή τριών διακριτών σχημάτων επεξεργασίας: βερμικουλίτη–UF, μπεντονίτη–UF, ζεόλιθου–UF. Η απόδοση κάθε συστήματος επεξεργασίας εξετάζεται για την απομάκρυνση μετάλλων, όπου η αρχική συγκέντρωση του καθενός στα υγρά απόβλητα είναι 50 mg l^{-1} . Στις περισσότερες περιπτώσεις το μεγαλύτερο μέρος των μετάλλων απομακρύνεται μέσω του σχηματισμού αδιάλυτων ιζημάτων/συμπλόκων με ουσίες των υγρών αποβλήτων και επομένως κατακρατούνται από τις μεμβράνες UF. Η συνεισφορά των ορυκτών στην συνολική απομάκρυνση είναι μικρότερη. Ωστόσο, αυτό εξαρτάται από το είδος του μετάλλου, καθώς στην περίπτωση του Zn η συνεισφορά της ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης είναι μικρότερη από ότι για τα υπόλοιπα μέταλλα, ενώ ιδιαίτερα σημαντική είναι η συνεισφορά των ορυκτών. Στο Σχήμα 7.14 δίνεται η συγκέντρωση των μετάλλων στην επεξεργασμένη εκροή των συστημάτων UF και ορυκτών – UF.

Η απευθείας διήθηση των υγρών αποβλήτων απομακρύνει σημαντική συγκέντρωση μετάλλων, ενώ η εφαρμογή ορυκτών μειώνει περαιτέρω τη συγκέντρωση των μετάλλων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η τελική εκροή να μπορεί με ασφάλεια να απορριφθεί στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων ή να επεξεργαστεί περαιτέρω βιολογικά χωρίς προβλήματα αναχαίτισης της μικροβιακής δραστηριότητας της ενεργού ιλύος. Για παράδειγμα, η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων της Μ1 και ΧΜ1 με το σύστημα μπεντονίτη–UF και βερμικουλίτη–UF οδηγεί σε παραγωγή εκροής με πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων. Σε άλλες περιπτώσεις, απαιτείται ρύθμιση του pH των υγρών αποβλήτων στην αλκαλική περιοχή ώστε να επιτευχθούν χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων στο παραγόμενο διήθημα. Η ρύθμιση του pH στο 7–8 ευνοεί την απομάκρυνση των μετάλλων μέσω χημική κατακρήμνιση.

Για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των βιομηχανιών Μ4–Μ6 και ΒΦ2–ΒΦ4 εφαρμόζονται τα συστήματα UF, ορυκτά (10 g l^{-1})–UF, ιλύς (5.2 g l^{-1})–UF και ορυκτά (10 g l^{-1})–ιλύς (5.2 g l^{-1})–UF. Η συγκέντρωση των μετάλλων στην επεξεργασμένη εκροή των συστημάτων φαίνεται στο Σχήμα 7.15.



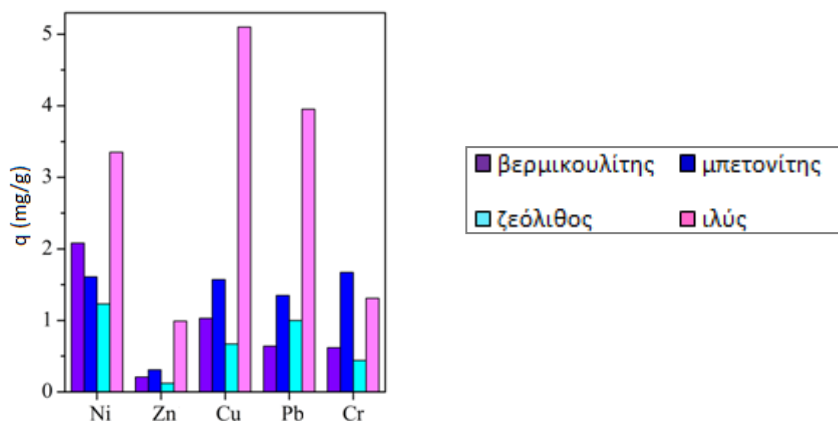
Σχήμα 7.14: Συγκέντρωση (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, (δ) Pb, (ε) Cr³⁺ και (στ) Cd στην επεξεργασμένη εκροή των συστημάτων UF και ορυκτών-UF που εφαρμόζονται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίων (M1-3) και χημικών βιομηχανιών (XM 1-3) (Υποσημείωση: B-βερμικουλίτης, M-μπεντονίτης, Z-ζεόλιθος), δόση ορυκτού 10 g l⁻¹



Σχήμα 7.15: Συγκέντρωση (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu, (δ) Pb, (ε) Cr³⁺ και (στ) Cd στην επεξεργασμένη εκροή των συστημάτων που εφαρμόζονται για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιμεταλλωτηρίων (M4 - 6) και βαφείων-φινιριστηρίων

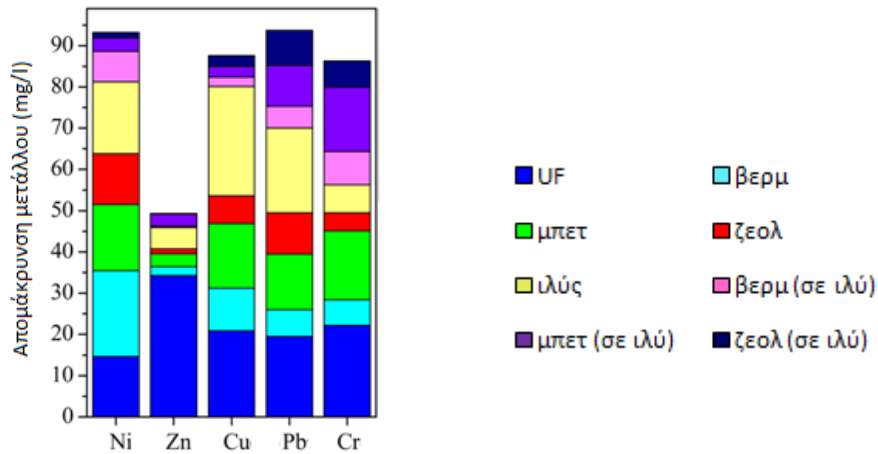
(ΒΦ2 – 4) (Υποσημείωση: Β – βερμικουλίτης, Μ – μπεντονίτης, Ζ – ζεόλιθος, Ι - ιλύς), δόση ορυκτών 10 g l^{-1} , $\text{MLSS} = 5.2 \text{ g l}^{-1}$

Η συνδυασμένη εφαρμογή ορυκτών, ενεργού ιλύος και UF επιτυγχάνει τη μεγαλύτερη απομάκρυνση μετάλλων, λόγω της συνεργιστικής δράσης των διεργασιών. Η υιοθέτηση του συστήματος μπεντονίτη–ιλύος–UF και βερμικουλίτη–ιλύος–UF για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων του ΒΦ 4 οδηγεί στην παραγωγή εκροής που ικανοποιεί τα όρια απόρριψης στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων παρά την υψηλή αρχική συγκέντρωση των μετάλλων σε αυτά (200 mg l^{-1} από το κάθε μέταλλο). Στο Σχήμα 7.16 απεικονίζεται η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στην ιλύ και στα ορυκτά από τα υγρά απόβλητα της Μ5, όταν αυτά δεν εφαρμόζονται στο σύστημα ταυτόχρονα. Η προσρόφηση των μετάλλων στη ιλύ είναι μεγαλύτερη από αυτή στα ορυκτά (με εξαίρεση το Cr^{3+}), γεγονός που καθιστά την ιλύ ιδιαίτερα αποτελεσματικό μέσο προσρόφησης.



Σχήμα 7.16: Συγκέντρωση μετάλλων q_t (mg g^{-1}) που προσροφάται στην ιλύ, στο βερμικουλίτη, στον μπεντονίτη και στο ζεόλιθο από τα υγρά απόβλητα της Μ5, δόση ορυκτών 10 g l^{-1} , $\text{MLSS} = 5.2 \text{ g l}^{-1}$

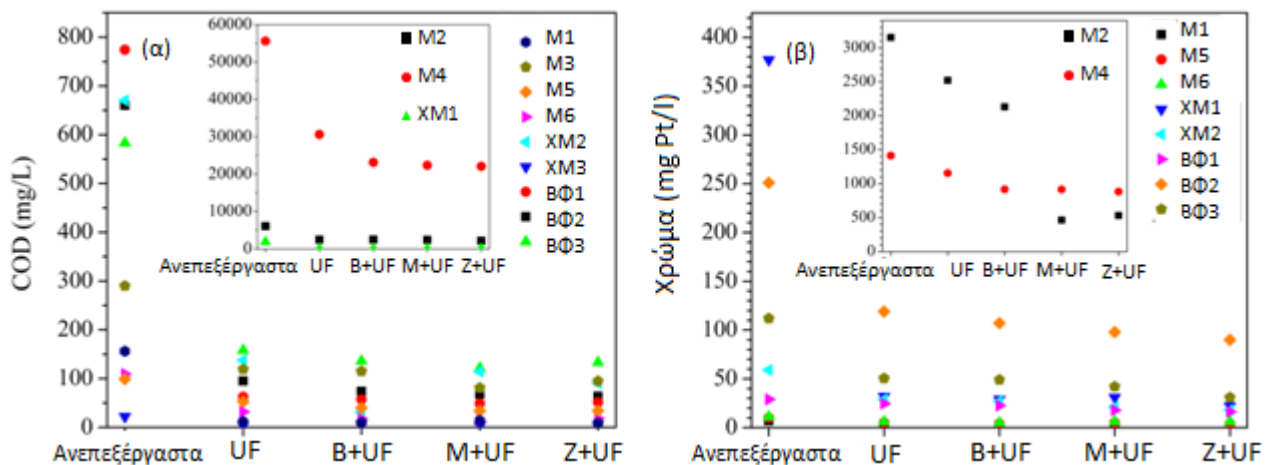
Στο Σχήμα 7.17 δίνεται ενδεικτικά η συνεισφορά της ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης, της ιλύος και των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα της βιομηχανίας Μ5. Τα αποτελέσματα προκύπτουν από την εφαρμογή των συστημάτων UF, μπεντονίτη–UF, βερμικουλίτη–UF, ζεόλιθου–UF, ιλύος–UF, μπεντονίτη–ιλύος–UF, βερμικουλίτη–ιλύος–UF και ζεόλιθου–ιλύος–UF. Η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά είναι συνήθως μικρότερη, όταν αυτά εφαρμόζονται στο σύστημα παρουσία ενεργού ιλύος. Για αυτό το λόγο δίνονται δύο διαφορετικές συνεισφορές των ορυκτών (παρουσία και απουσία ενεργού ιλύος) στην συνολική απομάκρυνση των μετάλλων. Η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων στα υγρά απόβλητα αποτελεί παράγοντα που επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της ενεργού ιλύος και των ορυκτών. Όταν η απόδοση της ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης είναι υψηλή για την απομάκρυνση των μετάλλων, τότε η διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση είναι μειωμένη και συνεπακόλουθα μειώνεται η απόδοση των προσροφητών. Αυτός είναι και ο βασικός λόγος, στον οποίο οφείλεται η μικρότερη προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά όταν αυτά βρίσκονται παρουσία ενεργού ιλύος. Σημειώνεται ότι στο συνδυασμένο σύστημα ορυκτών–ιλύος–UF πρώτα πραγματοποιείται η προσθήκη ιλύος στο σύστημα και η ολοκλήρωση της προσρόφησης των μετάλλων σε αυτή και κατόπιν γίνεται η προσθήκη ορυκτών. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 7.17 η συνεισφορά της ιζηματοποίησης/συμπλοκοποίησης και της ιλύος στην απομάκρυνση των μετάλλων είναι σημαντική, ενώ η συνεισφορά των ορυκτών είναι σημαντική για την απομάκρυνση ορισμένων μετάλλων. Για παράδειγμα, σημαντικό μέρος της απομάκρυνσης του Ni και του Cr οφείλεται στην εφαρμογή βερμικουλίτη και μπεντονίτη αντίστοιχα.



Σχήμα 7.17: Συνεισφορά της ιλύος, των ορυκτών και της UF (κατακράτηση αδιάλυτων μετάλλων) στην απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα της M5 με εφαρμογή του συστήματος ορυκτών-ιλύος-UF, δόση ορυκτών 10 g l⁻¹, MLSS = 5.2 g l⁻¹

7.3.3 Απομάκρυνση οργανικού φορτίου και χρώματος

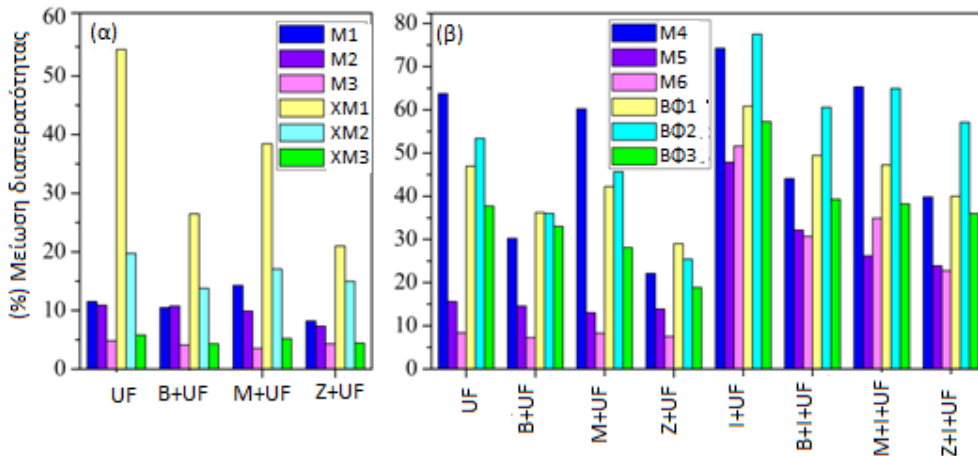
Η εφαρμογή της UF συμβάλλει σε σημαντική απομάκρυνση COD που κυμαίνεται από 45–93%, ανάλογα με τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων. Μεγάλη μείωση της συγκέντρωσης του COD παρατηρείται κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων στα οποία το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου βρίσκεται σε σωματιδιακή μορφή (π.χ. XM1). Αντίθετα η απομάκρυνση του COD είναι μικρότερη για τα δείγματα που χαρακτηρίζονται από υψηλή συγκέντρωση διαλυτού οργανικού φορτίου με μέγεθος <200 kDa (π.χ. M 4), καθώς το τελευταίο διαπερνά τις UF μεμβράνες. Η απόδοση της διεργασίας UF για την απομάκρυνση του COD είναι μεγαλύτερη κατά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που προέρχονται από τις χημικές βιομηχανίες και τα βαφεία φινιριστήρια, ενώ μικρότερες απομακρύνσεις επιτυγχάνονται για τα υγρά απόβλητα των επιμεταλλωτηρίων. Στην παρούσα έρευνα βρέθηκε ότι η προσθήκη ορυκτών βελτιώνει την απόδοση του συστήματος για την απομάκρυνση των οργανικών, καθώς η μείωση του COD κυμαίνεται από 58–95% για το βερμικουλίτη, από 60–100% για το μπεντονίτη και από 60–94% για το ζεόλιθο (Σχήμα 7.18). Σε αρκετές, ωστόσο, περιπτώσεις η απομάκρυνση του COD από τα εφαρμοζόμενα συστήματα επεξεργασίας δεν είναι επαρκής με αποτέλεσμα να απαιτείται περεταίρω βιολογική επεξεργασία. Η απομάκρυνση χρώματος από το σύστημα UF κυμαίνεται από 18–57% για τα επιμεταλλωτήρια, από 51–92% για τις χημικές βιομηχανίες και από 15–55% για τα βαφεία-φινιριστήρια (Σχήμα 7.18). Η προσθήκη των ορυκτών συντελεί στην αύξηση της απομάκρυνσης του χρώματος από τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών που κυμαίνεται από 32–85% για τα επιμεταλλωτήρια, από 54–94% για τις χημικές βιομηχανίες και από 22–72% για τα βαφεία-φινιριστήρια. Στις περισσότερες περιπτώσεις ο μπεντονίτης και ο ζεόλιθος είναι πιο αποτελεσματικοί για την απομάκρυνση του χρώματος από το βερμικουλίτη. Οι διακυμάνσεις στην απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα των Β-Φ οφείλονται στα είδη των χρωμάτων και των βαφών που χρησιμοποιούνται στην παραγωγική διαδικασία (βλ. Ενότητα 7.2.5).



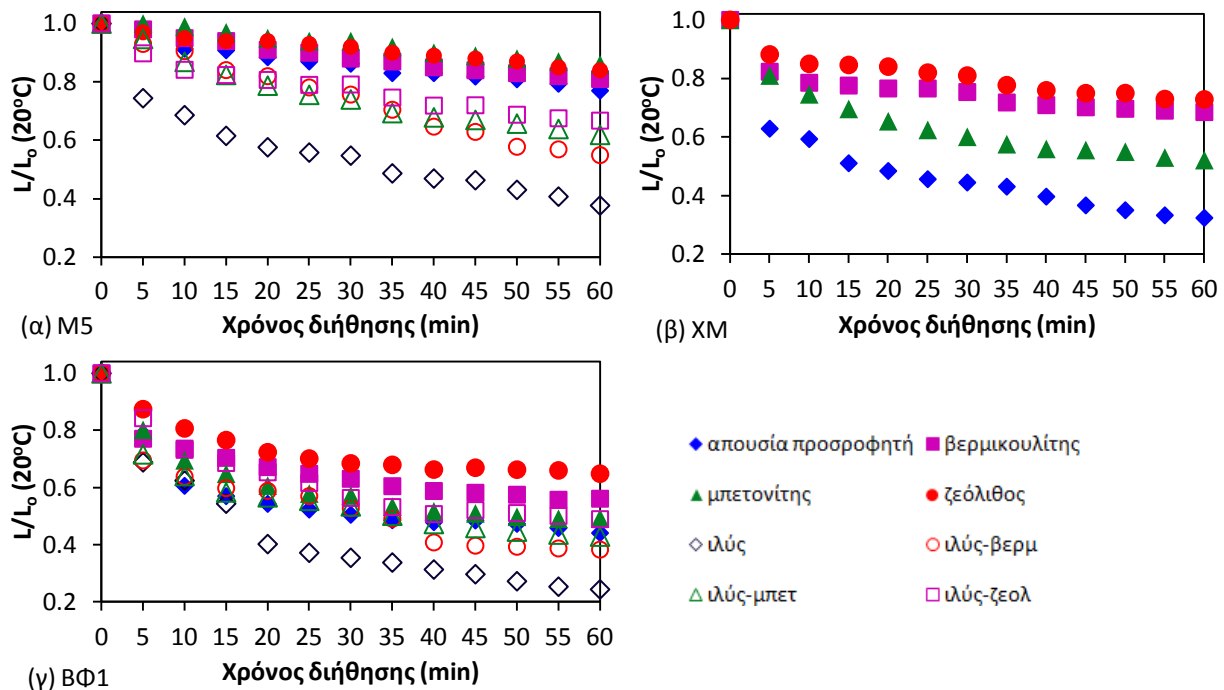
Σχήμα 7.18: Απομάκρυνση (α) COD και (β) χρώματος από τα βιομηχανικά υγρά απόβλητα με την εφαρμογή διαφορετικών συστημάτων επεξεργασίας (Υποσημείωση: Β – βερμικουλίτης, Μ – μπεντονίτης, Ζ – ζεόλιθος, Ι - ιλύς), δόση ορυκτών 10 g l^{-1} , MLSS = 5.2 g l^{-1}

7.3.4 Έμφραξη μεμβρανών

Η αποτίμηση της έμφραξης των μεμβρανών γίνεται βάσει του προσδιορισμού της μείωσης της διαπερατότητας των μεμβρανών που προκαλείται λόγω της 60-λεπτης διήθησης των βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Στο Σχήμα 7.19 φαίνεται η ποσοστιαία μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών (ΔL_{60}) για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Ο βαθμός έμφραξης εξαρτάται από τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων. Η απευθείας διήθηση των υγρών αποβλήτων των επιμεταλλωτηρίων οδηγεί σε έμφραξη μεμβρανών που κυμαίνεται από 5–16%. Εξάιρεση παρατηρείται κατά τη διήθηση του δείγματος M4, όπου επέρχεται 65% μείωση της διαπερατότητας λόγω του υψηλού οργανικού περιεχομένου των υγρών αποβλήτων ($\text{COD} > 50000 \text{ mg l}^{-1}$) που επιταχύνει την έμφραξη. Το μεγαλύτερο μέρος του οργανικού φορτίου των υγρών αποβλήτων της M4 βρίσκεται σε διαλυτή μορφή και διαπερνά τις μεμβράνες, ενώ η συγκέντρωση των TSS είναι χαμηλή. Συνεπώς, η οργανική έμφραξη που παρατηρείται είναι πιθανό να προκαλείται κυρίως στο εσωτερικό των μεμβρανών (π.χ. στένωση πόρων) αλλά και από κolloειδή σωματίδια στην επιφάνεια. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται για τα υγρά απόβλητα των χημικών βιομηχανιών με τη μείωση της διαπερατότητας να κυμαίνεται από 6–20%. Εξάιρεση παρατηρείται κατά τη διήθηση των υγρών αποβλήτων της XM1, όπου παρατηρείται 55% μείωση της διαπερατότητας λόγω της υπερβολικά υψηλής συγκέντρωσης των TSS του δείγματος που παρεμποδίζει τη διεργασία της διήθησης ($\text{TSS} > 40 \text{ g l}^{-1}$). Σε αυτή την περίπτωση το μεγαλύτερο μέρος της έμφραξης οφείλεται στο σχηματισμό στρώματος στερεών στην επιφάνεια της μεμβράνης. Η διήθηση των υγρών αποβλήτων των βαφείων-φινιριστηρίων οδηγεί σε σημαντική έμφραξη (38–53%), λόγω της υψηλής συγκέντρωσης μετάλλων που συμβάλλουν σε αύξηση της ανόργανης έμφραξης. Στο Σχήμα 7.20 δίνεται ενδεικτικά η μείωση στη διαπερατότητα των μεμβρανών με το χρόνο για τη διήθηση των υγρών αποβλήτων τριών αντιπροσωπευτικών ρευμάτων υγρών αποβλήτων (M5, XM1 και BΦ2). Ο λόγος L/L_0 μειώνεται όταν στο σύστημα εφαρμόζεται ιλύς και αυξάνεται όταν χρησιμοποιείται ορυκτό. Η προσθήκη ορυκτών περιορίζει την έμφραξη με το ζεόλιθο να παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά. Τα ορυκτά προσροφούν σημαντικό μέρος των οργανικών ουσιών, οι οποίες σε διαφορετική περίπτωση θα παρέμεναν σε αιώρηση και θα επικάθονταν στο εσωτερικό και στην επιφάνεια της μεμβράνης ή θα διαπερνούσαν στην τελική εκροή. Αντίθετα, η εφαρμογή της ιλύος ως μέσου προσρόφησης, επιδρά αρνητικά στην έμφραξη των μεμβρανών λόγω κυρίως της παρουσίας των EPS (Malamis & Andreadakis 2009). Η συνδυασμένη εφαρμογή ορυκτών και ιλύος για την απομάκρυνση των μετάλλων περιορίζει σε κάποιο βαθμό την ευεργετική επίδραση των ορυκτών στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών.



Σχήμα 7.19: Μείωση διαπερατότητας μεμβρανών για τη διήθηση των υγρών αποβλήτων των (α) M1 – M3 και XM1 – XM3 για τα συστήματα UF, ορυκτά–UF και των υγρών αποβλήτων των (β) M4 – M6 και ΒΦ 1- ΒΦ 3 για τα συστήματα UF, ορυκτά–UF, ιλύς–UF, ορυκτά–ιλύς– UF (Υποσημείωση: Β – βερμικουλίτης, Μ – μπετονίτης, Ζ – ζεόλιθος, Ι - ιλύς)



Σχήμα 7.20: Κανονικοποιημένη μείωση διαπερατότητας (λόγος L/L_0) λόγω της διήθησης υγρών αποβλήτων των βιομηχανιών (α) M5,(β) XM1 και (γ) ΒΦ1 με και χωρίς την προσθήκη προσροφητών.

7.3.5 Εφαρμογή συστήματος σε βιομηχανική κλίμακα

Η υιοθέτηση της διεργασίας προσρόφησης–UF για την προεπεξεργασία των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων πριν τη βιολογική τους επεξεργασία δεν έχει έως τώρα εφαρμοστεί σε μεγάλη ή πιλοτική κλίμακα. Οι μεμβράνες UF κατακρατούν αποτελεσματικά τα αδιάλυτα μέταλλα που είτε καθιζάνουν είτε παραμένουν σε αιώρηση στην υγρή φάση, τα ιόντα που σχηματίζουν μεγαλομοριακά σύμπλοκα με οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες των υγρών αποβλήτων καθώς και τα μέταλλα που προσροφώνται στα αιωρούμενα στερεά και τα κολλοειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων. Η προσθήκη ιλύος ή/και ορυκτών βελτιώνει την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση ρυπαντών μέσω της προσρόφησης. Τα αποτελέσματα της παρούσας Ενότητας έδειξαν ότι το σύστημα μπορεί αποτελεσματικά να μειώσει τις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων σε χαμηλά επίπεδα, και να πραγματοποιηθεί ασφαλής απόρριψη αυτών σε κεντρικό αποχετευτικό αγωγό λυμάτων και να ακολουθήσει η περεταίρω μεταφορά και βιολογική επεξεργασία τους σε ΕΕΛ. Οι βιομηχανικές μονάδες

που αντιμετωπίζουν περιορισμό σε χώρο μπορούν να υιοθετήσουν το σύστημα προσρόφησης-UF για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων τους.

7.3.6 Αξιολόγηση διεργασίας προσρόφησης-UF για την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων

Η συνδυασμένη εφαρμογή της UF σε συνδυασμό με ιλύ ή/και ορυκτά αποτελεί ένα αποτελεσματικό σύστημα προεπεξεργασίας των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων επιτυγχάνοντας σημαντική μείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, του οργανικού φορτίου και του χρώματος. Η απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων παρουσιάζει διακυμάνσεις, καθώς εξαρτάται από το είδος του προσροφητή, το είδος του μετάλλου και τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων. Τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων που επηρεάζουν σημαντικά την απομάκρυνση των μετάλλων είναι το pH, το οργανικό φορτίο, η παρουσία άλλων ιόντων, η συγκέντρωση των SS και η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων. Η προσθήκη ιλύος ή/και ορυκτών βελτιώνει την απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων. Η απομάκρυνση του οργανικού φορτίου κυμαίνεται από 45–93% και οφείλεται κυρίως στην εφαρμογή του UF συστήματος, ενώ η προσθήκη των ορυκτών αυξάνει την απομάκρυνση του COD στο 58–100%. Αντίστοιχα, η απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα των διαφορετικών βιομηχανιών με την εφαρμογή του UF συστήματος κυμαίνεται από 18–92%, ενώ η προσθήκη των ορυκτών αυξάνει την απομάκρυνση στο 22–94%, με τις διακυμάνσεις να οφείλονται στα είδη των χρωμάτων που εφαρμόζονται στην παραγωγική διαδικασία. Τα ορυκτά συμβάλλουν στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών που επέρχεται από τη διήθηση των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, ενώ η ιλύς επιδρά αρνητικά στην έμφραξη.

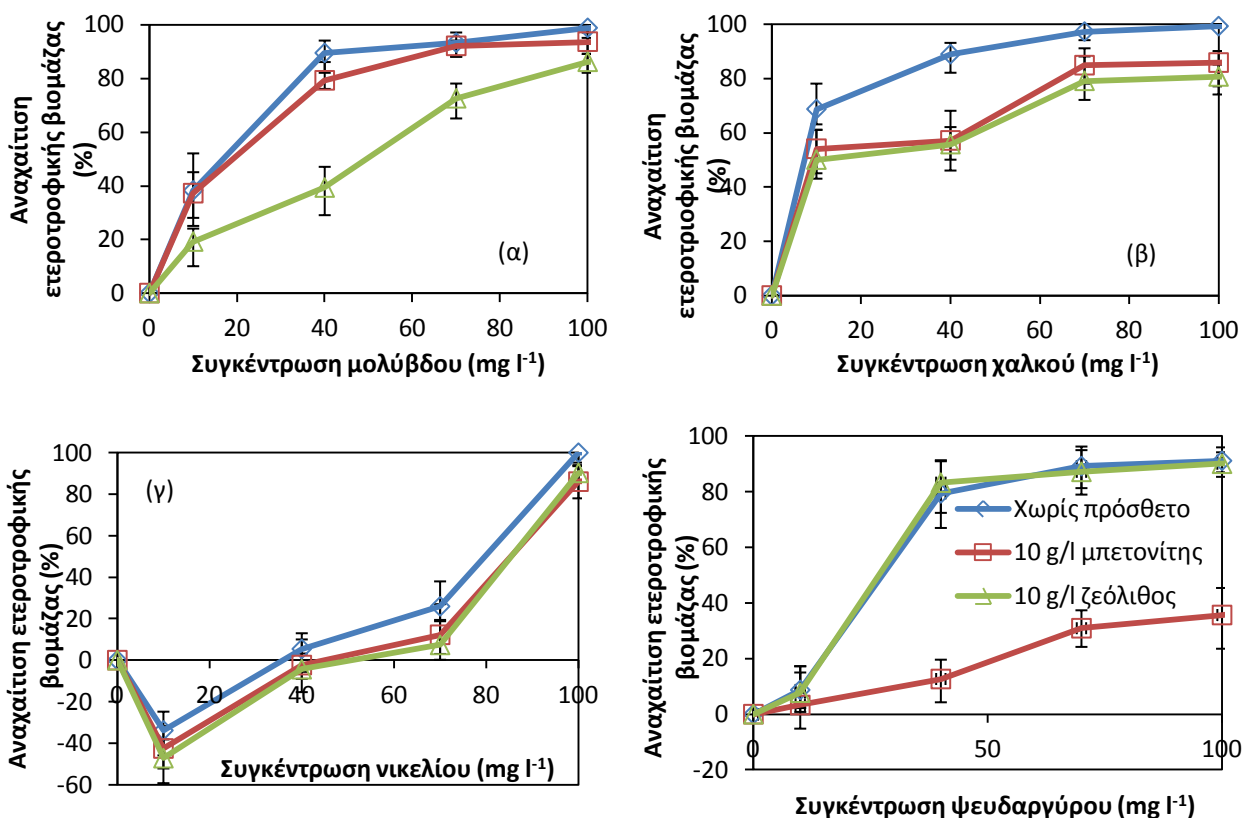
8. ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΟΞΙΚΟΤΗΤΑΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΙΛΥ

Στην παρούσα ενότητα εξετάζεται η τοξικότητα του Pb, Cu, Zn και Ni σε ετεροτροφική βιομάζα η οποία αναπτύσσεται σε σύστημα MBR. Τα βασικά χαρακτηριστικά της ενεργού ιλύος που χρησιμοποιείται για τα πειράματα της τοξικότητας δίνονται στον Πίνακα 8.1. Στο Σχήμα 8.1 δίνεται η ποσοστιαία αναχαίτιση της ετεροτροφικής βιομάζας για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις μολύβδου. Παρατηρείται ότι ο Pb είναι τοξικός σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις, καθώς η παρουσία 10 mg l⁻¹ Pb στην ενεργό ιλύ δημιουργεί αναχαίτιση 38%, ενώ παρατηρείται πολύ μεγάλη αναχαίτιση (>89%) για συγκεντρώσεις Pb 40 mg l⁻¹. Η προσθήκη 10 g l⁻¹ μπεντονίτη έχει μικρή επίδραση στη μείωση της αναχαίτισης της βιομάζας. Αντίθετα, η προσθήκη 10 g l⁻¹ ζεόλιθου συμβάλλει σημαντικά στη μείωση της αναχαίτισης. Συγκεκριμένα, για συγκέντρωση Pb 10 mg l⁻¹ στην ενεργό ιλύ η αναχαίτιση είναι μόλις 19%, ενώ ακόμα και σε υψηλές συγκεντρώσεις (100 mg l⁻¹) υπάρχει μια δραστηριότητα της τάξης του 15%.

Ο χαλκός επιδρά αρνητικά στην ενεργό ιλύ, καθώς η προσθήκη 10 mg l⁻¹ αναχαίτίζει την ετεροτροφική βιομάζα κατά 69%, με τις υψηλότερες συγκεντρώσεις να παρουσιάζουν σχεδόν πλήρη αναχαίτιση. Η προσθήκη ορυκτών μειώνει την αναχαίτιση της βιομάζας περίπου κατά 13-37%. Σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού στη βιομάζα (100 mg l⁻¹), όπου υπό κανονικές συνθήκες παρατηρείται πλήρης αναχαίτιση της βακτηριακής δράσης η προσθήκη ορυκτών έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται κάποια δραστηριότητα της τάξης του 20%, ενώ για συγκέντρωση Cu 10 mg l⁻¹ η αναχαίτιση μειώνεται από 69% σε 54% όταν προτίθεται μπεντονίτης (10 g l⁻¹) και 50% όταν προστίθεται ζεόλιθος (10 g l⁻¹).

Πίνακας 8.1: Αρχικά χαρακτηριστικά ιλύος

Παράμετρος	Μέση Τιμή	Διακύμανση
pH	7.45	7.14-7.62
MLSS (g l ⁻¹)	4.34	3.82-5.34
MLVSS (g l ⁻¹)	3.17	2.84-3.65
NO ₃ -N (mg l ⁻¹)	51	37-72
NH ₄ -N (mg l ⁻¹)	< 0.5	-



Σχήμα 8.1: Αναχαίτιση ετεροτροφικής βιομάζας για διαφορετικές συγκεντρώσεις (α) μολύβδου, (β) χαλκού, (γ) νικελίου και (δ) ψευδαργύρου με την παρουσία και απουσία ορυκτών

Η προσθήκη νικελίου στη βιομάζα έχει ευεργετική δράση για τη συγκέντρωση των 10 mg l^{-1} , καθώς αυξάνει την ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας σε σύγκριση με το πείραμα αναφοράς στο οποίο δεν προστίθεται καθόλου νικέλιο. Η προσθήκη 70 mg l^{-1} νικελίου δημιουργεί αναχαίτιση της τάξης του 25%, ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις ($\geq 100 \text{ mg l}^{-1}$) έχουν ως αποτέλεσμα την πλήρη αναχαίτιση της μικροβιακής δραστηριότητας. Η προσθήκη σχετικά χαμηλών συγκεντρώσεων ψευδαργύρου (10 mg l^{-1}) παρουσιάζει μια μικρή μείωση της δραστηριότητας της ετεροτροφικής βιομάζας (9%). Υψηλότερες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου μειώνουν σημαντικά την ανάπτυξη της βιομάζας (79% για συγκέντρωση 40 mg l^{-1}). Ωστόσο, παρατηρείται κάποια δραστηριότητα (10%) ακόμη και σε συγκέντρωση Zn ίση με 100 mg l^{-1} . Η προσθήκη 10 g l^{-1} μπεντονίτη μειώνει σε μεγάλο βαθμό την τοξική δράση του ψευδαργύρου καθώς η αναχαίτιση μειώνεται από 79% σε μόλις 12% για συγκέντρωση ψευδαργύρου ίση με 40 mg l^{-1} , ενώ παρατηρείται μικρή μικροβιακή δραστηριότητα (88% αναχαίτιση) ακόμη και για συγκέντρωση ψευδαργύρου ίση με 320 mg l^{-1} . Σε αντίθεση με τον μπεντονίτη, η προσθήκη 10 g l^{-1} ζεόλιθου στην ενεργό ιλύ δεν φαίνεται να επιδράει θετικά στη δραστηριότητα της βιομάζας. Συγκρίνοντας την τοξική δράση των μετάλλων αυτή φαίνεται να ακολουθεί τη σειρά $\text{Cu} > \text{Pb} > \text{Zn} > \text{Ni}$ η οποία είναι παρόμοια με αυτή που έχει βρεθεί από τον Kurmac (2009) [$\text{Cd}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Pb}^{2+} > \text{Cr}^{6+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Zn}^{2+}$] για 50% αναχαίτιση ουρεολιτικών καλλιεργειών σε σύστημα ιλύος. Ο χαλκός εμφανίζεται να είναι το μέταλλο με την πιο τοξική δράση, ενώ το νικέλιο είναι τοξικό σε υψηλές συγκεντρώσεις. Ο μόλυβδος εμφανίζει τοξική δράση και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ ο ψευδάργυρος είναι τοξικός για μέτριες και υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλων.

Η προσθήκη ζεόλιθου στην ενεργό ιλύ είναι ιδιαίτερα ευεργετική ως προς τη μείωση της τοξικότητας του μόλυβδου, ενώ η προσθήκη μπεντονίτη μειώνει σημαντικά την τοξικότητα του ψευδαργύρου. Επίσης, τα δύο αυτά ορυκτά μειώνουν την αναχαίτιση που παρατηρείται λόγω της προσθήκης χαλκού. Η αύξηση της ανάπτυξης της βιομάζας με την προσθήκη ορυκτού δεν συνδέεται απαραίτητα με την εκλεκτικότητα του ορυκτού προς το μέταλλο. Για παράδειγμα, στην περίπτωση της προσθήκης μόλυβδου στην ενεργό ιλύ, η προσθήκη ζεόλιθου συμβάλλει σε πολύ μεγαλύτερη αύξηση της ανάπτυξης της βιομάζας σε σχέση με την προσθήκη μπεντονίτη, παρότι τα πειράματα έχουν δείξει ότι ο μπεντονίτης είναι πιο εκλεκτικός για το μόλυβδο σε σύγκριση με το ζεόλιθο. Αυτό δείχνει ότι η ευεργετική δράση των ορυκτών δεν συνδέεται μόνο με την ποσότητα των μεταλλικών ιόντων που προσροφώνται σε αυτά αλλά και με άλλους παράγοντες όπως είναι η πιθανή προσρόφηση των βιοκροκιδίων στο ορυκτό. Στην περίπτωση του ψευδαργύρου η σειρά εκλεκτικότητας των ορυκτών συμπίπτει με τη σειρά μείωσης της αναχαίτισης της βιομάζας (μπεντονίτης > ζεόλιθος). Κατά την προσθήκη χαλκού η σειρά εκλεκτικότητας δεν συμπίπτει με τη μείωση της τοξικότητας καθώς ο μπεντονίτης έχει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα από ότι ο ζεόλιθος, ωστόσο εμφανίζουν παρόμοια μείωση της αναχαίτισης στη βιομάζα. Επίσης, πρέπει να σημειωθεί ότι με τον τρόπο που διενεργούνται τα πειράματα το ορυκτό παραμένει στο ανάμικτο υγρό για διάστημα 30 λεπτών μέχρι τη μέτρηση του OUR. Παρότι, το χρονικό αυτό διάστημα είναι σημαντικό και προσροφάται σημαντική ποσότητα μετάλλου, εντούτοις μπορεί και μετά τα 30 λεπτά να προσροφηθεί και άλλη συγκέντρωση μετάλλου και να μειωθεί περαιτέρω η τοξικότητα των μετάλλων.

Στον Πίνακα 8.2 συνοψίζονται τα αποτελέσματα διαφόρων ερευνητικών εργασιών αναφορικά με την τοξική επίδραση των μετάλλων σε μικροοργανισμούς της ενεργού ιλύος. Παρατηρείται ότι ο Cu είναι ιδιαίτερα τοξικός ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Αντίθετα, σε αρκετές περιπτώσεις, η παρουσία του Ni σε χαμηλές συγκεντρώσεις έχει μικρή επίδραση στη δράση της ιλύος, ενώ η ανάπτυξη των μικροοργανισμών αναχαίτιζεται παρουσία σχετικά υψηλών συγκεντρώσεων του συγκεκριμένου μετάλλου. Επιπρόσθετα, στην πλειοψηφία των περιπτώσεων, τα αυτοτροφικά βακτήρια εμφανίζουν μεγαλύτερη ευαισθησία στην παρουσία βαρέων μετάλλων συγκριτικά με τα ετεροτροφικά.

Πίνακας 8. 2: Αναχαίτιση μικροοργανισμών από βαρέα μέταλλα

Μέταλλο	Συγκέντρωση (mg l ⁻¹)	Επίδραση	Εξεταζόμενοι μ/ο	Σύστημα	Αναφορά
Ni	27 >160	Θετική Καταστολή ανάπτυξης		Ενεργός ιλύς	Gikas, 2007
	11.7	30% αναχαίτιση	Καλλιέργεια νιτροποιητών		Gikas, 2008
	10-20	Σημαντική μείωση ανάπτυξης	<i>Escherichia coli</i>		
	>40	100% αναχαίτιση			
	23.5-47	55-62% αναχαίτιση	<i>Bacillus</i>		
	58.7	100% αναχαίτιση			
	10	50% αναχαίτιση	<i>Monoascus ruber</i>		
	50	100% αναχαίτιση			
	>5	80% αναχαίτιση	Αυτοτροφική βιομάζα	Ενεργός ιλύς Ιλύς από SBR	You et al., 2009
	>25				
	76	50% αναχαίτιση	Ετεροτροφική βιομάζα	Ενεργός ιλύς	Kelly et al., 2004
	90-150	>55% αναχαίτιση	Ετεροτροφική βιομάζα	Ενεργός ιλύς	Ong et al., 2004
	38	50% αναχαίτιση		Ενεργός ιλύς	Anderson et al., 1988
>25	80% αναχαίτιση	Αυτοτροφική βιομάζα		You et al., 2009	
Zn	2.1	80% SOUR & AUR	Ενεργός ιλύς	Ενεργός ιλύς	Madaeni et al., 1999
	3	100%	Νιτροποιητικά βακτήρια		
	< 40 100	Θετική επίδραση 25% μείωση ειδικού ρυθμού ανάπτυξης	M/ο ενεργού ιλύς		Lin et al., 2003
	0.5	65%	Αυτοτροφική βιομάζα		Juliasuti et al., 2003
	25	IC ₅₀ (50% αναχαίτιση)	Ενεργός ιλύς		Anderson et al., 1988
	41	EC ₅₀ (50% μείωση SOUR)	Ενεργός ιλύς		Kelly et al., 2004
Cu	1	7% μείωση ειδικού ρυθμού ανάπτυξης 3% μείωση απομάκρυνσης COD	M/ο ενεργού ιλύς	Ενεργός ιλύς	Lin et al., 2003
	0.02	22% μείωση SOUR	Νιτροποιητικά βακτήρια		Madaeni et al., 1999
	0.9	22% αναχαίτιση			
	0.5	82%	Αυτοτροφική βιομάζα		Juliasuti et al., 2003
	6	50% αναχαίτιση	Ενεργός ιλύς	Ενεργός ιλύς	Anderson et al., 1988
	3	EC ₅₀	Ενεργός ιλύς		Santos-Juanes et al., 2008
	15	EC ₅₀ (50% μείωση SOUR)		Ενεργός ιλύς	Kelly et al., 2004
Pb	Διαλυτός 16.9	67% SOUR και AUR	Νιτροποιητικά βακτήρια		Madaeni et al., 1999
	>16	Αναχαίτιση νιτροποίησης			Kurmac, 2009
	40	Όχι σημαντική αναχαίτιση της νιτροποίησης (SAUR μέτρηση)	Ενεργός ιλύς		You et al., 2009
	23	IC ₅₀	Ενεργός ιλύς		Anderson et al., 1988
Zn, Cu	100 mg l ⁻¹ Zn 20 mg l ⁻¹ Cu	30% μείωση ειδικού ρυθμού ανάπτυξης 13% μείωση απομάκρυνσης COD	M/ο ενεργού ιλύς		Lin et al., 2003
Cr ³⁺	15 320	Θετική επίδραση Αναχαίτιση		Ενεργός ιλύς	Gikas & Romanos, 2006

9. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ MBR, MBR-RO ΚΑΙ ΚΛΙΝΩΝ ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗΣ

9.1 Εισαγωγή

Η εξέταση της απόδοσης του συστήματος MBR καθώς και του συνδυασμένου συστήματος MBR-RO ως προς την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων έλαβε χώρα σε 5 πειραματικούς κύκλους οι οποίοι συνοψίζονται στον Πίνακα 9.1. Στον 1^ο και 4^ο πειραματικό κύκλο επεξεργάζονται αστικά υγρά απόβλητα, ενώ στον 2^ο και 5^ο πειραματικό κύκλο επεξεργάζονται εισερχόμενα υγρά απόβλητα εμπλουτισμένα με σημαντικές συγκεντρώσεις Pb, Ni, Cu και Zn με τα συστήματα MBR και MBR-RO αντίστοιχα. Στον τρίτο πειραματικό κύκλο προστίθεται στη βιομάζα συγκεκριμένη ποσότητα βερμικουλίτη για την περαιτέρω απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Η ανάλυση του συστήματος MBR (πειραματικοί κύκλοι 1-3) και του συνδυασμένου συστήματος MBR-RO (πειραματικοί κύκλοι 4-5) αναλύονται σε ξεχωριστές ενότητες.

Πίνακας 9.1: Λειτουργικοί κύκλοι συστήματος MBR και συνδυασμένου συστήματος MBR-RO

Λειτουργικός κύκλος	Σύστημα	Είδος υγρών αποβλήτων – Συνθήκες	Ημέρες λειτουργίας (Διάρκεια) d
1	MBR	Αστικά υγρά απόβλητα	34 (1-34)
2	MBR	Υγρά απόβλητα με σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων	42 (35-77)
3	MBR	Υγρά απόβλητα με σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων – Προσθήκη βερμικουλίτη	92 (78-170)
4	MBR-RO	Αστικά υγρά απόβλητα	74 (171-245)
5	MBR-RO & κλίνη ιοντοεναλλαγής	Υγρά απόβλητα με σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων	150 (246-396)

9.2 Σύστημα MBR

9.2.1 Λειτουργικά Χαρακτηριστικά

Στον Πίνακα 9.2 δίνονται τα χαρακτηριστικά των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων στη μονάδα του συστήματος MBR για τους εξεταζόμενους λειτουργικούς κύκλους.

Πίνακας 9. 2: Χαρακτηριστικά εισερχόμενων υγρών αποβλήτων

Παράμετρος	1 ^{ος} κύκλος	2 ^{ος} κύκλος	3 ^{ος} κύκλος	4 ^{ος} κύκλος	5 ^{ος} κύκλος
TSS (mg l ⁻¹)	244 (140–360)	226 (155–310)	267 (150–415)	231 (87–380)	241 (113–525)
VSS (mg l ⁻¹)	193 (100–300)	170 (115–230)	200 (95–310)	185 (65–307)	187 (74–451)
COD (mg l ⁻¹)	535 (460–602)	508 (438–617)	515 (395–719)	551 (389–717)	570 (395–763)
NH ₄ -N (mg l ⁻¹)	53 (48–59)	44 (34–57)	48 (29–67)	53 (30–64)	47 (36–60)
TN (mg l ⁻¹)	72 (65–80)	57 (47–73)	68 (54–76)	66 (52–76)	63 (51–81)
Cu (mg l ⁻¹)	< 0.1	5.7 (3.4–6.7)	6.2 (4.2–9.1)	0.04 (0.004–0.09)	6.36 (4.28–9.11)
Pb (mg l ⁻¹)	<0.1	13.1 (11.8–14.7)	6.4 (3.9–8.9)	0.01 (n.d. ^a –0.03)	8.78 (5.75–11.58)
Ni (mg l ⁻¹)	< 0.1	12.2 (9.7–14.7)	9.9 (4.3–14.1)	0.01 (n.d. ^a –0.04)	9.94 (6.21–12.03)
Zn (mg l ⁻¹)	< 0.2	9.9 (7.8–11.4)	6.5 (3.2–12.1)	0.41 (0.12–0.94)	8.54 (4.34–11.33)

^an.d.: κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου

Τα υγρά απόβλητα του 1^{ου} κύκλου αποτελούν τυπικά πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Ο λειτουργικός αυτός κύκλος αποτελεί τον κύκλο αναφοράς για τη σύγκριση της λειτουργίας του συστήματος με το 2^ο και 3^ο κύκλο λειτουργίας κατά τους οποίους εισάγονται βαρέα μέταλλα στον αντιδραστήρα. Οι εισερχόμενες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στο σύστημα κατά τους δύο αυτούς κύκλους κυμαίνονται από 3.4–9.1 mg l⁻¹ για το χαλκό, από 3.9–14.7 mg l⁻¹ για το μόλυβδο, από 4.3–14.7 mg l⁻¹ για το νικέλιο και από 3.2–12.1 mg l⁻¹ για τον ψευδάργυρο. Αυτές οι συγκεντρώσεις απαντώνται συχνά σε διάφορα ρεύματα

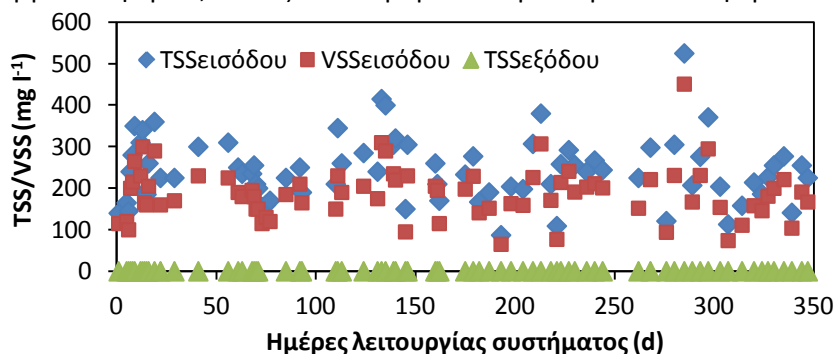
βιομηχανικών υγρών αποβλήτων. Οι προαναφερθείσες συγκεντρώσεις τροφοδοτούνται στο σύστημα του MBR μόνο για διάστημα 6 ωρών κάθε φορά που διενεργούνται εργαστηριακές αναλύσεις (περίπου κάθε 2-3 ημέρες) ώστε να περιορισθεί η συσσώρευση μετάλλων στο ανάμικτο υγρό. Σε βιομηχανίες οι οποίες επεξεργάζονται μικτά ρεύματα αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων είναι σημαντικό να εξετασθεί η συμπεριφορά του συστήματος MBR και κατά πόσο μπορεί να ανταπεξέλθει όταν εισέλθουν στον βιολογικό αντιδραστήρα σημαντικά φορτία βαρέων μετάλλων. Στον Πίνακα 9.3 δίνονται τα λειτουργικά χαρακτηριστικά του συστήματος MBR. Η ροή διήθησης είναι σταθερή και ίση με $22.3 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$, και η ροή έκπλυσης είναι ίση με $26.8 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$. Η διεργασία της διήθησης πραγματοποιείται σε επαναλαμβανόμενους κύκλους των 10 λεπτών κατά τους οποίους 9 λεπτά και 40 δευτερόλεπτα διήθησης ακολουθούνται από 40 δευτερόλεπτα έκπλυσης για τον καθαρισμό των μεμβρανών. Ο χρόνος παραμονής των στερεών (SRT) είναι σταθερός και ίσος με 15 ημέρες και ο υδραυλικός χρόνος παραμονής (HRT) με 11.2 h.

Πίνακας 9.3: Λειτουργικά χαρακτηριστικά συστήματος MBR

Παράμετρος	1 ^{ος} κύκλος	2 ^{ος} κύκλος	3 ^{ος} κύκλος	4 ^{ος} κύκλος	5 ^{ος} κύκλος
SRT (d)	15	15	15	15	15
HRT (h)	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2
pH	7.51 (7.25–7.77)	7.38 (7.02–7.62)	7.42 (7.00–7.78)	7.33 (6.92–7.53)	7.41 (6.97–7.72)
MLSS (g l^{-1})	5.84 (5.40–6.68)	5.77 (4.90–6.15)	10.33 (9.00–12.55)	5.91 (5.33 – 6.48)	5.44 (4.6–6.4)
MLVSS (g l^{-1})	4.82 (4.38–5.63)	4.20 (3.65–4.91)	5.24 (4.47–6.20)	4.77 (4.25–5.51)	4.26 (3.57–4.92)
Ροή διήθησης ($\text{l m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	22.3	22.3	22.3	22.3	22.3
Ροή έκπλυσης ($\text{l m}^{-2} \text{h}^{-1}$)	26.8	26.8	26.8	26.8	26.8
Αερισμός ($\text{m}^3 \text{h}^{-1}$)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0
Πίεση λειτουργίας (bar)	0.1–0.6	0.1–0.6	0.1–0.6	0.1–0.6	0.1–0.6
F/M	0.24	0.26	0.21	0.24	0.26

9.2.2 Απομάκρυνση στερεών και οργανικής ύλης

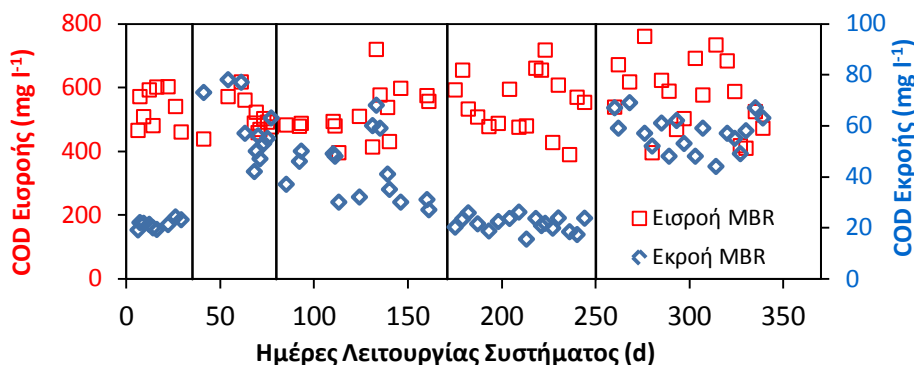
Η απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών (TSS) των υγρών αποβλήτων είναι πλήρης (100%) σε όλους τους λειτουργικούς κύκλους, καθώς τα TSS είναι πολύ μεγαλύτερα σε μέγεθος από τους πόρους των μεμβρανών και επομένως δεν μπορούν να τους διαπεράσουν (Σχήμα 9.1). Κατά τους πέντε πειραματικούς κύκλους, η συγκέντρωση των TSS της εκροής είναι χαμηλότερη από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου μέτρησης ($<0.3 \text{ mg l}^{-1}$). Αυτό δείχνει ότι η μονάδα των μεμβρανών είναι σε πολύ καλή κατάσταση. Η πλήρης κατακράτηση των TSS από τη μονάδα των μεμβρανών αποτελεί το βασικότερο πλεονέκτημα του συστήματος MBR σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα στα οποία χρησιμοποιείται δεξαμενή τελικής καθίζησης για τη διαύγαση της επεξεργασμένης εκροής. Ως αποτέλεσμα αυτού, η εκροή από σύστημα MBR έχει πολύ χαμηλό οργανικό φορτίο, καθώς δεν επιβαρύνεται με σωματιδιακό φορτίο.



Σχήμα 9.1: Διακύμανση των TSS των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και της επεξεργασμένης εκροής

Κατά τον 1^ο κύκλο λειτουργίας του MBR η απομάκρυνση του COD κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα. Στο Σχήμα 9.2 δίνεται η διακύμανση του COD των εισερχόμενων λυμάτων και της επεξεργασμένης εκροής. Στον 1^ο κύκλο λειτουργίας η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD είναι πολύ υψηλή (95–97%), και το COD της

επεξεργασμένης εκροής κυμαίνεται σε πολύ χαμηλά και σταθερά επίπεδα ($19\text{--}24\text{ mg l}^{-1}$). Στο 2^ο κύκλο λειτουργίας η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD κυμαίνεται σε ικανοποιητικά επίπεδα (83-91%), αλλά σαφώς χαμηλότερα από τις απομακρύνσεις του 1^{ου} κύκλου λειτουργίας και από τα συνήθη κυμαινόμενα όρια των συστημάτων MBR (90-98%) (Stephenson et al., 2000). Το COD της εκροής κυμαίνεται από $42\text{--}78\text{ mg l}^{-1}$ με μέση τιμή τα 59 mg l^{-1} και είναι σημαντικά υψηλότερο από το αντίστοιχο του 1^{ου} κύκλου λειτουργίας. Στον 3^ο κύκλο λειτουργίας η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD είναι 86–95% (μέση τιμή το 92%) με την εκροή του MBR να κυμαίνεται από $27\text{--}68\text{ mg l}^{-1}$ (μέση τιμή τα 43 mg l^{-1}). Οι υψηλότερες τιμές του COD της εκροής και οι συνεπακόλουθες χαμηλότερες ποσοστιαίες απομακρύνσεις του COD οφείλονται στην εισροή τοξικών μετάλλων που έχουν ως αποτέλεσμα τη μερική αναχαίτιση της δραστηριότητας της ετεροτροφικής βιομάζας. Στον 3^ο πειραματικό κύκλο η συμπεριφορά του συστήματος είναι καλύτερη σε σύγκριση με το 2^ο κύκλο. Αυτό οφείλεται τόσο στις χαμηλότερες εισερχόμενες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων όσο και στην προσθήκη βερμικουλίτη στο βιολογικό αντιδραστήρα ο οποίος προσροφά σημαντικό μέρος των βαρέων μετάλλων. Τις είκοσι τελευταίες ημέρες λειτουργίας του 3^{ου} κύκλου η τελική εκροή έχει χαμηλό οργανικό φορτίο, καθώς το COD είναι στα επίπεδα του 1^{ου} κύκλου. Αυτό οφείλεται κυρίως στις χαμηλές εισερχόμενες συγκεντρώσεις νικελίου και ψευδαργύρου που είχαν ως αποτέλεσμα να παρατηρείται χαμηλότερη αναχαίτιση της ετεροτροφικής βιομάζας. Κατά τον 4^ο κύκλο λειτουργίας του συστήματος MBR-RO το COD του διηθήματος του MBR κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα ($< 27\text{ mg l}^{-1}$) με την ποσοστιαία απομάκρυνση του COD να είναι πολύ υψηλή (95–97%), καθώς οι συνθήκες λειτουργίας είναι ίδιες με αυτές του 1^{ου} κύκλου λειτουργίας. Στον 5^ο κύκλο λειτουργίας η προσθήκη βαρέων μετάλλων στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα, έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του COD του διηθήματος MBR σε $44\text{--}69\text{ mg l}^{-1}$ (μέση τιμή 57 mg l^{-1}) λόγω της μερικής αναχαίτισης της δραστηριότητας της ετεροτροφικής βιομάζας. Παρόλα αυτά η ποσοστιαία απομάκρυνση του COD βρίσκεται σε ικανοποιητικά επίπεδα (86–94%). Οι τιμές του COD της εκροής είναι υψηλότερες από αυτές του 3^{ου} κύκλου, καθώς οι εισερχόμενες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων είναι υψηλότερες, ενώ δεν προστίθεται βερμικουλίτης.

