



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ

ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

***ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΤΗΝ ΜΕΛΕΤΗ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ***

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Χ. ΦΟΥΡΜΟΥΖΗ

Διπλωματούχου Γεωλόγου Ε.Κ.Π.Α.

ΕΠΙΒΛΕΨΗ:

Ε.Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ

Καθηγήτρια Ε.Μ.Π

ΑΘΗΝΑ

Φεβρουάριος, 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ

ΣΠΟΥΔΩΝ (Δ.Π.Μ.Σ.)

«ΕΠΙΣΤΗΜΗ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

***ΕΦΑΡΜΟΓΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΣΤΗΝ ΜΕΛΕΤΗ
ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ***

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΓΕΩΡΓΙΟΥ Χ. ΦΟΥΡΜΟΥΖΗ

Πτυχιούχου Γεωλόγου Ε.Κ.Π.Α.

ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ε.Α. ΠΑΥΛΑΤΟΥ, Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Α. ΔΕΤΣΗ, Αν. Καθηγήτρια Ε.Μ.Π.

Α. ΚΥΡΙΤΣΗΣ, Αν. Καθηγητής Ε.Μ.Π.

ΑΘΗΝΑ

Φεβρουάριος, 2021

Περιεχόμενα

| | |
|---|----|
| ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ | 5 |
| ΠΕΡΙΛΗΨΗ | 6 |
| ABSTRACT | 7 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο: | 8 |
| <i>Βαρέα μέταλλα</i> | 8 |
| 1. Εισαγωγή..... | 8 |
| 2. Μόλυβδος..... | 11 |
| 2.1. Συγκεντρώσεις στο περιβάλλον | 13 |
| 2.2. Νομοθεσία..... | 14 |
| 2.3. Επιπτώσεις στην υγεία | 15 |
| 2.4 Μορφές μολύβδου στα υδάτινα περιβάλλοντα..... | 15 |
| 3. Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1 ^ο) | 16 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο: | 18 |
| <i>Τα φυσικά ορυκτά</i> | 18 |
| 1. Εισαγωγή..... | 18 |
| 2. Πυριτικά ορυκτά | 18 |
| 2.1. Η οικογένεια των ζεολίθων | 21 |
| 2.1.1. Ιδιότητες και εφαρμογές | 24 |
| 2.1.2 Κλινοπτιλόλιθος..... | 25 |
| 2.2. Ατταπουλγίτης | 27 |
| 2.2.1 Δομή, ιδιότητες και εφαρμογές..... | 27 |
| 3. Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2 ^ο) | 31 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο: | 34 |
| <i>Μέθοδοι χαρακτηρισμού προσροφητικών υλικών</i> | 34 |
| 1. Εισαγωγή..... | 34 |
| 2. Μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης και δομικού χαρακτηρισμού των ορυκτών | 34 |
| 2.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) | 34 |
| 2.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDAX)..... | 36 |
| 3. Προσδιορισμός φυσικοχημικών ιδιοτήτων ορυκτών | 37 |

| | |
|---|----|
| 3.1. pH διαλυμάτων..... | 37 |
| 3.2. Ειδική επιφάνεια και μέγεθος πόρων (SSA)..... | 38 |
| 3.3. Bulk πυκνότητα..... | 38 |
| 4. Μέθοδοι χημικής ανάλυσης..... | 38 |
| 4.1. Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (F-AAS)..... | 38 |
| 5. Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3 ^ο) | 41 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο: | 42 |
| <i>Αποτελέσματα χαρακτηρισμών</i> | 42 |
| 1. Εισαγωγή..... | 42 |
| 2. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού..... | 42 |
| 2.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD) | 42 |
| 2.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDAX)..... | 45 |
| 2.3. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας..... | 49 |
| ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο: | 50 |
| <i>Πειραματική διαδικασία</i> | 50 |
| 1. Θεωρητικό υπόβαθρο..... | 50 |
| 1.1. Ρόφηση..... | 50 |
| 1.1.1. Μηχανισμοί ρόφησης..... | 50 |
| 1.1.2. Παράγοντες που ελέγχουν τη διαδικασία ρόφησης | 52 |
| 1.1.3. Απεικόνιση των δεδομένων ρόφησης – Ισόθερμες ρόφησης | 53 |
| 1.1.4. Κινητική ρόφησης..... | 53 |
| 2. Προετοιμασία υλικών προσρόφησης..... | 58 |
| 3. Προετοιμασία χημικών αντιδραστηρίων | 59 |
| 4. Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5 ^ο) | 60 |
| Κεφάλαιο 6^ο: | 64 |
| <i>Μελέτη προσροφητικής ικανότητας ορυκτών</i> | 64 |
| 1. Εισαγωγή..... | 64 |
| 2. Πειραματική διάταξη | 64 |
| 3. Καμπύλες εξόδου (breakthrough curves)..... | 68 |
| 4. Πειραματικοί κύκλοι..... | 69 |

| | |
|---|-----|
| 4.1. Πρώτος πειραματικός κύκλος ($C_0=50$ ppm Pb, pH=3.5, $Q=0.35$ mL/min)..... | 69 |
| 4.2. Δεύτερος πειραματικός κύκλος ($C_0=50$ ppm Pb, pH=5.5, $Q=0.35$ mL/min) | 72 |
| 4.3. Τρίτος πειραματικός κύκλος ($C_0=50$ ppm Pb, pH=3.5, $Q=0.7$ mL/min)..... | 74 |
| 4.4. Τέταρτος πειραματικός κύκλος ($C_0=50$ ppm Pb, pH=5.5, $Q=0.7$ mL/min) | 76 |
| 4.5. Πέμπτος πειραματικός κύκλος ($C_0=100$ ppm Pb, pH=3.5, $Q=0.35$ mL/min) | 78 |
| 4.6. Έκτος πειραματικός κύκλος ($C_0=100$ ppm Pb, pH=5.5, $Q=0.35$ mL/min) | 80 |
| 4.7. Έβδομος πειραματικός κύκλος ($C_0=100$ ppm Pb, pH=3.5, $Q=0.7$ mL/min)..... | 83 |
| 4.8. Όγδοος πειραματικός κύκλος ($C_0=100$ ppm Pb, pH=5.5, $Q=0.7$ mL/min) | 85 |
| 5. Βιβλιογραφία (κεφάλαιο 6 ^ο) | 89 |
| Κεφάλαιο 7^ο: | 90 |
| Συμπεράσματα | 90 |
| 1. Γενικές παρατηρήσεις | 90 |
| 2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα | 92 |
| 3. Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 7 ^ο) | 94 |
| Παραρτήματα | 96 |
| Παράρτημα Α | 97 |
| Παράρτημα Β | 100 |
| Παράρτημα Γ | 103 |

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Καθώς αυτή η διπλωματική εργασία ολοκληρώθηκε, νιώθω την υποχρέωση να ευχαριστήσω όλους αυτούς που συνέβαλαν στην ομαλή διεξαγωγή της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Ευαγγελία Παυλάτου για την ανάθεση του θέματος και την καθοριστική συμβολή της σε οποιοδήποτε ζήτημα προέκυψε καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου εργασίας.

Ένα σημαντικό μέρος των ευχαριστιών θα ήθελα να εκφράσω στην υποψήφια διδάκτορα ΕΜΠ Μαριάννα Γάτου για τις συμβουλές, την συμπαράσταση, την συνεχή και πολύτιμη καθοδήγηση και φυσικά την αμέριστη βοήθειά της σε όλη την πορεία εκπόνησης της εργασίας μου.

Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω την κ. Αριάδνη Αργυράκη, Καθηγήτρια του τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του ΕΚΠΑ για τον εξοπλισμό που μου παρείχε από τον τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την εταιρεία Geohellas SA, η οποία παρείχε για τη συγκεκριμένη εργασία την απαραίτητη ποσότητα ατταπουλγίτη, καθώς και την εταιρεία Imerys SA, που παρείχε την απαραίτητη ποσότητα ατταπουλγίτη .

Ακόμη, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη του Εργαστηρίου Γενικής Χημείας για την φιλική τους παρουσία και την συνδρομή τους στην αρμονική λειτουργία του εργαστηρίου.

Τέλος, ευχαριστώ την οικογένεια μου και τους φίλους μου για την στήριξη, συμπαράσταση και υπομονή τους κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική παρουσιάζει τα αποτελέσματα σχετικά με τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την ρόφηση βαρέων μετάλλων με χρήση γεωυλικών. Τα τελευταία χρόνια διάφορα γεωυλικά, έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως στην απορρύπανση εδαφών και υδάτων. Η αποδοτικότητά τους γενικά αποδίδεται στις ιδιαίτερες δομικές και φυσικοχημικές ιδιότητές τους. Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα αποδίδεται σε αντιδράσεις ιοντοεναλλαγής, επιφανειακής συμπλοκοποίησης και καθίζησης που λαμβάνουν χώρα. Ωστόσο, το σύστημα ορυκτών-βαρέων μετάλλων είναι ιδιαίτερα πολύπλοκο και οι διεργασίες που ελέγχουν την ρόφηση των βαρέων μετάλλων δεν είναι πλήρως κατανοητές.

Η μεθοδολογία της έρευνας στηρίζεται στη μελέτη του υδατικού συστήματος ορυκτών-μολύβδου. Αυτό επετεύχθη χρησιμοποιώντας μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα νιτρικού άλατος Pb. Η παρούσα έρευνα είναι μια συγκριτική μελέτη που σκοπό έχει να συνδέσει τις φαινομενολογικές παρατηρήσεις σχετικά με τη συγκράτηση του μολύβδου από διαφορετικά ορυκτά με τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά την πραγματοποίηση της ρόφησης. Τα προσροφητικά υλικά που μελετήθηκαν περιλαμβάνουν φυσικό ζεόλιθο (raw_z), ζεόλιθο θερμικά κατεργασμένο στους 200°C (200_z), ζεόλιθο θερμικά κατεργασμένο στους 400°C (400_z), φυσικό ατταπουλγίτη (raw_a), ατταπουλγίτη θερμικά κατεργασμένο στους 200°C (200_a) και ατταπουλγίτη θερμικά κατεργασμένο στους 400°C (400_a). Ορυκτολογικές, δομικές και φυσικοχημικές ιδιότητες των ορυκτών μελετήθηκαν επίσης.

Η προσροφητικότητα των ορυκτών ως προς τον Pb μελετήθηκε υπό δυναμικές πειραματικές συνθήκες, ώστε να προσδιοριστεί η προσροφητική συμπεριφορά και οι μηχανισμοί συγκράτησης.

Η θερμική κατεργασία τόσο του ζεόλιθου, όσο και του ατταπουλγίτη οδηγεί σε αύξηση των ποσοστών κατακράτησης των ιόντων μολύβδου, ανεξαρτήτως των αρχικών συνθηκών pH, Q και C₀, γεγονός που υποδεικνύει την εξάρτηση της δομής και της σύστασης των εξεταζόμενων ορυκτών.

Λέξεις κλειδιά: ζεόλιθος, ατταπουλγίτης, δυναμική ρόφηση, βαρέα μέταλλα, περιβαλλοντική αποκατάσταση

ABSTRACT

This thesis presents the results of the processes that take place during the extraction of heavy metals using geomaterials. In recent years, various geomaterials have been widely used in soil and water decontamination. Their efficiency is generally attributed to their special structural and physicochemical properties. The removal of heavy metals from aqueous solutions is due to ion exchange reactions, surface complexation and precipitation. However, the mineral-heavy metal system is very complex and the processes that control the adsorption of heavy metals are not fully understood.

The research methodology is based on the study of the aqueous mineral-lead system. This was achieved using monometallic aqueous solutions of Pb nitrate salts. The present study is a comparative study that aims to link the phenomenological observations regarding the retention of lead from different minerals with the processes that take place during the absorption.

The sorbents studied include natural zeolite (raw_z), zeolite heat treated at 200°C (200_z), zeolite heat treated at 400°C (400_z), natural attapulgite (raw_a), attapulgite heat treated at 200°C (200_a) and attapulgite heat treated at 400°C (400_a). Mineralogical, structural and physicochemical properties of the minerals were also studied.

Heat treatment of both zeolite and attapulgite leads to an increase in lead ion retention rates, regardless the initial pH, Q and C₀ conditions, indicating a dependence on the structure and composition of the minerals under consideration.

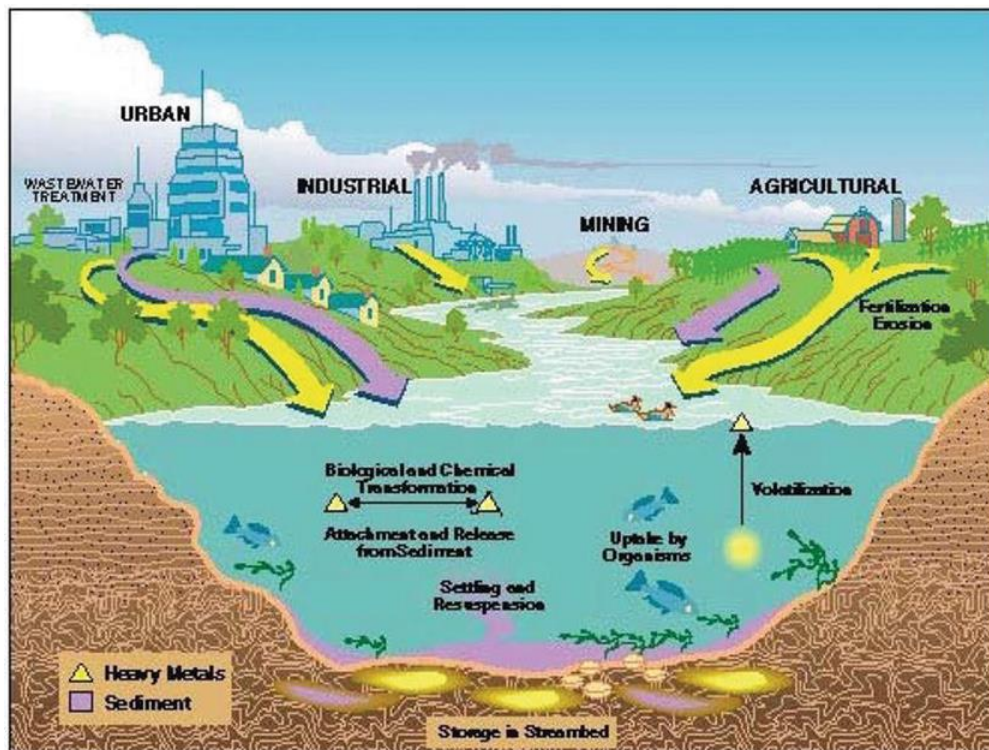
Keywords: zeolite, attapulgite, dynamic sorption, heavy metals, environmental remediation

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο:

Βαρέα μέταλλα

1. Εισαγωγή

Ο όρος «βαρέα μέταλλα» χρησιμοποιείται για να περιγράψει τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή με ατομικό αριθμό ανάμεσα σε 21 (σκάνδιο, Sc) και 84 (πολόνιο, Po), που απαντώνται είτε φυσικά είτε από ανθρωπογενείς πηγές στα φυσικά νερά και έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 4-6 g/cm³. Τα μέταλλα αυτά ορισμένες φορές, ανάλογα με την συγκέντρωσή τους και τη χημική τους κατάσταση, είναι τοξικά για τους υδρόβιους οργανισμούς. Σε αντίθεση με τις οργανικές ουσίες, τα βαρέα μέταλλα συχνά προέρχονται από φυσικές πηγές, όπως η διάβρωση βράχων και η διάλυση ορυκτών. Στο περιβάλλον, η μάζα του ολικού μεταλλικού φορτίου διατηρείται ακόμα και αν η ρυπογόνος ουσία αλλάζει τη χημική της κατάσταση. Όταν η συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων υπερβαίνει τις προδιαγραφές της ποιότητας του νερού, τότε αποτελούν ένα σοβαρό πρόβλημα ρύπανσης. Αιωρούμενα σωματίδια και ιπτάμενες τέφρες περιέχουν βαρέα μέταλλα και σημαντικές συγκεντρώσεις από Cd, Zn, Hg, Pd, As, Se, Cr, τα οποία μέταλλα μπορούν να κατακρημνιστούν στο νερό και στο χώμα^[3].



Εικόνα 1.1: Περιβαλλοντική ρύπανση από βαρέα μέταλλα ^[6].






Σε μικρή έκταση εισάγονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Σαν ιχνοστοιχεία, μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, σελήνιο, μαγγάνιο) είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος. Εντούτοις, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να είναι τοξικά. Δηλητηρίαση από τα βαρέα μέταλλα μπορεί να προκύψει για παράδειγμα από τη μόλυνση πόσιμου νερού (π.χ. σωλήνες μολύβδου), υψηλές συγκεντρώσεις στον περιβάλλοντα αέρα κοντά σε πηγές εκπομπής, ή εισαγωγή μέσω της τροφικής αλυσίδας. Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα επειδή τείνουν να βιοσυσσωρεύονται. Βιοσυσσώρευση σημαίνει αύξηση στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε έναν βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Οι ενώσεις συσσωρεύονται στα έμβια όντα οποτεδήποτε λαμβάνονται, και αποθηκεύονται γρηγορότερα από ότι διασπώνται ή εκκρίνονται. Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στους ζώντες οργανισμούς οφείλεται στη δηλητηρίαση των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό χημικών ενώσεων των μεταλλοϊόντων με τις δραστικές ομάδες των οργανικών μορίων των ενζύμων. Δεδομένου του μεγάλου αριθμού ενζύμων στα κύτταρα των ζωντανών οργανισμών είναι φανερό οι επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στην υγεία τους. Γι' αυτό τον λόγο έχουν οριστεί κάποια μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσής τους στο περιβάλλον, τα οποία αν ξεπεραστούν μπορούν να προκαλέσουν κίνδυνο στην υγεία των ζώντων οργανισμών. Η Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ, έχει ορίσει τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης του πόσιμου νερού για μέταλλα. Τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης και η ακρίβεια των αναλυτικών μεθόδων μείωσαν σε μεγάλο βαθμό αυτό που ορίζεται ως «συγκέντρωση προέλευσης» (background concentration).

Πίνακας 1.1: Μέγιστα Επίπεδα Ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα ^[E1].

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

Οι κυριότερες πηγές μετάλλων συνδέονται με την βιομηχανική ρύπανση. Η εξόρυξη και η επεξεργασία μεταλλευμάτων πιθανών να αποτελούν την κυριότερη πηγή, που συμπληρώνεται από τις βιομηχανίες παραγωγής, μορφοποίησης και επεξεργασίας των μετάλλων. Τα διάφορα φυτοφάρμακα που περιέχουν μέταλλα, τα χρώματα, η άντληση και η επεξεργασία πετρελαίου, όπως και τα ατυχήματα που σχετίζονται με τα πετρελαιοειδή, αποτελούν και αυτά πηγές μετάλλων. Με τα παραπάνω, γίνεται σαφές πως τα μέταλλα αυτά εντοπίζονται σε αυξημένες συγκεντρώσεις και στα αστικά λύματα. Ήταν λοιπόν φυσικό να αναπτυχθούν μέθοδοι απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από τα υδατικά και χερσαία περιβάλλοντα^[4]. Τα μεταλλικά κατιόντα στο νερό ενυδατώνονται, σχηματίζοντας σύμπλοκα με το H₂O. Συνήθως ο αριθμός μορίων νερού γύρω από ένα μέταλλο είναι τέσσερα ή έξι. Εκτός από την υδρόλυση, η συμπλοκοποίηση των κατιόντων μπορεί να επηρεάσει την εναλλαγή τους, καθώς σχετίζεται με το μέγεθος του κατιόντος αλλά και με το ενεργό φορτίο που θα αποκτήσει μετά από την συμπλοκοποίηση. Η τάση σχηματισμού των συμπλόκων και η σταθερότητα αυτών αυξάνεται αυξανόμενης της του ιοντικού δυναμικού. Σημαντικό ρόλο παίζει και η ταχύτητα σχηματισμού ενός συμπλόκου. Στην περίπτωση του χαλκού τα μόρια του νερού μπορούν να απομακρυνθούν πολύ γρήγορα, με συνέπεια ο σχηματισμός συμπλόκων του με ιόντα αμμωνίου να είναι ταχύτατος. Εξαιτίας των d τροχιακών στην ηλεκτρονιακή δομή του χαλκού και σιδήρου, τα μέταλλα αυτά σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα και αρκετά σταθερά, σε αντίθεση με τον μόλυβδο ή άλλα βαρέα μέταλλα. Συνεπώς, καθίσταται δυσκολότερη η απομάκρυνση των μορίων νερού και άρα ευνοείται ο μόλυβδος σε σχέση με τον χαλκό ή τον σίδηρο.

| I | | II | | | | | | | | | | | | III | IV | V | VI | | | | |
|----|----|----|----|----|---------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|----|----|----|--------------------------------|--------------------------------|--------------------------------|----|--------------------------------|------------------|--------------------------------|----|
| Li | Be | | | | | | | | | | | B | C | N | | | | | | | |
| Na | Mg | | | | | | | | | | | Al | Si | P | S | | | | | | |
| K | Ca | Sc | Ti | V | Cr ^{III} _{VI} | Mn ^{II} _{IV} | Fe ^{III} _{II} | Co ^{III} _{II} | Ni ^{II} _{III} | Cu ^I _{II} | Zn | Ga | Ge | As ^{III} _V | Se ^{IV} _{VI} | | | | | | |
| Rb | Sr | Y | Zr | Nb | Mo | | | | | | | | | | | Ag ^I | Cd | In | Sn | Sb ^{III} _V | Te |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W | | | | | | | | | | | Au ^I _{III} | Hg | Tl ^I _{III} | Pb ^{II} | Bi ^{III} | Po |

| | | | | | |
|---|--|---|--|---|------------------|
|  | Κατιόν Α |  | Κατιόν Β |  | Άλλα χημικά είδη |
|  | Κατιόντα με ως επί το πλείστον συμπεριφορά Α |  | Κατιόντα με ως επί το πλείστον συμπεριφορά Β | | |

Εικόνα 1.2: Απεικόνιση των τύπου-Α και τύπου-Β μεταλλικών κατιόντων στον περιοδικό πίνακα ^[1].

Τα μέταλλα διαφοροποιούνται κατά είδος και η διαφοροποίηση αυτή καθορίζει την τοξικότητα τους. Συχνά, τα ελεύθερα υδατικά μεταλλικά ιόντα είναι τοξικά σε υδροχαρείς οργανισμούς ενώ τα συμπλοκοποιημένα υδατικά ιόντα δεν είναι. Αυτή η χημική διαφοροποίηση κατά είδος επηρεάζει επίσης την τυχών καθίζηση ή την πτητικοποίηση. Ο παρακάτω πίνακας παρουσιάζει τα μέταλλα σε δύο κατηγορίες συμπεριφοράς. Τα Α-κατιόντα (σκληρά) και τα Β-κατιόντα (μαλακά). Η ταξινόμηση αυτή σχετίζεται με τον αριθμό των ηλεκτρονίων στα εξωτερικό d τροχιακό. Τα κατιόντα τύπου-Α έχουν διαμόρφωση αδρανούς αερίου, δηλαδή χωρίς (ή ελάχιστα) ηλεκτρόνια στο d τροχιακό. Τα μέταλλα της κατηγορίας αυτής σχηματίζουν σύμπλοκα με δότες ατόμων οξυγόνου, όπως OH^- , CO_3^{2-} , HCO_3^{2-} . Στην κατηγορία αυτή, τύπου-Α ανήκει και ο Pb ο οποίος μελετάται στην παρούσα εργασία. Τα μέταλλα τύπου-Β, έχουν πολλά ηλεκτρόνια στο εξωτερικό d τροχιακό^[1].

Στα υγρά απόβλητα, τα μέταλλα, μπορεί να βρίσκονται σε διαλυτή και σε αδιάλυτη μορφή. Στην αδιάλυτη μορφή εμφανίζονται όταν είναι προσκολλημένα στα αιωρούμενα στερεά μέσω επιφανειακής δέσμευσης με οργανικούς υποκαταστάτες ή δεσμευμένα σε κάποιο αδιάλυτο δομικό συστατικό (π.χ. Fe_2O_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$) ή ενωμένα με ανόργανους υποκαταστάτες. Διαλυτή μορφή παρουσιάζουν όταν είναι ελεύθερα ή ενωμένα με διαλυτές οργανικές ουσίες. Η μορφή με την οποία εντοπίζονται 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^[7]. 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 σχετίζεται με τα αδιάλυτα άλατα και τα ανόργανα στερεά (αδιάλυτες ουσίες), και το διαλυτό COD που περιλαμβάνει τους διαλυτούς οργανικούς υποκαταστάτες^[8]. Καθώς τα μέταλλα δεν βιο-αποδομούνται, 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^[9]. Έχει βρεθεί πως ο Cu, ο Pb και ο Zn συνδέονται κυρίως με το NVSS κλάσμα των υγρών αποβλήτων, γεγονός που υποδηλώνει την παρουσία τους κυρίως σε αδιάλυτες μορφές^[10].

2. Μόλυβδος

Ο μόλυβδος είναι το μεταλλικό χημικό στοιχείο που συμβολίζεται διεθνώς με τα λατινικά γράμματα Pb. Ανήκει στην IVa ομάδα του περιοδικού πίνακα και έχει ατομικό αριθμό 82. Είναι ένα αρκετά μαλακό και εύκαμπτο μέταλλο, χρώματος γκρίζου-μπλε, με ειδικό βάρος 13 φορές μεγαλύτερο του νερού, που αντιδρά εύκολα με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας δημιουργώντας μια θαμπή γκρίζα οξειδωμένη επιφάνεια. Είναι τόσο μαλακός που μπορεί να χαραχθεί με το νύχι ή να κοπεί με το μαχαίρι. Στη φύση σπάνια απαντάται

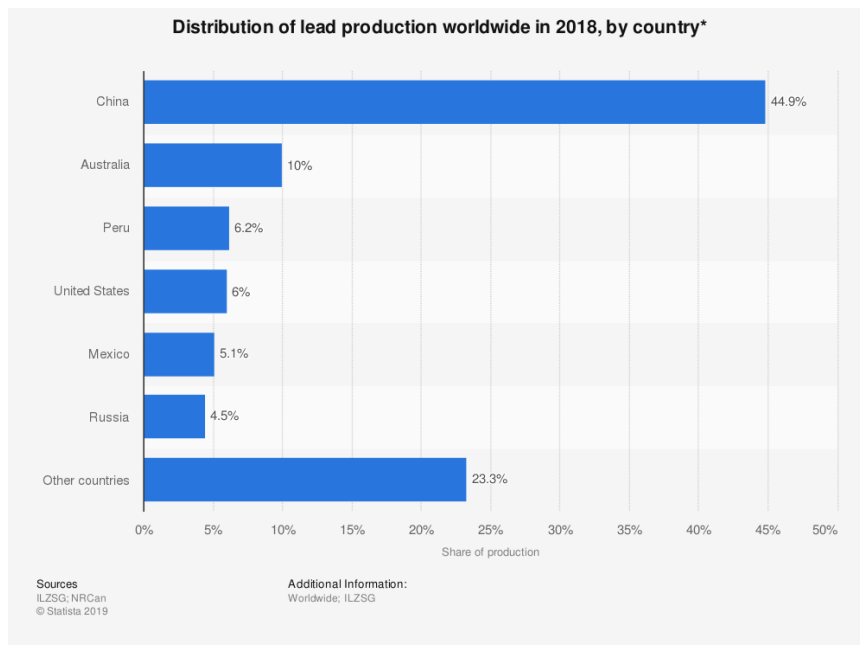
ελεύθερος ως αυτοφυές μέταλλο και το κυριότερο ορυκτό που σχηματίζει είναι ο γαληνίτης. Άλλα ορυκτά του αποτελούν ο κροκοίτης, ο αγγλεσίτης, ο κερουσίτης κ.α.

Πίνακας 1.2: Χαρακτηριστικά του μολύβδου.

| | |
|---------------------------|---|
| Χημικό σύμβολο | Pb |
| Ατομικός αριθμός | 82 |
| Πυκνότητα | 11.34 g·cm ⁻³ |
| Χρώμα | Μεταλλικό γκρι |
| Σημείο τήξης | 327.46 °C |
| Σημείο βρασμού | 1749 °C |
| Θερμότητα εξάτμισης | 179.5 kJ·mol ⁻¹ |
| Θερμότητα τήξης | 4.77 kJ·mol ⁻¹ |
| Μοριακή θερμοχωρητικότητα | 26.650 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹ |
| Ηλεκτρική αγωγιμότητα | (20 °C) 208 nΩ·m |
| Θερμική αγωγιμότητα | 35.3 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹ |

Ο μολύβδος και τα κράματα του χρησιμοποιούνται στην κατασκευή σωλήνων, κάλυψη καλωδίων, σε μπαταρίες, σφαίρες και βλήματα και στις μονώσεις και προστασία από τη ραδιενέργεια. Από αυτές, η μεγαλύτερη χρήση για τον μολύβδο είναι στις μπαταρίες, σε αυτοκίνητα και άλλα οχήματα. Χρησιμοποιείται επίσης σαν πρώτη ύλη για την παρασκευή χημικών ουσιών. Παλαιότερες χρήσεις του που πλέον δεν υφίστανται ήταν η χρήση του σαν αντικροτικό στις βενζίνες και η προσθήκη του σε βαφές. Γενικά, η χρήση του μολύβδου περιορίζεται λόγω της βλάβης που προκαλεί στο περιβάλλον. Το μεγαλύτερο ποσοστό του μολύβδου που χρησιμοποιείται σήμερα (περίπου το 60%) προέρχεται από ανακυκλωμένο scrap μολύβδου και όχι από τα μεταλλεύματά του.

Κυριότερες πηγές εκπομπής μολύβδου αποτελούν οι βιομηχανίες παραγωγής χάλυβα, σιδήρου, μη σιδηρούχων μετάλλων, χημικών και ενέργειας. Μέχρι πρόσφατα, η κυριότερη πηγή εκπομπής του στον αέρα ήταν η χρήση του στα καύσιμα για την αύξηση αριθμού οκτανίων. Η χρήση του παλαιότερα σε βαφές και υδραυλικούς σωλήνες προκαλούσε την αποδέσμευσή του στο έδαφος και στα ύδατα με αποτέλεσμα την εισροή του σε επικίνδυνες ποσότητες στους ζωντανούς οργανισμούς. Οι βιομηχανίες και τα εργοστάσια επεξεργασίας υγρών αποβλήτων συνιστούν μια σημαντική πηγή εκπομπής μολύβδου στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. την ανακύκλωση μπαταριών που περιέχουν μολύβδο.



Εικόνα 1.3: Παγκόσμια παραγωγή μολύβδου το 2018 ^[Ε5].

2.1. Συγκεντρώσεις στο περιβάλλον

Στον φλοιό της γης ο μολύβδος υπάρχει φυσικά με συγκέντρωση περίπου 13mg/kg. Όπως είναι φυσικό και με όλα τα στοιχεία στο φλοιό της γης, υπάρχουν περιοχές με πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις, συμπεριλαμβάνοντας τα κοιτάσματα μεταλλευμάτων του μολύβδου που είναι διασκορπισμένα σε όλο τον κόσμο. Οι πιο σημαντικές πηγές μολύβδου είναι τα πυριγενή και μεταμορφικά πετρώματα, με συγκεντρώσεις του μολύβδου να κυμαίνονται στο εύρος 10-20 mg/kg. Έτσι λοιπόν αφού η πλειονότητα των αποθέσεων του εντοπίζονται στο έδαφος, δημιουργούν πολύ λιγότερους κινδύνους έκθεσης απ' ότι οι εκροές σε αέρα και νερό. Άρα, θα πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη σημασία, στο διαχωρισμό μεταξύ εδαφών που έχουν μολύβδο μόνο από φυσικές πηγές και εδαφών που έχουν ρυπανθεί από τον άνθρωπο.

Από τότε που απαγορεύτηκε η χρήση μολύβδου στα καύσιμα, παρακολουθείται προσεκτικά η περιεκτικότητά του στο νερό. Αναλύσεις υπόγειων υδάτων έχουν δείξει ότι οι συγκεντρώσεις του μολύβδου ποικίλουν από 1 έως 60 μg/l, ενώ στις ΗΠΑ τα επίπεδα του μολύβδου στα επιφανειακά και υπόγεια νερά, τυπικά κυμαίνονται μεταξύ 5 και 30 μg/L. Ο μολύβδος είναι παρών στο νερό της βρύσης, μέχρι ενός σημείου, ως αποτέλεσμα της διάλυσής του από φυσικές πηγές αλλά κατά κύριο λόγο από τις υδραυλικές εγκαταστάσεις των οικιών στις οποίες οι σωλήνες, τα μέσα συγκόλλησης, τα εξαρτήματα και οι συνδέσεις στα σπίτια περιέχουν μολύβδο^[2]. Σε περιοχές με όξινη βροχή, η οξύτητα του πόσιμου νερού μπορεί να αυξηθεί. Αυτό αυξάνει τη διαβρωτικότητα του νερού, που μπορεί με τη σειρά της να συμβάλει στην απελευθέρωση του μολύβδου από τα υδραυλικά συστήματα, ιδιαίτερα αυτά που είναι παλαιά^[11].

Πίνακας 1.3: Κυριότερες ευρωπαϊκές χώρες που εκπέμπουν Pb²⁺ στα φυσικά ύδατα [1].

| Χώρα | Ποσοστό % Άμεσων Εκπομπών Pb ²⁺ ανά Χώρα | Χώρα | Ποσοστό % Έμμεσων Εκπομπών Pb ²⁺ ανά Χώρα |
|----------------------------|---|----------------------------|--|
| Γαλλία | 31,8 | Ιταλία | 49,1 |
| Ιταλία | 20,3 | Γαλλία | 12,2 |
| Μ.Βρετανία | 14,7 | Ουγγαρία | 11,2 |
| Δανία | 11,4 | Δανία | 8,4 |
| Νορβηγία | 7,3 | Ισπανία | 7,5 |
| Βέλγιο | 4,1 | Μ.Βρετανία | 7,2 |
| Ισπανία | 2,9 | Πορτογαλία | 2,2 |
| Σουδία | 2,4 | Βέλγιο | 1,3 |
| Ολλανδία | 1,7 | Αυστρία | 0,5 |
| Αυστρία | 1,4 | Ολλανδία | 0,2 |
| Συνολικό Ποσοστό % | 98,1 | Συνολικό Ποσοστό % | 99,9 |
| Συνολικές Εκπομπές (τόνοι) | 116 | Συνολικές Εκπομπές (τόνοι) | 28 |

Η ατμοσφαιρική συγκέντρωση του μολύβδου, μετρημένη σε σημεία απομακρυσμένα από αστικά κέντρα είναι της τάξης των 0.0001-0.001 μg/m³. Λόγω της μείωσης των εκπομπών μολύβδου στην ατμόσφαιρα από τα αυτοκίνητα, τα επίπεδα του μολύβδου στον αέρα έχουν μειωθεί σημαντικά τις τελευταίες 3 δεκαετίες^[11].

2.2. Νομοθεσία

Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) η οριακή τιμή συγκέντρωσης του μολύβδου στο πόσιμο νερό είναι 0,01 mg/L. Από την οδηγία 98/83/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα του πόσιμου νερού, η μέγιστη συγκέντρωση του μολύβδου στο πόσιμο νερό πρέπει να είναι 10 μg/L. Στο νερό άρδευσης, σύμφωνα με τον οργανισμό Food and Agriculture Organization of the United Nations (FAO), η συνιστώμενη μέγιστη συγκέντρωση είναι 5 mg/L. Ο οργανισμός επίσης σημειώνει ότι μόλυβδος σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις εμποδίζει τα φυτικά κύτταρα να αναπτυχθούν. Στην ελληνική νομοθεσία καθορίζονται οι οριακές τιμές ποιότητας στο υδατικό περιβάλλον για το μόλυβδο στα 20 μg/L (Οδηγία 76/464). Σύμφωνα με την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας (U.S. Environmental Protection Agency, U.S. EPA), το συμβουλευτικό όριο του για την ποιότητα του πόσιμου νερού είναι 0,015 mg/L.

Πίνακας 1.4: Οριακές τιμές των προτύπων αποβολής μολύβδου[2].

