



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

Μεμονωμένη και Ταυτόχρονη
Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων και
Ανιόντων από Φυσικά και Τροποποιημένα
Ορυκτά σε Υδατικά Διαλύματα

Διπλωματική εργασία

Οικονόμου Εμμανουήλ

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Κόλλια Κωνσταντίνα

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2023

Ευχαριστίες

Η εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής υλοποιήθηκε στο εργαστήριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Θέλω να ευχαριστήσω όλους όσους συνέδραμαν στην υλοποίησή της, κατά τη διάρκεια της οποίας αποκόμισα πολύτιμες εμπειρίες σε επιστημονικό και προσωπικό επίπεδο.

Αρχικά, απευθύνω ένα μεγάλο «ευχαριστώ» στην επιβλέπουσα καθηγήτρια κ. Κωνσταντίνα Κόλλια για την ανάθεση του εξαιρετικά ενδιαφέροντος θέματος, την ανεκτίμητη συμβολή της στην εκπόνησή της παρούσας διπλωματικής, καθώς και την υλική και ηθική υποστήριξη που μου προσέφερε. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Αικατερίνη Χαραλάμπους η οποία υπήρξε πάντα πρόθυμη στο να μου παρέχει κρίσιμες συμβουλές.

Θερμά ευχαριστώ, επίσης, απευθύνω στους Διδάκτορες Μάρκο Μαργαρίτη και Αθανάσιο Θάνο για την συνεχή καθοδήγησή τους και για τις κατευθυντήριες υποδείξεις τους καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας αυτής. Εν συνεχεία, θα ήθελα να ευχαριστήσω τη κ. Λαμπρινή - Αρετή Τσακανίκα για τις πολύτιμες τεχνικές συμβουλές της, καθώς και την Υποψ. Διδάκτορα Όλγα-Ανδριάννα Πανίτσα για την διεξαγωγή των αναλύσεων ΧRF. Δεν παραλείπω βέβαια να ευχαριστήσω όλα τα μέλη της ομάδας της Μονάδας «Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας» της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, και ιδιαίτερες τις Γιέλιτσα Νοβάκοβιτς και Νικολέττα Κοντογιώργη για την καθημερινή υποστήριξή τους κατά την διεκπεραίωση των πειραμάτων.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου, Ιωάννη Οικονόμου και Ειρήνη Γαβαλά, για τη συμπαράστασή τους και την κατανόησή τους σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου, καθώς και στην γιαγιά μου, Στυλιανή Οικονόμου, για την απaráμιλλη υποστήριξη που μου προσέφερε όλα αυτά τα χρόνια.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	I
Πρόλογος.....	1
Abstract	2
Κεφάλαιο 1. Ισχύουσα Νομοθεσία	3
1.1. Ιστορική Αναδρομή.....	3
1.2. Οδηγία πλαίσιο για το νερό (2000/60/ΕΚ)	4
1.2.1. Οδηγία για τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος (2008/105/ΕΚ).....	5
1.3. Οδηγία για τα υπόγεια ύδατα (2006/118/ΕΚ)	8
1.4. Οδηγία για το πόσιμο νερό (2020/2184/ΕΕ)	8
Κεφάλαιο 2. Ρυπαντές.....	11
2.1. Βαρέα Μέταλλα.....	11
2.1.1. Χαλκός	12
2.1.2. Χρώμιο.....	13
2.1.3. Ψευδάργυρος (Zn).....	15
2.1.4. Κάδμιο	16
2.1.5. Μόλυβδος.....	18
2.1.6. Νικέλιο.....	19
2.1.7. Μαγγάνιο.....	21
2.2. Ανιόντα	22
2.2.1. Νιτρικά Ανιόντα	22
2.2.2. Θειικά Ανιόντα.....	23
Κεφάλαιο 3. Πυριτικά Ορυκτά	25
3.1. Εισαγωγή	25
3.2. Αργιλικά Ορυκτά.....	26
3.2.1. Βερμικουλίτης	27
3.2.2. Προσρόφηση με χρήση βερμικουλίτη	28
3.3. Ζεόλιθος	29
3.3.1. Κλινοπτιλόλιθος.....	31
3.4. Τροποποίηση ορυκτών με οργανικές ενώσεις	32
Κεφάλαιο 4. Τεχνολογίες Τριτοβάθμιας Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων	37
4.1. Πρωτοβάθμια Επεξεργασία.....	37
4.2. Δευτεροβάθμια Επεξεργασία	37
4.3. Τριτοβάθμια Επεξεργασία	37
4.3.1. Διήθηση	38
4.3.2. Μεμβράνες.....	38

4.3.3. Αντίστροφη ώσμωση	39
4.3.4. Χημική επεξεργασία	39
4.3.5. Προσρόφηση	39
4.3.6. Ιοντοεναλλαγή	41
Κεφάλαιο 5: Κλίνες Ιοντοεναλλαγής	45
5.1. Σταθερές Κλίνες Ιοντοεναλλαγής	45
5.2. Καμπύλη Διάσπασης	45
5.3. Υδραυλική Σταθερών Κλινών	47
5.3.1. Μεγίστη ταχύτητα λειτουργίας	49
5.3.2. Μέγιστο επιτρεπτό μέγεθος κλίνης	49
Κεφάλαιο 6: Πειραματικό Πρωτόκολλο	50
6.1. Ερευνητικοί Στόχοι	50
6.2. Προετοιμασία ορυκτών	50
6.2.1. Προετοιμασία φυσικών ορυκτών	50
6.2.2. Τροποποίηση φυσικών ορυκτών με την οργανική ένωση HDTMA-Br	50
6.3. Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων μετάλλων	51
6.4. Όργανα χαρακτηρισμού των ορυκτών	51
6.4.1. Περιθλασιμετρία ακτίνων Χ (XRD)	51
6.4.2. Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων Χ (XRF)	51
6.4.3. Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TC)	51
6.5. Προσδιορισμός Παραμέτρων	52
6.5.1. Προσδιορισμός Μετάλλων	52
6.5.2. Προσδιορισμός Νιτρικών Ανιόντων (NO_3^-)	53
6.5.3. Προσδιορισμός Θειικών Ανιόντων (SO_4^{2-})	53
6.6. Ανάλυση Πρωτοκόλλου Πειραματικής Διαδικασίας	53
6.6.1. Μελέτη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με χρήση φυσικών ορυκτών	53
6.6.2. Μελέτη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση χημικά τροποποιημένων ορυκτών με την οργανική ένωση HDTMA-Br	54
6.6.2. Μελέτη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και χρωμικών ανιόντων σε σταθερές κλίνες με πληρωτικό υλικό τροποποιημένα φυσικά ορυκτά	55
Κεφάλαιο 7: Πειραματικά Αποτελέσματα	57
7.1. Χαρακτηρισμός Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών	57
7.1.1. Ανάλυση XRD	57
7.1.2. Ανάλυση XRF	58
7.1.3. Ανάλυση TOC	59

7.2. 1 ^{ος} Πειραματικός Κύκλος: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με χρήση φυσικών ορυκτών	60
7.2.1. Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με χρήση φυσικού ζεόλιθου	60
7.2.2. Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με χρήση φυσικού βερμικουλίτη	65
7.3. Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών με την οργανική ένωση HDTMA-Br	69
7.3.1. 2 ^{ος} Πειραματικός Κύκλος: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και χρωμικών ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών σε αναλογία 1:1	69
7.3.2. 3 ^{ος} Πειραματικός Κύκλος: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και χρωμικών ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών περιεκτικότητας 10 g/L σε αναλογία 70-30 και 60-40.....	78
7.3.3. 4 ^{ος} Πειραματικός Κύκλος: Απομάκρυνση νιτρικών και θειικών ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών περιεκτικότητας 10 g/L σε αναλογία 100-0, 70-30, 60-40 και 50-50.....	83
7.3.4. Σύγκριση Αποτελεσμάτων Πειραματικών Κύκλων 2-4	85
7.3.5. 5 ^{ος} Πειραματικός Κύκλος: Επίδραση κοκκομετρίας κατά την απομάκρυνση ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών.....	92
7.3.6. 6 ^{ος} Πειραματικός Κύκλος: Ταυτόχρονη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών	92
7.3.7. 7 ^{ος} Πειραματικός Κύκλος: Ταυτόχρονη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών	93
7.4. Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων και Ανιόντων σε Κλίνες Ιοντοεναλλαγής	98
7.4.1. 8 ^{ος} Πειραματικός Κύκλος: Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων και Ανιόντων με Χρήση Τροποποιημένων Φυσικών Ορυκτών σε Κλίνες Ιοντοεναλλαγής	98
7.4.2. Σύγκριση διεργασίας κλίνης και διαλείποντος έργου πλήρους ανάμιξης	101
Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα	102
8.1. Συμπεράσματα	102
8.2. Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα	103
Βιβλιογραφία	104

Πρόλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τη διερεύνηση της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων και ανιόντων από υδατικά διαλύματα, μέσω διεργασιών ιοντοεναλλαγής, με χρήση φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών. Πιο συγκεκριμένα, αποτυπώθηκε η απομάκρυνση του Cr (III), Cu, Mn, Ni, Cd, Pb και Zn, καθώς και των CrO₄,NO₃ και SO₄, από φυσικό και τροποποιημένο με την οργανική ένωση HDTMA-Br ζεόλιθο και βερμικουλίτη.