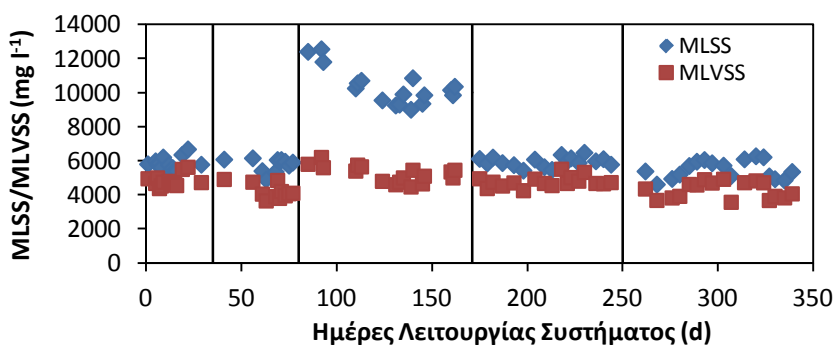


Σχήμα 9.2: COD εισερχόμενων λυμάτων και επεξεργασμένης εκροής MBR

9.2.3 Συγκέντρωση ανάμικτου υγρού

Στο Σχήμα 9.3 φαίνεται η διακύμανση των MLSS και των MLVSS με το χρόνο λειτουργίας του συστήματος. Η εισροή σημαντικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων κατά τον 2^ο κύκλο λειτουργίας έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρείται μια μείωση των MLVSS κατά 13% λόγω της μερικής αναχαίτισης της βιομάζας. Ωστόσο, παρά τη συσσώρευση βαρέων μετάλλων στο βιολογικό αντιδραστήρα η ανάπτυξη της βιομάζας είναι ικανοποιητική, καθώς η συγκέντρωση των MLVSS είναι σχετικά σταθερή και κυμαίνεται από $3.7\text{--}4.9\text{ g l}^{-1}$. Η προσθήκη 5 g l^{-1} βερμικουλίτη κατά τον 3^ο πειραματικό κύκλο συντελεί στην αύξηση των MLSS σε 10.3 g l^{-1} από 5.8 g l^{-1} που είναι στο 2^ο κύκλο. Επιπλέον, κατά τον 3^ο κύκλο παρατηρείται αύξηση των MLVSS κατά 25% σύγκριση με την αντίστοιχη συγκέντρωση του 2^{ου} κύκλου. Αυτό οφείλεται σε δύο λόγους: (i) ο βερμικουλίτης χαρακτηρίζεται από μεγάλη ειδική επιφάνεια και επομένως αποτελεί κατάλληλο μέσο για την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνειά του. Επομένως, εκτός της ανάπτυξης βιομάζας στο ανάμικτο υγρό παρατηρείται και ανάπτυξη βιοφίλμ στην επιφάνεια του βερμικουλίτη και το σύστημα του 3^{ου} κύκλου μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα συνδυασμένο σύστημα προσκολλημένης (στο βερμικουλίτη) και αιωρούμενης βιομάζας, (ii) οι χαμηλότερες εισερχόμενες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων σε σύγκριση με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του 2^{ου} κύκλου έχουν ως αποτέλεσμα την καλύτερη λειτουργία της βιομάζας. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο βερμικουλίτης είναι ανόργανος και επομένως η προσθήκη του δεν

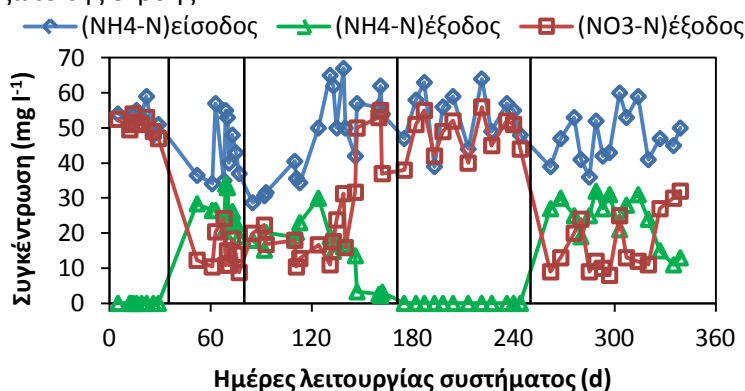
αυξάνει τη συγκέντρωση των MLVSS του ανάμικτου υγρού. Επίσης, η συγκέντρωση των MLSS κατά τον 3^ο κύκλο λειτουργίας ήταν κάπως χαμηλότερη από την αναμενόμενη δείχνοντας ότι μικρή ποσότητα βερμικουλίτη είχε καθιζάνει στον αντιδραστήρα. Στον 4^ο κύκλο λειτουργίας η συγκέντρωση των MLSS κυμαίνεται μεταξύ 5.4–6.5 g l⁻¹ με μέση τιμή τα 5.9 g l⁻¹. Οι τιμές αυτές είναι παρόμοιες με αυτές του 1^{ου} κύκλου, καθώς οι λειτουργικές συνθήκες είναι ίδιες. Κατά τον τελευταίο κύκλο λειτουργίας η προσθήκη βαρέων μετάλλων στο σύστημα οδηγεί σε μια μείωση των MLVSS κατά 11% σε σύγκριση με τα MLVSS του 4^{ου} κύκλου λειτουργίας λόγω της μερικής αναχαίτισης της βιομάζας.



Σχήμα 9.3: Διακύμανση των MLSS και των MLVSS στο βιολογικό αντιδραστήρα

9.2.4 Νιτροποίηση και απομάκρυνση αζώτου

Κατά τον 1^ο κύκλο λειτουργίας η νιτροποίηση που παρατηρείται είναι πλήρης (100%), καθώς τα εισερχόμενα υγρά απόβλητα είναι τυπικά αστικά (δεν εμπλουτίζονται με σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων). Ο εμπλουτισμός των υγρών αποβλήτων με βαρέα μέταλλα κατά το 2^ο και 3^ο κύκλο λειτουργίας έχει σημαντική επίδραση στη διεργασία της νιτροποίησης. Συγκεκριμένα, η ποσοστιαία νιτροποίηση μειώνεται στα επίπεδα του 22–54% κατά το 2^ο κύκλο και στο 33–96% κατά τον 3^ο κύκλο λειτουργίας. Η αύξηση της νιτροποίησης κατά τον 3^ο κύκλο οφείλεται μερικώς στις χαμηλότερες εισερχόμενες συγκεντρώσεις Zn, Ni και Pb αλλά και στην προσθήκη βερμικουλίτη. Το ορυκτό προσροφά μέρος των εισερχόμενων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων και επομένως δρα ευεργετικά για τη βιομάζα, καθώς μειώνει με αυτό τον τρόπο την τοξική επίδραση των εισερχόμενων βαρέων μετάλλων. Στο Σχήμα 9.4 φαίνεται η διακύμανση του αμμωνιακού αζώτου των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και της εκροής, καθώς και το νιτρικό άζωτο της εκροής.

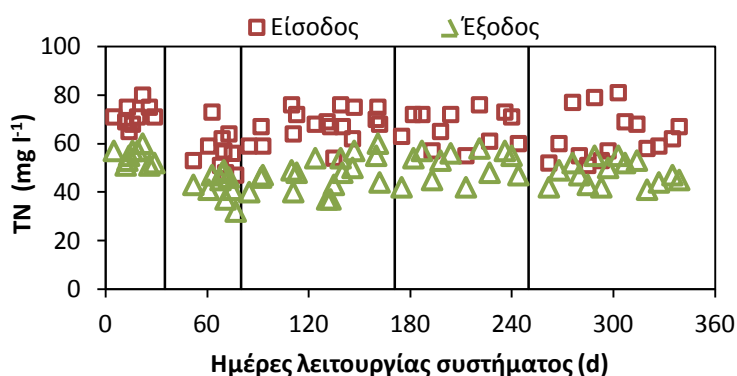


Σχήμα 9.4: Διακύμανση του NH₄-N των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και της εκροής, καθώς και του NO₃-N της εκροής

Παρατηρείται ότι σε αντίθεση με τον 1^ο κύκλο λειτουργίας όπου το NH₄-N δεν ανιχνεύεται στην εκροή (< 0.5 mg l⁻¹) κατά το 2^ο και 3^ο κύκλο λειτουργίας μετρώνται σημαντικές συγκεντρώσεις NH₄-N στην εκροή. Συγκεκριμένα στο 2^ο κύκλο λειτουργίας η συγκέντρωση του NH₄-N στην εκροή είναι κατά μέσο όρο 26 mg l⁻¹ (18–35 mg l⁻¹), ενώ στον 3^ο κύκλο είναι 16 mg l⁻¹ (12–20 mg l⁻¹). Κατά τις 20 τελευταίες ημέρες λειτουργίας του 3^{ου} κύκλου η συγκέντρωση του NH₄-N στην εκροή είναι χαμηλή (< 4 mg l⁻¹). Αυτό οφείλεται στη χαμηλότερη αναχαίτιση της αυτοτροφικής βιομάζας, καθώς οι εισερχόμενες συγκεντρώσεις νικελίου και ψευδαργύρου είναι σημαντικά χαμηλότερες από τις μέσες τιμές (< 5.4 mg l⁻¹ και < 6.3 mg l⁻¹ αντίστοιχα).

Στον 4^ο κύκλο λειτουργίας η νιτροποίηση είναι πλήρης, καθώς δεν ανιχνεύεται αμμωνιακό άζωτο στην εκροή, ενώ στον 5^ο κύκλο λειτουργίας η εκ νέου προσθήκη βαρέων μετάλλων στο σύστημα αναχαιτίζει μερικώς τη διεργασία της νιτροποίησης με σημαντικές συγκεντρώσεις αμμωνιακών να ανιχνεύονται στην εκροή του MBR (11-32 mg l⁻¹). Η συνολική απομάκρυνση του αζώτου κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα, καθώς δεν υπάρχει ανοξικός αντιδραστήρας στο σύστημα και επομένως δεν πραγματοποιείται απονιτροποίηση. Επομένως, η απομάκρυνση αζώτου οφείλεται στην αφαίρεση περίσσειας ιλύος από το βιολογικό αντιδραστήρα. Σε όλους τους λειτουργικούς κύκλους η απομάκρυνση αζώτου κυμαίνεται κατά μέσο όρο μεταξύ 23–29%.

Στο Σχήμα 9.5 δίνεται η διακύμανση του ολικού αζώτου της εισροής και της εκροής του συστήματος όπου διακρίνονται οι υψηλές συγκεντρώσεις ολικού αζώτου της εξόδου, λόγω της απουσίας βιολογικού αντιδραστήρα απονιτροποίησης.



Σχήμα 9.5: Διακύμανση ολικού αζώτου εισόδου και εξόδου στο σύστημα MBR

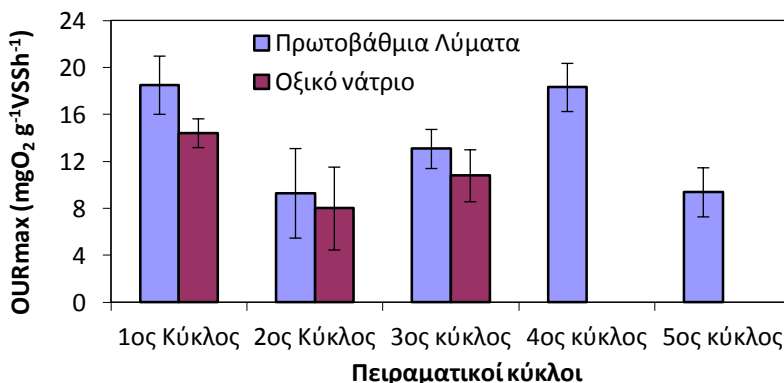
9.2.5 Δραστηριότητα βιομάζας

Η δραστηριότητα της ετεροτροφικής βιομάζας εξετάζεται με τη σύγκριση του μέγιστου OUR για τις συνθήκες αναφοράς κατά τις οποίες δεν πραγματοποιείται εμπλουτισμός των λυμάτων με βαρέα μέταλλα (1^{ος} και 4^{ος} κύκλος) με το μέγιστο OUR για τους τρεις πειραματικούς κύκλους κατά τους οποίους τα υγρά απόβλητα εμπλουτίζονται με βαρέα μέταλλα (2^{ος}, 3^{ος} και 5^{ος} πειραματικός κύκλος). Στο Σχήμα 9.6 φαίνεται το μέγιστο OUR (μέσες τιμές) που προκύπτει για τους εξεταζόμενους πειραματικούς κύκλους με την προσθήκη λυμάτων και οξικού νατρίου ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας. Η τιμή του μέγιστου OUR όταν προστίθεται περίσσεια ποσότητα λυμάτων είναι παρόμοια κατά τους κύκλους 1 και 4. Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς οι λειτουργικές συνθήκες στους δύο αυτούς κύκλους είναι ίδιες, ενώ δεν προστίθενται βαρέα μέταλλα στο σύστημα. Ο 1^{ος} κύκλος αποτελεί το πείραμα αναφοράς για τους κύκλους 2, 3 και 5. Παρατηρείται σημαντική μείωση της δραστηριότητας της ετεροτροφικής βιομάζας όταν πραγματοποιείται προσθήκη σημαντικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων. Η μεγαλύτερη μείωση της δραστηριότητας παρατηρείται στον 2^ο κύκλο και είναι 50% και 45% κατά μέσο όρο όταν το υπόστρωμα είναι λύματα και οξικό νάτριο αντίστοιχα. Στον 3^ο κύκλο λειτουργίας η αντίστοιχη μείωση είναι 29% και 25%. Κατά τον 5^ο κύκλο λειτουργίας η αναχαιτίση της ετεροτροφικής βιομάζας είναι 40%. Επομένως, κατά τους κύκλους που πραγματοποιείται προσθήκη βαρέων μετάλλων η αναχαιτίση ακολουθεί τη σειρά:

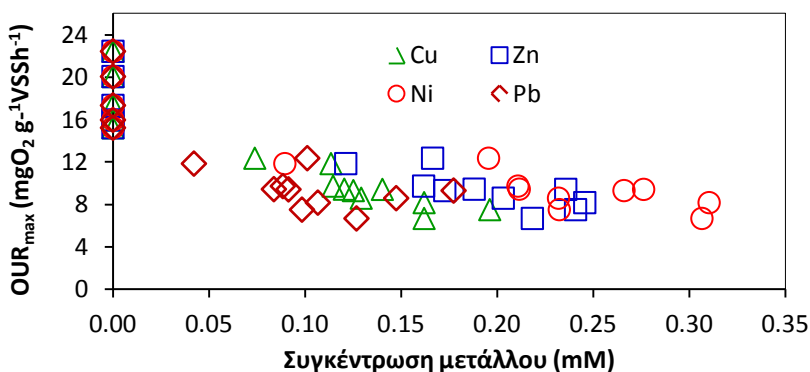
$$2^{\text{ος}} \text{ κύκλος (50\%)} \geq 5^{\text{ος}} \text{ κύκλος (40\%)} > 3^{\text{ος}} \text{ κύκλος (29\%)}$$

Η μικρότερη αναχαιτίση της ετεροτροφικής βιομάζας κατά τον 3^ο κύκλο οφείλεται τόσο στην εισροή χαμηλότερων συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στο σύστημα, όσο και στην προσθήκη βερμικουλίτη στο ανάμικτο υγρό. Μέρος των μετάλλων προσροφάται στο βερμικουλίτη, μειώνοντας την τοξική δράση των μετάλλων στη βιομάζα. Επίσης, ο βερμικουλίτης ευνοεί την ανάπτυξη βιοφίλμ στην επιφάνειά του, αυξάνοντας με αυτό τον τρόπο την ανάπτυξη της βιομάζας. Στον 5^ο κύκλο οι εισερχόμενες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με τον 2^ο κύκλο (με εξαίρεση το χαλκό) ωστόσο η αναχαιτίση είναι παρόμοια. Αυτό πιθανότατα δείχνει ότι ο χαλκός είναι πιο τοξικός από τα υπόλοιπα τρία μέταλλα.

Στο Σχήμα 9.7 δίνεται το μέγιστο OUR το οποίο μετράται προσθέτοντας περίσσεια ποσότητα πρωτοβάθμια επεξεργασμένων λυμάτων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων (Ni, Cu και Pb) στο μίγμα. Φαίνεται ότι η προσθήκη βαρέων μετάλλων στο σύστημα αναχαιτίζει σημαντικά την ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας. Ο χαλκός χαρακτηρίζεται από τη χαμηλότερη συσσώρευση και ο μόλυβδος από την υψηλότερη, καθώς οι εισερχόμενες συγκεντρώσεις του χαλκού και του μόλυβδου είναι οι χαμηλότερες και οι υψηλότερες αντίστοιχα.



Σχήμα 9.6: Μέγιστο OUR με την προσθήκη περίσσειας ποσότητας πρωτοβάθμιων λυμάτων και οξικού νατρίου ως υπόστρωμα για την ανάπτυξη της ετεροτροφικής βιομάζας



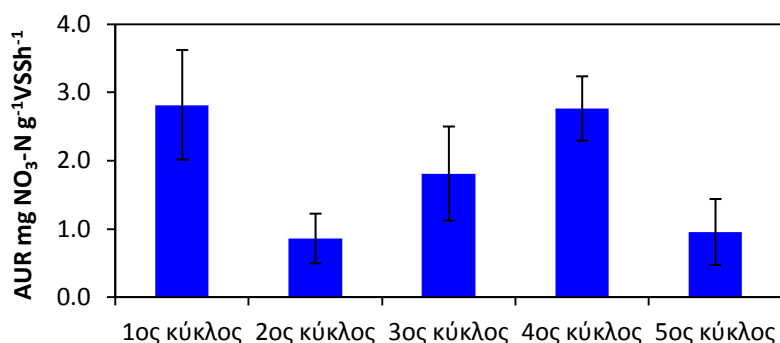
Σχήμα 9.7: Μετρήσεις του OUR_{max} συναρτήσει της συγκέντρωσης των μετάλλων στο ανάμικτο υγρό

Η αναχαιτίση της αυτοτροφικής βιομάζας διερευνήθηκε με τη διεξαγωγή πειραμάτων μέτρησης της ταχύτητας νιτροποίησης (AUR) στο ανάμικτο υγρό για τους κύκλους λειτουργίας 2, 3 και 5 του συστήματος. Στο Σχήμα 9.8 δίνεται το AUR για τους πέντε λειτουργικούς κύκλους. Παρατηρείται ότι κατά το 2^ο κύκλο λειτουργίας η αναχαιτίση της αυτοτροφικής βιομάζας είναι 70%, κατά τον 3^ο κύκλο είναι 36% και τον 5^ο κύκλο είναι 60% σε σύγκριση με τον 1^ο κύκλο αναφοράς. Επομένως, η αναχαιτίση της αυτοτροφικής βιομάζας ακολουθεί τη σειρά:

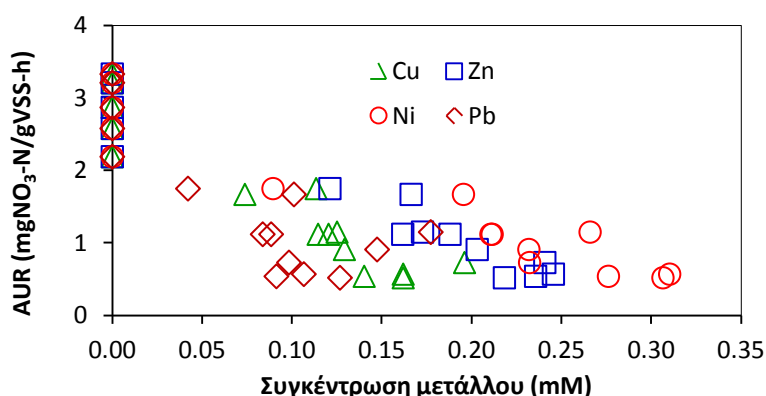
$$2^{\text{ος}} \text{ κύκλος (70\%)} > 5^{\text{ος}} \text{ κύκλος (60\%)} > 3^{\text{ος}} \text{ κύκλος (36\%)}$$

Η μικρότερη αναχαιτίση που παρατηρείται κατά τον 3^ο κύκλο λειτουργίας οφείλεται τόσο στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων που εισέρχονται στο σύστημα όσο και στην προσθήκη 5 g l⁻¹ βερμικουλίτη. Στο Σχήμα 9.9 δίνονται αντιπροσωπευτικές μετρήσεις του AUR συναρτήσει της συγκέντρωσης των μετάλλων στο ανάμικτο υγρό όπου φαίνεται η σημαντική μείωση του AUR λόγω της συσσώρευσης βαρέων μετάλλων στο ανάμικτο υγρό. Η μέση αναχαιτίση της αυτοτροφικής βιομάζας είναι υψηλότερη από την αντίστοιχη της ετεροτροφικής βιομάζας, δείχνοντας ότι οι νιτροποιητές είναι πιο ευαίσθητοι στην εισροή τοξικών ουσιών σε σύγκριση με τους αερόβιους ετεροτροφικούς μ/ο. Το συμπέρασμα αυτό συμφωνεί με τα ευρήματα των Principi et al. (2006) και των Madaeni et al. (1999). Η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στη βιομάζα μπορεί να περιορισθεί με την αύξηση του pH σε ένα αλκαλικό περιβάλλον (pH = 8.0–8.5) το οποίο είναι κατάλληλο για τη λειτουργία των μ/ο της ενεργού ιλύος. Με αυτό τον τρόπο ευνοείται η χημική κατακρήμνιση των μετάλλων. Βέβαια, πρέπει να σημειωθεί ότι αυτό δεν επιλύει το πρόβλημα, καθώς τα μέταλλα δεν κατακρημνίζονται μόνο ανεξάρτητα από τις βιοκροκίδες αλλά και εγκλωβίζονται σε αυτές. Η επίδραση του βερμικουλίτη στη μείωση της τοξικότητας των μετάλλων

είναι σημαντική. Περεταίρω μελέτη της χρήσης φυσικών ορυκτών για τη μείωση της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων στη βιομάζα υπό πιο σταθερές συνθήκες λειτουργίας πραγματοποιήθηκε στην Ενότητα 8.



Σχήμα 9.8: Μετρήσεις AUR για τους πέντε πειραματικούς κύκλους



Σχήμα 9.9: Μετρήσεις του AUR συναρτήσει της συγκέντρωσης των μετάλλων στο ανάμικτο υγρό

9.2.6 Απομάκρυνση μετάλλων

Στην παρούσα ενότητα εξετάζεται η απομάκρυνση χαλκού, μολύβδου, νικελίου και ψευδαργύρου από το σύστημα MBR. Στο Σχήμα 9.10 δίνονται οι συγκεντρώσεις των βαρέων αυτών μετάλλων για τα εισερχόμενα υγρά απόβλητα και την επεξεργασμένη εκροή. Αντίστοιχα, στον Πίνακα 9.4 δίνονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των υπό εξέταση μετάλλων από το σύστημα MBR.

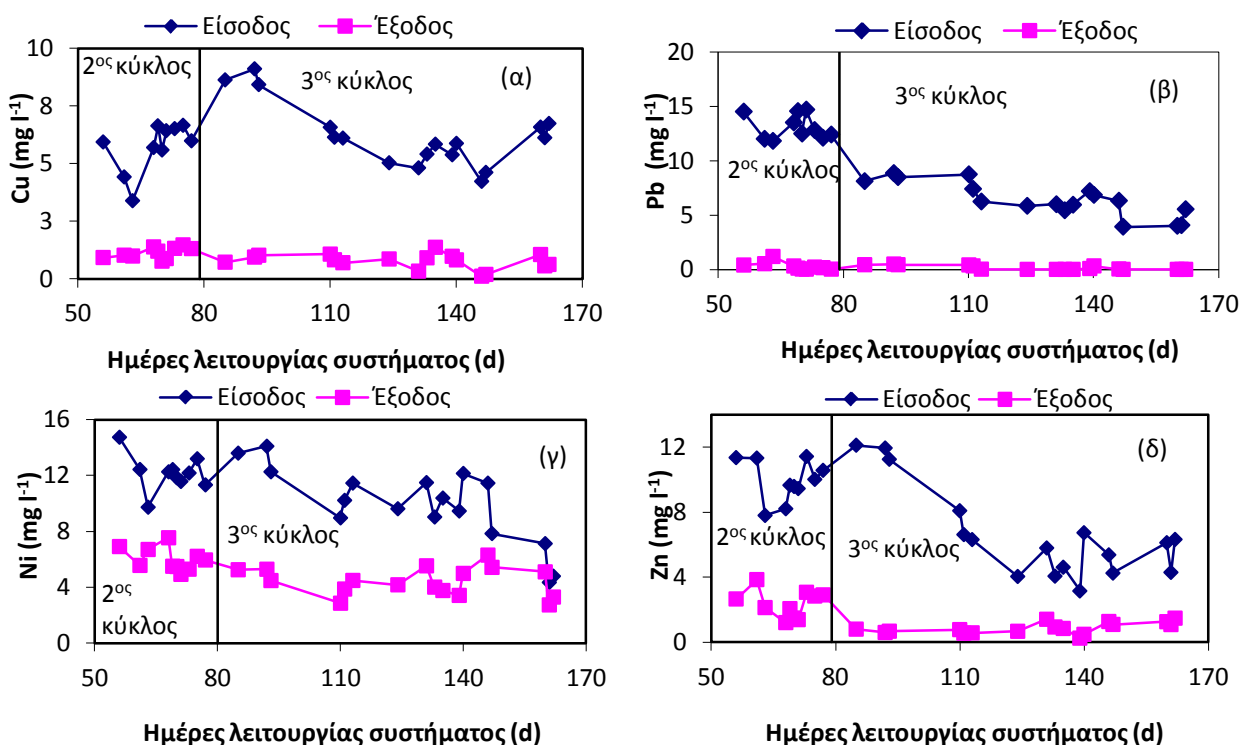
Η απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα επιτελείται με διάφορους μηχανισμούς, όπως είναι (α) η κατακρήμνιση των μετάλλων στο βιολογικό αντιδραστήρα, (β) η βιορόφηση των μετάλλων στην ενεργό ιλύ, (γ) βιοσυσσώρευση των μετάλλων στο κύτταρο, (δ) κατακράτηση των αδιάλυτων μετάλλων από τις μεμβράνες UF και (ε) προσρόφηση των μετάλλων στο βερμικουλίτη. Όπως έχει αναφερθεί η κατακρήμνιση των μετάλλων μπορεί να λαμβάνει χώρα είτε ανεξάρτητα από τις βιοκροκίδες είτε τα σχηματιζόμενα μεταλλικά ιζήματα να εγκλωβίζονται στις βιοκροκίδες. Η βιοσυσσώρευση των μετάλλων πραγματοποιείται κατά τη διάρκεια του μεταβολισμού του κυττάρου και η συμβολή του στην απομάκρυνση των μετάλλων θεωρείται πολύ περιορισμένη (Santos et al., 2010). Η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στο βερμικουλίτη λαμβάνει χώρα κατά τον 3^ο κύκλο λειτουργίας που προστίθενται 5 g l⁻¹ από το συγκεκριμένο ορυκτό. Οι συγκεντρώσεις χαλκού και μολύβδου στο επεξεργασμένο διήθημα κυμαίνονται πάντοτε χαμηλότερα από 1.5 mg l⁻¹ και 1.2 mg l⁻¹ αντίστοιχα. Η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο διήθημα του MBR κυμαίνεται από 0.3–3.9 mg l⁻¹, ενώ η συγκέντρωση του νικελίου κυμαίνεται από 2.7–7.5 mg l⁻¹. Συγκρίνοντας τις συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων του διηθήματος με τα προτεινόμενα όρια της US EPA (2004) για άρδευση των επεξεργασμένων λυμάτων στη γεωργία παρατηρείται ότι: για το μόλυβδο ικανοποιείται το όριο της μακροχρόνιας άρδευσης, για το χαλκό και τον ψευδάργυρο ικανοποιείται σε αρκετές περιπτώσεις το όριο της μακροχρόνιας άρδευσης (κυρίως κατά τον 3^ο κύκλο λειτουργίας), ενώ το όριο της βραχυχρόνιας άρδευσης ικανοποιείται πάντοτε. Η συγκέντρωση του νικελίου στην επεξεργασμένη

εκροή δεν ικανοποιεί κανένα από τα προτεινόμενα όρια άρδευσης της US EPA. Η ποσοστιαία απομάκρυνση μετάλλων από το σύστημα MBR ακολουθεί τη σειρά Pb>Cu>Zn>Ni.

Πίνακας 9.4: Ποσοστιαίες απομακρύνσεις Cu, Pb, Ni και Zn από το σύστημα

Μέταλλο	Ποσοστιαία Απομάκρυνση (%)	
	2 ^{ος} Κύκλος (Ημέρες 35 – 77)	3 ^{ος} Κύκλος (Ημέρες 78 – 170)
Cu	80 (71 – 86)	88 (77 – 97)
Pb	98 (90 – >99.9)	98 (95 – >99.9)
Ni	50 (31 – 58)	60 (45 – 68) ^α
Zn	77 (66 – 85)	85 (74 – 95)

^α Στα ποσοστά αυτά δεν συμπεριλαμβάνονται οι πολύ χαμηλές απομακρύνσεις Ni που παρατηρούνται κατά τις τελευταίες 20 ημέρες του 3ου κύκλου

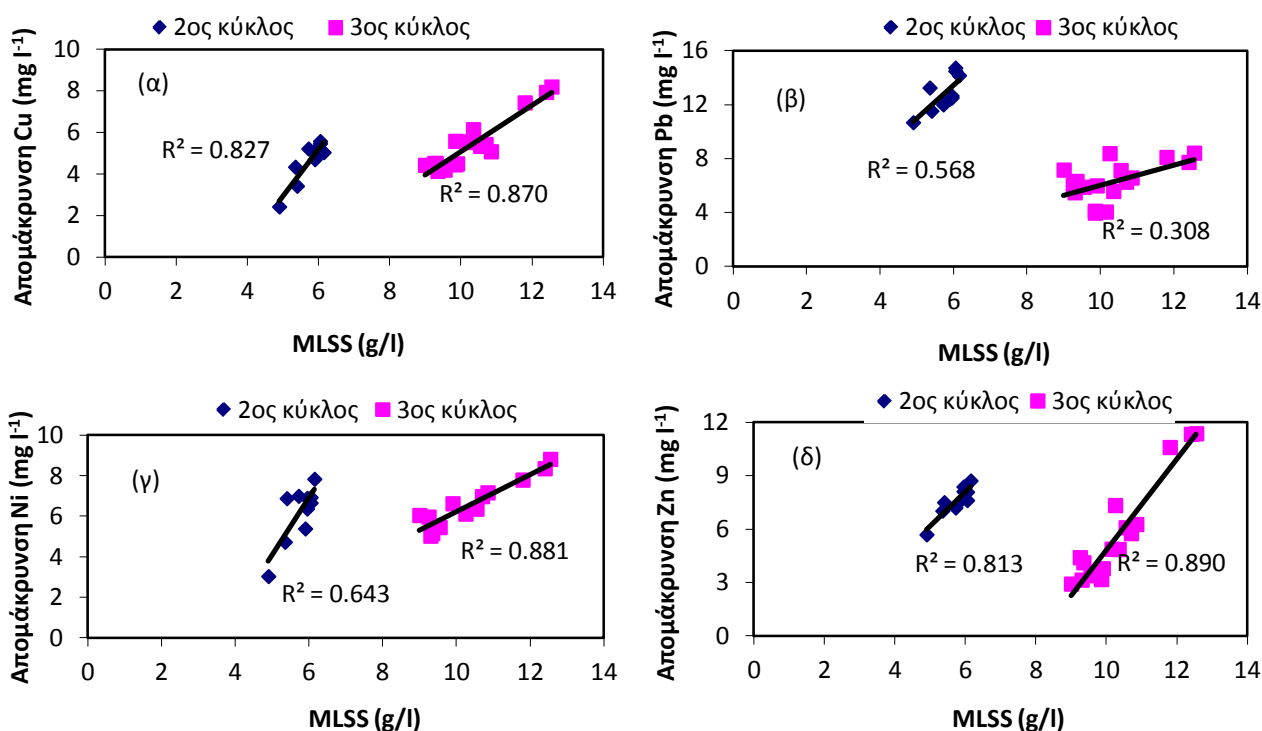


Σχήμα 9.10: Συγκεντρώσεις (α) χαλκού, (β) μολύβδου, (γ) νικελίου και (δ) ψευδαργύρου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα και στην επεξεργασμένη εκροή

Το pH του ανάμικτου υγρού επηρεάζει σημαντικά την απομάκρυνση των μετάλλων. Η λειτουργία του συστήματος σε pH 7.0–8.0 σημαίνει ότι ο χαλκός και ο μόλυβδος καταβυθίζονται σημαντικά σε πολυσυστατικά διαλύματα υγρών αποβλήτων και σε μικρότερο ποσοστό το νικέλιο και ο ψευδάργυρος. Σε ένα συμβατικό σύστημα επεξεργασίας λυμάτων τα μέταλλα που βρίσκονται υπό αιώρηση στη δεξαμενή τελικής καθίζησης δεν απομακρύνονται. Αντίθετα, στο σύστημα MBR τα αδιάλυτα μέταλλα που παραμένουν υπό αιώρηση δεν μπορούν να διαπεράσουν τις μεμβράνες υπερδιήθησης. Η απομάκρυνση των μετάλλων αυξάνεται λόγω της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων στην ενεργό ιλύ. Το νικέλιο είναι το μέταλλο που παρουσιάζει τη χαμηλότερη απομάκρυνση από το σύστημα MBR καθώς σημαντικό μέρος του μετάλλου παραμένει σε διαλυτή μορφή και επομένως διαπερνάει της μεμβράνες του συστήματος. Η προσθήκη 5 g l⁻¹ βερμικουλίτη (3ος κύκλος) έχει ως στόχο την αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων από το σύστημα. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 9.4, η προσθήκη βερμικουλίτη (σε συνδυασμό με τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα) αυξάνει τις απομακρύνσεις των μετάλλων από 80% σε 88% για το χαλκό, από 77% σε 85% για τον ψευδάργυρο, και από 50% σε 60% για το νικέλιο. Η προσθήκη βερμικουλίτη δεν φαίνεται να επιδρά στην απομάκρυνση του μολύβδου από το σύστημα, καθώς το μέταλλο αυτό φαίνεται να κατακρημνίζεται και επομένως η διαθέσιμη συγκέντρωση για προσρόφηση στην επιφάνεια του ορυκτού είναι πολύ μικρή. Τις τελευταίες 20

ημέρες λειτουργίας του 3^{ου} κύκλου οι απομακρύνσεις του νικελίου κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (28–37%) και του ψευδαργύρου σε σχετικά χαμηλά επίπεδα σε σύγκριση με τις μέσες απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται κατά τον 3^ο κύκλο λειτουργίας. Το διάστημα αυτό της λειτουργίας η νιτροποίηση είναι υψηλή με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση του pH από 7.6 σε 7.0–7.2. Η μείωση αυτή του pH αυξάνει τη διαλυτότητα του νικελίου και του ψευδαργύρου στο ανάμικτο υγρό με αποτέλεσμα υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων να είναι σε διαλυτή μορφή και να διαπερνούν τις μεμβράνες υπερδιήθησης του συστήματος MBR. Αντίθετα, η απομάκρυνση του χαλκού και του μολύβδου παραμένει σε υψηλά επίπεδα, καθώς αυτή η μείωση του pH φαίνεται να μην είναι κρίσιμη για τα δύο αυτά μέταλλα.

Επίσης, διερευνήθηκε η απομάκρυνση των μετάλλων σε σχέση τη συγκέντρωση των MLSS στον αντιδραστήρα. Η συσχέτιση μεταξύ των MLSS και της απομάκρυνσης των μετάλλων διερευνάται ξεχωριστά για τον 2^ο και 3^ο κύκλο λειτουργίας, καθώς το ανάμικτο υγρό στον 3^ο κύκλο έχει διαφορετικά χαρακτηριστικά λόγω της προσθήκης του βερμικουλίτη (Σχήμα 9.11). Η αύξηση της συγκέντρωσης των MLSS έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχουν περισσότερες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η απομάκρυνση των μετάλλων. Όπως φαίνεται στο Σχήμα 9.11, τα MLSS εμφανίζουν υψηλό συντελεστή προσδιορισμού με τη συγκέντρωση του χαλκού, του νικελίου και του ψευδαργύρου που απομακρύνεται, ενώ για το μολύβδο δεν φαίνεται να υπάρχει σημαντική συσχέτιση. Το τελευταίο είναι αναμενόμενο καθώς η μεγάλη πλειοψηφία του μολύβδου κατακρημνίζεται χημικά. Οι Bolzonella et al. (2010), λειτουργώντας δυο παράλληλα συστήματα MBR σε MLSS=9.2 g l⁻¹ και 16.6 g l⁻¹ αντίστοιχα, καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι τα δύο συστήματα έχουν παρόμοιες απομακρύνσεις μετάλλων. Αντίθετα, οι Santos & Judd (2010) αναφέρουν ότι οι αυξημένες συγκεντρώσεις των MLSS αυξάνουν και την απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα.



Σχήμα 9.11: Συσχέτιση μεταξύ της συγκέντρωσης των MLSS και της συγκέντρωσης της απομάκρυνσης του (α) Cu, (β) Pb, (γ) Ni και (δ) Zn

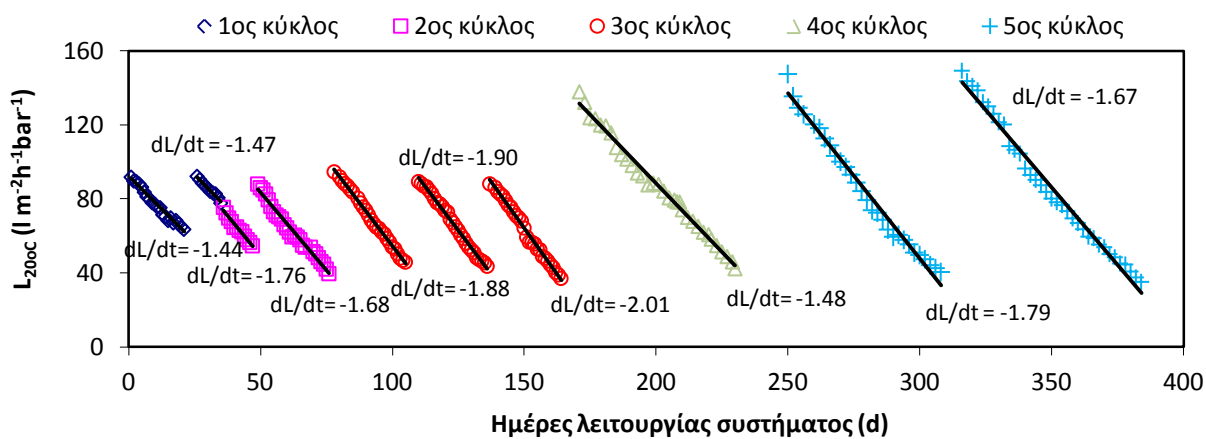
9.2.7 Διάθεση Περίσσειας Ιλύος

Η περίσσεια ιλύς περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Προκειμένου να διερευνηθεί η τοξικότητα της ιλύος, πρέπει να εξετασθεί η συσσώρευση βαρέων μετάλλων στο ανάμικτο υγρό σε βάθος χρόνου. Συγκεκριμένα, η λειτουργία του συστήματος MBR για αρκετές ημέρες μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την παραγωγή ιλύος η οποία δεν είναι τοξική, καθώς η εισροή σημαντικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων συνήθως παρατηρείται για περιορισμένο χρονικό διάστημα. Επίσης, σημαντικό όφελος

θα έχει ο διαχωρισμός του βερμικουλίτη από την ιλύ, έτσι ώστε να αναγεννηθεί το ορυκτό και να χρησιμοποιηθεί εκ νέου. Αυτό μπορεί να επιτευχθεί με διαχωρισμούς που στηρίζονται στη διαφορά του ειδικού βάρους, καθώς ο βερμικουλίτης έχοντας ένα ειδικό βάρος 2–2.6 είναι βαρύτερος από την ιλύ.

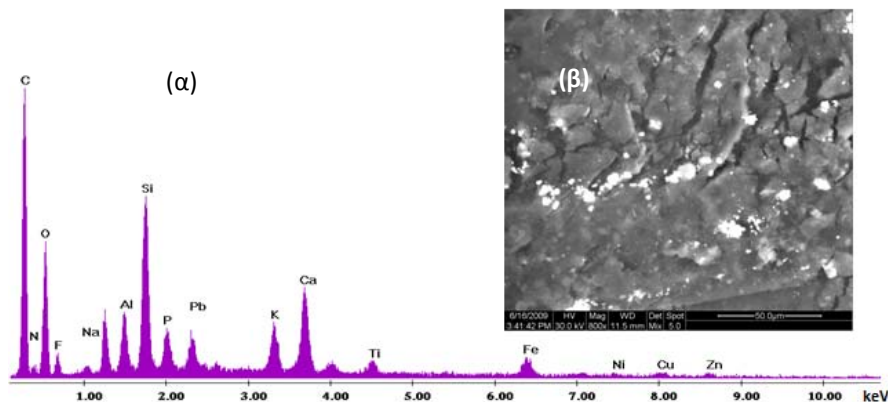
9.2.8 Έμφραξη μεμβρανών συστήματος MBR

Στην παρούσα Ενότητα εξετάζεται η επίδραση της προσθήκης βαρέων μετάλλων και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών του συστήματος MBR. Αυτό πραγματοποιείται με τη σύγκριση του ρυθμού μείωσης της διαπερατότητας των μεμβρανών κατά τον πειραματικό κύκλο αναφοράς με τους άλλους δύο πειραματικούς κύκλους στους οποίους πραγματοποιείται εμπλουτισμός με μέταλλα, ενώ στον 3^ο κύκλο πραγματοποιείται και προσθήκη βερμικουλίτη. Στο Σχήμα 9.12 δίνεται η διακύμανση της διαπερατότητας των μεμβρανών διορθωμένη στους 20°C. Στον 1^ο κύκλο ο ρυθμός μείωσης της διαπερατότητας διορθωμένος στους 20°C κυμαίνεται από 1.44–1.47 l m⁻²h⁻¹bar⁻¹d⁻¹, ενώ η προσθήκη μετάλλων έχει ως αποτέλεσμα ο ρυθμός αυτός να αυξηθεί σε 1.68–1.76 l m⁻²h⁻¹bar⁻¹d⁻¹. Η προσθήκη 5 g l⁻¹ έχει ως αποτέλεσμα περαιτέρω αύξηση του ρυθμού μείωσης της διαπερατότητας σε 1.88–2.01 l m⁻²h⁻¹bar⁻¹d⁻¹.



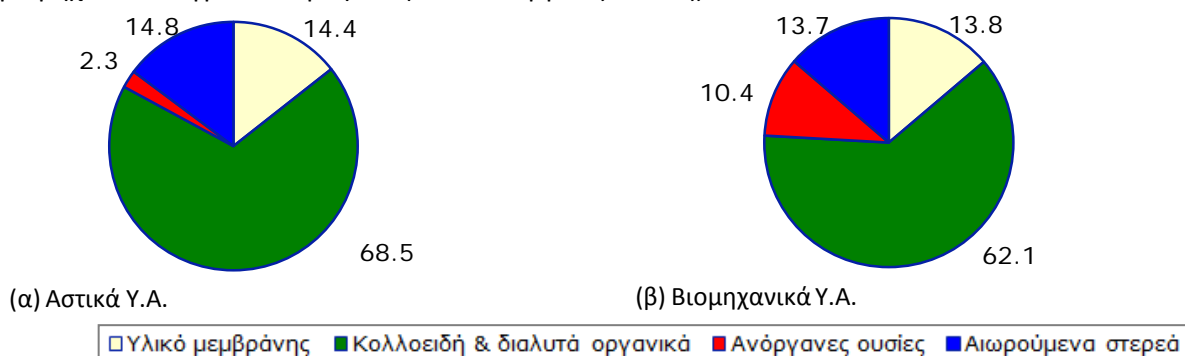
Σχήμα 9.12: Διακύμανση της διαπερατότητας των μεμβρανών με το χρόνο

Συμπερασματικά, η προσθήκη βαρέων μετάλλων έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της έμφραξης κατά 18%. Η προσθήκη βερμικουλίτη σε συνδυασμό με τον εμπλουτισμό των υγρών αποβλήτων με βαρέα μέταλλα συντελεί σε αύξηση της έμφραξης κατά 33% σε σχέση με τον κύκλο αναφοράς. Η ανάλυση SEM-EDX (Σχήμα 9.13) χρησιμοποιημένης ίνας μεμβράνης δείχνει ότι υπάρχουν σημαντικές επικαθίσεις Si στην επιφάνεια της μεμβράνης και σε μικρότερο βαθμό Al και Fe. Ο βερμικουλίτης περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις πυριτίου, αργιλίου και σιδήρου. Επίσης, η στοιχειακή ανάλυση επάνω στη μεμβράνη δείχνει ότι υπάρχουν επικαθίσεις βαρέων μετάλλων (κυρίως Pb). Φαίνεται ότι κατά τη συνεχή λειτουργία του συστήματος MBR, μέρος των αιωρούμενων στερεών του ορυκτού επικάθεται στις μεμβράνες. Ωστόσο αυτό το είδος της ανόργανης έμφραξης θεωρείται αντιστρεπτό και μπορεί να περιορισθεί σημαντικά με την αύξηση της έντασης του αερισμού χονδρής φυσαλίδας και/ή με την αύξηση της έντασης και τη διάρκεια της έκπλυσης. Μια εναλλακτική λύση αποτελεί η χρησιμοποίηση κοκκώδη βερμικουλίτη (αντί της σκόνης), καθώς ο κοκκώδης βερμικουλίτης αποδίδει καλύτερα σε σχέση με τη σκόνη ως προς την έμφραξη των μεμβρανών (Ενότητα 6.19). Ωστόσο, ο κοκκώδης βερμικουλίτης συντελεί σε χαμηλότερες απομακρύνσεις μετάλλων λόγω της μικρότερης ειδικής επιφάνειας που έχει.



Σχήμα 9.13: (α) Ανάλυση EDX και (β) εικόνα SEM σε χρησιμοποιημένη ίνα του συστήματος MBR κατά τον 3^ο κύκλο λειτουργίας (Μεγέθυνση 800x)

Η παρουσία βαρέων μετάλλων συμβάλλει σε αύξηση της ανόργανης έμφραξης των μεμβρανών λόγω της επικαθίσης των μετάλλων στην επιφάνεια και στο εσωτερικό της μεμβράνης. Στο Σχήμα 9.14 φαίνεται η ποσοστιαία συνεισφορά του υλικού της μεμβράνης και άλλων επικαθίσεων στη συνολική αντίσταση της μεμβράνης στη ροή διήθησης. Η συνεισφορά των κολλοειδών και διαλυτών ανόργανων ουσιών στην αντίσταση της μεμβράνης είναι μεγαλύτερη στη διήθηση αστικών (4^ο λειτουργικός κύκλος) από ότι βιομηχανικών υγρών αποβλήτων (5^ο λειτουργικός κύκλος).



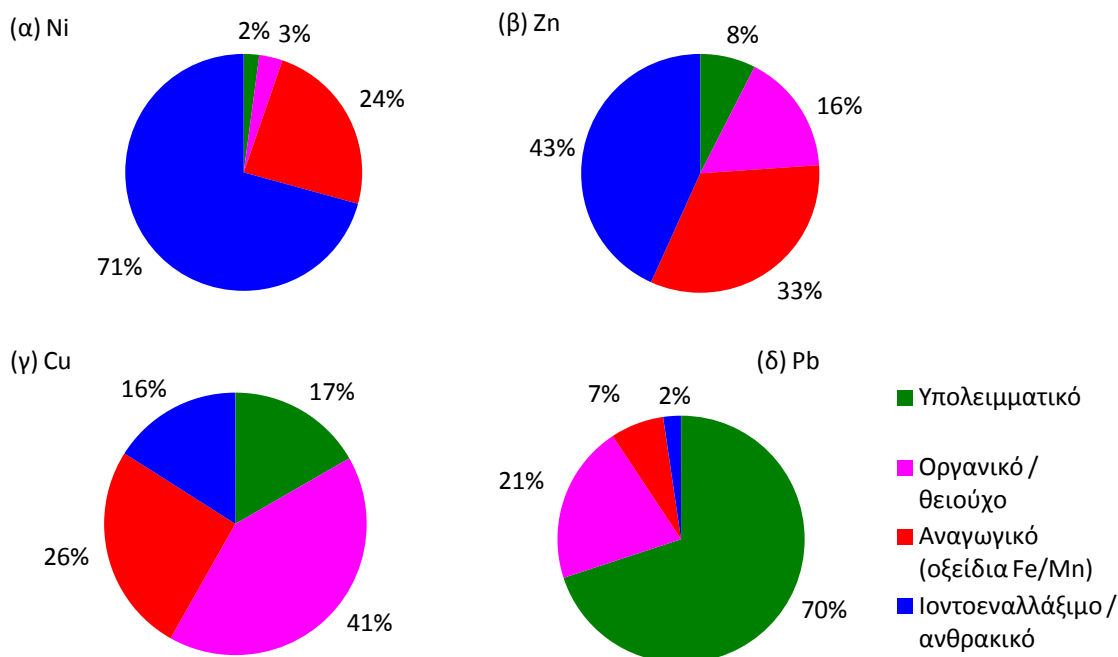
Σχήμα 9.14: Ποσοστιαία συνεισφορά του υλικού της μεμβράνης και άλλων επικαθίσεων στη συνολική αντίσταση της μεμβράνης στη διήθηση (α) αστικών και (β) βιομηχανικών υγρών αποβλήτων

9.2.9 Ρόλος βερμικουλίτη στη βιολογική επεξεργασία

Η προσθήκη βερμικουλίτη στο ανάμικτο υγρό έχει ευεργετικές δράσεις, καθώς αυξάνει την απομάκρυνση του χαλκού, του νικελίου και του ψευδαργύρου περίπου κατά 10–20% για κάθε μέταλλο και μειώνει σημαντικά την αναχαίτιση της βιομάζας, καθώς σημαντικό μέρος των μετάλλων προσροφάται στην επιφάνεια του ορυκτού. Επιπλέον, αυξάνει την ανάπτυξη της βιομάζας καθώς επιτρέπει την ανάπτυξη βιοφίλμ στην επιφάνειά του. Οι αρνητικές επιπτώσεις της προσθήκης βερμικουλίτη έχουν να κάνουν με τη σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης των MLSS και της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος.

9.2.10 Μορφές μετάλλων στην ιλύ του MBR συστήματος

Ο προσδιορισμός των μορφών των μετάλλων που συνδέονται με τα διαφορετικά κλάσματα της ιλύος του MBR συστήματος (ημέρες λειτουργίας 35–77, 2^ο κύκλος λειτουργίας) πραγματοποιείται μέσω διαδοχικών εκχυλίσεων. Στο Σχήμα 9.15 δίνεται η μέση ποσοστιαία κατανομή των διαφορετικών μορφών των μετάλλων στην ιλύ. Ως προς την κινητικότητά τους οι μορφές των μετάλλων παρουσιάζουν την εξής συμπεριφορά: ιοντοεναλλάξιμη και ανθρακική > οξειδία Fe/Mn > οργανική > υπολειμματική (Stylianou et al., 2007; Tessier et al., 1979).



Σχήμα 9.15: Κατανομή (α) Ni, (β) Zn, (γ) Cu και (δ) Pb στα κλάσματα της ιλύος του συστήματος MBR με τη μέθοδο των διαδοχικών εκχυλίσεων

Το μεγαλύτερο του Ni και του Zn βρίσκεται στην ιοντοεναλλάξιμη μορφή. Το κλάσμα αυτό είναι ιδιαίτερα ασταθές και ευαίσθητο στις περιβαλλοντικές συνθήκες, καθώς επηρεάζεται από τη μεταβολή του pH, της ιοντικής σύστασης του διαλύματος καθώς και τις διεργασίες προσρόφησης εκρόφησης. Το ιοντοεναλλάξιμο και ανθρακικό κλάσμα θεωρείται βιοδιαθέσιμο, που σημαίνει ότι είναι άμεσα ή έμμεσα προσλήψιμο από τα έμβια όντα. Σημαντικό ποσοστό του Ni και του Zn βρίσκεται στο αναγωγικό κλάσμα υποδεικνύοντας ότι τα μέταλλα βρίσκονται δεσμευμένα σε οξείδια Fe/Mn ή υπό τη μορφή δυσδιάλυτων οξειδίων. Το συγκεκριμένο κλάσμα είναι θερμοδυναμικά ασταθές υπό ανοξικές συνθήκες. Τα αποτελέσματα αυτά βρίσκονται σε συμφωνία με τα ευρήματα άλλων ερευνητών, σύμφωνα με τα οποία το Ni και ο Zn στην ιλύ συνδέονται με τις μορφές (ιοντοεναλλάξιμη, ανθρακική, οξείδια Fe/Mn) που παρουσιάζουν μεγαλύτερη κινητικότητα (Lasheen & Ammar, 2009; Van Hullebusch et al., 2005). Το μεγαλύτερο μέρος του Cu βρίσκεται δεσμευμένο σε οργανικές ουσίες και θειούχες ενώσεις, γεγονός που υποδηλώνει ότι υπό κατάλληλες συνθήκες μπορεί να αποφευχθεί η ανεπιθύμητη διαλυτοποίησή του και η απελευθέρωσή του στο οικοσύστημα. Το οργανικό κλάσμα μπορεί να διασπαστεί υπό οξειδωτικές συνθήκες, οδηγώντας στην απελευθέρωση διαλυτών μετάλλων. Η παρουσία του Cu κυρίως στο οργανικό-θειούχο κλάσμα της έχει διαπιστωθεί και από άλλους ερευνητές και μπορεί να οφείλεται στη μεγάλη προτίμηση των οργανικών ουσιών για τη δέσμευση του συγκεκριμένου μετάλλου (Lasheen & Ammar, 2009; Chen et al., 2008; Fuentes et al., 2008). Ωστόσο, το δεύτερο επικρατών κλάσμα του Cu είναι το αναγωγικό που χαρακτηρίζεται από αρκετά μεγάλη κινητικότητα. Η κυρίαρχη μορφή του Pb στην ιλύ είναι η υπολειμματική, ενώ μικρό ποσοστό του μετάλλου συνδέεται με το ιοντοεναλλάξιμο-ανθρακικό και το αναγωγικό κλάσμα. Το υπολειμματικό κλάσμα είναι ιδιαίτερα σταθερό και περιλαμβάνει τα μεταλλοκατιόντα που βρίσκονται δεσμευμένα στην κρυσταλλική δομή των ορυκτών της ιλύος. Το τελευταίο δείχνει ότι ο Pb παρουσιάζει μικρότερη κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα και ιδιαίτερα το Ni και τον Zn και βρίσκεται σε συμφωνία με τα ευρήματα των Chen et al. (2008) και Styliανου et al. (2007). Συμπερασματικά, η παρουσία στην περίσσεια ιλύος του συστήματος MBR, μετάλλων (π.χ. Ni, Zn) που βρίσκονται σε ιδιαίτερα κινητικές μορφές αναδεικνύει την ανάγκη για περαιτέρω επεξεργασία πριν την τελική της διάθεση/απόθεση στο περιβάλλον.

Πρέπει να σημειωθεί ότι η κατανομή των μετάλλων σε κλάσματα βάσει της μεθόδου των διαδοχικών εκχυλίσεων δεν μπορεί να θεωρηθεί ως ακριβής ποσοτική ανάλυση των ιδιαίτερων χημικών μορφών ή της συσσώρευσης των μετάλλων στις συγκεκριμένες φάσεις. Εντούτοις, η μέθοδος επιτρέπει την εκτίμηση της

τάσης διαλυτοποίησης των μετάλλων σε διαφορετικές περιβαλλοντικές συνθήκες (π.χ. αυξημένη αλατότητα, οξειδωτικές συνθήκες κ.λ.π.). Επιπρόσθετα, ο προσδιορισμός των χημικών μορφών των μετάλλων στην περίσσεια ιλύος δίνει τη δυνατότητα εξαγωγής συμπερασμάτων για τη μετέπειτα διαχείρισή της με σκοπό την ασφαλή διάθεσή της τόσο για το περιβάλλον, όσο και για τη δημόσια υγεία. Από το ποσοστό των μετάλλων σε κάθε μορφή μπορεί να καθοριστεί η κινητικότητα των μετάλλων και να πραγματοποιηθεί η απελευθέρωση-αποδέσμευσή τους από την ιλύ στις κατάλληλες συνθήκες (αναγέννηση ιλύος). Η παρουσία μετάλλων σε ασταθή μορφή διευκολύνει θεωρητικά την εκρόφησή τους από την ιλύ με εφαρμογή διαφόρων διαλυμάτων αναγέννησης.

9.2.11 Αποδέσμευση βαρέων μετάλλων από την ιλύ με όξινη επεξεργασία

Στον Πίνακα 9.5 δίνονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που περιέχονται στην περίσσεια ιλύ του MBR συστήματος σε διαλυτή και δεσμευμένη (σωματιδιακή) μορφή. Οι συγκεντρώσεις αυτές λαμβάνονται τη χρονική στιγμή που διακόπτεται ο εμπλουτισμός των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων με Cu, Ni, Pb και Zn σε πολυστοιχειακό διάλυμα (ολοκλήρωση των 6 ωρών) κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ημέρες λειτουργίας συστήματος 35–77). Με εξαίρεση τον Zn, οι συγκεντρώσεις των υπολοίπων μετάλλων στην ιλύ είναι μεγαλύτερες από τα όρια που τίθενται από την Οδηγία 86/278/ΕΕ για τη γεωργική χρήση της ιλύος.

Πίνακας 9.5: Συγκέντρωση μετάλλων που συσσωρεύεται στην ιλύ του συστήματος MBR και που παραμένει σε αυτή μετά την επεξεργασία με H₂SO₄.