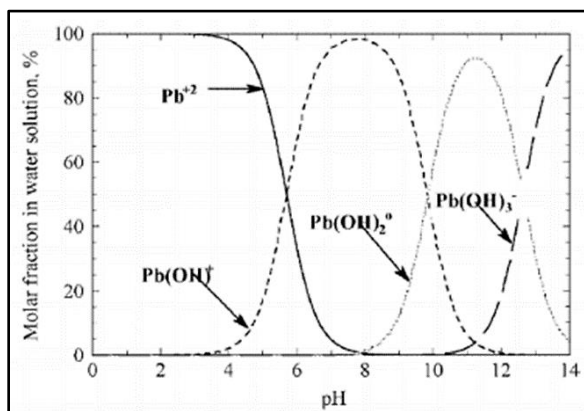
| | | Τύπος μέσης τιμής | Συγκέντρωση (mg/l) |
|-------------------------|----------------|-------------------|--------------------|
| Βιομηχανική Εγκατάσταση | Λίμνες | Μήνας | 0.1 |
| | | Ημέρα | 0.2 |
| | Ποτάμια | Μήνας | 0.1 |
| | | Ημέρα | 0.2 |
| | Παράκτια ύδατα | Μήνας | 0.2 |
| | | Ημέρα | 0.4 |

2.3. Επιπτώσεις στην υγεία

Ο μεταβολισμός του μολύβδου είναι πολύπλοκος και εξαρτάται από την ηλικία του ατόμου. Το ανθρώπινο σώμα μπορεί να επηρεαστεί από τη χρόνια ή οξεία έκθεση στο μολύβδο. Η υπερβολική έκθεση στον μολύβδο και σε μερικές ενώσεις του είναι δυνατόν να προκαλέσει σημαντικά εγκεφαλικά προβλήματα υγείας στα παιδιά και στα έμβρυα καθώς επίσης είναι τοξικός για τα φυτά και τους υδρόβιους οργανισμούς. Ο κίνδυνος εξαρτάται από τη μορφή και την βιοδιαθεσιμότητα του μολύβδου^[5]. Ο Pb^{2+} συμπεριφέρεται όπως το ασβέστιο και μιμείται τη δράση του σε διάφορα συστήματα. Οι ομοιότητες μεταξύ του ασβεστίου και του μολύβδου εξηγούν και το γεγονός γιατί ο μολύβδος ανευρίσκεται στα οστά σε ποσοστό 90%. Επίσης, Ο μολύβδος επηρεάζει τα δύο νουκλεϊκά οξέα DNA και RNA με μηχανισμούς, οι οποίοι αν και δεν είναι πλήρως γνωστοί πρέπει να έχουν σχέση με το δισθενές ιόν του μολύβδου. Η δράση του μετάλλου επί των νουκλεϊκών οξέων είναι δυνατόν να έχει βιολογικές επιπτώσεις. Η πρόσληψη του μολύβδου από τον οργανισμό γίνεται με εισπνοή ή με κατάποση ή από το δέρμα. Τα παιδιά προσλαμβάνουν τον μολύβδο ευκολότερα από τους ενήλικες. Στην περίπτωση που ο μολύβδος εισέλθει στον οργανισμό μετά από κατάποση απορροφάται εύκολα από το αίμα. Κυκλοφορεί με τη ροή του αίματος και διανέμεται πρωταρχικά στους μαλακούς ιστούς και τα οστά.

2.4 Μορφές μολύβδου στα υδάτινα περιβάλλοντα

Οι μορφές του μολύβδου εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά του υδάτινου περιβάλλοντος. Είναι δυνατόν να βρίσκεται στη μορφή Pb^{2+} , $PbHCO_3^+$, οργανικών συμπλόκων, οργανομεταλλικών ενώσεων και με τη μορφή αλάτων. ($Pb(NO_3)_2$, $PbCO_3$). Σε υδατικό διάλυμα μολύβδου το pH του διαλύματος αποτελεί πολύ σημαντικό παράγοντα για την ιοντοεναλλαγή του ιόντος. Το ιόν Pb^{2+} είναι το επικρατέστερο είδος σε $pH \leq 4$ ενώ το κατιόν $Pb(OH)^+$ σχηματίζεται σε $pH > 4$ και αποτελεί το μόνο είδος σε $pH = 8$. Πάνω από το pH αυτό ο Pb^{2+} αρχίζει να καθιζάνει ως $Pb(OH)_2$ και σε $pH = 11.4$ η ένωση αυτή αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος του, με το υπόλοιπο να είναι $Pb(OH)^+$ και $Pb(OH)_3^-$. Σε $pH > 13.1$, το $Pb(OH)_3^-$ είναι το επικρατέστερο είδος^[12].



Εικόνα 1.4: Ο Pb^{2+} σε υδατικό δ/μα, $T=25^\circ C$ [12].

3. Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 1^ο)

1. Στυλιανού Μ., (2012), Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Φυσικών Ορυκτών, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π.
2. Αλεξάνδρου Α., (2014), Εξέταση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα με την συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης και αργιλοπυριτικών ορυκτών, Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π.
3. Schnoor J., (2004), Περιβαλλοντικά Μοντέλα Τύχη και Μεταφορά Ρύπων στον αέρα, νερό και έδαφος, Εκδόσεις Τζιόλα.
4. Σίσκου Π., Σκούλλου Μ., (1992), Περιβαλλοντική Χημεία Ι, Ε.Κ.Π.Α., Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Χημείας.
5. Brand R., Pulles T., Gijlswijk R.V., Fribourg-Blanc B., Courbet C., (2004) European Pollutant Emission Register (EPER) review report. European Commission. Database.
6. Masindi, V., & Muedi, K. L. (2018). Environmental Contamination by Heavy Metals. Heavy Metals.
7. Lester, N., (1987). Heavy Metals in Wastewater and Sludge Treatment Processes, CRC Press, Boca Raton, FL.
8. Kempton S., Sterritt R. M., Lester, J. N. (1987a). Heavy metal removal in primary sedimentation. I. The influence of metal solubility, *Sci. Total Environ.* 63, 231–246.
9. Κάτσου Ε., (2011), Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Χρήση Μεμβρανών, Διδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π.
10. Ziolk 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.
11. WHO/SDE/WSH/03.04/09, Lead in Drinking-water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality
12. Berber-Mendoza S., Leyva-Ramos R., Mendoza-Barron J., Guerrero-Coronado R.M., (2002) Competitive exchange of lead (II) and cadmium (II) from aqueous solution on clinoptilolite. *Studies in Surface Science and Catalysis.* 142, 1849-1856.
13. Besenhard, Jürgen O. (1999). Handbook of Battery Materials.

Ηλεκτρονική Βιβλιογραφία (Ε)

1. <https://www.epa.gov/wqs-tech>
2. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CE%B1%CE%BB%CE%BA%CF%8C%CF%82>

3. <https://el.wikipedia.org/wiki/%CE%9C%CE%B1%CE%BB%CE%B1%CF%87%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82>
4. <https://www.atsdr.cdc.gov/substances/toxsubstance.asp?toxid=37>
5. <https://www.statista.com>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο:

Τα φυσικά ορυκτά

1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα φυσικά ορυκτά, τα οποία μελετήθηκαν στην παρούσα έρευνα, ως προς την προσρόφηση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Γίνεται αναφορά στις κατηγορίες των φυσικών ορυκτών ενώ ειδικότερα, παρουσιάζεται η δομή, οι ιδιότητες και οι χρήσεις δύο αργιλοπηριτικών ορυκτών, του ζεόλιθου και του ατταπουλγίτη.

2. Πυριτικά ορυκτά

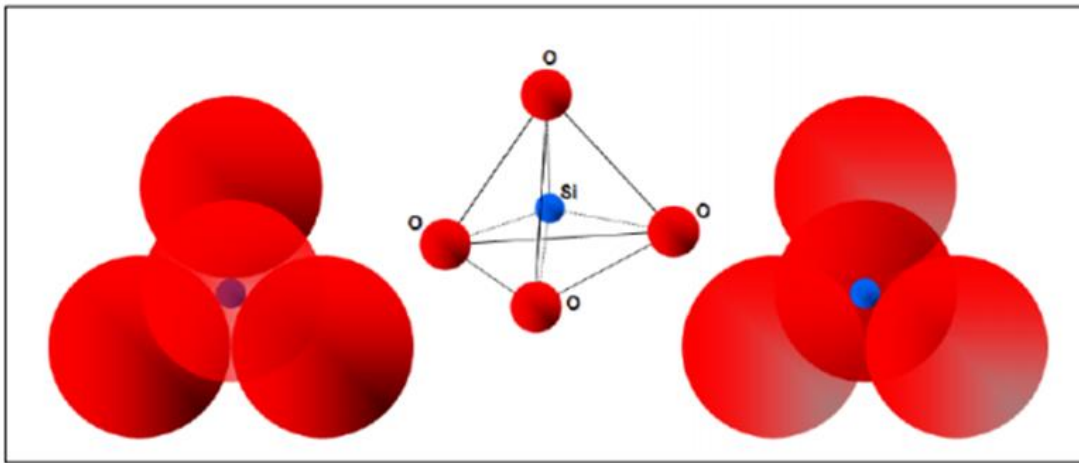
Η μεγαλύτερη ομάδα ορυκτών, με ποσοστό 25% των γνωστών έως σήμερα ορυκτών, αποτελούν τα πυριτικά ορυκτά (silicates). Επιπλέον, αποτελούν το 90-95% της μάζας του φλοιού της Γης, οπότε και η σύσταση του φλοιού ταυτίζεται σε μεγάλο βαθμό από τη μέση σύσταση των ορυκτών αυτών^{[1][2][3]}. Από οικονομική άποψη, τα πυριτικά ορυκτά παρουσιάζουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον για ποικίλους λόγους. Αρχικά, αποτελούν τη βάση για την παραγωγή οικοδομικών υλικών, οι κρύσταλλοί τους χρησιμοποιούνται στην κοσμηματοποιία ως ημιπολύτιμοι και πολύτιμοι λίθοι και αποτελούν πρώτη ύλη στη μεταλλουργία για την παραγωγή σπάνιων και άλλων πολύτιμων στοιχείων, όπως είναι για παράδειγμα το κάλιο (K), το θόριο (Th), το ζirkόνιο (Zr), το ρουβίδιο (Rb), το λίθιο (Li), και το βηρύλλιο (Be).

Πολύ μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν και λόγω της υψηλής ικανότητας ιοντοεναλλαγής και της υψηλής προσροφητικής ικανότητας τους, ιδιότητες που τα καθιστά χρήσιμα στον έλεγχο των εκπομπών αέριων ρύπων και σε διάφορες περιβαλλοντικές εφαρμογές^{[6][7][8]}.

Η δομική μονάδα όλων των πυριτικών ορυκτών είναι το πυριτικό τετράεδρο, το οποίο αποτελείται από ένα κεντρικό ιόν πυριτίου και τέσσερα συμμετρικά τοποθετημένα ως προς το τετράεδρο άτομα οξυγόνου^[3]. Η μονάδα αυτή παριστάνεται ως $(\text{SiO}_4)^4-$. Το ιόν πυριτίου είναι τετρασθενές, δηλαδή, διαθέτει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους, τα οποία προσφέρει στα ανιόντα που συνδέονται με αυτό. Καθώς στο δομικό τετράεδρο υπάρχουν τέσσερα ιόντα οξυγόνου γύρω από το κατιόν του πυριτίου, το καθένα από αυτά μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με το πυριτικό ιόν. Ωστόσο, το οξυγόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια σθένους, ούτως ώστε να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο, και έτσι κάθε άτομο οξυγόνου πρέπει να εξασφαλίσει μια ακόμη μονάδα φορτίου από κάποια εξωτερική πηγή. Αυτές οι πηγές μπορεί να είναι ιόντα K^+ , Ca^{2+} και Al^{3+} αλλά και η σύνδεση του τετραέδρου με γειτονικό τετράεδρο, μέσω του κεντρικού ατόμου πυριτίου.

Η ομάδα των πυριτικών ορυκτών (silicate group), ανάλογα με τον τρόπο που συνδέονται μεταξύ τους τα τετράεδρα $(SiO_4)^{4-}$, διαιρείται στις ακόλουθες υποομάδες :

- Υποομάδα των νησοπυριτικών (nesosilicates) ή υποομάδα των απομονωμένων δομών (island structures).
- Υποομάδα των σωροπυριτικών (sorosilicates) ή απομονωμένων ομαδικών δομών.
- Υποομάδα των ινοπυριτικών (inosilicates) ή αλυσιδωτών δομών.
- Υποομάδα των κυκλοπυριτικών (syclosilicates) ή κυκλικών δομών.
- Υποομάδα των φυλλοπυριτικών (phyllosilicates) ή φυλλοειδών δομών.
- Υποομάδα των τεκτοπυριτικών (tectosilicates) ή σκελετικών δομών.



Εικόνα 2.1: Το πυριτικό τετράεδρο ^[10].

| | | | | |
|--|--|--|--|---|
| | | | Ινοπυριτικά απλής αλυσίδας Si:O=1:3 | A |
| | | | Ινοπυριτικά διπλής αλυσίδας Si:O=4:11 | B |
| | | | Φυλλοπυριτικά Si:O=2:5 | Γ |
| | | | Σωροπυριτικά Si:O=2:7 | Δ |
| | | | Νησοπυριτικά Si:O=1:4 | E |
| | | | Κυκλοπυριτικά Si:O=6:18 | Z |
| | | | Τεκτοπυριτικά Si:O=1:2 | H |

Εικόνα 2.2: Οι δομές των πυριτικών ορυκτών ^[9].

A) Νησοπυριτικά ορυκτά

- Τα ορυκτά-μέλη της ομάδας των ολιβινών αποτελούν ισόμορφη σειρά μεταξύ των ακραίων μελών του φορστερίτη (Mg_2SiO_4) και του φαυαλίτη (Fe_2SiO_4).
- Τα πυριτικά ορυκτά της ομάδας των γρανατών έχουν γενικό χημικό τύπο $R_3R_2(SiO_4)_3$, όπου τα δισθενή κατιόντα είναι Ca, Mg, Fe, Mn και τα τρισθενή Al, Fe, Cr. Χαρακτηριστικό της ομάδας αυτής είναι ότι όλα τα μέλη της κρυσταλλώνονται στο κυβικό σύστημα.
- Το τοπάζιο $Al_2(SiO_4)(F, OH)$.
- Το ζιρκόνιο $Zr(SiO_4)$.
- Ο σιλλιμανίτης, ο ανδαλουσίτης και ο κυανίτης (δισθενής) Al_2SiO_5 .

B) Σωροπυριτικά ορυκτά

- Τα μέλη της ομάδας του επιδότου (ζοϊσίτης, επίδοτο, πιεμοντίτης και αλλανίτης).
- Ο ημιμορφίτης.
- Ο πουμπελλυίτης.
- Ο λωζονίτης.

Γ) Κυκλοπυριτικά ορυκτά

- Ο βήρυλλος $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$.
- Ο κορδιερίτης $Al_3(Mg, Fe^{2+})_2(Si_5AlO_{18})$.
- Ο τουρμαλίνης.

Δ) Ινοπυριτικά ορυκτά

- Η ομάδα των πυροξένων.
- Ο βολλαστονίτης.
- Η ομάδα των αμφιβόλων.
- Ο αιγιματίτης.

Ε) Φυλλοπυριτικά ορυκτά

- Η ομάδα των μαρμαρυγιών.
- Ο πυροφυλλίτης.
- Ο τάλκης.
- Ο στιλπνομέλας.
- Ο χλωρίτης.
- Η ομάδα των σερπεντινών.

- Τα αργιλικά ορυκτά (clay minerals).

ΣΤ) Τεκτοπυριτικά ορυκτά

- Η ομάδα των αστρίων.
- Η ομάδα των αστριοειδών.
- Τα ορυκτά του SiO₂.
- Η οικογένεια των ζεολίθων

2.1. Η οικογένεια των ζεολίθων

Όπως διακρίνεται παραπάνω, οι ζεόλιθοι ανήκουν στα τεκτοπυριτικά ορυκτά. Η ομάδα των ζεολίθων περιλαμβάνει περισσότερα από 40 φυσικά είδη και αποτελεί την μεγαλύτερη ομάδα πυριτικών ορυκτών. Αποτελούν ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά κυρίως του Na και του Ca και στα κένα του πλέγματος παρεμβάλλονται μόρια νερού σε διάφορες αναλογίες. Ο γενικός τύπος της οικογένειας είναι **(Na₂, K₂, Ca, Ba)[(Al, Si)O₂]*xH₂O**. Έτσι, οι ζεόλιθοι ταξινομούνται σε K-Na-ούχους, σε Na-ούχους, σε Na-Ca-ούχους και σε Ca-ούχους^[12].

Ανακαλύφθηκαν το 1756 από τον Axel Fredrik Cronstedt, όταν παρατήρησε πως τα ορυκτά αυτά αποβάλλουν νερό κατά την θέρμανση, χωρίς να μεταβάλλεται η δομή τους. Το όνομά τους προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» (που σημαίνει βράζω) και «λίθος» (που σημαίνει πέτρα), λόγω της τάσης που έχουν να αφρίζουν με τη θέρμανση.

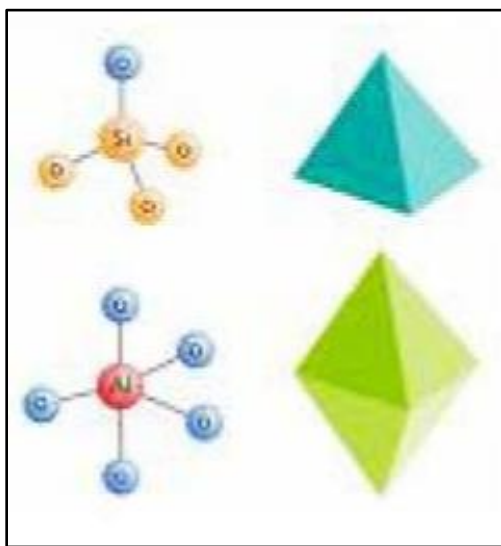
Είναι ιζηματογενούς προέλευσης, αλλά απαντώνται και σε μεταμορφωσιγενή πετρώματα, με ποικίλους χρωματισμούς, από ελαφρώς κόκκινοι έως λευκοί ή εντελώς άχρωμοι και διαφανείς^[11].



Εικόνα 2.3: Ορυκτό ζεόλιθος ^[E1].

Ο σχηματισμός των ζεολίθων είναι αποτέλεσμα της αντίδρασης του ρευστού που βρίσκεται στους κόκκους του πετρώματος, το οποίο μπορεί να είναι μετεωρικό ή μαγματικό, με την ύαλο ή τα αργιλοπυριτικά ορυκτά του πετρώματος. Για τον λόγο αυτό θεωρούνται δευτερογενή ορυκτά. Στις περισσότερες περιπτώσεις κρυσταλλώνονται σε θερμοκρασίες μικρότερες των 100°C (εξαιρέση αποτελεί η περίπτωση των θερμών πηγών, όπου φτάνει τους 250°C). Οι παράγοντες που καθορίζουν το είδος του ζεόλιθου που κρυσταλλώνεται παραμένουν άγνωστοι. Ωστόσο, ιδιότητες, όπως το πορώδες, η διαπερατότητα, η σύσταση του πετρώματος, το βάθος του, λόγω μεταβολών θερμοκρασίας και πίεσης και τα χημικά χαρακτηριστικά της ρευστής φάσης που διεισδύει, θεωρούνται αρκετά σημαντικές και καθοριστικές^[12].

Εμφανίζουν τρισδιάστατη δομή η οποία αποτελείται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου, τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς. Λόγω των αντικαταστάσεων που μπορούν να λάβουν χώρα στα τετράεδρα και στα οκτάεδρα, οι ζεόλιθοι είναι αρνητικά φορτισμένοι με αποτέλεσμα να έλκουν κατιόντα τα οποία και δεσμεύουν στο εσωτερικό τους^[13]. Βασική διαφορά σε σχέση με άλλα τεκτοπυριτικά ορυκτά είναι ότι σε αντίθεση με αυτά, οι ζεόλιθοι φέρουν στη δομή τους κανάλια μεγέθους 0.3 έως 0.8nm τα οποία επιτρέπουν την είσοδο ή απομάκρυνση κατιόντων αλλά και μορίων από το κρυσταλλικό τους πλέγμα. Παραδείγματα κατιόντων και μορίων αποτελούν το νατρίου, καλίου, βαρίου, ασβεστίου, το νερό, τα αμμωνιακά και τα νιτρικά ιόντα. Λόγω της δομής αυτής, έχουν μικρό ειδικό βάρος και ο όγκος των πόρων σε αυτή μπορεί να φτάσει το 50% του αφυδατωμένου ορυκτού.

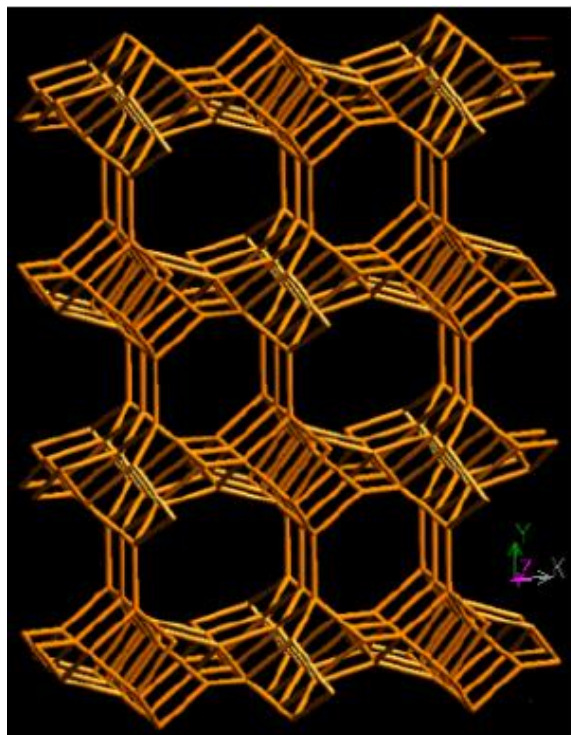


Εικόνα 2.4: Τετράεδρα πυριτίου (πάνω) και οκτάεδρα αργιλίου (κάτω) της δομής των ζεόλιθων. ^[14]

Η κατανομή των ζεολίθων στη φύση είναι ανομοιογενής αλλά έχει παρατηρηθεί συσχέτιση μεταξύ της χημικής σύστασης και στον τύπο του πετρώματος στο οποίο εντοπίζονται. Στα βασικά και υπερβασικά

πετρώματα οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από χαμηλό λόγο Si/Al, όπως στην περίπτωση του γισμοντίνης, σκολεσίτη, θομσονίτης κ.ά. Σε όξινα πετρώματα εμφανίζονται ζεόλιθοι με υψηλά ποσοστά πυριτίου όπως ο μορδενίτης και ο κλινοπιλόλιθος. Το pH των διαλυμάτων στα οποία σχηματίζονται οι ζεόλιθοι ποικίλλει, λαμβάνοντας τιμές από 7 έως 10.

Στην πλειοψηφία τους οι ζεόλιθοι εντοπίζονται στο υλικό που πληρώνει κοιλότητες και ρωγμές βασαλτικών πετρωμάτων, ενώ αποτελούν προϊόντα εξαλλοίωσης πυροκλαστικών πετρωμάτων, όπως τόφρων και τοφριτών^{[1][2]}. Έχουν αναγνωρισθεί ως σημαντικά πετρογενετικά συστατικά μεταμορφωμένων σε χαμηλές θερμοκρασίες πετρωμάτων. Απαντώνται σε αποθέσεις αλκαλικών και αλατούχων λιμνών (salt lakes) ως στρωματοειδή αποθέματα, τα οποία αποτελούνται κυρίως από δύο ή και περισσότερα είδη ζεολίθων. Στρώματα που αποτελούνται αποκλειστικά από ένα είδος ζεόλιθου, έχουν εντοπισθεί στις ηπειρωτικές αποθέσεις του Καινοζωικού στις δυτικές ακτές των Η.Π.Α, ενώ διάφοροι ζεόλιθοι (ανάκτιμο, κλινοπιλόλιθος, ευλανδίτης, λωμοντίτης, φιλλιψίτης, χαβαζίτης, εριονίτης, μορδενίτης, νατρόλιθος, γαιρακίτης) έχουν εντοπισθεί και σε ιζηματογενή πετρώματα των τεκτονικών τάφρων της Ανατολικής Αφρικής^[2].



Εικόνα 2.5: Τα κανάλια της δομής του ζεόλιθου. ^[9]

Εκτός από τους φυσικούς ζεόλιθους, έχουν παρασκευαστεί περισσότερα από 150 είδη συνθετικών ζεόλιθων, κάθε ένας από αυτούς με διαφορετική δομή. Οι πλέον συχνά απαντώμενοι συνθετικοί ζεόλιθοι είναι οι ζεόλιθοι τύπου A, X, B, Y και SZM-5 ^[15]. Τα δύο είδη ζεολίθων, φυσικού και συνθετικού,

παρουσιάζουν διαφορές μεταξύ τους. Αρχικά, οι συνθετικοί ζεόλιθοι κατασκευάζονται από χημικές ενώσεις με κατανάλωση ενέργειας, ενώ οι φυσικοί είναι αποτέλεσμα πολύχρονων φυσικών διεργασιών. Στους συνθετικούς ζεόλιθους ο λόγος Si/Al είναι 1/1, ενώ στους φυσικούς κυμαίνεται από 5/1 έως 2/1 και επιπλέον, η δομή των φυσικών ζεόλιθων είναι σταθερότερη σε όξινο περιβάλλον.

2.1.1. Ιδιότητες και εφαρμογές

Χαρακτηρίστηκα των ζεολίθων για τα οποία έχουν αποκτήσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον είναι:

- Η μεγάλη Εναλλακτική Ικανότητα Κατιόντων (C.E.C.)
- Λειτουργούν ως καλοί καταλύτες.
- Μέσα στους πόρους τους εγκλωβίζονται μόρια και ιόντα, ανάλογα με το μέγεθός τους, παρουσιάζουν δηλαδή το φαινόμενο της εκλεκτικής προσρόφησης.
- Είναι θερμικά πολύ σταθεροί, κάποια είδη αντέχουν σε αρκετά αλκαλικό και κάποια άλλα σε αρκετά όξινο περιβάλλον, ενώ κάποια άλλα είδη είναι ανθεκτικά στη ραδιενέργεια.

Οι εφαρμογές των ζεολίθων ταξινομούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες, οι οποίες παρουσιάζουν ερευνητικό, βιομηχανικό και περιβαλλοντικό ενδιαφέρον: 1) προσρόφηση, 2) κατάλυση και 3) ιοντοεναλλαγή^[12].

Ως προς τις εφαρμογές της προσρόφησης, την οποία πραγματεύεται και η παρούσα εργασία, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται σε ποικίλες διεργασίες. Παράδειγμα αποτελεί η απομάκρυνση πολικών οργανικών μορίων και ο διαχωρισμός ουσιών εξαιτίας της δράσης τους ως «μοριακά κόσκινα» (molecular sieves). Στη συνέχεια, παρουσιάζεται πίνακας με τις κυριότερες προσροφητικές εφαρμογές των ζεολίθων. Ιδιαίτερο βιομηχανικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι εφαρμογές κατάλυσης των ζεολίθων. Ο μετασχηματισμός των υδρογονανθράκων προάγεται από την ισχυρή οξύτητα των ζεολίθων οι οποίοι προετοιμάζονται με κατάλληλες μεθόδους, όπως είναι η ιοντοεναλλαγή του αμμωνίου (NH_4^+) και άλλων κατιόντων. Οι ζεόλιθοι βρίσκουν επίσης εφαρμογή στη σύνθεση οργανικών μέσων και χημικών υψηλής ποιότητας. Διαδικασίες, όπως είναι η ετερογενοποίηση και η αναγέννηση των καταλυτών, αποτελούν επιπλέον πλεονεκτήματα των ζεολίθων που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία.

Επιπλέον, ευρεία είναι η χρήση των ζεολίθων και στη γεωργία, την κτηνοτροφία, σε ενυδρεία και υδατοκαλλιέργειες. Η προσθήκη ζεολίθων σε ζωοτροφές συμβάλλει στην απορρόφηση τοξικών ουσιών, που θεωρούνται βλαβερές για τα ζώα, ενώ η βασική δομή των ζεολίθων είναι βιολογικά ουδέτερη. Σε ενυδρεία συμβάλλει στην απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων και τοξινών, που είναι επιβλαβείς για τους ιχθύες και συμβάλλει στη βελτίωση της ποιότητας του νερού. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία η προσθήκη των φυσικών ζεολίθων σε τεχνητούς υγροτόπους, σε μονάδες διαχείρισης υδάτων και σε αγροτικές καλλιέργειες, μπορεί να συμβάλλει θετικά στη βελτίωση της ποιότητας των υδάτων, στη μείωση της

έκπλυση ιχνοστοιχείων και μετακίνησης αυτών από το χερσαίο στο υδάτινο περιβάλλον, στη μερική επίλυση του προβλήματος του ευτροφισμού των υδάτων, καθώς επίσης στην εξοικονόμηση, έως και 50%, του ύδατος άρδευσης στις αγροτικές καλλιέργειες.

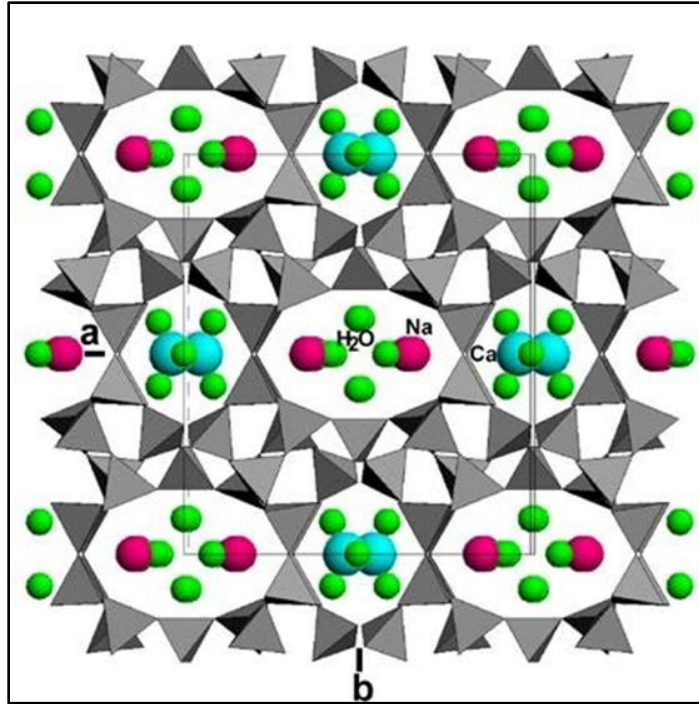
Πίνακας 2.1: Εμπορικές εφαρμογές των ζεολίθων ως προσροφητικά υλικά ^[12].

| Εφαρμογές απομάκρυνσης/καθαρισμού | Εφαρμογές Διαχωρισμού |
|---|--|
| <ul style="list-style-type: none"> ▪ Εφαρμογές ξήρανσης: <ul style="list-style-type: none"> - αιθυλενίου - φυσικού αερίου ▪ Δέσμευση ενώσεων του θείου ▪ Διεργασίες γλύκανσης του φυσικού αερίου και ρευστοποίησης των αερίων πετρελαίου. ▪ Δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα από: <ul style="list-style-type: none"> - φυσικό αέριο - καυσαέρια καπνοδόχων (CO₂+N₂) - μονάδες κρυογονικού διαχωρισμού αέρα ▪ Απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ενώσεων του ιωδίου από ροές τροφοδοσίας οξικού οξέος. | <ul style="list-style-type: none"> ▪ Παραφινών ▪ Ξυλενίου ▪ Ολεφινών ▪ Οργανικών διαλυτών ▪ O₂ από τον αέρα ▪ CO₂, SO₂, NH₃ ▪ Ζάχαρης ▪ Αμινοξέων ▪ n-νιτροδοαμινών |

2.1.2 Κλινοπτιλόλιθος

Από τα 40 φυσικά είδη ζεολίθων, ο πιο συνηθισμένος είναι ο κλινοπτιλόλιθος με χημικό τύπο $(Ca,Mg,Na,K)_6(Al_6Si_3O_{27}) \cdot 20H_2O$. Ο κλινοπτιλόλιθος μαζί με τον μορντενίτη αποτελούν τα πιο συχνά είδη ζεολίθων που συναντά κανείς στην Ελλάδα, με ποσοστό που κυμαίνεται από 23 έως 79%^[16].

Σύμφωνα με τους Merkle and Slawther, αποτελείται από τετράεδρα (Si,Al)O, τα οποία συνδέονται σε στρώματα πάχους 0.9nm, μέσω δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al, σχηματίζοντας ένα τρισδιάστατο πλέγμα. Με μακροσκοπική παρατήρηση, ορυκτό περιγράφεται ως μικρή, κοκκώδης, ομοιογενής, ελαφρώς πράσινη μάζα. Το σύστημα κρυστάλλωσης του κλινοπτιλόλιθου είναι μονοκλινές και το σύστημα καναλιών του δισδιάστατο, αποτελούμενο από 8-μελείς και 10-μελείς δακτυλίους^{[17][18][19]}. Τα κύρια εναλλακτικά κατιόντα του κλινοπτιλόλιθου είναι το Na⁺ και το K⁺. Τα κανάλια του κλινοπτιλόλιθου έχουν μέγεθος από 0.44 έως 0.72nm. Οι κενοί χώροι καταλαμβάνονται από μόρια νερού αλλά και από εναλλακτικά κατιόντα, κυρίως Na⁺, Ca⁺, K⁺, καθώς επίσης η αναλογία Si/Al στον κλινοπτιλόλιθο ποικίλει από 4 έως 5,3. Αποτελέσματα από DTA για τη θερμική σταθερότητα, δείχνουν πως παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα δομής σε συνάρτηση με την άνοδο της θερμοκρασίας, αφού δεν αλλοιώνεται η δομή του σε θερμοκρασίες που ξεπερνούν τους 800°C^[12].



Εικόνα 2.6: Η κρυσταλλική δομή του κλινοπτιλόλιθου [20].

Αναφορικά με τις χρήσεις του, ο κλινοπτιλόλιθος έχει χαρακτηριστεί τελείως ακίνδυνος από τοξικολογικές μελέτες. Έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από νερά άρδευσης και ύδρευσης, αλλά και από τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Στη γεωργία και την κτηνοτροφία έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων από γεωργικά και αστικά απόβλητα, αλλά και από το νερό άρδευσης και ύδρευσης. Επιπλέον, χρησιμοποιείται ως προσθετικό αζώτου σε εδάφη που είναι φτωχά σε άζωτο ταντόχρονα με αζωτούχα λιπάσματα. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως εδαφοβελτιωτικό, εφόσον εκτός από άζωτο απελευθερώνει με αργό ρυθμό και τα κατιόντα που είναι δεσμευμένα στη δομή του. Τέλος, βρίσκει εφαρμογή στην προσρόφηση αέριων ρύπων.



Εικόνα 2.7: Κλινοπτιλόλιθος [21].

2.2. Ατταπουλγίτης

Ο ατταπουλγίτης (ή παλυγορσκήτης) αποτελεί ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό του μαγνησίου. Ο γενικός χημικός τύπος είναι $[(\text{OH})_4(\text{Mg}, \text{Al}, \text{Fe})_5(\text{OH})_2\text{Si}_8\text{O}_{20}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[21]. Στην παρούσα έρευνα, ατταπουλγίτης προμηθεύτηκε από την περιοχή των Βεντζίων στα Γρεβενά, από τα λατομεία της Γεωελλάς Α.Μ.Μ.Α.Ε. Ο χημικός τύπος του ατταπουλγίτη των Βεντζίων στα Γρεβενά είναι $(\text{Si}_{7.72}\text{Al}_{0.28})(\text{Al}_{0.77}\text{Fe}^{3+}_{0.91}\text{Mg}_{2.52})_{4.20}\text{Ca}_{0.04}\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.09}\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4$ ^[22].

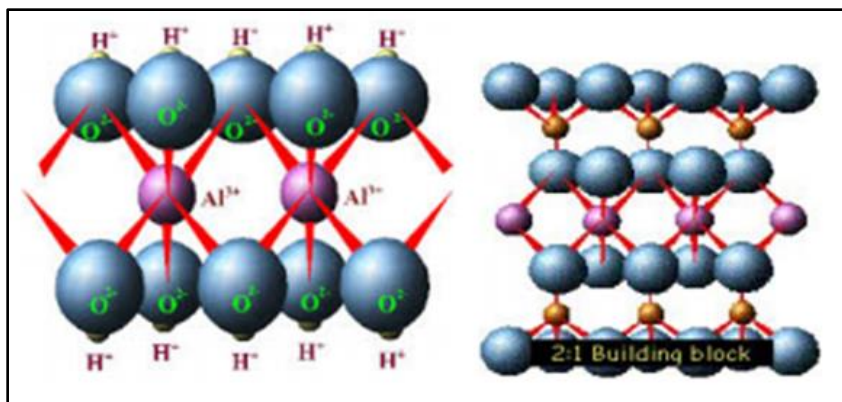
Ο παλυγορσκήτης περιγράφηκε για πρώτη φορά το 1862 από ένα κοίτασμα στην περιοχή Palygorskaya στον ποταμό Poronka της Ρωσίας. Η συνώνυμη ονομασία «ατταπουλγίτης» προέρχεται από την πόλη Attapulgis των ΗΠΑ, στην ακραία νοτιοδυτική γωνία της πολιτείας της Γεωργίας, όπου το ορυκτό είναι άφθονο και εξορύσσεται με επιφανειακή εκμετάλλευση.