Η μελέτη ξεκίνησε με πλήρη χαρακτηρισμό των εξεταζόμενων υλικών. Οι αναλύσεις XRD, XRF, και TOC επιβεβαίωσαν τις διαφορές στη δομή των φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών. Αρχικά μελετήθηκε η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων συγκέντρωσης 10 ppm με χρήση φυσικών ορυκτών, περιεκτικότητας 5, 10 και 50 g/L στα συστήματα διαλείποντος έργου, με στόχο την εύρεση της βέλτιστης περιεκτικότητας. Τα αποτελέσματα κατέδειξαν ότι αυτή είναι η 10 g/L, ενώ το σύνολο των μετάλλων απομακρύνονται αποτελεσματικότερα με τη χρήση βερμικουλίτη. Η σειρά εκλεκτικότητας για τον ζεόλιθο που προέκυψε από τα πειράματα αυτά είναι Pb > Cr (III) > Ni > Cu > Cd > Mn > Zn, ενώ η αντίστοιχη σειρά εκλεκτικότητας για τον βερμικουλίτη είναι η Cr (III) > Pb > Ni > Cu > Zn > Cd > Mn.

Το δεύτερο μέρος της πειραματικής διαδικασίας αφορά στην απομάκρυνση, τόσο των προαναφερθέντων μετάλλων, όσο και των ανιόντων CrO₄,NO₃ και SO₄. Για τον σκοπό αυτό, έγινε προσθήκη φυσικού και τροποποιημένου ορυκτού με την οργανική ένωση HDTMA-Br σε αναλογίες 70:30, 60:40 και 50:50. Οι περιεκτικότητες ορυκτού που μελετήθηκαν ήταν οι εξής: 5, 10 και 50 g/L, η συγκέντρωση των ρύπων ήταν 10 ppm, ενώ τα θειικά και νιτρικά ανιόντα είχαν συγκέντρωση 50 ppm. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η μείωση των διαθέσιμων θέσεων πρόσδεσης των κατιόντων επέφερε μείωση της απομάκρυνσης τους, ενώ η αντίστοιχη αύξηση των θέσεων προσρόφησης των ανιόντων οδήγησε σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσής τους. Η μείωση των ποσοστών απομάκρυνσης κατιόντων ακολουθεί την σειρά εκλεκτικότητας, ενώ η απομάκρυνση θειικών είναι λιγότερο αποτελεσματική σε σχέση με την απομάκρυνση νιτρικών και χρωμικών ανιόντων. Η βέλτιστη περιεκτικότητα ορυκτού είναι τα 10 g/L και η βέλτιστη αναλογία φυσικού – τροποποιημένου ορυκτού είναι 50:50. Έπειτα, ελέγχθηκε η επίδραση της απομάκρυνσης ανιόντων με αύξηση της κοκκομετρίας. Αυτή κατέδειξε ότι η αύξηση της κοκκομετρίας από 0,18 mm σε 0,18 – 1 mm οδήγησε σε μείωση της ανιοεναλλακτικής ικανότητας των ορυκτών κατά 50%. Επιπροσθέτως, συγκρίθηκε η μεμονωμένη χρήση φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών με την χρήση μίγματός τους, από όπου προέκυψε το συμπέρασμα ότι η διεργασίες της κατιοεναλλαγής και της ανιοεναλλαγής δεν αλληλοεπηρεάζονται.

Τέλος, το τρίτο σκέλος του πειραματικού μέρους αφορά την μελέτη της διεργασίας ιοντοεναλλαγής σε σταθεροποιημένη κλίνη. Τα αποτελέσματα απέδειξαν ότι οι διεργασίες κλίνης με προσροφητικό υλικό τον ζεόλιθο είναι πιο ευνοϊκές σε σχέση με της σταθερές κλίνες βερμικουλίτη. Παράλληλα, έπειτα από σύγκριση των διεργασιών κλίνης με συστήματα διαλείποντος έργου, καταδείχθηκε ότι τα συστήματα διαλείποντος έργου μπορούν να επεξεργαστούν μεγαλύτερο όγκο αποβλήτου για μια συγκεκριμένη ποσότητα ορυκτού, αλλά παράλληλα ο χρόνος κατεργασίας που απαιτείται είναι σημαντικά μεγαλύτερος.

Εν κατακλείδι, η εργασία αυτή κατέδειξε ότι η χρήση φυσικών τροποποιημένων ορυκτών για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ανιόντων μπορεί να αποτελέσει μια οικονομικά αποδοτική μέθοδο διαχείρισης αποβλήτων.

Abstract

In this study, the application of silicates for the removal of heavy metals and anions from aqueous solutions is investigated, by utilizing ion exchange and adsorption. In particular, the removal of Cr (III), Cu, Mn, Ni, Cd, Pb and Zn, but also of CrO_4 , NO_3 and SO_4 with the use of natural and modified with HDTMA-Br zeolite and vermiculite was studied.

The characterization of natural and modified minerals took place and through the methods of XRD, XRF and TOC their modification was validated. First, the removal of heavy metals in batch systems loaded with natural minerals was studied, the content of which was 5, 10 and 50 g/L. The concentration of heavy metals was 10 ppm. The results showed that the best mineral content is 10 g/L, while vermiculite performed better than zeolite. The metal removal achieved follows the order $\text{Pb} > \text{Cr (III)} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cd} > \text{Mn} > \text{Zn}$ for zeolite and $\text{Cr (III)} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Mn}$ for vermiculite.

The second part of this study focused on the use of modified minerals for the removal of anions such as CrO_4 , NO_3 and SO_4 and the effects of their modification in their cation exchange capacity. For this purpose, natural and modified with HDTMA-Br minerals were used with ratio of 70:30, 60:40 and 50:50 in batch systems. The mineral content studied was 5, 10 and 50 g/L and the concentration of all contaminants was 10 ppm, except in the cases of nitrate and sulfate anions, whose concentration was 50 ppm. The results showed the decrease of cation exchange sites reduced the effectiveness of cation removal, while the increase of anion exchange sites increased the anion uptake. The degree of the decrease of heavy metal removal follows the order of replaceability, while the removal of sulfate anions was less effective than the removal of chromate and nitrate anions. The optimum ratio was 50:50 and the optimum mineral load was 10 g/L. Then, the effects of particle size in anion exchange was studied. The resulting removal of chromate anions decreased by 50% with the increase of particle size from 0,18 mm to 0,18 – 1 mm. The simultaneous uptake of ions from natural and modified minerals was compared with the isolated use of natural and modified minerals. The results showed no influence in the overall removal of the contaminants.

Finally, the removal of heavy metals and anions was studied in fixed bed column loaded with natural and modified minerals. Results showed that the column packed with zeolite are lead to cleaner effluents in the breakpoint, while the use of vermiculite columns resulted in a higher amount of ion sorption. Comparing the batch and fixed bed column systems highlighted that batch systems can process more effluent volume for the same amount of mineral, while fixed bed systems lead to faster processes.

In conclusion, this work has shown that modified natural minerals can be used for the treatment of aqueous solutions contaminated with cationic and anionic pollutants.

Κεφάλαιο 1. Ισχύουσα Νομοθεσία

1.1. Ιστορική Αναδρομή

Το νερό είναι απαραίτητο για τη ζωή του ανθρώπου, των ζώων και των φυτών, καθώς και για την οικονομία. Ως εκ τούτου, αποτελεί το πιο σφαιρικά νομοθετημένο αντικείμενο στον τομέα της νομοθεσίας του περιβάλλοντος, αλλά αυτό δεν ίσχυε πάντα. Τη δεκαετία του 1960 διατυπώθηκαν οι πρώτες επιστημονικές ανησυχίες για την κατάσταση του πλανήτη, οι οποίες οδήγησαν στην ευαισθητοποίηση της κοινής γνώμης και στην ανάδειξη της αναγκαιότητας μιας ενιαίας Κοινοτικής περιβαλλοντικής πολιτικής.

Τα πρώτα βήματα για την θέσπισή της έγιναν στη διάσκεψη κορυφής στο Παρίσι το 1972, όπου υιοθετήθηκαν τα πορίσματα της Παγκόσμιας Συνδιάσκεψης για το Περιβάλλον της Στοκχόλμης και δόθηκε το έναυσμα για την κατάρτιση του Πρώτου Προγράμματος Δράσης για το Περιβάλλον (1973-1976), που ακολουθήθηκε από το Δεύτερο Πρόγραμμα Δράσης για το Περιβάλλον (1977-1981). Προϊόν των δύο αυτών προγραμμάτων ήταν μια σειρά νομικών διατάξεων που αφορούσαν ως επί το πλείστον την καταπολέμηση της ρύπανσης και την επανόρθωση των ζημιών, θέτοντας όρια εκπομπών ρύπων στο περιβάλλον και κριτήρια ποιότητας στους αποδέκτες της ρύπανσης σε πολλούς τομείς, όπως τους υδάτινους πόρους και την ατμόσφαιρα. Συγκεκριμένα, θεσπίστηκαν: η Οδηγία 75/440/ΕΟΚ περί της απαιτούμενης ποιότητας των υδάτων επιφάνειας που προορίζονται για την παραγωγή ποσίμου ύδατος, η Οδηγία 76/160/ΕΟΚ περί της ποιότητας των υδάτων κολύμβησης, η Οδηγία 76/464/ΕΟΚΜ περί ρυπάνσεως που προκαλείται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες που εκχέονται στο υδάτινο περιβάλλον, η Οδηγία 80/68/ΕΟΚ περί προστασίας των υπογείων υδάτων από τη ρύπανση που προέρχεται από ορισμένες επικίνδυνες ουσίες και, τέλος, η Οδηγία 80/778/ΕΟΚ περί της ποιότητας του ποσίμου νερού.