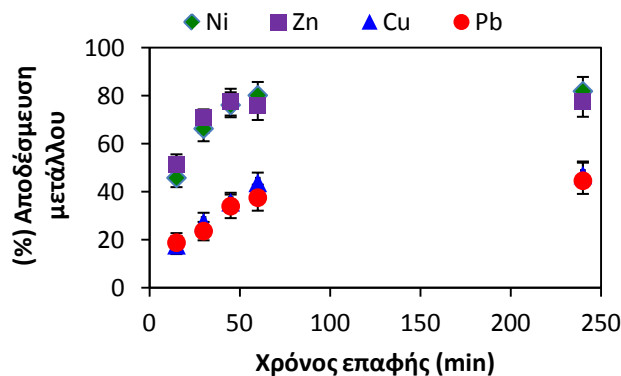
Μέταλλο	Συγκέντρωση μετάλλου που συσσωρεύεται στην ιλύ (mg g ⁻¹) ^α	Συγκέντρωση μετάλλου που παραμένει στην ιλύ μετά την εκχύλιση (mg g ⁻¹) ^β	Όρια για συγκέντρωση μετάλλων σε ιλύ (mg g ⁻¹ ξ.μ.) ^γ
Cu	1.68 (1.24 – 2.15)	0.892 (0.655 – 1.018)	1.00 – 1.75
Pb	2.46 (1.67 – 3.68)	1.36 (0.923 – 1.758)	0.75 – 1.20
Ni	2.31 (1.47 – 3.39)	0.417 (0.265 – 0.597)	0.30 – 0.40
Zn	2.21 (1.24 – 3.26)	0.491 (0.274 – 0.722)	2.50 – 4.00

^ασυγκέντρωση μετάλλου (μέση τιμή, διακύμανση) μετάλλων που έχει συσσωρευτεί στην ιλύ του συστήματος MBR κατά τη διάρκεια του δεύτερου πειραματικού κύκλου (ημέρες λειτουργίας 35 - 77)

^βσυγκέντρωση μετάλλων (μέση τιμή, διακύμανση) που παραμένει στην ιλύ μετά την ολοκλήρωση της αποδέσμευσης (χρόνος επαφής: 4 h) με την εφαρμογή 10% H₂SO₄

^γοριακές τιμές βαρέων μετάλλων σε ιλύ που προορίζεται για γεωργική χρήση σύμφωνα με την Οδηγία 86/278/ΕΕ

Η απόδοση της επεξεργασίας για την αποδέσμευση των διαφορετικών μετάλλων από την ιλύ εξαρτάται από παράγοντες, όπως είναι το είδος και η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στην ιλύ, η θερμοκρασία, το είδος και η συγκέντρωση του διαλύματος εκρόφησης, ο χρόνος επαφής. Η αποδέσμευση των μετάλλων από την ιλύ του MBR συστήματος πραγματοποιείται εφαρμόζοντας 10% H₂SO₄ (T=25°C, αναλογία στερεού/υγρού 1:5 w/v) για χρόνο επαφής 15 min–4 h και τα αντίστοιχα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 9.16.



Σχήμα 9.16: (%) Αποδέσμευση (μέση τιμή διακύμανση) βαρέων μετάλλων από την ιλύ του MBR συστήματος (ημέρες λειτουργίας 35 – 77) με εφαρμογή 10% H₂SO₄, συναρτήσεως του χρόνου επαφής

Η αποδέσμευση των μετάλλων επιτυγχάνεται με την αντικατάσταση των μεταλλικών κατιόντων στην ιλύ από τα πρωτόνια που εισάγονται με την προσθήκη του H_2SO_4 . Τα μέταλλα παραμένουν σε διαλυτή μορφή στο διάλυμα αναγέννησης και μπορούν να ανακτηθούν με περαιτέρω επεξεργασία. Η αύξηση του χρόνου επαφής συμβάλλει σε αύξηση της εκχύλισης των μετάλλων από την ιλύ γεγονός που παρατηρείται σε μεγαλύτερο βαθμό για το Cu και τον Pb. Ο βέλτιστος χρόνος επαφής είναι αυτός των 4 h, χωρίς ωστόσο να υπάρχουν σημαντικές διαφορές με την ποσοστιαία αποδέσμευση των μετάλλων που προκύπτει στη 1 h. Η αύξηση του χρόνου επαφής μετά τα 45 min δεν φαίνεται να επηρεάζει περαιτέρω την αποδέσμευση του Zn από την ιλύ. Σε κάθε περίπτωση απαιτείται μεγαλύτερος χρόνος επαφής της ιλύος και του διαλύματος εκρόφησης για την αποδέσμευση του Cu και του Pb από ότι για την απελευθέρωση του Ni και του Zn.

Η εφαρμογή του H_2SO_4 επιτυγχάνει μεγαλύτερη ποσοστιαία αποδέσμευση Zn (78%) και Ni (82%), συγκριτικά με αυτή του Cu (47%) και του Pb (45%). Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι ο Cu και ο Pb συγκρατούνται με ισχυρούς δεσμούς στις λειτουργικές ομάδες της ιλύος, γεγονός που δυσχεραίνει την αποδέσμευσή τους. Αντίθετα, η αποδέσμευση του Zn και του Ni ανέρχεται σε ικανοποιητικά επίπεδα, δείχνοντας την ασθενέστερη συγκράτηση των συγκεκριμένων μετάλλων στις ομάδες της ιλύος και τη μεγαλύτερη ευκολία διαλυτοποίησής τους με την εφαρμογή του οξέος. Αντίστοιχα συμπεράσματα εξάγονται από τους Stylianos et al. (2007) και τους Babel & Dacera (2006) βάσει των οποίων επιβεβαιώνεται η μεγαλύτερη δυσκολία και η μικρότερη απόδοση αποδέσμευσης του Cu και του Pb συγκριτικά με αυτή του Ni και του Zn, με την εφαρμογή H_2SO_4 . Όπως άλλωστε φαίνεται από τα αποτελέσματα της κατανομής των μετάλλων στα κλάσματα της ιλύος, το μεγαλύτερο μέρος του Pb βρίσκεται στην υπολειμματική μορφή και το μεγαλύτερο μέρος του Cu σε οργανικές ουσίες με αποτέλεσμα να εμφανίζουν μειωμένη κινητικότητα. Συνεπώς, η παρουσία των συγκεκριμένων μετάλλων στην ιλύ εντός των επιτρεπόμενων ορίων δεν δημιουργεί προβλήματα κατά τη μετέπειτα διάθεσή της. Η αποτελεσματική αποδέσμευση του Ni και του Zn και η μείωση της συγκέντρωσης αυτών στην ιλύ κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική, λόγω της παρουσίας του μεγαλύτερου μέρους των συγκεκριμένων μετάλλων σε μορφές ιδιαίτερα ασταθείς που χαρακτηρίζονται από μεγάλη κινητικότητα (ιοντοεναλλάξιμη ανθρακική, αναγώγιμη). Οι συγκεντρώσεις Cu και Zn που παραμένουν στην ιλύ μετά τη ολοκλήρωση της εκχύλισης ικανοποιούν τα όρια της Οδηγίας 86/278/EE που τίθενται για ιλύ που προορίζεται για γεωργική χρήση (Πίνακας 9.5). Ωστόσο, τα συγκεκριμένα όρια δεν ικανοποιούνται πάντα στην περίπτωση του Ni και του Pb. Το τελευταίο παρατηρείται όταν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στην εισροή είναι υψηλές με αποτέλεσμα να παρατηρείται μεγάλη συσσώρευση μετάλλων στην ιλύ. Η αδυναμία τήρησης των ορίων για τα συγκεκριμένα μέταλλα και ιδιαίτερα για το Ni που χαρακτηρίζεται από μεγαλύτερη κινητικότητα καθιστά αναγκαία της εφαρμογή περαιτέρω επεξεργασίας για την αποδέσμευση του από την ιλύ (π.χ. εφαρμογή H_2SO_4 σε μεγαλύτερη συγκέντρωση σε συνδυασμό με θερμική επεξεργασία). Εντούτοις, πρέπει να σημειωθεί ότι η συσσώρευση μετάλλων στην ιλύ προκύπτει μετά από την εισροή υψηλών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στο σύστημα. Σε ένα σύστημα MBR που συνεπεξεργάζεται βιομηχανικά και αστικά υγρά απόβλητα οι εισερχόμενες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων είναι συνήθως χαμηλότερες με αποτέλεσμα μικρότερη συσσώρευση βαρέων μετάλλων στην ιλύ.

Στον Πίνακα 9.6 συνοψίζονται τα αποτελέσματα ερευνητικών εργασιών αναφορικά με την αποδέσμευση των βαρέων μετάλλων από την ενεργό ιλύ κατόπιν εφαρμογής διαφορετικών εκχυλιστικών μέσων. Στις περιπτώσεις εφαρμογής H_2SO_4 είναι εμφανής η μικρότερη απόδοση της επεξεργασίας για την αποδέσμευση του Pb και του Cu έναντι του Ni και του Zn. Τα ποσοστά αποδέσμευσης των μετάλλων που επιτυγχάνονται στην παρούσα έρευνα είναι μεγαλύτερα από αυτά των Stylianos et al. (2007) και των Babel & Dacera (2006), ενώ είναι συγκρίσιμα με αυτά των Naoum et al. (2001) που εφαρμόζουν H_2SO_4 ως μέσο εκχύλισης. Ωστόσο, οι διαφορετικές συνθήκες που εφαρμόζονται σε κάθε μελέτη δεν επιτρέπουν την απόλυτη σύγκριση των αποτελεσμάτων. Οι συνθήκες αυτές περιλαμβάνουν την προέλευση και συνεπώς τη σύσταση της ιλύος, την αρχική περιεκτικότητα της ιλύος σε μέταλλα, τη θερμοκρασία, το pH, το χρόνο επαφής, τη συγκέντρωση του μέσου εκχύλισης.

Πίνακας 9.6: (%) Αποδέσμευση βαρέων μετάλλων από την ενεργό ιλύ με την εφαρμογή διαφορετικών διαλυμάτων εκχύλισης, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία

Μέταλλο	Δ/μα εκρόφησης	Απόδοση αποδέσμευσης (%)	Αναφορά
Cu, Pb, Ni, Zn	10% H ₂ SO ₄ , 25°C	47, 45, 82, 78	Παρούσα έρευνα
Zn, Pb, Cu, Ni, Cd	HCl (pH=1)	85-100	Hammami et al., 2007
Zn, Pb, Cu, Ni, Cd	1mM EDTA	~100	Hammami et al., 2007
Cd	0.1M H ₂ SO ₄	94	Al-Qodach, 2006
Cd	1M HNO ₃	26.3	Choi & Yun, 2006
Pb, Ni, Cu, Zn, Cr	20% H ₂ SO ₄ , 80°C	11, 74, 86, 72, 99	Stylianou et al., 2007
Cu, Pb, Ni, Zn	10% H ₂ SO ₄ , 25°C	38, 4, 53, 72	Stylianou et al., 2007
Cu, Pb, Ni, Zn	20% H ₂ SO ₄ , 25°C	50, 50, 80,80	Naoum et al., 2001
Cu, Pb, Ni, Zn	H ₂ SO ₄	41, 22, 68, 66	Babel & Dacera, 2006
Cu, Pb, Ni, Zn	1N H ₂ SO ₄ , 24h	1, 13, 74, 72	Babel & Dacera, 2006

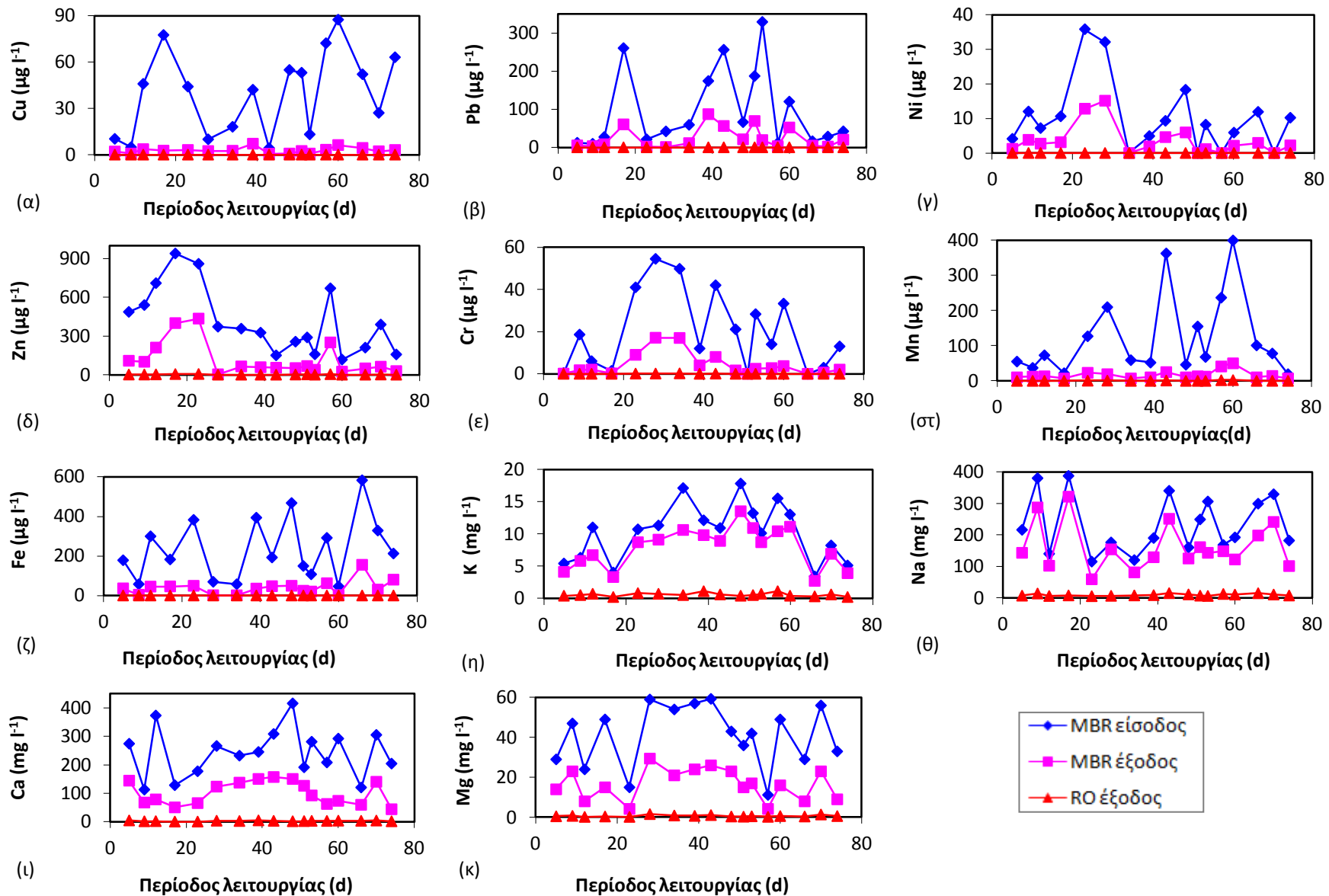
9.3 Συνδυασμένο σύστημα MBR-RO

Στους πειραματικούς κύκλους 4 και 5 εξετάστηκε η απομάκρυνση μετάλλων από το συνδυασμένο σύστημα MBR-RO. Στον Πίνακα 9.7 δίνονται τα λειτουργικά χαρακτηριστικά της μονάδας RO.

Πίνακας 9.7: Λειτουργικά χαρακτηριστικά μονάδας RO

Παράμετρος	Τιμή (4 ^{ος} – 5 ^{ος} κύκλος)
Παροχή τροφοδοτούμενου ρεύματος (l min ⁻¹)	5.90
Παροχή διηθήματος (l min ⁻¹)	2.36
Ανάκτηση (%)	~ 40
Πίεση λειτουργίας (bar)	15±2

Κατά τον 4^ο κύκλο λειτουργίας διερευνήθηκε η απομάκρυνση των μετάλλων Cu, Pb, Ni, Zn, Mn, Fe, Cr, Ca, Mg, Na και K από αστικά υγρά απόβλητα, ενώ στον 5^ο κύκλο μελετήθηκε η απομάκρυνση χαλκού, μολύβδου, νικελίου και ψευδαργύρου από το σύστημα MBR-RO για υγρά απόβλητα εμπλουτισμένα με μέταλλα. Στα εισερχόμενα αστικά υγρά απόβλητα, ο ψευδάργυρος είναι το μέταλλο που παρουσιάζει τις υψηλότερες συγκεντρώσεις, ενώ ανιχνεύονται και σημαντικές συγκεντρώσεις σιδήρου. Οι εισερχόμενες συγκεντρώσεις χαλκού, χρωμίου και νικελίου κυμαίνονται σε χαμηλά επίπεδα (<50 μg l⁻¹). Στο Σχήμα 9.17 δίνονται οι συγκεντρώσεις των μετάλλων για τα εισερχόμενα λύματα, το διήθημα MBR και το διήθημα RO, ενώ στον Πίνακα 9.8 δίνονται οι μέσες συγκεντρώσεις και η διακύμανση των συγκεντρώσεων των μετάλλων για τον 4^ο λειτουργικό κύκλο.



Σχήμα 9. 17: Συγκεντρώσεις (α) χαλκού, (β) μολύβδου, (γ) νικελίου, (δ) ψευδαργύρου, (ε) χρωμίου, (στ) μαγγανίου, (ζ) σιδήρου, (η) καλίου, (θ) νατρίου, (ι) ασβεστίου, (κ) μαγνησίου στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα, στο διήθημα MBR και στο διήθημα RO

Πίνακας 9.8: Απόδοση συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων

Παράμετρος ^α	Εισερχόμενα υγρά απόβλητα	Διήθημα MBR	Διήθημα RO	Συμπύκνωμα RO
TSS (mg l ⁻¹)	231 (87–380)	<0.5	-	-
VSS (mg l ⁻¹)	185 (65–307)	<0.5	-	-
TDS (mg l ⁻¹)	Δεν μετρήθηκε	667 (547–753)	21 (13–32)	1073 (885–1233)
COD (mg l ⁻¹)	551 (389–717)	21 (18–24)	<4	35 (27–42)
NH ₄ -N (mg l ⁻¹)	53 (39–64)	<0.5	<0.5	<0.5
NO ₃ -N (mg l ⁻¹)	<0.5	48 (38–56)	3.8 (1.8–6.7)	75 (52–91)
Αγωγιμότητα (μS cm ⁻¹)	Δεν μετρήθηκε	1071 (881–1177)	36 (21–51)	Δεν μετρήθηκε
Cr (μg l ⁻¹)	19.9 (<0.08–54.5)	4.2 (<0.08–17.0)	0.08 (<0.08–0.2)	7.2 (<0.08–30.5)
Cu (μg l ⁻¹)	39.9 (4.2–87.3)	2.8 (0.6–7.1)	<0.5 (-)	4.7 (1.1–11.6)
Mn (μg l ⁻¹)	123.6 (19.2–400)	16.6 (6.8–50)	<0.5 (<0.5–2.1)	28.6 (10.8–92.0)
Fe (μg l ⁻¹)	234.8 (46–582)	40.4 (1.0–155)	<1 (-)	66.4 (1.7–241.6)
Ni (μg l ⁻¹)	10.0 (<0.9–35.8)	3.5 (<0.9–15.1)	<0.9 (-)	6.1 (<0.9–26.9)
Pb (μg l ⁻¹)	98 (9.0–329)	25 (2.5–87)	<0.25 (-)	41 (25–133)
Zn (μg l ⁻¹)	411.1 (117–940)	117.8 (3.0–435)	1.3 (<0.05–5.3)	195.3 (5.7–721.2)
K (mg l ⁻¹)	10.3 (3.4–17.8)	7.9 (2.7–13.5)	0.6 (0.06–1.1)	13.2 (4.7–23.2)
Na (mg l ⁻¹)	232.3 (115.1–387.3)	162.7 (59.1–321.3)	9.3 (5.4–15.0)	268.9 (92.1–538.0)
Ca (mg l ⁻¹)	243.1 (112.4–415.9)	101.0 (43.4–156.8)	2.1 (0.02–4.2)	166.9 (68.4–265.3)
Mg (mg l ⁻¹)	40.7 (11.2–59.3)	16.5 (4.2–29.4)	0.6 (0.2–1.6)	28.1 (7.1–52.5)

^αΗ διακύμανση κάθε παραμέτρου δίνεται σε παρένθεση

Η απομάκρυνση μετάλλων η οποία επιτυγχάνεται από το σύστημα MBR είναι κατά μέσο όρο 90% για το Cu (76–99%), 85% για το Fe (62–98%), 82% για το Mn (64–93%), 80% για το Cr (66–92%), 75% για τον Zn (49–99%), 73% για το Pb (50–98%), 67% για το Ni (51–86%), 61% για το Mg (47–73%), 57% για το Ca (34–79%), 30% για το Na (12–53%) και 21% για το K (8–39%). Παρατηρείται ότι υπάρχει σημαντική διακύμανση στις ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων η οποία οφείλεται στη μεταβολή παραμέτρων, όπως είναι το pH του ανάμικτου υγρού, η συγκέντρωση των MLSS και η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων. Ωστόσο, παρά τις σημαντικές διακυμάνσεις στις απομακρύνσεις των μετάλλων, είναι εμφανές ότι τα δισθενή και τρισθενή μέταλλα απομακρύνονται σε υψηλότερα ποσοστά σε σύγκριση με τα μονοθενή μέταλλα. Αυτό πιθανότητα οφείλεται στο γεγονός ότι η ιλύς είναι πιο επιλεκτική στην προσρόφηση δισθενών και τρισθενών μετάλλων σε σύγκριση με τα μονοθενή. Η παραπάνω σειρά απομάκρυνσης των μετάλλων συμφωνεί με τη σειρά που δίνεται από τους Santos & Judd (2010) για την απομάκρυνση μετάλλων από συστήματα MBR: Hg>Cu>Cr>Zn>Cd>Pb>Ni. Επιπλέον, οι απομακρύνσεις χαλκού, μολύβδου και χρωμίου είναι παρόμοιες με αυτές που δίνονται από τους Fatone et al. (2006) και από τους Carletti et al. (2008), ενώ οι απομακρύνσεις ψευδαργύρου και νικελίου είναι υψηλότερες από αυτές που αναφέρονται από τους Cecchi et al. (2003) και χαμηλότερες από αυτές που δίνονται από τους Fatone et al. (2006). Επίσης, οι Yang et al. (2009) βρήκαν υψηλότερες απομακρύνσεις σιδήρου και μαγγανίου σε σύγκριση με αυτές της παρούσας διατριβής. Στον Πίνακα 9.9 συνοψίζονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων για την επεξεργασία λυμάτων με την τεχνολογία MBR και τη συνδυασμένη τεχνολογία MBR-RO.

Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι υψηλές απομακρύνσεις μετάλλων συνοδεύονται από υψηλά pH, υψηλές συγκεντρώσεις MLSS, σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις εισερχόμενων μετάλλων (στα επίπεδα πάντα των αστικών υγρών αποβλήτων) ή χαμηλές συγκεντρώσεις ανταγωνιστικών ιόντων. Για παράδειγμα, πολύ υψηλές απομακρύνσεις χαλκού (>96%) παρατηρούνται τις ημέρες λειτουργίας 187 και 221. Συγκεκριμένα, την ημέρα 187 το pH του ανάμικτου υγρού ήταν σχετικά υψηλό (7.4), ενώ και η εισερχόμενη συγκέντρωση Cu ήταν υψηλή (77 μg l⁻¹) με αποτέλεσμα η απομάκρυνση του χαλκού να είναι υψηλή παρά τη σχετικά χαμηλή συγκέντρωση των MLSS. Την ημέρα 221 η υψηλή συγκέντρωση των MLSS (5.98 g l⁻¹) σε συνδυασμό με το σχετικά υψηλό pH (7.3) έχουν ως αποτέλεσμα υψηλές απομακρύνσεις Cu. Την ημέρα 218 οι υψηλές απομακρύνσεις Fe, Cr και Cu φαίνεται να σχετίζονται με την υψηλή συγκέντρωση των MLSS (6.35 g l⁻¹). Ωστόσο, δεν βρέθηκε σημαντική συσχέτιση μεταξύ της απομάκρυνσης των μετάλλων και των εξεταζόμενων παραμέτρων (όπως συνέβη μεταξύ της συγκέντρωσης MLSS και της συγκέντρωσης του μετάλλου που

απομακρύνεται για τον 2^ο και 3^ο κύκλο). Αυτό λογικά οφείλεται στη διακύμανση των παραμέτρων αυτών και στις χαμηλές εισερχόμενες συγκεντρώσεις μετάλλων.

Πίνακας 9.9: Σύγκριση της απομάκρυνσης μετάλλων με σύστημα MBR και MBR-RO για αστικά υγρά απόβλητα

MBR	MBR-RO	Αναφορά
Cu(90%), Fe(85%), Mn(82%), Cr(80%), Zn(75%), Pb(73%), Ni(67%), Mg(61%), Ca(58%), Na(30%), K(21%)	Cu(>99.9%), Fe(>99.9%), Ni(>99.9%), Pb(>99.9%), Cr(99.9%), Mn(99.9%), Zn(99.8%), Na(95.7%), K(94.1%), Ca(99.1%), Mg(98.5%)	Παρούσα έρευνα
Cu(95%), Zn(94%), Ni(86%), Cr(75%), Pb(74%)	–	Fatone et al., 2006
Cr(72%), Ni(72%), Pb(74%), Zn(83%), Cu(90%)	–	Carletti et al., 2008
Cd(>50%), Cu(90%), Pb(88%), Ni(50%), Zn(51%)	–	Cecchi et al., 2003
Pb(>99.9%), Ni(>99.9%), Cu(49%), Cr(89%)	Cu(>99.9%), Cr(>99.9%)	Dialynas & Diamadopoulos, 2009
Fe(99%), Mn(92%)	–	Yang et al., 2009
Cr(>99%), Cu(94%), Fe(90%), Mn(77%), Ni(48%), Pb(88%), Zn(77%)	–	Bolzonella et al., 2010 ^α
Cr(>99%), Cu(49%), Fe(94%), Mn(84%), Ni(65%), Pb(16%), Zn (77%)	–	Bolzonella et al., 2010 ^β

^αMLSS = 9.2 g l⁻¹

^βMLSS = 16.6 g l⁻¹

Η απόδοση του συστήματος αντίστροφης όσμωσης εξετάστηκε ως προς τη δυνατότητα απομάκρυνσης TDS, οργανικής ύλης, νιτρικών, αμμωνίας και βαρέων μετάλλων (Πίνακας 9.8). Η ποσοστιαία απομάκρυνση των TDS (95-99%) είναι πολύ υψηλή και τα TDS του διηθήματος RO κυμαίνονται σε πολύ χαμηλά επίπεδα (21 mg l⁻¹). Αυτό πιστοποιεί την καλή λειτουργία του συστήματος RO, καθώς μπορεί να απομακρύνει επιτυχώς τα διαλυμένα συστατικά των λυμάτων. Επιπλέον, το σύστημα RO απομακρύνει αποδοτικά τις διαλυμένες, δύσκολα βιοδιασπάσιμες ουσίες που δεν βιοαποδομούνται κατά τη λειτουργία του συστήματος MBR. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση COD του διηθήματος είναι κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου (< 4 mg l⁻¹). Το διήθημα MBR περιέχει υψηλές συγκεντρώσεις νιτρικών, καθώς δεν λαμβάνει χώρα απονιτροποίηση. Η απομάκρυνση των νιτρικών από το σύστημα RO είναι υψηλή (92%) με τη μέση τιμή του νιτρικού αζώτου στο διήθημα RO να είναι μικρότερη από 4 mg l⁻¹. Ωστόσο, οι συγκεντρώσεις νιτρικού αζώτου που ανιχνεύονται στο διήθημα δεν είναι αμελητέες καθώς ανέρχονται έως τα 6.7 mg l⁻¹. Παλιότερες ερευνητικές εργασίες έχουν δείξει ότι η απομάκρυνση νιτρικών με σύστημα RO δεν είναι πλήρης. Συγκεκριμένα, οι Dialynas & Diamadopoulos (2009) επεξεργάστηκαν εκροή από MBR η οποία περιείχε υψηλές συγκεντρώσεις ολικού αζώτου (7.2-129 mg l⁻¹) με σύστημα RO και βρήκαν ότι το διήθημα RO περιείχε σημαντικές συγκεντρώσεις ολικού αζώτου (17-21 mg l⁻¹), αναδεικνύοντας την αδυναμία του συστήματος RO για αποτελεσματική απομάκρυνση του αζώτου. Οι Comerton et al. (2005) λειτουργώντας σύστημα MBR-RO για την επεξεργασία λυμάτων, συμπεραίνουν ότι παρά την υψηλή απομάκρυνση νιτρικών από το σύστημα RO (>90%), η τελική εκροή έχει συγκεντρώσεις NO₃-N μέχρι 3.6 mg l⁻¹.

Η απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα RO είναι πλήρης για Cu, Fe, Ni και Pb, καθώς δεν ανιχνεύονται τα παραπάνω μέταλλα στην τελική εκροή. Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των υπόλοιπων μετάλλων είναι: Cr(99.7%), Mn(98.9%), Zn(99.2%), Na(93.7%), K(92.4%), Ca(97.8%), Mg(96.1%). Παρατηρείται ότι οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των δισθενών και τρισθενών μετάλλων είναι υψηλότερες από αυτές των μονοσθενών. Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις του συνδυασμένου συστήματος MBR-RO είναι > 99.9% για Cu, Fe, Ni, Pb και Cr, 99.8% για Zn, 99.1% για Ca, 98.5% για Mg, 95.7% για Na και 94.1% για K.

Στον 5^ο κύκλο λειτουργίας οι απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται από το MBR κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων εμπλουτισμένων με βάρεια μέταλλα είναι οι ακόλουθες: Pb(96%, 92–99.7%) > Cu(85%, 76–96%) > Zn(78%, 68–92%) > Ni(48%, 38–59%). Οι απομακρύνσεις είναι πολύ παρόμοιες με αυτές του 2^{ου} κύκλου καθώς η σύσταση των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων και οι συνθήκες λειτουργίας είναι πολύ παρόμοιες. Επομένως, η απομάκρυνση του μολύβδου είναι πολύ υψηλή, του χαλκού υψηλή, του ψευδαργύρου σημαντική, ενώ του νικελίου χαμηλή. Συγκρίνοντας τις ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων αυτών με τις αντίστοιχες που επιτυγχάνονται για τα αστικά υγρά απόβλητα (4^{ος} κύκλος) παρατηρείται ότι ο χαλκός

και ο ψευδάργυρος εμφανίζουν παρόμοιες απομακρύνσεις, ενώ ο μόλυβδος απομακρύνεται σε υψηλότερα ποσοστά στον 5^ο κύκλο. Αντίθετα, το νικέλιο απομακρύνεται σε υψηλότερα ποσοστά στα αστικά υγρά απόβλητα. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης των μετάλλων έχουν ήδη αναλυθεί στην ενότητα του συστήματος MBR.

Συμπερασματικά, φαίνεται ότι οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις νικελίου ευνοούν την προσρόφησή του στην ενεργό ιλύ και την κατακράτησή του από τις μεμβράνες. Οι υψηλότερες εισερχόμενες συγκεντρώσεις μολύβδου φαίνεται να ευνοούν την κατακρήμνισή του με αποτέλεσμα να απομακρύνεται σε μεγαλύτερα ποσοστά κατά τον 5^ο κύκλο. Στον Πίνακα 9.10 φαίνεται η απόδοση του συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων εμπλουτισμένων με βαρέα μέταλλα. Η απομάκρυνση TDS είναι πολύ υψηλή (97%) πιστοποιώντας την αποδοτική λειτουργία της διεργασίας RO. Επίσης η αγωγιμότητα του διηθήματος RO κυμαίνεται σε χαμηλά επίπεδα (< 60 $\mu\text{S}/\text{cm}$). Η απομάκρυνση των αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων από το σύστημα RO δεν είναι πλήρης καθώς ανιχνεύονται μικρές συγκεντρώσεις των ιόντων αυτών στο διήθημα RO. Λόγω της μερικής αναχαίτισης της μικροβιακής δράσης της βιομάζας, το COD του διηθήματος MBR εμφανίζεται αυξημένο σε σύγκριση με αυτό του 4^{ου} κύκλου. Η περαιτέρω επεξεργασία με το σύστημα RO συντελεί στην πλήρη απομάκρυνση των διαλυμένων οργανικών συστατικών του διηθήματος MBR.

Πίνακας 9.10: Απόδοση συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων εμπλουτισμένων με βαρέα μέταλλα^α

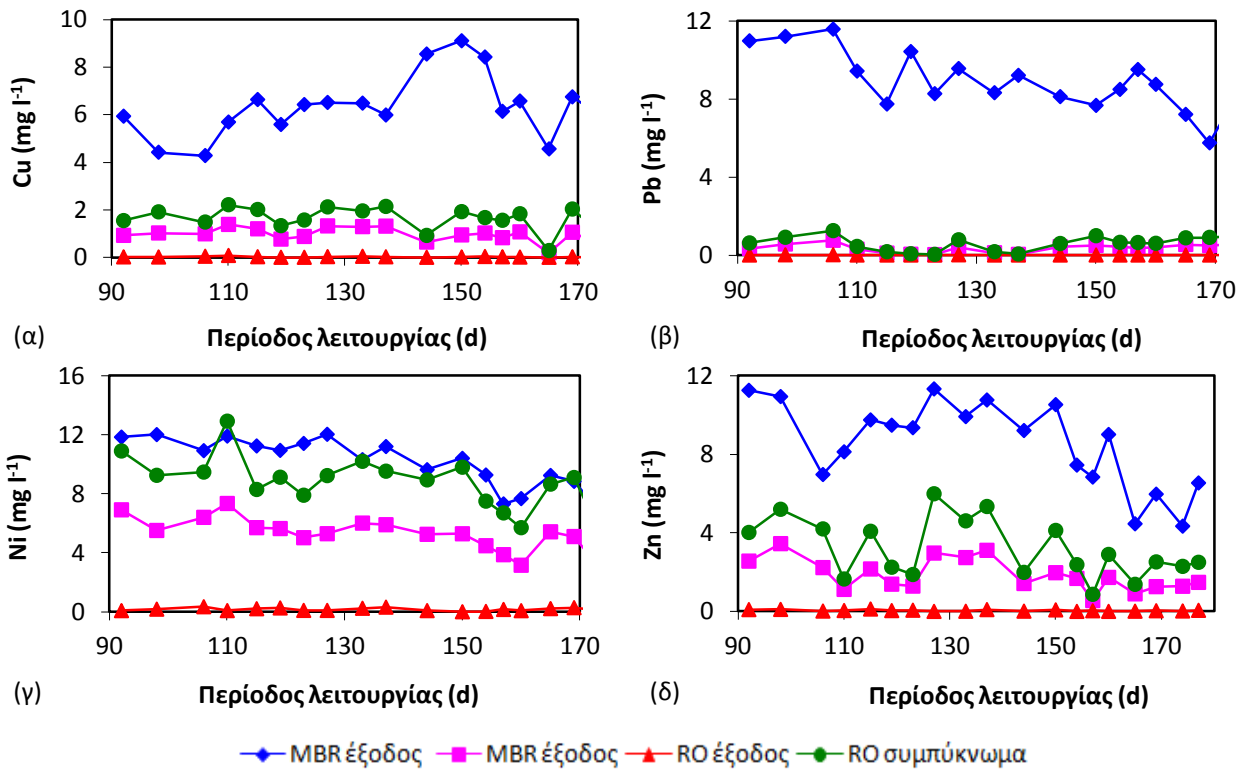
Παράμετρος	Εισερχόμενα υγρά απόβλητα	Διήθημα MBR	Διήθημα RO	Συμπύκνωμα RO
TSS (mg l^{-1})	241 (113-525)	<0.5	-	-
VSS (mg l^{-1})	187 (74-451)	<0.5	-	-
TDS (mg l^{-1})	Δεν μετρήθηκε	743 (609-870)	26 (14-39)	1203 (833-1576)
COD (mg l^{-1})	570 (395-733)	57 (44-74)	<4 (<4-7.5)	92 (67-117)
NH ₄ -N (mg l^{-1})	47 (36-60)	24 (11-32)	1.1 (<0.5-2.1)	39 (17-57)
NO ₃ -N (mg l^{-1})	< 0.5	17 (8-32)	2.2 (<0.5-5.2)	31.4 (16.6-51.7)
Conductivity ($\mu\text{S cm}^{-1}$)	Δεν μετρήθηκε	1181 (1055-1310)	40 (23-58)	Δεν μετρήθηκε
Cu (mg l^{-1})	6.36 (4.28-9.11)	0.95 (0.19-1.38)	0.02 (n.d. ^β -0.08)	1.60 (0.28-2.21)
Pb (mg l^{-1})	8.78 (5.75-11.58)	0.35 (0.02-0.76)	0.003 (n.d. ^β -0.02)	0.60 (0.03-1.25)
Ni (mg l^{-1})	9.94 (6.21-12.03)	5.17 (2.73-7.34)	0.15 (n.d. ^β -0.34)	8.60 (4.90 -12.92)
Zn (mg l^{-1})	8.54 (4.34-11.33)	1.86 (0.55-3.45)	0.04 (n.d. ^β -0.12)	3.17 (0.87-5.99)

^α Η διακύμανση κάθε παραμέτρου δίνεται σε παρένθεση

^β Κάτω από το όριο ανίχνευσης της μεθόδου

Το σύστημα RO επιτυγχάνει μέσες ποσοστιαίες απομακρύνσεις που είναι 98.2%, 99.5%, 97.1% και 97.5% για την απομάκρυνση Cu, Pb, Ni και Zn από το διήθημα MBR. Το επεξεργασμένο νερό ικανοποιεί με άνεση τα προτεινόμενα όρια της EPA για γεωργική χρήση των επεξεργασμένων λυμάτων. Στο Σχήμα 9.18 δίνεται η συγκέντρωση (α) του μολύβδου, (β) του χαλκού, (γ) του νικελίου και (δ) του ψευδαργύρου για τα εισερχόμενα υγρά απόβλητα, το διήθημα MBR, το διήθημα RO και το συμπύκνωμα RO.

Στον Πίνακα 9.11 συνοψίζονται οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις του Pb, Cu, Zn και Ni που επιτυγχάνονται από τα συστήματα MBR και RO καθώς και το συνδυασμό τους. Η υιοθέτηση του συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων έχει ως αποτέλεσμα όλα τα εξεταζόμενα μέταλλα να απομακρύνονται σε ποσοστά άνω του 98.5%.



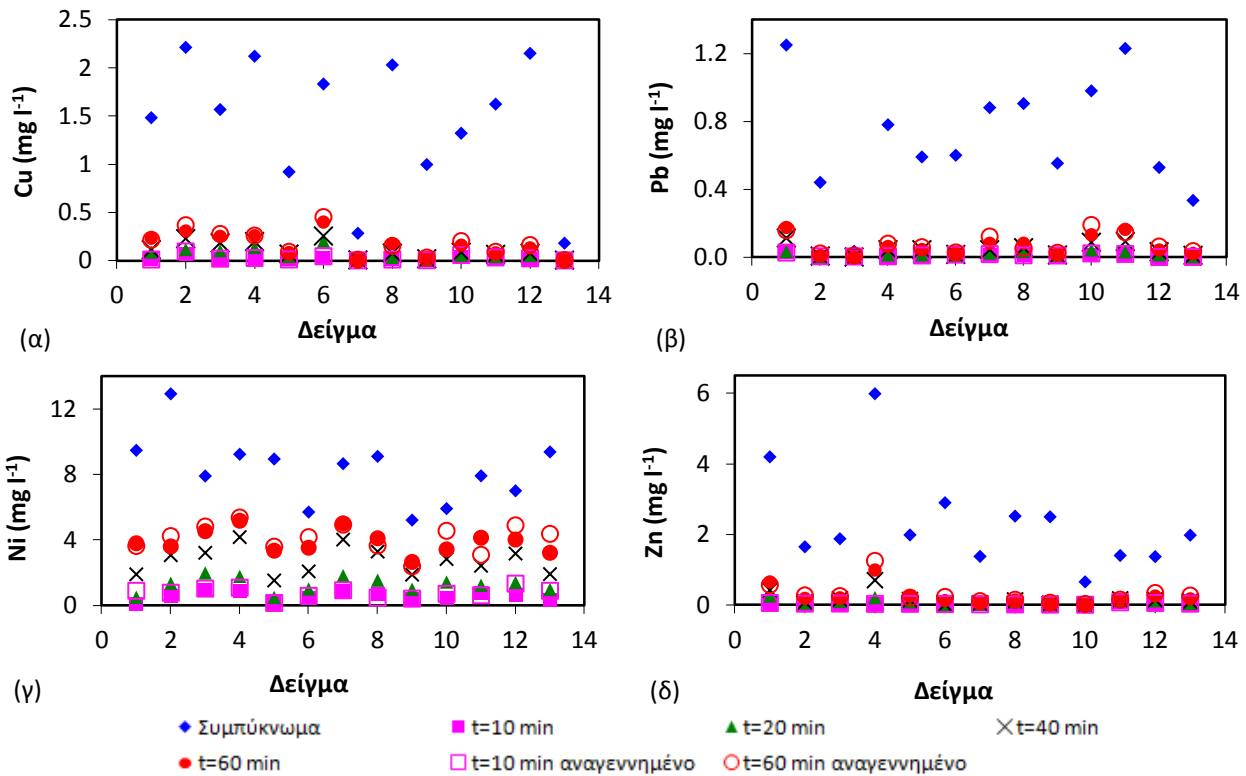
Σχήμα 9.18: Συγκέντρωση (α) του μολύβδου, (β) του χαλκού, (γ) του νικελίου και (δ) του ψευδαργύρου για τα εισερχόμενα υγρά απόβλητα, το διήθημα MBR, το διήθημα RO και το συμπύκνωμα RO κατά τον 5^ο κύκλο λειτουργίας του συστήματος MBR-RO

Πίνακας 9.11: Ποσοστιαίες απομακρύνσεις μετάλλων κατά των 5^ο κύκλο λειτουργίας για τα συστήματα MBR, RO και MBR-RO

MBR	RO	MBR-RO
Pb (96%), Cu(85%), Zn(78%), Ni(48%)	Pb (99.5%), Cu (98.2%), Zn (97.5%), Ni (97.1%)	Pb (>99.9%), Cu (99.7%), Zn (99.5%), Ni (98.5%)

9.3.1 Επεξεργασία συμπυκνώματος RO

Το παραγόμενο συμπύκνωμα από τη μονάδα RO επεξεργάζεται με τη διέλευσή του διαμέσου κλίνης σταθερής ροής η οποία είναι πληρωμένη με φυσικό ζεόλιθο. Η διέλευση του συμπυκνώματος RO διαμέσου της στήλης έχει ως στόχο τη μείωση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων, ώστε το συμπύκνωμα να μπορεί να διατεθεί με ασφάλεια στους υδάτινους αποδέκτες. Στο Σχήμα 9.19 δίνεται η συγκέντρωση των μετάλλων στο συμπύκνωμα και στην εκροή από τη στήλη μετά από συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λειτουργίας της στήλης (10, 20, 40 και 60 min). Παρατηρείται ότι η συγκεκριμένη διεργασία είναι αποτελεσματική για την απομάκρυνση του Cu, Pb και Zn καθώς έπειτα από 60 min λειτουργίας οι συγκεντρώσεις των μετάλλων δεν ξεπερνούν τα 0.4 mg l⁻¹, 0.2 mg l⁻¹ και 1.0 mg l⁻¹ αντίστοιχα. Αντίθετα, για την ίδια χρονική περίοδο, η απομάκρυνση του Ni δεν είναι ικανοποιητική, καθώς ανιχνεύονται συγκεντρώσεις που συστηματικά ξεπερνούν τα 3-4 mg l⁻¹. Οι συγκεντρώσεις νικελίου στην έξοδο της στήλης είναι χαμηλές (< 1 mg l⁻¹) μόνο κατά τα πρώτα 10 min λειτουργίας της στήλης. Η χαμηλή απόδοση του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του Ni οφείλεται στη μικρή εκλεκτικότητα του ζεόλιθου για το συγκεκριμένο μέταλλο.



Σχήμα 9.19: Απομάκρυνση (α) Cu, (β) Pb, (γ) Ni, (δ) Zn από συμπύκνωμα RO με τη χρήση κλίνης σταθερής ροής πληρωμένης με φυσικό ζεόλιθο

Η αναγέννηση του φυσικού ζεόλιθου χρησιμοποιώντας διάλυμα 1 M KCl αυξάνει την οικονομική βιωσιμότητα του συστήματος αυτού. Στο Σχήμα 9.19 φαίνεται ότι ο χρησιμοποιημένος ζεόλιθος που έχει υποστεί αναγέννηση συμπεριφέρεται εξίσου ικανοποιητικά όπως ο ζεόλιθος ο οποίος χρησιμοποιείται για πρώτη φορά. Συγκεκριμένα, σε ορισμένες περιπτώσεις ο αναγεννημένος ζεόλιθος έχει χαμηλότερη απόδοση από τον καινούριο ζεόλιθο, ενώ σε αρκετές περιπτώσεις συμβαίνει το αντίστροφο. Το τελευταίο πιθανότατα οφείλεται σε μια αλλαγή στη δομή του ορυκτού λόγω της παραμονής του στο διάλυμα αναγέννησης. Επιπλέον, εξετάζεται η απομάκρυνση COD που επιτυγχάνει το σύστημα. Κατά τη λειτουργία της στήλης για 60 λεπτά παρατηρείται μερική μείωση του COD του συμπυκνώματος κατά 17.5–28.4%.

10. ΑΝΑΓΕΝΝΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ

Στην παρούσα Ενότητα εξετάζεται η αναγέννηση του ζεόλιθου που έχει επιβαρυνθεί με μόλυβδο και ψευδάργυρο. Η ανάλυση περιλαμβάνει: (α) εξέταση της ισορροπίας και της κινητικής της προσρόφησης του Pb και του Zn στο ζεόλιθο σε τρία διαφορετικά είδη υγρής φάσης (υδατικά διαλύματα, εκροή MBR, πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα), (β) προσδιορισμό και αξιολόγηση της απόδοσης διαφορετικών διαλυμάτων εκρόφησης για την απομάκρυνση των μετάλλων από το ζεόλιθο, (γ) εξέταση της ισορροπίας και της κινητικής της εκρόφησης του Pb και του Zn από το ζεόλιθο που λαμβάνεται από τα διαφορετικά είδη υγρής φάσης με την εφαρμογή των πιο αποτελεσματικών μέσων εκρόφησης που επιλέγονται από το βήμα (β), (δ) αξιολόγηση της απόδοσης της αναγέννησης του επιβαρυσμένου με μέταλλα ζεόλιθου αναφορικά με τη διατήρηση της προσροφητικής του ικανότητας σε διαδοχικούς κύκλους προσρόφησης-εκρόφησης.

Σκοπό της παρούσας Ενότητας αποτελεί η διερεύνηση της αναγέννησης του ζεόλιθου που έχει επιβαρυνθεί με Zn και Pb εφαρμόζοντας κατάλληλα διαλύματα εκρόφησης. Με αυτόν τον τρόπο το ορυκτό θα μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα (καθίσταται δυνατή η επαναχρησιμοποίηση του ορυκτού). Επιπρόσθετα, ο μεγάλος όγκος των επιβαρυσμένων με βαρέα μέταλλα υγρών αποβλήτων μετατρέπεται σε μικρότερου όγκου διάλυμα εκρόφησης που είναι εύκολα διαχειρίσιμο.

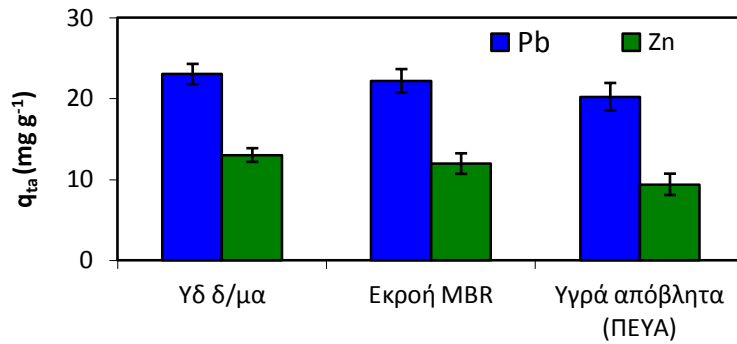
10.1 Προσρόφηση μολύβδου και ψευδαργύρου στο ζεόλιθο

Ο χαρακτηρισμός του ζεόλιθου που αποτελεί το μέσο προσρόφησης στα συγκεκριμένα πειράματα δίνεται στην Ενότητα 5. Η προσρόφηση του Pb και του Zn στο ζεόλιθο λαμβάνει χώρα σε τρία είδη υγρής φάσης: (α) υδατικά διαλύματα, (β) εκροή MBR και (γ) πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (ΠΕΥΑ). Τα αρχικά χαρακτηριστικά της εκροής του συστήματος MBR και των ΠΕΥΑ συνοψίζονται στον Πίνακα 10.1.

Πίνακας 10.1: Αρχικά χαρακτηριστικά πρωτοβάθμια επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων (ΠΕΥΑ) και εκροής MBR

Παράμετρος	Υγρά απόβλητα (ΠΕΥΑ)	Εκροή MBR
	Τιμή (διακύμανση)	Τιμή (διακύμανση)
pH	7.2 (7.0–7.6)	7.1 (6.9–7.4)
TSS (mg l^{-1})	252 (150–325)	<1
VSS (mg l^{-1})	195 (105–305)	-
COD (mg l^{-1})	549 (465–619)	21 (16–27)
NH ₄ -N (mg l^{-1})	53 (48–59)	<0.5
NO ₃ -N (mg l^{-1})	<0.5	45 (39–48)
TN (mg l^{-1})	69 (64–75)	50 (45–54)
Na ⁺ (mg l^{-1})	196 (101–310)	135 (93–205)
Ca ²⁺ (mg l^{-1})	213 (145–295)	147 (85–251)
Mg ²⁺ (mg l^{-1})	37 (17–56)	26 (11–46)
K ⁺ (mg l^{-1})	5 (2–16)	2 (0–8)

Τα ΠΕΥΑ αποτελούν τυπικά αστικά υγρά απόβλητα και περιέχουν σημαντική συγκέντρωση αμμωνίας που ανταγωνίζεται με τα μεταλλικά ιόντα για την κατάληψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Η εκροή του MBR χαρακτηρίζεται από χαμηλό οργανικό φορτίο και υψηλή συγκέντρωση νιτρικών. Τα ΠΕΥΑ και η εκροή MBR περιέχουν άλλα κατιόντα, όπως είναι το ασβέστιο, το νάτριο, το κάλιο και το μαγνήσιο που ανταγωνίζονται με τα προς απομάκρυνση μέταλλα για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Η συγκέντρωση του Pb και του Zn που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ζεόλιθου δίνεται στο Σχήμα 10.1.



Σχήμα 10. 1: Συγκέντρωση Pb και Zn που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ζεόλιθου σε υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και ΠΕΥΑ σε pH = 3.5 και για αρχική συγκέντρωση μετάλλων 320 mg l⁻¹

Η προσρόφηση (q_{π} σε mg g⁻¹) του Pb στο ζεόλιθο είναι μεγαλύτερη από αυτή του Zn σε όλα τα είδη υγρής φάσης, το οποίο συμφωνεί με τα ευρήματα προγενέστερων ερευνητικών δουλειών (Castaldi et al., 2008; Oter & Akcay, 2007; Cincotti et al., 2006). Στον Πίνακα 10.2 πραγματοποιείται σύγκριση της συγκέντρωσης του Pb και του Zn που προσροφάται στο ζεόλιθο στην ισορροπία, όπως προσδιορίζεται στην παρούσα έρευνα για αρχική συγκέντρωση μετάλλων 320 mg l⁻¹ και pH 3.5 με την προσροφητική ικανότητα των ορυκτών (ζεόλιθου, μπεντονίτη, βερμικουλίτη, καολινίτη) που αναφέρεται στη βιβλιογραφία. Ο ζεόλιθος που χρησιμοποιείται στην παρούσα μελέτη παρουσιάζει μεγαλύτερη (Kul & Kouyuncu, 2010; Mishra & Patel, 2009; Gurpta & Bhattacharyya, 2005) ή συγκρίσιμη (Eren et al., 2009; Lin & Juang, 2002) απόδοση για την πρόσληψη του Pb και του Zn σε σχέση με άλλες περιπτώσεις αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Η προσρόφηση του Pb στο ζεόλιθο είναι συγκρίσιμη με αυτή που αναφέρουν οι Spryngskyy et al. (2006) και οι Turkman et al. (2004). Ωστόσο, ο ζεόλιθος χαρακτηρίζεται από μικρότερη απόδοση για την απομάκρυνση του Pb σε σύγκριση με αυτή που καταγράφεται στις περισσότερες μελέτες, όπου εφαρμόζεται το ίδιο ορυκτό. Η χαμηλότερη απόδοση του ζεόλιθου οφείλεται στο σχετικά χαμηλό λόγο των διαθέσιμων ιόντων μετάλλου προς τη συγκέντρωση του ορυκτού στην υγρή φάση που περιορίζει τη δυνατότητα για την υψηλότερη προσρόφηση του μετάλλου. Επιπρόσθετα, η όξινη φύση των διαλυμάτων (pH 3.5) σημαίνει παρουσία σημαντικής συγκέντρωσης πρωτονίων που ανταγωνίζονται με τα ιόντα Pb για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης του ορυκτού. Οι δύο αυτοί παράγοντες περιορίζουν την προσρόφηση του Pb. Η προσρόφηση του Zn στο ζεόλιθο είναι συγκρίσιμη με αυτή που προσδιορίζεται από άλλους ερευνητές που εξετάζουν το συγκεκριμένο ορυκτό (Oter & Akcay, 2007; Erdem et al., 2004). Το χαμηλό κόστος και η δυνατότητα αναγέννησης του φυσικού ζεόλιθου συνηγορούν στην υιοθέτησή του ως αποτελεσματικού μέσου προσρόφησης για την απομάκρυνση του Pb και του Zn από επιβαρυμένα ρεύματα υγρών βιομηχανικών αποβλήτων.

Η προσρόφηση του Pb και του Zn στο ζεόλιθο φαίνεται ότι είναι αναστρέψιμη. Το είδος της υγρής φάσης επηρεάζει την απόδοση της προσρόφησης. Η απόδοση του ζεόλιθου για τη δέσμευση των μετάλλων μειώνεται ως εξής στα τρία είδη υγρής φάσης: υδατικά διαλύματα > εκροή MBR > ΠΕΥΑ. Η μικρότερη απόδοση της προσρόφησης στα ΠΕΥΑ οφείλεται στην παρουσία NH₄⁺ και άλλων κατιόντων σε αυτά που ανταγωνίζονται με το Pb ή τον Zn για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Η εκροή του MBR περιέχει Ca²⁺, Mg²⁺, Na⁺ και K⁺ που αποτελούν ανταγωνιστικά προς τα απομάκρυνση μέταλλα ιόντα με αποτέλεσμα, να παρατηρείται μικρότερη προσρόφηση σε αυτή σε σχέση με τα υδατικά διαλύματα. Η προσρόφηση του Zn στο ζεόλιθο καταπιέζεται περισσότερο από αυτή του Pb λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται από τα αποτελέσματα εξέτασης της ισορροπίας των συστημάτων προσρόφησης (Ενότητα 10.5). Η σειρά εκλεκτικότητας του ζεόλιθου για τα μέταλλα που δίνεται από τους Langella et al. (2000) είναι NH₄⁺ > Pb²⁺ > Na⁺ > Cd²⁺ > Cu²⁺ ≈ Zn²⁺, γεγονός που επιβεβαιώνει την παρόμοια εκλεκτικότητα του ζεόλιθου για την NH₄⁺ και το Pb²⁺ και τη μικρότερη προτίμηση του ορυκτού για τον Zn²⁺. Η υψηλή αναλογία του Si/Al στον κλινοπιλόλιθο οδηγεί στη δημιουργία ενός χαμηλού ανιοντικού πεδίου που ευνοεί την προσρόφηση (ιοντοεναλλαγή) των μονοσθενών ιόντων (με χαμηλή πυκνότητα φορτίου) που περιέχονται στα ΠΕΥΑ και στην εκροή MBR σε σύγκριση με τα δισθενή ιόντα. Ο Pb λόγω της χαμηλότερης ενέργειας ενυδάτωσής του δεν υπακούει στον παραπάνω κανόνα και επομένως η προσρόφησης του στο ζεόλιθο είναι μεγαλύτερη από αυτή του Pb (Langella et al., 2000).