Πίνακας 2.2: Χημική σύσταση δειγμάτων εδάφους από τα Βέντζια Γρεβενών πλούσια σε ατταπουλγίτη (90-95%)^[22].

| Οξείδιο: | Fe ₂ O ₃ | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ |
|---------------------|--------------------------------|------------------|-----------|--------------------------------|
| Περιεκτικότητα (%): | 6,3-8,2 | 58,5-60 | 6,34-12,6 | 6,5 |

2.2.1 Δομή, ιδιότητες και εφαρμογές

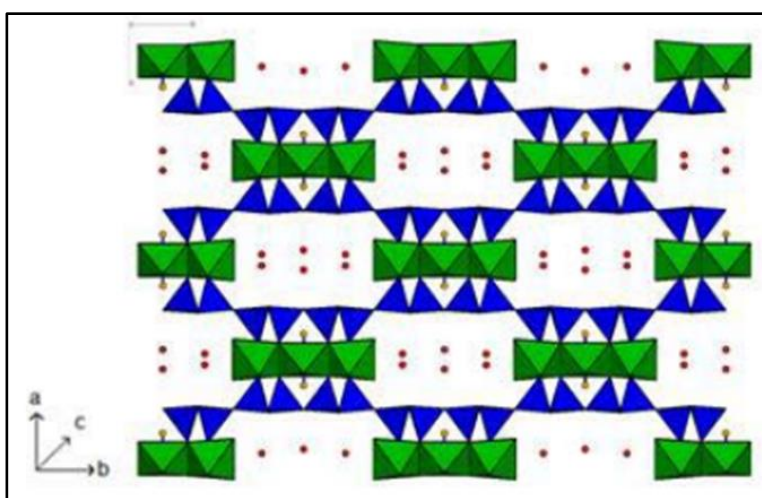
Όπως στην περίπτωση του ζεόλιθου παραπάνω, έτσι και στον ατταπουλγίτη υπάρχουν δύο κοινές βασικές δομικές μονάδες. Το τετράεδρο του πυριτίου και ο το οκτάεδρο του αργιλίου (ή μαγνησίου), τα οποία επεκτείνονται απεριόριστα στον χώρο σχηματίζοντας φύλλα τετραέδρων Si και φύλλα οκταέδρων Al ή Mg. Στα τετράεδρα το κεντρικό κατιόν το Si⁴⁺ το οποίο μπορεί να υποκατασταθεί από Al³⁺ ή και Fe²⁺ ^[23] ενώ στα οκτάεδρα το κεντρικό κατιόν το Al³⁺ το οποίο μπορεί να υποκατασταθεί από Fe³⁺, Mg²⁺ όπως έχει επιβεβαιωθεί με λόγο ακτίνας R²⁺/R³⁺ περίπου 1^[24]. Στην περίπτωση υποκατάστασης του Al³⁺ από Mg²⁺ τότε και οι τρεις οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται από τρία δισθενή ιόντα Mg²⁺ και έτσι προκύπτει μια ηλεκτρικά ουδέτερη τριοκταεδρική δομή. Στην περίπτωση που δύο από τις τρεις οκταεδρικές θέσεις καλυφθούν με τρισθενή ιόντα, όπως το Al³⁺, προκύπτει μια ηλεκτρικά ουδέτερη δομή η οποία είναι διοκταεδρική. Σε δείγματα ατταπουλγίτη πλούσιο σε Fe από κοιτάσματα της περιοχής Πευκάκι, της λεκάνης Βεντζίων Γρεβενών, ο βαθμός υποκατάστασης του Al από Fe³⁺ στη διοκταεδρική δομή φτάνει έως και 70% ^{[25][26]}.



Εικόνα 2.8: Σχηματική απεικόνιση διοκταεδρικής δομής (αριστερά) και δομής οκταεδρικού φύλλου ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα (δεξιά) ^[27].

Η δομή του ατταπουλγίτη αποτελείται από εναλλασσόμενες δοκίδες και κανάλια διαστάσεων 6,5x8,9 Å. Τα δύο φύλλα τετραέδρων $[\text{SiO}_4]^{4-}$, εμπεριέχουν ένα φύλλο κατιόντων $[\text{AlO}_6]^{9-}$, $[\text{MgO}_6]^{10-}$ σε οκταεδρική διάταξη. Στην παρακάτω εικόνα παρουσιάζεται η δομή αυτή κάθετα στο επίπεδο ab. Τα τετραεδρικάφύλλα (μπλέ) παρουσιάζουν αναστροφή ανά δύο πυριτικές αλυσίδες, και τα οκταεδρικάφύλλα (πράσινο) είναι ασυνεχή. Οι κουκίδες (κόκκινο) μέσα στα κανάλια αντιστοιχούν σε μόρια ζεολιθικού νερού^[27].

Σε κάθε κρυσταλλική μονάδα του ατταπουλγίτη, σε κανονικές συνθήκες, περιέχονται οκτώ μόρια νερού. Τα τέσσερα μόρια από αυτά βρίσκονται διαταγμένα στα ακραία ιόντα μαγνησίου με τη μορφή κρυσταλλικού νερού ενώ τα άλλα τέσσερα συνδέονται χαλαρά με ασταθείς δεσμούς μέσα σε ανοικτά κανάλια (ζεολιθικό νερό). Τα τελευταία όταν απομακρυνθούν, το κάθε κανάλι έχει έναν ελεύθερο χώρο με εγκάρσια τομή περίπου 3,7 έως 6,0 Å.

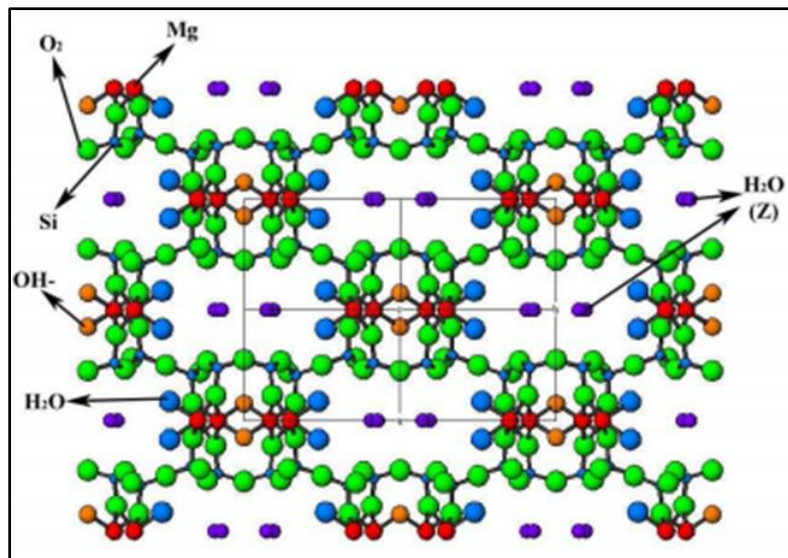


Εικόνα 2.9: Η κρυσταλλική δομή του ατταπουλγίτη ^[27].

Επιπλέον, όταν ο ατταπουλγίτης αφυδατωθεί καταρρέουν τα μοριακά κανάλια με αποτέλεσμα την ελάττωση της επιφάνειας από 190 σε 125 m²/g. Ένα ασυνήθιστο χαρακτηριστικό του ορυκτού είναι πως η διάσπαση κατά μήκος των δεσμών Si – O – Si που κρατούν ενωμένες τις «λωρίδες» των τριών φύλλων είναι ευκολότερη με αποτέλεσμα να σχηματίζονται περισσότερα σωματίδια με μορφή βελόνας παρά σωματίδια με μορφή πλακιδίων^[27].

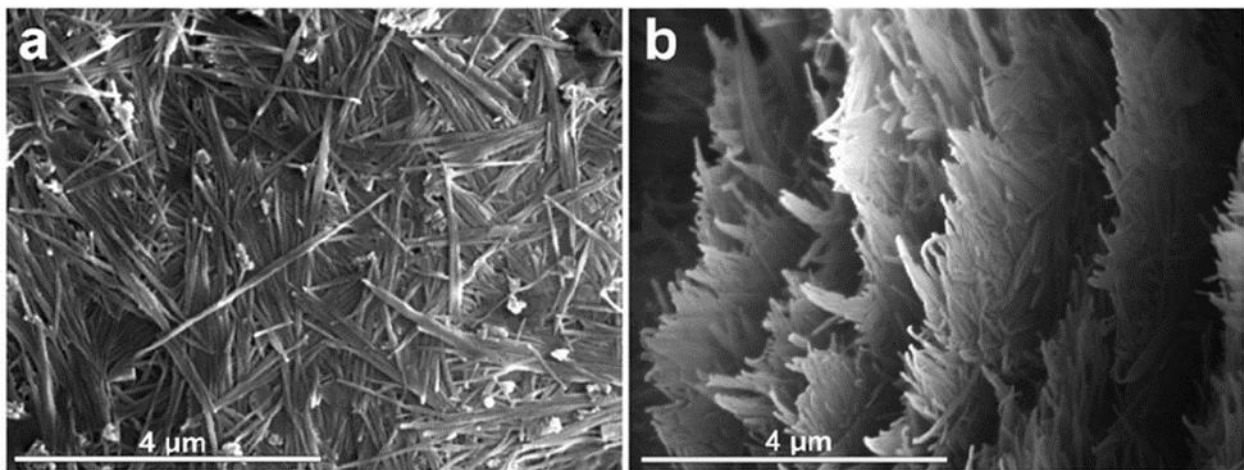
Όπως παρουσιάζεται παρακάτω, η δομή του ατταπουλγίτη περιέχει ανοικτά κανάλια τα οποία του δίνουν μοναδικές προσροφητικές και διηθητικές ιδιότητες, ιδιαίτερα στη ρόφηση των διαφόρων υλικών. Με την απομάκρυνση του χαλαρά συγκρατούμενου νερού μέσω θέρμανσης, αυξάνονται περαιτέρω οι προσροφητικές του ικανότητες. Τα μικρά πολικά μόρια αλληλοεπιδρούν στην εσωτερική επιφάνεια αυτών των καναλιών και τα μη πολικά οργανικά μόρια προσροφώνται πάνω στη μεγάλη περιοχή της εξωτερικής επιφάνειας που κυμαίνεται από 75 - 400 m²/g.

Ο ατταπουλγίτης είναι χημικά αδρανής και αυτό αποτελεί μια από τις πιο σημαντικές ιδιότητες του. Έχει ικανότητα διασποράς, αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, αντοχή σε αλμυρό και αλκαλικό περιβάλλον, υψηλή απορροφητικότητα και ικανότητα αποχρωματισμού και θιξοτροπικές ιδιότητες. Εξαιτίας του επιμήκους βελονοειδούς σχήματος των κρυστάλλων του (1μm μήκος, 0,01μm πλάτος), καθίσταται χρήσιμος ως πτητικός παράγοντας καθώς όταν διασπείρονται οι κρύσταλλοι είναι αδρανείς και δεν διογκώνονται, αλλά σχηματίζουν ένα τυχαίας διάταξης δικτυωτό πλέγμα παγιδεύοντας υγρά και προσδίδοντας πυκνωτικές, ανασταλτικές και θιξοτροπικές (κολλοειδείς) ιδιότητες.



Εικόνα 2.10: Απεικόνιση του ορθορομβικού μοντέλου της κρυσταλλικής δομής ατταπουλγίτη. Με μοβ χρώμα παρουσιάζονται τα ζεολιθικά νερά ^[27].

Ο ατταπουλγίτης Βεντζίων στα Γρεβενά, ο οποίος χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία, παρουσιάζει άριστες προσροφητικές και ρεολογικές και θιξοτροπικές ιδιότητες καλύπτοντας προδιαγραφές πολλών εφαρμογών^[22]. Ανάλογα με την αναλογία του μείγματος του με το σμεκτίτη, με τον οποίο συνυπάρχει στα κοιτάσματα της λεκάνης, οι ιδιότητες ποικίλουν. Από τη βιβλιογραφία, Υπάρχει μία γενική σειρά για την ικανότητα προσρόφησης του ατταπουλγίτη που είναι: νερό > αλκοόλες > οξέα > αλδεύδες > κετόνες > ολιφίνες > φυσικοεστέρες > αρωματικές ενώσεις > κυκλοπαραφίνες > παραφίνες^[29]. Βρίσκει εφαρμογές σε καλλιέργειες μέσω μηχανισμού εδαφικής βελτίωσης με βραδεία αποδέσμευση αζώτου, καλίου, φωσφόρου και ιχνοστοιχείων μέσω εναλλακτικής ικανότητας και ενυδατωμένου μικροπορώδους.



Εικόνα 2.11: Η βελονοειδής κρύσταλλοι του ατταπουλγίτη, εικόνα από SEM ^[28].

3. Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 2^ο)

1. Κατερινόπουλος, Α., Μαγγανάς, Α., 2003. Συστηματική Ορυκτολογία. Εκδόσεις Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα.
2. Κατερινόπουλος, Α., Σταματάκης, Μ., 2005. Εφαρμοσμένη Πετρολογία: Βιομηχανικά Ορυκτά. Εκδόσεις Εθνικού και Καποδιστριακού Πανεπιστημίου Αθηνών, Αθήνα, Ελλάδα.
3. Tsitsishvilli, G.V., Andronikashvilli, T.G., Kirov, G.N., Filizova, L.D., 1992. Natural zeolites. Ellis Horwood Limited, Chichester, England.
4. Monroe, J.S., Wicander, R., Hazlett, R., 2007. Physical Geology: Exploring the Earth (6th edition). Thomson Brooks/Cole, Belmont CA, USA
5. Zhu, L., Shen, D., & Luo, K. H. (2020). A critical review on VOCs adsorption by different porous materials: Species, mechanisms and modification methods. Journal of Hazardous Materials
6. Papoulis, D., Komarneni, S., Panagiotaras, D., Nikolopoulou, A., Christoforidis, K. C., Fernández-García, M., ... Sato, T. (2013). Palygorskite–TiO₂ nanocomposites: Part 2. photocatalytic activities in decomposing air and organic pollutants. Applied Clay Science, 83-84
7. Motak, M., Kuterasiński, Ł., Da Costa, P., & Samojeden, B. (2015). Catalytic activity of layered aluminosilicates for VOC oxidation in the presence of NO_x. Comptes Rendus Chimie, 18(10), 1106–1113
8. Zhang, G., Song, A., Duan, Y., & Zheng, S. (2018). Enhanced photocatalytic activity of TiO₂/zeolite composite for abatement of pollutants. Microporous and Mesoporous Materials, 255, 61–68
9. Ψαρράς, Κ., 2011. Απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση τροποποιημένων με οργανικές ουσίες φυσικών ορυκτών. Διπλωματική Διατριβή, ΕΜΠ.
10. Μαρκόπουλος, Θ. και Γ Τριανταφύλλου, 2003. «Αξιολόγηση ζεολιθικών τόφων με στόχο την αποσκλήρυνση νερών». Πρακτικά 4ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 29-31 Μαΐου 2003.
11. Gottardi and Galli, 1985. Natural Zeolites. Springer-Verlag, Berlin.
12. Θάνος Α., 2013, Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Τροποποιημένων Φυσικών Ορυκτών, Διαδακτορική Διατριβή, Ε.Μ.Π
13. Marcus, B.K., Cornier, W.E., 1999. Going green with zeolites. Chemical Engineering Progress.
14. Mumpton, F.A., 1999. La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry. Proceedings of the Natural Academy of Sciences of the USA, 96, 3463- 3470.
15. Vitra, R.L., 1998. Zeolites. Zeolites-1998: 1-3.
16. Φιλίππιδης, Α., Φουρναράκη-Κασώλη, Α., 2000. Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου ΠτολεμαΐδαςΑμυνταίου, σελ., 506-515.

- Πρακτικά 1ου Συνεδρίου Επιτροπής Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Ε.Γ.Ε., 12-13 Φεβρουαρίου, Κοζάνη.
17. Merkle, A.B., Slaughter, M., Determination and refinement of the structure of heulandite, *Am. Mineral.* 53 (1968) 1120-1138.
 18. Ιγγλεζάκης, Ι.Β.,(2002), Σχεδιασμός κλινών ιοντοεναλλαγής με φυσικά ορυκτά ως πληρωτικό υλικό, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
 19. Flanigen E.M., Molecular sieves zeolite technology – the first twenty-five years, *Pure Appl.Chem.* 52 (1980) 2191-2211.
 20. Maratos I., Christidis G. E., Ulmanu M., 2011, ZEOLITE FORMATION AND DEPOSITS, *Natural Zeolites Handbook*, 19-36.
 21. Frost R.L.,Ding Z. (2003), Controlled rate thermal analysis and differential scanning calorimetry of sepiolites and palygorskites, *Thermochimica Acta*, 397, 119–128.
 22. Kastritis I.D., Kacandes G.H. and Mposkos E. (2003), «The palygorskite and Mg-Fe-smectite clay deposits of the Venzia basin, western Macedonia, Greece», *Mineral Exploration and Sustainable Development*, Eliopoulos et al. (eds), Millpress, Rotterdam.
 23. Gionis V., Kacandes G.H., Kastritis I.D. and Chryssikos G.D. (2006), «On the structure of palygorskite by mid- and near- infrared spectroscopy», *American Mineralogist*, 91, 1125 – 1133
 24. Galan E. & Carretero I. (1999), «A new approach to compositional limits for sepiolite and palygorskite», *Clays and Clay Minerals*, 47, 399-409.
 25. Chryssikos D. G., Gionis V., Kacandes H. G., Stathopoulou T. E., Suarez M., Garcia-Romero E., Sanchez Del Rio M. (2009), «Octahedral cation distribution in palygorskite», *American Mineralogist*, 94, 200 – 203.
 26. Gionis V., KacandesG.H., Kastritis I.D., Chryssikos G.D. (2007), «Combined near-infrared and x-ray diffraction investigation of the octahedral sheet composition of palygorskite» *Clays and Clay Minerals*, 55 (6), 543–553
 27. Μαλτέζος Γ. Χ., (2015), «Ατταπουλγίτης Βεντζίων Γρεβενών, ορυκτολογία – ιδιότητες – χρήσεις», Διπλωματική εργασία, Ε.Μ.Π.
 28. García-Romero, E., Suárez, M., Santarén, J., & Alvarez, A. (2007). Crystallochemical Characterization of the Palygorskite and Sepiolite from the Allou Kagne Deposit, Senegal. *Clays and Clay Minerals*, 55(6), 606–617.
 29. Ψαράς Κ. (2011), «Απομάκρυνση χρωμικών ιόντων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση τροποποιημένων με οργανικές ουσίες φυσικών ορυκτών», διπλωματική εργασία, ΕΜΠ.

30. Θεοφίλου Ν. (2014), «ορυκτός ατταπουλγίτης-πλεονεκτήματα έναντι του ζεόλιθου» Εκ Γης – εδαφοβελτιωτικά και βιοαποικοδομητές».

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία (Ε)

1. <https://el.wikipedia.org/wiki/Ζεόλιθος>
2. <https://www.zeocem.com/en/zeolite>
3. <https://www.orykta.gr/oryktes-protos-yles-tis-ellados/latomika-orykta/biomihanika-orykta/55-attapoulgitis>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο:

Μέθοδοι χαρακτηρισμού προσροφητικών υλικών

1. Εισαγωγή

Ο χαρακτηρισμός των προσροφητικών υλικών τα οποία παρασκευάστηκαν για την παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζονται στο κεφάλαιο αυτό. Οι μέθοδοι παρασκευής τους παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 5.

Προς αναγνώριση και κατανόηση της δομής τους, της μορφολογίας τους, της στοιχειακής και της αντίστοιχης σύστασης των οξειδίων τους, καθώς και διάφορων ιδιοτήτων τους, έγινε χρήση διαφόρων μεθόδων χαρακτηρισμού. Η θεωρία και η οργανολογία αυτών περιγράφεται αναλυτικά στις παρακάτω παραγράφους, ενώ τα αποτελέσματα των μεθόδων αυτών αναλύονται εκτενώς στο κεφάλαιο 4.

2. Μέθοδοι ορυκτολογικής ανάλυσης και δομικού χαρακτηρισμού των ορυκτών

2.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

Με την μέθοδο XRD (X-Ray Diffraction), η οποία πραγματοποιείται με περίθλαση των ακτίνων X, λαμβάνονται σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων στο κρυσταλλικό τους πλέγμα και επιπλέον συντελεί στην ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων της δομής τους και στον χαρακτηρισμό των δομικών χαρακτηριστικών τους. Η ανάλυση XRD βρίσκει ευρεία εφαρμογή τόσο στην έρευνα όσο και στη βιομηχανία καθώς η αναγνώριση της κρυσταλλικής δομής των υλικών, αποτελεί πολύτιμο εργαλείο ως προς τον προσδιορισμό των ιδιοτήτων τους και απαντά σε πολυάριθμα ερωτήματα σχετικά με τους μηχανισμούς δέσμευσης διάφορων ρυπαντών, όπως οι οργανικές ουσίες.

Η αρχή λειτουργίας των οργάνων περιθλασιμετρίας ακτίνων X βασίζεται στην μαθηματική σχέση που ονομάζεται ‘‘Νόμος του Bragg’’. Σύμφωνα με αυτόν τον νόμο, οι ακτίνες X προσπίπτουν στο δείγμα και περιθλώνται μέσα στα διαστρωματικά κενά των κρυσταλλικών πλεγμάτων των ορυκτών, στην συνέχεια εξέρχονται από αυτά και καταγράφονται.

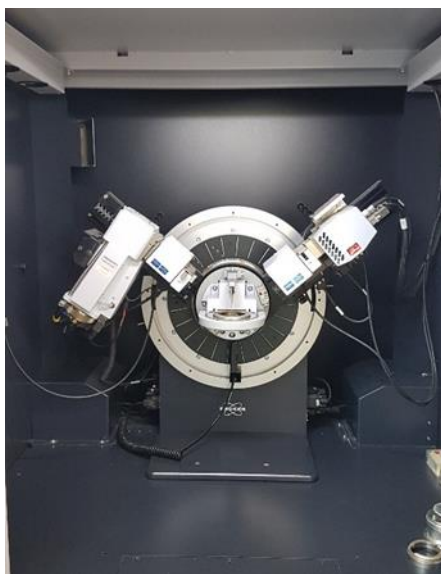
Η ανάλυση XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων X, μήκους κύματος λ , στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων υλικών. Μέσω του

προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, υπολογίζονται τα διαστήματα $d_{(hkl)}$ των κρυσταλλικών επιπέδων σύμφωνα με τον νόμο του Bragg (1912), η εξίσωση του οποίου δίδεται από τη σχέση που ακολουθεί:

$$n \lambda = 2 d_{(hkl)} \eta\mu(\theta)$$

όπου:

- n = ακέραιος αριθμός
- λ = το μήκος κύματος της δέσμης των ακτίνων X που είναι γνωστό και εξαρτάται από το στοιχείο της καθόδου,
- θ = η γωνία πρόσπτωσης ή ανάκλασης της ακτίνας X σε σχέση με τα κρυσταλλικά επίπεδα, και την ορίζουμε εμείς επειδή ελέγχουμε τον ρυθμό περιστροφής του δείγματος, και
- d = οι αποστάσεις των διαφορετικών ατόμων στο πλέγμα του κρυστάλλου.



Εικόνα 3.1: Περιθλασίμετρο BRÜCKER D8 ADVANCE.

Ο υπολογισμός αυτός των d -διαστημάτων (d -spacings) σχετίζεται με την ποιοτική ανάλυση ενός δείγματος, ενώ η ένταση της ακτινοβολίας που περιθλάται υπό συγκεκριμένη γωνία (θ) συμβάλλει στην ποσοτική ανάλυση αυτού. Η μονοχρωματική ακτινοβολία (Cu-K α) προκύπτει από έναν καθοδικό σωλήνα (πηγή), με τη βοήθεια ενός μονοχρωμάτορα από κρυσταλλικό γραφίτη, ενώ πριν καταλήξει στο κονιοποιημένο δείγμα (25 μ m) διέρχεται από ειδικές διατάξεις εστιασμού και ευθυγράμμισης της δέσμης.

Για τον χαρακτηρισμό όλων των δειγμάτων της παρούσας έρευνας, χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο BRÜCKER D8 ADVANCE, με συνθήκες λειτουργίας τα 30 mA και τα 40 kV. Η περιοχή σάρωσης των

δειγμάτων βρίσκεται ανά περίπτωση εντός του εύρους $0^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ και η ταχύτητα σάρωσης ήταν $0.02^\circ/0.5\text{sec}$. Η κονιοποίηση έως παραλαβής της επιθυμητή κοκκομετρίας πραγματοποιήθηκε σε αγάτινο γουδί, ενώ ο χρόνος ανάλυσης ήταν περίπου 40 min ανά δείγμα.

Η ταυτοποίηση πραγματοποιείται με δοκιμές των στοιχείων της βάσης δεδομένων της JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Εν τέλει εξάγονται διαγράμματα σάρωσης και πίνακες δεδομένων, με τις χαρακτηριστικές κορυφές που προκύπτουν από την ταυτοποίηση, τη σχετική τους ένταση καθώς και οι τιμές των διαστημάτων d-spacings για την κάθε περιθλώμενη κορυφή.

2.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDAX)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών.

Ένα μικροσκόπιο τέτοιου είδους μπορεί να πετύχει πολύ μεγαλύτερη μεγέθυνση από ένα οπτικό μικροσκόπιο, αφού τα ηλεκτρόνια έχουν μήκος κύματος περίπου 1000 φορές μικρότερο από το ορατό φως. Έτσι, μπορούμε να επιτύχουμε μεγεθύνσεις της τάξης 1,000,000x ενώ ένα οπτικό μικροσκόπιο φτάνει έως 200x.

Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλοεπιδρά. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια, καθώς επίσης και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτίνων X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού. Η εκπομπή της δέσμης ηλεκτρονίων πραγματοποιείται από πηγή νήματος βολφραμίου με εξαιρετικά χαμηλό μήκος κύματος ($\lambda < 1\text{\AA}$).

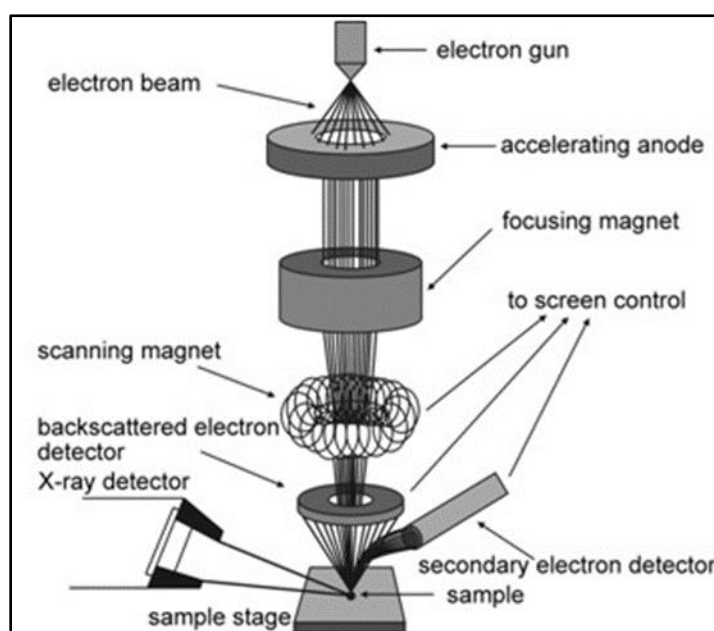
Επομένως το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεξόδουσης.

Τα κύρια τμήματα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου είναι:

- **Η στήλη του μικροσκοπίου**, μέσα στην οποία βρίσκονται το σύστημα παραγωγής δέσμης ηλεκτρονίων και το σύστημα κατεύθυνσης της δέσμης.
- **Ο θάλαμος εξέτασης** του δείγματος.
- **Το σύστημα δημιουργίας κενού.**
- **Το ηλεκτρονικό σύστημα ελέγχου.**
- **Το σύστημα πληροφοριών.**

Οι αλληλεπιδράσεις δέσμης δείγματος μετατρέπονται σε εικόνα έπειτα από καταγραφή τους από ανιχνευτές. Με αυτόν τον τρόπο δίνεται η δυνατότητα της διαπίστωσης και της επικύρωσης της δέσμευσης διάφορων στοιχείων στο εξεταζόμενο υλικό (π.χ. βαρέα μέταλλα και οργανικές ενώσεις σε φυσικά ορυκτά). Άλλη μία δυνατότητα που παρέχει το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM, είναι η χαρτογράφηση της κατανομής των στοιχείων στο εξεταζόμενο ορυκτό (element mapping).

Στη συγκεκριμένη μελέτη για τη ποσοτική ανάλυση των δειγμάτων των φυσικών και των επεξεργασμένων ορυκτών, χρησιμοποιήθηκε όργανο SEM, μοντέλου JEOL JSM5600, εφοδιασμένο με φασματομέτρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X (EDAX), μοντέλου OXFORD LINK ISIS 300. Οι συνθήκες λειτουργίας και τα κύρια χαρακτηριστικά των μετρήσεων, ήταν τα εξής: 20 kV, 0.5 mA και 50 sec χρόνος ανάλυσης.



Εικόνα 3.2: Τμήματα Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης ^[E1].

3. Προσδιορισμός φυσικοχημικών ιδιοτήτων ορυκτών

3.1. pH διαλυμάτων

Το pH των διαλυμάτων μετρήθηκε απευθείας βυθίζοντας το ηλεκτρόδιο στα αντίστοιχα διαλύματα. Χρησιμοποιήθηκε επιτραπέζιο πεχάμετρο (Jenway 3040 Ion Analyzer), βαθμονομημένο με ρυθμιστικά διαλύματα pH 4, 7 και 10 (Carlo Erba Reagents S.A.S).

3.2. Ειδική επιφάνεια και μέγεθος πόρων (SSA)

Η συνολική ειδική επιφάνεια (SSA, m^2/g) των ορυκτών μετρήθηκε σε κονιοποιημένα δείγματα με τη μέθοδο BET- N_2 . Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας (Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ), όπου τα δείγματα απαερώθηκαν overnight στους $80^\circ C$, χρησιμοποιώντας συσκευή Tristar II (Micrometrics). Λήφθηκαν ισόθερμες προσρόφησης και εκρόφησης αερίου αζώτου στους $-196^\circ C$ και ο υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας τη μέθοδο BET πολλαπλών σημείων.

3.3. Bulk πυκνότητα

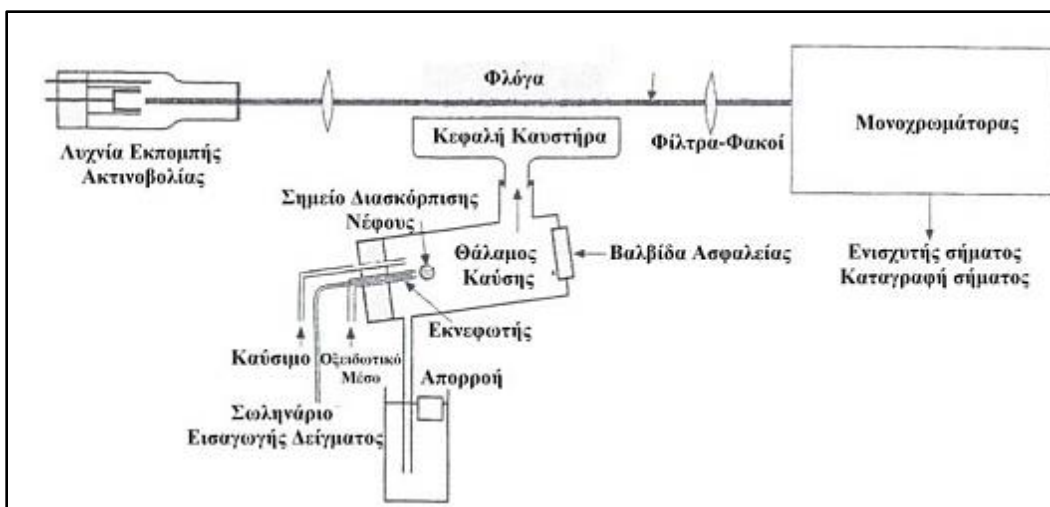
Η bulk πυκνότητα των δειγμάτων ορυκτών προσδιορίστηκε από την διαφορά βάρους ενός ογκομετρικού κυλίνδρου πριν και μετά την πλήρωση με 10 mL σκόνης ορυκτού. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Χημείας (Τμήμα Χημείας, ΕΚΠΑ).

4. Μέθοδοι χημικής ανάλυσης

4.1. Φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (F-AAS)

Η φασματομετρία ατομικής απορρόφησης με φλόγα συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης (Εικόνα 3.3). Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση για το κάθε εξεταζόμενο στοιχείο. Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος, ένα οπτικό σύστημα με φακούς και φίλτρα, τον μονοχρωμάτορα, τον ανιχνευτή και το φωτομετρικό σύστημα (ενισχυτής σήματος και ανάγνωση).

Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μία κυλινδρική καθοδική λυχνία. Εφαρμόζοντας τάση σε αυτή ιονίζεται το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία, με μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες, η οποία είναι χαρακτηριστική για το κάθε στοιχείο. Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μία θεμελιώδη κατάσταση σε μία διεγερμένη.



Εικόνα 3.3: Οργανολογία ενός φασματογράφου ατομικής απορρόφησης φλόγας.

Το δείγμα περνάει μέσω του εκνεφωτή στο θάλαμο καύσης, υπό μορφή νέφους σταγονιδίων (αεροζόλ), μαζί με το καύσιμο (ακετυλένιο) και το οξειδωτικό μέσο (αέρας ή N_2O). Στα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης με ατομοποιητή φλόγα χρησιμοποιείται λύχνος προ-ανάμιξης στον οποίο το δείγμα, το οξειδωτικό και το καύσιμο αέριο αναμιγνύονται πριν την εισαγωγή τους στην φλόγα. Οι μεγαλύτερες σταγόνες δείγματος (πάνω από $5\mu m$) πέφτουν στην απορροή, ενώ για την καλύτερη μέτρηση χρειάζονται το δυνατόν λεπτότερες σταγόνες. Η ροή του καυσίμου και του οξειδωτικού ρυθμίζεται ανάλογα προς το κάθε εξεταζόμενο στοιχείο. Μερικά στοιχεία παρουσιάζουν καλύτερη ευαισθησία στην ανίχνευση όταν η φλόγα είναι οξειδωτική και εμφανίζεται με μπλε πυρήνα, ενώ άλλα στοιχεία απαιτούν αναγωγικές συνθήκες με τη φλόγα να παρουσιάζει λευκό φωτεινό πυρήνα. Στον παρακάτω πίνακα δίνονται τα αέρια καύσιμα και οξειδωτικά που χρησιμοποιούνται στην ατομοποίηση με φλόγα (Παπαδογιάννης, Σαμανίδου 2001).

Πίνακας 3.1: Μέγιστες θερμοκρασίες φλόγας.

| Αέριο καύσης | Οξειδωτικό αέριο | Θερμοκρασία (Κ) |
|--------------|------------------|-----------------|
| Ακετυλένιο | Αέρας | 2400-2700 |
| Ακετυλένιο | N_2O | 2900-3100 |
| Ακετυλένιο | Οξυγόνο | 3300-3400 |
| Υδρογόνο | Αέρας | 2300-2400 |
| Υδρογόνο | Οξυγόνο | 2800-3000 |
| Κυάνιο | Οξυγόνο | 4800 |

Επιπλέον τα διαλύματα τα οποία εξετάζονται πρέπει να έχουν τα ίδια φυσικά χαρακτηριστικά με τα πρότυπα, που χρησιμοποιήθηκαν για τη κατασκευή της καμπύλης αναφοράς. Τα παραπάνω είναι

απαραίτητα ώστε οι αλληλοεπιδράσεις άλλων ιόντων να είναι ίδιες και στα προς εξέταση διαλύματα αλλά και στα πρότυπα διαλύματα. Ο έλεγχος των αλληλοεπιδράσεων μπορεί να γίνει είτε διαλέγοντας πρότυπα που ομοιάζουν στις φυσικές ιδιότητες με το προς εξέταση δείγμα, ή αραιώνοντας τα δείγματά μας ή προσθέτοντας άλλα πρότυπα ώστε να πλησιάσουμε στις φυσικές ιδιότητες του δείγματος που εξετάζουμε.

5. Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 3^ο)

1. F.J. Humphreys, 2004, Characterization of fine scale microstructure by electron backscatter diffraction (EBSD), *Scripta Materialia*, 771-776
2. Langmuir, I., 1916. The constitution and fundamental properties of solids and liquids (Part I. Solids). *Journal of the American Chemical Society*, 38(2), 2221-2295.
3. Όξενκιουν-Πετροπούλου, Μ., 2006. Φασματομετρικές Μέθοδοι. Εκδ. Συμμετρία, Αθήνα.
4. Ruthven, D.M., 1984. *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*. Wiley, New York.
5. Smith, J.M., 1997. *Μηχανική Χημικών Διεργασιών*, 3η έκδοση. Εκδόσεις Α. Τζιόλα.
6. Perry, R.H., Green, D.W., 1997. *Chemical Engineers' Handbook*, 7th Edit. Mc Graw Hill, USA.
7. Δάβου Ε., (2013), Η βιοκαταβύθιση ως μέθοδος παραγωγής νανοσωματιδίων μεταλλικών ενώσεων, Διπλωματική Εργασία, Ε.Μ.Π.