Το Τρίτο Πρόγραμμα Δράσης για το Περιβάλλον (1982-1986) αναθεώρησε τις υπάρχουσες Οδηγίες και τις εμπλούτισε με θυγατρικές, υπερθεματίζοντας παράλληλα την ανάγκη πρόληψης ατυχημάτων και εκτίμησης περιβαλλοντικών επιπτώσεων. Κατά το Τέταρτο Πρόγραμμα Δράσης για το Περιβάλλον (1987-1992), εισήχθη η προστασία του περιβάλλοντος στις αρμοδιότητες της ΕΟΚ με την τροποποίηση της Συνθήκης της Ρώμης από την Ενιαία Ευρωπαϊκή Πράξη, καθώς και ο όρος «αειφόρος ανάπτυξη» και η αρχή της επικουρίας στο νομοθετικό πλαίσιο της Κοινότητας. Σημαντικό νομοθετικό αποτέλεσμα του προγράμματος αυτού είναι η Οδηγία 91/271/ΕΟΚ για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων και η Οδηγία 91/676/ΕΟΚ για την προστασία των υδάτων από τη νιτρορύπανση γεωργικής προέλευσης.

Κομβικό ρόλο για την μετεξέλιξη της Κοινοτικής περιβαλλοντικής πολιτικής κατέχουν οι συνθήκες του Μάαστριχτ (1992) και Άμστερνταμ (1997). Κατ' αρχήν, η συνθήκη ίδρυσης της Ευρωπαϊκής Ένωσης (ΕΕ) συμπεριέλαβε την προστασία του περιβάλλοντος στους πολιτικούς στόχους της, αναγνωρίζοντας παράλληλα την ειδική πλειοψηφία ως κανόνα λήψης αποφάσεων που αφορούν το περιβάλλον και εισάγοντας την αρχή της ενσωμάτωσης (Αβράμη, 2018). Το έτος 1993 ξεκινάει το Πέμπτο Πρόγραμμα Δράσης για το Περιβάλλον (1993-2001) με τίτλο «Στόχος η Αειφορία», στοχεύοντας στην ενσωμάτωση των απαιτήσεων του περιβάλλοντος σε όλες τις άλλες πολιτικές και στην ανάπτυξη της «κοινής ευθύνης» μεταξύ των εμπλεκόμενων (κυβερνήσεων, βιομηχανίας και ευρύτερου κοινού) γύρω από τα λαμβανόμενα μέτρα. Τέλος, η αειφόρος ανάπτυξη κατοχυρώθηκε με τη Συνθήκη του Άμστερνταμ ως πρωταρχικός στόχος της Ένωσης και η προστασία του περιβάλλοντος ως μία

από τις απόλυτες προτεραιότητές της. Το Έκτο Προγράμματος Δράσης για το Περιβάλλον (2002-2012), με τίτλο «Το Μέλλον μας, η Επιλογή μας», συνέχισε το έργο του προηγούμενου προγράμματος, εστιάζοντας σε τέσσερις τομείς προτεραιότητας (μεταξύ αυτών και της κλιματικής αλλαγής) χωρίς όμως να προσδιορίσει νέους ποιοτικούς και ποσοτικούς στόχους, ενώ με τη Συνθήκη της Λισαβόνας (2009) η καταπολέμηση της κλιματικής αλλαγής κατέστη ειδικός στόχος της Ένωσης. Το Έβδομο Πρόγραμμα Δράσης για το Περιβάλλον (2013-2020) «Ζώντας Καλά Μέσα στα Όρια του Πλανήτη μας» είχε ως κύριο στόχο τη μετάβαση της ΕΕ σε μια πράσινη και ανταγωνιστική οικονομία χαμηλών επιπέδων ανθρακούχων εκπομπών και αποδοτικής χρήσης των πόρων. Τέλος, το Όγδοο Πρόγραμμα Δράσης (2021-2030) αποβλέπει στην επίτευξη του στόχου μείωσης των εκπομπών αερίων του θερμοκηπίου, όπως είχαν αποφασιστεί στο Ευρωπαϊκό Συμβούλιο του Οκτωβρίου 2014 και στη Συμφωνία του Παρισιού (2015), και στην επιδίωξη μηδενικής ρύπανσης, καταργώντας σταδιακά τις επιδοτήσεις για τα ορυκτά καύσιμα και για άλλες επιβλαβείς δραστηριότητες.

Σύμφωνα με τη Συνθήκη για τη λειτουργία της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η ενωσιακή πολιτική για το περιβάλλον διέπεται από πέντε αρχές, οι οποίες παράγουν νομικές υποχρεώσεις:

- αρχή «ο ρυπαίνων πληρώνει»
- αρχή της προφύλαξης
- αρχή της πρόληψης
- αρχής της αειφορίας
- αρχή της επανόρθωσης των καταστροφών του περιβάλλοντος κατά προτεραιότητα στην πηγή (Παυλάκη, 2017).

1.2.Οδηγία πλαίσιο για το νερό (2000/60/ΕΚ)

Από το 1975 έως το 2000, η Ευρωπαϊκή Οικονομική Κοινότητα, και έπειτα Ευρωπαϊκή Ένωση, εξέδωσε πληθώρα οδηγιών, κανονισμών, αποφάσεων και ψηφισμάτων για την ορθή διαχείριση και προστασία διαφόρων επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Για τον εξορθολογισμό και την μείωση πολυπλοκότητας και όγκου των νομοθετικών ρυθμίσεων, καθώς και για την επικαιροποίησή τους, κρίθηκε αναγκαία η θέσπιση ενός νέου και ενιαίου πλαισίου κοινοτικής δράσης στον τομέα της πολιτικής των υδάτων. Έπειτα από δέκα χρόνια διαπραγματεύσεων με τα ενδιαφερόμενα μέλη, το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης προχώρησε στην έκδοση της οδηγίας 2000/60/ΕΚ στις 23 Οκτωβρίου 2000. Σκοπός της οδηγίας αυτής είναι η θέσπιση πλαισίου για την προστασία των εσωτερικών επιφανειακών, μεταβατικών, παράκτιων και υπόγειων υδάτων το οποίο στοχεύει:

- στη διατήρηση και στην ενίσχυση της κατάστασης των υδατικών οικοσυστημάτων
- στην πρόληψη και στη μείωση της ρύπανσης του υδάτινου περιβάλλοντος
- στη βιώσιμη χρήση του νερού βάσει μακροπρόθεσμης προστασίας των διαθέσιμων υδάτινων πόρων
- στην άμβλυνση των επιπτώσεων των πλημμυρών και της ξηρασίας

Η οδηγία αποτελεί ένα εργαλείο για την ολοκληρωμένη διαχείριση των υδάτων και των οικοσυστημάτων της Ευρώπης. Το καινοτόμο στοιχείο της οδηγίας έγκειται στο γεγονός, ότι ορίζεται η λεκάνη απορροής ποταμού ως η βασική μονάδα για κάθε ενέργεια σχεδιασμού και διαχειριστικής δράσης που αφορούν τον τομέα του νερού, υποχρεώνοντας τα μέλη να συνδιαχειριστούν τους κοινούς υδατικούς πόρους και τις κοινές υδρολογικές λεκάνες πέραν των συνόρων (Πασαπόρτη, 2012). Αναλυτικότερα οι ενέργειες που θα πρέπει να ακολουθηθούν από κάθε κράτος μέλος είναι οι εξής:

- οριοθέτηση των λεκάνης απορροής ποταμών και προσδιορισμού της κατάλληλης αρμόδιας αρχής
- προστασία, αναβάθμιση και αποκατάσταση όλων των συστημάτων των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων
- ανάλυση των χαρακτηριστικών, επισκόπηση των επιπτώσεων των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στην κατάσταση των επιφανειακών και των υπόγειων υδάτων και οικονομική ανάλυση της χρήσης ύδατος της περιοχής λεκάνης απορροής ποταμού
- δημιουργία Μητρώου Προστατευόμενων Περιοχών
- καταγραφή υδάτων που χρησιμοποιούνται για άντληση πόσιμου νερού
- κατάρτιση προγραμμάτων παρακολούθησης της κατάστασης των υδάτων
- τιμολόγηση των υπηρεσιών νερού, με βάση την ανάκτηση του κόστους
- θέσπιση προγραμμάτων μέτρων για την επίτευξη των περιβαλλοντικών στόχων
- πληροφόρηση του κοινού και διενέργεια διαβουλεύσεων με τα ενδιαφερόμενα μέλη

Τα όρια εκπομπής ρύπων και τα πρότυπα ποιότητας νερού παρέμειναν τα ίδια σε σχέση με την έως τότε υπάρχουσα νομοθεσία, μέχρι την τροποποίηση της Οδηγίας 2000/60/ΕΚ από την απόφαση 2455/2001/ΕΚ και μετέπειτα από την Οδηγία 2008/105/ΕΚ. Η οδηγία αυτή ενσωματώθηκε στο ελληνικό δίκαιο με τον Νόμο 3199/2003 (ΦΕΚ 280Α/9-12-2003).