Πίνακας 10.2: Συγκέντρωση Pb και Zn (mg g^{-1}) που προσροφάται σε διαφορετικά ορυκτά σύμφωνα με τα βιβλιογραφικά δεδομένα

Μέταλλο	Προσροφητής	Προσροφητική χωρητικότητα (mg g^{-1})	Αναφορά
Pb	Φυσικός ζεόλιθος	23.03 ^α ($q_m=32.69^{\beta}$)	Παρούσα μελέτη
Zn	Φυσικός ζεόλιθος	13.02 ^α ($q_m=17.60^{\beta}$)	
Pb	Φυσικός ζεόλιθος	246.57	Castaldi et al., 2008
Zn	Φυσικός ζεόλιθος	96	
Pb	Κλινοπτιλόλιθος	27.76	Sprynskyy et al., 2006
Pb	Ιταλικός ζεόλιθος	27.97–124.32	Cincotti et al., 2006
Zn	Ιταλικός ζεόλιθος	3.27	
Pb	Τούρκικος ζεόλιθος	23.73–75.63	Oter & Ackay, 2007
Zn	Τούρκικος ζεόλιθος	3.53–8.21	
Pb	Σκολεσίτης (scolecite)	5.80	Bosso & Enzweiler, 2002
Zn	Σκολεσίτης (scolecite)	2.09	
Pb	Bigadic κλινοπτιλόλιθος	23	Turkman et al., 2004
Zn	Bigadic κλινοπτιλόλιθος	24	
Pb	Κλινοπτιλόλιθος	166	Bektas & Kara, 2004
Pb	Φυσικός κλινοπτιλόλιθος	80.9	Günay et al., 2007
Pb	Τροποποιημένος ζεόλιθος	122.4	
Pb	TBA–καολινίτης	3.2	Gupta & Bhattacharyya, 2005
Pb	TBA–μοντμοριλλονίτης	10.7	
Pb	ZrO–καολινίτης	4.4	
Pb	ZrO–μοντμοριλλονίτης	16.9	
Pb	Βερμικουλίτης	94.61	Liu et al., 2007
Pb	Βερμικουλίτης	1.64	Covelo et al., 2007
Zn	Βερμικουλίτης	3.88	
Pb	Μπεντονίτης	52.6	Naseem & Tahir, 2001
Pb	Φυσικός μπεντονίτης	6.49	Kul & Koyuncu, 2010
Pb	Ενεργοποιημένος μπεντονίτης	2.32	
Pb	Φυσικός μπεντονίτης	16.7	Eren et al., 2009
Pb	Fe-μπεντονίτης	22.2	
Pb	Mg-μπεντονίτης	31.9	
Zn	Na-μπεντονίτης	57.44	Kaya & Ören, 2005
Zn	Φυσικός μπεντονίτης	30.70	
Zn	Τροποποιημένος μοντμοριλλονίτης	13.27	Lin & Juang, 2002
Zn	Μπεντονίτης	80.64	Veli & Alyüz, 2007
Pb	Μπεντονίτης	7.56	Mishra & Patel, 2009
Pb	Καολινίτης	4.50	
Zn	Μπεντονίτης	9.12	
Zn	Καολινίτης	3.05	
Zn	Μπεντονίτης	36.63	Mockovčiaková et al., 2010
Zn	Φυσικός κλινοπτιλόλιθος	3.47	Alvarez-Ayuso et al., 2003
Zn	Τούρκικος κλινοπτιλόλιθος	8.76	Erdem et al., 2004
Zn	Καολινίτης	1.80	Chantawong et al., 2003
Zn	Άργιλος	2.88	

^α q_i ζεόλιθου που προκύπτει για $C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$ σε υδατικά διαλύματα, ^β q_m ζεόλιθου που προκύπτει από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας σε υδατικά διαλύματα

10.2 Εκρόφηση μολύβδου και ψευδαργύρου από το ζεόλιθο

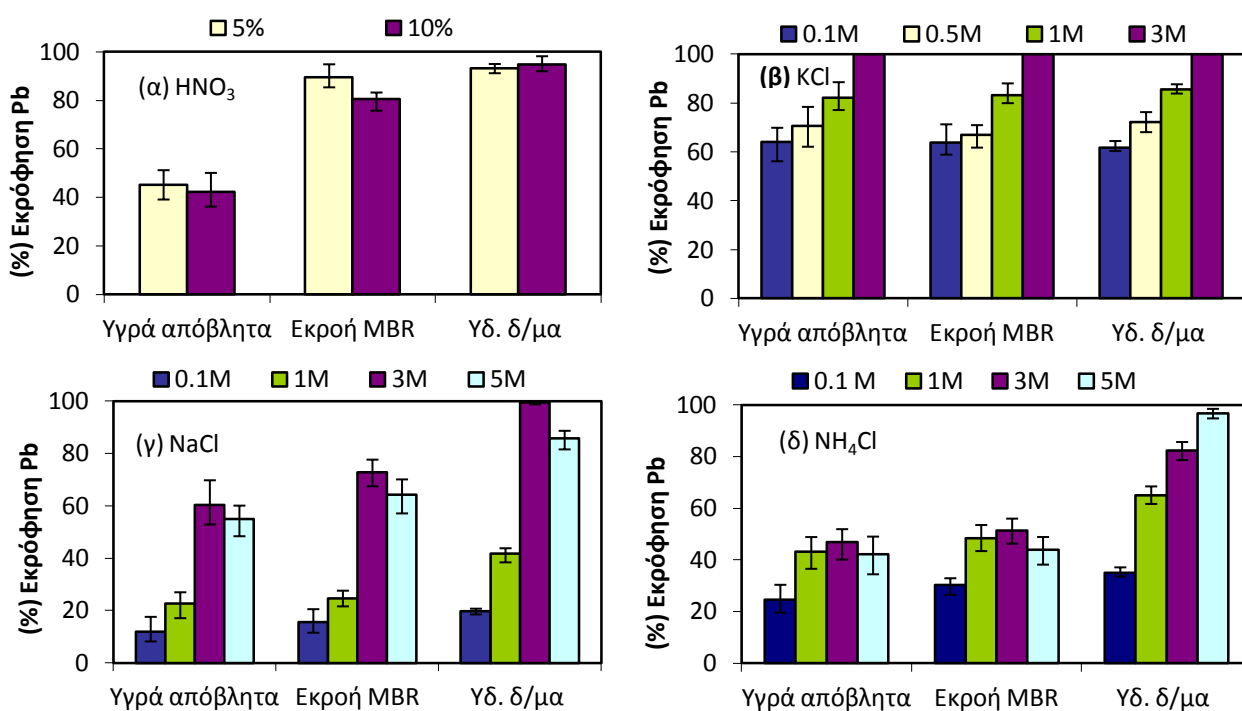
Στην παρούσα ενότητα εξετάζεται η απόδοση διαφορετικών διαλυμάτων αναγέννησης σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου για την εκρόφηση του Pb και του Zn από ζεόλιθο που προέρχεται από τα υδατικά διαλύματα, την εκροή MBR και τα ΠΕΥΑ. Σκοπό αποτελεί η εύρεση του βέλτιστου διαλύματος εκρόφησης που θα εφαρμοστεί στους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης του ορυκτού. Η απόδοση των διαλυμάτων εκρόφησης αξιολογείται βάσει της συγκέντρωσης των μετάλλων που εκροφούνται από το ζεόλιθο στην ισορροπία. Στο Σχήμα 10.2 δίνεται η ποσοστιαία εκρόφηση του Pb από το ζεόλιθο που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή διαλυμάτων HNO_3 , KCl, NaCl και NH_4Cl . Η χρήση HNO_3 οδηγεί σε αποτελεσματική εκρόφηση

του Pb από ζεόλιθο που προέρχεται από υδατικά διαλύματα, δείχνοντας ότι τα H^+ δρουν ανταγωνιστικά και μπορούν να αντικαταστήσουν το μόλυβδο από το ζεόλιθο. Εντούτοις, το HNO_3 δεν είναι αποτελεσματικό για την εκρόφηση Pb από ζεόλιθο που προέρχεται από ΠΕΥΑ. Η εφαρμογή του KCl είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την εκρόφηση του Pb, ανεξάρτητα από το είδος της υγρής φάσης στο οποίο έχει λάβει χώρα η διεργασία της προσρόφησης. Η ποσοστιαία εκρόφηση του Pb κυμαίνεται από 60–80% όταν το KCl εφαρμόζεται σε συγκεντρώσεις 0.1 και 1M, ενώ επιτυγχάνεται εκρόφηση μεγαλύτερη του 99.5% με χρήση KCl 3 M για ζεόλιθο που προέρχεται από τα τρία είδη υγρής φάσης. Η απόδοση της εκρόφησης είναι υψηλή (>80%) όταν χρησιμοποιούνται 3M, 5M NaCl ή NH_4Cl για την εκρόφηση Pb από ζεόλιθο που λαμβάνεται από υδατικά διαλύματα, ενώ η απόδοση είναι περιορισμένη για το ζεόλιθο που αφαιρείται από τα άλλα δύο είδη υγρής φάσης. Η χαμηλότερη απόδοση των διαλυμάτων εκρόφησης του Pb από ζεόλιθο που προέρχεται από ΠΕΥΑ οφείλεται στην παρουσία σημαντικών υψηλών συγκεντρώσεων αμμωνίας, νατρίου και πιθανά άλλων κατιόντων. Τα ιόντα αυτά έχουν προσροφηθεί στο ζεόλιθο με αποτέλεσμα κάποια από αυτά να απελευθερώνονται στο διάλυμα εκρόφησης και να περιορίζουν την εκρόφηση του Pb από τη στερεή στην υγρή φάση. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται από τις μετρήσεις NH_4^+ και Na^+ που πραγματοποιούνται στο διάλυμα εκρόφησης. Η παραπάνω συμπεριφορά εξηγείται από τη σειρά εκλεκτικότητας του Na-κλινοπτιλόλιθου, από την οποία φαίνεται ότι τα ιόντα NH_4^+ , Na^+ και Pb^{2+} χαρακτηρίζονται από παρόμοια δυναμική προσρόφησης στο ζεόλιθο (Langella et al., 2000). Η χαμηλότερη απόδοση του NaCl και NH_4Cl για την εκρόφηση του Pb από ζεόλιθο που αφαιρείται από εκροή MBR σε σχέση με αυτόν που προέρχεται από υδατικά διαλύματα οφείλεται κυρίως στην παρουσία ιόντων Na^+ που έχουν προσροφηθεί στο ζεόλιθο στην πρώτη περίπτωση. Η απόδοση του KCl είναι παρόμοια για την εκρόφηση του Pb από ζεόλιθο που προέρχεται από τα τρία είδη υγρής φάσης, καθώς ο κλινοπτιλόλιθος χαρακτηρίζεται από μεγάλη εκλεκτικότητα για τα ιόντα καλίου και τα συγκρατεί με ισχυρούς δεσμούς. Αυτό επιβεβαιώνεται από τη σειρά εκλεκτικότητας του φυσικού ζεόλιθου για διαφορετικά μέταλλα, όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία: $K^+ > NH_4^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ (Farkaš et al., 2005). Το πιο αποτελεσματικό μέσο εκρόφησης είναι το KCl σε συγκέντρωση 3M καθώς συμβάλλει σε μεγάλη εκρόφηση Pb (> 99.5%) από ζεόλιθο ανεξάρτητα από το είδος της υγρής φάσης στο οποίο έχει πραγματοποιηθεί η προσρόφηση. Ωστόσο, σημαντικές συγκεντρώσεις διαλύματος εκρόφησης απαιτούνται προκειμένου να επιτευχθεί αποτελεσματική εκρόφηση Pb. Στο Σχήμα 10.3 φαίνεται η ποσοστιαία εκρόφηση του Zn που προκύπτει από την εφαρμογή διαλυμάτων HNO_3 , KCl, NaCl και NH_4Cl . Η εφαρμογή 1M KCl οδηγεί σε υψηλή (> 98.5%) εκρόφηση Zn από το ζεόλιθο που προέρχεται από όλα τα είδη υγρής φάσης. Η απόδοση του NH_4Cl (0.1 – 3M) είναι αρκετά υψηλή για όλες τις εξεταζόμενες περιπτώσεις. Η χρήση 1 M και 3 M NaCl είναι αποδοτική (> 80%) για την εκρόφηση του Zn από ζεόλιθο που αφαιρείται από τα τρία είδη υγρής φάσης. Το είδος της υγρής φάσης που λαμβάνει χώρα η προσρόφηση δεν αποτελεί τόσο κρίσιμη παράμετρο για την εκρόφηση του Zn, όπως αντίθετα παρατηρείται για την εκρόφηση του Pb. Τα ιόντα αμμωνίας και νατρίου που περιέχονται στα ΠΕΥΑ και στην εκροή MBR κατακρατούνται στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του ορυκτού με ισχυρότερους δεσμούς από αυτούς του Zn και δεν μπορούν εύκολα να εκροφηθούν. Όπως φαίνεται στα Σχήματα 10.2 και 10.3 η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος εκρόφησης συμβάλλει σε αύξηση της ποσοστιαίας εκρόφησης του Pb και του Zn από το ζεόλιθο. Η αύξηση της ιοντικής ισχύος συνεπάγεται αύξηση της απόδοσης της εκρόφησης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στον ανταγωνισμό μεταξύ των κατιόντων στο διάλυμα για τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης, που έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση των ιόντων Pb και Zn που απελευθερώνονται από τη στερεή στην υγρή φάση (Yuan et al., 2007). Συγκεκριμένα, η αύξηση της ιοντικής ισχύος σημαίνει ότι περισσότερα κατιόντα (Na^+ , K^+ , NH_4^+ , H^+) είναι διαθέσιμα στο διάλυμα εκρόφησης και ανταγωνίζονται για τις θέσεις προσρόφησης. Επιπρόσθετα, η αύξηση της ιοντικής ισχύος ευνοεί το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων που εκροφούνται και των χλωριόντων που βρίσκονται στο διάλυμα εκρόφησης. Η παρουσία αλάτων συμπιέζει την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα που περικλείει τις αρνητικά φορτισμένες επιφάνειες, διευκολύνοντας έτσι την εκρόφηση του Pb και του Zn (Yuan et al., 2007; Xu & Zhao et al., 2005).

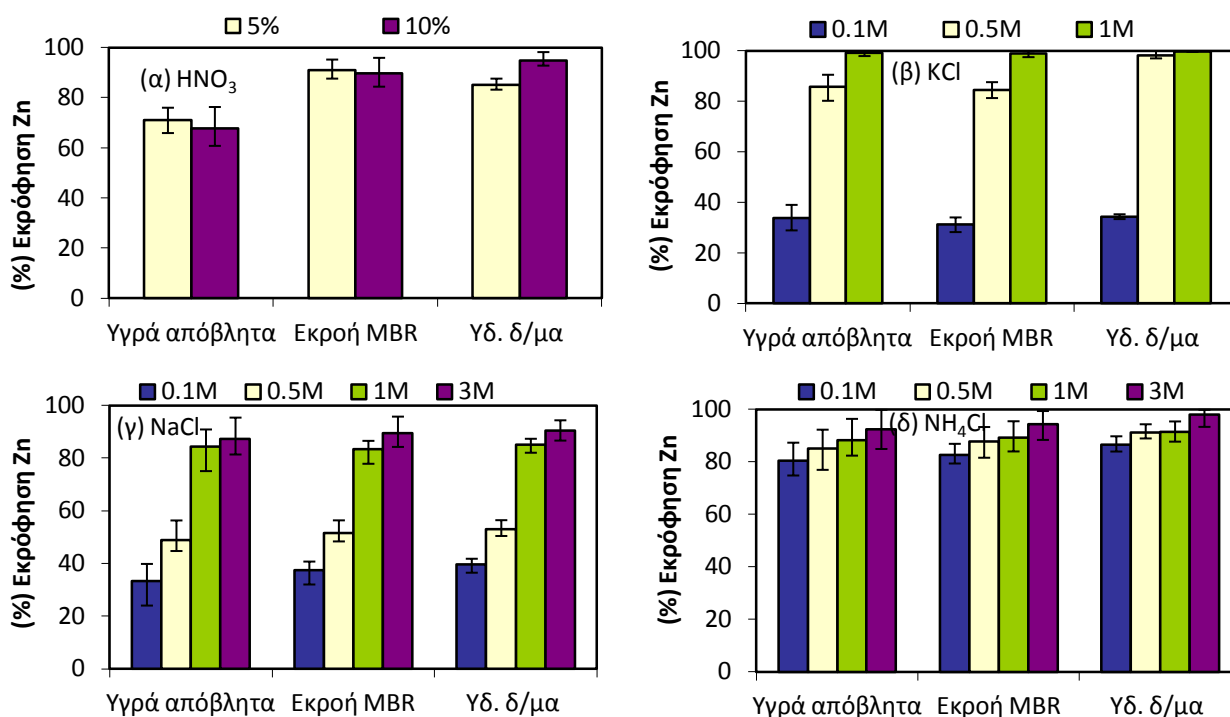
Εξαίρεση στην παραπάνω συμπεριφορά παρατηρείται όταν η συγκέντρωση του NaCl και του NH_4Cl αυξάνεται από 3 M σε 5M. Η απόδοση της εκρόφησης προσεγγίζει μία μέγιστη τιμή με την αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος εκρόφησης έως ένα σημείο, ενώ η περεταίρω αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε μείωση της εκρόφησης. Σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις διαλύματος εκρόφησης (5 M), τα ιόντα που περιέχονται σε αυτό δεν ιοντοεναλλάσσονται αποδοτικά με τα βαρέα μέταλλα που είναι

προσροφημένα στο ορυκτό. Αυτό πιθανά οφείλεται στην καταβύθιση χλωριούχου μολύβδου στη μορφή συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας στα κανάλια και στις κοιλότητες του ορυκτού που δεν απομακρύνονται εύκολα με αποτέλεσμα να μειώνεται η απόδοση της εκρόφησης.

Συγκρίνοντας την απόδοση του ίδιου διαλύματος για την εκρόφηση του Pb και του Zn, συμπεραίνεται ότι μικρότερες συγκεντρώσεις διαλύματος απαιτούνται για την αποτελεσματική απομάκρυνση του Zn από το ορυκτό. Η προσρόφηση του Zn στο ζεόλιθο είναι μικρότερη από αυτή του Pb, ενώ η μεταφορά του Zn από τη στερεή στην υγρή φάση είναι ευκολότερη, γεγονός που αποδεικνύει την προτίμηση Zn για το διάλυμα. Το KCl είναι το πιο αποτελεσματικό μέσο εκρόφησης, δείχνοντας την υψηλή εκλεκτικότητα του ζεόλιθου για το K^+ (Farkaš et al., 2005). Συμπερασματικά, η εκρόφηση εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του διαλύματος εκρόφησης, το είδος του μετάλλου καθώς και το είδος της υγρής φάσης που έχει λάβει χώρα η προσρόφηση των μετάλλων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η απόδοση των διαλυμάτων εκρόφησης είναι μεγαλύτερη για την αποδέσμευση του Zn από ότι του Pb, παρότι η προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου είναι μεγαλύτερη για το Pb. Το πιο αποδοτικό διάλυμα για την εκρόφηση του Zn είναι το 1M KCl και για την εκρόφηση του Pb το 3M KCl. Στον Πίνακα 10.3 πραγματοποιείται σύγκριση της απόδοσης της εκρόφησης μετάλλων από φυσικά ορυκτά με την εφαρμογή διαφορετικών διαλυμάτων εκρόφησης, όπως αναφέρονται στη βιβλιογραφία. Παρατηρείται ότι η ποσοστιαία εκρόφηση του Pb και του Zn που επιτυγχάνεται στην παρούσα έρευνα είναι πολύ υψηλή (> 98.5%). Οι μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί στην αναγέννηση του κλινοπιλόλιθου που έχει επιβαρυνθεί με Zn και Pb είναι περιορισμένες. Οι Gedik & Imamoglu (2008) εξέτασαν 4 διαφορετικά χημικά (1 M NaCl, KCl, CaCl₂ και HCl) για την αναγέννηση του κλινοπιλόλιθου και την ανάκτηση του καδμίου και βρήκαν ότι το NaCl χαρακτηρίζεται από τη μεγαλύτερη απόδοση αναγέννησης (72–97%). Η εφαρμογή 30 g l⁻¹ NaCl σε κλίνη σταθερής ροής σε pH 11.5 επιτυγχάνει 95% ανάκτηση Pb από κλινοπιλόλιθο (Turan et al., 2005). Η εφαρμογή 15 g l⁻¹ NaNO₃ ως διαλύματος εκρόφησης σε κλίνη σταθερής ροής σε οκτώ κύκλους αναγέννησης φυσικού ζεόλιθου επιτυγχάνει 2–4 φορές μικρότερο όγκο αναγέννησης ανά κύκλο συγκριτικά με τον αρχικό όγκο του διαλύματος του μετάλλου (Medvidović et al., 2006). Οι Cui & Grace (2006) διερεύνησαν την προσρόφηση/εκρόφηση του Zn στον/ από κλινοπιλόλιθο σε εργαστηριακή στήλη (slurry bubble column) χρησιμοποιώντας NaCl ως διάλυμα αναγέννησης και πέτυχαν ποσοστιαία εκρόφηση 56%. Οι Li et al. (2007) εξέτασαν την εκρόφηση του Zn από κλινοπιλόλιθο και βρήκαν ότι το EDTA είναι το πιο αποτελεσματικό μέσο ακολουθούμενο από το NaCl.



Σχήμα 10.2: Ποσοστιαία εκρόφηση Pb που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή (α)HNO₃, (β) KCl, (γ) NaCl και (δ) NH₄Cl.



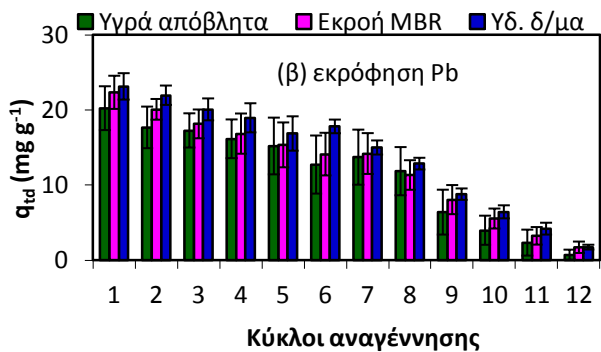
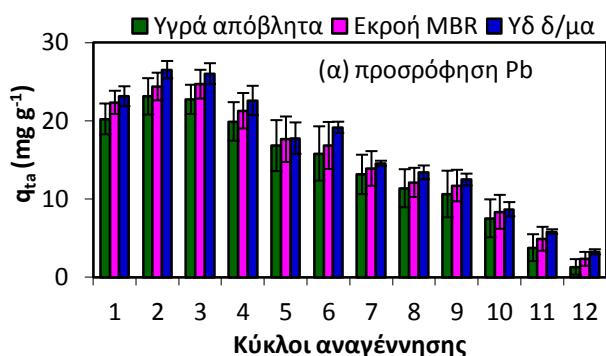
Σχήμα 10.3: Ποσοστιαία εκρόφιση Zn που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή (α)HNO₃, (β) KCl, (γ) NaCl και (δ) NH₄Cl.

Πίνακας 10.3: Σύγκριση της απόδοσης της εκρόφισης μετάλλων από φυσικά ορυκτά που επιτυγχάνεται στην παρούσα έρευνα και σε άλλες ερευνητικές δουλειές

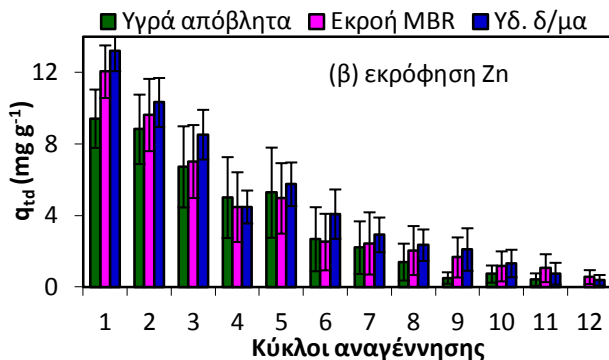
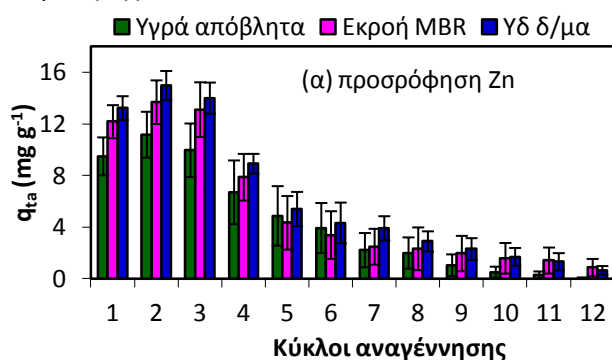
Μέταλλο που εκροφάται	Προσροφητής	Διάλυμα εκρόφισης	(%) Απόδοση εκρόφισης (1 κύκλος) (%)	Αναφορά
Pb	Κλινοπτιλόλιθος	3 M KCl	>99.5	Παρούσα μελέτη
Zn	Κλινοπτιλόλιθος	1 M KCl	>98.5	Παρούσα μελέτη
Cd	Κλινοπτιλόλιθος	1 M NaCl	97	Gedik & Imamoglu, 2008
Pb	Κλινοπτιλόλιθος	0.5 NaCl	95	Turan et al., 2005
Zn	Κλινοπτιλόλιθος	0.34 M NaCl	24	Li et al., 2007
Cu		0.34 M NaCl	20	
Zn		5 g l ⁻¹ EDTA	29	
Cu		5 g l ⁻¹ EDTA	60	
Zn	Μπεντονίτης	0.1 M HCl	98.5	Anirudhan & Suchithra, 2010
Cu		0.1 M HCl	97.7	
Co		0.1 M HCl	99.2	
Cd	Γκοεθίτης(goethite)	0.01 M Ca(NO ₃) ₂	92	Mustafa et al., 2006
Ni	Κλινοπτιλόλιθος	0.1 M HCl	93	Argun, 2008
Cd	Κλινοπτιλόλιθος	0.1 M KClO ₃	90	Vasylechko et al., 2003
Cd		1 M KNO ₃	92	

10.3 Κύκλοι αναγέννησης ζεόλιθου

Διαδοχικοί κύκλοι προσρόφησης/εκρόφισης (> 10) του Zn και του Pb στον/από το ζεόλιθο πραγματοποιούνται προκειμένου να αξιολογηθεί η απόδοση του ορυκτού που αναγεννάται αρκετές φορές. Τα διαλύματα που εφαρμόζονται είναι 1 M KCl και 3 M KCl για το ζεόλιθο που έχει προσροφήσει Zn και Pb αντίστοιχα. Τα διαλύματα αυτά επιλέγονται, καθώς επιτυγχάνουν την υψηλότερη ποσοστιαία εκρόφιση των μετάλλων σύμφωνα με τα αποτελέσματα της Ενότητας 10.2. Τα πειράματα αναγέννησης πραγματοποιούνται για ζεόλιθο που προέρχεται από υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και ΠΕΥΑ. Στο Σχήμα 10.4 δίνεται η συγκέντρωση του Pb που προσροφάται /εκροφάται στον/από το ζεόλιθο που προέρχεται από υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και ΠΕΥΑ. Στο Σχήμα 10.5 δίνονται οι αντίστοιχες συγκεντρώσεις του Zn που προσροφώνται/εκροφώνται στον/από το ζεόλιθο. Οι τιμές των διαγραμμάτων προκύπτουν πάντοτε σε συνθήκες ισορροπίας.



Σχήμα 10.4: Συγκέντρωση (mg g^{-1}) του Pb που (α) προσροφάται και (β) εκροφάται στους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης



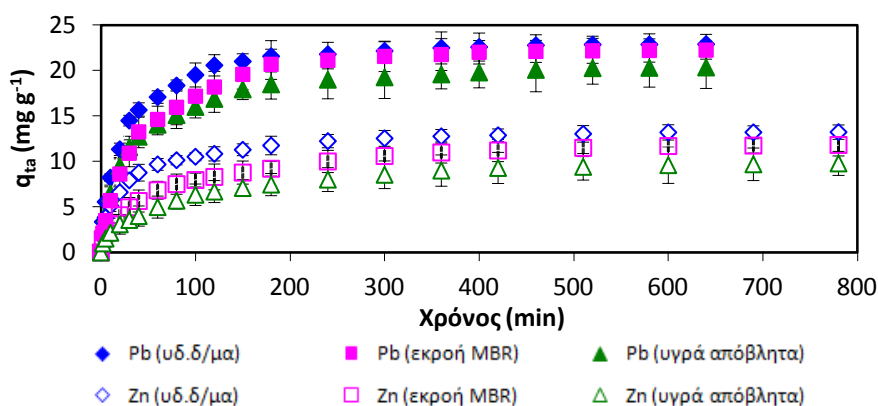
Σχήμα 10.5: Συγκέντρωση (mg g^{-1}) του Zn που (α) προσροφάται και (β) εκροφάται στους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης

Κατά τη διάρκεια των τριών πρώτων κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στο ζεόλιθο αυξάνεται, καθώς η χρήση KCl βελτιώνει την απόδοση του ορυκτού για τη δέσμευση το μετάλλων. Το τελευταίο συμφωνεί με τα ευρήματα προηγούμενων ερευνητικών δουλειών (Li et al., 2007). Η συμπεριφορά αυτή μπορεί να αποδοθεί σε διαφορετικούς λόγους. Αρχικά, η απομάκρυνση προσμείξεων (όπως είναι τα ανθρακικά και τα θειικά) από τα κανάλια του ζεόλιθου επιτρέπει στα μεταλλικά ιόντα να προσεγγίσουν τις θέσεις προσρόφησης που απελευθερώνονται. Επιπλέον, το KCl μπορεί να τροποποιήσει τη δομή του ζεόλιθου με την αντικατάσταση των ιόντων που αρχικά βρίσκονται στο ορυκτό (Ca^{2+} , Na^+ , Mg^{2+}) με ιόντα καλίου που περιέχονται στο διάλυμα εκρόφησης. Η αντικατάσταση των παραπάνω ιόντων με τα ιόντα του καλίου βελτιώνει την απόδοση του ορυκτού για την προσρόφηση του μετάλλου κατά τη διάρκεια των διαδοχικών κύκλων αναγέννησης. Επιπλέον, η αύξηση της προσρόφησης των μετάλλων μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των χλωριόντων και των μετάλλων. Συγκεκριμένα, κατά τη διάρκεια της εκρόφησης τα ιόντα χλωρίου μπορεί να παγιδευτούν στα κανάλια ή στις κοιλότητες του κλινοπτιλόλιθου και παραμένουν σε αυτά ακόμα και μετά την έκπλυση του ορυκτού. Τα ιόντα αυτά σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας με τα ιόντα του μολύβδου και του ψευδαργύρου κατά τη διάρκεια της προσρόφησης και συνεπακόλουθα αυξάνουν τη συνολική απομάκρυνση των μετάλλων (Gedik & Imamoglu, 2008; Doula & Ioannou, 2003). Η απόδοση της αναγέννησης μειώνεται, καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κύκλων προσρόφησης/ εκρόφησης. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται τόσο για τον Zn όσο και για το Pb. Ο σχηματισμός εσωτερικών συμπλόκων είναι μη αντιστρεπτός λόγω της δημιουργίας ομοιοπολικών δεσμών. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της απόδοσης της εκρόφησης με την αύξηση των διαδοχικών κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης. Η μείωση της εκρόφησης κατά τη διάρκεια κάθε κύκλου σημαίνει ότι μέρος των μετάλλων παραμένει στο ορυκτό και επομένως, η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται στο ορυκτό μειώνεται κατά τη διάρκεια των διαδοχικών κύκλων. Η μείωση της προσρόφησης/εκρόφησης του Zn με το πέρας των διαδοχικών κύκλων αναγέννησης είναι πιο απότομη συγκριτικά με αυτή του Pb. Η απόδοση της αναγέννησης του ζεόλιθου για το Pb μειώνεται στο 80–85% στους τρεις πρώτους κύκλους και σε ποσοστό μικρότερο του 50% μετά το πέρας των 9 κύκλων αναγέννησης. Στην περίπτωση του Zn, η απότομη μείωση της απόδοσης της αναγέννησης συνοδεύεται με μείωση της ανάκτησης σε ποσοστό μικρότερο του 50% στους 4 πρώτους κύκλους προσρόφησης/εκρόφησης. Η χειρότερη συμπεριφορά του Zn σε σύγκριση με

αυτή του Pb οφείλεται στη χαμηλότερη συγκέντρωση του Zn που προσροφάται στο ζεόλιθο και συνεπακόλουθα είναι διαθέσιμη για τη διεργασία της εκρόφησης (Σχήμα 10.1). Η απόδοση της αναγέννησης φαίνεται ότι είναι μικρότερη όταν η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο ορυκτό είναι μικρότερη. Ο ζεόλιθος που προέρχεται από υδατικά διαλύματα συμπεριφέρεται καλύτερα συγκριτικά με αυτόν που απομακρύνεται από εκροή MBR και ΠΕΥΑ, γεγονός που δείχνει ότι το είδος της υγρής φάσης που λαμβάνει χώρα η προσρόφηση επηρεάζει την απόδοση της αναγέννησης. Παρόλο που η απόδοση της αναγέννησης μειώνεται σημαντικά με το πέρας των διαδοχικών προσρόφησης/εκρόφησης, ο ζεόλιθος διατηρεί μέρος της προσροφητικής του ικανότητας ιδιαίτερα στην περίπτωση του Pb. Η συγκέντρωση του Pb που προσροφάται στο ζεόλιθο είναι μεγαλύτερη από 10 mg g⁻¹ στον 9^ο κύκλο για όλα τα είδη υγρής φάσης, καθώς περισσότερα από 100 mg l⁻¹ Pb απομακρύνονται από την υγρή φάση. Σε ορισμένες περιπτώσεις (π.χ. 6^{ος} κύκλος για το Pb και 5^{ος} κύκλος για τον Zn) η εκρόφηση του Pb και του Zn υπερβαίνει την προσρόφηση για το δεδομένο κύκλο. Αυτό πιθανά οφείλεται σε αλλαγές στην επιφάνεια και τη δομή του ορυκτού λόγω της πρόσληψης του K⁺ κατά τη διάρκεια των διαδοχικών κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης.

10.4 Κινητική προσρόφησης – εκρόφησης

Στην παρούσα Ενότητα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από την εξέταση της κινητικής την προσρόφησης / εκρόφησης του Pb και του Zn στον / από το ζεόλιθο. Σημειώνεται ότι για να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός της προσρόφησης με την εκρόφηση η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται στο ορυκτό στην ισορροπία συμβολίζεται ως q_{ea} (αντί για q_e) και σε χρόνο t ως q_{ta} (αντί για q_t). Στο Σχήμα 10.6 φαίνεται η συγκέντρωση του Pb και του Zn που προσροφάται στο ζεόλιθο σε υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και ΠΕΥΑ σε pH 3.5 ($C_0 = 320 \text{ mg l}^{-1}$) με το χρόνο.

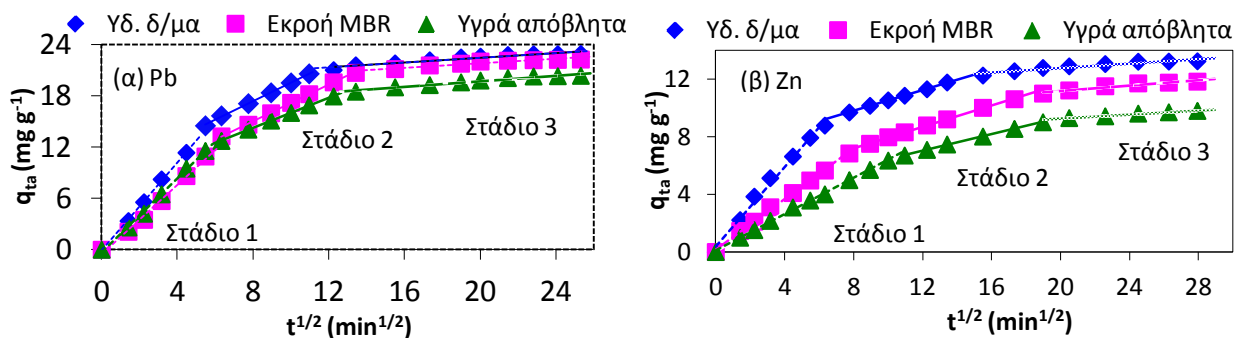


Σχήμα 10.6: Συγκέντρωση (mg g⁻¹) Pb και Zn που προσροφάται στο ζεόλιθο σε υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και ΠΕΥΑ σε pH=3.5 και $C_0= 320 \text{ mg l}^{-1}$ συναρτήσει του χρόνου

Η προσρόφηση του Pb στο ζεόλιθο είναι μεγαλύτερη συγκριτικά με αυτή του Zn. Επιπρόσθετα, η ισορροπία προσεγγίζεται ταχύτερα στο σύστημα προσρόφησης του Pb στο ζεόλιθο από ότι σε αυτό του Zn και στα τρία είδη υγρής φάσης. Στα αρχικά στάδια της διεργασίας, η προσρόφηση των μετάλλων είναι ταχύτερη όταν το ορυκτό περιέχεται σε υδατικά διαλύματα από ότι σε εκροή MBR και σε ΠΕΥΑ και ο απαιτούμενος χρόνος για να επέλθει η ισορροπία είναι μικρότερος στην πρώτη περίπτωση. Η προσρόφηση του Pb και του Zn στο ζεόλιθο σε υδατικό περιβάλλον είναι μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει όταν το ορυκτό βρίσκεται στα άλλα δύο είδη υγρής φάσης. Η ισορροπία προσεγγίζεται περίπου σε 240 min για το σύστημα του Pb-ζεόλιθου και σε 360 min για το σύστημα Zn-ζεόλιθου.

Διάφορα μοντέλα αντίδρασης και διάχυσης έχουν εφαρμοστεί στη βιβλιογραφία για να περιγράψουν την κινητική της προσρόφησης και της εκρόφησης των μετάλλων (Sparks, 1989). Οι εξισώσεις πρώτης, δεύτερης τάξης και Elovich, καθώς και οι εξισώσεις διάχυσης (νόμος του Fick) έχουν επιτυχώς εφαρμοστεί για την περιγραφή της προσρόφησης/εκρόφησης των μετάλλων σε/από ορυκτά. Κάθε εξίσωση έχει τους δικούς της περιορισμούς και συγκεκριμένη εφαρμοσιμότητα για την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων. Οι μηχανισμοί που λαμβάνουν χώρα δεν μπορούν να περιγραφούν πλήρως από ένα μόνος συγκεκριμένο μοντέλο (Zaman et al., 2009). Τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης των μετάλλων στο

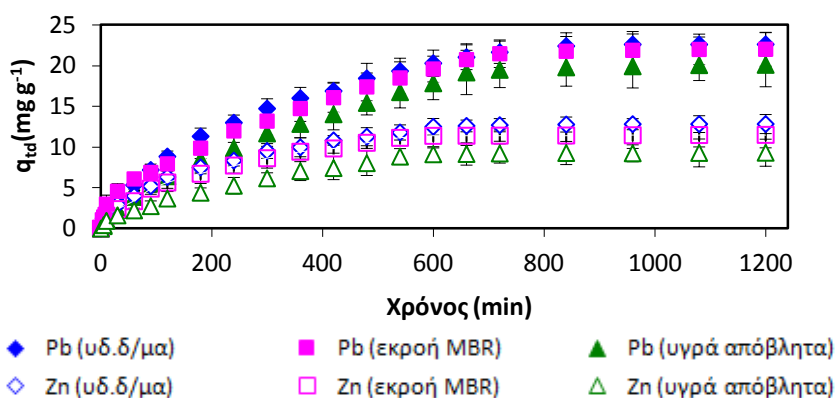
ζεόλιθο στα τρία είδη υγρής φάσης αρχικά εφαρμόζονται στις μη γραμμικές μορφές των εξισώσεων κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich. Οι εξισώσεις που περιγράφουν την κινητική της προσρόφησης δίνονται στην Ενότητα 4.2. Οι συντελεστές των εξισώσεων κινητικής και το σφάλμα τους $\Delta q(\%)$ συνοψίζονται στον Πίνακα 10.4. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η εξίσωση Elovich χαρακτηρίζεται από το μικρότερο σφάλμα. Ο συντελεστής α της εξίσωσης Elovich είναι μεγαλύτερος για την προσρόφηση του Pb από ότι του Zn δείχνοντας την ταχύτερη προσρόφηση του Pb στο ζεόλιθο. Επίσης, η τιμή του α είναι μεγαλύτερη όταν η προσρόφηση πραγματοποιείται σε υδατικά διαλύματα σε σύγκριση με τα ΠΕΥΑ και την εκροή MBR. Η εξίσωση δεύτερης τάξης παρουσιάζει ικανοποιητική σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα κινητικής και εμφανίζει μικρότερο σφάλμα σε σύγκριση με την εξίσωση πρώτης τάξης. Επίσης, το q_{ea} (mg g^{-1}) που προβλέπεται από την εξίσωση δεύτερης τάξης προσεγγίζει περισσότερο το πειραματικό από ότι το q_{ea} που προσδιορίζεται από την εξίσωση πρώτης τάξης. Στη συνέχεια, τα πειραματικά δεδομένα εφαρμόζονται στην εξίσωση (4.29) που περιγράφει τη διάχυση των ιόντων στο υγρό οριακό στρώμα του ορυκτού (external mass transfer) και στην εξίσωση (4.31) ενδοσωματιδιακής διάχυσης (intraparticle diffusion model) (Πίνακας 10.4). Η εφαρμογή της εξίσωσης επιφανειακής διάχυσης είναι εφικτή μόνο κατά τα αρχικά στάδια της διεργασίας. Η διάρκεια τη διάχυσης του Pb στο υγρό οριακό στρώμα του ζεόλιθου είναι σημαντικά μικρότερη από αυτή του Zn σε όλα τα είδη υγρής φάσης. Ωστόσο, η χρονική διάρκεια διάχυσης των μετάλλων στην επιφάνεια του ορυκτού είναι μεγαλύτερη (>20 min) συγκριτικά με αυτή που προκύπτει στην Ενότητα 6.2.1, όπου εξετάζεται η προσρόφηση του Pb και του Zn σε ΠΕΥΑ και υδατικά διαλύματα σε $\text{pH} = 6$. Αυτό συμβαίνει καθότι στα συγκεκριμένα συστήματα εφαρμόζεται σημαντική ανάδευση (800 rpm), ενώ τα πειράματα της παρούσας ενότητας πραγματοποιούνται σε αντιδραστήρες χωρίς ανάδευση. Ο συντελεστής επιφανειακής διάχυσης (k_f) είναι σημαντικά μεγαλύτερος για το Pb σε σχέση με τον Zn, υποδηλώνοντας την ταχύτερη διάχυση του πρώτου μετάλλου στο υγρό οριακό στρώμα του ζεόλιθου που περιέχεται στα τρία είδη υγρής φάσης. Επιπλέον, συντελεστής k_f είναι μεγαλύτερος για την επιφανειακή διάχυση των μετάλλων στο ορυκτό που περιέχεται σε υδατικά διαλύματα από ότι σε ΠΕΥΑ και εκροή MBR. Σε όλες τις περιπτώσεις η συγκέντρωση των ιόντων στην επιφάνεια του ζεόλιθου είναι αμελητέα ($C_s \rightarrow 0$). Η εξίσωση επιφανειακής διάχυσης δεν μπορεί να εφαρμοστεί μετά την ολοκλήρωση του αρχικού σταδίου της διεργασίας, καθότι υπάρχει σημαντική απόκλιση με τα πειραματικά δεδομένα. Στο Σχήμα 10.7 δίνεται το διάγραμμα τη ενδοσωματιδιακής διάχυσης (q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$) του Pb και του Zn στο ζεόλιθο στα τρία είδη υγρής φάσης.



Σχήμα 10.7: Διάγραμμα ενδοσωματιδιακής διάχυσης (q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$) του (α) Pb και του (β) Zn στο ζεόλιθο σε υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και ΠΕΥΑ ($\text{pH}=3.5$, $C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$)

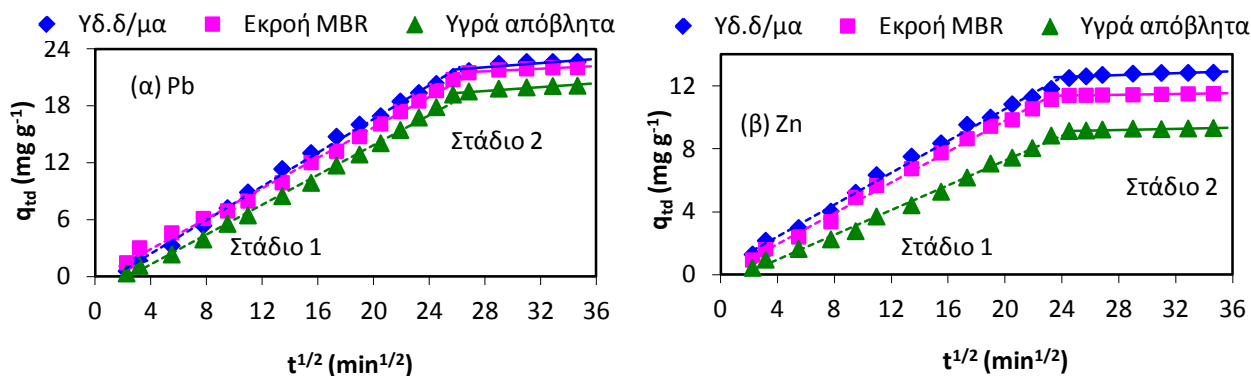
Σε όλα τα διαγράμματα διακρίνονται τρεις γραμμικές περιοχές, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διάχυση πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Ο ρυθμός της διάχυσης μειώνεται καθώς αυξάνεται ο χρόνος επαφής του μετάλλου με το ορυκτό. Στο πρώτο στάδιο παρατηρείται ραγδαία προσρόφηση των μετάλλων στο ορυκτό και το k_{id1} είναι μεγαλύτερο από αυτό του δεύτερου και του τρίτου σταδίου. Ο ρυθμός διάχυσης (k_{id1}) του Zn και του Pb στο ζεόλιθο κατά το πρώτο στάδιο είναι μεγαλύτερος στα υδατικά διαλύματα συγκριτικά με την εκροή MBR και τα ΠΕΥΑ, λόγω του αυξημένου ανταγωνισμού του Pb και του Zn με άλλα ιόντα που περιέχονται στα δύο τελευταία είδη υγρής φάσης για τις ενεργές θέσεις προσρόφησης. Επιπλέον, το k_{id1} του Pb στο ζεόλιθο είναι μεγαλύτερο από αυτό του Zn. Στο δεύτερο στάδιο παρατηρείται σταδιακή διάχυση των ιόντων στην επιφάνεια και το εσωτερικό των πόρων του ορυκτού και ο ρυθμός διάχυσης είναι σημαντικά μικρότερος από αυτόν του πρώτου σταδίου. Η ενδοσωματιδιακή διάχυση κατά το δεύτερο στάδιο διαρκεί 15–17% και κατά 15–31% του συνολικού χρόνου προσρόφησης του Pb και του

Zn στο ζεόλιθο αντίστοιχα, ανάλογα με το είδος της υγρής φάσης στην οποία περιέχεται το ορυκτό. Στο τρίτο στάδιο ο ρυθμός της διεργασίας είναι εξαιρετικά μικρός, καθώς το σύστημα προσεγγίζει την ισορροπία. Συμπερασματικά, στο μηχανισμό της προσρόφησης των μετάλλων στο ζεόλιθος εμπλέκεται τόσο η ενδοσωματιδιακή διάχυση όσο και η διάχυση των μετάλλων στο υγρό οριακό στρώμα του ορυκτού με την τελευταία να επικρατεί στα αρχικά μόνο στάδια της διεργασίας. Τα πειραματικά δεδομένα κινητικής εφαρμόζονται στις εξισώσεις Reichenberg, Vermeulen και ομοιογενούς διάχυσης (Homogeneous diffusion) που ισχύει για μεγάλους χρόνους προσρόφησης και πηγάζει από το νόμο του Fick (Ενότητα 4.3) προκειμένου να προσδιοριστεί ο συντελεστής διάχυσης (D_{eff}) των μετάλλων στο ζεόλιθο (Πίνακα 10.4). Το D_{eff} είναι μεγαλύτερο για το Pb σε σύγκριση με τον Zn, δείχνοντας αποτελεσματικότερη διάχυση για το πρώτο μέταλλο. Επιπλέον, το D_{eff} των μετάλλων στο ζεόλιθο σε υδατικά διαλύματα είναι μεγαλύτερο από αυτό που προσδιορίζεται για την εκρόη MBR και τα ΠΕΥΑ, γεγονός που επιβεβαιώνει ότι το είδος της υγρής φάσης επηρεάζει τη διάχυση. Η απουσία ανταγωνιστικών ιόντων διευκολύνει τη διάχυση του Pb και του Zn στο ζεόλιθο. Στο Σχήμα 10.8 φαίνεται η συγκέντρωση του Pb και του Zn που εκροφάται από το ζεόλιθο που προέρχεται από υδατικά διαλύματα, εκρόη MBR και ΠΕΥΑ με το χρόνο.



Σχήμα 10.8: Συγκέντρωση (mg g^{-1}) Pb και Zn που εκροφάται από το ζεόλιθο που προέρχεται από υδατικά διαλύματα, εκρόη MBR και ΠΕΥΑ συναρτήσει του χρόνου εφαρμόζοντας 3M KCl και 1M KCl, αντίστοιχα

Η αρχική διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για τη διεργασία της εκρόφησης είναι η συγκέντρωση των μετάλλων που έχει προσροφηθεί στο ορυκτό στα τρία είδη υγρής φάσης στην ισορροπία (Πίνακας 3.19). Τα διαλύματα που εφαρμόζονται στα πειράματα εξέτασης της κινητικής της εκρόφησης του Pb και του Zn είναι 3M KCl και 1M KCl, αντίστοιχα. Η εκρόφηση των μετάλλων είναι πιο αργή διεργασία από την προσρόφηση, καθώς ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία είναι 600 min για τον Zn και 840 min για το Pb. Ο χρόνος που απαιτείται για να προσεγγίσει την ισορροπία η εκρόφηση του Pb από το ζεόλιθο είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο του Zn, παρόλο που ο ρυθμός εκρόφησης του Pb είναι μεγαλύτερος. Η συγκέντρωση του Pb που είχε προσροφηθεί στο ζεόλιθο είναι μεγαλύτερη από αυτή του Zn. Τα πειραματικά δεδομένα της εκρόφησης εφαρμόζονται στις εξισώσεις κινητικής πρώτης τάξης (4.19), δεύτερης τάξης (4.24), Elovich (4.26) και παραβολικής διάχυσης (4.33). Οι συντελεστές και το σφάλμα των εξισώσεων κινητικής δίνονται στον Πίνακα 10.5. Η εξίσωση δεύτερης τάξης δεν περιγράφει ικανοποιητικά τα δεδομένα εκρόφησης, και προβλέπει αρνητικές τιμές του q_{ed} . Καθώς οι αρνητικές τιμές του q_{ed} δεν έχουν φυσική σημασία, η εξίσωση επιλύεται θέτοντας τον περιορισμό $q_{ed} \geq 0$, με αποτέλεσμα να προβλέπεται $q_{ed} = 0$, σε όλες τις περιπτώσεις. Για το λόγο αυτό το σφάλμα της εξίσωσης δεύτερης τάξης είναι πολύ μεγάλο. Η εξίσωση Elovich παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα εκρόφησης. Ο ρυθμός εκρόφησης των μετάλλων (α_d) που προβλέπεται από την εξίσωση Elovich είναι σε κάθε περίπτωση μικρότερος από τον αντίστοιχο ρυθμό προσρόφησης. Το διάγραμμα της συγκέντρωσης των μετάλλων που εκροφάται στο διάλυμα αναγέννησης συναρτήσει του $t^{1/2}$ χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του σταδίου που ελέγχει τη διεργασία (Σχήμα 10.9).



Σχήμα 10. 9: Συγκέντρωση (mg g^{-1}) Pb και Zn που εκροφάται από το ζεόλιθο (q_{tad} συναρτήσει του $t^{1/2}$) που προέρχεται από υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και ΠΕΥΑ εφαρμόζοντας 3M KCl και 1M KCl, αντίστοιχα

Η εκρόφηση διενεργείται σε δύο στάδια σε αντίθεση με την προσρόφηση που πραγματοποιείται σε τρία στάδια. Αρχικά παρατηρείται σταδιακή εκρόφηση των μετάλλων από τους μεσοπόρους και τους μικροπόρους του ζεόλιθου, ενώ η δεύτερη γραμμική περιοχή συνδέεται με την ισορροπία. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται από το γεγονός ότι οι συντελεστές διάχυσης του δεύτερου σταδίου της προσρόφησης (K_{ia2}) είναι συγκρίσιμοι με αυτούς του πρώτου σταδίου της εκρόφησης (K_{id1}). Το βασικό συμπέρασμα είναι ότι η εκρόφηση των μετάλλων είναι σημαντικά πιο αργή διεργασία από την προσρόφηση. Επιπλέον, τα ιόντα που παρουσιάζουν μεγαλύτερη ευκολία προσρόφησης χαρακτηρίζονται ταυτόχρονα από μεγαλύτερη δυσκολία εκρόφησης. Ο ρυθμός εκρόφησης των μετάλλων από ζεόλιθο που προέρχεται από υδατικά διαλύματα είναι υψηλότερος από αυτόν που προκύπτει για το ζεόλιθο που προέρχεται από εκροή MBR και ΠΕΥΑ. Τέλος, ο ρυθμός εκρόφησης του Pb από το ζεόλιθο είναι μεγαλύτερος από αυτόν του Zn, παρόλο που η εκρόφηση του πρώτου μετάλλου απαιτεί περισσότερο χρόνο για να προσεγγίσει την ισορροπία.