Ηλεκτρονική βιβλιογραφία

1. <http://www.technoorg.hu/news-and-events/articles/high-resolution-scanning-electron-microscopy-1/>
2. <https://www.technologynetworks.com/analysis/articles/icp-oes-icp-chemistry-icp-oes-analysis-strengths-and-limitations-342265>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4ο:

Αποτελέσματα χαρακτηρισμών

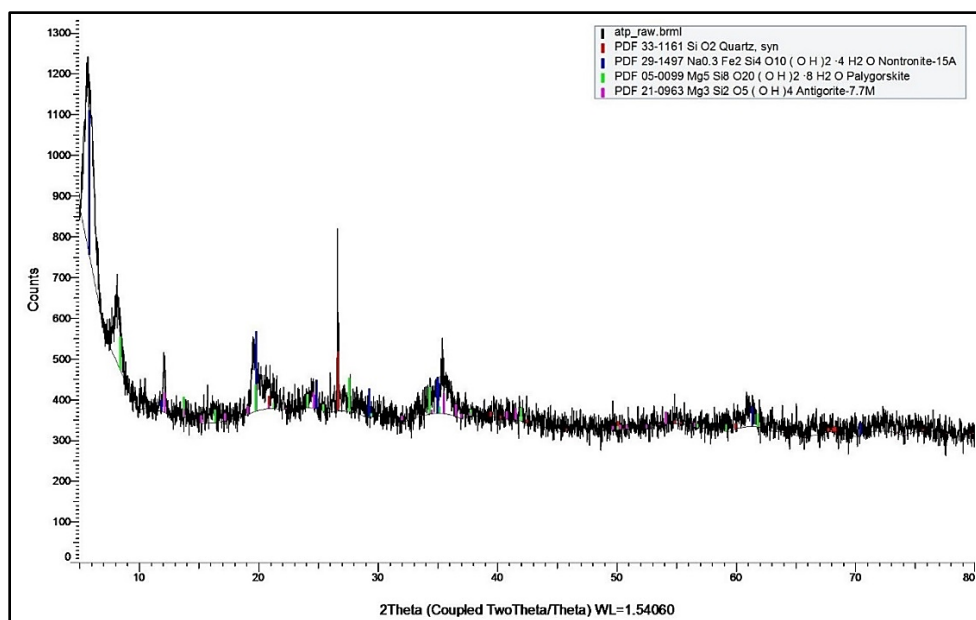
1. Εισαγωγή

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των χαρακτηρισμών των προσροφητικών υλικών που παρασκευάστηκαν. Στο προηγούμενο κεφάλαιο 3 παρουσιάστηκαν η αρχή λειτουργίας, η οργανολογία και η επιστημονική συμβολή των μεθόδων ανάλυσης. Οι μέθοδοι αυτές ήταν η περίθλαση ακτίνων X (XRD), η ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM/EDAX) και ο προσδιορισμός της ειδικής επιφάνειας με τη μέθοδο BET. Η μέθοδος XRD συνέβαλε στην ταυτοποίηση της κρυσταλλικής δομής των εξεταζόμενων ορυκτών πριν και μετά τις θερμικές και χημικές τροποποιήσεις. Η χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) συνεισέφερε στη μελέτη της δομής και της μορφολογίας των ορυκτών. Έτσι, δόθηκε η δυνατότητα συγκριτικής ανάλυσης της δομής των εξεταζόμενων ορυκτών πριν και μετά τις χημικές τροποποιήσεις..

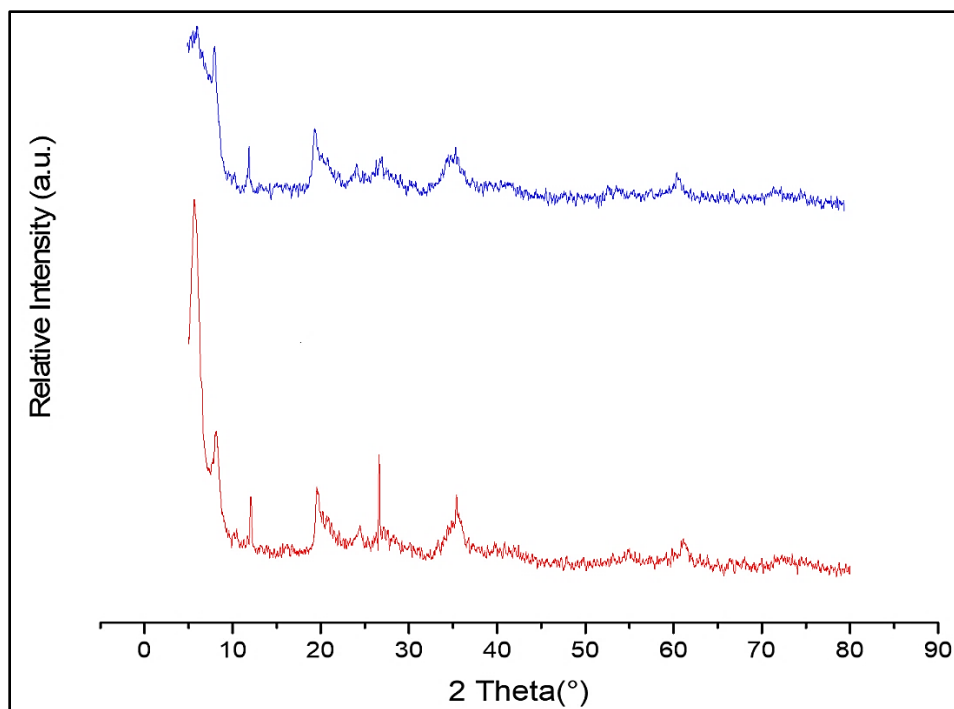
2. Αποτελέσματα χαρακτηρισμού

2.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων X (XRD)

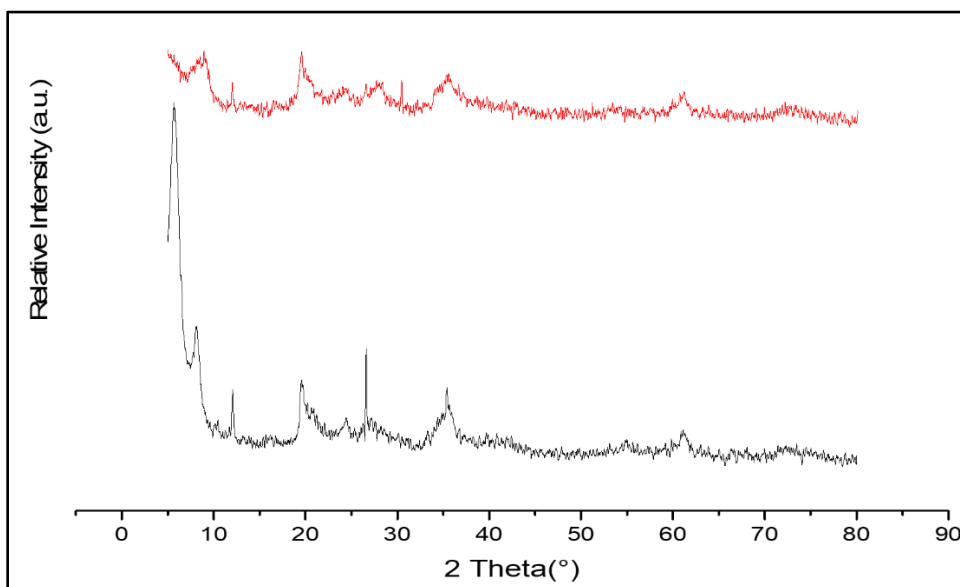
Στις εικόνες που ακολουθούν παρουσιάζονται τα XRD γραφήματα των ορυκτών (ζεόλιθου και ατταπουλγίτη) για τα ακατέργαστα και επεξεργασμένα δείγματα, όπου διακρίνονται οι κρυσταλλικές φάσεις από τις οποίες αποτελούνται.



Εικόνα 4.1: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για το ακατέργαστο δείγμα ατταπουλγίτη (δείγμα raw_a).



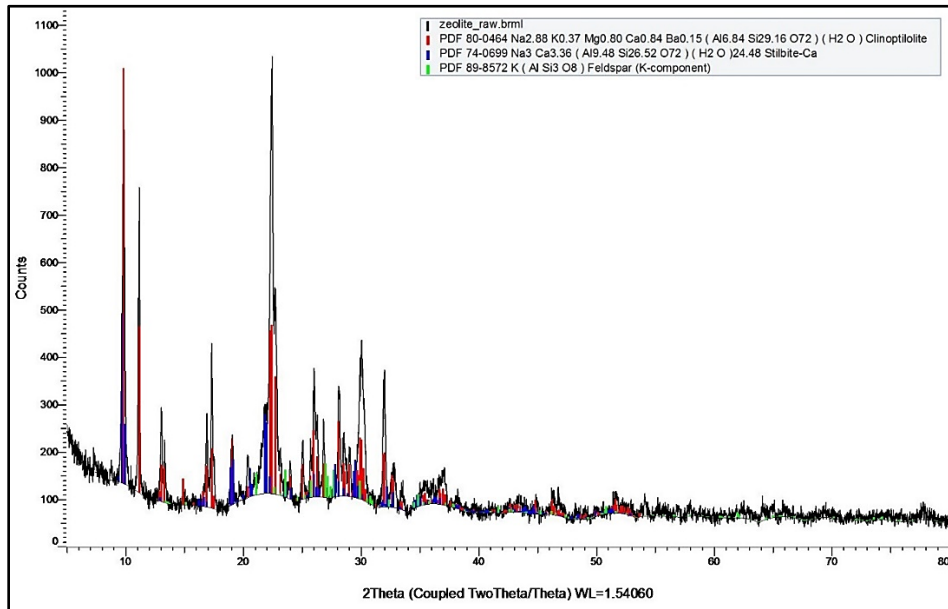
Εικόνα 4.2: Ακτινογραφήματα ακτίνων X ατταπουλγίτη, όπου με κόκκινο παρουσιάζεται το ακατέργαστο δείγμα (raw_a) και με μπλε το θερμικά κατεργασμένο δείγμα στους 200°C (200_a).



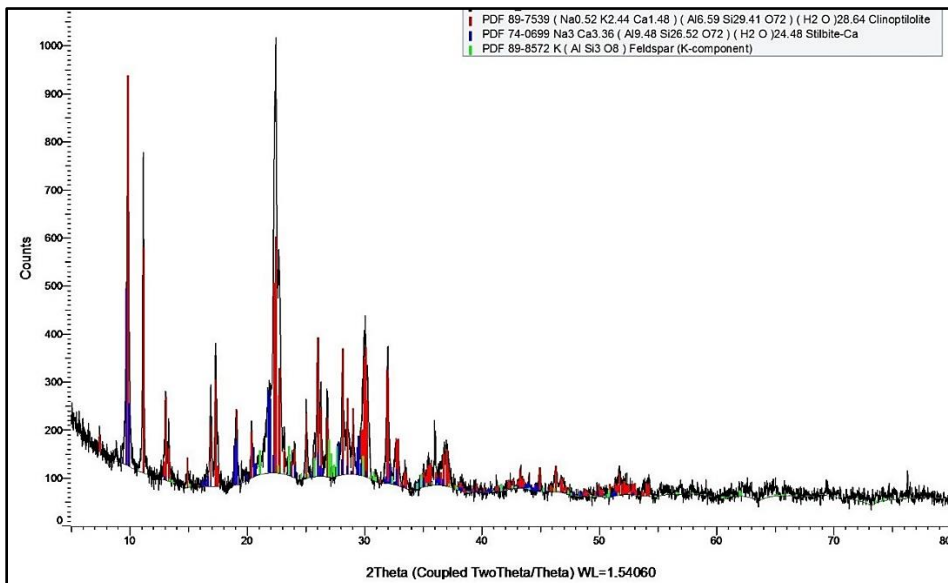
Εικόνα 4.3: Ακτινογραφήματα ακτίνων X ατταπουλγίτη, όπου με μαύρο παρουσιάζεται το ακατέργαστο δείγμα (raw_a) και με κόκκινο το θερμικά κατεργασμένο δείγμα στους 400°C (400_a).

Σύμφωνα με ακτινογραφήματα παρατηρείται ότι το ακατέργαστο δείγμα ατταπουλγίτη αποτελείται κατά κύριο λόγο από τέσσερις διαφορετικές ορυκτές φάσεις. Συγκεκριμένα, αποτελείται από παλυγορσκήτη $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2 \cdot 8H_2O$, σμεκτίτη της μορφής του νοντρονίτη $Na_{0.3}Fe_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$, χαλαζία SiO_2 και

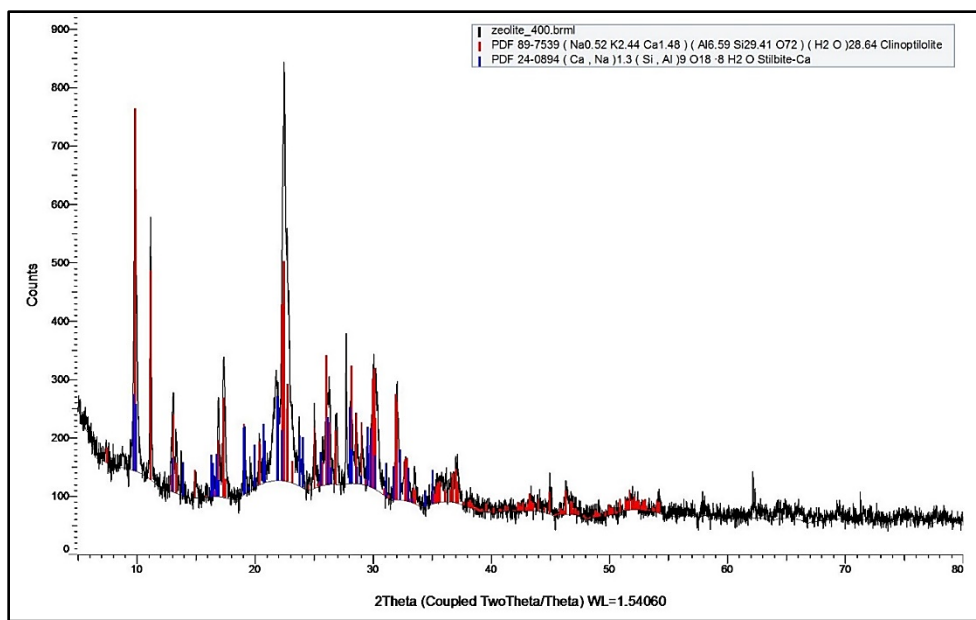
αντιγορίτη (της ομάδας των σερπεντινών) $Mg_3Si_2O_5(OH)$. Στους $200^\circ C$ η κορυφή του νοντρονίτη εμφανίζεται αισθητά μειωμένη. Επιπλέον στους $200^\circ C$ η ένταση των κορυφών του παλυγορσκήτη έχει αισθητά μειωθεί, καθώς ο παλυγορσκήτης χάνει πάνω από τη μισή ποσότητα ζεολιθικού νερού στους $180^\circ C$ και την υπόλοιπη ποσότητα στους $300^\circ C$ ^[1]. Στους $400^\circ C$ παρατηρείται η ταυτόχρονη παρουσία των κορυφών 10.5 και 9.05\AA . Το γεγονός αυτό δείχνει πως η αφυδάτωση του παλυγορσκήτη δεν είναι ομοιόμορφη. Ένα μέρος της δομής του παλυγορσκήτη έχει αφυδατωθεί, ενώ το υπόλοιπο παραμένει άθικτο. Στη συνέχεια, ακολουθούν τα ακτινογράφημα XRD των δειγμάτων του ζεόλιθου.



Εικόνα 4.4: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων X για το δείγμα ακατέργαστου/φυσικού ζεόλιθου (raw_z).



Εικόνα 4.5: Ακτινογραφήματα ακτίνων X ζεόλιθου για το θερμικά κατεργασμένο δείγμα στους $200^\circ C$ (200_z).

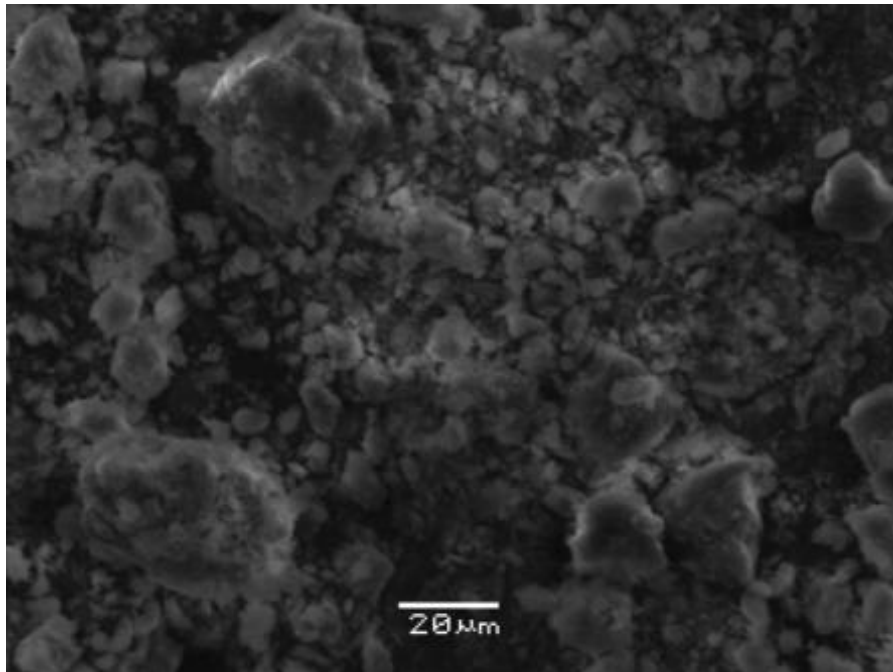


Εικόνα 4.6: Ακτινογραφήματα ακτίνων X ζεόλιθου για το θερμικά κατεργασμένο δείγμα στους 400°C (400_z).

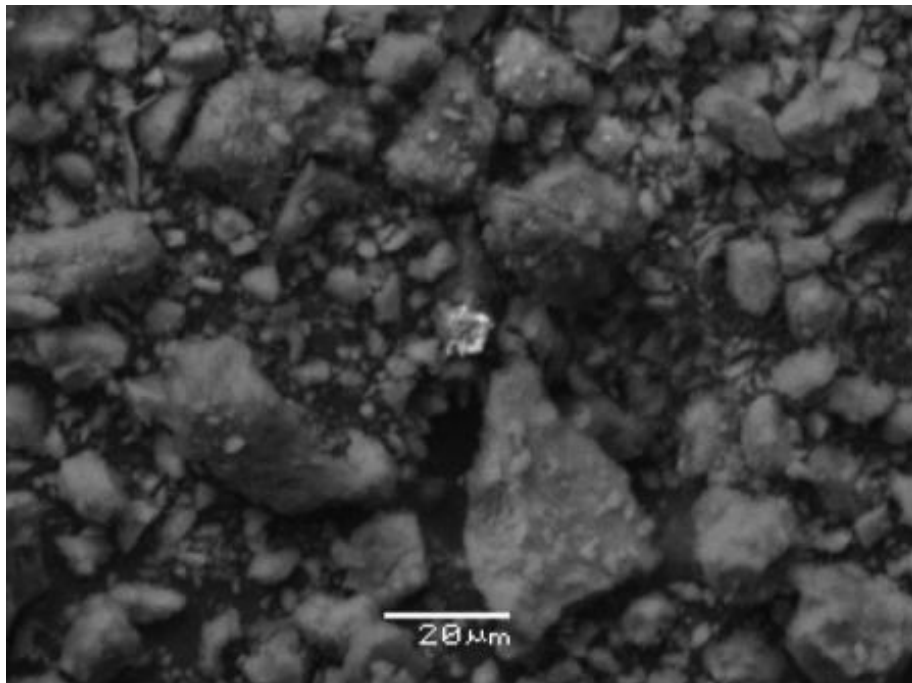
Από τα ακτινογραφήματα φαίνεται πως ο φυσικός/ακατέργαστος ζεόλιθος αποτελείται από τρεις διακριτές ορυκτές φάσεις. Πιο συγκεκριμένα, το δείγμα περιέχει κλινοπτιλόλιθο μορφής νατρίου $(\text{Na,K})_4\text{CaAl}_6\text{Si}_3\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, στυλβίτη $(\text{Na,K})\text{Ca}_2\text{Al}_5\text{Si}_{13}\text{O}_{36}\cdot 14\text{H}_2\text{O}$ και μικρό ποσοστό καλιούχου αστρίου (K-feldspar) [σανίδινο $\text{K}(\text{Si}_3\text{Al})_4\text{O}_8$ / ορθόκλαστο KAlSi_3O_8]. Με θέρμανση από τους 200°C και άνω ο καλιούχος άστριος δεν εντοπίζεται στα δείγματα, ενώ οι κορυφές του κλινοπτιλόλιθου φαίνεται να εξασθενούν ελαφρώς με κάθε μεταβολή της θερμοκρασίας. Ωστόσο, δεν καταστρέφονται οι κορυφές μέχρι τους 400°C δείχνοντας έτσι την θερμική σταθερότητα που παρουσιάζει ο ζεόλιθος σαν ορυκτό μέχρι αυτή τη θερμοκρασία. Ακόμη, ο στυλβίτης που περιέχουν τα δείγματα φαίνεται ανεπηρέαστος με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι τους 400°C, καθώς δεν παρατηρείται μείωση της έντασης των κορυφών του.

2.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM-EDAX)

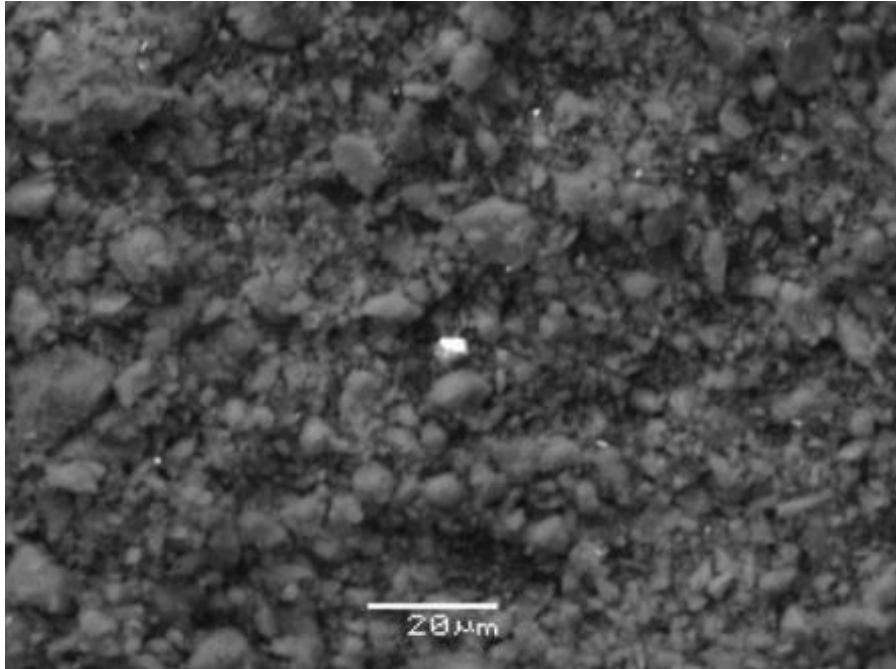
Στην παράγραφο αυτή παρουσιάζονται οι εικόνες των δειγμάτων ατταπουλγίτη και ζεόλιθου, όπως παρατηρήθηκαν μέσω του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, καθώς και ο σχολιασμός τους. Τα δείγματα που απεικονίζονται παρακάτω είναι αυτά του ακατέργαστου ατταπουλγίτη και ζεόλιθου, του θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 200°C και 400°C, καθώς και του θερμικά τροποποιημένου ζεόλιθου 400°C. Η χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, δίνει τη δυνατότητα της παρατήρησης και της διερεύνησης της μορφολογίας των εξεταζόμενων ορυκτών.



Εικόνα 4.7: Εικόνα SEM της επιφάνειας του μη τροποποιημένου/φυσικού ζεόλιθου.

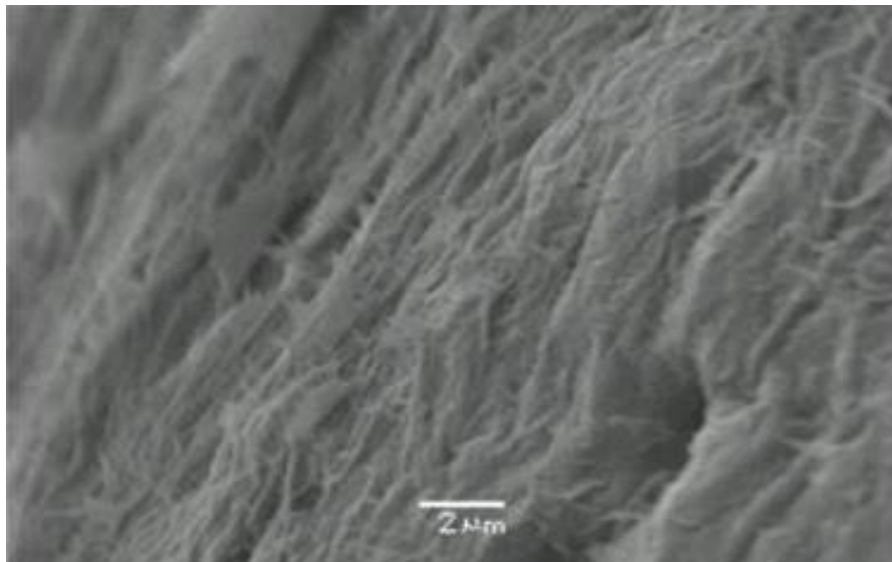


Εικόνα 4.8: Εικόνα SEM της επιφάνειας του θερμικά τροποποιημένου ζεόλιθου στους 200°C.

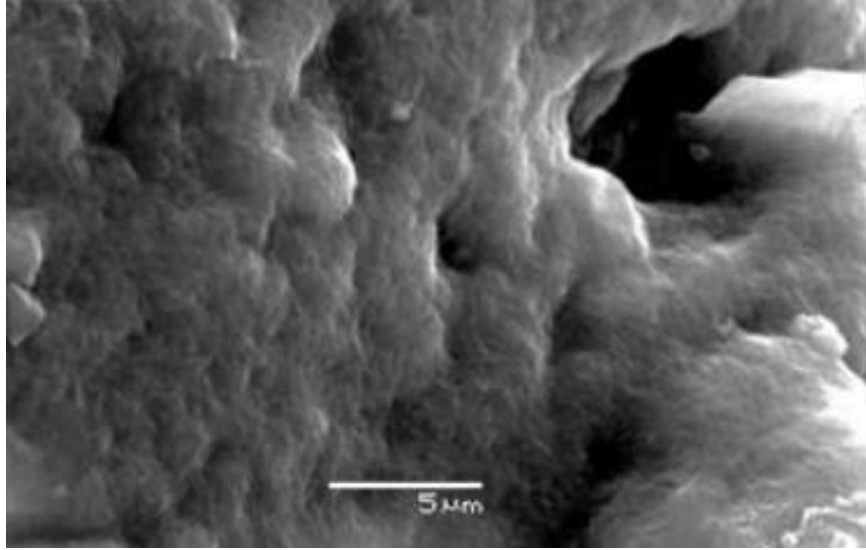


Εικόνα 4.9: Εικόνα SEM της επιφάνειας του θερμικά τροποποιημένου ζεόλιθου στους 400°C.

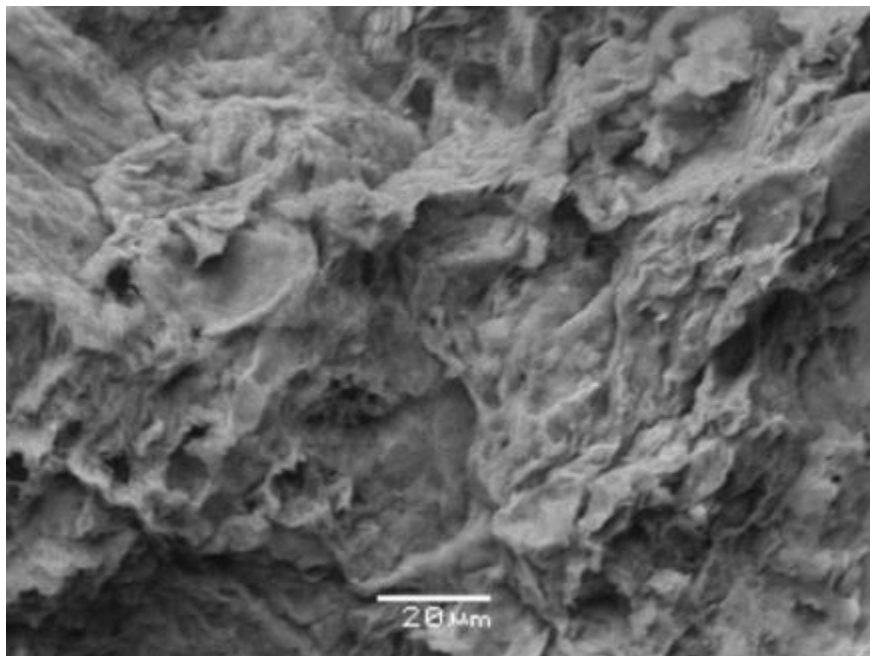
Ξεκινώντας από τον ακατέργαστο ζεόλιθο, παρατηρείται μεγάλη ετερογένεια λόγω της συνύπαρξης διαφορετικών ζεολιθικών φάσεων σε συνδυασμό με άλλα κρυσταλλικά και άμορφα υλικά. Κρυσταλλίτες διαφόρων σχημάτων και μεγεθών μαζί με άμορφες μάζες, ενσωματώνονται στους εύθραυστους κόκκους. Με τη θέρμανση στους 400°C, διακρίνονται συμπαγείς κόκκοι, το σχήμα των οποίων είναι μη ομοιόμορφο, όπως συμβαίνει και στην περίπτωση του μη τροποποιημένου ζεόλιθου.



Εικόνα 4.10: Εικόνα SEM της επιφάνειας του ακατέργαστου ατταπουλγίτη.



Εικόνα 4.11: Εικόνα SEM της επιφάνειας του θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 200°C.



Εικόνα 4.12: Εικόνα SEM της επιφάνειας του θερμικά τροποποιημένου ατταπουλγίτη στους 400°C.

Ο ακατέργαστος ατταπουλγίτης φαίνεται να αποτελείται μορφολογικά από μια ινώδη μορφή, με μέγεθος ινών κάτω από 1μm. Με θέρμανση στους 200°C και 400°C οι κρυσταλλικές ίνες δεν είναι πλέον ευδιάκριτες και τα δείγματα παρουσιάζουν μια συμπαγή και ομοιογενή δομή.

2.3. Μέτρηση ειδικής επιφάνειας

Τα δείγματα στα οποία πραγματοποιήθηκε μέτρηση της ειδικής επιφάνειας ήταν τα παρακάτω:

- Ακατέργαστος ατταπουλγίτης (raw_a)
- Θερμικά κατεργασμένος ατταπουλγίτης στους 200°C (200_a)
- Θερμικά κατεργασμένος ατταπουλγίτης στους 400°C (400_a)
- Ακατέργαστος ζεόλιθος (raw_z)
- Θερμικά κατεργασμένος ζεόλιθος στους 200°C (200_z)
- Θερμικά κατεργασμένος ζεόλιθος στους 400°C (400_z)

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων BET παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 που ακολουθεί.

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα μετρήσεων ειδικής επιφάνειας.

| Δείγμα | Ειδική επιφάνεια BET σ ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) | Όγκος πορώδους ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$) | Μέση διάμετρος πόρων (nm) |
|--------|---|---|------------------------------|
| raw_a | 198 | 0.2 | 5.6 |
| 200_a | 153 | 0.2 | 7.3 |
| 400_a | 112 | 0.2 | 9.1 |
| raw_z | 30 | 0.09 | 12 |
| 200_z | 27 | 0.09 | 13 |
| 400_z | 20 | 0.08 | 16 |

Ξεκινώντας από τα δείγματα του ατταπουλγίτη παρατηρείται υψηλή τιμή ειδικής επιφάνειας και όγκου του πορώδους στον ακατέργαστο ατταπουλγίτη, καθώς και μικρή διάμετρος των πόρων. Με τη σταδιακή θέρμανση έως τους 400°C παρατηρείται μια μείωση στην ειδική επιφάνεια και αύξηση της διάμετρος των πόρων. Το φαινόμενο αυτό προβλέπεται και από δεδομένα της διεθνούς βιβλιογραφίας (Srasra N. and Srasra E., 2008), καθώς έχει βρεθεί πως όταν η θερμοκρασία θέρμανσης του ατταπουλγίτη υπερβεί τους 350°C, τότε η ειδική επιφάνεια μειώνεται απότομα. Σταδιακά καταστρέφεται η δομή του ορυκτού και το μεσοπορώδες του.

Τα δείγματα του ζεόλιθου εμφάνισαν μεγαλύτερη σταθερότητα στη μεταβολή της θερμοκρασίας, καθώς στους 200°C δεν παρατηρείται αισθητή μεταβολή στην ειδική επιφάνεια και στη διάμετρο των πόρων σε σχέση με τον ακατέργαστο ζεόλιθο. Στους 400°C παρατηρήθηκε μια μείωση στην ειδική επιφάνεια, ωστόσο βιβλιογραφικά έχει βρεθεί πως μεγάλη μεταβολή αρχίζει να εντοπίζεται πάνω από τους 600°C, όπου στη θερμοκρασία αυτή ο κλινοπιτιλόλιθος μεταπίπτει στην άμορφη φάση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο:

Πειραματική διαδικασία

1. Θεωρητικό υπόβαθρο

1.1. Ρόφηση

«Ρόφηση» είναι ο γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να περιγράψει την κατακράτηση μιας ουσίας από μια στερεή επιφάνεια ^[1]. Από την καθιέρωση των πρώτων θεωριών ρόφησης το 1888, η επιστήμη της ρόφησης εξελίσσεται συνεχώς, συνδυάζοντας πειραματικά δεδομένα και μαθηματικά μοντέλα προκειμένου να κατανοηθούν και να ποσοτικοποιηθούν οι μηχανισμοί ρόφησης ^[2]. Μια σχηματική απεικόνιση της ρόφησης, συνοδευόμενη από ένα «λεξικό» των σχετικών όρων παρουσιάζεται στην Εικόνα 5.1 ^[3]. Συνοπτικά:

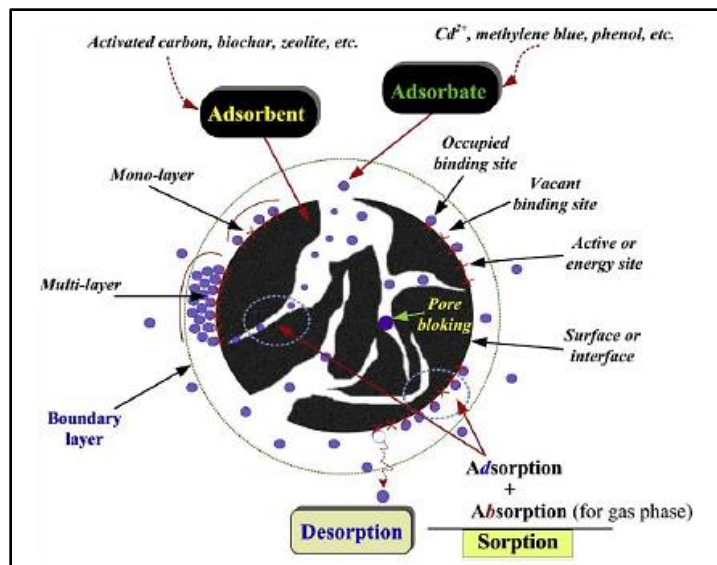
- **Ροφητικό μέσο (sorbent)** είναι το στερεό που δρα ως συσσωρευτής ουσιών.
- **Ροφημένη ουσία (sorbate)** είναι η ουσία που συγκρατείται από το στερεό.
- **Προσρόφηση (adsorption)** είναι η διαδικασία συσσώρευσης ενός ροφητή στην στερεή επιφάνεια.
- Η **κατακράτηση (retention)** περιλαμβάνει την αλληλεπίδραση ενός ροφητή με την επιφάνεια την ροφημένης ουσίας μετά την αλλαγή των φυσικοχημικών συνθηκών του περιβάλλοντος.
- Οι **επιφανειακές λειτουργικές ομάδες (surface functional groups)** είναι οι θέσεις σύνδεσης που δρουν ως συνδετικό μέσο για το σχηματισμό δεσμών με τις ροφημένες ουσίες. Στα αργιλικά ορυκτά, αυτά περιλαμβάνουν –SiOH και –SiO θέσεις του τετραεδρικού στρώματος, καθώς και –AlOH και –AlO θέσεις του οκταεδρικού στρώματος, που δρουν ως περιοχές οξέος Brønsted ή Lewis ^[4-6].
- Η **εκρόφηση (desorption)** είναι η απελευθέρωση του ροφητή από τη στερεή μάζα.