1.2.1. Οδηγία για τα πρότυπα ποιότητας περιβάλλοντος (2008/105/ΕΚ)

Σύμφωνα με τις διατάξεις και τους στόχους της οδηγίας 2000/60/ΕΚ, η Οδηγία για τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) θεσπίζει έναν κατάλογο ουσιών προτεραιότητας στον τομέα του νερού, ιδιαίτερα τοξικών για το περιβάλλον και τον άνθρωπο. Καταργεί παράλληλα τις οδηγίες 82/176/ΕΟΚ, 83/513/ΕΟΚ, 84/156/ΕΟΚ, 84/491/ΕΟΚ και 86/280/ΕΟΚ, καθώς και την Οδηγία για τις επικίνδυνες ουσίες (76/464/ΕΕC) εμμέσως. Η Οδηγία αυτή τροποποιήθηκε από την οδηγία 2013/39/ΕΕ.

Ενσωματώθηκε στο εθνικό δίκαιο με την ΚΥΑ 51354/2641/Ε103/2010 (ΦΕΚ 1909/Β` 8.12.2010) και η τροποποίησή της με ΚΥΑ 170766/2016 (ΦΕΚ 69/Β` 22.1.2016). Στον πίνακα που ακολουθεί, παρουσιάζονται τα Πρότυπα Ποιότητας Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) για τις ουσίες προτεραιότητας και ορισμένες άλλες ρυπογόνες ουσίες.

Πίνακας 1: Πρότυπα Ποιότητα Περιβάλλοντος (ΠΠΠ) ουσιών προτεραιότητας και ορισμένων άλλων ρυπογόνων ουσιών

Όνομασία της ουσίας	EMT-ΠΠΠ Επιφανειακά ύδατα ενδοχώρας	EMT-ΠΠΠ Λοιπά επιφανειακά ύδατα	ΜΕΣ-ΠΠΠ Επιφανειακά ύδατα ενδοχώρας	ΜΕΣ-ΠΠΠ Λοιπά επιφανειακά ύδατα	ΠΠΠ Ζώντες οργανισμοί
Alachlor	0,3	0,3	0,7	0,7	
Ανθρακένιο	0,1	0,1	0,1	0,1	
Ατραζίνη	0,6	0,6	2,0	2,0	
Βενζόλιο	10	8	50	50	
Βρωμιούχοι διφαινυλαιθέρες			0,14	0,014	0,0085
Κάδμιο και οι ενώσεις του (ανάλογα με τις κατηγορίες σκληρότητας νερού)	≤ 0,08 (Κατηγορία 1) 0,08 (Κατηγορία 2) 0,09 (Κατηγορία 3) 0,15 (Κατηγορία 4) 0,25 (Κατηγορία 5)	0,2	≤ 0,45 (Κατηγορία 1) 0,45 (Κατηγορία 2) 0,6 (Κατηγορία 3) 0,9 (Κατηγορία 4) 1,5 (Κατηγορία 5)	≤ 0,45 (Κατηγορία 1) 0,45 (Κατηγορία 2) 0,6 (Κατηγορία 3) 0,9 (Κατηγορία 4) 1,5 (Κατηγορία 5)	
Τετραχλωράν-θρακας	12	12	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Χλωροαλκάνια C10-13	0,4	0,4	1,4	1,4	
Chlorfenvinphos	0,1	0,1	0,3	0,3	
Chlorpyrifos (Chlorpyrifos-ethyl)	0,03	0,03	0,1	0,1	
Φυτοφάρμακα κυκλοδιενίου: Αλδρίνη, Διελδρίνη, Ενδρίνη, Ισοδρίνη	Σ = 0,01	Σ = 0,005	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Ολικό DDT	0,025	0,025	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Παρα-παρα-DDT	0,01	0,01	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
1,2-Διγλωροαιθάνιο	10	10	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Διγλωρομεθάνιο	20	20	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Φθαλικό δι(2-αιθυλεξύλιο) (DEHP)	1,3	1,3	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Diuron (Διουρόνη)	0,2	0,2	1,8	1,8	
Endosulfan (Ενδοσουλφάνη)	0,005	0,0005	0,01	0,004	
Φλουορανθένιο	0,0063	0,0063	0,12	0,12	30
Εξαχλωροβενζόλιο			0,05	0,05	10
Εξαχλωροβουταδιένιο			0,6	0,6	55
Εξαχλωροκυκλοεξάνιο	0,02	0,002	0,04	0,02	
Isoptroturon (Ισοπροτουρόνη)	0,3	0,3	1,0	1,0	
Μόλυβδος και οι ενώσεις του	1,2*	1,3	14	14	
Υδράργυρος και οι ενώσεις του			0,07	0,07	20
Ναφθαλίνο	2	2	130	130	
Νικέλιο και οι ενώσεις του	4*	8,6	34	34	

Εννεύλοφαινόλες (4-εννεύλοφαινόλη)	0,3	0,3	2,0	2,0	
Οκτυλοφαινόλη	0,1	0,01	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Πενταχλωροβενζόλιο	0,007	0,0007	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Πενταχλωροφαινόλη	0,4	0,4	1	1	
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH)	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Βενζο(a)πυρένιο	$1,7 \times 10^{-4}$	$1,7 \times 10^{-4}$	0,27	0,027	5
Βενζο(b)φλουορανθένιο			0,017	0,017	
Βενζο(k)φλουορανθένιο			0,017	0,017	
βενζο(g,h,i)περυλένιο			$8,2 \times 10^{-3}$	$8,2 \times 10^{-4}$	
Ινδενο(1,2,3-cd)πυρένιο			δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Σιμαζίνη	1	1	4	4	
Τετραχλωροαιθυλένιο	10	10	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Τριχλωροαιθυλένιο	10	10	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Ενώσεις τριβουτυλοκασιτέρου (κατιόν τριβουτυλοκασιτέρου)	0,0002	0,0002	0,0015	0,0015	
Τριχλωροβενζόλια	0,4	0,4	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Τριχλωρομεθάνιο	2,5	2,5	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Τριφλουραλίνη	0,03	0,03	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	
Dicofol	$1,3 \times 10^{-3}$	$3,2 \times 10^{-5}$	δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	33
Υπερφθοροκτανοσουλφονικό οξύ και τα παράγωγά του (PFOS)	$6,5 \times 10^{-4}$	$1,3 \times 10^{-4}$	36	7,2	9,1
Quinoxifen	0,15	0,015	2,7	0,54	
Διοξίνες και παρόμοιες με τις διοξίνες ενώσεις			δεν εφαρμόζεται	δεν εφαρμόζεται	Άθροισμα των PCDD + PCDF + PCB-DL 0,0065 $\mu\text{g.kg}^{-1}$
Aclonifen	0,12	0,012	0,12	0,012	
Bifenox	0,012	0,0012	0,04	0,004	
Cybutryne	0,0025	0,0025	0,016	0,016	
Κυπερμεθρίνη	8×10^{-5}	8×10^{-6}	6×10^{-4}	6×10^{-5}	
Dichlorvos	6×10^{-4}	6×10^{-5}	7×10^{-4}	7×10^{-5}	
Εξαβρωμοκυκλοδεκάνιο (HBCDD)	0,0016	0,0008	0,5	0,05	167
Heptachlor και εποξειδίο του heptachlor	2×10^{-7}	1×10^{-8}	3×10^{-4}	3×10^{-5}	$6,7 \times 10^{-3}$
Τερβουτρίνη	0,065	0,0065	0,34	0,034	

Όπου, EMT: Ετήσια μέση τιμή, ΜΕΣ: Μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση, Μονάδα: [$\mu\text{g/l}$] για τις στήλες (3) έως (6).

Για το κάδμιο και τις ενώσεις του, οι τιμές των ΠΠΠ διαφέρουν ανάλογα με τη σκληρότητα του νερού, που κατατάσσεται σε κατηγορίες (κατηγορία 1: < 40 mg CaCO₃/l, κατηγορία 2: 40 έως < 50 mg CaCO₃/l, κατηγορία 3: 50 έως < 100 mg CaCO₃/l, κατηγορία 4: 100 έως < 200 mg CaCO₃/l, κατηγορία 5: ≥ 200 mg CaCO₃/l).

*Αυτά τα ΠΠΠ αναφέρονται στις βιοδιαθέσιμες συγκεντρώσεις των ουσιών.