Πίνακας 10.4: Συντελεστές των εξισώσεων κινητικής της προσρόφησης του Pb και του Zn στο ζεόλιθο σε υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και υγρά απόβλητα (ΠΕΥΑ) σε pH = 3.5 ($C_0=320 \text{ mg l}^{-1}$)^α

Pb																
Υγρή φάση	Πρώτης-τάξης			Δεύτερης-τάξης			Elovich			Πειραματικό						
	$k_{1a} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$q_a \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$\Delta q \text{ (\%)}$	$k_{2a} \text{ (g mg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	$q_a \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$\Delta q \text{ (\%)}$	$\alpha \text{ (mg g}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	$\beta \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	$\Delta q \text{ (\%)}$	$q_{ea, exp} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$t_{eq} \text{ (min)}$					
Υδ.δ/μα	0.0535	20.68	13.47	0.00282	22.81	6.95	2.655	0.233	7.88	22.90	240					
Εκροή MBR	0.0323	20.07	13.80	0.00158	22.80	7.74	1.208	0.203	7.75	22.25	300					
Υγρά απόβλητα	0.0464	17.79	14.63	0.00270	19.89	7.87	1.806	0.254	6.41	20.34	300					
Zn																
Υγρή φάση	Πρώτης-τάξης			Δεύτερης-τάξης			Elovich			Πειραματικό						
	$k_{1a} \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$q_a \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$\Delta q \text{ (\%)}$	$k_{2a} \text{ (g mg}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	$q_a \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$\Delta q \text{ (\%)}$	$\alpha \text{ (mg g}^{-1}\text{min}^{-1}\text{)}$	$\beta \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	$\Delta q \text{ (\%)}$	$q_{ea, exp} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	$t_{eq} \text{ (min)}$					
Υδ.δ/μα	0.0653	11.30	16.07	0.00650	12.42	8.88	2.093	0.454	5.20	13.23	360					
Εκροή MBR	0.0328	9.54	21.49	0.00372	10.74	15.01	0.784	0.464	6.28	11.82	400					
Υγρά απόβλητα	0.0248	7.94	22.52	0.00337	8.97	16.34	0.469	0.532	7.97	9.79	400					
Υγρή φάση	Εξωτερική μεταφορά μάζας ^γ		Ενδοσωματιδιακή διάχυση						Εξωτερική μεταφορά μάζας ^γ		Ενδοσωματιδιακή διάχυση					
	Pb		Pb						Zn		Zn					
	$k_f \text{ (m min}^{-1}\text{)}$	$\Delta q \text{ (\%)}$	$k_{ia1} \text{ (mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}\text{)}$	$k_{ia2} \text{ (mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}\text{)}$	$k_{ia3} \text{ (mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}\text{)}$	R_1^2	R_2^2	R_3^2	$k_f \text{ (m min}^{-1}\text{)}$	$\Delta q \text{ (\%)}$	$k_{ia1} \text{ (mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}\text{)}$	$k_{ia2} \text{ (mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}\text{)}$	$k_{ia3} \text{ (mg g}^{-1}\text{min}^{-1/2}\text{)}$	R_1^2	R_2^2	R_3^2
Υδ.δ/μα	4.696×10^{-4}	6.95	2.5689	1.0897	0.1403	0.999	0.999	0.919	1.785×10^{-4}	6.63	1.3812	0.3612	0.0777	0.990	0.999	0.911
Εκροή MBR	2.866×10^{-4}	4.09	2.0314	1.0793	0.1306	0.991	0.999	0.916	0.910×10^{-4}	4.29	0.8728	0.3689	0.0935	0.998	0.999	0.937
Υγρά απόβλητα	3.169×10^{-4}	5.71	2.1502	0.8799	0.1616	0.998	0.999	0.966	0.498×10^{-4}	3.71	0.6268	0.2860	0.0689	0.999	0.999	0.989
Υγρή φάση	Reichenberg				Ομοιογενής διάχυση για $t \rightarrow \infty$				Vermeulen							
	Pb		Zn		Pb		Zn		Pb		Zn					
	$D_{eff} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	R^2	$D_{eff} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	R^2	$D_{eff} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	R^2	$D_{eff} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	R^2	$D_{eff} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	R^2	$D_{eff} \text{ (m}^2 \text{ s}^{-1}\text{)}$	R^2				
Υδ.δ/μα	6.14×10^{-12}	0.9835	4.92×10^{-12}	0.9805	6.30×10^{-12}	0.9776	5.05×10^{-12}	0.9769	6.20×10^{-12}	0.9799	4.92×10^{-12}	0.9754				
Εκροή MBR	6.08×10^{-12}	0.9962	3.95×10^{-12}	0.9926	6.33×10^{-12}	0.9922	4.13×10^{-12}	0.9928	5.84×10^{-12}	0.9964	3.65×10^{-12}	0.9884				
Υγρά απόβλητα	5.35×10^{-12}	0.9766	3.53×10^{-12}	0.9963	5.53×10^{-12}	0.9730	3.77×10^{-12}	0.9945	5.23×10^{-12}	0.9733	3.28×10^{-12}	0.9936				

^α: Ο δείκτης a συμβολίζει την προσρόφηση, ^β: διάχυση μεταλλικών κατιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην επιφάνεια του προσροφητή (external mass transfer)

Πίνακας 10.5: Συντελεστές των εξισώσεων κινητικής της εκρόφησης του Pb και του Zn από το ζεόλιθο που προέρχεται από υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και υγρά απόβλητα (ΠΕΥΑ) εφαρμόζοντας 3M KCl και 1M KCl, αντίστοιχα^α

Pb											
Υγρή φάση προσρόφησης ^β	Πρώτης-τάξης			Δεύτερης-τάξης			Elovich			Πειραματικό	
	$k_{1d} (\text{min}^{-1})$	$q_d (\text{mg g}^{-1})$	$\Delta q (\%)$	$k_{2d} (\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	$q_d (\text{mg g}^{-1})$	$\Delta q (\%)$	$\alpha_d (\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1})$	$\beta (\text{g mg}^{-1})$	$\Delta q (\%)$	$q_{ed} (\text{mg g}^{-1})$	$t_{eq} (\text{min})$
Υδ.δ/μα	0.00415	0.01	24.35	20.45×10^{-4}	0	65.98	0.167	0.144	11.76	0.29	840
Εκροή MBR	0.00425	0.03	26.09	22.27×10^{-4}	0	66.16	0.306	0.219	20.65	0.23	840
Υγρά απόβλητα	0.00405	0.03	24.69	20.19×10^{-4}	0	64.46	0.101	0.136	11.12	0.24	840
Zn											
Υγρή φάση προσρόφησης ^β	Πρώτης-τάξης			Δεύτερης-τάξης			Elovich			Πειραματικό	
	$k_{1d} (\text{min}^{-1})$	$q_d (\text{mg g}^{-1})$	$\Delta q (\%)$	$k_{2d} (\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	$q_d (\text{mg g}^{-1})$	$\Delta q (\%)$	$\alpha_d (\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1})$	$\beta (\text{g mg}^{-1})$	$\Delta q (\%)$	$q_{ed} (\text{mg g}^{-1})$	$t_{eq} (\text{min})$
Υδ.δ/μα	0.00507	0.31	16.56	18.25×10^{-4}	0	40.62	0.231	0.350	12.29	0.40	600
Εκροή MBR	0.00585	0.27	19.91	24.79×10^{-4}	0	42.60	0.162	0.345	11.57	0.32	600
Υγρά απόβλητα	0.00483	0.38	19.41	16.79×10^{-4}	0	36.24	0.075	0.357	12.91	0.48	600
Παραβολική διάχυση											
Υγρή φάση προσρόφησης ^β	Pb				Zn						
	$k_{id1} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	$k_{id2} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	R_1^2	R_2^2	$k_{id1} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	$k_{id2} (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2})$	R_1^2	R_2^2			
Υδ.δ/μα	0.88972	0.1120	0.9973	0.6911	0.5059	0.0313	0.9950	0.8286			
Εκροή MBR	0.80010	0.0684	0.9961	0.8984	0.4909	0.0118	0.9955	0.9956			
Υγρά απόβλητα	0.78583	0.0993	0.9971	0.9000	0.3945	0.0168	0.9942	0.8319			

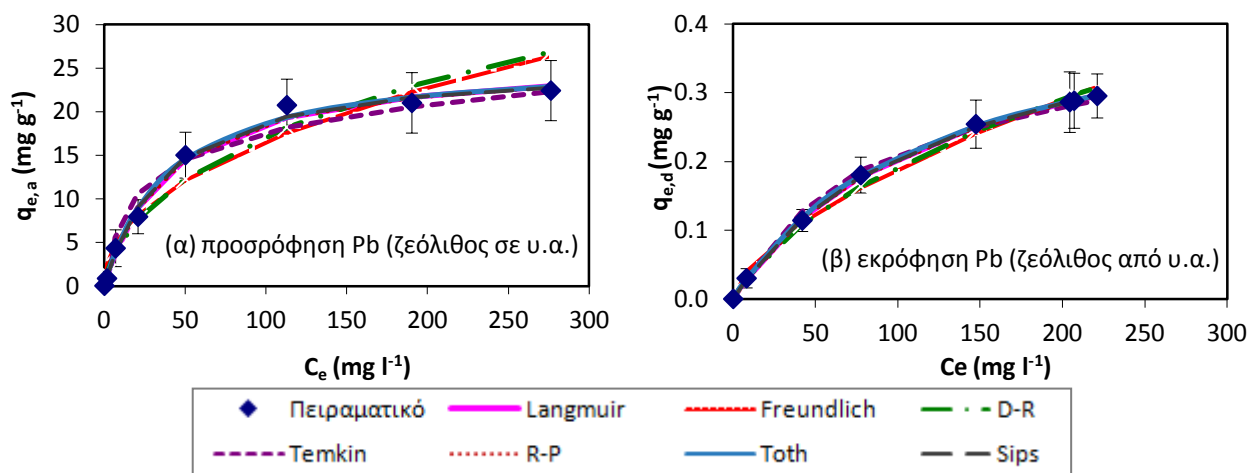
^α Ο δείκτης d συμβολίζει την εκρόφηση, ^β υγρή φάση προσρόφησης από την οποία έχει ληφθεί το ορυκτό ώστε να ακολουθήσει η εκρόφηση του μετάλλου

10.5 Ισόθερμες προσρόφησης – εκρόφησης

Τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης /εκρόφησης του Pb και του Zn στον/από το ζεόλιθο εφαρμόζονται στις εξισώσεις δύο και τριών παραμέτρων που δίνονται στην Ενότητα 4.1 (Πίνακας 10.6 & 10.7). Προκειμένου να πραγματοποιηθεί διαχωρισμός της προσρόφησης από την εκρόφηση στα δεδομένα του Πίνακα 10.6 & 10.7 χρησιμοποιείται ο δείκτης a στους συντελεστές της προσρόφησης και ο δείκτης d στους συντελεστές της εκρόφησης. Το εύρος των αρχικών συγκεντρώσεων των μετάλλων στα πειράματα εξέτασης της ισορροπίας της προσρόφησης/ εκρόφησης δίνονται στον Πίνακα 3.19. Η εξίσωση Langmuir παρουσιάζει τη μεγαλύτερη σύγκλιση με τα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με τις υπόλοιπες εξισώσεις δύο παραμέτρων. Οι εξισώσεις τριών παραμέτρων (R-P, Sips και Toth) χαρακτηρίζονται από μικρό σφάλμα και προσεγγίζουν την εξίσωση Langmuir με τους συντελεστές β , T και n_s να συγκλίνουν ή να είναι ίσοι με τη μονάδα. Το είδος της υγρής φάσης επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα του ορυκτού. Η σειρά που ακολουθείται στα $q_{m,a}$ είναι υδατικό διάλυμα > εκροή MBR > ΠΕΥΑ. Η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων (NH_4^+ στα ΠΕΥΑ και K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} στα ΠΕΥΑ και στην εκροή MBR) μειώνει την προσρόφηση των μετάλλων στο ορυκτό. Η μείωση της απόδοσης του ζεόλιθου είναι μεγαλύτερη για την πρόσληψη του Zn σε σύγκριση με το Pb. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου για την πρόσληψη Zn από ΠΕΥΑ μειώνεται κατά 25% σε σύγκριση με αυτή που προκύπτει για τα υδατικά διαλύματα. Η αντίστοιχη μείωση για το Pb είναι 17–20%. Μείωση του $q_{m,a}$ παρατηρείται όταν η προσρόφηση πραγματοποιείται σε εκροή MBR η οποία κυμαίνεται από 18–19% για το Zn και 3–10% για το Pb. Οι διακυμάνσεις οφείλονται στα διαφορετικά $q_{m,a}$ που προβλέπονται από τις ισόθερμες. Η μεγαλύτερη μείωση του $q_{m,a}$ του ζεόλιθου σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων από ότι στην εκροή MBR οφείλεται κυρίως στην παρουσία των αμμωνιακών ιόντων για τα οποία ο ζεόλιθος εμφανίζει υψηλή εκλεκτικότητα. Η καλύτερη απόδοση του ζεόλιθου στα υδατικά διαλύματα επαληθεύεται από τις υψηλότερες τιμές των συντελεστών K_L (Langmuir), K_F (Freundlich) και K_R (R-P). Το $q_{m,a}$ του ζεόλιθου είναι μεγαλύτερο για το Pb σε σχέση με τον Zn, δείχνοντας την μεγαλύτερη εκλεκτικότητα του ορυκτού για το Pb. Το τελευταίο επιβεβαιώνεται από τις υψηλότερες τιμές των συντελεστών K_L , K_F και K_R . Η τιμή του R_L κυμαίνεται μεταξύ $0 < R_L < 1$ δείχνοντας ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή. Η τιμή της μέσης ενέργειας προσρόφησης (E) κυμαίνεται από 8–16 kJ mol^{-1} , που δείχνει ότι η προσρόφηση του μετάλλου στο ζεόλιθο πραγματοποιείται με ιοντοεναλλαγή. Σημειώνεται ότι το $q_{m,a}$ του ζεόλιθου για το Pb σε υδατικά διαλύματα και ΠΕΥΑ (pH 3.5) είναι σημαντικά μικρότερο από αυτό που προσδιορίζεται κατά την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας στα ίδια είδη υγρής φάσης σε pH 6. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι η προσρόφηση του Pb ευνοείται σε pH 6. Αντίθετα, οι διαφορές είναι μικρές στην περίπτωση του Zn. Στον Πίνακα 10.2 δίνεται συγκριτικά το $q_{m,a}$ του ζεόλιθου για το Pb και τον Zn που προσδιορίζεται στην παρούσα μελέτη τη συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται σε διάφορα ορυκτά που εξετάζονται στη βιβλιογραφία. Το $q_{m,a}$ του ζεόλιθου για το Pb και τον Zn είναι μεγαλύτερο από αυτό που προσδιορίζεται για την προσρόφηση των μετάλλων σε διάφορα ορυκτά (Kul & Koyuncu, 2010; Sprynskyy et al., 2006; Bektas & Kara, 2004; κ.λ.π.). Επιπλέον, παρατηρείται ότι η απόδοση του ζεόλιθου για την προσρόφηση του Pb είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή που αναφέρεται από κάποιους ερευνητές (Castaldi et al., 2008, Günay, et al., 2007) που εφαρμόζουν το ίδιο ορυκτό. Αυτό οφείλεται κυρίως στο χαμηλό pH (3.5) των διαλυμάτων που λαμβάνει χώρα η προσρόφηση και που εισάγει ανταγωνιστικά προς το μέταλλο πρωτόνια. Ακόμα, ο προσδιορισμός του $q_{m,a}$ εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το εύρος των αρχικά διαθέσιμων συγκεντρώσεων που εξετάζονται με αποτέλεσμα η σύγκριση να μην είναι απόλυτη.

Οι αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις για τον προσδιορισμό των ισόθερμων εκρόφησης είναι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων έχουν ήδη προσροφηθεί στο ορυκτό στην ισορροπία. Τα διαλύματα που εφαρμόζονται στα πειράματα ισορροπίας για την εκρόφηση του Pb και του Zn είναι 3M KCl και 1M KCl αντίστοιχα. Η εκρόφηση των μετάλλων από το ορυκτό ακολουθεί όπως και η προσρόφηση την εξίσωση Langmuir για όλα τα εξεταζόμενα συστήματα, ενώ μικρό είναι και το σφάλμα των εξισώσεων τριών παραμέτρων. Η εκρόφηση επηρεάζεται από το είδος του μετάλλου (Zn ή Pb) και από το είδος της υγρής φάσης στην οποία έχει διενεργηθεί η προσρόφηση. Σε όλες τις περιπτώσεις η μέγιστη συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει προσροφημένη στο ορυκτό στην ισορροπία (μετά την ολοκλήρωση της εκρόφησης) είναι πολύ μικρή ($q_{m,d} < 0.7 \text{ mg g}^{-1}$), δείχνοντας την αποτελεσματικότητα του διαλύματος εκρόφησης. Το $q_{m,d}$ είναι ελαφρά μεγαλύτερο για την εκρόφηση των μετάλλων από ζεόλιθο που προέρχεται από πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Αυτό δείχνει ότι η εκρόφηση πιθανά

δυσχεραίνεται από την παρουσία συστατικών των υγρών αποβλήτων που έχουν προσροφηθεί στο ορυκτό. Ο λόγος $K_{L,d}/K_{L,a}$ είναι μεγαλύτερος για τον Zn σε σύγκριση με το Pb, γεγονός που δείχνει τη μεγαλύτερη προτίμηση του Zn για την υγρή φάση. Στο ενδεικτικό Σχήμα 10.10 τα πειραματικά δεδομένα συγκρίνονται με τις εξισώσεις ισορροπίας που εφαρμόζονται για την προσρόφηση/εκρόφηση του Pb στον/από το ζεόλιθο.



Σχήμα 10.10: Ισόθερμες (α) προσρόφησης και (β) εκρόφησης (με χρήση 3M KCl) Pb στο/από ζεόλιθο που περιέχεται/προέρχεται σε/από υγρά απόβλητα (υ.α.)

Πίνακας 10.6(α): Συντελεστές μη - γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την προσρόφηση του Pb και του Zn στο ζεόλιθο που περιέχεται σε υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και υγρά απόβλητα^α

Μέταλλο (pH)	Υγρή φάση ^β	Langmuir					Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)					Temkin		
		q _{m,a} (mg g ⁻¹)	q _{m,a} (mmol g ⁻¹)	K _{L,a} (l mg ⁻¹)	R _{L,a}	χ ²	K _{F,a} (mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹)	n _a	χ ²	q _{m,a} (mg g ⁻¹)	q _{m,a} (mmol g ⁻¹)	β _a (mol ² kJ ⁻²)	E _a (kJ mol ⁻¹)	χ ²	A _a (l mg ⁻¹)	b _a (J mol ⁻¹)	χ ²
Zn (pH = 3.5)	Υδ.δ/μα	17.60	0.27	0.0166	0.1-0.86	0.20	1.09	2.13	1.55	55.85	0.85	6.92×10 ⁻³	8.50	1.46	0.35	818.92	0.70
Zn (pH = 3.5)	Εκροή MBR	14.20	0.22	0.0138	0.13-0.88	0.27	0.81	2.13	1.73	42.93	0.66	7.03×10 ⁻³	8.44	1.40	0.33	1038.4	1.04
Zn (pH = 3.5)	Υ.Α.	13.19	0.20	0.0136	0.14-0.88	0.17	0.76	2.14	1.46	41.36	0.63	7.23×10 ⁻³	8.32	1.32	0.27	1068.1	0.57
Pb (pH = 3.5)	Υδ. δ/μα	32.69	0.16	0.0270	0.1-0.86	0.28	2.44	2.10	4.08	144.48	0.70	5.22×10 ⁻³	9.79	2.86	0.59	451.07	5.67
Pb (pH = 3.5)	Εκροή MBR	29.47	0.14	0.0243	0.09-0.84	0.51	2.04	2.07	2.96	117.37	0.57	5.09×10 ⁻³	9.91	1.87	0.55	503.89	5.48
Pb (pH = 3.5)	Υ.Α.	26.25	0.13	0.0249	0.09-0.84	0.34	2.02	2.19	3.12	103.59	0.50	5.08×10 ⁻³	9.92	2.17	0.49	542.53	4.73

Πίνακας 10.6(β): Συντελεστές μη - γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων τριών παραμέτρων για την προσρόφηση του Pb και του Zn στο ζεόλιθο που περιέχεται σε υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και υγρά απόβλητα^α

Μέταλλο (pH)	Υγρή φάση ^β	R-P				Toth					Sips				
		K _{R,a} (l g ⁻¹)	a _{R,a} (l mg ⁻¹)	β _{R-P,a}	χ ²	q _{m,a} (mg g ⁻¹)	q _{m,a} (mmol g ⁻¹)	A _{T,a} (mg l ⁻¹) ^T	T _a	χ ²	q _{m,a} (mg g ⁻¹)	q _{m,a} (mmol g ⁻¹)	a _{s,a} (l mg ⁻¹)	n _{s,a}	χ ²
Zn (pH = 3.5)	Υδ.δ/μα	0.291	0.017	1.00	0.20	17.60	0.27	60.42	1.00	0.20	16.20	0.25	0.02	1.14	0.14
Zn (pH = 3.5)	Εκροή MBR	0.199	0.016	0.98	0.29	14.43	0.22	62.92	0.97	0.29	13.28	0.20	0.02	1.11	0.21
Zn (pH = 3.5)	Υ.Α.	0.181	0.014	0.99	0.18	13.21	0.20	72.42	0.99	0.19	12.22	0.19	0.02	1.13	0.09
Pb (pH = 3.5)	Υδ. δ/μα	0.884	0.027	1.00	0.28	32.69	0.16	36.97	1.00	0.28	30.99	0.15	0.03	1.10	0.17
Pb (pH = 3.5)	Εκροή MBR	0.733	0.028	0.98	0.52	30.07	0.15	35.14	0.96	0.51	30.07	0.15	0.02	0.97	0.51
Pb (pH = 3.5)	Υ.Α.	0.654	0.025	1.00	0.34	26.25	0.13	40.16	1.00	0.34	25.62	0.12	0.03	1.04	0.33

^αη υγρή φάση περιέχει το μέταλλο (μονοσυστατικό σύστημα) στο εύρος συγκεντρώσεων που δίνεται στον Πίνακα 3.19

Πίνακας 10.7(α): Συντελεστές μη - γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων δύο παραμέτρων για την εκρόφηση του Pb και του Zn από τον ζεόλιθο που προέρχεται από υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και υγρά απόβλητα με την εφαρμογή 3M KCl και 1M KCl, αντίστοιχα.

Μέταλλο (pH)	Υγρή φάση ^β	Langmuir				Freundlich			Dubinin-Radushkevich (D-R)				Temkin		
		q _{m,d} (mg g ⁻¹)	K _{L,d} (l mg ⁻¹)	R _{L,d}	χ ²	K _{F,d} (mg ^{1-1/n} l ^{1/n} g ⁻¹)	n _d	χ ²	q _{m,d} (mg g ⁻¹)	β _d (mol ² kJ ⁻²)	E _d (kJ mol ⁻¹)	χ ²	A _d (l mg ⁻¹)	b _d (J mol ⁻¹)	χ ²
Zn (pH = 3.5)	Υδ.δ/μα	0.32	0.0097	0.1-0.86	1.07×10 ⁻³	0.01	1.52	6.32×10 ⁻³	1.18	7.59×10 ⁻³	8.06	1.00×10 ⁻²	0.21	47111	8.31×10 ⁻³
Zn (pH = 3.5)	Εκροή MBR	0.42	0.0175	0.09-0.84	9.05×10 ⁻⁴	0.02	1.77	1.26×10 ⁻²	1.66	7.02×10 ⁻³	8.38	1.00×10 ⁻²	0.27	30818	4.08×10 ⁻³
Zn (pH = 3.5)	Υ.Α.	0.62	0.0331	0.09-0.84	3.99×10 ⁻³	0.06	2.13	2.24×10 ⁻²	2.03	5.57×10 ⁻³	9.39	1.45×10 ⁻²	0.15	13346	3.47×10 ⁻¹
Pb (pH = 3.5)	Υδ. δ/μα	0.33	0.0068	0.1-0.86	6.46×10 ⁻⁴	0.01	1.62	8.24×10 ⁻³	1.54	7.14×10 ⁻³	8.06	5.17×10 ⁻³	0.15	45288	1.18×10 ⁻²
Pb (pH = 3.5)	Εκροή MBR	0.43	0.0072	0.09-0.84	1.08×10 ⁻³	0.01	1.61	8.94×10 ⁻³	1.91	6.92×10 ⁻³	8.38	5.07×10 ⁻³	0.16	35500	1.57×10 ⁻²
Pb (pH = 3.5)	Υ.Α.	0.46	0.0083	0.09-0.84	2.28×10 ⁻⁴	0.01	1.63	6.60×10 ⁻³	2.07	6.72×10 ⁻³	9.39	3.27×10 ⁻³	0.09	25364	1.22×10 ⁻¹

Πίνακας 10.7(β): Συντελεστές μη - γραμμικών εξισώσεων ισόθερμων τριών παραμέτρων για την εκρόφιση του Pb και του Zn από τον ζεόλιθο που προέρχεται από υδατικά διαλύματα, εκροή MBR και υγρά απόβλητα με την εφαρμογή 3M KCl και 1M KCl, αντίστοιχα.

Μέταλλο (pH)	Υγρή φάση ^β	R-P				Toth				Sips			
		$K_{R,d}$ (l g ⁻¹)	$a_{R,d}$ (l mg ⁻¹)	$\beta_{R-P,d}$	χ^2	$q_{m,d}$ (mg g ⁻¹)	$A_{T,d}$ (mg l ⁻¹) ^T	T_d	χ^2	$q_{m,d}$ (mg g ⁻¹)	$a_{s,da}$ (l mg ⁻¹)	$n_{s,d}$	χ^2
Zn (pH = 3.5)	Υδ.δ/μα	0.0031	0.0103	1.00	1.07×10^{-3}	0.32	102.71	1.00	1.07×10^{-3}	0.28	0.01	1.10	8.12×10^{-4}
Zn (pH = 3.5)	Εκροή MBR	0.0072	0.0179	1.00	9.05×10^{-4}	0.42	56.99	1.00	9.05×10^{-4}	0.38	0.02	1.11	4.13×10^{-4}
Zn (pH = 3.5)	Υ.Α.	0.0220	0.0423	0.96	3.89×10^{-3}	0.66	22.17	0.91	3.89×10^{-3}	0.65	0.03	0.96	3.88×10^{-3}
Pb (pH = 3.5)	Υδ. δ/μα	0.0023	0.0068	1.00	6.46×10^{-4}	0.33	147.03	1.00	6.46×10^{-4}	0.30	0.01	1.09	3.64×10^{-4}
Pb (pH = 3.5)	Εκροή MBR	0.0031	0.0077	0.99	1.11×10^{-3}	0.43	126.34	0.98	1.11×10^{-3}	0.41	0.01	1.01	1.13×10^{-3}
Pb (pH = 3.5)	Υ.Α.	0.0038	0.0087	0.99	2.27×10^{-4}	0.47	103.36	0.97	2.24×10^{-4}	0.47	0.01	0.98	2.07×10^{-4}

^α οι αρχικά διαθέσιμες συγκεντρώσεις για μελέτη των ισόθερμων εκρόφισης είναι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων έχουν ήδη προσροφηθεί στο ορυκτό στην ισορροπία (βλ. Πίνακα 3.19, Ενότητα 3)

^β υγρή φάση προσρόφισης από την οποία έχει ληφθεί το ορυκτό, ώστε να ακολουθήσει η εκρόφιση του μετάλλου

10.6 Αξιολόγηση αναγέννησης

Η προσρόφηση των μετάλλων στο ζεόλιθο επηρεάζεται από το είδος της υγρής φάσης και η απόδοσή της μειώνεται κατά τη σειρά: υδατικά διαλύματα > εκροή MBR > ΠΕΥΑ. Η εκρόφηση εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του διαλύματος αναγέννησης, το είδος του μετάλλου που έχει προσροφηθεί στο ορυκτό, την εκλεκτικότητα του ορυκτού στο μέταλλο, καθώς και από το είδος της υγρής φάσης στο οποίο έχει λάβει χώρα η διεργασία της προσρόφησης. Η εκρόφηση του Zn είναι πιο αποτελεσματική από αυτή του Pb για τα περισσότερα διαλύματα εκρόφησης που εξετάζονται. Το KCl αποτελεί το πιο αποτελεσματικό διάλυμα για την εκρόφηση και των δύο μετάλλων (1M KCl για τον Zn, 3M KCl για το Pb) από το ζεόλιθο επιτυγχάνοντας αποδόσεις εκρόφησης > 98.5%. Η υγρή φάση στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση επηρεάζει σημαντικά την εκρόφηση, καθώς μικρότερη απόδοση της τελευταίας παρατηρείται για ζεόλιθο που προέρχεται από πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Η διεξαγωγή διαδοχικών κύκλων αναγέννησης οδηγεί σε σημαντική μείωση της απόδοσης της εκρόφησης. Η μείωση αυτή είναι μεγαλύτερη του 50% μετά το πέρας 9 και 4 κύκλων προσρόφησης/ εκρόφησης για το μόλυβδο και τον ψευδάργυρο, αντίστοιχα. Η εξέταση της κινητικής του συστήματος έδειξε ότι η εκρόφηση είναι πολύ πιο αργή διεργασία από την προσρόφηση, ενώ τα μεταλλικά ιόντα που προσροφώνται εύκολα στο ορυκτό χαρακτηρίζονται ταυτόχρονα από μεγαλύτερη δυσκολία εκρόφησης. Η προσρόφηση πραγματοποιείται με διάχυση τριών σταδίων, ενώ η εκρόφηση ακολουθεί διάχυση δύο σταδίων. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ισορροπίας έδειξαν ότι τόσο η προσρόφηση, όσο και η εκρόφηση περιγράφονται ικανοποιητικά από την εξίσωση Langmuir και από τις εξισώσεις τριών παραμέτρων. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου για το Pb είναι μεγαλύτερη από αυτή του Zn. Σε όλες τις περιπτώσεις η μέγιστη ποσότητα του μετάλλου που παραμένει προσροφημένη στο ορυκτό στην ισορροπία (μετά την ολοκλήρωση της εκρόφησης) είναι πολύ μικρή δείχνοντας την αποτελεσματικότητα του διαλύματος εκρόφησης (KCl). Ο Zn δείχνει μεγαλύτερη προτίμηση για την υγρή φάση συγκριτικά με το Pb. Στον Πίνακα 10.8 φαίνονται οι αλλαγές στη δομή του ζεόλιθου κατόπιν εφαρμογής του στους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης. Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται προσδιορισμός και σύγκριση της χημικής σύστασης (XRF ανάλυση) του φυσικού και του τροποποιημένου (αναγεννημένου) ζεόλιθου. Παρατηρείται ότι λόγω της παρουσίας του ζεόλιθου σε διάλυμα KCl αυξάνεται σημαντικά η συγκέντρωση του καλίου στο ορυκτό.

Πίνακας 10.8: Χημική ανάλυση φυσικού (πριν τη χρήση του) και αναγεννημένου ζεόλιθου (% κ.β.)

Οξειδίο	Χημική σύσταση (% κ.β.)		Κανονικοποιημένη χημική σύσταση (% κ.β.)	
	Φυσικός ζεόλιθος	Αναγεννημένος ζεόλιθος	Φυσικός ζεόλιθος	Αναγεννημένος ζεόλιθος
SiO ₂	71.30	67.42	77.14	74.01
Al ₂ O ₃	12.10	11.76	13.09	12.91
Fe ₂ O ₃	0.89	0.56	0.96	0.61
CaO	3.38	0.83	3.66	0.91
Na ₂ O	0.28	0.52	0.30	0.57
MgO	0.68	0.12	0.74	0.13
K ₂ O	3.66	9.74	3.96	10.69
TiO ₂	0.14	0.14	0.15	0.15

11. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η απομάκρυνση μετάλλων με την εφαρμογή συνδυασμένων διεργασιών προσρόφησης–διήθησης (UF/MF) στις οποίες εφαρμόζεται ενεργός ιλύς και αργιλοπυριτικά ορυκτά επιτυγχάνεται μέσω των ακόλουθων μηχανισμών:

- Κατακρήμνιση των μεταλλικών ιόντων
- Δημιουργία μεγαλομοριακών συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των ουσιών των υγρών αποβλήτων
- Προσρόφηση των διαθέσιμων μεταλλικών ιόντων στα ορυκτά και την ιλύ
- Κατακράτηση των μετάλλων που βρίσκονται σε αδιάλυτη μορφή από τις μεμβράνες του συστήματος

Η αξιολόγηση των διεργασιών προσρόφησης–UF για την απομάκρυνση των μετάλλων δείχνει ότι:

- Η απόδοση των συστημάτων που εξετάζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων στις περισσότερες περιπτώσεις μειώνεται κατά τη σειρά: $Pb > Cu > Cr^{3+} > Zn > Ni$.
- Η αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του Pb οφείλεται (α) στην αυξημένη καταβύθιση του μετάλλου συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα σε ελαφρά όξινο, ουδέτερο και αλκαλικό περιβάλλον (pH 5–8), (β) στη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα της ιλύος και των ορυκτών (ζεόλιθος, μπεντονίτης) για το Pb, (γ) στη μεγαλύτερη ευκολία του μετάλλου να δημιουργεί ιζήματα/σύμπλοκα με ουσίες των υγρών αποβλήτων. Η μικρότερη απόδοση των συστημάτων για την απομάκρυνση του Ni συγκριτικά με αυτή των υπολοίπων μετάλλων οφείλεται (α) στη μικρότερη καταβύθιση του Ni στα εξεταζόμενα pH με αποτέλεσμα μεγάλο μέρος του μετάλλου να βρίσκεται σε διαλυτή μορφή ($pH \leq 8$) και να διαπερνά τις μεμβράνες του συστήματος (β) στη χαμηλότερη εκλεκτικότητα της ιλύος και των ορυκτών για τη δέσμευση του Ni σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα.
- Η εφαρμογή μπεντονίτη–UF και ιλύος–UF επιτυγχάνει απομακρύνσεις Pb >99.5% ακόμα και για πολύ υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου ≤ 1000 mg/l σε ελαφρά όξινο περιβάλλον (pH=6). Επίσης, το σύστημα μπεντονίτη–UF επεξεργάζεται αποτελεσματικά τα υγρά απόβλητα που περιέχουν 320 mg/l Pb σε pH 4–9 οδηγώντας σε απομακρύνσεις >99.9%.
- Η εφαρμογή μπεντονίτη–ιλύος–UF συντελεί σε απομακρύνσεις Cu >94% σε pH 5.5, ενώ η απομάκρυνση του μετάλλου είναι >99.9% κατά λειτουργία του συστήματος σε $pH \geq 7$ και αρχική συγκέντρωση Cu 320 mg/l. Η απομάκρυνση Cu που επιτυγχάνεται με την εφαρμογή του συστήματος μπεντονίτη–UF κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων κυμαίνεται από 95–98% σε pH 5.5 και αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου 10–500 mg/l και είναι πλήρης για τη λειτουργία του συστήματος σε $pH \geq 7$ και αρχική συγκέντρωση Cu 320 mg/l.
- Η προσθήκη μπεντονίτη και βερμικουλίτη στο σύστημα ιλύος–UF συμβάλλει σε απομάκρυνση Zn που ανέρχεται σε 95–99% για αρχικές συγκεντρώσεις Zn 10–100 mg/l σε pH 6, ενώ η λειτουργία του συστήματος σε pH 8 οδηγεί σε απομάκρυνση >99.9% για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 320 mg/l. Η απομάκρυνση του Zn από το σύστημα βερμικουλίτη–UF και μπεντονίτη–UF κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι $\geq 97\%$ σε pH 6 και αρχική συγκέντρωση μετάλλου 10–100 mg/l, ενώ επιτυγχάνεται απομάκρυνση >99% σε pH 8 και αρχική συγκέντρωση Zn 320 mg/l.
- Το σύστημα βερμικουλίτη–ιλύος–UF επιτυγχάνει απομακρύνσεις Ni που κυμαίνονται από 94–97% για αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου 10–100 mg/l σε pH 6 και >99.6% για αρχική συγκέντρωση 320 mg/l και pH 8. Αντίστοιχα, η προσθήκη βερμικουλίτη στο σύστημα UF που επεξεργάζεται υγρά απόβλητα που περιέχουν 10–50 mg/l Ni σε pH 6 απομακρύνει το 92% του Ni, ενώ σε pH 8 και για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 320 mg/l επιτυγχάνεται απομάκρυνση μεγαλύτερη του 99.4%.
- Η απομάκρυνση του Cr είναι υψηλή (>89%) όταν το σύστημα ιλύος–UF εφαρμόζεται σε $pH \geq 6$ και αρχική συγκέντρωση μετάλλου 320 mg/l, ενώ η προσθήκη μπεντονίτη οδηγεί σε πλήρη απομάκρυνση Cr.

Η μελέτη των συνδυασμένων διεργασιών κατακρήμνισης, προσρόφησης και διήθησης αναδεικνύει τα ακόλουθα σημεία:

- Το σύστημα ενεργού ιλύος–ορυκτών–UF συντελεί σε υψηλότερη απομάκρυνση μετάλλων σε σύγκριση με το σύστημα ορυκτών–UF για υδατικά διαλύματα, παρότι η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά είναι μειωμένη. Επομένως, η συνεργιστική δράση ιλύος και ορυκτών λειτουργεί ευεργετικά στο σύστημα.
- Οι απομακρύνσεις βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα είναι μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες στα υδατικά διαλύματα, παρότι η προσρόφηση είναι περιορισμένη στην τελευταία περίπτωση. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη δημιουργία αδιάλυτων μορφών των μετάλλων στα υγρά απόβλητα τα οποία κατακρατούνται από τις μεμβράνες UF.
- Η απόδοση του συστήματος ορυκτών–UF είναι μεγαλύτερη για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα μονοσυστατικά σε σχέση με τα πολυσυστατικά διαλύματα. Η συμπεριφορά αυτή οφείλεται κυρίως στη μειωμένη προσρόφηση λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των μετάλλων για την πρόσληψη ενεργών θέσεων προσρόφησης. Επιπλέον, η παρουσία τεσσάρων μετάλλων σε υψηλές συγκεντρώσεις στα πολυσυστατικά διαλύματα φαίνεται να οδηγεί σε ταχύτερο κορεσμό και έμφραξη των ενεργών θέσεων προσρόφησης, λόγω κατακρήμνισης ή δέσμευσης μέρους των ιζημάτων/συμπλόκων τους στην επιφάνεια των ορυκτών. Το τελευταίο περιορίζει την πρόσβαση των ιόντων στην επιφάνεια του ορυκτού και ταυτόχρονα δυσχεραίνει τη διάχυσή τους στο εσωτερικό του.
- Η διεργασία προσρόφησης – διήθησης δύο σταδίων, κατά την οποία το ορυκτό προστίθεται στο διήθημα υγρών αποβλήτων και στο διήθημα ενεργού ιλύος είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική, καθώς οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων και της απόδοσης των ορυκτών για την προσρόφηση των μετάλλων σε σύγκριση με τη διεργασία ενός σταδίου όπου το ορυκτό προστίθεται απευθείας στα υγρά απόβλητα ή στο ανάμικτο υγρό. Επομένως, η εφαρμογή της διεργασίας δύο σταδίων οδηγεί στην παραγωγή εκροής με μικρότερες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων συγκριτικά με αυτές του συστήματος ενός σταδίου με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η τήρηση των ορίων επαναχρησιμοποίησης και διάθεσης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων.

Η εφαρμογή των διεργασιών προσρόφησης–διήθησης για την επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων από βαφεία–φινιριστήρια, επιμεταλλωτήρια και χημικές βιομηχανίες δείχνει ότι:

- Η απομάκρυνση των μετάλλων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων και ιδιαίτερα από το pH και το περιεχόμενό τους σε οργανικές και ανόργανες ουσίες (υποκαταστάτες), καθώς οι παράμετροι αυτές καθορίζουν το βαθμό καταβύθισης/συμπλοκοποίησης των μετάλλων. Τα χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων που φαίνεται ότι επηρεάζουν σε μεγαλύτερο βαθμό την απομάκρυνση των μετάλλων είναι το pH, το οργανικό φορτίο, η παρουσία ανιόντων, όπως είναι τα θειικά, τα φωσφορικά, τα χλωρίοντα, η συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών και κolloειδών σωματιδίων και η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων.
- Η διεργασία προσρόφησης–UF συμβάλλει στην απομάκρυνση χρώματος από τα υγρά απόβλητα, η οποία ωστόσο παρουσιάζει διακυμάνσεις ανάλογα με το είδος της βαφής και των χρωμάτων που εφαρμόζονται στην παραγωγική διαδικασία κάθε βιομηχανίας. Η προσθήκη ορυκτών παρουσία ενεργού ιλύος αυξάνει την απομάκρυνση του χρώματος από τα υγρά απόβλητα με το ζεόλιθο να παρουσιάζει την καλύτερη απόδοση.
- Η διεργασία προσρόφησης–UF συντελεί σε σημαντική απομάκρυνση της οργανικής ύλης, καθώς οι μεμβράνες UF κατακρατούν το σωματιδιακό COD, ενώ η προσθήκη ορυκτών αυξάνει ελαφρά την απομάκρυνση του οργανικού φορτίου λόγω της προσρόφησης διαλυτών οργανικών ουσιών σε αυτά.
- Η υιοθέτηση του συστήματος UF σε $pH \geq 8$ μειώνει σημαντικά τις συγκεντρώσεις του Ni και του Zn από τα υγρά απόβλητα του επιμεταλλωτηρίου, καθώς απομακρύνει τα μέταλλα σε ποσοστό μεγαλύτερο του 89%. Η προσθήκη μπεντονίτη και βερμικουλίτη στο σύστημα σε $pH \geq 8$ αυξάνει την απομάκρυνση των μετάλλων, σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97%.

Η εξέταση της ισορροπίας της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στα ορυκτά και στην ενεργό ιλύ αναδεικνύει τα ακόλουθα:

- Η ισόθερμη Langmuir περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά, προβλέποντας μονοστρωματική προσρόφηση, ομοιογένεια και ενεργειακή ισοδυναμία των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Οι εξισώσεις τριών παραμέτρων (R-P, Toth, Sips) εμφανίζουν πολύ μικρή απόκλιση από τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας, συγκλίνοντας στις περισσότερες περιπτώσεις στην εξίσωση Langmuir, προβλέποντας συγκρίσιμες τιμές μέγιστης προσροφητικής χωρητικότητας (q_m).
- Η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων στην ιλύ περιγράφεται ικανοποιητικά από την ισόθερμη Freundlich και από τις εξισώσεις τριών παραμέτρων (R-P, Toth, Sips), που λαμβάνουν υπόψη τους την ετερογενή φύση της ιλύος και στις συγκεκριμένες περιπτώσεις αποκλίνουν από την εξίσωση Langmuir.
- Η ιοντοεναλλαγή αποτελεί βασικό μηχανισμό δέσμησης των μετάλλων από την ενεργό ιλύ και από τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, με την προσρόφηση να είναι ευνοϊκή.
- Η μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα των χρησιμοποιούμενων υλικών εξαρτάται από μία σειρά παραγόντων οι οποίοι αλληλοεξαρτώνται. Οι παράγοντες αυτοί είναι (α) το είδος του μετάλλου, (β) η διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων στο δεδομένο pH, (γ) το είδος του προσροφητή και η εκλεκτικότητά του ως το προς απομάκρυνση μέταλλο, (δ) η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και η παρεμπόδιση που υφίσταται ο προσροφητής για τη δέσμηση του μετάλλου σε πολυσυστατικό περιβάλλον, (ε) η σύσταση της υγρής φάσης στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση.
- Η εκλεκτικότητα των ορυκτών και της ιλύος ως προς τη δέσμηση των υπό εξέταση μετάλλων σε υδατικά διαλύματα, όπως προκύπτει από την εξέταση των ισόθερμων ισορροπίας και τον προσδιορισμό των q_m ακολουθεί τη σειρά:
 - ο βερμικουλίτης: $Pb > Zn > Ni \approx Cr \approx Cu$ (pH 5.5) $> Cu$ (pH 6) (μονοσυστατικά), $Ni > Zn \geq Cu > Pb$ (πολυσυστατικά)
 - ο μπεντονίτης: $Pb > Cu$ (pH 5.5, 6) $> Zn > Cr > Ni$ (μονοσυστατικά), $Pb > Cu > Zn > Ni$ (πολυσυστατικά)
 - ο ζεόλιθος: $Pb > Cu$ (pH 5.5) $> Cu$ (pH 6) $\approx Cr > Zn > Ni$ (μονοσυστατικά), $Pb > Cu > Zn > Ni$ (πολυσυστατικά)
 - ο ιλύς: $Pb >> Cu$ (pH 5.5, 6) $> Ni \approx Cr > Zn$ (μονοσυστατικά), $Pb \approx Cu > Zn \geq Ni$ (πολυσυστατικά)

Το είδος της υγρής φάσης προσρόφησης (υδατικό διάλυμα, ανάμικτο υγρό, υγρά απόβλητα) και η παρουσία ανταγωνιστικών κατιόντων σε αυτό επηρεάζει τη διεργασία καθώς:

- Η σειρά εκλεκτικότητας συγκεκριμένου ορυκτού για τα διαφορετικά μέταλλα σε περιβάλλον ιλύος και υγρών αποβλήτων παρουσιάζει διαφορές από αυτή στα υδατικά διαλύματα δείχνοντας τη σημαντική επίδραση της σύστασης της υγρής φάσης στην απόδοση των προσροφητών.
- Η απόδοση της προσρόφησης για τη δέσμηση των μετάλλων από τα ορυκτά εμφανίζεται μειωμένη όταν αυτή λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον ιλύος και υγρών αποβλήτων, ενώ η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων είναι αυξημένη λόγω της παρουσίας περισσότερων μετάλλων σε σωματιδιακή μορφή.
- Στα πολυσυστατικά διαλύματα, η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών κατιόντων (Ni, Zn, Cu, Pb) στο διάλυμα έχει αρνητική επίδραση στην προσρόφηση του μετάλλου λόγω του αυξημένου ανταγωνισμού μεταξύ των μεταλλικών ιόντων για τη δέσμηση των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης. Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις η συνολική μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητή για τη δέσμηση των μετάλλων από το διάλυμα είναι συγκρίσιμη ή ακόμα και μεγαλύτερη από αυτή που προκύπτει για κάθε μέταλλο ξεχωριστά. Ο βαθμός επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων διαφοροποιείται ανάλογα με το είδος μετάλλου, του προσροφητή και της υγρής φάσης στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση. Η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων και συνεπώς η μείωση στο q_m είναι συνήθως μεγαλύτερη όταν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα από ότι στα άλλα δύο είδη υγρής φάσης (υγρά απόβλητα, ανάμικτο υγρό). Ο βαθμός μείωσης στο q_m των προσροφητών για κάθε μέταλλο δεν φαίνεται να συνδέεται πάντοτε με τη σειρά εκλεκτικότητας. Συνεπώς, η επίδραση των ανταγωνιστικών ιόντων μπορεί να είναι μεγαλύτερη για την προσρόφηση ενός μετάλλου, ενώ η εκλεκτικότητα του προσροφητή να είναι μεγαλύτερη για το συγκεκριμένο μέταλλο έναντι των υπολοίπων.
- Η μικρότερη απόδοση της προσρόφησης για τη δέσμηση των μετάλλων σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων μπορεί να οφείλεται: (α) στην παρουσία οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών

που δεσμεύονται από το ορυκτό, αλλά δεν παρασύρουν το μέταλλο μαζί τους, με αποτέλεσμα να καταλαμβάνουν ενεργές θέσεις προσρόφησης, (β) στην παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στα υγρά απόβλητα για τα οποία τα μέσα προσρόφησης παρουσιάζουν σημαντική εκλεκτικότητα, (γ) στη δημιουργία αδιάλυτων συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και οργανικών και ανόργανων υποκαταστατών των υγρών αποβλήτων που δεν δεσμεύονται από τον προσροφητή, καθώς και στη δέσμευση του μετάλλου στα αιωρούμενα στερεά και τα κolloειδή σωματίδια των υγρών αποβλήτων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της διαθέσιμης διαλυτής συγκέντρωσης για προσρόφηση και συνεπώς τη μείωση της συγκέντρωσης του μετάλλου που προσροφάται. Επιπλέον, τα ιζήματα/σύμπλοκα που πιθανά δημιουργούνται ή δεσμεύονται στην επιφάνεια των ορυκτών καθιστούν ανενεργές κάποιες θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διάχυση των ιόντων του μετάλλου στο εσωτερικό των ορυκτών, (δ) στην τάση διασύνδεσης ορισμένων μετάλλων με διαλυτούς υποκαταστάτες οι οποίοι δεν προσροφώνται και δεν παγιδεύονται στο προσροφητικό υλικό, με αποτέλεσμα να εμφανίζουν αυξημένη κινητικότητα στα υγρά απόβλητα.

- Η παρουσία των ορυκτών σε περιβάλλον ενεργού ιλύος συντελεί σε μείωση της μέγιστης προσροφητικής τους χωρητικότητας συγκριτικά με την παρουσία τους σε υδατικό περιβάλλον. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται: (α) στη δημιουργία συσσωματωμάτων μεταξύ της ιλύος και των ορυκτών που πιθανά μειώνουν την προσβασιμότητα σε διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης, (β) στην κατάληψη των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης από ανταγωνιστικά ιόντα και άλλες ουσίες που μειώνουν τόσο τη διαθεσιμότητα όσο και την προσβασιμότητα σε αυτές (γ) στη μειωμένη αρχικά διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων για προσρόφηση στα ορυκτά, καθώς μεγάλο μέρος τους έχει ήδη προσροφηθεί στην ιλύ. Το τελευταίο εξαρτάται από την εκλεκτικότητα της ιλύος για το προς απομάκρυνση μέταλλο. Η μεγαλύτερη μείωση του q_m των ορυκτών παρουσία ιλύος παρατηρείται για τη δέσμευση του Pb, χωρίς ωστόσο αυτό να σημαίνει ότι τα ορυκτά παρουσιάζουν μικρότερη εκλεκτικότητα για το Pb. Η μικρότερη παρεμπόδιση των ορυκτών παρατηρήθηκε για τη δέσμευση του Ni και του Cr. Η επίδραση της παρουσίας της ιλύος στην προσρόφηση των μετάλλων από τα ορυκτά είναι μεγαλύτερη στην περίπτωση των μονοσυστατικών διαλυμάτων. Παρότι η συνεισφορά των ορυκτών στην απομάκρυνση των μετάλλων είναι μειωμένη όταν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα παρουσία ενεργού ιλύος συγκριτικά με την αντίστοιχη στα υδατικά διαλύματα, η συνολική ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων είναι μεγαλύτερη στην πρώτη περίπτωση.
- Η παρεμπόδιση της δράσης των ορυκτών για τη δέσμευση του Pb και του Cu σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων και ιλύος είναι συνήθως μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται για το Ni και τον Zn. Αυτό οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση του Pb και του Cu για προσρόφηση στα ορυκτά. Η μείωση της απόδοσης των ορυκτών είναι μεγαλύτερη όταν αυτά βρίσκονται σε ανάμικτο υγρό από ότι σε υγρά απόβλητα.
- Στην περίπτωση της προσρόφησης του Cu στα ορυκτά, το είδος της υγρής φάσης αποτελεί κρίσιμότερο παράμετρο σε σχέση με την παρουσία του μετάλλου σε πολυσυστατικό διάλυμα. Το αντίθετο φαίνεται να ισχύει για το Ni και το Zn. Όσον αφορά την προσρόφηση του Pb στα ορυκτά, δεν μπορεί να υπάρξει ξεκάθαρη εικόνα, καθώς η παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών κατιόντων στο διάλυμα αποτελεί κρίσιμότερο παράμετρο από ότι το είδος της υγρής φάσης, όταν το τελευταίο είναι τα υγρά απόβλητα, ενώ το αντίθετο παρατηρείται όταν η προσρόφηση στα ορυκτά διενεργείται σε περιβάλλον ιλύος.
- Τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων επηρεάζουν το βαθμό κατακρήμνισης/συμπλοκοποίησης των μετάλλων και την απόδοση της προσρόφησης των μετάλλων στα ορυκτά που προστίθενται στα υγρά απόβλητα και επομένως την απομάκρυνση των μετάλλων από το σύστημα μεμβρανών. Η παρουσία ανιόντων στο διάλυμα (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , Cl^-) συντελεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μεταλλικών κατιόντων. Ο βαθμός αύξησης εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση της προστιθέμενης ουσίας, το είδος του μετάλλου, την παρουσία του σε μονοσυστατικό ή πολυσυστατικό διάλυμα και το pH. Η αύξηση της συγκέντρωσης των ανιόντων συνήθως οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων. Η παρουσία περισσότερων μετάλλων στα πολυσυστατικά διαλύματα μπορεί να δράσει θετικά στη απομάκρυνση του μετάλλου γεγονός που παρατηρείται στις μεγαλύτερες

συγκεντρώσεις των ουσιών ή αντίθετα να έχει αρνητική επίδραση λόγω ανταγωνισμού μεταξύ των μεταλλικών κατιόντων για διασύνδεση με τους διαθέσιμους υποκαταστάτες. Το τελευταίο παρατηρείται κυρίως στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις των προστιθέμενων ουσιών και είναι περισσότερο εμφανές όταν και τα τέσσερα μεταλλικά ιόντα που περιέχονται στο διάλυμα εμφανίζουν δυνατότητα σχηματισμού ουσιών με το διαθέσιμο υποκαταστάτη. Η παρουσία SO_4^{2-} και ορθοφωσφορικών ιόντων στο διάλυμα επηρεάζει αρνητικά την προσρόφηση των μετάλλων (Cu, Zn, Ni) στα ορυκτά. Η μείωση της απόδοσης των ορυκτών λόγω της παρουσίας SO_4^{2-} πιθανά οφείλεται στο σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των ανιόντων, τα οποία δεν δεσμεύονται στο ορυκτό με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση. Η μείωση της προσρόφησης λόγω της παρουσίας ορθοφωσφορικών οφείλεται κυρίως στο σχηματισμό αδιάλυτων μορφών μετάλλου. Επιπρόσθετα, η εισαγωγή στο διάλυμα κατιόντων Na^+ και επομένως η αύξηση της ιοντικής ισχύος συμβάλλει στη μείωση της προσρόφησης. Η επίδραση του pH στην απόδοση της προσρόφησης παρουσία υποκαταστατών είναι συνήθως μεγαλύτερη σε pH 6 για το Cu, το Ni και τον Zn και σε pH 3 για το Pb.

Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης των μετάλλων στην ενεργό ιλύ και στα ορυκτά σε περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων, ενεργού ιλύος και υγρών απόβλητων αναδεικνύει τα ακόλουθα:

- Στα αρχικά στάδια προσρόφησης (5–25 min) πραγματοποιείται γρήγορη πρόσληψη των μεταλλικών ιόντων από τον προσροφητή που ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση καταλήγοντας στην προσέγγιση της ισορροπίας.
- Η χρονική διάρκεια μέχρι την επίτευξη της ισορροπίας και ο ρυθμός της προσρόφησης εξαρτάται από το είδος του μετάλλου, το είδος του προσροφητικού υλικού, τη διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου στην υγρή φάση, το είδος της υγρής φάσης και την παρουσία ανταγωνιστικών μεταλλικών ιόντων στο σύστημα. Συνήθως, ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία στο σύστημα προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων στα ορυκτά που προστίθενται σε υδατικά διαλύματα είναι μεγαλύτερος από τον αντίστοιχο χρόνο για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά που περιέχονται σε ενεργό ιλύ και υγρά απόβλητα. Αυτό οφείλεται στη μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων για προσρόφηση στα ορυκτά που βρίσκονται σε ενεργό ιλύ και υγρά απόβλητα. Επιπλέον, η μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων οδηγεί σε μικρότερα q_e . Όταν η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου στα πολυσυστατικά και μονοσυστατικά διαλύματα είναι συγκρίσιμη, τότε το q_e είναι μικρότερο στην πρώτη περίπτωση λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ιόντων. Αντίθετα, όταν η διαθέσιμη συγκέντρωση του μετάλλου είναι σημαντικά μεγαλύτερη στα πολυσυστατικά σε σχέση με μονοσυστατικά συστήματα, τότε το q_e εμφανίζεται μεγαλύτερο στην πρώτη περίπτωση συνοδευόμενο από μεγαλύτερους χρόνους για την προσέγγιση της ισορροπίας. Σε αρκετές περιπτώσεις ο προσροφητής που εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για συγκεκριμένο μέταλλο, χαρακτηρίζεται από μικρότερο απαιτούμενο χρόνο για την προσέγγιση της ισορροπίας. Το τελευταίο ωστόσο δεν είναι απόλυτο, καθώς η ευκολία προσβασιμότητας στις θέσεις προσρόφησης δεν συνδέεται πάντοτε με τη διαθεσιμότητα αυτών και την εκλεκτικότητα του προσροφητή. Το q_e εμφανίζεται σημαντικά μειωμένο όταν η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά λαμβάνει χώρα σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων ή ανάμικτου υγρού, γεγονός που αποδίδεται στη μικρή διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων και στην παρεμπόδιση της δράσης των ορυκτών λόγω της παρουσίας ανταγωνιστικών ουσιών.
- Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξίσωσεις κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich δείχνει ότι: (α) το μοντέλο δεύτερης τάξης φαίνεται να περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά και στην ενεργό ιλύ. Η απόκλιση του πειραματικού q_e από αυτό που προβλέπεται από την εξίσωση δεύτερης τάξης είναι μικρή για όλες τις περιπτώσεις, (β) η προσρόφηση του Cu, του Ni και του Zn σε ζεόλιθο σε μονοσυστατικά συστήματα περιγράφεται καλύτερα από την εξίσωση Elovich. Εντούτοις, πρέπει να σημειωθεί ότι η πολύ καλή προσαρμογή του μοντέλου δεύτερης τάξης με τα πειραματικά δεδομένα δεν αποκαλύπτει την πραγματική φύση της διεργασίας που λαμβάνει χώρα.
- Η εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων κινητικής στην εξίσωση εξωτερικής μεταφοράς μάζας δείχνει ότι η διάχυση των μεταλλικών κατιόντων διαμέσου του υγρού οριακού στρώματος στην

επιφάνεια των προσροφητών είναι σημαντική κατά τα πρώτα λεπτά της διεργασίας. Η εφαρμογή της εξίσωσης ενδοσωματιδιακής διάχυσης αποκαλύπτει ότι η διάχυση των μεταλλικών κατιόντων στους προσροφητές λαμβάνει χώρα σε δύο ή τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο παρατηρείται ραγδαία δέσμευση των μετάλλων στο προσροφητικό υλικό και ο ρυθμός διάχυσης είναι υψηλός. Στο δεύτερο και τρίτο στάδιο η ενδοσωματιδιακή διάχυση στους πόρους του σωματιδίου είναι ο επικρατών μηχανισμός και καθορίζει το ρυθμό της διεργασίας. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι ρυθμοί των σταδίων που προβλέπονται από την εξίσωση ενδοσωματιδιακής διάχυσης για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων και ιλύος είναι μικρότεροι από τους αντίστοιχους στα υδατικά διαλύματα. Αυτό μπορεί να οφείλεται στην παρουσία ιόντων και άλλων ουσιών που δρουν ανταγωνιστικά με το προς απομάκρυνση μέταλλο και συμβάλλουν στον ταχύτερο κορεσμό της επιφάνειας του υλικού δυσχεραίνοντας τη διάχυση των μεταλλικών ιόντων, στη δημιουργία ή δέσμευση των συμπλόκων των μετάλλων με οργανικούς ή ανόργανους υποκαταστάτες στην επιφάνεια των ορυκτών που καθιστούν ανενεργές κάποιες θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διάχυση των ιόντων του μετάλλου στο εσωτερικό των ορυκτών και στην πιθανή μεταβολή των επιφανειακών ιδιοτήτων του προσροφητή λόγω της παρουσίας διαφόρων υποκαταστατών στα υγρά απόβλητα. Επιπλέον, όταν η προσρόφηση στα ορυκτά λαμβάνει χώρα παρουσία ιλύος, η δημιουργία συσσωματωμάτων μεταξύ των κροκίδων της ιλύος και των σωματιδίων των ορυκτών πιθανά μειώνει την προσβασιμότητα στις ενεργές θέσεις προσρόφησης των ορυκτών και δυσχεραίνει τη διάχυση στην επιφάνεια και το εσωτερικό τους.

- Ο συντελεστής διάχυσης D_{eff} που υπολογίζεται από τις εξισώσεις Reichenberg, Vermeulen και ομοιογενούς διάχυσης για μεγάλους χρόνους προσρόφησης επηρεάζεται από το περιβάλλον στο οποίο πραγματοποιείται η προσρόφηση, χωρίς ωστόσο να υπάρχει μια σαφής τάση μεταξύ της μεταβολής D_{eff} και του είδους της υγρής φάσης. Σε ορισμένες περιπτώσεις μεγαλύτερες τιμές του D_{eff} παρατηρούνται σε υδατικά διαλύματα λόγω της ευκολότερης πρόσβασης των ιόντων στις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Αντίθετα, σε περιβάλλον ενεργού ιλύος και υγρών αποβλήτων η προσβασιμότητα των μετάλλων στις ενεργές θέσεις προσρόφησης μειώνεται. Ωστόσο, σε άλλες περιπτώσεις παρατηρείται το D_{eff} να είναι μικρότερο στα υδατικά διαλύματα από ότι στα υγρά απόβλητα ή στο ανάμικτο υγρό. Αυτό οφείλεται πιθανότατα στη μικρή διαθεσιμότητα μεταλλικών ιόντων για προσρόφηση στα ορυκτά. Επιπλέον, το D_{eff} που προσδιορίζεται για τη διάχυση των μετάλλων στην ιλύ είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο που προκύπτει για τη διάχυση των κατιόντων στα ορυκτά, γεγονός που υποδηλώνει τη μεγαλύτερη προσβασιμότητα και ευκολία διάχυσης των μετάλλων στην ιλύ. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων συνοδεύεται από μεγαλύτερο D_{eff} , ενώ η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων και άλλων ουσιών που δυσχεραίνουν τη διάχυση οδηγεί σε μείωση του D_{eff} . Σε αρκετές περιπτώσεις, η σειρά των συντελεστών διάχυσης των μετάλλων στα ορυκτά δεν συμβαδίζει με αυτή που ακολουθεί η εκλεκτικότητα των ορυκτών βάσει του q_m , καθώς το D_{eff} συνδέεται με την προσβασιμότητα των ιόντων στις θέσεις προσρόφησης και την κινητική του συστήματος, ενώ το q_m με την εκλεκτικότητα του προσροφητή και την ισορροπία του συστήματος.

Η εξέταση των διαφορετικών παραμέτρων που επιδρούν στην προσρόφηση δείχνει ότι:

- Η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων οδηγεί σε μείωση της συνολικής ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων και σε αύξηση της συγκέντρωσης αυτών που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλου, η κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή είναι μικρή με αποτέλεσμα η δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων να είναι ο επικρατών μηχανισμός προσρόφησης. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του μετάλλου ευνοείται η συγκέντρωση ουσιών και συσσωματωμάτων στην επιφάνεια. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης οδηγεί σε κορεσμό των επιφανειακών θέσεων προσρόφησης και η επιφανειακή κατακρήμνιση αποτελεί τον κυρίαρχο μηχανισμό. Όταν το σύστημα επέλθει σε κατάσταση κορεσμού η μετέπειτα αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων δεν συνοδεύεται από αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας. Συνήθως, τα ορυκτά εμφανίζουν ταχύτερο κορεσμό για τα μέταλλα στα οποία παρουσιάζουν μικρότερη εκλεκτικότητα. Στις περισσότερες περιπτώσεις παρατηρείται ότι ο κορεσμός των διαθέσιμων θέσεων των ορυκτών επέρχεται σε μικρότερες συγκεντρώσεις

μετάλλου σε περιβάλλον υγρών αποβλήτων από ότι στα υδατικά διαλύματα. Η παρουσία ανταγωνιστικών ουσιών στα υγρά απόβλητα, καθώς και η δημιουργία συμπλόκων/ιζημάτων που πιθανά δεσμεύονται στο ορυκτό επιταχύνουν τον κορεσμό της επιφάνειάς του.