Στην τρέχουσα μελέτη, τα ροφητικά μέσα που εξετάστηκαν είναι ο φυσικός και θερμικά κατεργασμένος στους 200°C και 400°C ζεόλιθος, καθώς και ο φυσικός και θερμικά κατεργασμένος στους 200°C και 400°C ατταπουλγίτης, ενώ η ροφημένη ουσία είναι τα κατιόντα μολύβδου (Pb²⁺).

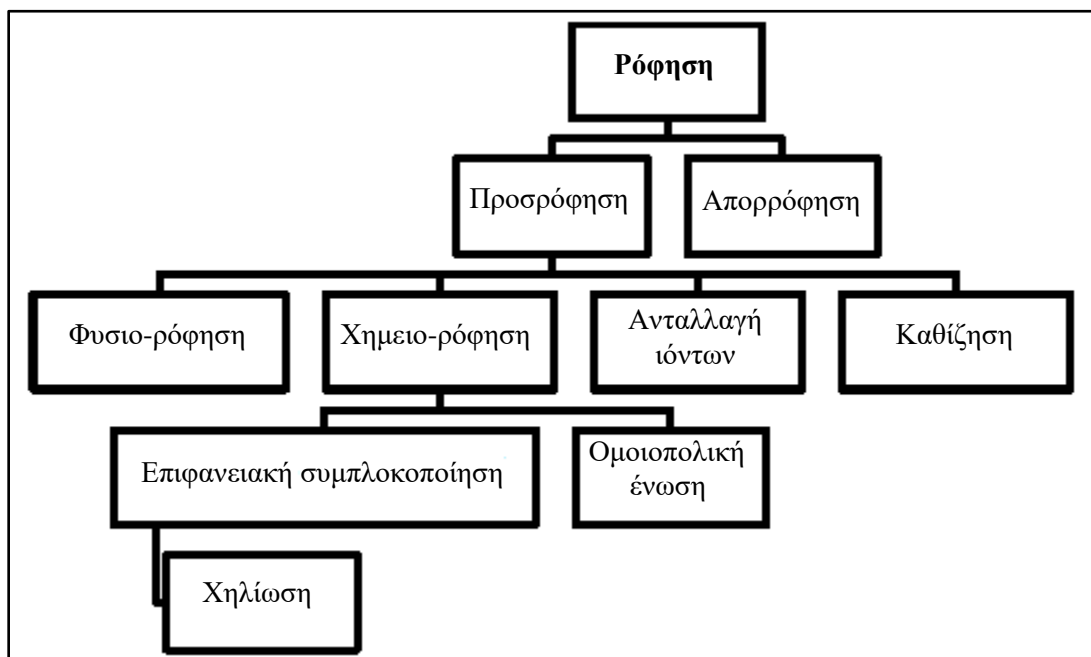
1.1.1. Μηχανισμοί ρόφησης

Η κατακράτηση μιας ουσίας από μια στερεή επιφάνεια μπορεί να επιτευχθεί μέσω ανταλλαγής ιόντων (ion exchange), επιφανειακής συμπλοκοποίησης (surface complexation), επιφανειακής πυρήνωσης (surface nucleation), καθίζησης (precipitation), υδρόφοβης αποβολής (hydrophobic expulsion) και χηλίωσης

(chelation) (Εικόνα 5.2) ^[7-8]. Μια ροφημένη ουσία μπορεί να αντικατασταθεί σε μια στερεή επιφάνεια από άλλη διαλυμένη ουσία ή να συνδεθεί μέσω φυσικών (φυσιο-ρόφηση) ή χημικών (χημειο-ρόφηση) δυνάμεων ^[9].



Εικόνα 5.1: Βασικοί όροι που χρησιμοποιούνται στην επιστήμη της ρόφησης ^[3].



Εικόνα 5.2: Σύστημα ταξινόμησης για μηχανισμούς απορρόφησης μετάλλων ^[8].

Η ανταλλαγή ιόντων (μη ειδική ρόφηση) περιλαμβάνει την διαδικασία αντικατάστασης ενός συνδεδεμένου ιόντος (στην παρούσα μελέτη ενός κατιόντος), από άλλο που υπάρχει στην υγρή φάση. Τα κατιόντα δεσμεύονται ασθενώς (αλληλεπιδράσεις Coulomb) στις μόνιμα φορτισμένες θεμελιώδεις επιφάνειες των ορυκτών, προκειμένου να αντισταθμίσουν την διαφορά φόρτισης, και επομένως μπορούν να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, με υψηλότερη συγγένεια για τις θέσεις ανταλλαγής ^[7,10].

Η επιφανειακή συμπλοκοποίηση (ή ειδική ρόφηση) αναφέρεται στην άμεση σύνδεση των κατιόντων στις λειτουργικές ομάδες της στερεάς επιφάνειας και δεν είναι ευαίσθητη στην επιφανειακή φόρτιση ή την ιοντική ισχύ ^[11].

Η καθίζηση λαμβάνει χώρα κυρίως σε ουδέτερα έως αλκαλικά περιβάλλοντα, όπου τα μεταλλικά ιόντα σχηματίζουν μη φορτισμένα υδροξείδια, καθώς και ανθρακικά άλατα, και προσκολλώνται στην στερεή επιφάνεια μέσω δυνάμεων υδρογόνου ή van der Waals ^[7]. Η παρουσία θέσεων που σχετίζονται με μη δεσμευτικές αλληλεπιδράσεις, που μειώνουν την ελεύθερη ενέργεια της πυρήνωσης, η χαμηλή δραστηριότητα (<1) ή η χαμηλή διαλυτότητα των ιζημάτων είναι μερικοί από τους παράγοντες που ελέγχουν την επιφανειακή πυρήνωση και τον σχηματισμό συσσωματωμάτων εντός της στερεάς μάζας ^[5,6].

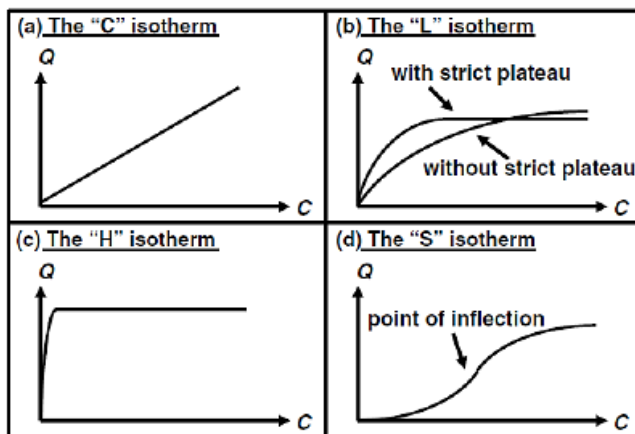
1.1.2. Παράγοντες που ελέγχουν τη διαδικασία ρόφησης

Οι ιδιότητες του ροφητή και τα χαρακτηριστικά της ροφημένης ουσίας παίζουν τον κύριο ρόλο στην κατανόηση και περιγραφή της διαδικασίας ρόφησης. Για παράδειγμα, η μεγάλη ειδική επιφάνεια, το φορτίο, το πορώδες και η ικανότητα ανταλλαγής, καθώς και η χαμηλή κρυσταλλική τάξη ενός στερεού είναι τα κύρια χαρακτηριστικά που ευνοούν την αποτελεσματικότητα ρόφησης των αργίλων προς ένα μέταλλο ^[5,11-12]. Ωστόσο, σε συστήματα πολλαπλών συστατικών, τα ειδικά χαρακτηριστικά των στοιχειωδών ειδών, όπως η ενυδατωμένη και ιοντική ακτίνα τους, η ηλεκτροαρνητικότητα τους και οι σταθερές υδρόλυσης τους, ελέγχουν την επιλεκτικότητα ^[13-14]. Η παρουσία άλλων κατιονικών ή ανιονικών ειδών έχει επίσης ισχυρή επίδραση στην διαδικασία ρόφησης. Τα σύμπλοκα μπορεί να ανταγωνίζονται με μεταλλικά ιόντα, να αντιδρούν σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα ή να ενεργούν ως αρνητικά φορτισμένες «γέφυρες» με τη θετικά φορτισμένη στερεή επιφάνεια ^[15]. Παρόμοιο αποτέλεσμα προκαλείται σε διαλύματα με υψηλή ιοντική ισχύ. Ο ανταγωνισμός μεταξύ των διαφορετικών κατιόντων, η μείωση της δραστηριότητας των μετάλλων και η μείωση του επιφανειακού δυναμικού είναι μερικά από τα αποτελέσματα που οφείλονται στην ιοντική ισχύ ^[16]. Η συγγένεια ρόφησης εξαρτάται επίσης από τις φυσικοχημικές συνθήκες του περιβάλλοντος (pH, θερμοκρασία, ιοντική ισχύς). Το pH, η ιοντική ισχύς και η θερμοκρασία του υγρού μέσου παίζουν βασικό ρόλο στην κίνηση μιας ουσίας προς την στερεή επιφάνεια. Το pH του διαλύματος επηρεάζει την χημεία των μετάλλων, τα σχηματιζόμενα σύμπλοκα, την έκταση του ιονισμού των μετάλλων, καθώς και την δραστηριότητα και τις ιδιότητες της μεταλλικής επιφάνειας (πρωτονίωση) ^[1]. Κατά συνέπεια, η θερμοκρασία και ο χρόνος της αντίδρασης είναι επίσης σημαντικές

παράμετροι, ως μέρη της κινητικής της διαδικασίας ρόφησης. Μια αύξηση της θερμοκρασίας θα αύξανε την επιφανειακή δραστικότητα του στερεού και την κινητική ενέργεια του ιόντος, αυξάνοντας έτσι τον βαθμό αλληλεπίδρασης. Ωστόσο, οι εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες μπορούν να βλάψουν την στερεή επιφάνεια και τις ιδιότητες, μειώνοντας την ικανότητα ρόφησης ^[16]. Επιπλέον, η φυσική ρόφηση (συμπεριλαμβανομένης της ανταλλαγής ιόντων) είναι ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία.

1.1.3. Απεικόνιση των δεδομένων ρόφησης – Ισόθερμες ρόφησης

Η συνάρτηση που περιγράφει την εξέλιξη της συγκέντρωσης μιας ροφημένης ουσίας στο υγρό σε ισορροπία με την στερεή φάση ονομάζεται «ισόθερμη ρόφησης» ^[10,17]. Μια ισόθερμη ρόφησης μπορεί να ταξινομηθεί ανάλογα με το σχήμα της σε τέσσερις τύπους: C, L, H ή S ^[17-19] (Εικόνα 5.3). Η μοντελοποίηση των πειραματικών δεδομένων ρόφησης επιτρέπει την περιγραφή των αλληλεπιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στο σύστημα ροφητικού μέσου-ροφημένης ουσίας. Υπάρχουν δύο τύποι μοντελοποίησης: η μηχανιστική και η εμπειρική προσέγγιση. Τα μηχανιστικά μοντέλα είναι πιο περίπλοκα, περιλαμβάνουν θερμοδυναμικούς νόμους και ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και λαμβάνουν υπόψη το επιφανειακό δυναμικό της στερεής επιφάνειας ^[10,17]. Τα εμπειρικά μοντέλα περιγράφουν τα πειραματικά δεδομένα, προσαρμόζοντάς τα σε προκαθορισμένες εξισώσεις. Οι πιο κοινές εξισώσεις είναι οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich, ωστόσο υπάρχουν πολλά μοντέλα που παρουσιάζονται στην βιβλιογραφία, όπως για παράδειγμα Sips, Toth, Hills, Flory-Huggins, Dubinin-Radushevich κλπ. ^[10,16,20-21].



Εικόνα 5.3: Ταξινόμηση των ισόθερμων ρόφησης σύμφωνα με τους Giles et al. (1974) (C = συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας μιας ένωσης, Q = η ροφημένη συγκέντρωση μιας ένωσης) ^[17].

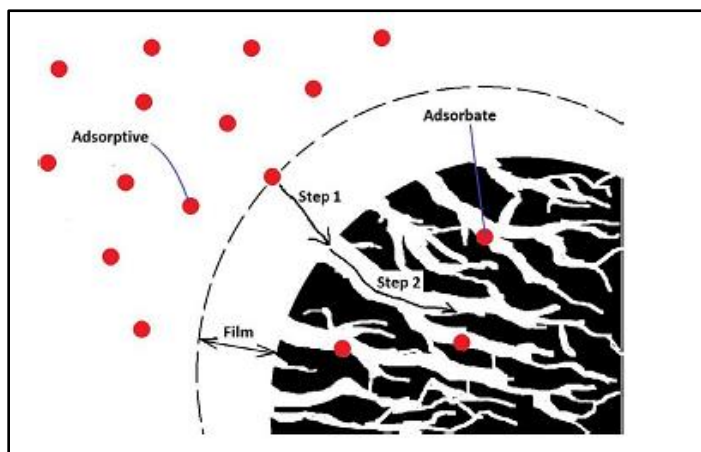
1.1.4. Κινητική ρόφησης

Ο ρυθμός με τον οποίο μια ροφημένη ουσία μεταφέρεται από το bulk διάλυμα στην στερεή επιφάνεια καθορίζει την κινητική της διαδικασίας ρόφησης και την αποτελεσματικότητα ενός υλικού ως ροφητή ^{[22-}

^{23]}. Σύμφωνα με τον Sparks (1999), για παράδειγμα, γενικά οι αντιδράσεις ανταλλαγής ιόντων σε εδαφολογικά περιβάλλοντα μπορεί να απαιτούν από λίγα δευτερόλεπτα έως ώρες για να φτάσει το σύστημα σε ισορροπία, ενώ η απορρόφηση μπορεί να διαρκέσει ακόμη και μήνες. Στα εδάφη, η απορρόφηση των μετάλλων είναι γρήγορη, συμβαίνει εντός χιλιοστών του δευτερολέπτου.

Η ρόφηση είναι μια πολύπλοκη διαδικασία που αποτελείται από πολλές στοιχειώδεις διαδικασίες (Εικόνα 5.4) ^[23], και πιο συγκεκριμένα: (α) μια ουσία (ιόν ή μόριο), που θα αποτελέσει τη ροφημένη ουσία, πλησιάζει στην φορτισμένη επιφάνεια ενός στερεού σωματιδίου, (β) η ηλεκτροστατική έλξη τραβά το ιόν προς το στερεό και το συνδέει στην επιφάνειά του (Στάδιο 1), (γ) εάν το στερεό είναι μικροπορώδες, η ροφημένη ουσία μπορεί να μετακινηθεί εντός των πόρων στο εσωτερικό του στερεού (Στάδιο 2), ενώ η διάχυση (εξωτερική και εσωτερική) απαιτεί περισσότερο χρόνο από την προσκόλληση στην επιφάνεια και αυτό είναι συνήθως το στάδιο της αντίδρασης που ελέγχει τον ρυθμό ^[23], και (δ) η ροφημένη ουσία συνδέεται μη αναστρέψιμα μέσα στο στερεό, σχηματίζοντας ιοντικούς δεσμούς.

Σε πολλές περιπτώσεις, η ρόφηση είναι τόσο γρήγορη που η κινητική της διαδικασίας δεν μπορεί να παρακολουθηθεί και τα δεδομένα καταγράφονται μετά την επίτευξη ισορροπίας. Από την άλλη πλευρά, σε πορώδη υλικά, όπως για παράδειγμα οι άργιλοι (παλυγορσκίτης), η διάχυση στους πόρους αποτελεί το στάδιο περιορισμού του ρυθμού και το σύστημα χρειάζεται περισσότερο από 24 ώρες για να φτάσει στην ισορροπία ^[3]. Για πορώδη μέσα, απαιτούνται υψηλές συγκεντρώσεις διαλυμένης ουσίας, μεγάλα σωματίδια ροφητή και καλή ανάμιξη για την μελέτη της κινητικής του συστήματος ^[22]. Η κινητική ρόφησης μελετάται σε στατικές και/ή δυναμικές συνθήκες.



Εικόνα 5.4: Διαδρομή ρόφησης μιας ουσίας από την υγρή φάση προς το εσωτερικό του πορώδους σωματιδίου ^[23].

1.1.4.1. Στατικά συστήματα ρόφησης

Στα συστήματα στατικής ρόφησης, χρησιμοποιείται σταθερή αναλογία στερεού:υγρού και η ρόφηση καταγράφεται σε σταδιακά χρονικά διαστήματα. Άλλες συνθήκες (π.χ. η θερμοκρασία) διατηρούνται

σταθερές. Η κινητική της ρόφησης περιγράφεται από τις λεγόμενες «κινητικές καμπύλες» που είναι γραφικές παραστάσεις, οι οποίες περιγράφουν την πρόσληψη μιας ουσίας από το στερεό συναρτήσει του χρόνου ^[22]. Οι κινητικές καμπύλες μπορούν να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με το συνολικό ρυθμό της αντίδρασης και τα χαρακτηριστικά του στερεού, προσαρμόζοντας το κατάλληλο μοντέλο στα πειραματικά δεδομένα. Τα διαθέσιμα μοντέλα ομαδοποιούνται σε δύο κατηγορίες: αυτές που περιγράφουν την μεταφορά μιας διαλυμένης ουσίας στην στερεή επιφάνεια (κινητικά μοντέλα) και εκείνες που παρακολουθούν την διάχυση ενός μορίου εντός του εσωτερικού του στερεού (μοντέλα διάχυσης). Τα κινητικά μοντέλα ψευδο-1ης τάξης, ψευδο-2ης τάξης, Elovich και Avrami αποτελούν τα πιο συνηθισμένα κινητικά μοντέλα, ενώ τα Crank, Vermeulen, Boyd, Weber-Morris και Bangham είναι μερικά από τα μοντέλα διάχυσης. Υπάρχουν επίσης μοντέλα που συνδυάζουν την επιφανειακή αντίδραση με την διάχυση των πόρων ^[16,23]. Τα μειονεκτήματα των στατικών συστημάτων κατά την μελέτη της κινητικής ρόφησης είναι: (α) ότι οι μετρήσεις γίνονται συνήθως μετά την ολοκλήρωση της αντίδρασης, (β) η τριβή μπορεί να αλλάξει την στερεή επιφάνεια, (γ) οι χαμηλοί χρόνοι αντίδρασης μπορεί να ενισχύσουν την μεταφορά μάζας, και (δ) τα στοιχεία που απελευθερώνονται από την ροφημένη ουσία δεν αφαιρούνται και ανταγωνίζονται με αυτή ^[5].

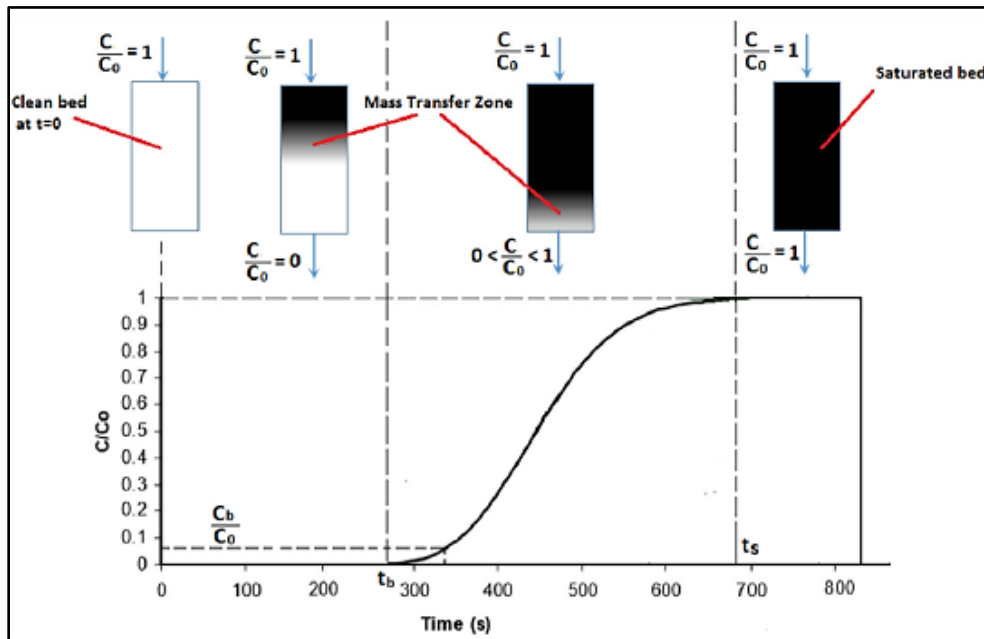
1.1.4.2. Δυναμικά συστήματα ρόφησης

Σε δυναμικά (συνεχή) συστήματα ρόφησης, η ροφημένη ουσία αντιδρά συνεχώς με τον ροφητή, λόγω της συνεχούς ροής του υγρού μέσω μίας σταθερής μάζας του ροφητή. Η δυναμική ρόφηση μπορεί να μελετηθεί χρησιμοποιώντας συσκευή στήλης σταθερής κλίνης. Η γραφική παράσταση της συγκέντρωσης υγρού στα διαλύματα εκροών ως συνάρτηση του χρόνου ονομάζεται «καμπύλη εξόδου» (Εικόνα 5.5). Η καμπύλη εξόδου έχει ένα σιγμοειδές σχήμα και δίνει πληροφορίες σχετικά με την μεταφορά του μορίου εντός ενός ροφητή, που ονομάζεται «ζώνη μεταφοράς μάζας (MTZ)». Ο χρόνος εξόδου (t_b) είναι ο χρόνος κατά τον οποίο η συγκέντρωση εκροής φτάνει το 5% της συγκέντρωσης εισροής. Όταν οι συγκεντρώσεις εισροής και εκροής είναι ίσες, η κλίνη θεωρείται κορεσμένη και η αντίστοιχη χρονική στιγμή ονομάζεται χρόνος κορεσμού (t_s). Το σχήμα της καμπύλης ελέγχεται από την συγκέντρωση τροφοδοσίας, τον ρυθμό ροής και τη μάζα του ροφητή. Μια απότομη καμπύλη υποδηλώνει ένα γρήγορο κορεσμό ή/και χαμηλή ικανότητα ρόφησης ^[23].

Η κινητική της δυναμικής ρόφησης περιγράφεται επίσης από τα αντίστοιχα μοντέλα μεταφοράς μάζας, όπως Bohart-Adams, Clark και Modified-Dose Response (MDR) κ.λπ. ^[23-24]. Αυτά τα μοντέλα είναι υπεραπλουστεύσεις της πραγματικής μεταφοράς μιας ροφημένης ουσίας, καθώς υποθέτουν μια κάθετη κίνηση μορίων και δεν λαμβάνουν υπόψη την αξονική διασπορά. Μια πλήρης περιγραφή της κινητικής της δυναμικής ρόφησης δίνεται χρησιμοποιώντας τις εξισώσεις Advection-Reaction-Dispersion (ARD) (Εξίσωση 5.1) ^[24]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho \frac{\partial q}{\partial z} + u \frac{\partial c}{\partial z} = D_L \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad (5.1)$$

όπου ε είναι το πορώδες της κλίνης, ρ η πυκνότητα του ροφητή, u η επιφανειακή ταχύτητα, z οι χωρικές συντεταγμένες και D_L η αξονική διασπορά. Η εγγενής πολυπλοκότητα στην επίλυση των εξισώσεων ARD απαιτεί την χρήση αριθμητικών κωδικών, όπως PHREEQC [25], HYDRUS [26] ή CXTFIT [27]. Παρά τις δυσκολίες αυτές, η δυναμική ρόφηση έχει κάποια πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τη στατική ρόφηση (Πίνακας 5.1), με σημαντικότερο αυτό της προσομοίωσης των συνθηκών πεδίου.



Εικόνα 5.5: Σχηματική ερμηνεία μιας καμπύλης εξόδου (C_0 = συγκέντρωση εισροής, C = συγκέντρωση εκροών, t_b = χρόνος εξόδου, t_s = χρόνος κορεσμού) (Tan and Hameed, 2017).

Η συμπεριφορά ρόφησης των ορυκτών μελετάται συνήθως υπό στατικές πειραματικές συνθήκες, οι οποίες είναι απλούστερες, αλλά περισσότερο χρονοβόρες, σε σύγκριση με τα πειράματα δυναμικού συστήματος. Αν και η στατική ρόφηση μπορεί να δώσει μια εικόνα για τους μηχανισμούς συγκράτησης, η δυναμική ρόφηση είναι πιο ρεαλιστική, όταν πραγματοποιείται προσπάθεια κατανόησης της ρόφησης υπό συνθήκες ροής. Η δυναμική ρόφηση βαρέων μετάλλων με την χρήση ορυκτών έχει διερευνηθεί χρησιμοποιώντας λατερίτες [29-30], σепιόλιθους [31-32], κτλ. Σμεκτίτες έχουν επίσης χρησιμοποιηθεί μετά από θερμική επεξεργασία ή επεξεργασία οξέος, προκειμένου να ελαχιστοποιηθεί η επεκτασιμότητά τους [33-36]. Αυτές οι μελέτες περιλαμβάνουν την διερεύνηση διαφόρων παραμέτρων, που ελέγχουν την ρόφηση σε κλίνες ορυκτών, όπως το ύψος της κλίνης, ο ρυθμός ροής και η αρχική στοιχειακή συγκέντρωση, ενώ τα

πειραματικά δεδομένα προσαρμόζονται στα αντίστοιχα δυναμικά κινητικά μοντέλα. Ορισμένα ζητήματα που εξακολουθούν να είναι υπάρχουν ωστόσο είναι τα ακόλουθα:

- Οι περισσότερες μελέτες επικεντρώνονται στην εφαρμογή διαφορετικών μαθηματικών μοντέλων, ώστε να ταιριάζουν στα πειραματικά δεδομένα χωρίς να συσχετίζονται οι παράμετροι του μοντέλου με τα χαρακτηριστικά των υλικών ή την δυναμική του συστήματος ^[29].
- Υπάρχει συνήθως ένα κενό μεταξύ στατικών και δυναμικών δεδομένων ρόφησης, καθώς υπάρχουν λίγες μελέτες που αφορούν στην συμπεριφορά συγκράτησης και στις δύο συνθήκες ^[37].

Πίνακας 5.1: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα των πειραμάτων της κινητικής δυναμικής ρόφησης έναντι εκείνων της κινητικής στατικής ρόφησης ^[17,28].

| Πλεονεκτήματα | Μειονεκτήματα |
|--|--|
| Υψηλή αναλογία στερεών: υγρών, με μεγαλύτερη ακρίβεια στην περιγραφή των διεργασιών που συμβαίνουν σε ένα φυσικό σύστημα, όπως για παράδειγμα σε έναν υδροφορέα. | Μπορούν να εμφανιστούν συνθήκες μη ισορροπίας, δηλαδή στάσιμες ζώνες, προτιμητέες διαδρομές ροής. |
| Μπορεί γρήγορα να δώσει πληροφορίες σχετικά με τη μεταφορά διαλυμένων ουσιών και για τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του συστήματος | Μπορεί να δώσει υπερεκτιμημένα αποτελέσματα απορρόφησης, σε σχέση με τα φυσικά συστήματα, λόγω της αργής κινητικής ρόφησης ή της ταχύτητας ροής του διαλύματος |
| Μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μελέτη της εκρόφησης | Η αναπαραγωγιμότητα των στηλών είναι δύσκολο να επιτευχθεί |
| Είναι λιγότερο χρονοβόρα | Απαιτεί πολύ καλή γνώση των υδραυλικών παραμέτρων του στερεού μέσου. |
| Επιτρέπει την παρατήρηση υδροδυναμικών διεργασιών, όπως πρόσφυση, μεταφορά, διασπορά, διάχυση κ.λπ. | Ο προσδιορισμός των υδροδυναμικών συνθηκών απαιτεί τη μέτρηση της συγκέντρωσης ενός αδρανούς ιχνηθέτη |

Οι περισσότερες μελέτες στατικής ή δυναμικής ρόφησης διερευνούν την επιλεκτικότητα και τον ανταγωνισμό σε εργαστηριακά πολύ-στοιχειακά υδατικά διαλύματα ^[38-41]. Σε μερικές μελέτες, τα τεχνητά διαλύματα βαρέων μετάλλων προσομοιώνουν βιομηχανικά και γεωργικά απόβλητα ή απόβλητα μεταλλείων ^[42-43], ενώ υπάρχουν λίγες πρόσφατες μελέτες που χρησιμοποιούν φυσικά μολυσμένα διαλύματα ^[44-47]. Τα πειράματα έδειξαν ότι η επιλεκτικότητα εξαρτάται από τις φυσικοχημικές ιδιότητες, τόσο της ροφημένης ουσίας, όσο και του ροφητή ^[38-40]. Αν και η χρήση τεχνητών πολυ-στοιχειακών

διαλυμάτων μπορεί να παρέχει πληροφορίες σχετικά με τον ανταγωνισμό ρόφησης, τα αποτελέσματα που λαμβάνονται μπορεί να μην είναι αντιπροσωπευτικά κατά την μελέτη φυσικών συστημάτων [16].

2. Προετοιμασία υλικών προσρόφησης

Τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία, είναι ο ζεόλιθος και ο ατταπουλγίτης. Ο φυσικός ζεόλιθος, ο οποίος αποτελείται κατά 85% από κλινοπιλόλιθο, προμηθεύτηκε από την εταιρεία IMERYS Industrial Minerals S.A. και ο ατταπουλγίτης ή παλυγορσκίτης από την GEOHELLAS S.A. Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Γενικής Χημείας της Σχολής Χημικών Μηχανικών ΕΜΠ.

Τα ορυκτά πριν την χρήση τους εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό, ώστε να απομακρυνθεί η σκόνη από την επιφάνειά τους. Στη συνέχεια, ξηράνθηκαν σε φούρνο στους 105°C, έως ότου αποκτήσουν περιεκτικότητα ίση με 11% περίπου σε υγρασία, η οποία ήταν η βέλτιστη περιεκτικότητα σε νερό για κονιοποίηση. Τα ορυκτά κονιοποιήθηκαν με την βοήθεια αχάτινου γουδιού (Εικόνα 5.6) και κοσκινίστηκαν σε 60 mesh για την παραγωγή εργαστηριακών δειγμάτων παρόμοιας κατανομής μεγέθους σωματιδίων. Στη συνέχεια, τοποθετήθηκαν σε ξηραντήρα με silica gel μέχρι την τελική χρήση τους για την διεξαγωγή των πειραμάτων δυναμικής ρόφησης.

Η ποσότητα των ορυκτών χωρίστηκε σε έξι ισόποσα μέρη (50 g) και το καθένα υποβλήθηκε σε θερμική επεξεργασία για 6 h υπό την επίδραση διαφορετικής θερμοκρασίας. Οι θερμοκρασίες που επιλέχθηκαν για την θερμική κατεργασία ήταν 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C και 600°C. Συνολικά παρασκευάστηκαν 12 δείγματα έπειτα από την διαδικασία αυτή, 6 για το κάθε ορυκτό (Εικόνα 5.7). Ωστόσο, στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθούν μόνο τα δείγματα από το εκάστοτε ορυκτό που είχαν υποστεί θερμική επεξεργασία στους 200°C και 400°C, προκειμένου να μειωθεί ο συνολικός χρόνος της πειραματικής διαδικασίας και να είναι δυνατή μια πρώτη εκτίμηση της επίδρασης της θερμικής επεξεργασίας στην προσροφητική ικανότητα των ορυκτών. Ακόμη, χρησιμοποιήθηκαν τα ορυκτά στην φυσική τους μορφή, δηλαδή χωρίς καμία επιπλέον επεξεργασία πέραν της έκπλυσης και ξήρανσης.



Εικόνα 5.6: Κονιοποίηση των ορυκτών (αρχείο συγγραφέα).



Εικόνα 5.7: Δείγματα αεταπουλίτη ύστερα από θερμική κατεργασία (αρχείο συγγραφέα).

3. Προετοιμασία χημικών αντιδραστηρίων

Τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα δυναμικής ρόφησης αυτής της μελέτης περιλαμβάνουν διαλύματα Pb διαφορετικών συγκεντρώσεων και διάλυμα νιτρικού οξέος 2% (HNO_3 65%, Penta, Prague, Czech Republic). Απιονισμένο νερό χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή όλων των αναλυτικών διαλυμάτων. Διαλύματα μολύβδου με συγκεντρώσεις ίσες με 50 και 100 mg/L παρασκευάστηκαν με ζύγιση και διάλυση της κατάλληλης ποσότητας άλατος $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Ing. Petr Svec-Penta Chemicals sro) σε απιονισμένο νερό (βλ. Παράρτημα Β).

4. Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 5^ο)

1. Sposito, G. (2008) *The Chemistry of Soils*. P. in: Oxford Univ. Press. Second. Oxford University Press, New York, US, 1689-1699 pp.
2. Dabrowski, A. (2001) Adsorption - From theory to practice. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 93, 135–224.
3. Tran, H.N., You, S.J., Hosseini-Bandegharaei, A. & Chao, H.P. (2017) Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: A critical review. *Water Research*, 120, 88–116. Elsevier Ltd.
4. Stumm, W. (1992) *Chemistry of the Interface Processes at the Mineral-Water*. P. in: New York. Wiley-Interscience Publication, 425 pp.
5. Sparks, D.L. (2003) *Environmental Soil Chemistry*. P. in: Acad. Press. Second. Academic press.
6. Sparks, D.L. (2005a) Terminology and Role of Sorption Processes in Soils. *Encyclopedia of Soils in the Environment*, 532–537. Elsevier Ltd., NY, USA.
7. Jackson, T.A. (1998) The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. P. in: *Environmental Interactions of Clays*.
8. Robalds, A., Naja, G.M. & Klavins, M. (2016) Highlighting inconsistencies regarding metal biosorption. *Journal of Hazardous Materials*, 304, 553–556. Elsevier B.V.
9. Worch, E. (2012) Adsorption technology in water treatment: Fundamentals, processes, and modeling. P. in: *Walter de Gruyter*. 344 pp.
10. Bradl, H.B. (2004) Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents. *Journal of Colloid and Interface Science*, 277, 1–18.
11. Smith, K.S. (1999) Metal Sorption on Mineral Surfaces: An Overview with Examples Relating to Mineral Deposits. *Rev. Econ. Geol.*, 6A–6B, 161–182.
12. Sparks, D.L. (2005b) Toxic Metals in the Environment: The Role of Surfaces. *Elements*, 1, 193–197.
13. Covelo, E.F., Vega, F.A. & Andrade, M.L. (2007b) Simultaneous sorption and desorption of Cd, Cr, Cu, Ni, Pb, and Zn in acid soils. I. Selectivity sequences. *Journal of Hazardous Materials*, 147, 852–861.
14. Usman, A.R.A. (2008) The relative adsorption selectivities of Pb, Cu, Zn, Cd and Ni by soils developed on shale in New Valley, Egypt. *Geoderma*, 144, 334–343.
15. Violante, A. (2013) Elucidating Mechanisms of Competitive Sorption at the Mineral/Water Interface. P. in: *Advances in Agronomy*. Elsevier, 111-176 pp.

16. Malamis, S. & Katsou, E. (2013) A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *J. Hazard. Mater.*, 252–253, 428–461. Elsevier B.V.
17. Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V. & Krimissa, M. (2007) Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22, 249–275.
18. Giles, C.H., Smith, D. & Huitson, A. (1974) A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *J. Colloid Interface Sci.*, 47, 755–765.
19. Hinz, C. (2001) Description of sorption data with isotherm equations. *Geoderma*, 99, 225–243.
20. Foo, K.Y. & Hameed, B.H. (2010) Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chem. Eng. J.*, 156, 2–10.
21. Ismadji, S., Soetaredjo, F.E. & Ayucitra, A. (2015) Clay Materials for Environmental Remediation. P. in.: Springer B. Springer *briefs in Green Chemistry for Sustainability*, India, 124 pp.
22. Gupta, S. Sen & Bhattacharyya, K.G. (2011) Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 162, 39–58. Elsevier B.V.
23. Tan, K.L. & Hameed, B.H. (2017) Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25–48. Elsevier B.V.
24. Xu, Z., Cai, J. & Pan, B.-C. (2013) Mathematically modeling fixed-bed adsorption in aqueous systems. *Journal of Zhejiang University SCIENCE A*, 14, 155–176.
25. Parkhurst, B.D.L. & Appelo, C. a J. (1999) User's Guide To PHREEQC (version 2) — a Computer Program for Speciation, and Inverse Geochemical Calculations. *Exchange Organizational Behavior Teaching Journal*, D, 326.
26. Šimůnek, J., Genuchten, M.T. van, Šejna, M., van Genuchten, M.T. & Šejna, M. (2005) The HYDRUS-1D software package for simulating the one-dimensional movement of water, heat, and multiple solutes in variably-saturated media, Version 3.0. *HYDRUS Software Series 1*.
27. Toride, N., Leij, F.J. & van Genuchten, M.T. (1995) The CXTFIT Code for estimating transport parameters from Laboratory or Field tracer experiments. *Riverside, California*, 131 pp.
28. Bi, E., Schmidt, T.C. & Haderlein, S.B. (2010) Practical issues relating to soil column chromatography for sorption parameter determination. *Chemosphere*, 80, 787–793. Elsevier Ltd.
29. Maiti, A., DasGupta, S., Basu, J.K. & De, S. (2008) Batch and column study: Adsorption of arsenate using untreated laterite as adsorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 1620–1629.