1.3.Οδηγία για τα υπόγεια ύδατα (2006/118/EK)

Η οδηγία για την προστασία των υπόγειων υδάτων από τη ρύπανση και την υποβάθμιση καθορίζει ειδικά κριτήρια και διαδικασίες με τις οποίες προσδιορίζεται η χημική κατάσταση των υπόγειων υδάτων, επιτρέποντας παράλληλα την αναγνώριση σημαντικών και διαρκών ανοδικών τάσεων και τον καθορισμό σημείων έναρξης αναστροφής των εν λόγω τάσεων. Προβλέπετε, επίσης, η πρόληψη ή ο περιορισμός της εισροής ρύπων στα υπόγεια ύδατα σε μια προσπάθεια καταπολέμησης των δυσμενών επιπτώσεων σε όλα τα υπόγεια υδατικά συστήματα. Όλες οι οριακές παράμετροι των ρύπων καθορίζονται από τα κράτη μέλη.

Τα κριτήρια καλούνται «ποιοτικά πρότυπα υπόγειων υδάτων» και αποτελούν «πρότυπα περιβαλλοντικής ποιότητας» για τους σκοπούς της ΟΠΥ. Ένα υπόγειο υδατικό σύστημα θεωρείται ότι έχει καλή χημική κατάσταση όταν τηρούνται τα πρότυπα ποιότητας και οι οριακές τιμές ή μέσω «ενδεδειγμένης έρευνας» η οποία επιβεβαιώνει ότι οι συγκεντρώσεις ρύπων δεν παρουσιάζουν σημαντικό περιβαλλοντικό κίνδυνο. Επιπλέον, οι συνθήκες δεν πρέπει να προκαλούν σημαντική υποβάθμιση της οικολογικής ή χημικής ποιότητας ή να προκαλούν σημαντική ζημία στα χερσαία οικοσυστήματα που εξαρτώνται άμεσα από το υπόγειο υδατικό σύστημα. Η δυνατότητα του οικείου υδατικού συστήματος να μπορεί να χρησιμοποιηθεί από τον άνθρωπο δεν πρέπει επίσης να υπονομεύεται σημαντικά από τη ρύπανση, μειώνοντας έτσι το απαιτούμενο επίπεδο επεξεργασίας καθαρισμού για την παραγωγή πόσιμου νερού.

Η Οδηγία 2006/118/EK αφομοιώθηκε από στην Ελληνική νομοθεσία με την ΥΑ 39626/2208/Ε130/2009 (ΦΕΚ 2075/Β/25-9-2009). Ακολούθησε η τροποποίηση της από την Οδηγία 2014/80/ΕΕ, η οποία υιοθετήθηκε από την Ελληνική νομοθεσία με την ΥΑ 182314/1241/2016 (ΦΕΚ 2888/Β/12.9.2016).

1.4.Οδηγία για το πόσιμο νερό (2020/2184/ΕΕ)

Η Οδηγία 2020/2184/ΕΕ έχει ως στόχο την επικαιροποίηση των υφιστάμενων προτύπων ποιότητας σύμφωνα με την Οδηγία 98/83/ΕΚ και την προσαρμογή τους στην τεχνική και την επιστημονική πρόοδο, σύμφωνα με τις τελευταίες συστάσεις του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας. Παράλληλα, βελτιώνει την πρόσβαση των καταναλωτών σε ασφαλές πόσιμο νερό και αυξάνει τη διαφάνεια όσον αφορά την ποιότητα και την παροχή πόσιμου νερού, συμβάλλοντας με τον τρόπο αυτό στη μείωση του αριθμού των πλαστικών φιαλών μέσω της αύξησης της εμπιστοσύνης στο νερό της βρύσης.

Σημαντική παράμετρος της οδηγίας αυτής είναι η εισαγωγή της προσέγγισης βάσει κινδύνου για την ασφάλεια του νερού ως ο βασικός γνώμονας για την θέσπιση των σχεδίων παρακολούθησης της ποιότητας. Συγκεκριμένα, τα κράτη μέλη οφείλουν να διασφαλίσουν ότι διενεργείται εκτίμηση διακινδύνευσης της ποιότητας σε τρεις φάσεις της διαδρομής του νερού από την πηγή στη βρύση:

- στις λεκάνες απορροής για τα σημεία υδροληψίας
- στο σύστημα υδροδότησης
- στα εσωτερικά δίκτυα οικιακής διανομής

Επιπλέον, τα κράτη μέλη οφείλουν να εξασφαλίζουν ότι διενεργείται εκτίμηση των επιπέδων διαρροής νερού και της δυνατότητας βελτιώσεων στη μείωση των διαρροών νερού, με στόχο την συμπλήρωση της παρούσας με τον καθορισμό ανώτατου ορίου διαρροών το έτος 2028. Τέλος, τα κράτη μέλη οφείλουν να διασφαλίσουν ότι τα υλικά που προορίζονται για χρήση σε νέες ή υφιστάμενες εγκαταστάσεις, για την άντληση, την επεξεργασία, την αποθήκευση ή

τη διανομή νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, καθώς και οι χημικές ουσίες επεξεργασίας και τα μέσα διήθησης που έρχονται σε επαφή με νερό ανθρώπινης κατανάλωσης δεν:

- θέτουν σε κίνδυνο άμεσα ή έμμεσα την προστασία της ανθρώπινης υγείας
- επηρεάζουν αρνητικά το χρώμα, την οσμή ή τη γεύση του νερού
- ενισχύουν την ανάπτυξη μικροβίων
- επιμολύνουν το νερό σε επίπεδα υψηλότερα από τα αναγκαία για τον επιδιωκόμενο σκοπό του υλικού.

Τα κράτη μέλη οφείλουν να θέσουν σε ισχύ τις αναγκαίες νομοθετικές, κανονιστικές και διοικητικές διατάξεις έως τις 12 Ιανουαρίου 2023.

Πίνακας 2: Ελάχιστες απαιτήσεις για τις παραμετρικές τιμές που χρησιμοποιούνται για την αξιολόγηση της ποιότητας του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης

Παράμετρος	Παραμετρική τιμή	Μονάδα	Σημειώσεις
Μικροβιολογικές παράμετροι			
Εντερόκοκκοι	0	Αριθμός/100 ml	Για νερό που τοποθετείται σε φιάλες ή δοχεία, η μονάδα είναι: αριθμός/250 ml
Escherichia coli	0	Αριθμός/100 ml	Για νερό που τοποθετείται σε φιάλες ή δοχεία, η μονάδα είναι: αριθμός/250 ml
Χημικές παράμετροι			
Ακρυλαμίδιο	0,10	μg/l	Η παραμετρική τιμή 0,10 μg/l αναφέρεται στη συγκέντρωση καταλοίπων μονομερούς στο νερό
Αντιμόνιο	10	μg/l	
Αρσενικό	10	μg/l	
Βενζόλιο	1,0	μg/l	
Βενζο[α]πυρένιο	0,010	μg/l	
Δισφαινόλη Α	2,5	μg/l	
Βόριο	1,5	mg/l	Όταν η κύρια πηγή νερού του συγκεκριμένου συστήματος υδροδότησης είναι νερό αραλάτωσης ή σε περιοχές όπου οι γεωλογικές συνθήκες θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε υψηλά επίπεδα βορίου στα υπόγεια ύδατα, εφαρμόζεται παραμετρική τιμή 2,4 mg/l.
Βρωμικά άλατα	10	μg/l	
Κάδμιο	5,0	μg/l	
Χλωρικά	0,25	mg/l	0,70 mg/l, εάν χρησιμοποιείται μέθοδος απολύμανσης που παράγει χλωρικά ή χλωριώδη αντίστοιχα
Χλωριώδη	0,25	mg/l	
Χρόμιο	25	μg/l	Η παραμετρική τιμή 25 μg/l επιτυγχάνεται το αργότερο έως τις 12 Ιανουαρίου 2036. Η παραμετρική τιμή για το χρώμιο μέχρι την εν λόγω ημερομηνία είναι 50 μg/l.
Χαλκός	2,0	mg/l	
Κυανιούχα	50	μg/l	
1,2-Διχλωροαιθάνιο	3,0	μg/l	
Επιχλωροδρίνη	0,10	μg/l	Η παραμετρική τιμή 0,10 μg/l αναφέρεται στη συγκέντρωση καταλοίπων μονομερούς στο νερό
Φθοριούχα	1,5	mg/l	
Αλογονοοξικά οξέα (HAA5)	60	μg/l	Αποτελεί άθροισμα των ακόλουθων πέντε αντιπροσωπευτικών ουσιών: μονοχλωρο-, διχλωρο- και τριχλωροοξικό οξύ, και μονο- και διβρωμοοξικό οξύ.
Μόλυβδος	5	μg/l	Η παραμετρική τιμή 5 μg/l επιτυγχάνεται το αργότερο έως τις 12 Ιανουαρίου 2036. Η παραμετρική τιμή για τον μόλυβδο μέχρι την εν λόγω ημερομηνία είναι 10 μg/l. Μετά την εν λόγω ημερομηνία, η παραμετρική τιμή των 5 μg/l τηρείται τουλάχιστον στο σημείο εισόδου στο οικιακό σύστημα διανομής.
Υδράργυρος	1,0	μg/l	