- Η αρχική συγκέντρωση μετάλλων έχει σημαντικό αντίκτυπο στη διαμόρφωση του q_t και επιδρά στη σειρά προσρόφησης των διαφορετικών μετάλλων σε συγκεκριμένο ορυκτό. Τα μέταλλα που χαρακτηρίζονται από μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση (Pb, Cu) συγκριτικά με άλλα μέταλλα (Ni) για την ίδια προστιθέμενη αρχική συγκέντρωση εμφανίζουν μειωμένη προσρόφηση στα ορυκτά, παρότι το q_m αυτών των ορυκτών μπορεί να είναι μεγαλύτερο. Αυτό συμβαίνει διότι το q_m προκύπτει από την εξέταση ενός μεγάλου εύρους αρχικά διαθέσιμων συγκεντρώσεων και δίνει πιο αντιπροσωπευτική εικόνα της απόδοσης των ορυκτών για τα διαφορετικά μέταλλα. Συνεπώς, η μικρότερη προσρόφηση ορισμένων μετάλλων έναντι κάποιων άλλων οφείλεται στη σημαντικά μικρότερη διαθέσιμη συγκέντρωση αυτών, και όχι στη μικρότερη εκλεκτικότητα των ορυκτών για αυτά. Η σύγκριση της απόδοσης των προσροφητών για την απομάκρυνση συγκεκριμένης συγκέντρωσης μετάλλων σε pH που ευνοείται η κατακρήμνιση/συμπλοκοποίηση εισάγει ένα βαθμό υποκειμενικότητας. Για το λόγο αυτό, η σύγκριση πρέπει να πραγματοποιείται είτε βάσει του q_m που προκύπτει από τις ισόθερμες ισορροπίες, είτε βάσει της προσρόφησης που παρατηρείται για την ίδια διαθέσιμη συγκέντρωση μετάλλων.
- Η μείωση του μεγέθους των σωματιδίων του βερμικουλίτη οδηγεί σε αύξηση της προσρόφησης Zn και σε μείωση του απαιτούμενου χρόνου για την ολοκλήρωση της προσρόφησης. Αυτό οφείλεται στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας του προσροφητή που συνοδεύεται από αύξηση της προσβασιμότητας και διευκόλυνση της διάχυσης στις θέσεις προσρόφησης.
- Το pH του διαλύματος επηρεάζει σημαντικά την απόδοση της προσρόφησης, της κατακρήμνισης και της συμπλοκοποίησης. Σε πολύ όξινο περιβάλλον (pH 3) παρατηρείται μειωμένη προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά και στην ενεργό ιλύ λόγω της πρωτονίωσης των λειτουργικών τους ομάδων που οδηγεί σε περιορισμό της ικανότητάς τους να δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα. Η αύξηση του pH στην ελαφρά όξινη/ουδέτερη περιοχή έχει ως αποτέλεσμα την αποπρωτονίωση των λειτουργικών ομάδων των προσροφητών (αύξηση αρνητικού επιφανειακού φορτίου) που ευνοεί την προσρόφηση των κατιόντων. Στις περισσότερες περιπτώσεις, η μέγιστη προσρόφηση παρατηρείται σε pH 4-7, ενώ σε pH >7, η κατακρήμνιση γίνεται ο κυρίαρχος μηχανισμός για την απομάκρυνση των μετάλλων με αποτέλεσμα να παρατηρείται μειωμένη διαθεσιμότητα των μετάλλων για τη διεργασία της προσρόφησης.
- Η αύξηση του pH από την όξινη στην αλκαλική περιοχή οδηγεί σε σημαντική αύξηση της απόδοσης των συστημάτων UF, ιλύος–UF, ορυκτών–UF, ιλύος–ορυκτών–UF για την απομάκρυνση των μετάλλων από μονοστοιχειακό και πολυστοιχειακό περιβάλλον υδατικών διαλυμάτων, ανάμικτου υγρού και υγρών αποβλήτων. Αυτό σε μεγάλο βαθμό οφείλεται στην αυξημένη συνεισφορά της κατακρήμνισης/συμπλοκοποίησης στην απομάκρυνση των μετάλλων στα μεγαλύτερα pH. Ωστόσο, σε αρκετές περιπτώσεις κρίνεται απαραίτητη η εφαρμογή των διεργασιών προσρόφησης–διήθησης σε αλκαλικό περιβάλλον προκειμένου να επιτευχθεί η τήρηση των ορίων επαναχρησιμοποίησης/διάθεσης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων.
- Η διαμόρφωση της σειράς εκλεκτικότητας των προσροφητών για τη δέσμευση των μετάλλων επηρεάζεται από το pH του διαλύματος. Η μεταβολή του pH μπορεί να διαφοροποιήσει τη σειρά που ακολουθεί η απόδοση των διεργασιών UF και προσρόφησης–UF ως προς την ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων.
- Η αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού και της ιλύος στην υγρή φάση οδηγεί στην αύξηση του αριθμού των διαθέσιμων προσρόφησης για τον ίδιο όγκο διαλύματος με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων. Ωστόσο, η συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή συνήθως μειώνεται, γεγονός που υποδηλώνει ότι η διεργασία της προσρόφησης είναι λιγότερο αποτελεσματική. Σε υψηλές συγκεντρώσεις προσροφητή, ο λόγος της διαθέσιμης συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα προς τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης είναι χαμηλός με αποτέλεσμα να παρατηρείται αδυναμία πλήρωσης των αυξημένων θέσεων προσρόφησης από τη δεδομένη συγκέντρωση μεταλλικών κατιόντων. Επιπλέον, η υψηλή συγκέντρωση του προσροφητή μπορεί να οδηγήσει σε

συσσωμάτωση των σωματιδίων με αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής διαθέσιμης επιφάνειας του στερεού και την αύξηση της αντίστασης στη διάχυση των ιόντων.

- Το είδος του ορυκτού που εφαρμόζεται (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος) για την απομάκρυνση των μετάλλων έχει σημαντική επίδραση στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης, κυρίως σε σχέση με το μέταλλο που δεσμεύει, καθώς η σειρά της εκλεκτικότητας των τριών ορυκτών αλλάζει ανάλογα με το είδος του προς απομάκρυνση μετάλλου. Ο μπεντονίτης είναι το πιο αποτελεσματικό ορυκτό για την απομάκρυνση Cr, Zn, Pb, Cu, ενώ ο βερμικουλίτης εμφανίζεται πιο αποδοτικός για την απομάκρυνση του Ni.
- Η μείωση του μοριακού βάρους αποκοπής των μεμβρανών διήθησης από τα 300 στο 1 kDa αυξάνει την απομάκρυνση των μετάλλων λόγω της κατακράτησής τους από τις μεμβράνες, αλλά ταυτόχρονα οδηγεί σε ταχύτερη έμφραξη των μεμβρανών. Το μοριακό βάρος αποκοπής των μεμβρανών επηρεάζει περισσότερο την απομάκρυνση των μετάλλων όταν στο σύστημα διήθησης εφαρμόζονται υγρά απόβλητα από ότι υδατικά διαλύματα. Αυτό πιθανά οφείλεται στην κατακράτηση από τις μεμβράνες με το μικρότερο ονομαστικό σημείο αποκοπής (1–10 kDa) κάποιων συμπλόκων μεγέθους 1–300 kDa που σχηματίζονται μεταξύ του μετάλλου και ουσιών που περιέχονται στα υγρά απόβλητα. Η αύξηση στην απομάκρυνση των μετάλλων με τη μείωση του MWCO είναι σημαντικότερη για τις υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων, ενώ η επίδραση του MWCO είναι πιο εμφανής για την απομάκρυνση του Pb και του Cu.
- Η αύξηση της θερμοκρασίας των διαλυμάτων συνοδεύεται από αύξηση της συνολικής ποσοστιαίας απομάκρυνσης των εξεταζόμενων μετάλλων (Cu, Ni και Cr) από το σύστημα ιλύος–UF, όσο και από αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων που προσροφώνται στην ιλύ. Αντίστοιχη τάση παρατηρείται για την προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά σε υδατικό περιβάλλον. Η αύξηση της προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος μπορεί να οφείλεται στους ακόλουθους λόγους (α) αύξηση της κινητικής ενέργειας του συστήματος με αποτέλεσμα να διευκολύνεται η πρόσβαση των ιόντων σε ενεργές θέσεις προσρόφησης και να αυξάνεται ο ρυθμός διάχυσης, (β) αύξηση της επιφανειακής δραστηριότητας του προσροφητή με συνέπεια να επιτυγχάνεται μεγαλύτερη συγγένεια του προσροφητή για το μέταλλο ή αύξηση των ενεργών θέσεων προσρόφησης του στερεού, (γ) μικρότερη αντίσταση του υγρού οριακού στρώματος στη μεταφορά των μεταλλικών ιόντων από την υγρή φάση στην επιφάνεια του προσροφητή.
- Η προσρόφηση των μετάλλων στην ιλύ και στα ορυκτά είναι ενδόθερμη, αυθόρμητη και ευνοείται θερμοδυναμικά στις υψηλότερες θερμοκρασίες. Επίσης, η θετική μεταβολή της εντροπίας δείχνει ότι υπάρχει καλή συγγένεια μεταξύ του μετάλλου και των προσροφητών. Παρότι σε όλα τα εξεταζόμενα συστήματα η προσρόφηση των μεταλλικών κατιόντων είναι ενδόθερμη, η ενθαλπία προσρόφησης κυμαίνεται στο εύρος των ενθαλπιών που χαρακτηρίζουν τη φυσική προσρόφηση.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από τη μελέτη της έμφραξης των μεμβρανών UF είναι τα ακόλουθα:

- Η προσθήκη μετάλλων στην ιλύ συντελεί σε αύξηση της έμφραξης η οποία είναι πολύ υψηλή για το Cr και χαμηλή για το Ni και ακολουθεί τη σειρά Cr>πολυσυστατικό (Pb, Zn, Cu, Ni)>Pb>Zn>Cu>Ni. Τα μέταλλα τα οποία κατακρατούνται σημαντικά από τις μεμβράνες (Pb, Cr) συμβάλλουν σε μεγάλο βαθμό στην έμφραξη, ενώ τα μέταλλα τα οποία βρίσκονται κυρίως σε διαλυτή μορφή (Ni) δεν συμβάλλουν σημαντικά στην έμφραξη των μεμβρανών. Ωστόσο, η σειρά κατακράτησης των μετάλλων από τις μεμβράνες δεν συμπίπτει με τη σειρά της έμφραξης.
- Η προσθήκη ορυκτών στην ενεργό ιλύ συμβάλλει στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών. Τα φυσικά ορυκτά έχουν τη δυνατότητα προσρόφησης μέρους των οργανικών κολλοειδών ουσιών, οι οποίες σε διαφορετική περίπτωση μπορεί να επικάθονταν στη μεμβράνη και να συνέβαλαν σε μεγαλύτερη έμφραξη των μεμβρανών. Ο ζεόλιθος συνήθως συμβάλλει περισσότερο στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών.
- Στις περισσότερες περιπτώσεις η αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού έχει ως αποτέλεσμα τη βαθμιαία μείωση της έμφραξης των μεμβρανών, λόγω της αύξησης των διαθέσιμων θέσεων των ορυκτών για προσρόφηση οργανικών κολλοειδών και διαλυτών σωματιδίων της ιλύος καθώς και των μετάλλων.

- Τα υγρά απόβλητα έχουν πολύ πιο ευνοϊκά χαρακτηριστικά διήθησης σε σύγκριση με την ενεργό ιλύ, καθώς δεν περιέχουν εξωκυτταρικά πολυμερή, ενώ το ιξώδες τους και τα αιωρούμενα στερεά είναι πολύ χαμηλότερα σε σύγκριση με αυτά της ιλύος.

Η εξέταση της τοξικότητας των βαρέων μετάλλων σε βιομάζα ενεργού ιλύος δείχνει ότι:

- Η τοξική δράση των μετάλλων στη δραστηριότητα της ετεροτροφικής βιομάζας ακολουθεί τη σειρά: Cu>Pb>Zn>Ni. Ο χαλκός είναι το μέταλλο με την πιο τοξική δράση. Η παρουσία του Ni σε χαμηλές συγκεντρώσεις έχει θετική επίδραση στη δραστηριότητα της ιλύος, ενώ είναι τοξικό σε υψηλότερες συγκεντρώσεις. Ο μόλυβδος εμφανίζει τοξική δράση ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ ο ψευδάργυρος είναι τοξικός σε μέτριες και υψηλές συγκεντρώσεις.
- Η προσθήκη ορυκτών στην ενεργό ιλύ μειώνει την τοξική επίδραση των βαρέων μετάλλων. Η προσθήκη ζεόλιθου στην ενεργό ιλύ είναι ευεργετική ως προς τη μείωση της τοξικότητας του μολύβδου, ενώ η προσθήκη μπεντονίτη μειώνει σε μεγάλο βαθμό (>50%) την τοξικότητα του ψευδαργύρου. Επίσης, και τα δύο ορυκτά μειώνουν την αναχαίτιση που παρατηρείται λόγω της προσθήκης χαλκού. Η αύξηση της ανάπτυξης της βιομάζας με την προσθήκη ορυκτού δεν φαίνεται συνδέεται με την εκλεκτικότητα του ορυκτού προς το μέταλλο. Η ευεργετική δράση των ορυκτών οφείλεται τόσο στην προσρόφηση των μετάλλων σε αυτά, όσο και σε πιθανή προσρόφηση των βιοκροκιδών στα ορυκτά.

Η λειτουργία του πιλοτικού συστήματος MBR για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων δείχνει ότι:

- Επιτυγχάνεται πλήρης νιτροποίηση του αζώτου και πολύ υψηλή απομάκρυνση του οργανικού φορτίου των εισερχόμενων λυμάτων (95-97%).
- Τα δισθενή και τρισθενή μέταλλα απομακρύνονται σε υψηλότερα ποσοστά σε σύγκριση με τα μονοθενή, αναδεικνύοντας την υψηλότερη εκλεκτικότητα της ιλύος για την πρώτη κατηγορία μετάλλων. Η απομάκρυνση μετάλλων η οποία επιτυγχάνεται είναι 90% Cu (76-99%), 85% Fe (62-98%), 82% Mn (64-93%), 80% Cr (66-92%), 75% Zn (49-99%), 73% Pb (50-98%), 67% Ni (51-86%), 61% Mg (47-73%), 57% Ca (34-79%), 30% Na (12-53%) και 21% K (8-39%). Η διακύμανση στις ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων οφείλεται στη μεταβολή παραμέτρων, όπως είναι το pH του ανάμικτου υγρού, η συγκέντρωση των MLSS και η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων.

Η λειτουργία του συστήματος MBR για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων εμπλουτισμένων με βαρέα μέταλλα δείχνει ότι:

- Η απόδοση του συστήματος MBR για την απομάκρυνση των μετάλλων ακολουθεί τη σειρά Pb(98%)>Cu(80%)>Zn(77%)>Ni(50%).
- Η προσθήκη 5 g/l βερμικουλίτη στο ανάμικτο υγρό του συστήματος MBR για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων εμπλουτισμένων με βαρέα μέταλλα έχει ευεργετική δράση, καθώς συμβάλλει σε αύξηση της απομάκρυνσης του Ni, Zn και Cu κατά 10-20% λόγω της προσρόφησης των μετάλλων στο ορυκτό, στον περιορισμό της τοξικής επίδρασης των μετάλλων στη ιλύ και στην ανάπτυξη της βιομάζας. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε αύξηση των MLVSS του συστήματος λόγω της ανάπτυξης βιοφίλμ στην επιφάνεια του ορυκτού.
- Η παρουσία σημαντικών συγκεντρώσεων βαρέων μετάλλων στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα (3-15mg/l Ni, Pb, Cu και Zn) οδηγεί σε αναχαίτιση της ανάπτυξης της ετεροτροφικής βιομάζας κατά 40-50% και της αυτοτροφικής κατά 60-70%. Ως αποτέλεσμα της μερικής αναχαίτισης της ετεροτροφικής βιομάζας το COD της εκροής εμφανίζεται αυξημένο, ενώ η μερική αναχαίτιση της αυτοτροφικής βιομάζας έχει ως αποτέλεσμα να παρατηρούνται σημαντικές συγκεντρώσεις αμμωνιακού αζώτου στην εκροή. Η προσθήκη 5 g/l βερμικουλίτη σε συνδυασμό με την παρουσία των μετάλλων σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις στο σύστημα συμβάλλει σε μείωση της τοξικής επίδρασης των μετάλλων μειώνοντας την αναχαίτιση της ετεροτροφικής βιομάζας στο 29% και της αυτοτροφικής στο 36%.
- Σημαντική συσχέτιση διαπιστώνεται μεταξύ της συγκέντρωσης των MLSS και της απομάκρυνσης των μετάλλων για Cu, Ni και Zn, ενώ κάτι τέτοιο δεν παρατηρήθηκε για το Pb, καθώς το μεγαλύτερο μέρος του μετάλλου φαίνεται να κατακρημνίζεται στο ανάμικτο υγρό.

- Ο ρυθμός μείωσης της διαπερατότητας των μεμβρανών αυξάνεται από 1.44-1.48 $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{d}^{-1}$ όταν επεξεργάζονται λύματα σε 1.68-1.79 $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{d}^{-1}$ όταν προστίθενται βαρέα μέταλλα στο σύστημα και σε 1.88-2.01 $\text{lm}^{-2}\text{h}^{-1}\text{bar}^{-1}\text{d}^{-1}$ όταν προτίθεται στο ανάμικτο υγρό 5 g/l βερμικουλίτη παρουσία βαρέων μετάλλων. Η ανάλυση SEM-EDX δείχνει ότι υπάρχουν σημαντικές επικαθίσεις μετάλλων και ορυκτού στην επιφάνεια των μεμβρανών που συντελούν στην αύξηση του ρυθμού έμφραξης.

Βάσει της λειτουργίας του συνδυασμένου πιλοτικού συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία αστικών υγρών αποβλήτων συμπεραίνονται τα εξής:

- Το σύστημα RO απομακρύνει αποτελεσματικά τα TDS (95-98%), το COD (>99.9%) και τα νιτρικά (92%), χωρίς ωστόσο η απομάκρυνση των τελευταίων να είναι πλήρης. Η απομάκρυνση των μετάλλων είναι πλήρης για Cu, Fe, Ni και Pb, καθώς δεν ανιχνεύονται τα παραπάνω μέταλλα στην τελική εκροή. Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των υπόλοιπων μετάλλων είναι: Cr(99.7%), Mn(98.9%), Zn(99.2%), Na(93.7%), K(92.4%), Ca(97.8%), Mg(96.1%). Παρατηρείται ότι οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των δισθενών και τρισθενών μετάλλων είναι υψηλότερες από αυτές των μονοσθενών.
- Οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις των μετάλλων με την εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος MBR-RO είναι πολύ υψηλές. Συγκεκριμένα, είναι >99.9% για Cu, Fe, Ni, Pb και Cr, 99.8% για Zn, 99.1% για Ca, 98.5% για Mg, 95.7% για Na και 94.1% για K.

Η εφαρμογή του συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων επιβαρυσμένων με βαρέα μέταλλα δείχνει ότι:

- Επιτυγχάνεται πολύ υψηλή απομάκρυνση TDS (97%) και πλήρης απομάκρυνση COD. Η απομάκρυνση των αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων από το σύστημα RO είναι υψηλή αλλά δεν είναι πλήρης, καθώς ανιχνεύονται μικρές συγκεντρώσεις των ιόντων αυτών στο διήθημα RO.
- Το σύστημα RO επιτυγχάνει μέσες ποσοστιαίες απομακρύνσεις Cu, Pb, Ni και Zn 98.2%, 99.5%, 97.1% και 97.5% αντίστοιχα από το διήθημα MBR. Η υιοθέτηση του συστήματος MBR-RO για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων έχει ως αποτέλεσμα όλα τα εξεταζόμενα μέταλλα να απομακρύνονται σε ποσοστά άνω του 98.5%. Η επεξεργασμένη εκροή ικανοποιεί με άνεση τα προτεινόμενα όρια βαρέων μετάλλων της EPA για γεωργική χρήση των επεξεργασμένων λυμάτων.
- Το παραγόμενο συμπύκνωμα RO περιέχει σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και απαιτείται κατάλληλη επεξεργασία πριν την τελική του διάθεση. Η επεξεργασία του με την εφαρμογή κλίνης σταθερής ροής πληρωμένης με ζεόλιθο απομακρύνει αποτελεσματικά το Cu, Pb και Zn, ενώ η απομάκρυνση του Ni είναι αποτελεσματική μόνο κατά τα αρχικά στάδια λειτουργίας της κλίνης. Η εφαρμογή αναγεννημένου με 1 M KCl ζεόλιθου στην κλίνη συμβάλλει σε ικανοποιητική απομάκρυνση των μετάλλων.

Ο προσδιορισμός των μορφών των μετάλλων στην ενεργό ιλύ του συστήματος MBR κατά την προσθήκη βαρέων μετάλλων στο σύστημα δείχνει τα ακόλουθα:

- Ο Zn και το Ni βρίσκονται κυρίως στην ιοντοεναλλάξιμη – ανθρακική μορφή, καθώς και δεσμευμένα σε οξείδια Fe/Mn, μορφές που παρουσιάζουν μεγαλύτερη κινητικότητα. Το μεγαλύτερο μέρος του Cu βρίσκεται κυρίως στο οργανικό-θειούχο κλάσμα της ιλύος, ενώ το δεύτερο επικρατών κλάσμα του Cu είναι το αναγωγικό που χαρακτηρίζεται από μεγάλη κινητικότητα. Η κυρίαρχη μορφή του Pb στην ιλύ είναι η υπολειμματική, γεγονός που δείχνει ότι ο Pb παρουσιάζει μικρότερη κινητικότητα και βιοδιαθεσιμότητα συγκριτικά με τα υπόλοιπα μέταλλα.
- Η εφαρμογή 10% H_2SO_4 επιτυγχάνει μεγαλύτερη ποσοστιαία αποδέσμευση Zn (78%) και Ni (82%) από την ιλύ συγκριτικά με αυτή του Cu (47%) και του Pb (45%). Αυτό υποδηλώνει ότι ο Cu και ο Pb συγκρατούνται με ισχυρούς δεσμούς στις λειτουργικές ομάδες της ιλύος, γεγονός που δυσχεραίνει την αποδέσμευσή τους. Η αποτελεσματική αποδέσμευση του Ni και του Zn και η μείωση της συγκέντρωσης αυτών στην ιλύ κρίνεται ιδιαίτερα σημαντική, λόγω της παρουσίας του μεγαλύτερου μέρους των συγκεκριμένων μετάλλων σε ιδιαίτερα ασταθείς μορφές.

Τα πειράματα εκρόφησης βαρέων μετάλλων από ζεόλιθο δείχνουν ότι:

- Η εκρόφηση εξαρτάται από το είδος και τη συγκέντρωση του διαλύματος αναγέννησης, το είδος του μετάλλου που έχει προσροφηθεί στο ορυκτό, την εκλεκτικότητα του ορυκτού στο μέταλλο, καθώς και το είδος της υγρής φάσης στο οποίο έχει λάβει χώρα η διεργασία της προσρόφησης. Η εκρόφηση του Zn είναι πιο αποτελεσματική από αυτή του Pb για τα περισσότερα διαλύματα εκρόφησης που εξετάζονται. Το KCl αποτελεί το πιο αποτελεσματικό διάλυμα για την εκρόφηση των δύο μετάλλων (1M KCl για τον Zn, 3M KCl για το Pb) από το ζεόλιθο επιτυγχάνοντας αποδόσεις εκρόφησης >98.5%.
- Η υγρή φάση στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση επηρεάζει σημαντικά την εκρόφηση, καθώς παρατηρείται μικρότερη απόδοση αυτής για ζεόλιθο που προέρχεται από πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα.
- Η διεξαγωγή διαδοχικών κύκλων αναγέννησης οδηγεί σε σημαντική μείωση της απόδοσης της εκρόφησης. Η μείωση αυτή είναι μεγαλύτερη του 50% μετά το πέρας 9 και 4 κύκλων προσρόφησης/ εκρόφησης για το μόλυβδο και τον ψευδάργυρο, αντίστοιχα.
- Η εξέταση της κινητικής του συστήματος έδειξε ότι η εκρόφηση είναι πολύ πιο αργή διεργασία από την προσρόφηση, ενώ τα μεταλλικά ιόντα που προσροφώνται εύκολα στο ορυκτό χαρακτηρίζονται ταυτόχρονα από μεγαλύτερη δυσκολία εκρόφησης. Η προσρόφηση πραγματοποιείται με διάχυση τριών σταδίων, ενώ η εκρόφηση ακολουθεί διάχυση δύο σταδίων.
- Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ισορροπίας έδειξαν ότι τόσο η προσρόφηση, όσο και η εκρόφηση περιγράφονται ικανοποιητικά από την εξίσωση Langmuir και από τις εξισώσεις τριών παραμέτρων.

Βιομηχανική εφαρμογή

Τα εργαστηριακά συστήματα διαλείποντος έργου ορυκτών–UF, ιλύος–UF και ορυκτών–ιλύος–UF μπορούν να αποτελέσουν ένα αποτελεσματικό σχήμα επεξεργασίας το οποίο μπορεί να υιοθετηθεί από τις βιομηχανίες που απαιτούν αποτελεσματική προεπεξεργασία των υγρών αποβλήτων τους πριν την απόρριψη αυτών στο αποχετευτικό δίκτυο λυμάτων ή πριν την περαιτέρω βιολογική επεξεργασία τους. Τα αποτελέσματα της παρούσας έρευνας έδειξαν ότι η υιοθέτηση τέτοιων συστημάτων υπό συγκεκριμένες συνθήκες μπορούν να επιτύχουν σημαντική απομάκρυνση μετάλλων από τα υγρά απόβλητα και παραγωγή επεξεργασμένης εκροής που να μπορεί με ασφάλεια να απορριφθεί στο αποχετευτικό δίκτυο των λυμάτων. Μία βιομηχανία μπορεί να εφαρμόσει απευθείας διήθηση των υγρών αποβλήτων της και στη συνέχεια απόρριψη αυτών στο αποχετευτικό δίκτυο, χωρίς την απαίτηση της εφαρμογής κάποιου άλλου είδους σχήματος προεπεξεργασίας. Η συνεργιστική δράση της προσρόφησης των μετάλλων στην ιλύ και τα ορυκτά συμβάλλει σε πολύ υψηλή απομάκρυνση μετάλλων. Συνεπώς, το σύστημα αποτελεί μία βιώσιμη επιλογή για την απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά απόβλητα.

Επίσης τα αποτελέσματα της συνεχούς λειτουργίας του πιλοτικού συστήματος MBR έδειξαν ότι το σύστημα αυτό μπορεί να επιτύχει αποτελεσματική επεξεργασία βιομηχανικών υγρών αποβλήτων με την προϋπόθεση ότι οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στην εισροή είναι σε επίπεδα που δεν προκαλούν αναχαίτιση της μικροβιακής δραστηριότητας της ιλύος. Επίσης, η εφαρμογή ορυκτών στο βιολογικό αντιδραστήρα έχει σημαντικά οφέλη που σχετίζονται με την αύξηση της απομάκρυνσης των μετάλλων, τη μείωση της τοξικότητάς τους και την ανάπτυξη της βιομάζας. Επομένως, η προσθήκη των ορυκτών μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε (α) στα ανεπεξέργαστα ή μερικώς επεξεργασμένα υγρά απόβλητα, πριν αυτά εισέλθουν στην κύρια βιολογική επεξεργασία (β) είτε απευθείας στην ενεργό ιλύ στον αερόβιο αντιδραστήρα του MBR. Η συνεργιστική δράση των ορυκτών και της ενεργού ιλύος έχει ως αποτέλεσμα την αυξημένη προσρόφηση των μετάλλων και τη συνεπακόλουθη κατακράτησή τους από τις μεμβράνες.

Καινοτομία

Τα βασικότερα σημεία καινοτομίας της παρούσας έρευνας συνοψίζονται στα ακόλουθα:

- Πραγματοποιήθηκε εξέταση και συγκριτική αξιολόγηση της απόδοσης μεμονωμένων και συνδυασμένων διεργασιών προσρόφησης (ορυκτών ή/και ιλύος)–υπερδιήθησης για την απομάκρυνση

βαρέων μετάλλων και άλλων ρυπαντών από μονοσυστατικά και πολυσυστατικά υδατικά διαλύματα, υγρά απόβλητα διαφορετικής προέλευσης και επεξεργασμένη εκροή μεμβρανών.

- Πραγματοποιήθηκε σύγκριση και ολοκληρωμένη αποτίμηση της απόδοσης των προσροφητών (ορυκτών, ιλύος) στα διαφορετικά είδη υγρής φάσης σε μονοσυστατικά και πολυσυστατικά συστήματα και εξετάστηκαν οι μηχανισμοί της προσρόφησης εφαρμόζοντας τα πειραματικά δεδομένα σε υφιστάμενες εξισώσεις ισόθερμων και κινητικής.
- Εξετάστηκε η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων στην ενεργό ιλύ συστήματος MBR και προσδιορίστηκε η επίδραση των προσθέτων στον περιορισμό της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων στη δραστηριότητα της ενεργού ιλύος.
- Εξετάστηκε η δυνατότητα αναγέννησης επιβαρυμένου με βαρέα μέταλλα ορυκτού που λαμβάνεται από διαφορετικά είδη υγρής φάσης (υδατικά διαλύματα, υγρά απόβλητα, εκροή MBR).
- Αξιολογήθηκε η επίδραση των βαρέων μετάλλων, των ορυκτών (βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ζεόλιθος), καθώς και του είδους της υγρής φάσης (ανάμικτο υγρό και υγρά απόβλητα) στην έμφραξη των μεμβρανών του συστήματος υπερδιήθησης.
- Προσδιορίστηκαν οι μορφές των μετάλλων που συνδέονται με τα διαφορετικά κλάσματα της ιλύος που παράγεται στο σύστημα MBR και ταυτόχρονα διερευνήθηκε η δυνατότητα αποδέσμευσής τους.
- Πραγματοποιήθηκε αποτίμηση και συγκριτική αξιολόγηση της απόδοσης πιλοτικού συστήματος MBR και συνδυασμένου συστήματος MBR-RO για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από αστικά και βιομηχανικά υγρά απόβλητα.
- Εξετάστηκε η επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη στο σύστημα MBR στην απομάκρυνση των μετάλλων και στη δραστηριότητα της ενεργού ιλύος.
- Προσδιορίστηκε η επίδραση της προσθήκης βαρέων μετάλλων και βερμικουλίτη στην έμφραξη των μεμβρανών του συστήματος MBR.
- Αξιολογήθηκε η απόδοση κλίνης προσρόφησης σταθερής ροής για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το συμπύκνωμα που παράγεται από τη μονάδα RO. Παράλληλα, εξετάστηκε η απόδοση της κλίνης με εφαρμογή αναγεννημένου ζεόλιθου σε αυτή.

Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Η σύσταση της υγρής φάσης στην οποία περιέχεται το μέταλλο φάνηκε ότι επηρεάζει σημαντικά την απόδοση των διεργασιών προσρόφησης-διήθησης. Ωστόσο, τα αρχικά χαρακτηριστικά των υγρών αποβλήτων μπορεί να παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές ανάλογα με την πηγή προέλευσής τους και εξαρτώνται από την παραγωγική διαδικασία και τις πρώτες ύλες που εφαρμόζονται σε κάθε βιομηχανία. Η περεταίρω διερεύνηση της μεμονωμένης και συνεργιστικής επίδρασης διαφόρων ουσιών των υγρών αποβλήτων (π.χ. πρωτεΐνες, υδατάνθρακες, χουμικά οξέα κ.λ.π.) στην απόδοση των συστημάτων διήθησης-προσρόφησης θα παρουσίαζε ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον.

Τα ορυκτά μετά τη χρήση τους είναι επιβαρυμένα με σημαντικές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων. Η δυνατότητα αναγέννησής τους επιτρέπει τη μετέπειτα επαναχρησιμοποίησή τους. Ωστόσο, παρότι ο προσροφητής μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί σε ικανοποιητικό αριθμό διαδοχικών κύκλων προσρόφησης/εκρόφησης, η τελική του διάθεση πρέπει να διευθετηθεί. Προς αυτή την κατεύθυνση ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η διερεύνηση της επαναχρησιμοποίησης των ορυκτών που έχει επιβαρυνθεί με συγκεκριμένο μέταλλο για την προσρόφηση κάποιας άλλης ουσίας. Για παράδειγμα, σε άλλες μελέτες έχει διαπιστωθεί ότι η τροποποίηση του ζεόλιθου με Pb είναι ιδιαίτερα αποτελεσματική για την απομάκρυνση Cr^{6+} από υγρά απόβλητα. Το τελευταίο θα συμβάλλει σε αύξηση της οικονομικής βιωσιμότητας της διεργασίας.

Η συγκέντρωση των στερεών της ιλύος και η εφαρμογή ορυκτού επηρεάζει σημαντικά την απόδοση του συστήματος MBR για την απομάκρυνση των μετάλλων. Σημαντική κρίνεται η εξέταση της λειτουργίας του συστήματος MBR σε μεταβαλλόμενους χρόνους παραμονής στερεών παρουσία ορυκτού και η αξιολόγηση της απόδοσής του για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων σε συνδυασμό με τη δραστηριότητα της ιλύος. Επιπλέον, σημαντικό ερευνητικό ενδιαφέρον παρουσιάζει η εφαρμογή του συστήματος MBR σε συνδυασμό με τα ορυκτά για την απομάκρυνση οργανικών μικρορρύπων από αστικά και βιομηχανικά υγρά

απόβλητα, η εξέταση της συσσώρευσης αυτών στην ενεργό ιλύ και η ανάδειξη του ποσοστού των μικρορρύπων που παραμένει σε διαλυτή μορφή, καθώς και αυτού που δεσμεύεται στις βιοκροκίδες της ιλύος και προσροφάται στα ορυκτά.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abate, G. and Masini, J. C. (2005). Influence of pH, ionic strength and humic acid on adsorption of Cd(II) and Pb(II) onto vermiculite, *Colloids Surf., A* 262, 33-39.
- Abdel-Halim, S. H., Shehata, A. M. A. and El-Shahat, M. F. (2003). Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials, *Water Res.* 37, 1678–1683.
- Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. and Mentasti, E. (2003). Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Res.* 37, 1619 -1627.
- Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M. and Mentasti, E. (2008). Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Appl. Clay Sci.* 38, 227-236.
- Acheampong, M. A., Meulepas, R. J. W. and Lens, P. N. L. (2010). Removal of heavy metals and cyanide from gold mine wastewater, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, 590-613.
- Aderhold, D., Williams, C. J. and Edyvean, R. G. J. (1996). The removal of heavy-metal ions by seaweeds and their derivatives, *Bioresour. Technol.* 58, 1–6.
- Adriano, D. C. (2001). Trace elements in the terrestrial environment, 2nd Ed., Springer – Verlag, New York.
- Ahalya, N., Ramachandra, T. V. and Kanamadi, R. D. (2003). Biosorption of Heavy Metals, *Res. J. Chem. Environ* 7, 71-78.
- Ahmed, Z., Cho, J., Lim, B.-R., Song, K.-G. and Ahn, K.-H. (2007). Effects of sludge retention time on membrane fouling and microbial community structure in a membrane bioreactor, *J. Membr. Sci.* 287, 211–218.
- Akhtar, N., Iqbal, J. and Iqbal, M. (2004). Removal and recovery of nickel (II) from aqueous solution by loofa sponge-immobilized biomass of *Chlorella sorokiniana*: characterization studies, *J. Hazard. Mater.* B108, 85–94.
- Aksu, Z., Acikel, U., Kabasakal, E. and Tezer, S. (2002). Equilibrium modelling of individual and simultaneous biosorption of chromium(VI) and nickel(II) onto dried activated sludge, *Water Res.* 36, 3063–3073.
- Aksu, Z. and Kabasakal, E. (2004). Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, *Sep. Purif. Technol.* 35, 223-240.
- Aksu, Z., Tatli, A. I. and Tunç, O. (2008). A comparative adsorption/biosorption study of Acid Blue 161: Effect of temperature on equilibrium and kinetic parameters, *Chem. Eng. J.* 142, 23-39.
- Al-Degs, Y. S., El-Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Khraisheh, M. A. and Walker, G.M. (2006). Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: Equilibrium and kinetic studies, *Water Res.* 40, 2645-2658.
- Al-Ghouti, M. A., Khraisheh, M. A. M., Ahmad, M. N. M. and Allen, S. (2009). Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study, *J. Hazard. Mater.* 165, 589-598.
- Al-Qodah, Z. (2006). Biosorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated sludge, *Desalination* 196, 164-176.
- Alandis, N. M., Aldayel, O. A., Mekhemer, W. K., Hefne, J. A. and Jokhab, H. A. (2010). Thermodynamic and kinetic studies for the adsorption of Fe(III) and Ni(II) ions from aqueous solution using natural bentonite, *J. Dispers. Sci. Technol.* 31, 1526-1534.
- Allen, S. J., McKay, G. and Khader, K. Y. H. (1989). Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat, *Environ. Pollution* 56, 39–50.
- Allen, S. J., Gan, Q., Matthews, R. and Johnson, P. A. (2003). Comparison of optimised isotherm models for basic dye adsorption by kudzu, *Bioresour. Technol.* 88, 143–152.
- Allen, S. J., McKay, G. and Porter, J. F. (2004). Adsorption isotherm models for basic dye adsorption by peat in single and binary component systems, *J. Colloid Interface Sci.* 280, 322-333.
- Álvarez-Ayuso, E., García-Sánchez, A. and Querol, X. (2003). Purification of metal electroplating waste waters using zeolites, *Water Res.* 37, 4855-4862.
- Álvarez-Ayuso, E. and García-Sánchez, A. (2003a). Removal of heavy metals from waste waters by vermiculites, *Environ. Technol.* 24, 5615-5625.
- Álvarez-Ayuso, E. and García-Sánchez, A. (2003b). Removal of heavy metals from waste waters by natural and Na-exchanged bentonites, *Clays Clay Miner.* 51, 475-480.
- Alyüz, B. and Veli, S. (2009). Kinetics and equilibrium studies for the removal of nickel and zinc from aqueous solutions by ion exchange, *J. Hazard. Mater.* 167, 482-488.
- Anderson, K., Koopman, B. and Bitton, G. (1988). Evaluation of int-dehydrogenase assay for heavy metal inhibition of activated sludge, *Water Res.* 22, 349-353.
- Ang, W. S. and Elimelech, M. (2007). Protein (BSA) fouling of reverse osmosis membranes: implications for wastewater reclamation, *J. Membr. Sci.* 296, 83-92.
- Anirudhan, T. S. and Suchithra, P. S. (2010). Heavy metals uptake from aqueous solutions and industrial wastewaters by humic acid-immobilized polymer/bentonite composite: Kinetics and equilibrium modelling, *Chem. Eng. J.* 156, 146–156.

- Ansari, M. I., Masood, F. and Malik, A. (2011). Bacterial Biosorption: A Technique for Remediation of Heavy Metals in Microbes and Microbial Technology. in: I. Ahmad, F. Ahmad and J. Pichtel (Ed.), *Agricultural and Environmental Applications 1st Ed.*, Chapter 12.
- Antoniadis, V., Tsadilas, C. D. and Ashworth, D. J. (2007). Monometal and competitive adsorption of heavy metals by sewage sludge-amended soil, *Chemosphere* 68, 489-494.
- Apak, R., Hizal, J. and Ustaer, S. (1999). Correlation between the limiting pH of metal ions solubility and total metal concentration, *J. Colloid Interface Sci.* 211, 185–192.
- APHA, AWWA and WEF, (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20 ed., American Publish Health Association, Washington, DC.
- Apiratikul, R. and Pavasant, P. (2008). Sorption of Cu²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ using modified zeolite from coal fly ash, *Chem. Eng. J.* 144, 245-258.
- Aravindhan, R., Rao, J. R. and Nair, B. U. (2007). Removal of basic yellow dye from aqueous solution by sorption on green alga *Caulerpa scalpelliformis*, *J. Hazard. Mater.* 142, 68-76.
- Argun, M. E., (2008). Use of clinoptilolite for the removal of nickel ions from water: Kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.* 150, 587-595.
- Arias, F. and Sen, T. K. (2009). Removal of zinc metal ion (Zn²⁺) from its aqueous solution by kaolin clay mineral: a kinetic and equilibrium study, *Colloids Surf. A* 348, 100 – 108.
- Arican, B., Gokcay, C. F. and Yetis, U. (2002). Mechanistics of nickel sorption by activated sludge, *Process Biochem.* 37, 1307–1315.
- Arief, V. O., Trilestari, K., Sunarso, J., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2008). Recent progress on biosorption of heavy metals from liquids using low cost biosorbents: Characterization, biosorption parameters and mechanism studies, *Clean Soil Air Water* 36, 937-962.
- Arockiasamy, D. L., Nagendran, A., Shobana, K. H. and Mohan, D. (2009). Preparation and characterization of cellulose acetate/aminated polysulfone blend ultra filtration membranes and their application studies, *Sep.Sci. Technol.* 44, 398-421.
- Aroua, M. K., Zuki, F. M. and Sulaiman, N. M. (2007). Removal of chromium ions from aqueous solutions by polymer-enhanced ultrafiltration, *J. Hazard. Mater.* 147, 752–758.
- Aroua, M. K., Leong, S. P. P., Teo, L. Y., Yin, C. Y. and Daud, W. M. A. W. (2008). Real-time determination of kinetics of adsorption of lead(II) onto palm shell-based activated carbon using ion selective electrode, *Bioresour. Technol.* 99, 5786-5792.
- Artioli, G., Smith, J. V., Krick, A., Pluth, J. J. and Stah, K. (1985). Zeolites: synthesis, structure, technology and application. in: B. Drazaz, S. Var and S. Pejovic (Eds.), Elsevier, Amsterdam, p. 2.
- Assaad, E., Azzouz, A., Nistor, D., Ursu, A. V., Sajin, T., Miron, D. N., Monette, F., Niquette, P. and Hausler, R. (2007). Metal removal through synergic coagulation-flocculation using an optimized chitosan-montmorillonite system, *Appl. Clay Sci.* 37, 258-274.
- Axtell, R. A., Stenberg, S. P. K. and Kathryn, C. (2003). Lead Nickel removal using *Microspora* and *Lemna minor*, *Bioresour. Technol.* 89, 41–48.
- Ayoob, S., Gupta, A. K., Bhakat, P. B. and Bhat, V. T. (2008). Investigations on the kinetics and mechanisms of sorptive removal of fluoride from water using alumina cement granules, *Chem. Eng. J.* 140, 6–14.
- Babel, S. and Dacera, D. M. (2006). Heavy metal removal from contaminated sludge for land application: a review, *Waste Manag.* 26, 988–1004.
- Babich, H. and Stotzky, G. (1983). Synergism between nickel and copper in their toxicity to microbes: mediation by pH, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 7, 576–587.
- Badawy, N. A., El-Bayaa, A. A. and Abd AlKhalik, E. (2010). Vermiculite as an exchanger for copper(II) and Cr(III) ions, kinetic studies, *Ionics* 16, 733-739.
- Badruzzaman, M., Oppenheimer, J., Adham, S. and Kumar, M. (2009). Innovative beneficial reuse of reverse osmosis concentrate using bipolar membrane electrodialysis and electrochlorination processes, *J. Membr. Sci.* 326, 392–399.
- Baes, A. U., Umali, S. J. P. and Mercado, R. L. (1996). Ion exchange and adsorption of some heavy metals in a modified coconut coir cation exchanger, *Water Sci. Technol.* 34, 193-200.
- Baes, C. F. and Mesmer, R. E. (1976). *The Hydrolysis of Cations*, John Wiley and Sons, New York.
- Baker, H. M., Massadeh, A. M. and Younes, H. A. (2009). Natural Jordanian zeolite: removal of heavy metal ions from water samples using column and batch methods, *Environ. Monit. Assess.* 157, 319-330.
- Baker, R. W. (2004). *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York.
- Barakat, M. A. and Schmidt, E. (2010). Polymer-enhanced ultrafiltration process for heavy metals removal from industrial wastewater, *Desalination* 256, 90–93.
- Baraket, M. A. (2005). Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO₂ - solution interface, *J. Colloid Interface Sci.* 291 345–352.

- Baral, S. S., Das, S. N., Chaudhury, G. R., Swamy, Y. V. and Rath, P. (2008). Adsorption of Cr(VI) using thermally activated weed *Salvinia cucullata*, *Chem. Eng. J.* 139, 245-255.
- Barrer, R. M. (1982). *Hydrothermal chemistry of zeolites*, Academic press, London.
- Barrer, R. M. (1987). *Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves*, Academic press, London.
- Bartels, C. (2004). *Reverse Osmosis Membranes for Wastewater Reclamation*, Hydranautics, Oceanside California.
- Baskir, C. I. and Hansford, G. S. (1980). Product formation in the continuous culture of microbial populations grown on carbohydrates, *Biotechnol. Bioeng.* 22, 1857-1875.
- Baticle, P., Kiefer, C., Lakhchaf, N., Leclerc, O., Persin, M. and Sarrazin, J. (2000). Treatment of nickel containing industrial effluents with a hybrid process comprising of polymer complexation – ultrafiltration – electrolysis, *Sep. Purif. Technol.* 18, 195-207.
- Battistoni, P., Cola, E., Fatone, F., Bolzonella, D. and Eusebi, A. L. (2007). Micropollutants removal and operating strategies in ultrafiltration membrane systems for municipal wastewater treatment: Preliminary results, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46, 6716-6723.
- Bedell, G. W. and Darnall, D. W. (1990). Immobilization of nonviable, biosorbent, algal biomass for the recovery of metal ions. in: B. Volesky (Ed.), *Biosorption of Heavy Metals*, CRC Press, Boca Raton, pp. 314–326.
- Bektas, N. and Kara, S. (2004). Removal of lead from aqueous solutions by natural clinoptilolite: Equilibrium and kinetic studies, *Sep. Purif. Technol.* 39, 189-200.
- Beliles, R. P. (1978). The lesser metals. in: F. W. Oehme (Ed.), *Toxicity of heavy metals in the environment*, Part 2., vol. 2, Marcel Dekker, New York, pp. 547–616.
- Benguella, B. and Benaissa, H. (2002). Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies, *Water Res.* 36, 2463-2474.
- Berber-Mendoza, M. S., Leyva-Ramos, R., Alonso-Davila, P., Mendosa-Barron, J. and Diaz-Flores, P. E. (2006). Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 966–973.
- Bereket, G., Aroğuz, A. Z. and Özel, M. Z. (1997). Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II), and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite, *J. Colloid Interface Sci.* 187, 338-343.
- Bergman, R. (2005). *Membrane Processes. Water treatment plant design*, McGraw-Hill Handbooks.
- Bessbousse, H., Rhlalou, T., Verchère, J.-F. and Lebrun, L. (2008). Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by filtration with a novel complexing membrane containing poly(ethyleneimine) in a poly(vinyl alcohol) matrix, *J. Memb. Sci.* 307, 249–259.
- Betancur, M., Bonelli, P. R., Velásquez, J. A. and Cukierman, A. L., (2009). Potentiality of lignin from the Kraft pulping process for removal of trace nickel from wastewater: Effect of demineralisation, *Bioresour. Technol.* 100, 1130-1137.
- Beyazit, N., Peker, I. and Ergun, O. N. (2003). Removal of lead and zinc ions from aqueous solution using Amasya zeolites from Turkey, *Int. J. Environ. Pollut.* 19, 160-170.
- Bhattacharya, A. K., Mandal, S. N. and Das, S. K. (2006). Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents, *Chem. Eng. J.* 123, 43–51.
- Bhattacharyya, K. G. and Gupta, S. S. (2006). Kaolinite, montmorillonite, and their modified derivatives as adsorbents for removal of Cu(II) from aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.* 50, 388–397.
- Bhattacharyya, K. G. and Gupta, S. S. (2008a). Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III), Co(II) and Ni(II) in aqueous medium, *Appl. Clay Sci.* 41, 1-9.
- Bhattacharyya, K. G. and Gupta, S. S. (2008b). Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study, *Chem. Eng. J.* 136, 1-13.
- Bhattacharyya, K. G. and Gupta, S. S. (2009). Calcined tetrabutylammonium kaolinite and montmorillonite and adsorption of Fe(II), Co(II) and Ni(II) from solution, *Appl. Clay Sci.* 46, 216-221.
- Bhatti, H. N., Khalid, R. and Hanif, M. A. (2009). Dynamic biosorption of Zn(II) and Cu(II) using pretreated *Rosa gruss* and *teplitz* (red rose) distillation sludge, *Chem. Eng. J.* 148, 434-443.
- Blais, J.-F., Shen, S., Meunier, N. and Tyagi, R. D. (2003). Comparison of natural adsorbents for metal removal from acidic effluent, *Environ. Technol.* 24, 205-215.
- Blázquez, G., Hernáinz, F., Calero, M., Martín-Lara, M.A., Tenorio, G. (2009). The effect of pH on the biosorption of Cr(III) and Cr(VI) with olive stone, *J. Chem. Eng.* 14, 473-479.
- Blanchard, G., Maunaye, M. and Martin, G. (1984). Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites, *Water Res.* 18, 1501-1507.
- Blöcher, C., Dorda, J., Mavrov, V., Chmiel, H., Lazaridis, N. K. and Matis, K. A. (2003). Hybrid flotation-membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater, *Water Res.* 37, 4018-4026.
- Blöcher, C., Bunse, U., Seßler, B., Chmiel, H. and Janke, H. D. (2004). Continuous regeneration of degreasing solutions from electroplating operations using a membrane bioreactor, *Desalination* 162, 315-326.

- Bodog, I., Polyak, K., Hartyanyi, Z. C. and Hlavay, J. (1996). Sequential extraction procedure for the speciation of elements in fly ash samples, *Microchem. J.* 54, 320–330.
- Bolzonella, D., Fatone, F., Di Fabio, S. and Cecchi, F. (2010). Application of membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse in the Mediterranean region: Focusing on removal efficiency of non-conventional pollutants, *J. Environ. Manage.* 91, 2424-2431.
- Borbély, G. and Nagy, E., (2009). Removal of zinc and nickel ions by complexation-membrane filtration process from industrial wastewater, *Desalination* 240, 218-226.
- Bosso, S. T. and Enzweiler, J. (2002). Evaluation of heavy metal removal from aqueous solution onto scolecite, *Water Res.* 36, 4795-4800.
- Bouhabila, E. H., Aim, R. B. and Buisson, H. (2001). Fouling Characterisation in Membrane Bioreactors, *Sep. Purif. Technol.* 22, 123-132.
- Boyd, G. E., Adamson, A. W. and Mayers, L. S. (1947). The exchange adsorption of ions from aqueous solutions on organic fly ash, *Kinetic II*, *J. Am. Chem. Soc.* 69, 2836–2848.
- Bradl, H. B. (2004). Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents, *J. Colloid Interface Sci.* 277, 1-18.
- Brezonik, P. L., King, S. O. and Mach, C. E. (1992). The influence of water chemistry on metal bioavailability and toxicity to aquatic organisms, chap. 1. in: M. C. Newman and A. W. McIntosh (Eds.), *Metal Ecotoxicology: Concepts & Applications*, Lewis Publishers, Michigan.
- Brown, M. J. and Lester, J. N. (1979). Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymer, *Water Res.* 13, 817–837.
- Brown, M. J. and Lester, J. N. (1982). Role of bacterial extracellular polymers in metal uptake in pure bacterial culture and activated sludge: I. Effects of metal concentration, *Water Res.* 16, 1539-1548.
- Bruins, M. R., Kapil, S. and Oehme, F. W. (2000). Microbial resistance to metals in the environment, *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 45, 198-207.
- Bueno, B. Y. M., Torem, M. L., Molina, F. and de Mesquita, L. M. S. (2008). Biosorption of lead(II), chromium(III) and copper(II) by *R. opacus*: Equilibrium and kinetic studies, *Miner. Eng.* 21, 65–75.
- Businelli, M., Casciari, F., Businelli, D. and Gigliotti, G. (2003). Mechanisms of Pb(II) sorption and desorption at some clays and goethite-water interfaces, *Agronomie* 23, 219–225.
- Buzier, R., Tusseau-Vuillemin, M.-H., Martin, C., Rousselot, O. and Mouchel, J.-M. (2006). Trace metal speciation and fluxes within a major French wastewater treatment plant: Impact of the successive treatments stages, *Chemosphere* 65, 2419-2426.
- Cabrera, C., Gabaldón, C. and Marzal, P. (2005). Sorption characteristics of heavy metal ions by a natural zeolite, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80, 477–481.
- Cakmakce, M., Kayaalp, N. and Koyuncu, I. (2008). Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes, *Desalination* 222, 176–186.
- Camarilloa, R., Llanos, J., García-Fernández, L., Pérez, Á. and Cañizares, P. (2010). Treatment of copper(II)-loaded aqueous nitrate solutions by polymer enhanced ultra filtration and electrodeposition, *Sep. Purif. Technol.* 70, 320-328.
- Can, M. Y., Kaya, Y. and Algur, O. F. (2006). Response surface optimization of the removal of nickel from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*, *Bioresour. Technol.* 97, 1761-1765.
- Canizares, P., Pérez, A., Camarillo, R., Llanos, J. and López, M. L. (2007). Selective separation of Pb from hard water by a semi-continuous polymer-enhanced ultrafiltration process (PEUF), *Desalination* 206, 602–613.
- Cantwell, F. F., Nielsen, J. S. and Hrudehy, S. E. (1982). Free nickel ion concentration in sewage by an ion exchange column-equilibration method, *Anal. Chem.* 54, 1498-1503.
- Caputo, D. and Pepe, F. (2007). Experiments and data processing of ion exchange equilibria involving Italian natural zeolites: a review, *Microporous Mesoporous Mater.* 105, 222-231.
- Carletti, G., Fatone, F., Bolzonella, D. and Cecchi, F. (2008). Occurrence and fate of heavy metals in large wastewater treatment plants treating municipal and industrial wastewaters, *Wat. Sci. Technol.* 57(9) 1329-1336.
- Castaldi, P., Santona, L., Enzo, S. and Melis, P. (2008). Sorption processes and XRD analysis of a natural zeolite exchanged with Pb²⁺, Cd²⁺ and Zn²⁺ cations, *J. Hazard. Mater.* 156, 428-434.
- Catalfamo, P., Arrigo, I., Primerano, P. and Corigliano, F. (2006). Efficiency of a zeolitized pumice waste as a low-cost heavy metals adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 134, 140-143.
- Cattaneo, S., Marciano, F., Masotti, L., Vecchiato, G., Verlicchi, P. and Zaffaroni, C. (2008). Improvement in the removal of micropollutants at Porto Marghera industrial wastewaters treatment plant by MBR technology, *Water Sci. Technol.* 58, 1789-1796.
- Cayllahua, J. E. B., Carvalho, R. J. and Torem, M. L. (2009). Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for biosorption of nickel(II) ions onto bacteria strain, *Rhodococcus opacus*, *Miner. Eng.* 22, 1318–1325.

- Cecchi, F., Innocenti, L., Bolzonella, D. and Pavan, P. (2003). Membrane bioreactor processes: A must for the wastewater treatment plants of the lagoon of Venice, *Anal. Chim.* 93, 381-388.
- Chakir, A., Bessiere, J., Kacemi, K. E. L. and Marouf, B. (2002). A comparative study of the removal of trivalent chromium from aqueous solutions by bentonite and expanded perlite, *J. Hazard. Mater.* 95, 29-46.
- Chang, I. S., Gander, M., Jefferson, B. and Judd, S. J. (2001). Low-cost membranes for use in a submerged MBR, *Process Saf. Environ. Protection* 79, 183-188.
- Chang, W.-C., Hsu, C.-H., Chiang, S.-M. and Su, M.-C. (2007). Equilibrium and kinetics of metal biosorption by sludge from a Biological nutrient removal system, *Environ. Technol.* 28, 453-462.
- Channarong, B., Lee, S. H., Bade, R. and Shipin, O. V. (2010). Simultaneous removal of nickel and zinc from aqueous solution by micellar-enhanced ultrafiltration and activated carbon fiber hybrid process, *Desalination*. 262, 221-227.
- Chantawong, V., Harvey, N. W. and Bashkin, V. N. (2003). Comparison of heavy metal adsorptions by Thai kaolin and ballclay, *Water Air Soil Pollut.* 148, 111-125.
- Chaplin, B. P., Schrader, G. and Farrell, J. (2010). Electrochemical destruction of N nitrosodimethylamine in reverse osmosis concentrates using boron-doped diamond film electrodes, *Environ. Sci. Technol.* 44, 4264-4269.
- Chen, H. and Wang, A. (2007). Kinetic and isothermal studies of lead ion adsorption onto palygorskite clay, *J. Colloid Interface Sci.* 307, 309-316.
- Chen, H. and Wang, A. (2009). Adsorption characteristics of Cu(II) from aqueous solution onto poly (acrylamide)/attapulgite composite, *J. Hazard. Mater.* 165, 223-231.
- Chen, K. Y., Young, C. S., Jan, T. K. and Rohatgi, N. (1974). Trace metals in wastewater effluents, *J. Water Pollut. Control Fed.* 46, 2663-2675.
- Chen, M., Li, X.-M., Yang, Q., Z, G.-M., Zhang, Y., Liao, D.-X., Liu, J.-J., Hu, J. M. and Guo, L. (2008). Total concentrations and speciation of heavy metals in municipal sludge from Changsha, Zhuzhou and Xiangtan in middle-south region of China, *J. Hazard. Mater.* 160, 324-329.
- Cheng, M. H., Patterson, J. W. and Minear, R. A. (1975). Heavy metals uptake by activated sludge, *J. Water Pollut. Control Fed.* 47, 362-376.
- Cheng, Z., Liu, X., Han, M. and Ma, W. (2010). Adsorption kinetic character of copper ions onto a modified chitosan transparent thin membrane from aqueous solution, *J. Hazard. Mater.* 182, 408-415.
- Chesters, S. (2009). Innovations in the inhibition and cleaning of reverse osmosis membrane scaling and fouling, *Desalination* 238, 22-29.
- Cheung, C. W., Porter, J. F. and McKay, G. (2000). Elovich equation and modified second-order equation for adsorption of cadmium ions onto bone char, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75, 963-970.
- Cheung, W. H., Szeto, Y. S. and McKay, G. (2007). Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresour. Technol.* 98, 2897 - 2904.
- Chian, E., Chen, J., Sheng, P., Ting, Y. and Wang, L. (2006). Reverse osmosis technology for desalination. *Handbook of Environmental. Engineering., Advanced Physicochemical Treatment Technologies*, Vol. 5, Humana Press Inc., Totowa, NJ.
- Chien, S. H. and Clayton, W. R. (1980). Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 44, 265-268.
- Chilyumova, E. and Thöming, J. (2008). Nanofiltration of bivalent nickel cations-model parameter determination and process simulation, *Desalination* 224, 12-17.
- Chiou, M. S. and Li, H. Y. (2003). Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads, *Chemosphere* 50, 1095-1105.
- Chippis, M. J., Bauer, M. J. and Bayley, R. G. (1995). Achieving enhanced filter backwashing with combined air scour and sub-fluidising water at pilot and operational scale, *Filtr. Sep.* 1, 55-62.
- Cho, D. H., Kim, E. Y. and Hung, Y.-T. (2010). Heavy Metal Removal by Microbial Biosorbents in Environmental. *BioEngineering*. in: L. K. Wang, J.-H. Tay, S. T. L. Tay and Y.-T. Hung (Eds.), *Handbook of Environmental Engineering*. 1st Ed., vol. 11, p. 867.
- Choi, S. B. and Yun, Y.-S. (2006). Biosorption of cadmium by various types of dried sludge: An equilibrium study and investigation of mechanisms, *J. Hazard. Mater.* 138, 378-383.
- Chong, T. Y., Wong, F. S. and Fane, A. G. (2008). Implications of critical flux and cake enhanced osmotic pressure (CEOP) on colloidal fouling in reverse osmosis: Experimental observations, *J. Membr. Sci.* 314, 101-111.
- Christensen, E. R., Scherfig, J. and Dixon, P. S. (1979). Effects of manganese, copper and lead on *Senastrium capricornutum* and *Chlorella stigmatophora*, *Water Res.* 13, 79-92.
- Christensen, E. R. and Delwiche, J. T. (1982). Removal of heavy metals from electroplating rinsewaters by precipitation, flocculation and ultrafiltration, *Water Res.* 16, 729-737.
- Chritterden, J. C., Trussell, R. R., Hand, D. W., Howe, K. J. and G., T. (2005). *Water treatment: Principles and Design*, John Wiley & Sons, New Jersey.