30. Chotpantarat, S., Ong, S.K., Sutthirat, C. & Osathaphan, K. (2012) Competitive modeling of sorption and transport of Pb²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ under binary and multi-metal systems in lateritic soil columns. *Geoderma*, 189–190, 278–287. Elsevier B.V.
31. Brigatti, M.F., Lugli, C. & Poppi, L. (2000) Kinetics of heavy-metal removal and recovery in sepiolite. *Appl. Clay Sci.*, 16, 45–57.
32. Turan, M., Mart, U., Yüksel, B. & Çelik, M.S. (2005) Lead removal in fixed-bed columns by zeolite and sepiolite. *Chemosphere*, 60, 1487–1492.
33. Bertagnolli, C., Kleinübing, S.J. & da Silva, M.G.C. (2011) Preparation and characterization of a Brazilian bentonite clay for removal of copper in porous beds. *Appl. Clay Sci.*, 53, 73–79. Elsevier B.V.
34. Gimenes, M.L., de Almeida Neto, A.F.A.F., Vieira, M.G.A., Da Silva, M.G.C., de Freitas, E.D., de Almeida, H.J., de Almeida Neto, A.F. & Vieira, M.G.A. (2013) Continuous-flow copper adsorption in regenerable calcined clay columns. *Chem. Eng. Trans.*, 32, 2023–2028.
35. da Rosa, C.A., Ostroski, I.C., Gimenes Meneguim, J., Gimenes, M.L. & Barros, M.A.S.D.S.D. (2015) Study of Pb²⁺ adsorption in a packed bed column of bentonite using CFD. *Appl. Clay Sci.*, 104, 48–58. Elsevier B.V.
36. de Freitas, E.D., de Almeida, H.J., de Almeida Neto, A.F. & Vieira, M.G.A. (2018) Continuous adsorption of silver and copper by Verde-lodo bentonite in a fixed bed flow-through column. *Journal of Cleaner Production*, 171, 613–621.
37. Wibulswas, R. (2004) Batch and fixed bed sorption of methylene blue on precursor and QACs modified montmorillonite. *Sep. Purif. Technol.*, 39, 3–12.
38. Kubilay, Ş., Gürkan, R. & Şahan, T. (2007) Removal of Cu(II), Zn(II) and Co(II) ions from aqueous solutions by adsorption onto natural bentonite. *Adsorption*, 13, 41–51.
39. Zhu, J., Cozzolino, V., Pigna, M., Huang, Q., Caporale, A.G. & Violante, A. (2011) Sorption of Cu, Pb and Cr on Na-montmorillonite: Competition and effect of major elements. *Chemosphere*, 84, 484–489. Elsevier Ltd.
40. Bourliva, A., Michailidis, K., Sikalidis, C., Filippidis, A., Betsiou, M. & Betsou, M. (2015) Adsorption of Cd (II), Cu (II), Ni (II) and Pb (II) onto natural bentonite: study in mono- and multi-metal systems. *Environmental Earth Sciences*, 73, 5435–5444.
41. Nguyen, T.C., Loganathan, P., Nguyen, T.V., Vigneswaran, S., Kandasamy, J. & Naidu, R. (2015) Simultaneous adsorption of Cd, Cr, Cu, Pb, and Zn by an iron-coated Australian zeolite in batch and fixed-bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 270, 393–404. Elsevier B.V.
42. Ruiz, A.I., Fernández, R., Sánchez Jiménez, N., Rodríguez Rastro, M., Regadío, M., de Soto, I.S. & Cuevas, J. (2012) Improvement of attenuation functions of a clayey sandstone for landfill

- leachate containment by bentonite addition. *Science of the Total Environment*, 419, 81–89. Elsevier B.V.
43. Vhahangwele, M. & Mugeru, G.W. (2015) The potential of ball-milled South African bentonite clay for attenuation of heavy metals from acidic wastewaters: Simultaneous sorption of Co^{2+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+} ions. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 3, 2416–2425. Elsevier B.V.
 44. Arfaoui, S., Srasra, E. & Frini-Srasra, N. (2005) Application of clays to treatment of tannery sewages. *Desalination*, 185, 419–426.
 45. Oubagaranadin, J.U.K., Murthy, Z.V.P. & Mallapur, V.P. (2010) Removal of Cu (II) and Zn(II) from industrial wastewater by acid-activated montmorillonite-illite type of clay. *Comptes Rendus Chimie*, 13, 1359–1363. Academie des sciences.
 46. Mohamad, N., Abustan, I., Mohamad, M. & Samuding, K. (2018) Metal removal from municipal landfill leachate using mixture of laterite soil, peat soil and rice husk. *Materials Today: Proceedings*, 5, 21832–21840. Elsevier Ltd.
 47. Nayanthika, I.V.K., Jayawardana, D.T., Bandara, N.J.G.J., Manage, P.M. & Madushanka, R.M.T.D. (2018) Effective use of iron-aluminum rich laterite-based soil mixture for treatment of landfill leachate. *Waste Management*, 74, 347–361. Elsevier Ltd.

Κεφάλαιο 6°:

Μελέτη προσροφητικής ικανότητας ορυκτών

1. Εισαγωγή

Αν και τα πειράματα στατικής προσρόφησης (static sorption) χρησιμοποιούνται για μια θεμελιώδη περιγραφή της διεργασίας της προσρόφησης υπό ελεγχόμενες συνθήκες, η δυναμική προσρόφηση σε στήλες σταθερής κλίνης είναι πιο ρεαλιστική όταν μελετά φυσικά συστήματα, όπως για παράδειγμα οι υδροφορείς ^[1]. Στη βιβλιογραφία υπάρχουν αρκετές αναφορές για στήλες σταθερής κλίνης διαφόρων προσροφητικών υλικών ^[2-7].

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προκαταρκτικών ερευνών σχετικά με την ικανότητα προσρόφησης θερμικά και μη τροποποιημένου ζεόλιθου και ατταπουλγίτη και την κινητική της ρόφησης υπό δυναμικές συνθήκες. Η δυναμική προσρόφηση είναι συνήθως συνάρτηση διαφόρων παραγόντων, όπως το ύψος της κλίνης, ο ρυθμός ροής, το pH και συγκέντρωση του διαλύματος. Στην παρούσα μελέτη, αυτοί οι παράγοντες δεν διερευνήθηκαν συστηματικά, ωστόσο οι πειραματικές παράμετροι ήταν προκαθορισμένες βάσει πειραμάτων στατικής προσρόφησης. Ο σκοπός αυτού του συνόλου πειραμάτων ήταν:

- (α) η μελέτη της συμπεριφοράς ρόφησης των εξεταζόμενων ορυκτών υπό συνεχή ροή, και
- (β) η διερεύνηση των πτυχών της κινητικής απορρόφησης, οι οποίες δεν μπορούσαν να εκτιμηθούν κατά την διενέργεια πειραμάτων στατικής ρόφησης.

2. Πειραματική διάταξη

Τα πειράματα δυναμικής ρόφησης σε λειτουργία ανοδικής ροής πραγματοποιήθηκαν σε στήλες σταθερής κλίνης υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες. Οι στήλες κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας σύριγγες PVC των 5 mL (διαμέτρου 1,2 mm) (βλ. Παράρτημα Α για αναλυτική περιγραφή του τρόπου κατασκευής των στηλών).

Τα υλικά που δοκιμάστηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων δυναμικής ρόφησης ήταν δείγματα φυσικού (μη τροποποιημένου) ζεόλιθου (raw_z) και θερμικά κατεργασμένου ζεόλιθου στους 200°C (200_z) και 400°C (400_z), καθώς και φυσικού (μη τροποποιημένου) ατταπουλγίτη (raw_a) και θερμικά κατεργασμένου ατταπουλγίτη στους 200°C (200_a) και 400°C (400_a).

Προκειμένου να μειωθεί ο συνολικός χρόνος των πειραμάτων δυναμικής ρόφησης, όλα τα δείγματα αραιώθηκαν με χαλαζιακή άμμο (μέγεθος σωματιδίων 10-30 μm). Η χαλαζιακή άμμος επιλέχθηκε ως μέσο αραιώσης για τη βελτίωση των υδραυλικών ιδιοτήτων των προσροφητικών υλικών^[8]. Επιπλέον, ο χαλαζίας θεωρείται αδρανές υλικό σε ό,τι αφορά τη ρόφηση. Η βέλτιστη αναλογία αραιώσης που επιλέχθηκε, προκειμένου να αυξηθεί ο συντελεστής διαπερατότητας, ήταν 1:7 (υπό εξέταση ορυκτό/χαλαζιακή άμμος), με βάση προηγούμενες εργαστηριακές δοκιμές (τα δεδομένα δεν εμφανίζονται). Ως εκ τούτου, το μείγμα που προέκυψε αποτελούταν κατά 12% από το εκάστοτε εξεταζόμενο ορυκτό (0,5 g) και κατά 88% από χαλαζιακή άμμο (3,5 g). Τα μείγματα που προέκυψαν ομογενοποιήθηκαν μηχανικά με ανάμιξη σε περιστροφικό αναδευτήρα για τουλάχιστον 30 λεπτά.

Τα μείγματα τοποθετήθηκαν στην εκάστοτε σύριγγα και πιέστηκαν χειροκίνητα, χρησιμοποιώντας το έμβολο της σύριγγας, προκειμένου να επιτευχθεί ομοιόμορφο ύψος κλίνης. Στο κάτω και στο πάνω μέρος της στήλης τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας (Εικόνα 6.1). Παρασκευάστηκαν δύο στήλες για κάθε μείγμα ορυκτού-χαλαζιακής άμμου, ώστε να ελεγχθεί η επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων. Στήλες που περιείχαν μόνο χαλαζιακή άμμο παρασκευάστηκαν επίσης ως στήλες ελέγχου, ώστε να εξεταστεί η επίδραση του παράγοντα αραιώσης στην κατακράτηση των ιόντων μολύβδου.



Εικόνα 6.1: Εργαστηριακή διάταξη των πειραμάτων δυναμικής ρόφησης χρησιμοποιώντας σύριγγες των 5 mL.

Στη συνέχεια, οι στήλες προσαρμόστηκαν σε περισταλτικές αντλίες μικρο-ροής μεταβλητής ταχύτητας και τριών καναλιών (BQ80S, LeadFluid Co. Ltd) μέσω σωλήνων σιλικόνης (Εικόνα 6.2), επιτρέποντας την ανοδική τροφοδοσία του διαλύματος μολύβδου. Η ανοδική ροή επιλέχθηκε προκειμένου να εμποδίσει το φράξιμο εντός της στήλης. Χρησιμοποιήθηκαν δύο αντλίες, επιτρέποντας την ταυτόχρονη λειτουργία 6

στηλών. Οι στήλες κορέστηκαν με διπλά απιονισμένο νερό, με ανοδική ροή 0,07 mL/min (0,5 rpm) για 48 ώρες, ώστε να σταθεροποιηθεί το πορώδες. Το pH των εκροών στην ισορροπία βρέθηκε να είναι περίπου 8. Προηγούμενα εργαστηριακά πειράματα, όπου χρησιμοποιήθηκαν μονοστοιχειακά διαλύματα (μη δημοσιευμένα δεδομένα) έδειξαν ότι οι επιλεγμένες πειραματικές παράμετροι, δηλαδή ο λόγος χαλαζία/υπό εξέταση ορυκτού, ο ρυθμός ροής και ο χρόνος κορεσμού, επέτρεψαν την μελέτη της δυναμικής ρόφησης σε σχετικά σύντομους χρόνους λειτουργίας (έως 24 ώρες).



Εικόνα 6.2: Περισταλτικές αντλίες μικρο-ροής μεταβλητής ταχύτητας και τριών καναλιών που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα δυναμικής ρόφησης.

Η bulk πυκνότητα των κλινών υπολογίστηκε από τις διαστάσεις τους, δηλαδή από τον όγκο (V_b) και το ύψος (H_b) κάθε κλίνης. Το πορώδες ϵ εκτιμήθηκε από τον όγκο της κλίνης (V_b) και τον όγκο που καταλαμβάνουν τα στερεά (V_s) (Εξίσωση 6.1):

$$\epsilon = \frac{V_b - V_s}{V_b} \quad (6.1)$$

Λαμβάνοντας υπόψη το ειδικό βάρος του χαλαζία ($2,65 \text{ g/cm}^3$) και τη συνολική μάζα της κλίνης ως 4 g, ο V_s υπολογίστηκε ίσος με 1,51 mL. Τα χαρακτηριστικά των στηλών παρουσιάζονται στους Πίνακες 6.1 και 6.2.

Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά των στηλών για τα πειράματα σε pH=3,5 (διάμετρος στήλης D=1,2cm).

| Δείγμα στήλης | Μάζα προσοροφητικού υλικού (g) | Μάζα χαλαζία (g) | Ύψος κλίνης (H _b) (cm) | Όγκος στήλης (V _b) (mL) | Bulk πυκνότητα (g/cm ³) | Πορώδες ε | pH ισορροπίας |
|------------------|---|------------------------|---|--|---|--------------|------------------|
| Qz-raw_z | 0,5 | 3,5 | 2,0 | 2,5 | 1,6 | 0,4 | 7,0 |
| Qz-200_z | 0,5 | 3,5 | 2,0 | 2,5 | 1,6 | 0,4 | 7,4 |
| Qz-400_z | 0,5 | 3,5 | 2,2 | 2,8 | 1,4 | 0,5 | 8,3 |
| Qz-raw_a | 0,5 | 3,5 | 2,2 | 2,8 | 1,4 | 0,5 | 9,1 |
| Qz-200_a | 0,5 | 3,5 | 2,0 | 2,5 | 1,6 | 0,4 | 9,3 |
| Qz-400_a | 0,5 | 3,5 | 2,1 | 2,7 | 1,5 | 0,4 | 9,2 |
| Qz | - | 4,0 | 2,0 | 2,2 | 1,8 | 0,3 | 8,5 |

Πίνακας 6.2.: Χαρακτηριστικά των στηλών για τα πειράματα σε pH=5,5 (διάμετρος στήλης D=1,2cm).

| Δείγμα στήλης | Μάζα προσοροφητικού υλικού (g) | Μάζα χαλαζία (g) | Ύψος κλίνης (H _b) (cm) | Όγκος στήλης (V _b) (mL) | Bulk πυκνότητα (g/cm ³) | Πορώδες ε | pH ισορροπίας |
|------------------|---|------------------------|---|--|---|--------------|------------------|
| Qz-raw_z | 0,5 | 3,5 | 2,1 | 2,6 | 1,6 | 0,4 | 8,3 |
| Qz-200_z | 0,5 | 3,5 | 2,0 | 2,5 | 1,6 | 0,4 | 8,8 |
| Qz-400_z | 0,5 | 3,5 | 2,2 | 2,8 | 1,4 | 0,5 | 8,5 |
| Qz-raw_a | 0,5 | 3,5 | 2,2 | 2,8 | 1,4 | 0,5 | 8,9 |
| Qz-200_a | 0,5 | 3,5 | 2,0 | 2,5 | 1,6 | 0,4 | 9,1 |
| Qz-400_a | 0,5 | 3,5 | 2,1 | 2,7 | 1,5 | 0,4 | 8,8 |
| Qz | - | 4,0 | 2,0 | 2,2 | 1,8 | 0,3 | 8,5 |

Μετά τον κορεσμό με δισαπενταγμένο νερό, χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα Pb δύο διαφορετικών συγκεντρώσεων (50 και 100 mg/L), δύο διαφορετικών τιμών pH (3,5 και 5,5), ενώ χρησιμοποιήθηκαν επίσης δύο ρυθμοί ροής ίσοι με 0,32 mL/min (2rpm) και 0,63 mL/min (4rpm), αντίστοιχα. Οι συγκεντρώσεις μετάλλου επιλέχθηκαν με βάση την υψηλή ικανότητα προσρόφησης των εξεταζόμενων ορυκτών και την ομοιόμορφη κατανομή δεδομένων ρόφησης σε batch πειράματα, τόσο για χαμηλό όσο και για υψηλό περιεχόμενο σε στερεά. Οι χαμηλοί ρυθμοί ροής επιλέχθηκαν λόγω του μικρού μεγέθους

της στήλης, προκειμένου να επιτευχθεί ισορροπία χωρίς να διαταραχθεί το στερεό μέσο, σχηματίζοντας προτιμητέες διαδρομές ροής. Δείγματα συλλέγονταν περιοδικά από την κορυφή των στηλών και ο όγκος εκροής, ο χρόνος και το pH καταγράφονταν αμέσως μετά την συλλογή. Τα δείγματα που συλλέγονταν δεν περιείχαν σωματίδια, γεγονός που επιβεβαίωσε ότι ο υαλοβάμβακας επέτρεψε την διήθηση των λαμβανόμενων εκροών, επομένως δεν χρειάστηκε επιπλέον διήθηση. Η καταγραφή του pH των συλλεγόμενων δειγμάτων επέτρεψε τον προσδιορισμό του χρόνου κορεσμού, και κατά συνέπεια, το πέρας του πειράματος. Οι συγκεντρώσεις μολύβδου προσδιορίστηκαν μέσω της ατομικής απορρόφησης (AAS). Χρησιμοποιήθηκαν δύο αντίγραφα για κάθε μείγμα εξεταζόμενου ορυκτού/χαλαζία, για τον έλεγχο της αναπαραγωγιμότητας των αποτελεσμάτων, ενώ για την ερμηνεία των δεδομένων χρησιμοποιήθηκε η μέση τιμή των μετρήσεων.

3. Καμπύλες εξόδου (breakthrough curves)

Όπως παρουσιάζεται στο κεφάλαιο 5, τα πειράματα δυναμικής ρόφησης περιγράφονται από τις λεγόμενες «breakthrough καμπύλες» ή «καμπύλες εξόδου» (Εικόνα 5.5). Αυτές οι καμπύλες παρουσιάζουν την εξέλιξη του κορεσμού της κλίνης (που εκφράζεται από τη συγκέντρωση μετάλλου στα συλλεγόμενα δείγματα) ως συνάρτηση του χρόνου έκλυσης. Η μορφή της breakthrough καμπύλης παρέχει πληροφορίες σχετικά με τη δυναμική μεταφοράς μάζας και την κινητική ρόφησης. Η ποσότητα μετάλλου που συγκρατείται από την στήλη σε χρόνο breakthrough (t_b) ή κορεσμού (t_s), δηλαδή στο 10% και 90% της συγκέντρωσης του εισερχόμενου διαλύματος), τα M_b και M_s (σε mg) αντίστοιχα, υπολογίζονται μέσω ολοκληρώματος της περιοχής πάνω από την καμπύλη breakthrough σε συνάρτηση με το χρόνο ^[9] (Εξίσωση 6.2).

$$M = \frac{QC_0}{1000} \int_0^t \left(1 - \frac{C_t}{C_0}\right) dt - \varepsilon \frac{\pi D^2 H_b}{4} \quad (6.2)$$

όπου M είναι η συγκρατούμενη ποσότητα μετάλλου (mg), Q είναι ο ρυθμός ροής (mL/min) του εισερχόμενου διαλύματος με συγκέντρωση C_0 (mg/L), t είναι ο χρόνος έκπλυσης, ε είναι το πορώδες της κλίνης, D η διάμετρος της στήλης (cm) και H_b το ύψος της κλίνης. Επομένως, σε $t = t_b$ ισχύει $M = M_b$ και σε $t = t_s$ ισχύει $M = M_s$ αντίστοιχα. Ο δεύτερος όρος είναι η «συνάρτηση σφάλματος» και αντιπροσωπεύει την ποσότητα μετάλλου που παραμένει στους πόρους του ροφητικού μέσου και είναι συνάρτηση του πορώδους της κλίνης ^[9].

Η συνολική ποσότητα μετάλλου (M_{tot} , σε mg) ενός διαλύματος με συγκέντρωση C_0 (mg/L), που τροφοδοτείται μέσω της στήλης υπολογίζεται ως εξής^[10] (Εξίσωση 6.3):

$$M_{tot} = \frac{C_0 \times Q \times t_s}{1000} \quad (6.3)$$

Τα ποσοστά κατακράτησης (%) κατά το breakthrough και τον κορεσμό αντίστοιχα, υπολογίζονται σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση (Εξίσωση 6.4):

$$retention\% = \frac{M_b \text{ (or } M_s)}{M_{tot}} \times 100 \quad (6.4)$$

Η ποσότητα του προσροφημένου μετάλλου ανά ροφητική μάζα σε κορεσμό, q_s (mg/g), δίνεται διαιρώντας την M_s με τη ροφητική μάζα (0,5 g).

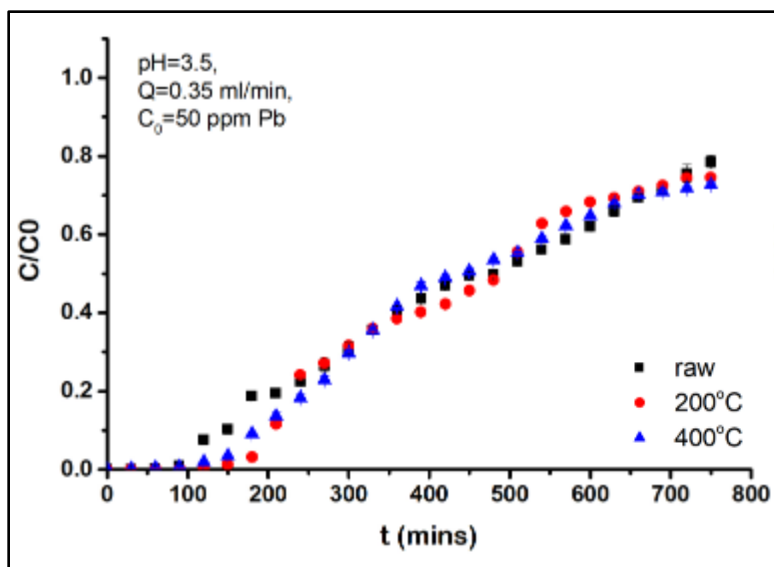
Οι καμπύλες εξόδου για το σύνολο των πειραμάτων παρουσιάζονται στην παράγραφο 4 που ακολουθεί, όπου γίνεται η αναλυτική παρουσίαση των πειραματικών κύκλων.

4. Πειραματικοί κύκλοι

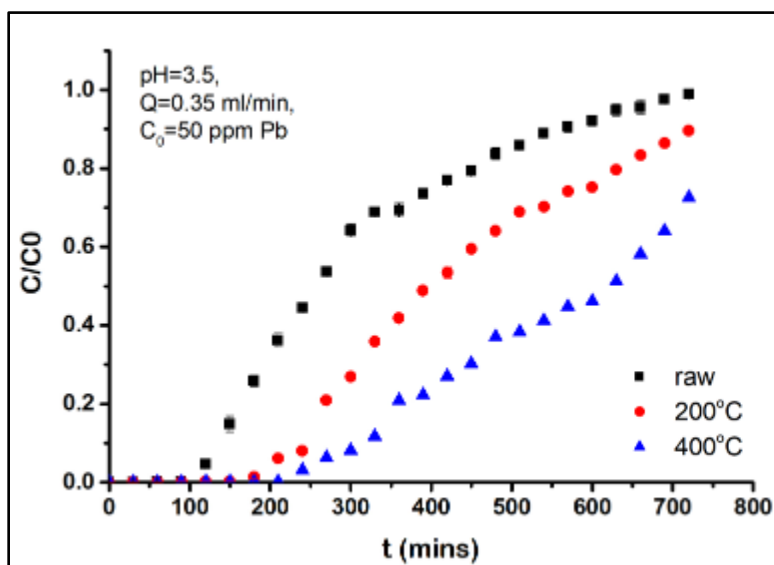
4.1. Πρώτος πειραματικός κύκλος ($C_0=50$ ppm Pb, pH=3.5, $Q=0.35$ mL/min)

Αρχικά, για την διεξαγωγή του πειράματος παρασκευάστηκαν 6 L διαλύματος $Pb[(NO_3)_2]$ περιεκτικότητας 50 ppm (βλ. Παράρτημα Β). Τα δείγματα που εξετάστηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε σχέση με τον Pb ήταν μείγματα φυσικού (raw_z) και θερμικά (200_z και 400_z) τροποποιημένου ζεόλιθου με χαλαζία, καθώς και μείγματα φυσικού (raw_a) και θερμικά (200_a και 400_a) τροποποιημένου ατταπουλγίτη με χαλαζία. Το pH του αρχικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου ρυθμίστηκε να είναι ίσο με 3,5 με την βοήθεια διαλύματος HNO_3 2%, ενώ η ταχύτητα ροής των περισταλτικών αντλιών ρυθμίστηκε να ισούται με 0,35 mL/min (2rpm).

Οι καμπύλες εξόδου που προέκυψαν σε αυτό τον πειραματικό κύκλο παρουσιάζονται στις Εικόνες 6.3-6.4 που ακολουθούν, ενώ τα πλήρη πειραματικά δεδομένα παραθέτονται στον Πίνακα Α του Παραρτήματος Γ.



Εικόνα 6.3: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα μείγματα ζεόλιθου/χαλαζία ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$).



Εικόνα 6.4: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα μείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$).

Σχολιασμός καμπυλών

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω το ολοκλήρωμα του πάνω μέρους της εκάστοτε καμπύλης εξόδου αντιστοιχεί στην προσροφημένη ποσότητα (q) μολύβδου από τα υπό μελέτη προσροφητικά υλικά. Όσο μικρότερη είναι η επιφάνεια του ολοκληρώματος, τόσο πιο απότομη είναι η κλίση της καμπύλης εξόδου, και κατά συνέπεια τόσο μεγαλύτερη είναι και η ταχύτητα με την οποία πραγματοποιείται η προσρόφηση

του μολύβδου από τα εξεταζόμενα ορυκτά. Η μεγαλύτερη ταχύτητα προσρόφησης συνεπάγεται μικρότερη προσροφητική ικανότητα του εξεταζόμενου υλικού. Σε ιδανικές συνθήκες, όταν ο λόγος C/C_0 ισούται με 1 σημαίνει ότι το σύστημα έχει φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας. ωστόσο λόγω πειραματικών σφαλμάτων θεωρείται ότι το σύστημα φτάνει σε κατάσταση ισορροπίας όταν ισχύει $C/C_0 = 0,90$.

Στο διάγραμμα της Εικόνας 6.3, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Η θερμική κατεργασία του ζεόλιθου στους 200°C και 400°C δεν φαίνεται να οδηγεί σε μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας, σε σχέση με το μη θερμικά κατεργασμένο ορυκτό υπό τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες.
- Ο λόγος C/C_0 κυμαίνεται μεταξύ του 0,7 και του 0,8 για τα υπό μελέτη δείγματα, γεγονός που σημαίνει ότι κανένα από τα τρία συστήματα δεν έχει φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας/κορεσμού και κατ' επέκταση στην μέγιστη προσροφητική ικανότητα μετά το πέρας 750 min. Συνεπώς, τα υλικά αυτά διαθέτουν την ικανότητα επιπλέον προσρόφησης ιόντων μολύβδου.

Αντίστοιχα, στο διάγραμμα της Εικόνας 6.4, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Η θερμική κατεργασία του ατταπουλγίτη στους 200°C και 400°C φαίνεται να οδηγεί σε μεταβολή της προσροφητικής ικανότητας, σε σχέση με το μη θερμικά κατεργασμένο ορυκτό υπό τις δεδομένες πειραματικές συνθήκες, καθώς οι κλίσεις των καμπυλών εξόδου είναι μικρότερες από την κλίση της καμπύλης του μη θερμικά κατεργασμένου ορυκτού.
- Ο λόγος C/C_0 κυμαίνεται μεταξύ του 0,9 και του 1,0 για τα δείγματα του μη θερμικά κατεργασμένου και του θερμικά κατεργασμένου στους 200°C ατταπουλγίτη, γεγονός που σημαίνει ότι τα συστήματα αυτά έχουν φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας και κατ' επέκταση στην μέγιστη προσροφητική ικανότητα μετά το πέρας 720 min.
- Ο λόγος C/C_0 για το δείγμα του θερμικά κατεργασμένου ατταπουλγίτη στους 400°C ισούται με 0,7 περίπου, γεγονός που σημαίνει ότι το σύστημα αυτό δεν έχει φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας και κατ' επέκταση στην μέγιστη προσροφητική ικανότητα μετά το πέρας 720 min. Συνεπώς, το υλικό αυτό διαθέτει την ικανότητα επιπλέον προσρόφησης ιόντων μολύβδου.

Συγκριτικά με τον ατταπουλγίτη, ο ζεόλιθος φαίνεται να είναι αποδοτικότερος, καθώς για μεγαλύτερο χρόνο αλληλεπίδρασης με το διερχόμενο από τις στήλες διάλυμα μολύβδου παρουσιάζει αρκετά μικρότερες τιμές του λόγου C/C_0 , καθώς επίσης και μικρότερες κλίσεις των καμπυλών εξόδου (βλ. Πίνακα 6.3). Η μεγαλύτερη απόδοση πιθανά να οφείλεται στην μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα που παρουσιάζει σε σχέση με τον ατταπουλγίτη.

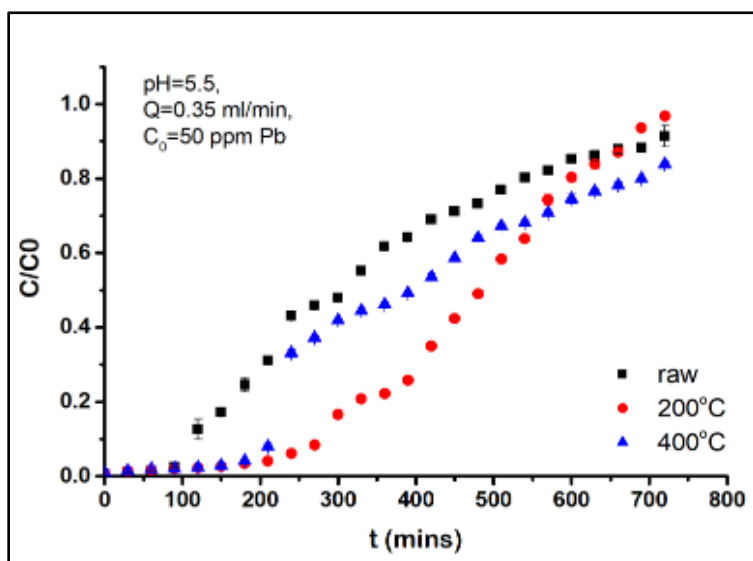
Πίνακας 6.3: Προσροφημένη ποσότητα μολύβδου στα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία και ατταπουλγίτη/χαλαζία
 ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$).

| | Προσροφημένη ποσότητα (q, σε mg/g) ζεόλιθου | Προσροφημένη ποσότητα (q, σε mg/g) ατταπουλγίτη |
|------------|--|--|
| Raw | 14,6 | 9,5 |
| 200 | 14,9 | 13,7 |
| 400 | 14,8 | 17,5 |

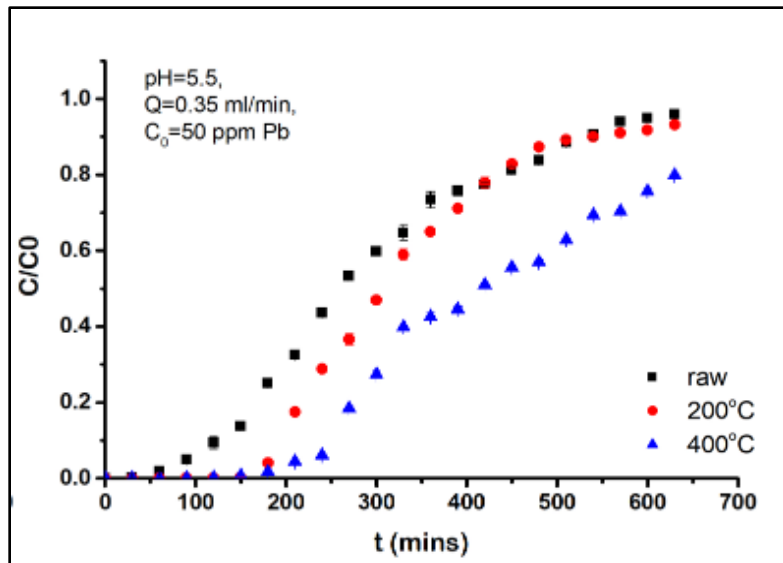
4.2. Δεύτερος πειραματικός κύκλος ($C_0=50 \text{ ppm Pb}$, $\text{pH}=5.5$, $Q=0.35 \text{ mL/min}$)

Αρχικά, για την διεξαγωγή του πειράματος παρασκευάστηκαν 6 L διαλύματος $\text{Pb}[(\text{NO}_3)_2]$ περιεκτικότητας 50 ppm. Τα δείγματα που εξετάστηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε σχέση με τον Pb ήταν μείγματα φυσικού (raw_z) και θερμικά (200_z και 400_z) τροποποιημένου ζεόλιθου με χαλαζία, καθώς και μείγματα φυσικού (raw_a) και θερμικά (200_a και 400_a) τροποποιημένου ατταπουλγίτη με χαλαζία. Το pH του αρχικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου ήταν ίσο με 5,5 και η ταχύτητα ροής των περισταλτικών αντλιών ρυθμίστηκε να ισούται με 0,35 mL/min (2rpm).

Οι καμπύλες εξόδου που προέκυψαν σε αυτό τον πειραματικό κύκλο παρουσιάζονται στις Εικόνες 6.5-6.6 που ακολουθούν, ενώ τα πλήρη πειραματικά δεδομένα παραθέτονται στον Πίνακα Β του Παραρτήματος Γ.



Εικόνα 6.5: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα μείγματα ζεόλιθου/χαλαζία
 ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$).



Εικόνα 6.6: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα μείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$).

Σχολιασμός καμπυλών

Στο διάγραμμα της Εικόνας 6.5, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Τα δείγματα ζεόλιθου raw_z και 200_z έφτασαν σε κορεσμό μετά το πέρας 720 min, καθώς οι τιμές του λόγου C/C_0 είναι $\geq 0,9$.
- Το δείγμα ζεόλιθου 400_z δεν έχει φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας παρουσιάζοντας C/C_0 περίπου ίσο με 0,8. Η έψηση του ζεόλιθου στους 400°C φαίνεται να βελτιώνει την προσροφητική του ικανότητα.

Αντίστοιχα, στο διάγραμμα της Εικόνας 6.6, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Τα δείγματα ατταπουλγίτη raw_a και 200_a έφτασαν σε κορεσμό μετά το πέρας 630 min, καθώς οι τιμές του λόγου C/C_0 είναι $\geq 0,9$. Επίσης, τα δείγματα αυτά παρουσιάζουν ελαφρά μεγαλύτερες κλίσεις των καμπυλών εξόδου από τις αντίστοιχες των δειγμάτων του ζεόλιθου, όπως φαίνεται και από τις τιμές του q (βλ. Πίνακα 6.4).
- Το δείγμα ατταπουλγίτη 400_a δεν έχει φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας παρουσιάζοντας C/C_0 περίπου ίσο με 0,8. Η έψηση του ατταπουλγίτη οδηγεί σε καταστροφή του παλυγορσκήτη και στη δημιουργία οξειδίων του Fe και του Al που πιθανά ευθύνονται για την μεγαλύτερη προσρόφηση, καθώς παρουσιάζουν υψηλότερη προσροφητική ικανότητα από την άργιλο.