Μικροκυστίνη-LR	1,0	µg/l	Η παράμετρος αυτή μετράται μόνο όταν υπάρχει πιθανότητα ανάπτυξης φυτοπλαγκτού στο νερό στην πηγή υδροληψίας.
Νικέλιο	20	µg/l	
Νιτρικά	50	mg/l	Τα κράτη μέλη εξασφαλίζουν ότι τηρείται ο όρος $[\text{νιτρικά ιόντα}]/50 + [\text{νιτρώδη ιόντα}]/3 \leq 1$, όπου οι αγκύλες υποδηλώνουν συγκεντρώσεις σε mg/l για τα νιτρικά ιόντα (NO ₃) και για τα νιτρώδη ιόντα (NO ₂), καθώς και ότι η παραμετρική τιμή 0,10 mg/l για τα νιτρώδη ιόντα τηρείται για το νερό που προέρχεται από εγκαταστάσεις επεξεργασίας.
Νιτρώδη	0,50	mg/l	
Παρασιτοκτόνα	0,10	µg/l	
Σύνολο παρασιτοκτόνων	0,50	µg/l	.
Σύνολο PFAS	0,50	µg/l	
Άθροισμα των PFAS	0,10	µg/l	
Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες	0,10	µg/l	
Σελήνιο	20	µg/l	
Τετραχλωροαιθέριο και τριχλωροαιθέριο	10	µg/l	Άθροισμα συγκεντρώσεων των εν λόγω δύο παραμέτρων.
Ολικά τριαλογονομεθάνια	100	µg/l	Άθροισμα συγκεντρώσεων των ενώσεων: χλωροφόρμιο, βρωμοφόρμιο, διβρωμοχλωρομεθάνιο, βρωμοδιχλωρομεθάνιο.
Ουράνιο	30	µg/l	
Βινυλοχλωρίδιο	0,50	µg/l	
Ενδεικτικές παράμετροι			
Αργίλιο	200	µg/l	
Αμμώνιο	0,50	mg/l	
Χλωριούχα	250	mg/l	Το νερό δεν πρέπει να είναι διαβρωτικό.
Clostridium perfringens (περιλαμβανομένων των σπορίων)	0	Αριθμός/100 ml	Η παράμετρος αυτή μετράται αν αυτό επισημαίνεται στην εκτίμηση κινδύνου.
Χρώμα	Αποδεκτό για τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής		
Αγωγιμότητα	2 500	µS cm ⁻¹ στους 20 °C	Το νερό δεν πρέπει να είναι επιθετικό.
Συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου	≥ 6,5 και ≤ 9,5	μονάδες pH	Το νερό δεν πρέπει να είναι επιθετικό. Για το μη ανθρακούχο νερό που τοποθετείται σε φιάλες ή δοχεία, η κατώτατη τιμή μπορεί να μειώνεται σε 4,5 μονάδες pH. Για νερό που τοποθετείται σε φιάλες ή δοχεία και έχει φυσική περιεκτικότητα ή είναι τεχνητά εμπλουτισμένο με διοξείδιο του άνθρακα, η ελάχιστη τιμή μπορεί να είναι κατώτερη.
Σίδηρος	200	µg/l	
Μαγγάνιο	50	µg/l	
Οσμή	Αποδεκτή για τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής		
Οξειδωσιμότητα	5,0	mg/l O ₂	Η παράμετρος αυτή δεν χρειάζεται να μετράται εάν αναλύεται η παράμετρος TOC.
Θειικά	250	mg/l	Το νερό δεν πρέπει να είναι διαβρωτικό.
Νάτριο	200	mg/l	
Γεύση	Αποδεκτή για τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής		
Αριθμός αποικιών σε 22 °C	Άνευ ασυνήθους μεταβολής		
Κολοβακτηριοειδή	0	Αριθμός/100 ml	Για νερό που τοποθετείται σε φιάλες ή δοχεία, η μονάδα είναι: αριθμός/250 ml.
Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC)	Άνευ ασυνήθους μεταβολής		Η παράμετρος αυτή δεν χρειάζεται να μετράται για παροχές >10 ⁴ m ³ ημερησίως.
Θολότητα	Αποδεκτή για τους καταναλωτές και άνευ ασυνήθους μεταβολής		
Παράμετροι που σχετίζονται με την εκτίμηση κινδύνου των συστημάτων οικιακής διανομής			
Legionella	< 1 000	CFU/l	
Μόλυβδος	10	µg/l	

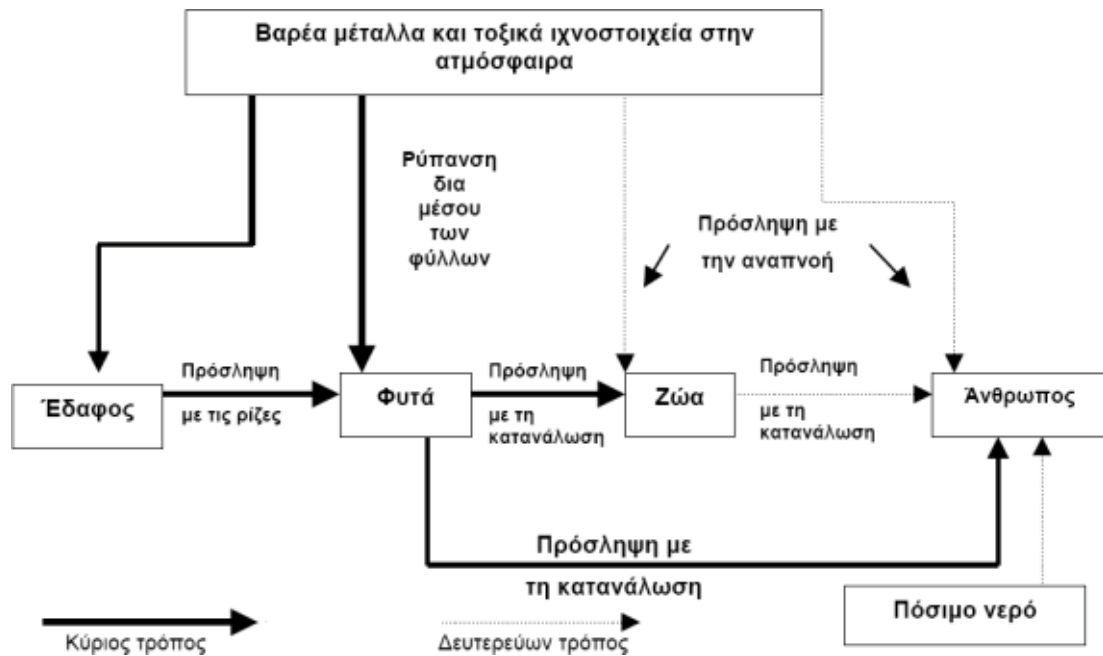
Κεφάλαιο 2. Ρυπαντές

2.1. Βαρέα Μέταλλα

Βαρέα μέταλλα ονομάζονται μέταλλα τα οποία έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη των 4-6 g/cm³. Λόγω της τοξικότητας με την οποία είναι συνυφασμένα πολλά τα βαρέα μέταλλα, ο όρος συγκαταλέγει και μερικά τοξικά μεταλλοειδή, όπως το αρσενικό (As) (Pourret et al., 2021). Σύμφωνα με τον Hawkes, βαρέα μέταλλα ορίζονται τα μέταλλα με αδιάλυτα υδροξείδια και σουλφίδια, των οποίων τα άλατα παράγουν έγχρωμα διαλύματα στο νερό και των οποίων τα σύμπλοκα είναι συνήθως έγχρωμα. Παράλληλα, προτείνει να θεωρούνται ως βαρέα μέταλλα τα μέταλλα εκείνα που βρίσκονται μεταξύ των ομάδων 3 και 16 και από την περίοδο 4 και κάτω του Περιοδικού Πίνακα (Hawkes, 1997). Μπορούν να χωριστούν σε δυο κατηγορίες: i) στοιχεία απαραίτητα για την ανάπτυξη φυτών [χαλκός (Cu), ψευδάργυρος (Zn), σίδηρος (Fe), μαγγάνιο (Mn), μολυβδαίνιο (Mo)] και ζώων [Cu, Zn, Fe, Mn, Mo, νικέλιο (Ni), κοβάλτιο (Co)] και ii) μη απαραίτητα στοιχεία για την ανάπτυξη φυτών και ζώων [As, κάδμιο (Cd), υδράργυρος (Hg), μόλυβδος (Pb), χρώμιο (Cr)] (Edelstein & Ben-Hur, 2018). Οι ανάγκες των διαφόρων φυτών και ζώων διαφέρουν από είδος σε είδος. Παρόλα αυτά, χαμηλές συγκεντρώσεις των αναγκαίων βαρέων μετάλλων μπορούν να προκαλέσουν ασθένειες ενώ υψηλές συγκεντρώσεις είναι τοξικές.