- Cicek, N., (2003). A review of membrane bioreactors and their potential application in the treatment of agricultural wastewater, *Can. Biosyst. Eng.* 45, 637–646.
- Cincotti, A., Mameli, A., Locci, A. M., Orrù, R. and Cao, G. (2006). Heavy metals uptake by Sardinian natural zeolites: Experiment and modelling, *Ind. Eng. Chemistry Res.* 45, 1074-1084.
- Comerton, A. M., Andrews, R. C. and Bagley, D. M. (2005). Evaluation of an MBR-RO system to produce high quality reuse water: Microbial control, DBP formation and nitrate, *Water Res.* 39, 3982-3990.
- Comte, S., Guibaud, G. and Baudu, M. (2006). Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) resulting from activated sludge according to their type: soluble or bound, *Proc. Biochem.* 41, 815–823.
- Comte, S., Guibaud, G. and Baudu, M. (2008). Biosorption properties of extracellular polymeric substances (EPS) towards Cd, Cu and Pb for different pH values, *J. Hazard. Mater.* 151, 185-193.
- Congeevaram, S., Dhanarani, S., Park, J., Dexilin, M. and Thamaraiselvi, K. (2007). Biosorption of chromium and nickel by heavy metal resistant fungal and bacterial isolates, *J. Hazard. Mater.* 146, 270-277.
- Conklin, A., Eaton, C., Bourgeois, K., Holmes, L., Smith, K. and Beatty, J. (2007). Pilot testing of a Membrane Bioreactor for metals removal, *Proceedings of the Water Environment Federation, WEFTEC*, Vol. 22, 3338-3359.
- Cornelius, S. and Hurlbut, J. R. (1963). *Mineral*, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc, London.
- Çoruh, S. and Ergun, O. N. (2009). Ni²⁺ removal from aqueous solutions using conditioned clinoptilolites: Kinetic and isotherm studies, *Environ. Prog. Sustainable Energy* 28, 162-172.
- Costa, A. R., de Pinho, M. N. and Elimelech, M. (2006). Mechanisms of colloidal natural organic matter fouling in ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 281, 716–725.
- Coté, P., Masini, M. and Mourato, D. (2004). Comparison of membrane options for water reuse and reclamation, *Desalination* 167, 1-11.
- Covarrubias, C., García, R., Arriagada, R., Yáñez, J., Ramanan, H., Lai, Z., Tsapatsis, M. (2008). Removal of trivalent chromium contaminant from aqueous media using FAU-type zeolite membranes, *J. Membr. Sci.* 312, 163–173.
- Covelo, E. F., Vega, F. A. and Andrade, M. L. (2007). Competitive sorption and desorption of heavy metals by individual soil components, *J. Hazard. Mater.* 140, 308-315.
- Crane, R. S., Barton, P., Cartmell, E., Coulon, F., Hillis, P., Judd, S. J., Santos, A., Stephenson, T. and Lester, J. N., (2010). Fate and behaviour of copper and zinc in secondary biological wastewater treatment processes: I Evaluation of biomass adsorption capacity, *Environ. Technol.* 31, 705-723.
- Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*, 2nd ed., Clarendon, Oxford.
- Crini, G. (2005). Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbents in wastewater treatment, *Progress Polymer Sci.* 30, 38–70.
- Crini, G., Peindy, H. N., Gimbert, F. and Robert, C. (2007). Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin-based adsorbent: Kinetic and equilibrium studies, *Sep. Purif. Technol.* 53, 97-110.
- Crini, G. and Badot, P.-M. (2008). Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature, *Progress Polymer Sci. (Oxford)* 33, 399-447.
- Cséfalvay, E., Pauer, V. and Mizsey, P. (2009). Recovery of copper from process waters by nanofiltration and reverse osmosis, *Desalination* 240, 132-142.
- Cui, H., Li, L. Y. and Grace, J. R. (2006). Exploration of remediation of acid rock drainage with clinoptilolite as sorbent in a slurry bubble column for both heavy metal capture and regeneration, *Water Res.* 40 3359-3366.
- Da Fonseca, M. G., De Oliveira, M. M. and Arakaki, L. N. H. (2006). Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral, *J. Hazard. Mater.* 137, 288–292.
- Dahbi, S., Azzi, M., Saib, N., De la Guardia, M., Faure, R. and Durand, R. (2002). Removal of trivalent chromium from tannery waste waters using bone charcoal, *Anal. Bioanal. Chem. Eng. J.* 374, 540–546.
- Danis, U. and Aydiner, C. (2009). Investigation of process performance and fouling mechanisms in micellar-enhanced ultrafiltration of nickel-contaminated waters, *J. Hazard. Mater.* 162, 577–587.
- Davis, M. L. and Cornwell, D. A. (2008). *Introduction to Environmental Engineering*, McGraw-Hill, New York.
- Davis, T. A., Volesky, B. and Mucci, A. (2003). A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae, *Water Res.* 37, 4311–4330.
- Deer, W. A., Howie, R. A. and Zussman, J. (1992). *An introduction to the Rock-forming minerals*, 2nd ed., Wesley Longman, Hong Kong.
- Demirbas, E., Kobya, M. and Konukman, A. E. S. (2008). Error analysis of equilibrium studies for the almond shell activated carbon adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 154, 787-794.
- Dialynas, E., Mantzavinos, D. and Diamadopoulos, E. (2008). Advanced treatment of the reverse osmosis concentrate produced during reclamation of municipal wastewater, *Water Res.* 42, 4603-4608.
- Dialynas, E. and Diamadopoulos, E. (2009). Integration of a membrane bioreactor coupled with reverse osmosis for advanced treatment of municipal wastewater, *Desalination* 238, 302-311.

- Dimirkou, A. (2007). Uptake of Zn^{2+} ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking water samples, *Water Res.* 41, 2763–2773.
- Dinu, M. V. and Dragan, E. S. (2010). Evaluation of Cu^{2+} , Co^{2+} and Ni^{2+} ions removal from aqueous solution using a novel chitosan/c clinoptilolite composite: Kinet. and isotherms, *Chem. Eng. J.* 160, 157-163.
- Dizge, N., Aydiner, C., Demirbas, E., Kobya, M. and Kara, S. (2008). Adsorption of reactive dyes from aqueous solutions by fly ash: Kinetic and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 150, 737-746.
- Do, D. D., (1998). Adsorption analysis, equilibria and kinetics, *Series on Chemical Engineering*, Vol. 2, Imperial College Co, London.
- Doan, H. D., Wu, J. and Mitzakov, R. (2006). Combined electrochemical and biological treatment of industrial wastewater using porous electrodes, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 1398-1408.
- Dohrmann, R. (2006). Problems in CEC determination of calcareous clayey sediments using the ammonium acetate method, *J. Plant Nutr. Soil Sci.* 169 330–334.
- Donat, R., Akdogan, A., Erdem, E. and Cetisli, H., (2005). Thermodynamics of Pb^{2+} and Ni^{2+} adsorption onto natural bentonite from aqueous solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 286, 43-52.
- Dönmez, G. and Aksu, Z., (2002). Removal of chromium(VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species, *Process Biochem* 38, 751–762.
- Doula, M. K. and Ioannou, A. (2003). The effect of electrolyte anion on Cu adsorption-desorption by clinoptilolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 58, 115-130.
- Doula, M. K. and Dimirkou, A. (2008). Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu^{2+} ions from heavily contaminated drinking water samples, *J. Hazard. Mater.* 151, 738-745.
- Dubinin, M. M. and Radushkevich, L. V. (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Chem. Zentr.* 1, 875.
- Dubinin, M. M. (1960). The potential theory of adsorption of gases and vapors for adsorbents with energetically non-uniform surface, *Chem. Rev.* 60, 235-266.
- Duffus, J. H. (2002). Heavy metals-a meaningless term?, *Pure Appl. Chem.* 74, 793-807.
- Duman, O. and Tunç, S. (2008). Electrokinetic properties of vermiculite and expanded vermiculite: Effects of pH, clay concentration and mono- and multivalent electrolytes, *Sep. Sci. Technol.* 43, 3755-3776.
- Durham, B., Bourbigot, M. M. and Pankratz, T. (2001). Membranes as pretreatment to desalination in wastewater reuse: operating experience in the municipal and industrial sectors, *Desalination* 138, 83–90.
- Echeverría, J., Indurain, J., Churio, E. and Garrido, J. (2003). Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of Ni on illite, *Colloids Surf. A: PhysicoChem. Eng. Aspects* 218, 175-187.
- Echeverría, J. C., Zarranz, I., Estella, J. and Garrido, J. J. (2005). Simultaneous effect of pH, temperature, ionic strength, and initial concentration on the retention of lead on illite, *Appl. Clay Sci.* 30, 103–115.
- El-Bayaa, A. A., Badawy, N. A. and AlKhalik, E. A. (2009). Effect of ionic strength on the adsorption of copper and chromium ions by vermiculite pure clay mineral, *J. Hazard. Mater.* 170, 1204-1209.
- El-Kamash, A. M., Zaki, A. A. and Geleel, M. A. E. (2005). Modelling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite A, *J. Hazard. Mater.* 127, 211-220.
- Ennigrou, D. J., Gzara, L., Ben Romdhane, M. R. and Dhahbi, M. (2009). Cadmium removal from aqueous solutions by polyelectrolyte enhanced ultra filtration, *Desalination* 246, 363-369.
- Erdem, B., Özcan, A., Gök, O. and Özcan, A. S. (2009). Immobilization of 2,2'-dipyridyl onto bentonite and its adsorption behavior of copper(II) ions, *J. Hazard. Mater.* 163, 418-426.
- Erdem, E., Karapinar, N. and Donat, R. (2004). The removal of heavy metal cations by natural zeolites, *J. Colloid Interface Sci.* 280, 309-314.
- Eren, E. and Afsin, B. (2008). An investigation of Cu(II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study, *J. Hazard. Mater.* 151, 682-691.
- Eren, E., Afsin, B. and Onal, Y. (2009). Removal of lead ions by acid activated and manganese oxide-coated bentonite, *J. Hazard. Mater.* 161, 677-685.
- Eren, E., Tabak, A. and Eren, B. (2010). Performance of magnesium oxide-coated bentonite in removal process of copper ions from aqueous solution, *Desalination* 257, 163–169.
- Erenturk, S. and Malkoc, E. (2007). Removal of lead(II) by adsorption onto *Viscum album* L.: Effect of temperature and equilibrium isotherm analyses, *Appl. Surf. Sci.* 253, 4727–4733.
- Ertuğrul, S., San, N. O. and Dönmez, G. (2009). Treatment of dye (Remazol Blue) and heavy metals using yeast cells with the purpose of managing polluted textile wastewaters, *Ecol. Eng.* 35, 128–134.
- Esalah, J. and Husein, M. M. (2008). Removal of heavy metals from aqueous solutions by precipitation-filtration using novel organo-phosphorus ligands, *Sep. Sci. Technol.* 43, 3461-3475.
- Escudero, C., Fiol, N. and Villaescusa, I. (2006). Chromium sorption on grape stalks encapsulated in calcium alginate beads, *Environ. Chem. Lett.* 4, 239–242.

- Esparza-Soto, M. and P., W. (2003). Biosorption of humic and fulvic acids to live activated sludge biomass, *Water Res.* 37, 2301–2310.
- Esposito, A., Panganelli, F., Lodi, A., Solisio, C. and Vegliò, F. (2001). Biosorption of heavy metals by *Sphaerotilus natans*: an equilibrium study at different pH and biomass concentrations, *Hydrometallurgy* 60, 129–41.
- Esposito, A., Panganelli, F. and Vegliò, F. (2002). pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems, *Chem. Eng. Sci.* 57, 307–313.
- Evans, J. R., Davids, W. G., MacRae, J. D. and Amirbahman, A. (2002). Kinetics of cadmium uptake by chitosan-based crab shells, *Water Res.* 36, 3219–3226.
- Fahim, N. F., Barsoum, B. N., Eid, A. E. and Khalil, M. S. (2006). Removal of chromium(III) from tannery wastewater using activated carbon from sugar industrial waste, *J. Hazard. Mater.* 136, 303–309.
- Fakhrul-Razi, A., Pendashteh, A., Abdullah, L. C., Biak, D. R. A., Madaeni, S. S. and Abidin, Z. Z. (2009). Review of technologies for oil and gas produced water treatment, *J. Hazard. Mater.* 170, 530-551.
- Fan, T., Liu, Y., Feng, B., Zeng, G., Yang, C., Zhou, M., Zhou, H., Tan, Z. and Wang, X. (2006). Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *penicillium simplicissimum*: isotherms, kinetics and thermodynamics, *J. Hazard. Mater.* 160, 655–661.
- Faout, N., Brar, S. K., Verma, M., Tyagi, R. D., Blais, J. F. and Surampalli, R. Y. (2008). Trivalent chromium ion adsorption on various types of wastewater sludge, *Pract. Periodical Hazard. Toxic Radioactive Waste Manage.* 12, 181-187.
- Farkaš, A., Rožić, M. and Barbarić-Mikočević, Z. (2005). Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region, Croatia, *J. Hazard. Mater.* 117, 25-33.
- Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A. and Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature, *Bioresour. Technol.* 101, 5043-5053.
- Fatin-Rouge, N., Dupont, A., Vidonne, A., Dejeu, J., Fievet, P. and Foissy, A. (2006). Removal of some divalent cations from water by membrane-filtration assisted with alginate, *Water Res.* 40, 1303–1309.
- Fatone, F., Bolzonella, D., Battistoni, P. and Cecchi, F. (2005). Removal of nutrients and micropollutants treating low loaded wastewaters in a membrane bioreactor operating the automatic alternated-cycles process, *Desalination* 183, 395-405.
- Fatone, F., Battistoni, P., Pavan, P. and Cecchi, F. (2006). Application of a membrane bioreactor for the treatment of low loaded domestic wastewater for water re-use, *Wat. Sci. Technol.* 53, 111-121.
- Fatone, F., Battistoni, P., Pavan, P. and Cecchi, F. (2007). Operation and maintenance of full scale MBRs for municipal wastewater treatment and reuse: a detailed overview on a case study, *Industrial Eng. Chemistry Res.* 46, 6688-6695.
- Fatone, F., Battistoni, P., Bolzonella, D. and Cecchi, F. (2008a). Long-term experience with an automatic process control for nitrogen removal in membrane bioreactors, *Desalination* 227, 72-84.
- Fatone, F., Eusebi, A. L., Pavan, P. and Battistoni, P. (2008b). Exploring the potential of membrane bioreactors to enhance metals removal from wastewater: Pilot experiences, *Wat. Sci. Technol.* 57, 505-511.
- Febrianto, J., Kosasih, A. N., Sunarso, J., Ju, Y.-H., Indraswati, N. and Ismadji, S. (2009). Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies, *J. Hazard. Mater.* 162, 616-645.
- Feng, D., Aldrich, C. and Tan, H. (2000). Removal of heavy metal ions by carrier magnetic separation of adsorptive particulates, *Hydrometallurgy* 56, 359-368.
- Feng, X., Wu, Z. and Chen, X. (2007). Removal of metal ions from electroplating effluent by EDI process and recycle of purified water, *Sep. Purif. Technol.* 57, 257-263.
- Ferella, F., Prisciandaro, M., Michelis, I. D. and Veglio, F. (2007). Removal of heavy metals by surfactant-enhanced ultrafiltration from wastewaters *Desalination* 207, 125-133.
- Fleischer, M. and Mandarino, J. A. (1991). Glossary of Mineral Species, The Mineralogical Record Inc., Tuscon.
- Flemming, H. C. and Leis, A. (2002). Sorption properties of bio films. in: H. C. Flemming and G. Bitton (Eds.), *Encyclopedia of Environmental Microbiology*, Vol. 5, pp. 2958–2967.
- Flemming, H. C. and Wingender, J. (2006). Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs). Part I. Structural and ecological aspects, *Water Sci. Technol.* 43, 1–8.
- Freundlich, H. M. F. (1906). Über die adsorption in losungen, *J. Phys. Chem.* 57, 385-470.
- Fu, F. and Wang, Q. (2011). Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review, *J. Environ. Manage.* 92, 407-418.
- Fu, Y. and Viraraghavan, T. (2002). Removal of Congo Red from an aqueous solution by fungus *Aspergillus niger*, *Adv. Environ. Res.* 7, 239–247.
- Fuentes, A., Lloréns, M., Sáez, J., Soler, A., Aguilar, M. I., Ortúño, J. F. and Meseguer, V. F. (2008). Comparative study of six different sludge by sequential speciation of heavy metals, *Bioresour. Technol.* 99, 517–525.
- Futalan, C. M., Kan, C.-C., Dalida, M. L., Hsien, K.-J., Pascua, C. and Wan, M.-W. (2010). Comparative and competitive adsorption of copper, lead, and nickel using chitosan immobilized on bentonite, *Carbohydr. Polym.* 80, 891-899.

- Günay, A., Arslankaya, E. and Tosun, I. (2007). Lead removal from aqueous solution by natural and pre-treated clinoptilolite: Adsorption equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 146, 362-371.
- Gürü, M., Venedik, D. and Murathan, A. (2008). Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite, *J. Hazard. Mater.* 160, 318-323.
- Gadd, G. M., White, C. and De Rome, L. (1988). Heavy metal and radionuclide uptake by fungi and yeasts. in: P. R. Norri and D. P. Kelly (Eds.), *Biohydrometallurgy*, A. Rowe, Chippenham, Wilts, UK.
- Gai, L. H., Wang, S. G., Gong, W. X., Liu, X. W., Gao, B. Y. and Zhang, H. Y. (2008). Influence of pH and ionic strength on Cu(II) biosorption by aerobic granular sludge and biosorption mechanism, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83, 806-813.
- Gander, M. A., Jefferson, B. and Judd, S. J. (2000). Membrane bioreactors for use in small wastewater treatment plants: membrane materials and effluent quality, *Water Sci. Technol.* 41, 205-211.
- Garcia-Reyes, R. B. and Rangel-Mendez, J. R. (2010). Adsorption kinetics of chromium(III) ions on agro-waste materials, *Bioresour. Technol.* 101, 8099-8108.
- Gedik, K. and Imamoglu, I. (2008). Removal of cadmium from aqueous solutions using clinoptilolite: Influence of pretreatment and regeneration, *J. Hazard. Mater.* 155, 385-392.
- Genc-Fuhrman, H., Wu, P., Zhou, Y. and Ledin, A. (2008). Removal of As, Cd, Cr, Cu, Ni and Zn from polluted water using an iron based sorbent, *Desalination* 226, 357-370.
- Gerente, C., Lee, V. K. C., Cloirec, P. L. and McKay, G. (2007). Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review, *Critical Reviews Environ. Sci. Technol.* 37, 41-127.
- Germain, E., Nelles, F., Drews, A., Pearce, P., Kraume, M., Reid, E., Judd, S. J. and Stephenson, T. (2007). Biomass effects on oxygen transfer in membrane bioreactors, *Water Res.* 41, 1038-1044.
- Gikas, P. and Romanos, P. (2006). Effects of tri-valent (Cr(III)) and hexa-valent (Cr(VI)) chromium on the growth rate of activated sludge, *J. Hazard. Mater.* B133, 212-217.
- Gikas, P. (2007). Kinetic responses of activated sludge to individual and joint nickel (Ni(II)) and cobalt (Co(II)): an isobolographic approach, *J. Hazard. Mater.* 143, 246-256.
- Gikas, P. (2008). Single and combined effects of nickel (Ni(II)) and cobalt (Co(II)) ions on activated sludge and on other aerobic microorganisms: A review, *J. Hazard. Mater.* 159, 187-203.
- Gimbert, F., Morin-Crini, N., Renault, F., Badot, P.-M. and Crini, G. (2008). Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: error analysis, *J. Hazard. Mater.* 157, 34-46.
- Golder, A. K., Samanta, A. N. and Ray, S. (2007). Trivalent chromium removal by electrocoagulation and characterization of the process sludge, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 82, 496-503.
- Goldstone, M. E., Atkinson, C., Kirk, P. W. W. and Lester, J. N. (1990). The behaviour of heavy metals during wastewater treatment. III. Mercury and arsenic, *Sci. Total Environ.* 95, 271-294.
- Goyal, N., Jain, S. C. and Banerjee, U. C. (2003). Comparative studies on the microbial adsorption of heavy metals, *Advances Environ. Res.* 7, 311-319.
- Greenlee, L. F., F. Testa, Lawler, D. F., Freeman, B. D. and Moulin, P. (2010). Effect of antiscalants on precipitation of an RO concentrate: Metals precipitated and particle characteristics for several water compositions, *Water Res.* 44, 2672-2684.
- Guibaud, G., Tixier, N., Bouju, A. and Baudu, M. (2003). Relation between extracellular polymers' composition and its ability to complex Cd, Cu and Pb, *Chemosphere* 52, 1701-1710.
- Guibaud, G., van Hullebusch, E., Bordas, F., d'Abzac, P. and Joussein, E. (2009). Sorption of Cd(II) and Pb(II) by exopolymeric substances (EPS) extracted from activated sludges and pure bacterial strains: modeling of the metal/ligand ratio effect and role of the mineral fraction, *Bioresour. Technol.* 100, 2959-2968.
- Guine, V., Spadini, L., Sarret, G., Muris, M., Delolme, C. and Gaudet, J. (2006). Zinc sorption to three gram-negative bacteria: combined titration, modeling, and EXAFS study, *Environ. Sci. Technol.* 40, 1806-1813.
- Gulnaz, O., Saygideger, S. and Kusvuran, E. (2005). Study of Cu(II) biosorption by dried activated sludge: effect of physico-chemical environment and kinetics studies, *J. Hazard. Mater.* B120 193-200.
- Gunder, B. (2001). *The Membrane-coupled Activated Sludge Process in Municipal Wastewater Treatment*, Technomic Publishing Co., Lancaster PA.
- Gupta, S. S. and Bhattacharyya, K. G. (2005). Interaction of metal ions with clays: I. A case study with Pb(II), *Appl. Clay Sci.* 30, 199-208.
- Gupta, S. S. and Bhattacharyya, K. G. (2006). Adsorption of Ni(II) on clays, *J. Colloid Interface Sci.* 295, 21-32.
- Gupta, S. S. and Bhattacharyya, K. G. (2008). Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium, *J. Environ. Manage.* 87, 46-58.
- Gupta, V. K., Rastogi, A., Saini, V. K. and Jain, N. (2006). Biosorption of copper(II) from aqueous solutions by *Spirogyra* species, *J. Colloid and Interface Sci.* 296, 59-63.

- Gupta, V. K. and Rastogi, A., (2008). Biosorption of lead from aqueous solutions by green algae *Spirogyra* species: Kinetics and equilibrium studies, *J. Hazard. Mater.* 152, 407–414.
- Ha, J., Gelabert, A., Spormann, A. M. and Brown, G. E. (2010). Role of extracellular polymeric substances in metal ion complexation on *Shewanella oneidensis*: batch uptake, thermodynamic modeling, ATR-FTIR, and EXAFS study, *Geochim. Cosmochim. Acta* 74, 1-15.
- Haider, S. and S.-Y.Park (2009). Preparation of the electrospun chitosan nano fibers and their applications to the adsorption of Cu(II) and Pb(II) ions from an aqueous solution, *J. Membr. Sci.* 328, 90–96.
- Hall, K. R., Eagleton, L. C., Acrivos, A. and Vermeulen, T. (1966). Pore- and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 5, 212-223.
- Hamidpour, M., Kalbasi, M., Afyuni, M., Shariatmadari, H., Holm, P. E. and Hansen, H. C. B. (2010). Sorption hysteresis of Cd(II) and Pb(II) on natural zeolite and bentonite, *J. Hazard. Mater.* 181, 686-691.
- Hammami, A., González, F., Ballester, A., Blázquez, M. L. and Muñoz, J. A. (2007). Biosorption of heavy metals by activated sludge and their desorption characteristics, *J. Environ. Manage.* 84, 419-426.
- Hanif, M. A., Nadeem, R., Zafar, M. N., Akhtar, K. and Bhatti, H. N., (2007). Kinetic studies for Ni(II) biosorption from industrial wastewater by *Cassia fistula* (Golden Shower) biomass, *J. Hazard. Mater.* 145, 501–505.
- Hasan, S., Hashim, M. A. and Gupta, B. S. (2000). Adsorption of Ni(SO₄) on Malaysian rubber–wood ash, *Bioresour. Technol.* 72, 153–158.
- Hasan, S. H., Srivastava, P., Ranjan, D. and Talat, M. (2009). Biosorption of Cr(VI) from aqueous solution using *A. hydrophila* in up-flow column: optimization of process variables, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 83, 567–577.
- Hasany, S. M. and Chaudhary, M. H. (1996). Sorption potential of Hare River sand for the removal of antimony from acidic aqueous solution, *Appl. Rad. Isot.* 47, 467–471.
- Helfferich, F., (1962). *Ion Exchange*, McGraw Hill, New York/San Francisco/Toronto/London.
- Helfferich, F., (1995). *Ion Exchange*, Dover Publications, New York.
- Hlavay, J. and Polyak, K., (1998). Chemical speciation of elements in sediment samples collected at lake balaton, *Microchem. J.* 58, 281–290.
- Ho, Y.-S. (2004a). Selection of optimum sorption isotherm, *Carbon* 42, 2115-2116.
- Ho, Y.-S. (2004b). Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reaction, *Scientometrics* 59, 171-177.
- Ho, Y.-S., Chiu, W.-T. and Wang, C.-C. (2005). Regression analysis for the sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust, *Bioresour. Technol.* 96, 1285-1291.
- Ho, Y.-S. (2006). Review of second-order models for adsorption systems, *J. Hazard. Mater.* 136, 681-689.
- Ho, Y. S. (1995). Adsorption of heavy metals from waste streams by peat, Ph.D. Dissertation, University of Birmingham, Birmingham, UK.
- Ho, Y. S. and McKay, G. (1998). Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood, *J. Environ. Sci. Health B: Process Saf. Environ. Protect.* 76, 183-191.
- Ho, Y. S. and McKay, G. (1999). Sorption of lead(II) ions on peat, *Water Res.* 33, 578–584.
- Ho, Y. S., Porter, J. F. and McKay, G. (2002). Equilibrium isotherm studies for the sorption of divalent metal ions onto peat: copper, nickel and lead single component systems, *Water Air Soil Pollut.* 14, 1–33.
- Holakoo, L., Nakhla, G., Yanful, E. K. and Bassi, A. S. (2006). Chelating properties and molecular weight distribution of soluble microbial products from an aerobic membrane bioreactor, *Water Res.* 40, 1531–1538.
- Hongve, D. and Åkesson, G. (1996). Spectrophotometric determination of water colour in Hazen units, *Water Res.* 30, 2771–2775.
- Hu, Z., Chandran, K., Grasso, D. and Smets, B. F. (2004). Comparison of nitrification inhibition by metals in batch and continuous flow reactors, *Water Res.* 38, 3949-3959.
- Huang, J. H., Zeng, G. M., Zhou, C. F., Li, X., Shi, L. J. and He, S. B. (2010). Adsorption of surfactant micelles and Cd²⁺/Zn²⁺ in micellar-enhanced ultra filtration, *J. Hazard. Mater.* 183, 287-293.
- Huang, R. M., He, J. Y., Zhao, J., Luo, Q. and Huang, C. M., (2011). Fenton-biological treatment of reverse osmosis membrane concentrate from a metal plating wastewater recycle system, *Environ. Technol.* 32, 515–522.
- Hughes, M. N. and Poole, R. K. (1989). *Metals and Microorganisms*, Chapman-Hall, London, U.K.
- Hui, K. S., Chao, C. Y. H. and Kot, S. C. (2005). Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *J. Hazard. Mater.* 127, 89-101.
- Humphrey, J. M. and Keller II, G. E. (1997). *Separation Process and Technology: Performance, Selection, Scaleup*, McGraw-Hill, New York.
- Ibrahim, K. M., Ed-Deen, T. N. and Khoury, H. (2002). Use of natural chabazite-phillipsite tuff in wastewater treatment from electroplating factories in Jordan, *Environ. Geology* 41, 547-551.
- Iddou, A. and Ouali, M. S. (2008). Waste-activated sludge (WAS) as Cr(III) sorbent biosolid from wastewater effluent, *Colloids Surf., B* 66, 240–245.

- Iftikhar, A. R., Bhatti, H. N., Hanif, M. A. and Nadeem, R. (2009). Kinetic and thermodynamic aspects of Cu(II) and Cr(III) removal from aqueous solutions using rose waste biomass, *J. Hazard. Mater.* 161, 941–947.
- Ijagbemi, C. O., Baek, M.-H. and Kim, D.-S. (2009). Montmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 166, 538-546.
- Ijagbemi, C. O., Baek, M.-H. and Kim, D.-S. (2010). Adsorptive performance of un-calcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni²⁺ removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies, *J. Hazard. Mater.* 174, 746-755.
- Imai, A. and Gloyna, E. F. (1990). Effects of pH and oxidation state of chromium on the behavior of chromium in the activated sludge process, *Water Res.* 24, 1143–1150.
- Inglezakis, V. J. and Grigoropoulou, H. P. (2001). Applicability of simplified models for the estimation of ion exchange diffusion coefficients in zeolites, *J. Colloid Interface Sci.* 234, 434-441.
- Inglezakis, V. J., Zorpas, A. A., Loizidou, M. D. and Grigoropoulou, H. P. (2003). Simultaneous removal of metals Cu²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ with anions SO₄²⁻ and HPO₄²⁻ using clinoptilolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 61, 167-171.
- Inglezakis, V. J., Loizidou, M. M. and Grigoropoulou, H. P. (2004). Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility, *J. Colloid and Interface Sci.* 275, 570-576.
- Inglezakis, V. J., Zorpas, A. A., Loizidou, M. D. and Grigoropoulou, H. P. (2005). The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals, *Sep. Purif. Technol.* 46, 202-207.
- Inglezakis, V. J. and Pouloupoulos, S. G. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier, UK.
- Inglezakis, V. J., Stylianou, M. and Loizidou, M. (2010). Ion exchange and adsorption equilibrium studies on clinoptilolite, bentonite and vermiculite, *J. Phys. Chem. Solids* 71, 279-284.
- Innocenti, L., Bolzonella, D., Pavan, P. and Cecchi, F. (2002). Effect of sludge age on the performance of a membrane bioreactor. Influence on nutrients and metals removal, *Desalination* 146, 467-474.
- Ipek, U. (2005). Removal of Ni(II) and Zn(II) from an aqueous solution by reverse osmosis, *Desalination* 174, 161-169.
- Iqbal, M. and Saeed, A. (2007). Production of an immobilized hybrid biosorbent for the sorption of Ni(II) from aqueous solution, *Process Biochem.* 42, 148–157.
- Jacob, M., Guigui, C., Cabassud, C., Darras, H., Lavison, G. and Moulin, L. (2010). Performances of RO and NF processes for wastewater reuse: Tertiary treatment after a conventional activated sludge or a membrane bioreactor, *Desalination* 250, 833-839.
- Jain, M., Garg, V. K. and Kadirvelu, K. (2009). Equilibrium and kinetic studies for sequestration of Cr(VI) from simulated wastewater using sunflower waste biomass, *J. Hazard. Mater.* 171, 328–334.
- Jeon, C., Je Yoo, Y. and Hoell, W. H. (2005). Environmental effects and desorption characteristics on heavy metal removal using carboxylated alginic acid, *Bioresour. Technol.* 96, 15-19.
- Jha, V. K., Matsuda, M. and Miyake, M. (2008). Sorption properties of the activated carbon-zeolite composite prepared from coal fly ash for Ni²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺, *J. Hazard. Mater.* 160, 148-153.
- Ji, G. and Silver, S., (1995). Bacterial resistance mechanisms for heavy metals of environmental concern, *J. Ind. Microbiol.* 14, 61–75.
- Ji, X., Curcio, E., Obaidani, S. A., Di Pro fio, G. and Fontananova, E. (2010). Membrane distillation-crystallization of seawater reverse osmosis brines, *Sep. Purif. Technol.* 71, 76–82.
- Jinsong, Z., Chuan, C. H., Jiti, Z. and Fane, A. G. (2006). Effect of sludge retention time on membrane bio-fouling intensity in a submerged membrane bioreactor, *Sep. Sci. Technol.* 41, 1313–1329.
- Johnson, C. D. and Worrall, F. (2007). Novel granular materials with microcrystalline active surfaces-Waste water treatment applications of zeolite/vermiculite composites, *Water Res.* 41, 2229-2235.
- Joshi, R. M. and Juwarkar, A. A. (2009). In vivo studies to elucidate the role of extracellular polymeric substances from *Azotobacter* in immobilization of heavy metals, *Environ. Sci. Technol.* 43, 5884–5889.
- Juang, R.-S., Xu, Y.-Y. and Chen, C.-L. (2003). Separation and removal of metal ions from dilute solutions using micellar-enhanced ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 218, 257–267.
- Juang, R. S. and Shiau, R. C. (2000). Metal removal from aqueous solutions using chitosan-enhanced membrane filtration, *J. Memb. Sci.* 165, 159–167.
- Judd, S. and Jefferson, B. (2003). *Membranes for Industrial Wastewater Recovery and Re-use*, Elsevier, UK.
- Judd, S. (2006). *The MBR Book: Principles and applications of Membrane bioreactors in water and wastewater treatment*, Elsevier, Oxford, UK.
- Juliastuti, S. R., Baeyens, J., Creemers, C., Bixio, D. and Lodewyckx, E. (2003). The inhibitory effects of heavy metals and organic compounds on the net maximum specific growth rate of the autotrophic biomass in activated sludge, *J. Hazard. Mater.* 100, 271–283.
- Kabdasli, I., Arslan, T., Ölmez-Hanci, T., Arslan-Alaton, I. and Tünay, O. (2008). Complexing agent and heavy metal removals from metal plating effluent by electrocoagulation with stainless steel electrodes, *J. Hazard. Mater.* 165, 838-845.

- Kabra, K., Chaudhary, R. and Sawhney, R. L. (2008a). Solar photocatalytic removal of Cu(II), Ni(II), Zn(II) and Pb(II): Speciation modeling of metal–citric acid complexes, *J. Hazard. Mater.* 155, 424-432.
- Kabra, K., Chaudhary, R. and Sawhney, R. L. (2008b). Solar photocatalytic removal of metal ions from industrial wastewater, *Environ. Progress* 27, 487-495.
- Kadioglu, S. I., Yilmaz, L., Aydogan, N. and Ozbelge, H. O. (2010). Removal of heavy metals from multicomponent metal mixtures by polymer enhanced ultrafiltration: Effects of pH, ionic strength and conformational changes in polymer structure, *Sep. Sci. Technol.* 45, 1363-1373.
- Kalderis, D., Tsolaki, E., Antoniou, C. and Diamadopoulos, E. (2008). Characterization and treatment of wastewater produced during the hydro-metallurgical extraction of germanium from fly ash, *Desalination* 230, 162-174.
- Kapoor, A. and Viraraghavan, T. (1997). Heavy metal biosorption sites in *Aspergillus niger*, *Bioresour. Technol.* 61, 221–227.
- Karate, V. D. and Marathe, K. V. (2008). Simultaneous removal of nickel and cobalt from aqueous stream by cross flow micellar enhanced ultrafiltration, *J. Hazard. Mater.* 157, 464–471.
- Kargi, F. and Cikla, S. (2007). Determination of model parameters for zinc(II) ion biosorption onto powdered waste sludge (PWS) in a fed-batch system, *J. Environ. Manage.* 85, 883-890.
- Karvelas, M., Katsoyiannis, A. and Samara, C. (2003). Occurrence and fate of heavy metals in the wastewater treatment process, *Chemosphere* 53, 1201–1210.
- Katsoyiannis, A. and Samara, C. (2007). The fate of dissolved organic carbon (DOC) in the wastewater treatment process and its importance in the removal of wastewater contaminants, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 14, 284–292.
- Kaya, A. and Ören, A. H. (2005). Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite, *J. Hazard. Mater.* 125, 183-189.
- Kazyl, S. K., Sar, P., Singh, S. P., Sen, A. K. and D'Souza, S. F. (2002). Extracellular polysaccharides of a copper-sensitive and a copper-resistant *Pseudomonas aeruginosa* strain: synthesis, chemical nature and copper binding, *World J. Microbiol. Biotechnol.* 18, 583–588.
- Kelly, C. J., Tumsaroj, N. and Lajoie, C. A. (2004). Assessing wastewater metal toxicity with bacterial bioluminescence in a bench-scale wastewater treatment system, *Water Res.* 38, 423–431.
- Kempton, S., Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1983). Factors affecting the fate and behaviour of toxic elements in the activated sludge process, *Environ. Pollut. Ser. A* 32, 51–78.
- Kempton, S., Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1987a). Heavy metal removal in primary sedimentation. I. The influence of metal solubility, *Sci. Total Environ.* 63, 231–246.
- Kempton, S., Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1987b). Heavy metal removal in primary sedimentation. II. The influence of metal speciation and particle size distribution, *Sci. Total Environ.* 63, 247–258.
- Khan, A. R., Ataullah, R. and Al-Haddad, A. (1997). Equilibrium adsorption studies of some aromatic pollutants from dilute aqueous solutions on activated carbon at different temperatures, *J. Colloid Interface Sci.* 194 154–165.
- Khan, S. J., Murchland, D., Rhodes, M. and Waite, T. D. (2009). Management of Concentrated Waste Streams from High-Pressure Membrane Water Treatment Systems, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 39(5) 367–415.
- Kim, D. W., Cha, D. K., Wang, J. and Huang, C. P. (2002). Heavy metal removal by activated sludge: Influence of *nocardia amarae*, *Chemosphere* 46, 137-142.
- Kocaoba, S., Orhan, Y. and Akyüz, T. (2007). Kinetics and equilibrium studies of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, *Desalination* 214, 1-10.
- Kocasoy, G. and Güvener, Z. (2009). Efficiency of compost in the removal of heavy metals from the industrial wastewater, *Environ. Geol.* 57, 291-296.
- Kongsricharoen, N. and Polprasert, C. (1996). Chromium removal by a bipolar electro-chemical precipitation process, *Water Sci. Technol.* 34, 109–116.
- Korkut, O., Sayan, E., Lacin, O. and Bayrak, B. (2010). Investigation of adsorption and ultrasound assisted desorption of lead(II) and copper(II) on local bentonite: A modelling study, *Desalination* 259, 243-248.
- Korus, I. and Loska, K. (2009). Removal of Cr(III) and Cr(VI) ions from aqueous solutions by means of polyelectrolyte-enhanced ultrafiltration, *Desalination* 247, 390-395.
- Koumanova, B., Peeva, P. and Allen, S. J. (2003). Variation of intraparticle diffusion parameter during adsorption of p-chlorophenol onto activated carbon made from apricot stones, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 78, 582–587.
- Kowalczyk, P., Sprynskyy, M., Terzyk, A. P., Lebedynets, M., Namieśnik, J. and Buszewski, B. (2006). Porous structure of natural and modified clinoptilolites, *J. Colloid Interface Sci.* 297, 77-85.
- Kraepiel, A. M. L., Keller, K. and Morel, F. M. M. (1999). A model for metal adsorption on montmorillonite, *J. Colloid Interface Sci.* 210 43–54.
- Kratochvil, D. and Volesky, B. (1998). Advances in the biosorption of heavy metals, *Tibtech* 16, 291–300.
- Kucera, J. (2010). *Reverse Osmosis, Design, Processes, and Applications for Engineers*, Scrivener Publishing Llc, Wiley.

- Kul, A. R. and Koyuncu, H. (2010). Adsorption of Pb(II) ions from aqueous solution by native and activated bentonite: Kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *J. Hazard. Mater.* 179, 332–339.
- Kulprathipanja, S. (2010). *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis*, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.
- Kumar, A. V. A., Al-Hashimi, S. and Hilal, N. (2008). Investigation of kinetics and mechanism involved in the biosorption of heavy Metals on activated sludge, *Int. J. Green Energy* 5, 313-321.
- Kumar, M., Adham, S. S. and Pearce, W. R. (2006). Investigation of seawater reverse osmosis fouling and its relationship to pretreatment type, *Environ. Sci. Technol.* 40, 2037–2044.
- Kurmac, Y. (2009). The impact of toxicity of metals on the activity of ureolytic mixed culture during the precipitation of calcium, *J. Hazard. Mater.* 163, 1063-1067.
- Kurniawan, T. A., Chan, G. Y. S., Lo, W. H. and Babel, S. (2006). Physico-chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals, *Chem. Eng. J.* 118, 83–98.
- Lach, J., Okoniewska, E., Neczaj, E. and Kacprzak, M. (2007). Removal of Cr(III) cations and Cr(VI) anions on activated carbons oxidized by CO₂, *Desalination* 206, 259–269.
- Lackovic, K., Angove, M. J., Wells, J. D. and Johnson, B. B. (2004). Modelling the adsorption of Cd(II) onto goethite in the presence of citric acid, *J. Colloid Interface Sci.* 269, 37–45.
- Lagergren, S. (1898). About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungl. Sv. Vetenskapsakad. Handlingar.* 24, 1-39.
- Lagoa, R. and Rodrigues, J. R. (2009). Kinetic analysis of metal uptake by dry and gel alginate particles, *Biochem. Eng. J.* 46, 320-326.
- Lamb, A. and Tollefson, E. L. (1976). Toxic effects of cupric chromate and chromic ions on biological oxidation, *Water Res.* 7, 599–613.
- Landaburu-Aguirre, J., García, V., Pongrácz, E. and Keiski, R. L. (2009). The removal of zinc from synthetic wastewaters by micellar-enhanced ultrafiltration: statistical design of experiments, *Desalination* 240, 262-269.
- Landaburu-Aguirre, J., Pongrácz, E., Perämäki, P. and Keiski, R. L. (2010). Micellar-enhanced ultrafiltration for the removal of cadmium and zinc: Use of response surface methodology to improve understanding of process performance and optimisation, *J. Hazard. Mater.*, 180, 524-534.
- Landner, L. and Reuther, R. (2004). *Metals in society and in the environment. A critical review of current knowledge on fluxes, speciation, bioavailability and risk for adverse effects of copper, chromium, nickel and zinc*, Kluwer Academic, Dordrecht, the Netherlands.
- Langella, A., Pansini, M., Cappelletti, P., B. De Gennaro, M. De Gennaro and Colella, C. (2000). NH₄⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ exchange for Na⁺ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy, *Microporous Mesoporous Mater.* 37, 337-343.
- Langmuir, I. (1916). The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 2221–2295.
- Lasheen, M. R. and Ammar, N. S. (2009). Assessment of metals speciation in sewage sludge and stabilized sludge from different Wastewater Treatment Plants, Greater Cairo, Egypt, *J. Hazard. Mater.* 164 740-749.
- Laspidou, C. S. and Rittmann, B. E. (2002). A unified theory for extracellular polymeric substances, soluble microbial products, and active and inert biomass, *Water Res.* 36, 2711-2720.
- Laurent, J., Casellas, M. and Dagot, C. (2010). Heavy metals biosorption on disintegrated activated sludge: Description of a new equilibrium model, *Chem. Eng. J.* 164, 63-69.
- Lawson, P. S., Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1983). The speciation of metals in sewage and activated sludge effluent, *Water Air Soil Pollut.* 21, 387–402.
- Lawson, P. S., Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1984). Factors affecting the removal of metals during activated sludge wastewater treatment, II. The role of the mixed liquor biomass., *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* 13, 391–402.
- Laxen, D. P. H. and Harrison, R. M. (1981). The physicochemical speciation of cadmium, lead, copper, iron and manganese in the final effluent of a sewage treatment works and its impact on speciation in the receiving river water, *Water Res.* 15, 1053–1065.
- Lazaridis, N. K., Blöcher, C., Dorda, J. and Matis, K. A. (2004). A hybrid MF process based on flotation, *J. Memb. Sci.* 228, 83-88.
- Le-Clech, P., Chen, V. and Fane, T. A. G. (2006). Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 284, 17-53.
- Lesmana, S. O., Febriana, N., Soetaredjo, F. E., Sunarso, J. and Ismadji, S. (2009). Studies on potential applications of biomass for the separation of heavy metals from water and wastewater, *Biochem. Eng. J.* 44, 19–41.
- Lester, N., (1987). *Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes*, CRC Press, Boca Raton, FL.
- Leung, W. C., Chua, H. and Lo, W. (2001). Biosorption of heavy metals by bacteria isolated from activated sludge, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, A (91-93), 171-184.
- Lewandowski, Z. (1987). Behaviour of biological reactors in the presence of toxic compound, *Water Res.* 21, 147-153.

- Li, C., Xie, F., Ma, Y., Cai, T., Li, H., Huang, Z. and Yuan, G. (2010). Multiple heavy metals extraction and recovery from hazardous electroplating sludge waste via ultrasonically enhanced two-stage acid leaching, *J. Hazard. Mater.* 178, 823-833.
- Li, J. Y. (2005). Effects of Fe(III) on floc characteristics of activated sludge, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 80 313–319.
- Li, L. Y., Chen, M., Grace, J. R., Tazaki, K., Shiraki, K., Asada, R. and Watanabe, H. (2007). Remediation of acid rock drainage by regenerable natural clinoptilolite, *Water Air Soil Pollut.* 180, 11-27.
- Li, X., Zeng, G. M., Huang, J. H., Zhang, C., Fang, Y. Y., Qu, Y. H., Luo, F., Lin, D. and Liu, H. L. (2009). Recovery and reuse of surfactant SDS from a MEUF retentate containing Cd²⁺ or Zn²⁺ by ultrafiltration, *J. Membr. Sci.* 337, 92-97.
- Liang, S., Liu, C. and Song, L. (2007). Soluble microbial bioreactor operation: behaviors, characteristics and fouling potential, *Water Res.* 41, 95-101.
- Liao, B. Q., Allen, D. G., Droppo, I. G., Leppard, G. G. and Liss, S. N. (2001). Surface properties of sludge and their role in bioflocculation and settleability, *Water Res.* 35, 339–350.
- Liao, B. Q., Bagley, D. M., Kraemer, H. E., Leppard, G. G. and Liss, S. N. (2004). A review of biofouling and its control in membrane separation bioreactors, *Water Environ. Res.* 76, 425–436.
- Libralato, G., Volpi Ghirardini, A. and Avezzi, F. (2010). Toxicity removal efficiency of decentralised sequencing batch reactor and ultra-filtration membrane bioreactors, *Water Res.* 44, 4437-4450.
- Lin, C.-C. and Lai, Y.-T. (2006). Adsorption and recovery of lead(II) from aqueous solutions by immobilized *Pseudomonas aeruginosa* PU21 beads, *J. Hazard. Mater.* 137, 99–105.
- Lin, C. Y. and Yang, D. H. (2002). Removal of pollutants from wastewater by coal bottom ash, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 37, 1509–1522.
- Lin, S.-H. and Juang, R.-S. (2002). Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite, *J. Hazard. Mater.* 92, 315-326.
- Lin, Y.-M., Yang, X.-F. and Liu, Y. (2003). Kinetic responses of activated sludge microorganisms to individual and joint copper and zinc, *J. Environ. Sci. Health Part A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 38, 353–360.
- Liu, C.-C., Wang, M.-K., Chiou, C.-S., Li, Y.-S., Yang, C.-Y. and Lin, Y.-A. (2009). Biosorption of chromium, copper and zinc by wine-processing waste sludge: Single and multi-component system study, *J. Hazard. Mater.* 171, 386-392.
- Liu, H. and Fang, H. H. P. (2002). Characterization of electrostatic binding sites of extracellular polymers by linear programming analysis of titration data, *Biotechnol. Bioeng.* 80, 806–811.
- Liu, R., Chen, L., Wen, X. and Qian, Y. (2004). Operational performance of a submerged membrane bioreactor for reclamation of bath wastewater, *Process Biochem.* 40, 125–130.
- Liu, Y., Xiao, D. and Li, H. (2007). Kinetics and thermodynamics of lead(II) adsorption on vermiculite, *Sep. Sci. Technol.* 42, 185-202.
- Liu, Y., Li, H. and Zhu, X.-H. (2010). Competitive adsorption of Ag⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, and Cd²⁺ ions on Vermiculite, *Sep. Sci. Technol.* 45, 277-287.
- Liu, Z.-R. and Zhou, S.-Q. (2010). Adsorption of copper and nickel on Na-bentonite, *Process Saf. Environ. Prot.* 88, 62-66.
- Llanos, J., Perez, A. and Canizares, P. (2008). Copper recovery by polymer enhanced ultra filtration (PEUF) and electrochemical regeneration, *J. Membr. Sci.* 323, 28–36.
- Loizidou, M. (1982). Ion exchange of lead and cadmium with the sodium and ammonium forms of some natural zeolites, PhD Thesis, The City University, London, UK.
- Lopez, A., Lazaro, N., Priego, J. M. and Marques, A. M. (2000). Effect of pH on the biosorption of nickel and other heavy metals by *Pseudomonas uorescens* 4F39, *J. Ind. Microbiol. Biotechnol.* 24, 146–151.
- Low, K. S., Lee, C. K. and Mak, S. M. (2004). Sorption of copper and lead by citric acid modified wood, *Wood Sci. Technol.* 38, 629–640.
- Low, L. W., Teng, T. T., Ahmad, A., Morad, N. and Wong, Y. S. (2011). A novel pretreatment method of lignocellulosic material as adsorbent and kinetic study of dye waste adsorption, *Water Air Soil Pollut.* 218, 293–306.
- Lubal, P., Siroky, D., Fetsch, D. and Havel, J. (1998). The acidobasic and complexation properties of humic acids. Study of complexation of Czech humic acids with metal ions, *Talanta* 47, 401–412.
- Lubello, C., Caffaz, S., Mangini, L., Santianni, D. and Caretti, C. (2007). MBR pilot plant for textile wastewater treatment and reuse, *Water Sci. Technol.* 55, 115-124.
- Luoma, S. N. and Carter, J. L. (1991). Effects of trace metals on aquatic benthos, chap.10. in: M. C. Newman and A. W. McIntosh (Eds.), *Metal ecotoxicology : concepts & applications*, Lewis Publishers Inc, Michigan.
- Lützenkirchen, J. (1997). Ionic strength effects on cation sorption to oxides: Macroscopic observations and their significance in microscopic interpretation, *J. Colloid Interface Sci.* 195, 149-155.
- Lyko, S., Al-Halbouni, D., Wintgens, T., Janot, A., Hollender, J., Dott, W. and Melin, T. (2007). Polymeric compounds in activated sludge supernatant—characterisation and retention mechanisms at a full-scale municipal membrane bioreactor, *Water Res.* 41, 3894–3902.

- Ma, H., Allen, H. E. and Yin, Y. (2001). Characterization of isolated fractions of dissolved organic matter from natural waters and a wastewater effluent, *Water Res.* 35, 985–996.
- Machado, M. D., Santos, M. S. F., Gouveia, C., Soares, H. M. V. M. and Soares, E. V. (2008). Removal of heavy metals using a brewer's yeast strain of *Saccharomyces cerevisiae*: The flocculation as a separation process, *Biores. Technol.* 99, 2107–2115.
- Machado, R., Carvalho, J. R. and Correia, M. J. N. (2002). Removal of trivalent chromium(III) from solution by biosorption in cork powder, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 1340–1348.
- Mackenzie, D. (2010). *Water and Wastewater Eng.: Principles and Practice*, WEF Press. McGraw-Hill, New York.
- Madaeni, P., Davoli, D. and Guglielmi, L. (1999). Response of SOUR and AUR to heavy metal contamination in activated sludge, *Water Res.* 33, 2459–2464.
- Madaeni, S. S. and Mansourpanah, Y. (2003). COD removal from concentrated wastewater using membranes, *Filtr. Sep.* 40, 40–46.
- Malamis, S. and Andreadakis, A. (2009). Fractionation of proteins and carbohydrates of extracellular polymeric substances in a membrane bioreactor system, *Biores. Technol.* 100, 3350–3357.
- Malamis, S., Andreadakis, A. and Mamais, D. (2010). Comparison of the performance of different additives for fouling mitigation in Membrane Bioreactor systems, IWA Regional Conference and Exhibition on Membrane Technology and Water Reuse, Istanbul, Turkey.
- Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M. and Mentasti, E. (2006). Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands, *J. Colloid Interface Sci.* 299, 537–546.
- Malek, A. and Farooq, S. (1996). Comparison of isotherm models for hydrocarbon adsorption on activated carbon, *A. I. Ch. E. J.* 42, 431–441.
- Malik, P. K. (2003). Activated carbon from sawdust and rice husk use of activated carbons prepared from sawdust and rice-husk for adsorption of acid dyes: a case study of Acid Yellow 36, *Dyes Pigm.* 56, 239–249.
- Malik, U. R., Hasany, S. M. and Subhani, M. S. (2005). Sorptive potential of sunflower stem for Cr(III) ions from aqueous solutions and its kinetic and thermodynamic profile, *Talanta* 66, 166–173.
- Malkoc, E. (2006). Ni(II) removal from aqueous solutions using cone biomass of *Thuja orientalis*, *J. Hazard. Mater.* 137, 899–908.
- Malliou, E., Loizidou, M. and Spyrellis, N. (1994). Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite, *Sci. Total Environ.* 149, 139–144.
- Mark, S. S., Crusberg, T. C., DaCunha, C. M. and Di Iorio, A. A. (2006). A heavy metal biotrap for wastewater remediation using poly- γ - glutamic acid, *Biotechnol. Progress* 22, 523–531.
- Marmagne, O. and Costa, C. (1996). Color removal from textile plant effluents, *Am Dyest Rep* 85, 15–21.
- Martínez, M., Miralles, N., Hidalgo, S., Fiol, N., Villaescusa, I. and Poch, J. (2006). Removal of lead(II) and cadmium(II) from aqueous solutions using grape stalk waste, *J. Hazard. Mater.* 133, 203–211.
- Matis, K. A., Lazaridis, N. K., Zouboulis, A. I., Gallios, G. P. and Mavrov, V. (2005). A hybrid flotation-microfiltration process for metal ions recovery, *J. Membr. Sci.* 247, 29–35.
- Mavrov, V., Erwe, T., Blöcher, C. and Chmiel, H. (2003). Study of new integrated processes combining adsorption, membrane separation and flotation for heavy metal removal from wastewater, *Desalination* 157, 97–104.
- Mbareck, C., Nguyen, Q. T., Alaoui, O. T. and Barillier, D. (2009). Elaboration, characterization and application of polysulfone and polyacrylic acid blends as ultrafiltration membranes for removal of some heavy metals from water, *J. Hazard. Mater.* 171, 93–101.
- McBride, M. (1989). Reactions controlling heavy metal solubility in soils, *Adv. Soil Sci.* 10, 1–56.
- McCabe, W., Smith, J. C. and Harriott, P. (1993). *Unit Operations of Chemical Engineering*, 5th Ed., McGraw-Hill, New York.
- McKay, G. (1980). Kinetics of colour removal from effluent using activated carbon, *JSDC* 96, 576–579.
- McKay, G. (1982). Adsorption of dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon I: Equilibrium and batch contact-time studies, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 32, 759–772.
- McKay, G., Otterburn, M. S. and Aga, J. A. (1987). Intraparticle diffusion process occurring during adsorption of dyestuffs, *Water Air Soil Pollut.* 36, 381–390.
- McKay, G. (1996). *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater*, CRC Press, Tokyo.
- Medvidović, N. V., Peric, J. and Trgo, M. (2006). Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite–clinoptilolite, *Sep. Purif. Technol.* 49, 237–244.
- Melin, T., Jefferson, B., Bixio, D., Thoeve, C., De Wilde, W., De Koning, J., Van der Graaf, J. and Wintgens, T. (2006). Membrane bioreactor technology for wastewater treatment and reuse, *Desalination* 187, 271–282.
- Mellah, A. and Chegrouche, S. (1997). The removal of zinc from aqueous solutions by natural bentonite, *Water Res.* 31, 621–629.
- Meng, F., Chae, S.-R., Drews, A., Kraume, M., Shin, H.-S. and Yang, F., (2009). Recent Advances in Membrane Bioreactors (MBRs): Membrane fouling and membrane material, *Water Res.* 43, 1489–1512.