Πίνακας 6.4: Προσροφημένη ποσότητα μολύβδου στα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία και ατταπουλγίτη/χαλαζία

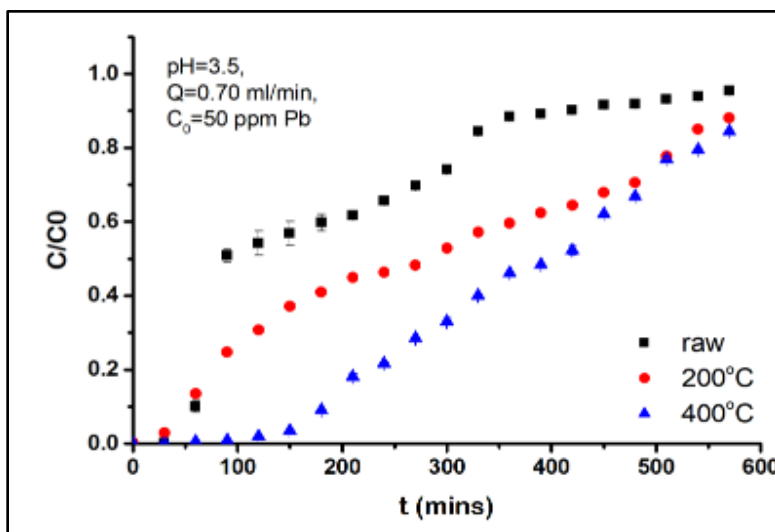
($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$).

| | Προσροφημένη ποσότητα (q, σε mg/g) ζεόλιθου | Προσροφημένη ποσότητα (q, σε mg/g) ατταπουλγίτη |
|------------|--|--|
| Raw | 10,8 | 9,3 |
| 200 | 14,8 | 10,5 |
| 400 | 13,1 | 13,5 |

4.3. Τρίτος πειραματικός κύκλος ($C_0=50 \text{ ppm Pb}$, $\text{pH}=3.5$, $Q=0.7 \text{ mL/min}$)

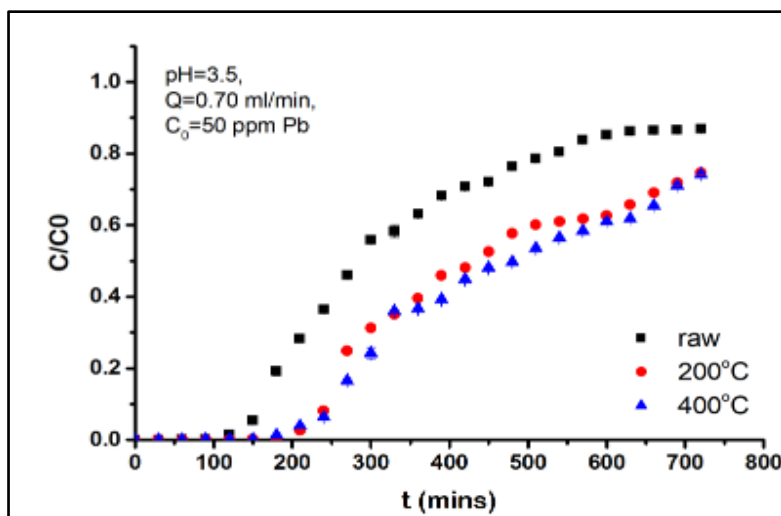
Αρχικά, για την διεξαγωγή του πειράματος παρασκευάστηκαν 6 L διαλύματος $\text{Pb}[(\text{NO}_3)_2]$ περιεκτικότητας 50 ppm. Τα δείγματα που εξετάστηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε σχέση με τον Pb ήταν μείγματα φυσικού (raw_z) και θερμικά (200_z και 400_z) τροποποιημένου ζεόλιθου με χαλαζία, καθώς και μείγματα φυσικού (raw_a) και θερμικά (200_a και 400_a) τροποποιημένου ατταπουλγίτη με χαλαζία. Το pH του αρχικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου ρυθμίστηκε να είναι ίσο με 3,5 με την βοήθεια διαλύματος HNO_3 2% και η ταχύτητα ροής των περισταλτικών αντλιών ρυθμίστηκε να ισούται με 0,7 mL/min (4rpm).

Οι καμπύλες εξόδου που προέκυψαν σε αυτό τον πειραματικό κύκλο παρουσιάζονται στις Εικόνες 6.7-6.8 που ακολουθούν, ενώ τα πλήρη πειραματικά δεδομένα παραθέτονται στον Πίνακα Ε του Παραρτήματος Γ.



Εικόνα 6.7: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα μείγματα ζεόλιθου/χαλαζία

($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,7 \text{ mL/min}$).



Εικόνα 6.8: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα μείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,7 \text{ mL/min}$).

Σχολιασμός καμπυλών

Στο διάγραμμα της Εικόνας 6.7, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Το δείγμα ζεόλιθου raw_z έφτασε σε ισορροπία μετά το πέρας 570 min, καθώς η τιμή του λόγου C/C_0 είναι $\geq 0,9$.
- Τα δείγματα ζεόλιθου 200_z και 400_z δεν έχουν φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας παρουσιάζοντας C/C_0 περίπου ίσο με 0,8.

Αντίστοιχα, στο διάγραμμα της Εικόνας 6.8, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Κανένα από τα δείγματα του ατταπουλγίτη δεν έφτασε σε κορεσμό μετά το πέρας 720 min, καθώς οι τιμές του λόγου C/C_0 για όλα τα δείγματα κυμαίνονται μεταξύ 0,7 και 0,8.

Οι τιμές του q για το σύνολο των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5 που ακολουθεί.

Πίνακας 6.5: Προσροφημένη ποσότητα μολύβδου στα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία και ατταπουλγίτη/χαλαζία ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,7 \text{ mL/min}$).

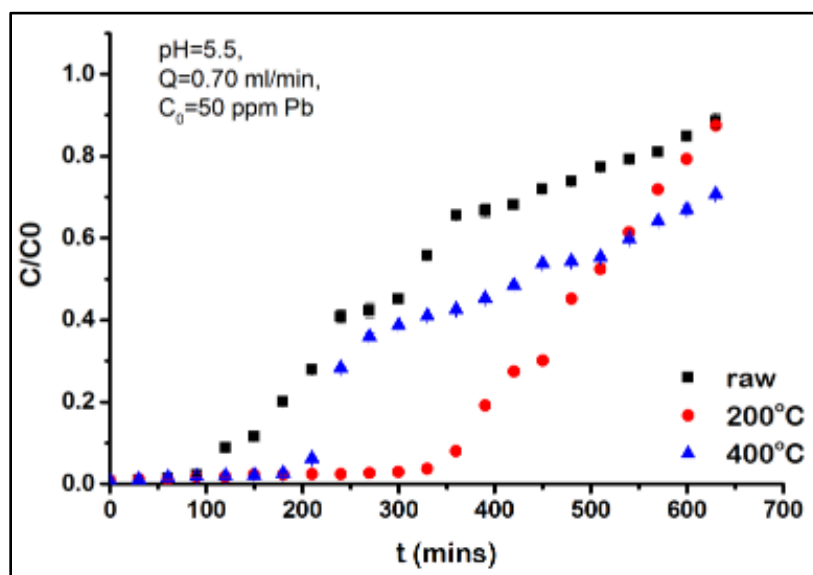
| | Προσροφημένη ποσότητα (q, σε mg/g) ζεόλιθου | Προσροφημένη ποσότητα (q, σε mg/g) ατταπουλγίτη |
|------------|--|--|
| Raw | 11,8 | 22,1 |
| 200 | 18,3 | 29,5 |

| | | |
|-----|------|------|
| 400 | 24,0 | 30,7 |
|-----|------|------|

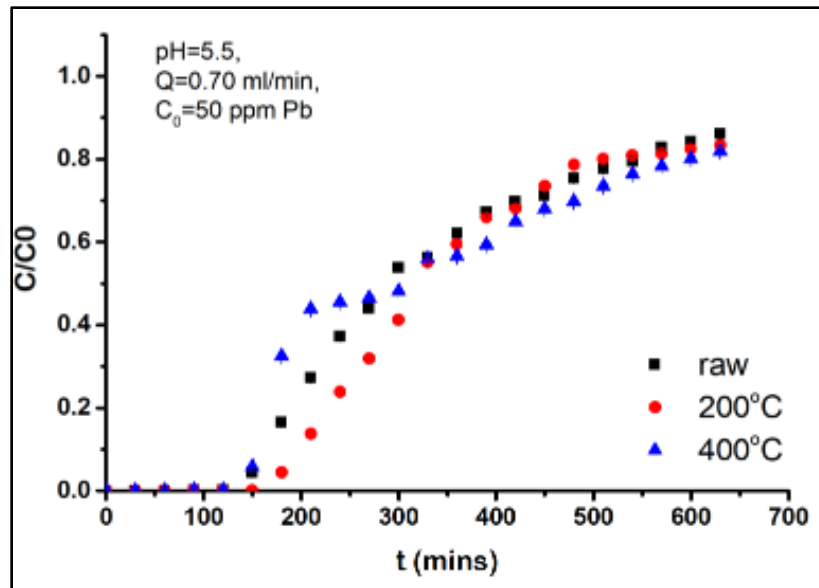
4.4. Τέταρτος πειραματικός κύκλος ($C_0=50$ ppm Pb, $pH=5.5$, $Q=0.7$ mL/min)

Αρχικά, για την διεξαγωγή του πειράματος παρασκευάστηκαν 6 L διαλύματος $Pb[(NO_3)_2]$ περιεκτικότητας 50 ppm. Τα δείγματα που εξετάστηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε σχέση με τον Pb ήταν μείγματα φυσικού (raw_z) και θερμικά (200_z και 400_z) τροποποιημένου ζεόλιθου με χαλαζία, καθώς και μείγματα φυσικού (raw_a) και θερμικά (200_a και 400_a) τροποποιημένου αταπουλγίτη με χαλαζία. Το pH του αρχικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου ήταν ίσο με 5,5 και η ταχύτητα ροής των περισταλτικών αντλιών ρυθμίστηκε να ισούται με 0,7 mL/min (4rpm).

Οι καμπύλες εξόδου που προέκυψαν σε αυτό τον πειραματικό κύκλο παρουσιάζονται στις Εικόνες 6.9-6.10 που ακολουθούν, ενώ τα πλήρη πειραματικά δεδομένα παραθέτονται στον Πίνακα Στ του Παραρτήματος Γ.



Εικόνα 6.9: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα μείγματα ζεόλιθου/χαλαζία ($C_0 = 50$ mg/L, $pH = 5.5$, $Q = 0,7$ mL/min).



Εικόνα 6.10: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα δείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία ($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5.5$, $Q = 0,7 \text{ mL/min}$).

Σχολιασμός καμπυλών

Στο διάγραμμα της Εικόνας 6.9, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Το δείγμα ζεόλιθου raw_z έφτασε σε ισορροπία μετά το πέρας 630 min, καθώς η τιμή του λόγου C/C_0 είναι $\geq 0,9$.
- Τα δείγματα ζεόλιθου 200_z και 400_z δεν έχουν φτάσει σε κατάσταση ισορροπίας παρουσιάζοντας C/C_0 που κυμαίνεται μεταξύ 0,7 και 0,8.

Αντίστοιχα, στο διάγραμμα της Εικόνας 6.10, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Κανένα από τα δείγματα του ατταπουλγίτη δεν έφτασε σε κορεσμό μετά το πέρας 630 min, καθώς οι τιμές του λόγου C/C_0 για όλα τα δείγματα είναι περίπου ίσες με 0,8.

Οι τιμές του q για το σύνολο των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.6 που ακολουθεί, υποδηλώνοντας και σε αυτή την περίπτωση πως ο ζεόλιθος αποτελεί αποδοτικότερο προσροφητικό υλικό συγκριτικά με τον ατταπουλγίτη.

Πίνακας 6.6: Προσροφημένη ποσότητα μολύβδου στα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία και ατταπουλγίτη/χαλαζία

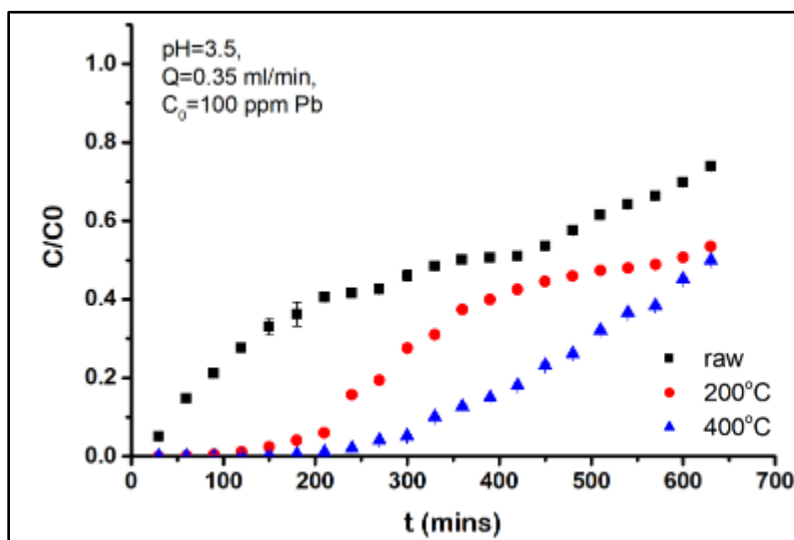
($C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5.5$, $Q = 0,7 \text{ mL/min}$).

| | Προσροφημένη ποσότητα (q, σε mg/g) ζεόλιθου | Προσροφημένη ποσότητα (q, σε mg/g) ατταπουλγίτη |
|-----|--|--|
| Raw | 23,7 | 24,1 |
| 200 | 34,4 | 25,6 |
| 400 | 29,7 | 24,2 |

4.5. Πέμπτος πειραματικός κύκλος ($C_0=100 \text{ ppm Pb}$, $\text{pH}=3.5$, $Q=0.35 \text{ mL/min}$)

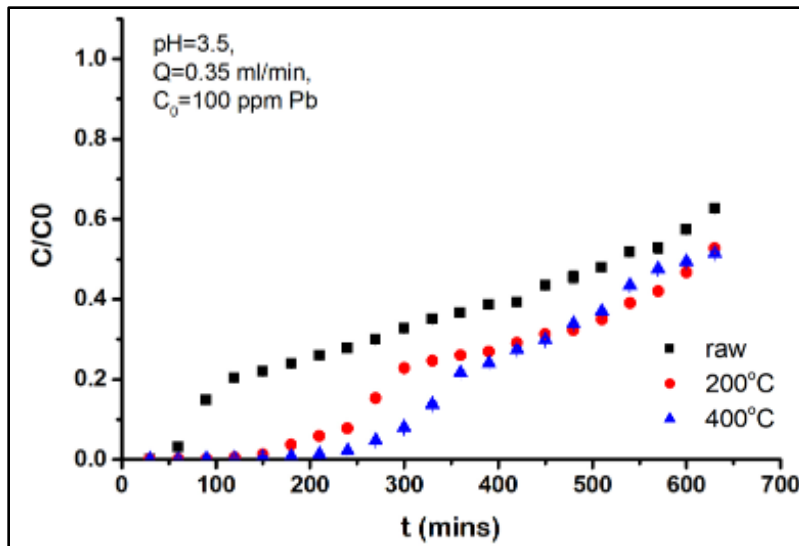
Αρχικά, για την διεξαγωγή του πειράματος παρασκευάστηκαν 6 L διαλύματος $\text{Pb}[(\text{NO}_3)_2]$ περιεκτικότητας 100 ppm (βλ. Παράρτημα Β). Τα δείγματα που εξετάστηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε σχέση με τον Pb ήταν μείγματα φυσικού (raw_z) και θερμικά (200_z και 400_z) τροποποιημένου ζεόλιθου με χαλαζία, καθώς και μείγματα φυσικού (raw_a) και θερμικά (200_a και 400_a) τροποποιημένου ατταπουλγίτη με χαλαζία. Το pH του αρχικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου ρυθμίστηκε να είναι ίσο με 3,5 με την βοήθεια διαλύματος HNO_3 2%, ενώ η ταχύτητα ροής των περισταλτικών αντλιών ρυθμίστηκε να ισούται με 0,35 mL/min (2rpm).

Οι καμπύλες εξόδου που προέκυψαν σε αυτό τον πειραματικό κύκλο παρουσιάζονται στις Εικόνες 6.11-6.12 που ακολουθούν, ενώ τα πλήρη πειραματικά δεδομένα παραθέτονται στον Πίνακα Γ του Παραρτήματος Γ.



Εικόνα 6.11: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα μείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία

($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$).



Εικόνα 6.12: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα μείγματα ζεόλιθου/χαλαζία ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$).

Σχολιασμός καμπυλών

Στο διάγραμμα της Εικόνας 6.12, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Κανένα από τα δείγματα του ζεόλιθου δεν έφτασε σε κορεσμό και κατάσταση ισορροπίας μετά το πέρας 630 min, καθώς οι τιμές του λόγου C/C_0 για όλα τα δείγματα κυμαίνονται στο εύρος 0,5-0,6.
- Παρατηρείται επίσης μικρή κλίση των καμπυλών εξόδου, γεγονός που υποδηλώνει μικρή ταχύτητα προσρόφησης και κατ' επέκταση μεγαλύτερο ποσοστό κατακράτησης (retention %), σε σχέση με τα δείγματα ζεόλιθου υπό τις ίδιες συνθήκες ροής και pH του αρχικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου, αλλά για αρχική περιεκτικότητα σε μόλυβδο της τάξης των 50 ppm. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές κατακράτησης για τα δείγματα ζεόλιθου για $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$ και $Q = 0,35 \text{ mL/min}$ ισούνται περίπου με 63 %, ενώ οι τιμές για τα αντίστοιχα δείγματα αυτού του πειραματικού κύκλου κυμαίνονται μεταξύ 68-82 % (βλ. Πίνακα 6.7).

Αντίστοιχα, στο διάγραμμα της Εικόνας 6.11, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Κανένα επίσης από τα δείγματα του ατταπουλγίτη δεν έφτασε σε κορεσμό μετά το πέρας 630 min, καθώς οι τιμές του λόγου C/C_0 για όλα τα δείγματα προσδιορίζονται μεταξύ του 0,5 και του 0,7.
- Παρατηρείται επίσης αρκετά μικρή κλίση των καμπυλών εξόδου, γεγονός που υποδηλώνει μικρή ταχύτητα προσρόφησης και κατ' επέκταση μεγαλύτερο ποσοστό κατακράτησης των ιόντων μολύβδου από τα υλικά αυτά (retention %), συγκριτικά με τα δείγματα ατταπουλγίτη υπό τις ίδιες

συνθήκες ροής και pH του αρχικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου, αλλά για αρχική περιεκτικότητα σε μολύβδο της τάξης των 50 ppm. Πιο συγκεκριμένα, οι τιμές κατακράτησης για τα δείγματα ατταπουλγίτη για $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$ και $Q = 0,35 \text{ mL/min}$ βρίσκονται μεταξύ του 42 και του 77%, ενώ οι τιμές για τα αντίστοιχα δείγματα αυτού του πειραματικού κύκλου κυμαίνονται μεταξύ 56-86 % (βλ. Πίνακα 6.7).

Η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας, καθώς και οι χαμηλότερες τιμές του λόγου C/C_0 , τόσο στα δείγματα του ζεόλιθου, όσο και του ατταπουλγίτη, πιθανά να οφείλονται στους εξής παράγοντες ή/και στον συνδυασμό τους:

- Στην υψηλή περιεκτικότητα του αρχικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου (100ppm).
- Στην χαμηλή ταχύτητα ροής ($Q=0,35 \text{ mL/min}$), όπου επιτρέπει περισσότερο χρόνο αλληλεπίδρασης του υλικού της στήλης με το διάλυμα του νιτρικού μολύβδου, και
- Στην χαμηλή τιμή του pH, που οδηγεί σε υψηλή κινητικότητα των ιόντων Pb.

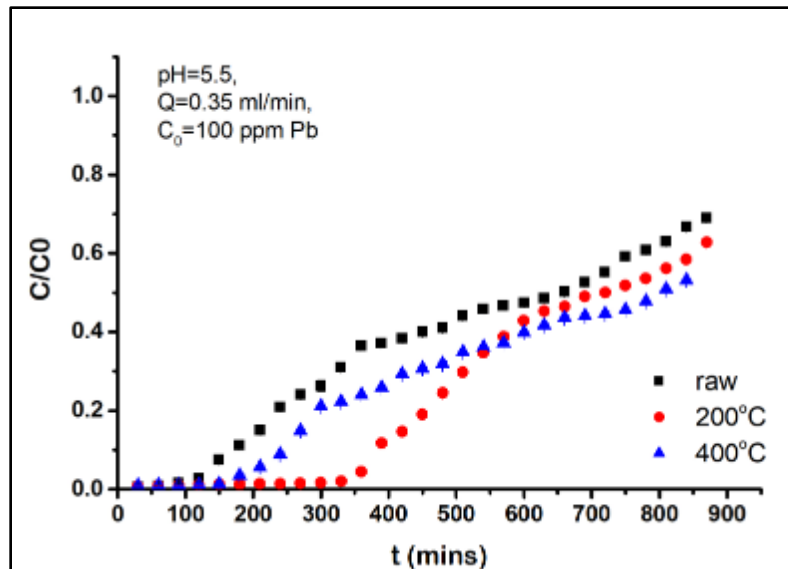
Πίνακας 6.7: Ποσοστά κατακράτησης μολύβδου στα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία και ατταπουλγίτη/χαλαζία ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$)

| | Ποσοστό κατακράτησης (R%) <i>ζεόλιθου</i> | Ποσοστό κατακράτησης (R%) <i>ατταπουλγίτη</i> |
|------------|--|--|
| Raw | 68 | 56 |
| 200 | 80 | 74 |
| 400 | 82 | 86 |

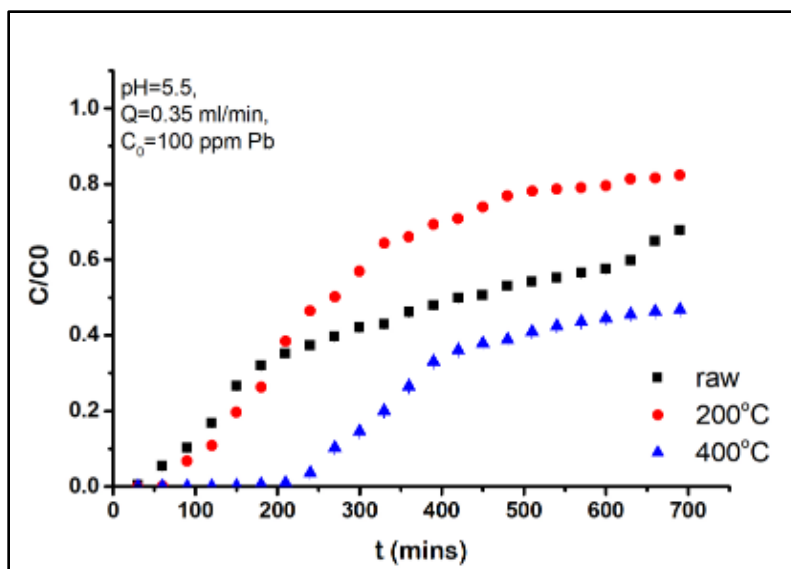
4.6. Έκτος πειραματικός κύκλος ($C_0=100 \text{ ppm Pb}$, $\text{pH}=5.5$, $Q=0.35 \text{ mL/min}$)

Αρχικά, για την διεξαγωγή του πειράματος παρασκευάστηκαν 6 L διαλύματος $\text{Pb}[(\text{NO}_3)_2]$ περιεκτικότητας 100 ppm (βλ. Παράρτημα Β). Τα δείγματα που εξετάστηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε σχέση με τον Pb ήταν μείγματα φυσικού (raw_z) και θερμικά (200_z και 400_z) τροποποιημένου ζεόλιθου με χαλαζία, καθώς και μείγματα φυσικού (raw_a) και θερμικά (200_a και 400_a) τροποποιημένου ατταπουλγίτη με χαλαζία. Το pH του αρχικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου ήταν ίσο με 5,5 και η ταχύτητα ροής των περισταλτικών αντλιών ρυθμίστηκε να ισούται με $0,35 \text{ mL/min}$ (2rpm).

Οι καμπύλες εξόδου που προέκυψαν σε αυτό τον πειραματικό κύκλο παρουσιάζονται στις Εικόνες 6.13-6.14 που ακολουθούν, ενώ τα πλήρη πειραματικά δεδομένα παραθέτονται στον Πίνακα Δ του Παραρτήματος Γ.



Εικόνα 6.13: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$).



Εικόνα 6.14: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα δείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$).

Σχολιασμός καμπυλών

Στο διάγραμμα της Εικόνας 6.13, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Κανένα από τα δείγματα του ζεόλιθου δεν έφτασε σε κορεσμό και κατάσταση ισορροπίας μετά το πέρας 870 min, καθώς οι τιμές του λόγου C/C_0 για όλα τα δείγματα κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,5 και 0,7. Για τις ίδιες συνθήκες Q και pH , αλλά για $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, τα δείγματα raw_z και 200_z έχουν φτάσει σε κορεσμό ήδη από τα 720 min, παρουσιάζοντας πιο απότομες κλίσεις των καμπυλών εξόδου.
- Παρατηρείται επίσης μικρή κλίση των καμπυλών εξόδου, γεγονός που υποδηλώνει μικρή ταχύτητα προσρόφησης και κατ' επέκταση μεγαλύτερο ποσοστό κατακράτησης (retention %) των ιόντων μολύβδου.
- Σε σχέση με τα δείγματα ζεόλιθου υπό τις ίδιες συνθήκες ροής και pH , αλλά για αρχική συγκέντρωση 50 mg/L , οι τιμές κατακράτησης των ιόντων μολύβδου είναι σημαντικά μεγαλύτερες (βλ. Πίνακα 6.8)

Αντίστοιχα, στο διάγραμμα της Εικόνας 6.14, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Τα δείγματα raw_a και 200_a έχουν φτάσει σε κορεσμό μετά το πέρας 690 min, όπως φαίνεται και από τις αντίστοιχες τιμές του λόγου C/C_0 . Τα δείγματα αυτά έφτασαν επίσης σε κατάσταση ισορροπίας υπό τις ίδιες συνθήκες ροής και pH , αλλά για αρχική συγκέντρωση 50 mg/L , ωστόσο σε χρόνο 630 min.
- Παρατηρούνται επίσης μεγαλύτερα ποσοστά κατακράτησης των ιόντων μολύβδου από τα υλικά αυτά (retention %), συγκριτικά με τα δείγματα ατταπουλγίτη υπό τις ίδιες συνθήκες ροής και pH του αρχικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου, αλλά για $C_0=50 \text{ mg/L}$.

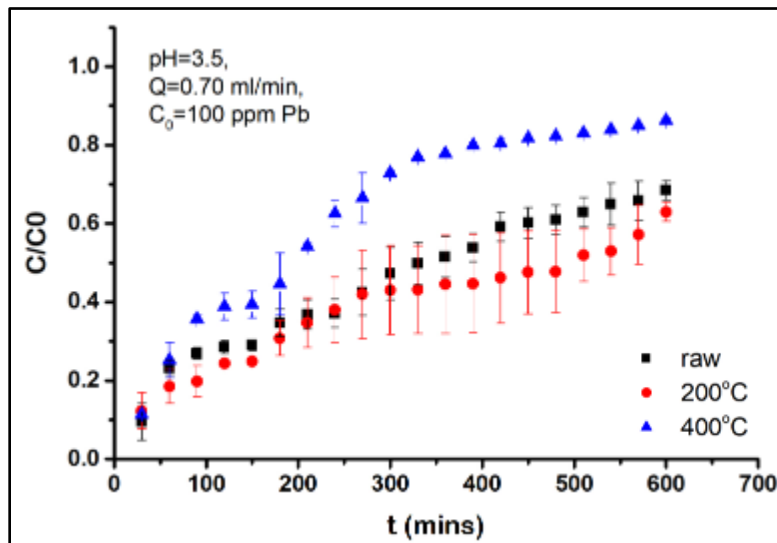
Πίνακας 6.8: Ποσοστά κατακράτησης μολύβδου στα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία και ατταπουλγίτη/χαλαζία
($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $pH = 5.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$)

| | Ποσοστό κατακράτησης (R%) ζεόλιθου | Ποσοστό κατακράτησης (R%) ατταπουλγίτη |
|------------|---------------------------------------|---|
| Raw | 65 | 60 |
| 200 | 77 | 48 |
| 400 | 75 | 78 |

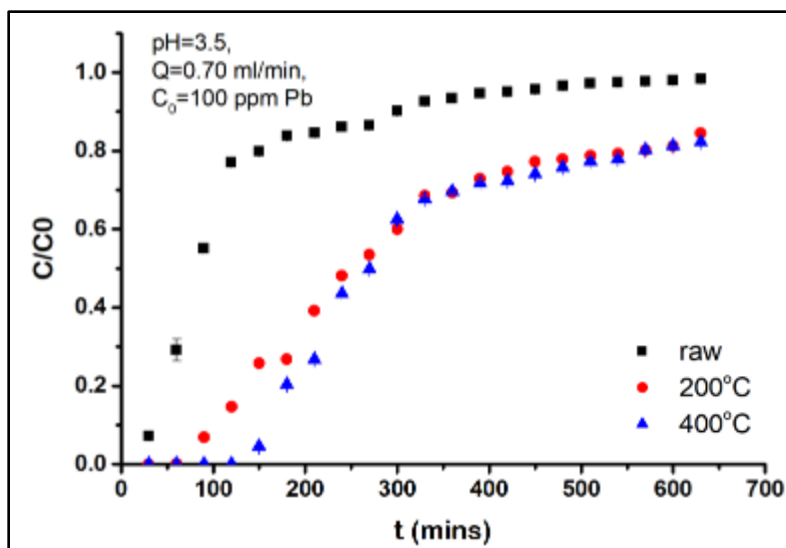
4.7. Έβδομος πειραματικός κύκλος ($C_0=100$ ppm Pb, $pH=3.5$, $Q=0.7$ mL/min)

Αρχικά, για την διεξαγωγή του πειράματος παρασκευάστηκαν 6 L διαλύματος $Pb[(NO_3)_2]$ περιεκτικότητας 100 ppm (βλ. Παράρτημα Β). Τα δείγματα που εξετάστηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε σχέση με τον Pb ήταν μείγματα φυσικού (raw_z) και θερμικά (200_z και 400_z) τροποποιημένου ζεόλιθου με χαλαζία, καθώς και μείγματα φυσικού (raw_a) και θερμικά (200_a και 400_a) τροποποιημένου ατταπουλγίτη με χαλαζία. Το pH του αρχικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου ρυθμίστηκε να είναι ίσο με 3,5 με την βοήθεια διαλύματος HNO_3 2%, ενώ η ταχύτητα ροής των περισταλτικών αντλιών ρυθμίστηκε να ισούται με 0,7 mL/min (4rpm).

Οι καμπύλες εξόδου που προέκυψαν σε αυτό τον πειραματικό κύκλο παρουσιάζονται στις Εικόνες 6.15-6.16 που ακολουθούν, ενώ τα πλήρη πειραματικά δεδομένα παραθέτονται στον Πίνακα Ζ του Παραρτήματος Γ.



Εικόνα 6.15: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα μείγματα ζεόλιθου/χαλαζία ($C_0 = 100$ mg/L, $pH = 3.5$, $Q = 0,7$ mL/min).



Εικόνα 6.16: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα μείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία ($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,7 \text{ mL/min}$).

Συγολιασμός καμπυλών

Στο διάγραμμα της Εικόνας 6.15, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Κανένα από τα δείγματα του ζεόλιθου δεν έφτασε σε κορεσμό και κατάσταση ισορροπίας μετά το πέρας των 630 min, όπου και ολοκληρώθηκε το πείραμα, καθώς οι τιμές του λόγου C/C_0 για όλα τα δείγματα κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0,6 και 0,8. Για τις ίδιες συνθήκες Q και pH , αλλά για $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, το δείγμα raw_z έχει φτάσει σε κορεσμό ήδη από τα 570 min, παρουσιάζοντας πιο απότομη κλίση της καμπύλης εξόδου.
- Παρατηρείται επίσης μικρή κλίση των καμπυλών εξόδου, γεγονός που υποδηλώνει μικρή ταχύτητα προσρόφησης και κατ' επέκταση μεγαλύτερο ποσοστό κατακράτησης (retention %) των ιόντων μολύβδου.
- Σε σχέση με τα δείγματα ζεόλιθου υπό τις ίδιες συνθήκες ροής και pH , αλλά για αρχική συγκέντρωση 50 mg/L , οι τιμές κατακράτησης των ιόντων μολύβδου είναι σημαντικά μεγαλύτερες (βλ. Πίνακα 6.9).

Αντίστοιχα, στο διάγραμμα της Εικόνας 6.16, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Το δείγμα raw_a έχει φτάσει σε κορεσμό μετά το πέρας 630 min, όπως φαίνεται και από τις αντίστοιχες τιμές του λόγου C/C_0 . Ωστόσο, υπό τις ίδιες συνθήκες ροής και pH , αλλά για αρχική

συγκέντρωση 50 mg/L, κανένα δείγμα δεν έφτασε σε κατάσταση ισορροπίας/κορεσμού ακόμη και μετά το πέρασ 720 min.

Τα δείγματα ζεόλιθου παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερα ποσοστά κατακράτησης των ιόντων μολύβδου, συγκριτικά με τα αντίστοιχα δείγματα ατταπουλγίτη (βλ. Πίνακα 6.9), καθώς και υψηλότερη προσροφητική ικανότητα q (βλ. Πίνακα 6.10), γεγονός που υποδηλώνει ότι ο ζεόλιθος είναι αποδοτικότερος.

Πίνακας 6.9: Ποσοστά κατακράτησης μολύβδου στα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία και ατταπουλγίτη/χαλαζία
($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,7 \text{ mL/min}$).

| | Ποσοστό κατακράτησης (R%) ζεόλιθου | Ποσοστό κατακράτησης (R%) ατταπουλγίτη |
|------------|---------------------------------------|---|
| Raw | 58 | 20 |
| 200 | 64 | 49 |
| 400 | 42 | 53 |

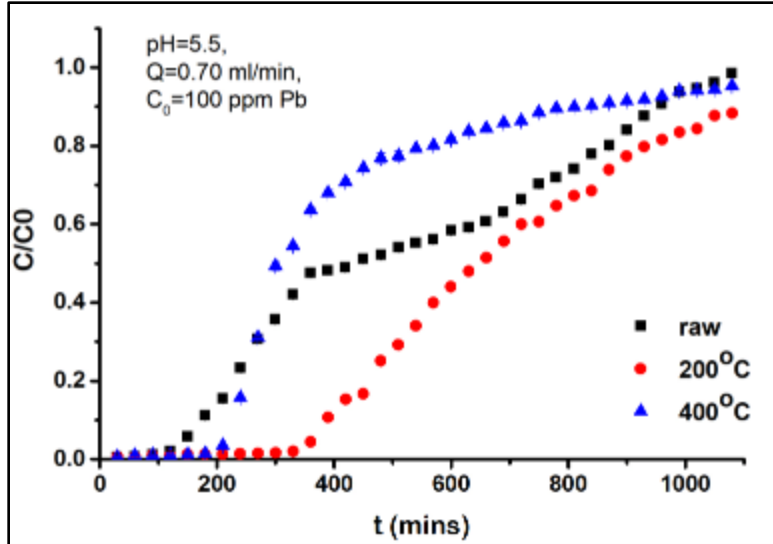
Πίνακας 6.10: Προσροφημένη ποσότητα μολύβδου στα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία και ατταπουλγίτη/χαλαζία
($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,7 \text{ mL/min}$).

| | Προσροφημένη ποσότητα (q , σε mg/g) ζεόλιθου | Προσροφημένη ποσότητα (q , σε mg/g) ατταπουλγίτη |
|------------|--|--|
| Raw | 46,1 | 14,8 |
| 200 | 50,7 | 36,5 |
| 400 | 33,0 | 39,4 |

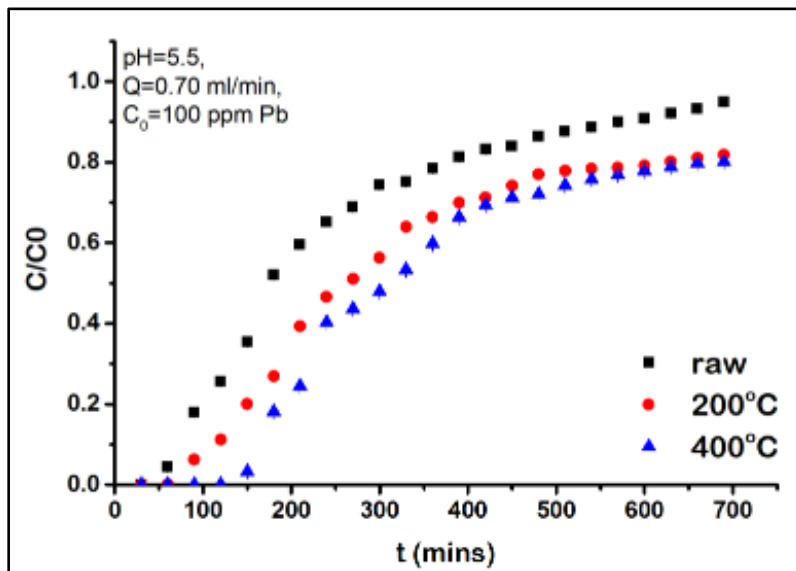
4.8. Όγδος πειραματικός κύκλος ($C_0=100 \text{ ppm Pb}$, $\text{pH}=5.5$, $Q=0.7 \text{ mL/min}$)

Αρχικά, για την διεξαγωγή του πειράματος παρασκευάστηκαν 6 L διαλύματος $\text{Pb}[(\text{NO}_3)_2]$ περιεκτικότητας 100 ppm (βλ. Παράρτημα Β). Τα δείγματα που εξετάστηκαν ως προς την προσροφητική τους ικανότητα σε σχέση με τον Pb ήταν μείγματα φυσικού (raw_z) και θερμικά (200_z και 400_z) τροποποιημένου ζεόλιθου με χαλαζία, καθώς και μείγματα φυσικού (raw_a) και θερμικά (200_a και 400_a) τροποποιημένου ατταπουλγίτη με χαλαζία. Το pH του αρχικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου ήταν ίσο με 5,5 και η ταχύτητα ροής των περισταλτικών αντλιών ρυθμίστηκε να ισούται με 0,7 mL/min (4rpm).

Οι καμπύλες εξόδου που προέκυψαν σε αυτό τον πειραματικό κύκλο παρουσιάζονται στις Εικόνες 6.17-6.18 που ακολουθούν, ενώ τα πλήρη πειραματικά δεδομένα παραθέτονται στον Πίνακα Η του Παραρτήματος Γ.