Τα βαρέα μέταλλα απαντώνται σε διάφορα φυσικά πετρώματα και βρίσκονται σε διάφορες μορφές σε αυτά, όπως δεσμευμένα σε οξείδια, θειικά ή ανθρακικά ορυκτά ή υδατοδιαλυτά. Το μεγαλύτερο όμως μέρος τους δεν είναι βιοδιαθέσιμα. Η βιοδιαθεσιμότητά τους ελέγχεται από διάφορες χημικές και βιοχημικές διεργασίες, όπως η καθίζηση, η διάλυση, η συμπλοκοποίηση και αποσύζευξη, η οξειδωση, η απορρόφηση και η εκρόφιση. Επιπλέον, η κινητικότητα στο έδαφος και η βιοδιαθεσιμότητά τους εξαρτάται από το pH, την συγκέντρωση σε οξείδια και ανθρακικά ορυκτά, το οργανικό περιεχόμενο και την σύσταση των ορυκτών (He et al., 2005). Βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον μπορούν να προέρχονται και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Χρήση λιπασμάτων και ασβεστούχων ή/και μαγνησιούχων βελτιωτικών εδάφους, χρήση αγροχημικών ουσιών όπως παρασιτοκτόνα ή φυτοφάρμακα, χρήση βιομηχανικών και αστικών λυμάτων και ατμοσφαιρική εναπόθεση από εργοστασιακές εγκαταστάσεις, αστικά περιβάλλοντα και εκπομπές που συνδέονται με την οδική κυκλοφορία αποτελούν μερικές από τις κυριότερες πηγές μόλυνσης (Senesi et al., 1999).

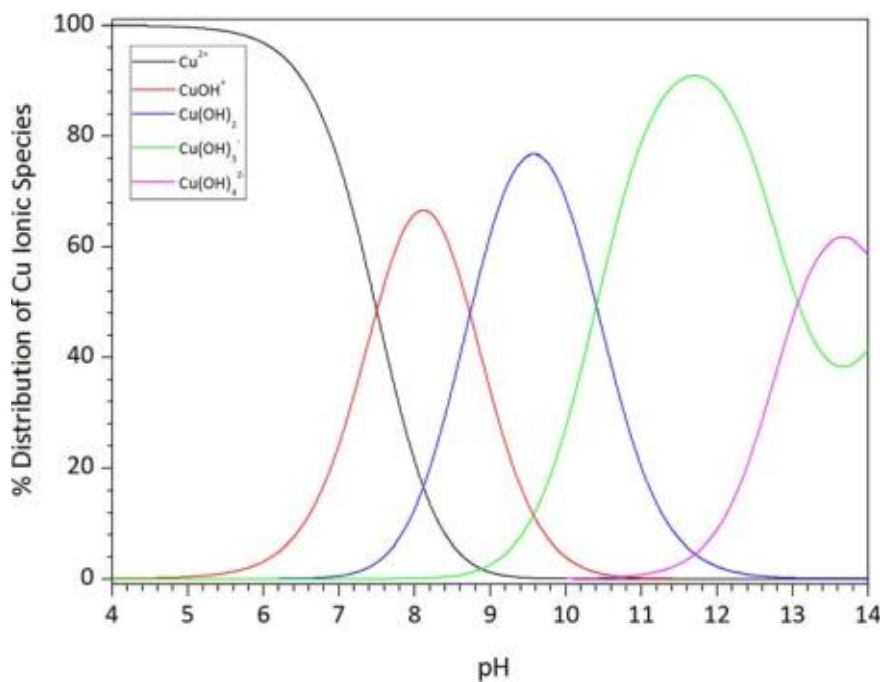
Η ευρεία και συνεχώς αυξανόμενη χρήση αυτών των προϊόντων και παραπροϊόντων αυξάνει την έκθεση του ανθρώπου στα βαρέα μέταλλα. Δια μέσου αυτών, εισέρχονται στην τροφική αλυσίδα, είτε από την πρόσληψη τους από τα φυτά και στη συνέχεια τα ζώα, είτε μόλυνση του πόσιμου νερού. Τα βαρέα μέταλλα είναι επιβλαβή λόγω του ότι είναι μη βιοδιασπώμενα και έχουν την τάση να συσσωρεύονται σε διάφορους ζωικούς και ανθρώπινους ιστούς, όπως το νεφρό και το συκώτι, ενώ δεν υπάρχει καλός μηχανισμός για την απομάκρυνσή τους από το σώμα (Agora et al., 2008). Επηρεάζουν κυτταρικά οργανίδια και στοιχεία, όπως την κυτταρική μεμβράνη, το λυσόσωμα, το ενδοπλασματικό δίκτυο και τον κυτταρικό πυρήνα, καθώς και ένζυμα που σχετίζονται με τον μεταβολισμό, την αποτοξίνωση και την επιδιόρθωση βλαβών. Επιπλέον, επηρεάζουν το DNA και πυρηνικές πρωτεΐνες, προκαλώντας βλάβες στο DNA οι οποίες ενδέχεται να καταλήξουν σε διαφοροποιήσεις του κυτταρικού κύκλου, σε καρκινογενέσεις ή απόπτωση (Tchounwou et al., 2012).



Σχήμα 1: Τρόποι μεταφοράς των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο (Μπουρλίβα, 2013)

2.1.1. Χαλκός

Ο χαλκός (Cu) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29, ατομικό βάρος 63,546 g/mol και πυκνότητα 8,96 g/cm³. Ανήκει στην ομάδα της 1^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Ο χαλκός έχει 29 ισότοπα, δύο εκ των οποίων είναι σταθερά (⁶³Cu και ⁶⁵Cu), ενώ το ⁶³Cu είναι το πιο διαδεδομένο, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 69% του χαλκού που βρίσκεται φυσικά στο περιβάλλον. Ο καθαρός χαλκός έχει κοκκινωπό χρώμα, είναι μαλακός, ελατός και όλκιμος, ενώ είναι πολύ καλός αγωγός θερμότητας και ηλεκτρισμού (Bertinato, 2015).



Σχήμα 2: Ιοντικές μορφές του χαλκού σε υδατικά διαλύματα σε συνάρτηση με το pH (Μπουρλίβα, 2013)

Απαντάται στον φλοιό της γης και στο περιβάλλον ως μέταλλο Cu ή σε ιζηματογενή πετρώματα, όπως ο κυπρίτης και ο ανθρακώδης μαλαχίτης. Απελευθερώνεται στο περιβάλλον από

φυσικές διεργασίες, όπως ηφαιστειακές εκρήξεις και δασικές πυρκαγιές, αλλά και από ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Η υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, η αντοχή στην διάβρωση και η ελατότητα του κατέστησαν τον χαλκό το τρίτο πιο χρησιμοποιούμενο μέταλλο στη βιομηχανία, προερχόμενο κυρίως από θειικά ορυκτά. Μερικές από τις χρήσεις του αποτελούν την παραγωγή πλακετών τυπωμένου κυκλώματος, ηλεκτρονικών καλωδίων, υδραυλικών εγκαταστάσεων και βιομηχανικών μηχανημάτων. Αυτές οι βιομηχανίες, μαζί με την εξόρυξη, επεξεργασία και φινιρίσμα μεταλλικών προϊόντων, τη χρήση λιπασμάτων, εντομοκτόνων και βογιών και η καύση ορυκτών καυσίμων συμβάλλουν στην έκλυση χαλκού στον αέρα και στο περιβάλλον. Η μέση συγκέντρωση χαλκού στον αέρα κυμαίνονται από 5 έως 200 ng/m³ αγροτικές και αστικές περιοχές (Shabbir et al., 2020), ενώ στο φυσικό νερό έχει συγκέντρωση 4 έως 10 μg/l (Barceloux, 1999). Στην Ελλάδα, η συγκέντρωσή του στις γεωργικές περιοχές είναι 55 mg/kg (Vavoulidou et al., 2005).

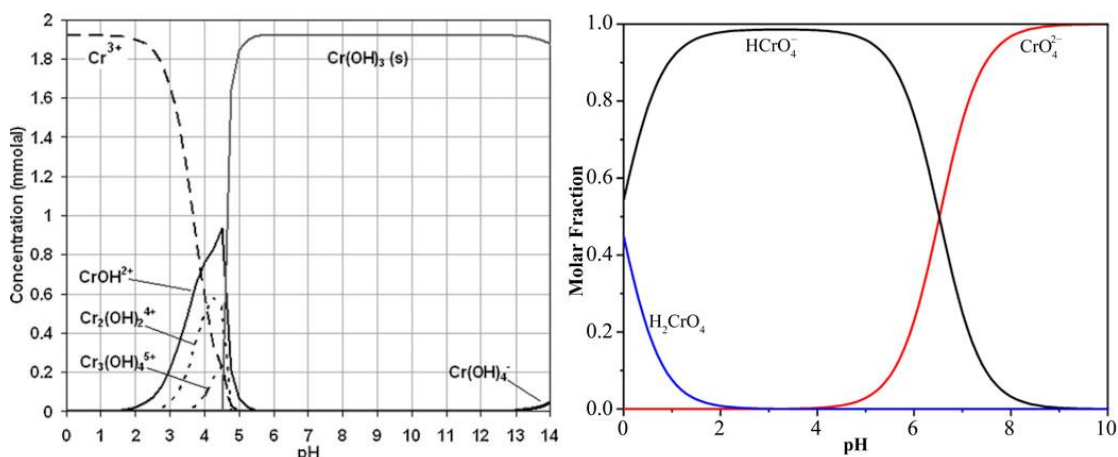
Ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για όλους τους οργανισμούς, καθώς αποτελεί καταλυτικό παράγοντα για ένζυμα που συμμετέχουν σε μεταβολικές λειτουργίες όπως η κυτταρική αναπνοή, η ομοιόσταση του σιδήρου και η αντιοξειδωτική άμυνα. Το ανθρώπινο σώμα περιέχει περίπου 100 mg χαλκού, ενώ η καθημερινή κατανάλωσή του κυμαίνεται μεταξύ 0,6 έως 1,6 mg. Κύριες πηγές διαιτητικής πρόσληψής του είναι οι σπόροι, οι καρποί, τα οστρακόδερμα, το συκώτι και σε μικρότερο βαθμό τα δημητριακά και τα φρούτα, ενώ το πόσιμο νερό συμβάλλει κατά 6-13% της ημερήσιας πρόσληψης χαλκού (Gaetke & Chow, 2003). Κατά τη διάρκεια της εμβρυϊκής ανάπτυξης, ανεπάρκεια χαλκού μπορεί να οδηγήσει σε ελλατωματική ανάπτυξη του καρδιαγγειακού συστήματος και νευρολογικές και ανοσολογικές ανωμαλίες, ενώ στους ενήλικες προκαλεί προβλήματα στον μεταβολισμό της χοληστερόλης (Reiser et al., 1987).