- Mercier, L. and Detellier, C. (1995). Preparation, characterization, and applications as heavy metals sorbents of covalently grafted thiol functionalities on the interlamellar surface on montmorillonite, *Environ. Sci. Technol.* 29, 1318–1323.
- Merzouk, B., Gourich, B., Sekki, A., Madani, K. and Chibane, M. (2008). Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique. A case study, *J. Hazard. Mater.* 164 215–222.
- Merzouk, B., Gourich, B., Sekki, A., Madani, K. and Chibane, M. (2009). Removal turbidity and separation of heavy metals using electrocoagulation-electroflotation technique. A case study, *J. Hazard. Mater.* 164, 215–222.
- Meshko, V., Markovska, L., Mincheva, M. and Rodrigues, A. E. (2001). Adsorption of basic dyes on granular activated carbon and natural zeolite, *Water Res.* 35, 3357–3366.
- Meshko, V., Markovska, L. and Marinkovski, M. (2006). Experimental study and modelling of zinc adsorption by granular activated carbon and natural zeolite, *Int. J. Environ. Pollut.* 27, 285–299.
- Metcalf and Eddy, (2003). *Wastewater Engineering Treatment, Disposal and Reuse*, 4th Ed., McGraw-Hill, London; New York
- Metzger, U., Le-Clech, P., Stuetz, R. M., Frimmel, F. H. and Chen, V. (2007). Characterisation of polymeric fouling in membrane bioreactors and the effect of different filtration modes, *J. Membr. Sci.* 301, 180–189.
- Meunier, N., Drogui, P., Montané, C., Hausler, R., Blais, J.-F. and Mercier, G. (2006). Heavy metals removal from acidic and saline soil leachate using either electrochemical coagulation or chemical precipitation, *J. Environ. Eng.* 132, 545–554.
- Minceva, M., Markovska, L. and Meshko, V. (2007). Removal of Zn²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ from binary aqueous solution by natural zeolite and granulated activated carbon, *Maced. J. Chemistry Chem. Eng.* 26, 125–134.
- Minceva, M., Fajgar, R., Markovska, L. and Meshko, V. (2008). Comparative study of Zn²⁺, Cd²⁺, and Pb²⁺ removal from water solution using natural clinoptilolitic zeolite and commercial granulated activated carbon. Equilibrium of adsorption, *Sep. Sci. Technol.* 43, 2117–2143.
- Miretzky, P., Muñoz, C. and Carillo-Chavez, A. (2010). Cd(II) removal from aqueous solution by *Eleocharis acicularis* biomass, equilibrium and kinetic studies, *Bioresour. Technol.* 101, 2637–2642.
- Mishra, P. C. and Patel, R. K. (2009). Removal of lead and zinc ions from water by low cost adsorbents, *J. Hazard. Mater.* 168, 319–325.
- Mishra, V., Balomajumder, C. and Agarwal, V. K. (2010). Zn(II) ion biosorption onto surface of eucalyptus leaf biomass: Isotherm, Kinetic, and mechanistic modeling, *Clean - Soil Air Water* 38, 1062–1073.
- Mittal, A., Kaur, D. and Mittal, J. (2008). Applicability of waste materials-bottom ash and deoiled soya-as adsorbents for the removal and recovery of a hazardous dye, brilliant green, *J. Colloid Interface Sci.* 326, 8–17.
- Mockovčiaková, A., Orolínová, Z. and Škvarla, J. (2010). Enhancement of the bentonite sorption properties, *J. Hazard. Mater.* 180, 274–281.
- Mohammadi, H., Gholami, M. and Rahimi, M. (2009). Application and optimization in chromium-contaminated wastewater treatment of the reverse osmosis technology, *Desalination Water Treat.* 9, 229–233.
- Mohammadi, T., Moheb, A., Sadrzadeh, M. and Razmi, A. (2005). Modelling of metal ion removal from wastewater by electrodialysis, *Sep. Purif. Technol.* 41, 73–82.
- Mohan, D., Gupta, V. K., Srivastava, S. K. and Chander, S. (2001). Kinetics of mercury adsorption from wastewater using activated carbon derived from fertilizer waste, *Colloids Surf., A* 177, 169–181.
- Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H. (2006). Single binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin - a biosorbent, *J. Colloid Interface Sci.* 297, 489–504.
- Mohsen-Nia, M., Montazeri, P. and Modarress, H. (2007). Removal of Cu²⁺ from wastewater with a chelating agent and reverse osmosis processes, *Desalination* 217, 276–281.
- Molinari, R., Argurio, P. and Poerio, T. (2006). Ultrafiltration of polymer-metal complexes for metal ion removal from wastewaters, *Macromol. Symp.* 235, 206–214.
- Molinari, R., Poerio, T. and Argurio, P. (2008). Selective separation of copper(II) and nickel(II) from aqueous media using the complexation-ultrafiltration process, *Chemosphere* 70, 341–348.
- Mor, S., Khaiwal, R., De Visscher, A., Dahiya, R. P. and Chandra, A. (2006). Municipal solid waste characterization and its assessment for potential methane generation at Gazipur landfill site, Delhi: a case study, *Sci. Total Environ.* 371, 1–10.
- Mouflih, M., Aklil, A., Jahroud, N., Gourai, M. and Sebti, S. (2006). Removal of lead from aqueous solutions by natural phosphate, *Hydrometallurgy* 81, 219–225.
- Mueller, A., Guieysse, B. and Sarkar, A. (Eds) (2009). *New Membranes and Advanced Materials for Wastewater Treatment*, American Chemical Society, US.
- Mustafa, G., Kookana, R. S. and Singh, B. (2006). Desorption of cadmium from goethite: Effects of pH, temperature and aging, *Chemosphere* 64, 856–865.
- Myers, R. H. (1990). *Classical and Modern Regression with Applications*, PWS-Kent, Boston, MA.

- Nadeem, R., Hanif, M. A., Shaheen, F., Perveen, S., Zafar, M. N. and Iqbal, T. (2008). Physical and chemical modification of distillery sludge for Pb(II) biosorption, *J. Hazard. Mater.* 150, 335-342.
- Nagy, N. M. and Kónya, J. (2009). *Interfacial chemistry of rocks and soils*, CRC Press, Taylor & Francis, New York.
- Naiya, T. K., Bhattacharya, A. K. and Das, S. K. (2009). Clarified sludge (basic oxygen furnace sludge) -an adsorbent for removal of Pb(II) from aqueous solutions-kinetics, thermodynamics and desorption studies, *J. Hazard. Mater.* 170, 252-262.
- Naja, G. and Volesky, B. (2006). Multi-metal biosorption in a fixed-bed flow-through column, *Colloids Surf A Physicochem. Eng. Asp.* 281, 194–201.
- Naja, G. M., Murphy, V. and B.Volesky (2010). *Bioprocess, Bioseparation, and Cell Technology*. Encyclopedia of Industrial Biotechnology.
- Namasivayam, C. and Sureshkumar, M. V. (2008). Removal of chromium(VI) from water and wastewater using surfactant modified coconut coir pith as a biosorbent, *Bioresour. Technol.* 99, 2218-2225.
- Nandi, B. K., Goswami, A. and Purkait, M. K. (2009). Removal of cationic dyes from aqueous solutions by kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Appl. Clay Sci.* 42, 583-590.
- Naoum, C., Fatta, D., Haralambous, K. J. and Loizidou, M. (2001). Removal of heavy metals from sewage sludge by acid treatment, *J. Environ. Sci. Health A36*, 873–881.
- Naseem, R. and Tahir, S. S. (2001). Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent, *Water Res.* 35, 3982-3986.
- Nasir, M. H., Nadeem, R., Akhtar, K., Hanif, M. A. and Khalid, A. M. (2007). Efficacy of modified distillation sludge of rose (*Rosa centifolia*) petals for lead(II) and zinc(II) removal from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.* 147, 1006-1014.
- Nataraj, S. K., Hosamani, K. M. and Aminabhavi, T. M. (2007). Potential application of an electrodialysis pilot plant containing ion-exchange membranes in chromium removal, *Desalination* 217, 181–190.
- Nelson, P. O., Chung, A. K. and Hudson, M. C. (1981). Factors affecting the fate of heavy metals in the activated sludge process, *J. Wat. Pollut. Control Fed.* 53, 1323-1333.
- Ng, H. Y., Tan, T. W. and Ong, S. L. (2006). Membrane fouling of submerged membrane bioreactors: impact of mean cell residence time and the contributing factors, *Environ. Sci. Technol.* 40, 2706–2713.
- Noble, R. D. and Stern, S. A. (1995). *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*. Membrane Science and Technology Series, vol. 2, Elsevier Science B.V., Amsterdam, the Netherlands.
- Noble, R. D. and Terry, P. A. (2004). *Principles of Chemical Separations with Environmental Applications*, Cambridge University Press, UK.
- Nomikou, N., Hughes, P. and McHale, A. P. (2006). Use of an electric field-assisted biosorption process in the removal of hazardous or precious ionic species from wastewater streams, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 1514-1519.
- Nouri, L., Ghodbane, I., Hamdaoui, O. and Chiha, M. (2007). Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran, *J. Hazard. Mater.* 149, 115-125.
- O'Connell, D. W., Birkinshaw, C. and O'Dwyer, T. F. (2008). Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review, *Bioresour. Technol.* 99, 6709-6724.
- Ognier, S., Wisniewski, C. and Grasmick, A. (2002). Characterisation and modelling of fouling in membrane bioreactors, *Desalination* 146, 141–147.
- Ok, Y. S., Yang, J. E., Zhang, Y.-S., Kim, S.-J. and Chung, D.-Y. (2007). Heavy metal adsorption by a formulated zeolite-Portland cement mixture, *J. Hazard. Mater.* 147, 91-96.
- Oliver, B. G. and Cosgrove, E. G. (1974). The efficiency of heavy metal removal by a conventional activated sludge treatment plant, *Water Res.* 8, 869–874.
- Olu-Owolabi, B. I., Popoola, D. B. and Unuabonah, E. I. (2010). Removal of Cu²⁺ and Cd²⁺ from aqueous solution by bentonite clay modified with binary mixture of goethite and humic acid, *Water Air Soil Pollut.* 211, 459-474.
- Olu-Owolabi, B. I. and Unuabonah, E. I. (2010). Kinetic and thermodynamics of the removal of Zn²⁺ and Cu²⁺ from aqueous solution by sulphate and phosphate-modified Bentonite clay, *J. Hazard. Mater.* 184, 731-738.
- Ong, S.-A., Toorisaka, E., Hirata, M. and Hano, T. (2004). Effects of nickel(II) addition on the activity of activated sludge microorganisms and activated sludge process, *J. Hazard. Mater.* B113, 111–121.
- Ören, A. H. and Kaya, A. (2006). Factors affecting adsorption characteristics of Zn²⁺ on two natural zeolites, *J. Hazard. Mater.* 131, 59-65.
- Oron, G., Gillerman, L., Bick, A., Buriakovsky, N., Manor, Y., Ben-Yitshak, E., Katz, L. and Hagin, J. (2006). A two stage membrane treatment of secondary effluent for unrestricted reuse and sustainable agricultural production, *Desalination* 187, 335–345.
- Oron, G., Gillerman, L., Bick, A., Mnaor, Y., Buriakovsky, N. and Hagin, J. (2007). Advanced low quality waters treatment for unrestricted use purposes: imminent challenges, *Desalination* 213, 189-198.

- Oron, G., Gillerman, L., Buriakovsky, N., Bick, A., Gargir, M., Dolan, Y., Manor, Y., Katz, L. and Hagin, J. (2008). Membrane technology for advanced wastewater reclamation for sustainable agriculture production, *Desalination* 218, 170-180.
- Oter, O. and Akcay, H. (2007). Use of natural clinoptilolite to improve, water quality: sorption and selectivity studies of lead(II), copper(II), zinc(II), and nickel(II), *Water Environ. Res.* 79, 329–335.
- Otero, M., Rozada, F., Morán, A., Calvo, L. F. and García, A. I. (2009). Removal of heavy metals from aqueous solution by sewage sludge based sorbents: competitive effects, *Desalination* 238, 46-57.
- Ouki, S. K. and Kavannagh, M. (1997). Performance of natural zeolites for the treatment of mixed metal-contaminated effluents, *Waste Manag. Res.* 15, 383-394.
- Ouki, S. K. and Kavannagh, M., (1999). Treatment of metals-contaminated wastewaters by use of natural zeolites, *Water Sci. Technol.* 69, 115-122.
- Ozaki, H., Sharma, K. and Saktaywin, W. (2002). Performance of an ultra-low-pressure reverse osmosis membrane (ULPROM) for separating heavy metal: effects of interference parameters, *Desalination* 144, 287-294.
- Özcan, A., Özcan, A. S., Tunali, S., Akar, T. and Kiran, I. (2005). Determination of the equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters of adsorption of copper(II) ions onto seeds of *Capsicum annuum*, *J. Hazard. Mater.* 124, 200-208.
- Ozturk, A., (2007). Removal of nickel from aqueous solution by the bacterium *Bacillus thuringiensis*, *J. Hazard. Mater.* 147, 518–523.
- Padmavathy, V. (2008). Biosorption of nickel(II) ions by baker's yeast: Kinetic, thermodynamic and desorption studies, *Bioresour. Technol.* 99, 3100–3109.
- Pagnanelli, F., Esposito, A. and Vegliò, F. (2002). Multi-metallic modelling for biosorption of binary systems, *Water Res.* 36, 4095–4105.
- Pagnanelli, F., Mainelli, S. and Toro, L. (2005). Optimisation and validation of mechanistic models for heavy metal biosorption onto a natural biomass, *Hydrometallurgy* 80, 107–125.
- Pagnanelli, F., Mainelli, S., Bornoroni, L., Dionisi, D. and Toro, L. (2009). Mechanisms of heavy-metal removal by activated sludge, *Chemosphere* 75, 1028–1034.
- Pala, A. and Tokat, E. (2002). Color removal from cotton textile industry wastewater in an activated sludge system with various additives, *Water Res.* 36, 2920–2925.
- Pamukoglu, M. Y. and Kargi, F. (2007). Effects of operating parameters on kinetics of copper(II) ion biosorption onto pre-treated powdered waste sludge (PWS), *Enzyme Microb. Technol.* 42, 76–82.
- Pan, X. L., Liu, J., Zhang, D. Y., Chen, X., Song, W. J. and Wu, F. C. (2010). Binding of dicamba to soluble and bound extracellular polymeric substances (EPS) from aerobic activated sludge: a fluorescence quenching study, *J. Colloid Interface Sci.* 345, 442–447.
- Panayotova, M. (2001). Kinetics and thermodynamics of removal of nickel ions from wastewater by use of natural and modified zeolite, *Fresenius Environ. Bull.* 10, 267–272.
- Panayotova, M. and Velikov, B. (2002). Kinetics of heavy metal ions removal by use of natural zeolite, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 37, 139-147.
- Panayotova, M. and Velikov, B. (2003). Influence of zeolite transformation in a homoionic form on the removal of some heavy metal ions from wastewater, *J. Environ. Sci. Health A Tox. Hazard. Subst. Environ. Eng.* 38, 545-554.
- Pandey, A. K., Pandey, S. D. and Misra, V. (2000). Stability constants of metal-humic acid complexes and its role in environmental detoxification, *Ecotoxicology and Environ. Saf.* 47, 195–200.
- Pang, C. M., Hong, P., Guo, H. and Liu, W. T. (2005). Biofilm formation characteristics of bacterial isolates retrieved from a reverse osmosis membrane, *Environ. Sci. Technol.* 39, 7541–7550.
- Papachristou, P., Haralambous, K. J., Loizidou, M. and Spyrellis, N. (1993). Studies on the nickel removal from aqueous solutions, *J. Environ. Sci. and Health - Part A Environ. Sci. and Eng.* 28, 135-142.
- Papandreou, A., Stournaras, C. J. and Panias, D. (2007). Copper and cadmium adsorption on pellets made from fired coal fly ash, *J. Hazard. Mater.* 148, 538–547.
- Parab, H., Joshi, S., Shenoy, N., Lali, A., Sarma, U. S. and Sudersanan, M. (2006). Determination of kinetic and equilibrium of Co(II), Cr(III), and Ni(II) onto coir pith, *Process Biochem.* 41, 609–615.
- Park, D., Yun, Y.-S. and Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 15, 86-102.
- Patrick, F. M. and Loutit, M. (1973). Passage of metals in effluents, through bacteria to higher organisms, *Water Res.* 10, 333–335.
- Pavlovic, J., Stopic, S., Friedrich, B. and Kamberovic, Z. (2007). Selective Removal of Heavy Metals from Metal-Bearing Wastewater in a Cascade Line Reactor, *Environ. Sci. Pollut. Res. Int.* 14, 518–522.
- Pehlivan, E. and Altun, T. (2008). Biosorption of chromium(VI) ion from aqueous solutions using walnut, hazelnut and almond shell, *J. Hazard. Mater.* 155, 378–384.

- Pelek, E. N., Lazaridis, N. K., Mavros, P. and Matis, K. A. (2006). A New Hybrid Flotation-Microfiltration Cell, *Sep. Sci. Technol.* 41, 3229-3243.
- Pérez, G., Fernández-Alba, A. R., Urriaga, A. M. and Ortiz, I. (2010). Electro-oxidation of reverse osmosis concentrates generated in tertiary water treatment, *Water Res.* 44, 2763-2772.
- Pérez Marín, A. B., Aguilar, M. I., Meseguer, V. F., Ortuño, J. F., Sáez, J. and Lloréns, M. (2009). Biosorption of chromium (III) by orange (*Citrus cinensis*) waste: Batch and continuous studies, *Chem. Eng. J.* 155, 199-206.
- Perić, J., Trgo, M. and Medvidović, N. V. (2004). Removal of zinc, copper and lead by natural zeolite - A comparison of adsorption isotherms, *Water Res.* 38, 1893-1899.
- Perry, R., Kirk, P. W. W., Stephenson, T. and Lester, J. N. (1984). Environmental aspects of the use of NTA as a detergent builder, *Water Res.* 18, 255-276.
- Petrinić, I., Čurlin, M., Racyte, J. and Simonić, M. (2009). Textile wastewater treatment with membrane bioreactor and water re-use, *Tekstil.* 58, 11-19.
- Petrov, S. and Nenov, V. (2004). Removal and recovery of copper from wastewater by a complexation-ultrafiltration process, *Desalination* 162, 201-209.
- Pitcher, S. K., Slade, R. C. T. and Ward, N. I. (2004). Heavy metal removal from motorway stormwater using zeolites, *Sci. Total Environ.* 334, 161-166.
- Plazinski, W., Rudzinski, W. and Plazinska, A. (2009). Theoretical models of sorption kinetics including a surface reaction mechanism: A review, *Advances in Colloid and Interface Sci.* 152, 2-13.
- Ponnusami, V., Rajan, K. S. and Srivastava, S. N. (2010). Application of film-pore diffusion model for methylene blue adsorption onto plant leaf powders, *Chem. Eng. J.* 163, 236-242.
- Popuri, S. R., Vijaya, Y., Boddu, V. M. and Abburi, K., (2009). Adsorptive removal of copper and nickel ions from water using chitosan coated PVC beads, *Bioresour. Technol.* 100, 194-199.
- Porter, J. F., McKay, G. and Choy, K. H. (1999). The prediction of sorption from a binary mixture of acidic dyes using single- and mixed-isotherm variants of the ideal adsorbed solute theory, *Chem. Eng. Sci.* 54, 5863-5885.
- Prasad, M., Xu, H. Y. and Saxena, S. (2008). Multi-component sorption of Pb(II), Cu(II) and Zn(II) onto low-cost mineral adsorbent, *J. Hazard. Mater.* 154, 221-229.
- Priester, J. H., Olson, S. G., Webb, S. M., Neu, M. P., Hersman, L. E. and Holden, P. A. (2006). Enhanced exopolymer production and chromium stabilization in *Pseudomonas putida* unsaturated bio films, *Appl. Environ. Microbiol.* 72, 1988-1996.
- Principi, P., Villa, F. M., Bernasconi, E. and Zanardini, E. (2006). Metal toxicity in municipal wastewater activated sludge investigated by multivariate analysis and in situ hybridization, *Water Res.* 40, 99-106.
- Puranik, P. R. and Paknikar, K. M. (1999). Biosorption of lead, cadmium and zinc by *Citrobacter* strain MCM B-181: characterization studies, *Biotechnol. Prog.* 15, 228-237.
- Purna Chandra Rao, G., Satyaveni, S., Ramesh, A., Seshaiyah, K., Murthy, K. S. N. and N.V. Choudary (2006). Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite, *J. Environ. Manage.* 81, 265-272.
- Qdais, H. A. and Moussa, H. (2004). Removal of heavy metals from wastewater by membrane processes: A comparative study, *Desalination* 164, 105-110.
- Qin, J.-J., Wai, M.-N., Oo, M. H. and Wong, F. S. (2002). A feasibility study on the treatment and recycling of a wastewater from metal plating, *J. Membr. Sci.* 208, 213-221.
- Qin, J. J., Wai, M. N., Oo, M. H., Kekre, K. A. and Seah, H. (2006). Feasibility study for reclamation of a secondary treated sewage effluent mainly from industrial sources using a dual membrane process, *Sep. Purif. Technol.* 50, 380-387.
- Rajic, N., Stojakovic, D., Jovanovic, M., Logar, N. Z., Mazaj, M. and Kaucic, V. (2010). Removal of nickel(II) ions from aqueous solutions using the natural clinoptilolite and preparation of nano-NiO on the exhausted clinoptilolite, *Appl. Surf. Sci.* 257, 1524-1532.
- Rauret, G., Lopez-Sanchez, J. F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A. and Quevauviller, P. (1999). Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference materials, *J. Environ. Monit.* 1, 57-61.
- Reddad, Z., Gerente, C., Andres, Y. and Le Cloirec, P. (2002). Adsorption of several metal ions onto a low-cost biosorbent: kinetic and equilibrium studies, *Environ. Sci. Technol.* 36, 2067-2073.
- Reddy, D. H. K., Seshaiyah, K., Reddy, A. V. R., Rao, M. M. and Wang, M. C. (2010). Biosorption of Pb⁺² from aqueous solutions by *Moringa oleifera* bark: equilibrium and kinetic studies, *J. Hazard. Mater.* 174, 831-838.
- Redlich, O. and Peterson, D. L. (1959). A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* 63, 1024.
- Reichenberg, D. (1953). Properties of ion-exchange resin in relation to their structure, III. Kinetics of exchange, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 589-597.
- Richter, E., Schutz, W. and Myers, A. L. (1989). Effect of adsorption equation on prediction of multicomponent adsorption equilibria by the ideal adsorbed solution theory, *Chem. Eng. Sci.* 44, 1609-1616.

- Rivas, B. L., Pereira, E., Cid, R. and Geckeler, K. E. (2005). Polyelectrolyte-assisted removal of metal ions with ultrafiltration, *J. Appl. Polym. Sci.* 95, 1091-1099.
- Rodríguez-Iznaga, I., Rodríguez-Fuentes, G. and Benítez-Aguilar, A. (2000). Role of carbonate ions in the ion-exchange $\text{Ni}^{2+} = 2\text{NH}_4^+$ in natural clinoptilolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 41, 129-136.
- Rodríguez-Reinoso, F. and Linares-Solano, A. (1989). *Chemistry and Physics of Carbon: a Series of Advances*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Rossin, A. C., Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1982). The influence of process parameters on the removal of heavy metals in activated sludge, *Water Air Soil Pollut.* 17, 185–198.
- Rubio, J., Souza, M. L. and Smith, R. W. (2002). Overview of flotation as a wastewater treatment technique, *Miner. Eng.* 15, 139–155.
- Rudd, T., Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1983). Mass balance of heavy metal uptake by encapsulated cultures of *Klebsiella aerogenes*, *Microb. Ecol.* 9 261–272.
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York.
- Saeed, K., Haider, S., Oh, T. J. and Park, S. Y. (2008). Preparation of amidoxime-modified polyacrylonitrile (PAN-oxime) nanofibers and their applications to metal ions adsorption, *J. Membr. Sci.* 322, 400–405.
- Saffaj, N., Loukili, H., Younsi, S. A., Albizane, A., Bouhria, M., Persin, M. and Larbot, A. (2004). Filtration of solution containing heavy metals and dyes by means of ultrafiltration membranes deposited on support made of Moroccan clay, *Desalination* 168, 301–306.
- Sağ, Y., Akeael, B. and Kutsal, T. (2002). Ternary biosorption equilibria of Cr(VI), Cu(II) and Cd(II) on *Rhizopus arrhizus*, *Sep. Sci. Technol.* 37, 279–309.
- Sağ, Y. and Kutsal, T., (2000). Determination of the biosorption heats of heavy metal ions on zoogloea ramigera and *rhizopus arrhizus*, *BioChem. Eng. J.* 6, 145-151.
- Sağ, Y., Tatar, B. and Kutsal, T. (2003). Biosorption of Pb(II) and Cu(II) by activated sludge in batch and continuous-flow stirred reactors, *Bioresour. Technol.* 87, 27-33.
- Salahi, A. and Mohammadi, T. (2010). Experimental investigation of oily wastewater treatment using combined membrane systems, *Water Sci. Technol.* 62, 245-255.
- Salehizadeh, H. and Shojaosadati, S. A. (2003). Removal of metal ions from aqueous solution by polysaccharide produced from *Bacillus firmus*, *Water Res.* 37, 4231–4235.
- Sanders, C. L. (1986). *Toxicology aspects of energy production*, Mc Millan Publ. Comp., New York.
- Sang, Y., Li, F., Gu, Q., Liang, C. and Chen, J. (2008). Heavy metal-contaminated groundwater treatment by a novel nanofiber membrane, *Desalination* 223, 349–360.
- Sanrdin, T. R. and Maier, R. M., (2002). Effect of pH on cadmium toxicity, speciation, and accumulation during naphthalene biodegradation, *Environ. Toxicol. Chem.* 21, 2075–2079.
- Santi, C. A., Cortes, S., D'Acqui, L. P., Sparvoli, E. and Pushparaj, B. (2008). Reduction of organic pollutants in olive mill wastewater by using different mineral substrates as adsorbents, *Bioresour. Technol.* 99 1945-1951.
- Santos-Juanes, L., Amat, A. M., Arques, A., Bernabeu, A., Silvestre, M., Vicente, R. and Ano, E. (2008). Activated sludge respirometry to assess solar detoxification of a metal finishing effluent, *J. Hazard. Mater.* 153, 905-910.
- Santos, A., Barton, P., Cartmell, E., Coulon, F., Crane, R. S., Hillis, P., Lester, J. N., Stephenson, T. and J.Judd, S. (2010). Fate and behaviour of copper and zinc in secondary biological wastewater treatment processes: II Removal at varying sludge age, *Environ. Technol.* 31, 725–743.
- Santos, A. and Judd, S. (2010). The fate of metals in wastewater treated by the activated sludge process and membrane bioreactors: A brief review, *J. Environ. Monit.* 12, 110–118.
- Sari, A. and Tuzen, M. (2009). Kinetic and equilibrium studies of biosorption of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solution by macrofungus (*Amanita rubescens*) biomass, *J. Hazard. Mater.* 164, 1004-1011.
- Saunders, F. M. and Dick, R. I. (1981). Effect of mean-cell residence time on organic composition of activated sludge effluents, *J. Water Pollut. Contr. Fed.* 53, 201-215.
- Schiewer, S. and Patil, S. B. (2008). Pectin-rich fruit wastes as biosorbents for heavy metal removal: equilibrium and kinetics, *Bioresour. Technol.* 99, 1896-1903.
- Schindler, P. W., Fürst, B., Dick, R. and Wolf, P. U. (1976). Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} , *J. of Colloid Interface Sci.* 55 469–475.
- Seader, J. D. and Henley, E. J. (1998). *Separation Process Principles*, John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Selatnia, A., Boukazoula, A., Kechid, N., Bakhti, M. Z., Chergui, A. and Kerchich, Y. (2004). Biosorption of lead (II) from aqueous solution by a bacterial dead *Strepto-mycetes rimosus* biomass, *Biochem. Eng. J.* 19, 127–135.
- Sen, T. K. and Gomez, D. (2011). Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite, *Desalination* 267, 286-294.
- Shah, B. A., Shah, A. V. and Singh, R. R. (2009). Sorption isotherms and kinetics of chromium uptake from wastewater using natural sorbent material, *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 6, 77–90.

- Sharma, P., Goyal, P. and Srivastava, S. (2007). Biosorption of trivalent and hexavalent chromium from aqueous systems using shelled *Moringa oleifera* seeds, *Chem. Spec. Bioavail.* 19, 175–181.
- Shen, J. and Duvnjak, Z. (2005). Adsorption kinetics of cupric and cadmium ions on corncob particles, *Process Biochem.* 40, 3446-3454.
- Sheng, G.-P., Yu, H.-Q. and Li, X.-Y., (2010). Extracellular polymeric substances (EPS) of microbial aggregates in biological wastewater treatment systems: A review, *Biotechnol. Advances* 28, 882-894.
- Sherry, H. S., (1969). A Series of Advances. in: J. A. Marinsky (Ed.), *Ion Exchange*, Vol. 2, Marcel Dekker, New York.
- Shimizu, Y., Okuno, Y. I., Uryu, K., Ohtsubo, S. and Watanabe, A. (1996). Filtration Characteristics of Hollow Fibre Microfiltration Membranes Used in Membrane Bioreactor for Domestic Wastewater Treatment, *Water Res.* 30, 2385-2392.
- Shirvani, M., Shariatmadari, H. and Kalbasi, M. (2007). Kinetics of cadmium desorption from fibrous silicate clay minerals: Influence of organic ligands and aging, *Applied Clay Sci.* 37, 175-184.
- Shukla, A., Zhang, Y.-H., Dubey, P., Margrave, J. L. and S.S. Shukla (2002). The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *J. Hazard. Mater.* 95, 137-152.
- Singh, K. K., Singh, A. K. and Hasan, S. H. (2006). Low cost bio-sorbent 'wheat bran' for the removal of cadmium from wastewater: kinetic and equilibrium studies, *Bioresour. Technol.* 97, 994–1001.
- Sips, R. (1948). On the structure of a catalyst surface, *J. Chem. Phys.* 16, 490–495.
- Sirianuntapiboon, S. and Ungkaprasatcha, O. (2007). Removal of Pb^{2+} and Ni^{2+} by bio-sludge in sequencing batch reactor (SBR) and granular activated carbon-SBR (GAC-SBR) systems, *Bioresour. Technol.* 98, 2749-2757.
- Sivakumar, M., Mohan, D. and Rangarajan, R. (2005). Studies on cellulose acetate–polysulfone ultrafiltration membranes. I. Effect of polymer composition, *Polym. Int.* 54, 956-962.
- Sivakumar, M., Mohan, D. and Rangarajan, R., (2006). Studies on cellulose acetate–polysulfone ultrafiltration membranes. II. Effect of additive concentration, *J. Membr. Sci.* 268, 208-219.
- Smith, K. M., Fowler, G. D., Pullket, S. and Graham, N. J. D. (2009). Sewage sludge-based adsorbents: A review of their production, properties and use in water treatment applications, *Water Res.* 43 2569–2594.
- Song, X., Wang, S., Chen, L., Zhang, M. and Dong, Y. (2009). Effect of pH, ionic strength and temperature on the sorption of radionickel on Na-montmorillonite, *Appl. Radiat. Isot.* 67, 1007-1012.
- Sorme, L. and Lagerkvist, R., (2002). Sources of heavy metals in urban wastewater in Stokholm, *Sci. Total Environ.* 298 131–145.
- Sparks, D. L. (1989). *Kinetics of Soil Chemical Processes*, Academic Press, San Diego, CA.
- Sparks, D. L. (1999). Kinetics and mechanisms of chemical reactions at the soil mineral/water interface. in: D. L. Sparks (Ed.), *Soil Physical Chemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL, pp. 135-192.
- Sprynskyy, M., Buszewski, B., Terzyk, A. P. and Namieśnik, J. (2006). Study of the selection mechanism of heavy metal (Pb^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , and Cd^{2+}) adsorption on clinoptilolite, *J. Colloid Interface Sci.* 304, 21-28.
- Srinivasa Rao, P., Suresh Reddy, K. V. N., Kalyani, S. and Krishnaiah, A. (2007). Comparative sorption of copper and nickel from aqueous solutions by natural neem (*Azadirachta indica*) sawdust and acid treated sawdust, *Wood Sci. Technol.* 41, 427-442.
- Srivastava, V. C., Mall, I.D. and Mishra, I.M. (2006). Characterization of mesoporous rice husk ash (RHA) and adsorption kinetics of metal ions from aqueous solution onto RHA, *J. Hazard. Mater.* B134, 257-267.
- Stasinakis, A. S., Mamais, D., Thomaidis, N. S. and Lekkas, T. D. (2002). Effect of chromium (VI) on bacterial kinetics of heterotrophic biomass of activated sludge, *Water Res.* 36, 3341–3349.
- Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Mamais, D., Papanikolaou, E. C., Tsakon, A. and Lekkas, T. D. (2003). Effects of chromium (IV) addition on activated sludge process, *Water Res.* 37, 2140–2148.
- Stasinakis, A. S., Thomaidis, N. S., Mamais, D., Karivali, M. and Lekkas, T. D. (2003a). Chromium species behavior in the activated sludge, *Chemosphere* 52, 1059–1067.
- Stephenson, T., Lawson, P. S., Rudd, T., Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1987). Mechanism of metal removal in activated sludge, *J. Environ. Eng.* 113, 1074–1088.
- Stephenson, T. and Lester, J. N. (1987). Heavy metal behaviour during the activated sludge process. I. Extent of soluble and insoluble metal removal, *Sci. Total Environ.* 63, 199–214.
- Stephenson, T., Judd, S., Jefferson, B. and Brindle, K. (2000). *Membrane Bioreactors for Wastewater treatment*, IWA Publishing, London, UK.
- Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1980). Influence of bacterial growth on the forms of cadmium in defined culture media, *Bull. Environ. Contam. & Toxicol.* 24, 196-203.
- Sterritt, R. M., Brown, M. J. and Lester, J. N. (1981). Metal Removal by Adsorption and Precipitation in the Activated Sludge Process, *Environ. Pollut. Series A: Ecol. Biol.* 24, 313-323.
- Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1981). The influence of sludge age on heavy metal removal in the activated sludge process, *Water Res.* 15, 59–65.

- Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1985). Aspects of the determination of complexation parameters for metal-particulate complexes in activated sludge, *Water Res.* 19, 315–321.
- Stojakovic, D., Hrenovic, J., Mazaj, M. and Rajic, N. (2011). On the zinc sorption by the Serbian natural clinoptilolite and the disinfecting ability and phosphate affinity of the exhausted sorbent, *J. Hazard. Mater.* 185, 408-415.
- Stoveland, S., Lester, J. N. and Perry, R. (1979). The influence of nitrilotriacetic acid on heavy metal transfer in the activated sludge process. I. At constant loading, *Water Res.* 13, 949–965.
- Stumm, W. and Morgan, J. J. (1970). *Aquatic Chemistry*, Wiley-InterScience, New York.
- Stylianou, M. A., Inglezakis, V. J., Moustakas, K. G., Malamis, S. P. and Loizidou, M. D. (2007). Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents, *Desalination* 215, 133-142.
- Subramani, A. and Hoek, E. M. V. (2008). Direct observation of initial microbial deposition onto reverse osmosis and nanofiltration membranes, *J. Membr. Sci.* 319, 111–125.
- Sud, D., Mahajan, G. and Kaur, M. P. (2008). Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions - A review, *Bioresour. Technol.* 99, 6017-6027.
- Sudilovskiy, P. S., Kagramanov, G. G. and Kolesnikov, V. A. (2008). Use of RO and NF for treatment of copper containing wastewaters in combination with flotation, *Desalination* 221, 192–201.
- Sugiyama, S., Kanda, Y., Ishizuka, H. and Sotowa, K.-I. (2008). Removal and regeneration of aqueous divalent cations by boehmite, *J. Colloid Interface Sci.* 320, 535–539.
- Sujarittanonta, S. and Sherrard, J. H. (1981). Activated sludge nickel toxicity studies, *J. Water Pollut. Control Fed.* 53, 1314–1322.
- Sun, Z. X. and Sköld, R. O. (2001). A multi-parameter titration method for the determination of formation pH for metal hydroxides, *Minerals Eng.* 11, 1429–1443.
- Sze, M. F. F. and McKay, G. (2010). An adsorption diffusion model for removal of para-chlorophenol by activated carbon derived from bituminous coal, *Environ. Pollut.* 158, 1669-1674.
- Tam, L. S., Tang, T. W., Lau, G. N., Sharma, K. R. and Chen, G. H. (2007). A pilot study for wastewater reclamation and reuse with MBR/RO and MF/RO systems, *Desalination* 202, 106-113.
- Tan, X. L., Wang, X. K., Geckeis, H. and Rabung, T. (2008). Sorption of Eu(III) on humic acid or fulvic acid bound to alumina studied by SEM-EDS, XPS, TRLFS and batch techniques, *Environ. Sci. Technol.* 42 6532–6537.
- Tangaromsuk, J., Pokethitiyook, P., Kruatrachue, M. and Upatham, E. S. (2002). Cadmium biosorption by *Sphingomonas paucimobilis* biomass, *Bioresour. Technol.* 85, 103–105.
- Tao, F. T., Curtice, S., Hobbs, R. D., Sides, J. L., Wieser, J. D., Dyke, C. A., Tuohey, D. and Pilger, P. F. (1993). Reverse osmosis process successfully converts oil field brine into freshwater, *Oil Gas J.* 91, 88–91.
- Tao, Y. F., Qiu, Y., Fang, S. Y., Liu, Z. Y., Wang, Y. and Zhu, J. H. (2010). Trapping the lead ion in multi-components aqueous solution by natural clinoptilolite, *J. Hazard. Mater.* 180, 282-288.
- Taparcevska, J., Markovska, L., Koumanova, B. and Meshko, V. (2010). Diffusion models for adsorption kinetics of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} onto natural zeolite, *Water Sci. Technol.* 62, 1136-1142.
- Taty-Costodes, V. C., Fauduet, H., Porte, C. and Delacroix, A. (2003). Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*, *J. Hazard. Mater.* 105, 121–142.
- Tazi-Pain, A., Schrotter, J. C., Bord, G., Payreaudeau, M. and Buisson, H. (2002). Recent improvement of the BIOSEP® process for industrial and municipal wastewater treatment, *Desalination* 146, 439–443.
- Temkin, M. J. and Pyzhev, V. (1940). Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalyst, *Acta Physicochem. URSS* 12, 217-256.
- Tessier, A., Campbell, P. G. C. and Bisson, M. (1979). Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Anal. Chem.* 51, 844–850.
- Teutli-Sequeira, A., Solache-Ríos, M. and Olguín, M. T. (2009). Influence of Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} and NH_4^+ on the sorption behavior of Cd^{2+} from aqueous solutions by a Mexican zeolitic material, *Hydrometallurgy* 97, 46-52.
- Toner, B., Manceau, A., Marcus, M. A., Millet, D. B. and G., S. (2005). Zinc sorption by a bacterial bio film, *Environ. Sci. Technol.* 39, 8288–8294.
- Tor, A. and Cengeloglu, Y. (2006). Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud, *J. Hazard. Mater.* 138, 409-415.
- Toth, J. (1971). State equations of the solid gas interface layer, *Acta Chem. Acad. Hung.* 69, 311–317.
- Tran, T., Bolto, B., Gray, S., Hoang, M. and Ostarcevic, E. (2007). An autopsy study of a fouled reverse osmosis membrane element used in a brackish water treatment plant, *Water Res.* 41, 3915–3923.
- Trgo, M. and Perić, J. (2003). Interaction of the zeolitic tuff with Zn-containing simulated pollutant solutions, *J. Colloid Interface Sci.* 260, 166-175.
- Trgo, M., Perić, J. and Medvidović, N. V. (2006). A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead-modified zeolite-clinoptilolite systems, *J. Hazard. Mater.* 136, 938-945.

- Tsai, Y.-P., You, S.-J., Pai, T.-Y. and Chen, K.-W. (2006). Effect of Cd(II) on different bacterial species present in a single sludge activated sludge process for carbon and nutrient removal, *J. Environ. Eng.* 132, 173-180.
- Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Kirov, G. V. and Filizova, L. D., (1992). Natural zeolites, Ellis Horwood Limited, Chichester, UK
- Tunali, S., Çabuk, A. and Akar, T. (2006). Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil, *Chem. Eng. J.* 115, 203–211.
- Turan, M., Mart, U., Yuksel, B. and Celik, M. S. (2005). Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite, *Chemosphere* 60, 1487-1492.
- Türkman, A. A., Aslan, S. and Ege, I. (2004). Treatment of metal containing wastewaters by natural zeolites, *Fresenius Environ. Bull.* 13(6) 574-580.
- Turovskiy, I. S. and Mathai, P. K., (2006). *Wastewater Sludge Processing*, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey.
- Ujang, Z. and Anderson, G. K. (1996). Application of low-pressure reverse osmosis membrane for Zn²⁺ and Cu²⁺ removal from wastewater, *Water Sci. Technol.* 34, 247–253.
- Ulmanu, M., Marañón, E., Fernández, Y., Castrillón, L., Anger, I. and Dumitriu, D. (2003). Removal of copper and cadmium ions from diluted aqueous solutions by low cost and waste material adsorbents, *Water Air Soil Pollut.* 142, 357-373.
- Undabeytia, T., Nir, S., Rytwo, G., Serban, C., Morillo, E. and Maqueda, C. (2002). Modeling adsorption–desorption processes of Cu on edge and planar sites of montmorillonite, *Environ. Sci. Technol.* 36, 2677-2683.
- US EPA (2004). *Guidelines for Water Reuse*, U.S Agency for Inter. Development, Washington, DC.
- US EPA (2005). *Streamlining the General Pretreatment Regulations for Existing and New Sources of Pollution 40 CFR Parts 9.* vol. 122 and 403.
- Uslu, G. and Tanyol, M. (2006). Equilibrium and thermodynamic parameters of single and binary mixture biosorption of lead(II) and copper(II) ions onto *Pseudomonas putida*: Effect of temperature, *J. Hazard. Mater.* 135, 87-93.
- Utgikar, V., Chen, B.-Y., Tabak, H. H., Bishop, D. F. and Govind, R. (2000). Treatment of acid mine drainage: I. Equilibrium biosorption of zinc and copper on non-viable activated sludge, *Int. Biodeterioration and Biodegrad.* 46, 19-28.
- Van der Bruggen, B., Lejon, L. and Vandecasteele, C. (2003). Reuse, treatment, and discharge of the concentrate of pressure-driven membrane processes, *Environ. Sci. Technol.* 37, 3733-3738.
- Van der Roest, H. F., Lawrence, D. P. and Van Bentem, A. G. N., (2002). *Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater treatment*, IWA Publishing, London, UK.
- Van Hege, K., Verhaege, M. and Verstraete, W. (2002). Indirect electrochemical oxidation of reverse osmosis membrane concentrates at boron-doped diamond electrodes, *Electroch. Commun.* 4, 296-300.
- Van Hege, K., Verhaege, M. and Verstraete, W. (2004). Electro-oxidative abatement of low-salinity reverse osmosis membrane concentrates, *Water Res.* 38, 1550-1558.
- Van Hullebusch, E. D., Peerbolte, A., Zandvoort, M. H. and Lens, P. N. L. (2005). Sorption of cobalt and nickel on anaerobic granular sludges: Isotherms and sequential extraction, *Chemosphere* 58, 493-505.
- Vásquez, T. G. P., Botero, A. E. C., de Mesquita, L. M. S. and Torem, M. L. (2007). Biosorptive removal of Cd and Zn from liquid streams with a *Rhodococcus opacus* strain, *Minerals Eng.* 20, 939-944.
- Vasylechko, V. O., Gryshchouk, G. V., Kuzma, Y. B., Zakordonskiy, V. P., Vasylechko, L. O., Lebedynets, L. O. and Kalytovska, M. B. (2003). Adsorption of cadmium on acid-modified Transcarpathian clinoptilolite, *Microporous Mesoporous Mater.* 60, 183–196.
- Veglio, F. and Beolchini, F. (1997). Removal of metals by biosorption: a review, *Hydrometallurgy* 44, 301–316.
- Veli, S. and Alyüz, B. (2007). Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay, *J. Hazard. Mater.* 149, 226-233.
- Velmurugan, P., Shim, J., You, Y., Choi, S., Kamala-Kannan, S., Lee, K.-J., Kim, H. J. and Oh, B.-T. (2010). Removal of zinc by live, dead, and dried biomass of *Fusarium* spp. isolated from the abandoned-metal mine in South Korea and its perspective of producing nanocrystals, *J. Hazard. Mater.* 182, 317-324.
- Venkatesan, S. and Begum, K. M. M. S., (2008). Removal of copper and zinc from aqueous solutions and industrial effluents using emulsion liquid membrane technique Asia-Pacific, *J. Chem. Eng.* 3, 387-399.
- Verbych, S., Bryk, M. and Zaichenko, M. (2006). Water treatment by enhanced Ultrafiltration, *Desalination* 198, 295–302.
- Vieira dos Santos, A. C. and Masini, J. C. (2007). Evaluating the removal of Cd(II), Pb(II) and Cu(II) from a wastewater sample of a coating industry by adsorption onto vermiculite, *Appl. Clay Sci.* 37, 167-174.
- Vieira, M. G. A., Neto, A. F. A., Gimenes, M. L. and da Silva, M. G. C. (2010). Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay, *J. Hazard. Mater.* 177, 362-371.
- Vieira, R. H. S. F. and Volesky, B. (2000). Biosorption: a solution to pollution, *Int. Microbiol.* 3, 17-24.
- Vijayaraghavan, K., Padmesh, T. V. N., Palanivelu, K. and Velan, M., (2006). Biosorption of nickel(II) ions onto *Sargassum wightii*: Application of two-parameter and three-parameter isotherm models, *J. Hazard. Mater.* 133, 304-308.

- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.-S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnol. Advances* 26, 266-291.
- Vijayaraghavan, K., Winnie, H. Y. N. and Balasubramanian, R. (2011). Biosorption characteristics of crab shell particles for the removal of manganese(II) and zinc(II) from aqueous solutions, *Desalination* 266, 195-200.
- Vilar, V. J. P., Botelho, C. M. S. and Boaventura, R. A. R., (2006). Equilibrium and kinetic modelling of Cd(II) biosorption by algae *Gelidium* and agar extraction algal waste, *Water Res.* 40, 291-302.
- Visvanathan, C., Ben Aim, R. and Parameshwaran, K. (2000). Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment, *Critical Review, Environ. Sci. Technol.* 30, 1-48.
- Volesky, B. and Holan, Z. R. (1995). Biosorption of heavy metals, *Biotechnol. Prog.* 11, 235-250.
- Volesky, B. and Schiewer, S. (1999). Biosorption of metals. in: M. Flickinger and S. W. Drew (Ed.), *Encyclopedia of Bioprocess Technology*, Wiley, New York.
- Volesky, B. (2001). Detoxification of metal-bearing effluents: biosorption for the next century, *Hydrometallurgy* 59, 203-216.
- Volesky, B. (2003). Biosorption process simulation tools, *Hydrometallurgy* 71, 179-190.
- Volesky, B. and Naja, G. (2005). Biosorption: application strategies, 16th International. *Biotechnology. Symposium*, Compress Co., Cape Town, South Africa.
- Volesky, B. (2007). Biosorption and me, *Water Res.* 41, 4017-4029.
- Walker, G. M., Hansen, L., Hanna, J. A. and Allen, S. J. (2003). Kinetics of a reactive dye adsorption onto dolomitic sorbents, *Water Res.* 37, 2081-2089.
- Wang, C., Li, J., Sun, X., Wang, L. and Sun, X. (2009). Evaluation of zeolites synthesized from fly ash as potential adsorbents for wastewater containing heavy metals, *J. Environ. Sci.* 21, 127-136.
- Wang, J., Huang, C. P. and Allen, H. E. (2003). Modeling heavy metal uptake by sludge particulates in the presence of dissolved organic matter, *Water Res.* 37, 4835-4842.
- Wang, J. and Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnol. Adv.* 24, 427-451.
- Wang, J. and Chen, C. (2009). Biosorbents for heavy metals removal and their future, *Biotechnol. Adv.* 27, 195-226.
- Wang, S., Guillen, G. and Hoek, E. M. V. (2005). Direct observation of microbial adhesion to membranes, *Environ. Sci. Technol.* 39, 6461-6469.
- Wang, S. and Peng, Y. (2010). Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment, *Chem. Eng. J.* 156, 11-24.
- Wang, X.-S. and Sun, C. (2007). Removal of copper(II) ions from aqueous solutions using Na-mordenite, *Sep. Sci. Technol.* 42, 1215-1230.
- Wang, X. J., Xia, S. Q., Chen, L., Zhao, J. F., Chovelon, J. M. and Nicole, J. R. (2006). Biosorption of cadmium(II) and lead(II) ions from aqueous solutions onto dried activated sludge, *J. Environ. Sci. (China)* 18, 840-844.
- Wang, Z., Liu, G., Fan, Z., Yang, X., Wang, J. and Wang, S. (2007). Experimental study on treatment of electroplating wastewater by nanofiltration, *J. Membr. Sci.* 305, 185-195.
- Weaver, C. E., (1989). *Developments in Sedimentology, Clays, Muds and Shales*, Elsevier, Atlanta.
- Weber, W. J. and Morris, J. C. (1963). Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 89, 31-60.
- Weis, P. and Weis, S. (1991). The development toxicity of metals and metalloids in fish, Chap. 6. in: M. C. Newman and A. W. M. Intosh (Ed.), *Metal Ecotoxicology: concepts & application*, Lewis Publishers Inc., Michigan.
- Williams, M. E. (2003). A Brief Review of Reverse Osmosis Membrane Technol., white paper, EET Corporation and Williams Eng. Services Company, Inc. www.eetcorp.com/heepm/RO-ReviewE.pdf.
- Wingender, J., Neu, T. R. and Flemming, H.-C. (1999). *Microbial extracellular polymeric substances: characterization, structure and function*, Springer, Berlin, Germany.
- Wingenfelder, U., Hansen, C., Furrer, G. and Schulin, R. (2005). Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites, *Environ. Sci. Technol.* 39, 4606-4613.
- Wintgens, T., Rosen, J., Melin, T., Brepols, C., Drensla, K. and Engelhardt, N. (2003). Modelling of a membrane bioreactor system for municipal wastewater treatment, *J. Membr. Sci.* 216, 55-65.
- Wong, K. K., Lee, C. K., Low, K. S. and Haron, M. J. (2003). Removal of Cu and Pb by tartaric acid modified rice husk from aqueous solutions, *Chemosphere* 50, 23-28.
- Wong, Y. C., Szeto, Y. S., Cheung, W. H. and McKay, G. (2004). Adsorption of acid dyes on chitosan - Equilibrium isotherm analyses, *Process Biochem.* 39, 693-702.
- Wu, P., Wu, W., Li, S., Xing, N., Zhu, N., Li, P. and Wu, J. (2009). Removal of Cd²⁺ from aqueous solution by adsorption using Fe-montmorillonite, *J. Hazard. Mater.* 169, 824-830.
- Wu, Y., Zhang, S., Guo, X. and Huang, H. (2008a). Adsorption of chromium(III) on lignin, *Bioresour. Technol.* 99, 7709-7715.
- Wu, D., Sui, Y., He, S., Wang, X., Li, C. and Kong, H. (2008b). Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal fly ash, *J. Hazard. Mater.* 155, 415-423.

- Wu, X., Zhao, F., Chen, M., Zhang, Y., Zhao, C. and Zhou, H. (2008c). Factors affecting the adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solution onto vermiculite, *Adsorption Sci. Technol.* 26, 145-155.
- Wu, X., Zhou, H., Zhao, F. and Zhao, C. (2010). Adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} ions on vermiculite in buffered and unbuffered aqueous solutions, *Adsorption Sci. Technol.* 27, 907-919.
- Xu, D., Tan, X. L., Chen, C. L. and Wang, X. K. (2008). Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature, *Appl. Clay Sci.* 41, 37-46.
- Xu, Y. H. and Zhao, D. Y. (2005). Removal of copper from contaminated soil by use of poly(amidoamine) dendrimers, *Environ. Sci. Technol.* 39, 2369-2375.
- Yadanaparthi, S. K. R., Graybill, D. and Wandruszka, R. V. (2009). Adsorbents for the removal of arsenic, cadmium, and lead from contaminated waters, *J. Hazard. Mater.* 171, 1-15.
- Yang, G. C. C. and Tsai, C. M. (2006). Performance evaluation of Cu-CMP and oxide-CMP wastewaters, *J. Membr. Sci.* 286, 36-44.
- Yang, J. and Volesky, B. (1999). Modeling the uranium-proton ion exchange in biosorption, *Environ. Sci. Technol.* 33, 4079-4085.
- Yang, S., Li, J., Lu, Y., Chen, Y. and Wang, X. (2009). Sorption of Ni(II) on GMZ bentonite: Effects of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature, *Appl. Radiat. Isot.* 67, 1600-1608.
- Yang, W., Cicek, N. and Ilg, J., (2006). State-of-the-art of membrane bioreactors: Worldwide Res. and commercial applications in North America, *J. of Membr. Sci.* 270(1-2) 201-211.
- Yin, H., He, B., Peng, H., Ye, J., Yang, F. and Zhang, N. (2008). Removal of Cr(VI) and Ni(II) from aqueous solution by fused yeast: Study of cations release and biosorption mechanism, *J. Hazard. Mater.* 158 568-576.
- You, H. S., Huang, C. P., Pan, J. R. and Chang, S. C. (2006). Behavior of membrane scaling during crossflow filtration in the anaerobic MBR system, *Sep. Sci. Technol.* 41, 1265-1278.
- You, S. J., Tseng, D. H. and Deng, J. Y. (2008). Using combined membrane processes for textile dyeing wastewater reclamation, *Desalination* 234, 426-432.
- You, S. J., Tsai, Y. P. and Huang, R. Y. (2009). Effect of heavy metals on nitrification performance in different activated sludge processes, *J. Hazard. Mater.* 165, 987-994.
- Yu, T., Lei, Z. and Sun, D. Z. (2006). Functions and behaviors of activated sludge extracellular polymeric substances (EPS): a promising environmental interest, *J. Environ. Sci.* 18, 420-427.
- Yuan, C. and Weng, C.-H. (2006). Electrokinetic enhancement removal of heavy metals from industrial wastewater sludge, *Chemosphere* 65, 88-96.
- Yuan, S., Xi, Z., Jiang, Y., Wan, J., Wu, C., Zheng, Z. and Lu, X. (2007). Desorption of copper and cadmium from soils enhanced by organic acids, *Chemosphere* 68, 1289-1297.
- Yuncu, B., Sanin, F. D. and Yetis, U. (2006). An investigation of heavy metal biosorption in relation to C/N ratio of activated sludge, *J. Hazard. Mater.* 137, 990-997.
- Zaman, M. I., Mustafa, S., Khan, S. and Xing, B. (2009). Heavy metal desorption kinetic as affected by of anions complexation onto manganese dioxide surfaces, *Chemosphere* 77, 747-755.
- Zamboulis, D., Pataroudi, S. I., Zouboulis, A. I. and Matis, K. A. (2004). The application of sorptive flotation for the removal of metal ions, *Desalination* 162 159-168.
- Zaroual, Z., Chair, H., Essadki, A. H., El Ass, K. and Azzi, M. (2008). Optimizing the removal of trivalent chromium by electrocoagulation using experimental design, *Chem. Eng. J.* 148, 488-495.
- Zeldowitsch, J. (1934). Adsorption site energy distribution, *Acta Physicochim, URSS* 1, 961-973.
- Zeman, L. J. and Zydney, A. L. (1996). *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York.
- Zhang, D. Y., Wang, J. L. and Pan, X. L. (2006). Cadmium sorption by EPSs produced by anaerobic sludge under sulfate-reducing conditions, *J. Hazard. Mater.* 138, 589-593.
- Zhang, X., Chen, Y., Konsowa, A. H., Zhu, X. and Crittenden, J. C. (2009a). Evaluation of an innovative polyvinyl chloride (PVC) ultrafiltration membrane for wastewater treatment, *Sep. Purif. Technol.* 70 71-78.
- Zhang, L., Wu, Y., Qu, X., Li, Z. and Ni, J. (2009b). Mechanism of combination membrane and electro-winning process on treatment and remediation of Cu^{2+} polluted water body, *J. Environ. Sci.* 21, 764-769.
- Zhang, Y., Ma, C., Ye, F., Kong, Y. and Li, H. (2009c). The treatment of wastewater of paper mill with integrated membrane process, *Desalination* 236, 349-356.
- Zhang, Y., Ghyselbrecht, K., Meesschaert, B., Pinoy, L. and Van der Bruggen, B. (2011). Electrodialysis on RO concentrate to improve water recovery in wastewater reclamation, *J. Membr. Sci.* Article in Press.
- Zhao, G., Zhang, H., Fan, Q., Ren, X., Li, J., Chen, Y. and Wang, X. (2010). Sorption of copper(II) onto super-adsorbent of bentonite-polyacrylamide composites, *J. Hazard. Mater.* 173, 661-668.
- Zhou, Y.-F. and Haynes, R. J. (2010). Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40, 909-977.

- Ziolko, D., Hala, D., Lester, J. N. and Scrimshaw, M. D. (2009). The effectiveness of conventional trickling filter treatment plants at reducing concentrations of copper in wastewaters, *Sci. Total Environ.* 407, 6235-6241.
- Ziolko, D., Martin, O. V., Scrimshaw, M. D. and Lester, J. N. (2011). An evaluation of metal removal during wastewater treatment: The potential to achieve more stringent final effluent standards, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41, 733-769.
- Zou, X., Zhu, G., Guo, H., Jing, X., Xu, D. and Qiu, S. (2009). Effective heavy metal removal through porous stainless-steel-net supported low siliceous zeolite ZSM-5 membrane, *Microporous Mesoporous Mater.* 124, 70-75.
- Zulkali, M. M. D., Ahmad, A. L. and Norulakmal, N. H. (2006). *Oryza sativa* L. husk as heavy metal adsorbent: Optimization with lead as model solution, *Bioresour. Technol.* 97, 21-25.
- Ιγγλεζάκης, Ι. Β. (2002). Σχεδιασμός κλινών ιοντοεναλλαγής με φυσικά ορυκτά ως πληρωτικό υλικό, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Κανάρη, Ι. (1981). Ανακάλυψη κοιτάσματος ιζηματογενών ζεολίθων στο νησί Θήρα, ΙΓΜΕ, Αθήνα.
- Μαλαμής, Σ. (2005). Διερεύνηση της χρήσης μεμβρανών για τη δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Μαλαμής, Σ. (2009). Βιολογική Επεξεργασία Λυμάτων με τη Χρήση Μεμβρανών, Σχολή Πολιτικών Μηχανικών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.