Εικόνα 6.17: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα μείγματα ζεόλιθου/γαλαζία (C₀ = 100 mg/L, pH = 5.5, Q = 0,7 mL/min).



Εικόνα 6.18: Καμπύλες εξόδου ρόφησης Pb ως συνάρτηση του χρόνου για τα μείγματα ατταπουλγίτη/γαλαζία (C₀ = 100 mg/L, pH = 5.5, Q = 0,7 mL/min).

Σγολιασμός καμπυλών

Στο διάγραμμα της Εικόνας 6.17, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Τα δείγματα raw_z και 200_z έφτασαν σε κορεσμό και κατάσταση ισορροπίας μετά το πέρας 1080 min, όπου και ολοκληρώθηκε το πείραμα, όπως φαίνεται και από τις αντίστοιχες τιμές του λόγου C/C₀. Για τις ίδιες συνθήκες Q και pH, αλλά για C₀ = 50 mg/L, το δείγμα raw_z έχει φτάσει σε κορεσμό ήδη από τα 630 min.
- Σε σχέση με τα δείγματα ζεόλιθου υπό τις ίδιες συνθήκες ροής και pH, αλλά για αρχική συγκέντρωση 50 mg/L, οι τιμές κατακράτησης των ιόντων μολύβδου είναι σημαντικά μεγαλύτερες, όπως επίσης και οι τιμές της προσροφητικής ικανότητας q.

Αντίστοιχα, στο διάγραμμα της Εικόνας 6.18, όπου παρουσιάζονται οι καμπύλες εξόδου για τα δείγματα ατταπουλγίτη/χαλαζία, παρατηρούνται τα ακόλουθα:

- Το δείγμα raw_a έχει φτάσει σε κορεσμό μετά το πέρας 690 min, όπως φαίνεται και από την αντίστοιχη τιμή του λόγου C/C₀. Ωστόσο, υπό τις ίδιες συνθήκες ροής και pH, αλλά για αρχική συγκέντρωση 50 mg/L, κανένα δείγμα δεν έφτασε σε κατάσταση ισορροπίας/κορεσμού έως τα 630 min.

Τα δείγματα ζεόλιθου παρουσιάζουν υψηλότερα ποσοστά κατακράτησης των ιόντων μολύβδου, συγκριτικά με τα αντίστοιχα δείγματα ατταπουλγίτη (βλ. Πίνακα 6.11), καθώς και υψηλότερη προσροφητική ικανότητα q (βλ. Πίνακα 6.12), γεγονός που υποδηλώνει ότι ο ζεόλιθος είναι αποδοτικότερος.

Πίνακας 6.11: Ποσοστά κατακράτησης μολύβδου στα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία και ατταπουλγίτη/χαλαζία (C₀ = 100 mg/L, pH = 5.5, Q = 0,7 mL/min).

| | Ποσοστό κατακράτησης (R%) ζεόλιθου | Ποσοστό κατακράτησης (R%) ατταπουλγίτη |
|------------|---------------------------------------|---|
| Raw | 48 | 36 |
| 200 | 63 | 48 |
| 400 | 38 | 53 |

*Πίνακας 6.12: Προσροφημένη ποσότητα μολύβδου στα δείγματα ζεόλιθου/χαλαζία και ατταπουλγίτη/χαλαζία
($C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5.5$, $Q = 0,7 \text{ mL/min}$).*

| | Προσροφημένη ποσότητα (q, σε mg/g) <i>ζεόλιθου</i> | Προσροφημένη ποσότητα (q, σε mg/g) <i>ατταπουλγίτη</i> |
|------------|---|---|
| Raw | 65,8 | 31,0 |
| 200 | 86,2 | 41,7 |
| 400 | 51,9 | 46,4 |

5. Βιβλιογραφία (κεφάλαιο 6^ο)

1. Limousin, G., Gaudet, J.P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthès, V. & Krimissa, M. (2007) Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement. *Applied Geochemistry*, 22, 249–275.
2. Kaprara, E., Simeonidis, K., Zouboulis, A. & Mitrakas, M. (2016) Rapid small-scale column tests for Cr (VI) removal by granular magnetite. *Water Science and Technology: Water Supply*, 16, 525–532.
3. Kumar, P.A. & Chakraborty, S. (2009) Fixed-bed column study for hexavalent chromium removal and recovery by short-chain polyaniline synthesized on jute fiber. *Journal of Hazardous Materials*, 162, 1086–1098.
4. Maji, S.K., Kao, Y.H., Wang, C.J., Lu, G.S., Wu, J.J. & Liu, C.W. (2012) Fixed bed adsorption of As (III) on iron-oxide-coated natural rock (IOCNR) and application to real arsenic-bearing groundwater. *Chem. Eng. J.*, 203, 285–293.
5. Mondal, M.K. (2009) Removal of Pb (II) ions from aqueous solution using activated tea waste: Adsorption on a fixed-bed column. *Journal of Environmental Management*, 90, 3266–3271. Elsevier Ltd.
6. Vijaya, Y. & Krishnaiah, A. (2010) Column adsorption and desorption studies of fluoride on perchloric acid cross-linked calcium alginate beads. *E-Journal of Chemistry*, 7, 265–270.
7. Wan Ngah, W.S., Teong, L.C., Toh, R.H. & Hanafiah, M.A.K.M. (2012) Utilization of chitosan-zeolite composite in the removal of Cu (II) from aqueous solution: Adsorption, desorption and fixed bed column studies. *Chemical Engineering Journal*, 209, 46–53. Elsevier B.V.
8. Bi, E., Schmidt, T.C. & Haderlein, S.B. (2010) Practical issues relating to soil column chromatography for sorption parameter determination. *Chemosphere*, 80, 787–793. Elsevier Ltd.
9. Tan, K.L. & Hameed, B.H. (2017) Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25–48. Elsevier B.V.
10. Maiti, A., DasGupta, S., Basu, J.K. & De, S. (2008) Batch and column study: Adsorption of arsenate using untreated laterite as adsorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 47, 1620–1629.

Κεφάλαιο 7^ο:

Συμπεράσματα

1. Γενικές παρατηρήσεις

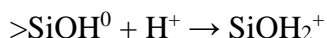
Από πειράματα στατικής ρόφησης που έχουν πραγματοποιηθεί ^[1], παρατηρήθηκε πως η ρόφηση του Pb είναι μια γρήγορη διαδικασία, κατά συνέπεια η κινητική της αντίδρασης δεν μπορούσε να διερευνηθεί. Ως αποτέλεσμα, σε συνέχεια των πειραμάτων στατικής ρόφησης, τα φαινόμενα ρόφησης μελετήθηκαν περαιτέρω υπό δυναμικές συνθήκες (Κεφάλαιο 6) στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας, προκειμένου να ελεγχθεί εάν οι ίδιοι μηχανισμοί ρόφησης που σχετίζονται με τον Pb και περιγράφονται στα πειράματα στατικής ρόφησης εφαρμόζονται και στα συστήματα δυναμικής ρόφησης.

Οι κατά κύριο λόγο υψηλές τιμές q των υπό εξέταση προσροφητικών υλικών υποδηλώνουν ότι, υπό συνθήκες σταθερής ροής, η απορρόφηση του Pb διέπεται από υψηλή αντίσταση διάχυσης, γεγονός το οποίο είναι πιο εμφανές στην περίπτωση του μη θερμικά κατεργασμένου δείγματος ατταπουλγίτη και του θερμικά κατεργασμένου δείγματος ατταπουλγίτη στους 400°C υπό συνθήκες pH=.5.5, Q=0.35 mL/min και C₀=100 mg/L, όπου οι καμπύλες έδειξαν σιγμοειδές χαρακτήρα, υπονοώντας ότι οι θέσεις προσρόφησης μπλοκαρίστηκαν από επιφανειακή καθίζηση. Η σταθερά χαμηλής υδρόλυσης του Pb ευνοεί τον σχηματισμό ιζημάτων ακόμη και σε ήπια αλκαλικές συνθήκες. Το νερό των πόρων των κορεσμένων με νερό στηλών είχε αλκαλικό pH (~ 9), το οποίο θα ευνοούσε τον σχηματισμό ιζήματος Pb(OH)₂. Ωστόσο, η υψηλή περιεκτικότητα των κλινών σε χαλαζία κατέστησε αδύνατη την εξέταση των ορυκτών για τον εντοπισμό πιθανών ιζημάτων.

Στην περίπτωση του όξινου διαλύματος Pb (pH=3,5), καθώς αυτό διερχόταν μέσα από τις στήλες με τα υπό εξέταση προσροφητικά υλικά, έλαβε χώρα αποπρωτονίωση των θέσεων ρόφησης και οι τιμές του pH μειώθηκαν σε σταθερή τιμή ~ 4-5, υπονοώντας ότι ορισμένες θέσεις παρέμειναν πρωτονιωμένες ακόμη και μετά τον κορεσμό των κλινών με μεταλλικά ιόντα. Οι Medvidović et al. (2006)^[2] και Stylianiou et al. (2007)^[3] πρότειναν ότι η μείωση του pH κατά τον κορεσμό των κλινών, μπορεί να προκαλείται όχι μόνο από αποπρωτονισμό των επιφανειακών θέσεων των ορυκτών, αλλά και από την υδρόλυση των μεταλλικών ιόντων που υπάρχουν στο διάλυμα εκροής. Οι υψηλές ποσότητες μεταλλικών ιόντων στα διαλύματα εκροής οδηγούν σε υδρόλυση και απελευθέρωση πρωτονίων, μειώνοντας το pH. Ωστόσο, η σταθερά υδρόλυσης (pK_a) του Pb είναι 7.7, δηλαδή υψηλότερη από το pH των διαλυμάτων εκροής. Κατά συνέπεια, η μείωση του pH λόγω υδρόλυσης του μολύβδου δεν μπορεί να υποστηριχθεί στην παρούσα μελέτη. Επομένως, το υψηλό pH στις στήλες θα προωθούσε τον σχηματισμό υδροξειδίων του Pb στην επιφάνεια

των ορυκτών, ελαχιστοποιώντας την διάχυση των ιόντων εντός των πόρων τους. Σε ό,τι αφορά τα αργιλοπυριτικά ορυκτά, και στην παρούσα μελέτη τον ατταπουλγίτη, οι Abollino et al. (2003, 2008) ^[4-5] υποστήριξαν ότι η μεγάλη ιοντική ακτίνα και η χαμηλή ηλεκτροστατική έλξη του Pb αναστέλλουν την αλληλεπίδραση με το ενδιάμεσο στρώμα των ορυκτών αυτών, επομένως η ρόφηση του Pb εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH ακόμη και υπό συνθήκες σταθερής ροής και η διάχυση μεταξύ των σωματιδίων αποτελεί το ρυθμο-περιοριστικό βήμα.

Η επίδραση της χαλαζιακής άμμου στην ικανότητα ρόφησης των ορυκτών εκτιμήθηκε διεξάγοντας τα ίδια πειράματα δυναμικής ρόφησης σε στήλες που περιείχαν μόνο χαλαζία (δείγματα ελέγχου). Ο κορεσμός των στηλών χαλαζία με ιόντα Pb οδήγησε σε κατακράτηση της τάξης του 17,3%. Επιπλέον, το pH των διαλυμάτων εκροής (~ 5,4-5,7) ήταν υψηλότερο από αυτό του αρχικού διαλύματος στην περίπτωση των πειραμάτων με αρχικό pH ίσο με 3.5, επιβεβαιώνοντας ότι η πρωτονίωση των ουδέτερων θέσεων του χαλαζία σημειώθηκε κατά την αλληλεπίδραση με το όξινο διάλυμα εισροής ^[6]:



Η έκπλυση με νερό απομάκρυνε το 49,5% του Pb και τελικά μόνο περίπου 2 mg/g Pb κατακρατήθηκαν από τους κόκκους του χαλαζία. Η συγκράτηση του Pb από τις στήλες χαλαζία έχει διερευνηθεί από τους Ding et al. (2014) ^[7] και Gong et al. (2015) ^[8], ενώ οι Reich et al. (2010) ^[9] εφάρμοσαν ένα μοντέλο επιφανειακής συμπλοκοποίησης για να αποδείξουν ότι ο Pb μπορεί να σχηματίσει σύμπλοκα με τα άκρα σιλανόλης του χαλαζία σε pH περίπου ίσο με 5,7. Λαμβάνοντας υπόψη το υψηλό pH ισορροπίας του πορικού νερού, ακόμη και στις στήλες χαλαζία, και την υψηλή συγκέντρωση Pb ειδικά στην περίπτωση του αρχικού διαλύματος με $C_0=100$ mg/L, ο σχηματισμός ιζημάτων Pb στον χαλαζία, θα ήταν πιθανός, αλλά όχι σημαντικός, σε σύγκριση με την ποσότητα που συγκρατείται από τα ορυκτά. Επομένως, η χαλαζιακή άμμος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως μέσο αραίωσης, προκειμένου να μελετηθεί η συμπεριφορά ρόφησης των ορυκτών υπό συνθήκες σταθερής ροής με ελάχιστη επίδραση στην συνολική κατακράτηση. Ωστόσο, πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή στην καλή ομογενοποίηση των μειγμάτων ορυκτών-χαλαζία, προκειμένου να αποφευχθεί ο σχηματισμός προτιμησιακών διαδρομών ροής εντός των στηλών.

Επιπλέον, κάποια γενικά συμπεράσματα που προέκυψαν από το σύνολο των αποτελεσμάτων της παρούσας μελέτης είναι τα ακόλουθα:

- Σε γενικές γραμμές, καλύτερη προσροφητική ικανότητα με μεγαλύτερα ποσοστά κατακράτησης (R%) των ιόντων μολύβδου παρουσίασαν όλα τα υπό εξέταση ορυκτά για τιμή pH του αρχικού διαλύματος ίση με 3.5, καθώς για τιμές $\text{pH} \geq 6$ ο μολύβδος αρχίζει να καθιζάνει και κατ' επέκταση στα πειράματα δυναμικής ρόφησης δεν διαδραματίζουν ρόλο η μορφολογία, η σύσταση και η επεξεργασία των ορυκτών, αλλά το pH του αρχικού διαλύματος.

- Μικρότερα ποσοστά κατακράτησης παρατηρούνται για όλα τα εξεταζόμενα ορυκτά για ταχύτητες ροής της τάξης των 0,7 mL/min (4 gr/min), λόγω του μικρότερου χρόνου αλληλεπίδρασης των ιόντων μολύβδου με τα υπό μελέτη ορυκτά.
- Η θερμική κατεργασία τόσο του ζεόλιθου, όσο και του ατταπουλγίτη οδηγεί σε αύξηση των ποσοστών κατακράτησης των ιόντων μολύβδου, ανεξαρτήτως των αρχικών συνθηκών pH, Q και C₀, γεγονός που υποδεικνύει την εξάρτηση της δομής και της σύστασης των εξεταζόμενων ορυκτών.

2. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Η παρούσα μελέτη παρείχε μια γενική εικόνα για τις διεργασίες που λαμβάνουν χώρα κατά τη δυναμική ρόφηση ιόντων μολύβδου από δείγματα ζεόλιθου και ατταπουλγίτη. Ορισμένες συστάσεις για περαιτέρω έρευνα, με στόχο την καλύτερη κατανόηση του συστήματος ορυκτών-μολύβδου είναι οι εξής:

- Η τρέχουσα μελέτη επικεντρώθηκε στους μηχανισμούς συγκράτησης του Pb από διαφορετικά ορυκτά, τα οποία έχουν υποστεί ή όχι θερμική κατεργασία. Δεδομένου ότι η αποτελεσματικότητα κατακράτησης δεν ελέγχεται μόνο από τα χαρακτηριστικά του ροφητή, αλλά και από τη φύση της προς ρόφηση ουσίας, η διερεύνηση της συμπεριφοράς ρόφησης των ορυκτών αυτών υπό στατικές και δυναμικές συνθήκες σχετικά με άλλα βαρέα μέταλλα (Ni, Zn, Cd) θα παρέχει μια πιο ολοκληρωμένη άποψη σχετικά με τους παράγοντες και τους μηχανισμούς που διέπουν την ρόφηση και την κατακράτηση.
- Η επίδραση διαφορετικών παραμέτρων στην δυναμική ρόφηση, όπως το ύψος της κλίνης, δεν διερευνήθηκε. Ακόμη, μια πιο λεπτομερής εξέταση των παραμέτρων που εξετάστηκαν και της επιρροής τους στην συμπεριφορά ρόφησης των ορυκτών που μελετήθηκαν, θα επέτρεπε τον προσδιορισμό των κινητικών παραμέτρων του ρυθμού και των διαδικασιών περιορισμού του ρυθμού, που λαμβάνουν χώρα υπό συνθήκες σταθερής ροής ^[10].
- Ένας αρκετά πιο ενδελεχής χαρακτηρισμός της δομής των ορυκτών, θα μπορούσε πιθανά να εντοπίσει τα πιθανά συμπλέγματα μολύβδου-ζεόλιθου και μολύβδου-ατταπουλγίτη. Η εφαρμογή φασματοσκοπικών τεχνικών (όπως XANES, EXAFS, XAS) στα δείγματα ορυκτών-μετάλλου, θα μπορούσε να παρέχει στοιχεία και να ενισχύσει τις φαινομενολογικές παρατηρήσεις σχετικά με τους χημικούς δεσμούς που αναπτύχθηκαν μεταξύ των λειτουργικών ομάδων των ορυκτών και των μεταλλικών ιόντων ^[11-14].

- Περαιτέρω εμπειρικές μελέτες για την εφαρμογή των μελετημένων ορυκτών στην επεξεργασία βιομηχανικών και άλλων λυμάτων, μολυσμένων εδαφών και αποβλήτων θα επέτρεπαν επίσης την αξιολόγησή τους ως «πράσινων» μεθόδων αποκατάστασης.

Οι προτεινόμενες μελέτες θα παρέχουν εκτενείς πληροφορίες σχετικά με την αποτελεσματικότητα της κατακράτησης των εξεταζόμενων ορυκτών ως συνάρτηση διαφόρων ρύπων και μολυσμένων δειγμάτων (υδατικών ή εδαφικών), επιτρέποντας τον πλήρη χαρακτηρισμό τους και την ενίσχυση της εφαρμογής τους για σκοπούς αποκατάστασης εδαφών και υδάτων.

3. Βιβλιογραφία (Κεφάλαιο 7^ο)

1. Kypritidou, Z. (2019). Geochemical processes during the stabilization of potentially toxic elements (PTEs) in contaminated soil using mineral amendments. PhD thesis, NKUA, 216p.
2. Medvidović, N.V., Perić, J. & Trgo, M. (2006) Column performance in lead removal from aqueous solutions by fixed bed of natural zeolite-clinoptilolite. *Separation and Purification Technology*, 49, 237–244.
3. Stylianou, M.A., Hadjiconstantinou, M.P., Inglezakis, V.J., Moustakas, K.G. & Loizidou, M.D. (2007) Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. *Journal of Hazardous Materials*, 143, 575–581.
4. Abollino, O., Aceto, M., Malandrino, M., Sarzanini, C. & Mentasti, E. (2003) Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances. *Water Research*, 37, 1619–1627.
5. Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M. & Mentasti, E. (2008) Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite. *Applied Clay Science*, 38, 227–236.
6. Pokrovsky, O.S., Golubev, S. V. & Mielczarski, J.A. (2006) Kinetic evidences of the existence of positively charged species at the quartz-aqueous solution interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 189–194.
7. Ding, Z., Hu, X., Morales, V.L. & Gao, B. (2014) Filtration and transport of heavy metals in graphene oxide enabled sand columns. *Chemical Engineering Journal*, 257, 248–252. Elsevier B.V.
8. Gong, J.L., Zhang, Y.L., Jiang, Y., Zeng, G.M., Cui, Z.H., Liu, K., Deng, C.H., Niu, Q.Y., Deng, J.H. & Huan, S.Y. (2015) Continuous adsorption of Pb (II) and methylene blue by engineered graphite oxide coated sand in fixed-bed column. *Appl. Surf. Sci.*, 330, 148–157. Elsevier B.V.
9. Reich, T.J., Das, S., Koretsky, C.M., Lund, T.J. & Landry, C.J. (2010) Surface complexation modeling of Pb (II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite. *Chem. Geol.*, 275, 262–271. Elsevier B.V.
10. Unuabonah, E.I., El-Khaiary, M.I., Olu-Owolabi, B.I. & Adebowale, K.O. (2012) Predicting the dynamics and performance of a polymer-clay based composite in a fixed bed system for the removal of lead (II) ion. *Chem. Eng. Res. Des.*, 90, 1105–1115. Institution of Chemical Engineers.
11. Alvarez-Puebla, R.A., Aisa, C., Blasco, J., Echeverría, J.C., Mosquera, B. & Garrido, J.J. (2004a) Copper heterogeneous nucleation on a palygorskitic clay: An XRD, EXAFS and molecular modeling study. *Appl. Clay Sci.*, 25, 103–110.

12. Strawn, D.G., Palmer, N.E., Furnare, L.J., Goodell, C., Amonette, J.E. & Kukkadapu, R.K. (2004) Copper sorption mechanisms on smectites. *Clays Clay Miner.*, 52, 321–333.
13. Aisa, C., Alvarez-Puebla, R.A., Blasco, J., Echeverría, J.C. & Garrido, J.J. (2005) Combining DLS, XRD, SEM-EDAX and EXAFS in the study of Zn (II) retention on a palygorskitic clay. *Clay Minerals*, 40, 205–212.
14. Schlegel, M.L. & Manceau, A. (2013) Binding mechanism of Cu (II) at the clay-water interface by powder and polarized EXAFS spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 113, 113–124. Elsevier Ltd.

Παραρτήματα

Παράρτημα Α

(κατασκευή προσροφητικών στηλών)

Διαδικασία κατασκευής προσροφητικών στηλών

Η προσροφητική ικανότητα των υπό εξέταση υλικών μελετήθηκε υπό δυναμικές συνθήκες ροής, χρησιμοποιώντας μια αυτοσχέδια πειραματική διάταξη στηλών μικρής κλίμακας, που περιείχαν τα τροποποιημένα και μη δείγματα ζεόλιθου και ατταπουλγίτη. Οι στήλες κατασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας PVC σύριγγες των 5 mL (διαμέτρου 1,2 mm). Πιο συγκεκριμένα, τα βήματα που ακολουθήθηκαν είναι τα ακόλουθα:

- Αρχικά, με τη βοήθεια ενός τρυπανιού χειρός ανοίχθηκε μια τρύπα στα πλαϊνά κάθε πλαστικής σύριγγας. Η τρύπα έγινε πάνω από την διαβαθμισμένη περιοχή της σύριγγας, ώστε να μην την καλύπτει και η διάμετρος της ήταν ίση με την εξωτερική διάμετρο του ρύγχους της σύριγγας.
- Στη συνέχεια, ο υαλοβάμβακας κόπηκε με ψαλίδι σε μικρά τετράγωνα κομμάτια. Χρησιμοποιήθηκε ένα κομμάτι υαλοβάμβακα για να γεμίσει το κάτω μέρος της στήλης και με το έμβολο της σύριγγας συμπίεσθηκε στη θέση του. Έπειτα από την συμπίεση ο όγκος του υαλοβάμβακα ήταν ίσος περίπου με 1mL.



Figure 1: Υλικά για την κατασκευή των στηλών.



Figure 2 Δημιουργία της τρύπας στο πάνω μέρος της σύριγγας.



Figure 3 Τοποθέτηση και συμπίεση του υαλοβάμβακα.

- Ακολούθησε το στάδιο της πλήρωσης κάθε σύριγγας με το εκάστοτε προσροφητικό υλικό, με τη χρήση ενός χαρτιού ως χωνί. Με το έμβολο συμπίεσθηκε, προκειμένου να επιτευχθεί ομοιόμορφο ύψος και κατανομή του προσροφητικού υλικού μέσα στη σύριγγα.

- Έπειτα, το έμβολο αφαιρέθηκε και τοποθετήθηκε ένα μικρό κομμάτι υαλοβάμβακα, το οποίο συμπιέστηκε και αυτό, ώστε να πακτωθεί το υλικό ανάμεσα στα δύο στρώματα.
- Από μια δεύτερη όμοια σύριγγα, αφαιρέθηκε με προσοχή το ρύγχος της, χρησιμοποιώντας ένα κοπίδι. Αυτό τοποθετήθηκε στην τρύπα που είχε δημιουργηθεί στην πρώτη σύριγγα και σταθεροποιήθηκε με υγρή σιλικόνη.
- Τέλος, το υπόλοιπο τμήμα της σύριγγας πληρώθηκε επίσης με υαλοβάμβακα.
- Η διαδικασία αυτή ακολουθήθηκε για την κατασκευή του συνόλου των στηλών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων μελέτης της προσροφητικής ικανότητας των υπό εξέταση υλικών.



Figure 4: Σταθεροποίηση ρύγχους με υγρή σιλικόνη.



Figure 5: Τελική μορφή της σύριγγας.

- Σωληνάκι σιλικόνης στερεώθηκε στο πλαϊνό ρύγχος από το οποίο γινόταν η εκροή των διαλυμάτων συλλογής. Η εισροή του αρχικού μονο-στοιχειακού διαλύματος μολύβδου γινόταν από το κάτω μέρος της εκάστοτε σύριγγας/στήλης, όπου στερεώθηκαν τα σωληνάκια, με τη βοήθεια δύο περισταλτικών αντλιών.



Figure 38: Εργαστηριακή διάταξη των στηλών από σύριγγες (αρχείο συγγραφέα).

Παράρτημα Β

(παρασκευή μονο-στοιχειακών διαλυμάτων μολύβδου)

Παρασκευή διαλύματος Pb με $C_0=50 \text{ mg/L}$

$$1 \text{ mol Pb} = 1 \text{ mol Pb(NO}_3)_2 \leftrightarrow$$

$$\frac{m_{\text{Pb}}}{207} = \frac{m_{\text{Pb(NO}_3)_2}}{331} \leftrightarrow$$

$$207 \times m_{\text{Pb(NO}_3)_2} = m_{\text{Pb}} \times 331 \leftrightarrow$$

$$m_{\text{Pb}} = 0,63 \times m_{\text{Pb(NO}_3)_2} \leftrightarrow$$

$$50 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 0,63 \times x \frac{\text{mg}}{\text{L}} \leftrightarrow$$

$$x = \frac{50}{0,63} \text{ mg} = 79,4 \text{ mg} \leftrightarrow$$

$$x = 0,0794 \text{ g}$$

Έτσι, για την παρασκευή 1 L διαλύματος μολύβδου συγκέντρωσης 50 mg/L απαιτούνται 0,0794g νιτρικού μολύβδου, άρα για την παρασκευή 6 L διαλύματος μολύβδου συγκέντρωσης 50 mg/L, θα απαιτούνται:

$$x = 0,0794 \text{ g} \times 6 \text{ L} = \mathbf{0,4764 \text{ g Pb(NO}_3)_2}$$

Παρασκευή διαλύματος Pb με $C_0=100 \text{ mg/L}$

$$1 \text{ mol Pb} = 1 \text{ mol Pb(NO}_3)_2 \leftrightarrow$$

$$\frac{m_{\text{Pb}}}{207} = \frac{m_{\text{Pb(NO}_3)_2}}{331} \leftrightarrow$$

$$207 \times m_{\text{Pb(NO}_3)_2} = m_{\text{Pb}} \times 331 \leftrightarrow$$

$$m_{\text{Pb}} = 0,63 \times m_{\text{Pb(NO}_3)_2} \leftrightarrow$$

$$100 \frac{\text{mg}}{\text{L}} = 0,63 \times x \frac{\text{mg}}{\text{L}} \leftrightarrow$$

$$x = \frac{100}{0,63} \text{ mg} = 158,7 \text{ mg} \leftrightarrow$$

$$x = 0,1587 \text{ g}$$

Έτσι, για την παρασκευή 1 L διαλύματος μολύβδου συγκέντρωσης 100 mg/L απαιτούνται 0,1587g νιτρικού μολύβδου, άρα για την παρασκευή 6 L διαλύματος μολύβδου συγκέντρωσης 100 mg/L, θα απαιτούνται:

$$x = 0,1587 \text{ g} \times 6 \text{ L} = \mathbf{0,9522 \text{ g Pb(NO}_3)_2}$$

Παράρτημα Γ

(πίνακες αποτελεσμάτων πειραμάτων δυναμικής ρόφησης)

Πίνακας Α: Αποτελέσματα πειραμάτων δυναμικής ρόφησης για $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$.

| ΔΕΙΓΜΑ | pH | Q (mL/min) | C₀ (mg/L) | m (gr) | t (min) | Ολοκλήρωμα (1-C/C₀) | R% | q (mg/g) |
|---------------|-----------|-----------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|---|-----------|---------------------|
| raw_z | 3,5 | 0,35 | 45 | 0,5 | 750 | 464 | 62% | 14,6 |
| 200_z | 3,5 | 0,35 | 45 | 0,5 | 750 | 472 | 63% | 14,9 |
| 400_z | 3,5 | 0,35 | 45 | 0,5 | 750 | 470 | 63% | 14,8 |
| raw_a | 3,5 | 0,35 | 45 | 0,5 | 720 | 303 | 42% | 9,5 |
| 200_a | 3,5 | 0,35 | 45 | 0,5 | 720 | 435 | 60% | 13,7 |
| 400_a | 3,5 | 0,35 | 45 | 0,5 | 720 | 556 | 77% | 17,5 |

Πίνακας Β: Αποτελέσματα πειραμάτων δυναμικής ρόφησης για $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$.

| ΔΕΙΓΜΑ | pH | Q (mL/min) | C₀ (mg/L) | m (gr) | t (min) | Ολοκλήρωμα (1-C/C₀) | R% | q (mg/g) |
|---------------|-----------|-----------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|---|-----------|---------------------|
| raw_z | 5,5 | 0,35 | 45 | 0,5 | 720 | 343 | 48% | 10,8 |
| 200_z | 5,5 | 0,35 | 45 | 0,5 | 720 | 470 | 65% | 14,8 |
| 400_z | 5,5 | 0,35 | 45 | 0,5 | 720 | 417 | 58% | 13,1 |
| raw_a | 5,5 | 0,35 | 45 | 0,5 | 630 | 295 | 47% | 9,3 |
| 200_a | 5,5 | 0,35 | 45 | 0,5 | 630 | 334 | 53% | 10,5 |
| 400_a | 5,5 | 0,35 | 45 | 0,5 | 630 | 430 | 68% | 13,5 |

Πίνακας Γ: Αποτελέσματα πειραμάτων δυναμικής ρόφησης για $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$.

| ΔΕΙΓΜΑ | pH | Q (mL/min) | C₀ (mg/L) | m (gr) | t (min) | Ολοκλήρωμα (1-C/C₀) | R% | q (mg/g) |
|---------------|-----------|-----------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|---|-----------|---------------------|
| raw_z | 3,5 | 0,35 | 80 | 0,5 | 630 | 426 | 68% | 23,9 |
| 200_z | 3,5 | 0,35 | 90 | 0,5 | 630 | 505 | 80% | 31,8 |
| 400_z | 3,5 | 0,35 | 90 | 0,5 | 630 | 518 | 82% | 32,6 |
| raw_a | 3,5 | 0,35 | 80 | 0,5 | 630 | 355 | 56% | 19,9 |
| 200_a | 3,5 | 0,35 | 80 | 0,5 | 630 | 468 | 74% | 26,2 |
| 400_a | 3,5 | 0,35 | 80 | 0,5 | 630 | 541 | 86% | 30,3 |

Πίνακας Δ: Αποτελέσματα πειραμάτων δυναμικής ρόφησης για $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5.5$, $Q = 0,35 \text{ mL/min}$.

| ΔΕΙΓΜΑ | pH | Q (mL/min) | C₀ (mg/L) | m (gr) | t (min) | Ολοκλήρωμα (1-C/C₀) | R% | q (mg/g) |
|---------------|-----------|-----------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|---|-----------|---------------------|
| raw_z | 5,5 | 0,35 | 90 | 0,5 | 870 | 567 | 65% | 35,7 |
| 200_z | 5,5 | 0,35 | 90 | 0,5 | 870 | 667 | 77% | 42,0 |
| 400_z | 5,5 | 0,35 | 90 | 0,5 | 870 | 655 | 75% | 41,3 |
| raw_a | 5,5 | 0,35 | 90 | 0,5 | 690 | 415 | 60% | 26,1 |
| 200_a | 5,5 | 0,35 | 90 | 0,5 | 690 | 332 | 48% | 20,9 |
| 400_a | 5,5 | 0,35 | 90 | 0,5 | 690 | 537 | 78% | 33,8 |

Πίνακας Ε: Αποτελέσματα πειραμάτων δυναμικής ρόφησης για $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,7 \text{ mL/min}$.

| ΔΕΙΓΜΑ | pH | Q (mL/min) | C₀ (mg/L) | m (gr) | t (min) | Ολοκλήρωμα (1-C/C₀) | R% | q (mg/g) |
|---------------|-----------|-----------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|---|-----------|---------------------|
| raw_z | 3,5 | 0,7 | 45 | 0,5 | 570 | 188 | 33% | 11,8 |
| 200_z | 3,5 | 0,7 | 45 | 0,5 | 570 | 291 | 51% | 18,3 |
| 400_z | 3,5 | 0,7 | 45 | 0,5 | 570 | 381 | 67% | 24,0 |
| raw_a | 3,5 | 0,7 | 45 | 0,5 | 720 | 350 | 49% | 22,1 |
| 200_a | 3,5 | 0,7 | 45 | 0,5 | 720 | 469 | 65% | 29,5 |
| 400_a | 3,5 | 0,7 | 45 | 0,5 | 720 | 488 | 68% | 30,7 |

Πίνακας ΣΤ: Αποτελέσματα πειραμάτων δυναμικής ρόφησης για $C_0 = 50 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5.5$, $Q = 0,7 \text{ mL/min}$.

| ΔΕΙΓΜΑ | pH | Q (mL/min) | C₀ (mg/L) | m (gr) | t (min) | Ολοκλήρωμα (1-C/C₀) | R% | q (mg/g) |
|---------------|-----------|-----------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|---|-----------|---------------------|
| raw_z | 5,5 | 0,7 | 50 | 0,5 | 630 | 339 | 54% | 23,7 |
| 200_z | 5,5 | 0,7 | 50 | 0,5 | 630 | 491 | 78% | 34,4 |
| 400_z | 5,5 | 0,7 | 50 | 0,5 | 630 | 424 | 67% | 29,7 |
| raw_a | 5,5 | 0,7 | 50 | 0,5 | 630 | 344 | 55% | 24,1 |
| 200_a | 5,5 | 0,7 | 50 | 0,5 | 630 | 365 | 58% | 25,6 |
| 400_a | 5,5 | 0,7 | 50 | 0,5 | 630 | 346 | 55% | 24,2 |

Πίνακας Ζ: Αποτελέσματα πειραμάτων δυναμικής ρόφησης για $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 3.5$, $Q = 0,7 \text{ mL/min}$.

| ΔΕΙΓΜΑ | pH | Q (mL/min) | C₀ (mg/L) | m (gr) | t (min) | Ολοκλήρωμα (1-C/C₀) | R% | q (mg/g) |
|---------------|-----------|-----------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|---|-----------|---------------------|
| raw_z | 3,5 | 0,7 | 90 | 0,5 | 630 | 366 | 58% | 46,1 |
| 200_z | 3,5 | 0,7 | 90 | 0,5 | 630 | 402 | 64% | 50,7 |
| 400_z | 3,5 | 0,7 | 90 | 0,5 | 630 | 262 | 42% | 33,0 |
| raw_a | 3,5 | 0,7 | 85 | 0,5 | 630 | 124 | 20% | 14,8 |
| 200_a | 3,5 | 0,7 | 85 | 0,5 | 630 | 307 | 49% | 36,5 |
| 400_a | 3,5 | 0,7 | 85 | 0,5 | 630 | 331 | 53% | 39,4 |

Πίνακας Η: Αποτελέσματα πειραμάτων δυναμικής ρόφησης για $C_0 = 100 \text{ mg/L}$, $\text{pH} = 5.5$, $Q = 0,7 \text{ mL/min}$.

| ΔΕΙΓΜΑ | pH | Q (mL/min) | C₀ (mg/L) | m (gr) | t (min) | Ολοκλήρωμα (1-C/C₀) | R% | q (mg/g) |
|---------------|-----------|-----------------------|---------------------------------|-------------------|--------------------|---|-----------|---------------------|
| raw_z | 5,5 | 0,7 | 90 | 0,5 | 1080 | 522 | 48% | 65,8 |
| 200_z | 5,5 | 0,7 | 90 | 0,5 | 1080 | 684 | 63% | 86,2 |
| 400_z | 5,5 | 0,7 | 90 | 0,5 | 1080 | 412 | 38% | 51,9 |
| raw_a | 5,5 | 0,7 | 90 | 0,5 | 690 | 246 | 36% | 31,0 |
| 200_a | 5,5 | 0,7 | 90 | 0,5 | 690 | 331 | 48% | 41,7 |
| 400_a | 5,5 | 0,7 | 90 | 0,5 | 690 | 368 | 53% | 46,4 |