Σε συγκεντρώσεις που υπερβαίνουν τις βέλτιστες τιμές, ο χαλκός είναι τοξικός για τους οργανισμούς, προκαλώντας προβλήματα σε πολλές βιοχημικές διεργασίες. Συμμετέχει στη δημιουργία δραστικών ριζών οξυγόνου (ROS), οι οποίες οξειδώνουν και προκαλούν ζημιές σε πρωτεΐνες, μόρια DNA και RNA και λιπίδια. Η δράση των ROS έχει συνδεθεί με διάφορες ασθένειες, όπως ο καρκίνος και παθολογίες του νευρικού συστήματος (Tapiero et al., 2003). Στα φυτά, εκτός από την παραγωγή ROS, προκαλεί προβλήματα στην ανάπτυξη, στην πρόσληψη απαραίτητων στοιχείων, στην φωτοσύνθεση και στο άνοιγμα των φύλλων (Shabbir et al., 2020).

2.1.2. Χρώμιο

Το χρώμιο (Cr) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 24, ατομικό βάρος 51,1 g/mol και πυκνότητα 7,19 g/cm³. Το μεταλλικό χρώμιο είναι σκληρό και έχει αργυρό χρώμα. Στο περιβάλλον, βρίσκεται κυρίως στις οξειδωτικές καταστάσεις Cr(III) και Cr(VI), η οποίες είναι οι πιο σταθερές, ενώ το Cr(0) παράγεται έπειτα από ανθρώπινη παρέμβαση. Οι δύο αυτές καταστάσεις διαφέρουν ως προς τα χημικά και τοξικολογικά χαρακτηριστικά τους. Το χρώμιο απαντάται στο φλοιό της γης, σε ορυκτά όπως ο χρωμίτης και ο κροκοΐτης, που περιέχουν Cr(III) και Cr(VI) αντίστοιχα. Σε ανοξικές ή υποοξικές συνθήκες, η μόνη μορφή χρωμίου που απαντάται σε υδατικά συστήματα είναι το τρισθενές χρώμιο, ενώ σε οξυγονωμένα υδατικά διαλύματα είναι κυρίαρχο σε pH≤6. Σε pH≥7, κυριαρχούν τα ανιόντα εξασθενούς χρωμίου CrO₄²⁻. Στα εδάφη, το χρώμιο απαντάται κυρίως ως αδιάλυτο Cr(OH)₃. Μικροοργανισμοί, όπως άλγη και μύκητες, και ανόργανοι καταλύτες, όπως S⁻² και Fe⁺², συμβάλλουν στην αναγωγή του Cr(VI) σε Cr(III), ενώ αντίθετα, η οξείδωση του Cr(III) σε Cr(VI) συμβαίνει με την

καταλυτική δράση του MnO_2 , εφόσον το πρώτο βρίσκεται σε διαλυτή μορφή (Beukes et al., 2017).



Σχήμα 3: Ιοντικές μορφές του Cr (III) για συγκέντρωση 100 και 357 mg/l (Bernardo et al., 2009) και του Cr (IV) (Nasanjargal et al., 2021) σε υδατικά διαλύματα σε συνάρτηση με το pH

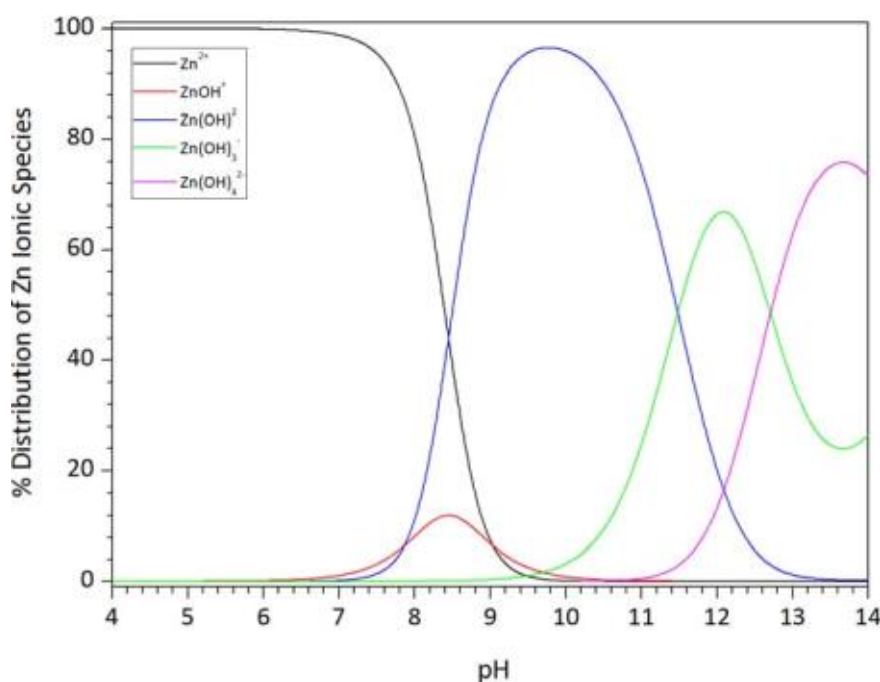
Η αντίσταση του χρωμίου στην διάβρωση και η σκληρότητά του έχει βρει πολλές εφαρμογές στην βιομηχανία. Το μοναδικό ορυκτό που χρησιμοποιείται ως πηγή χρωμίου είναι ο χρωμίτης. Ο ανοξείδωτος χάλυβας οφείλει την υψηλή αντοχή του στη διάβρωση και στην αποχρωμάτωση στο χρώμιο, καταναλώνοντας την πλειονότητα του παραγόμενου χρωμίου. Άλλες χρήσεις του αποτελούν η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η βυρσοδεψία και η παραγωγή πυρίμαχων τούβλων, προστατευτικών ξύλου, χαρτιού, βαφών και μπογιών. Η εκμετάλλευση του χρωμίου σε αυτές τις βιομηχανίες, ιδιαιτέρως στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα, ευθύνονται για το 60-70% του ατμοσφαιρικού χρωμίου στην ατμόσφαιρα, ενώ η φυσική εκπομπή χρωμίου από ηφαιστειογενή αερολύματα και ο κονιορτό συνεισφέρουν το υπόλοιπο 30-40%, σύμφωνα με την Υπηρεσία Καταγραφής Τοξικών Ουσιών και Μητρών Ασθενειών. Επιπλέον, μαζί με την αποσάθρωση των πρωτογενών ορυκτών, συμβάλλουν στην ρύπανση των υδάτων και του εδάφους σε περιοχές απόθεσης υγρών και στερεών αποβλήτων, με αποτέλεσμα να εισέρχονται τοξικές ποσότητες χρωμίου στην τροφική αλυσίδα. Περίπου το 35% του χρωμίου που απελευθερώνεται στο περιβάλλον λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων είναι εξασθενές (Shahid et al., 2017).

Η τοξικότητα του χρωμίου εξαρτάται από την οξειδωτική κατάσταση του. Λόγω της κατιονικής του μορφής, το τρισθενές χρώμιο παρουσιάζει μικρή κινητικότητα στο περιβάλλον, ενώ σε ουδέτερα και βασικά συστήματα διαθέτει σχετικά μικρή διαλυτότητα και κινητικότητα. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο παρουσιάζει υψηλή κινητικότητα σε υδατικά συστήματα. Επιπλέον, το εξασθενές χρώμιο μπορεί να διαπεράσει την κυτταρική μεμβράνη μέσω ειδικών διαύλων για τα ισοηλεκτρικά του ανιόντα SO_4^{2-} and HPO_4^{2-} , προκαλώντας παραγωγή ROS κατά την αναγωγή του σε τρισθενές χρώμιο, τα οποία με την σειρά τους προκαλούν ζημιές σε πρωτεΐνες, μόρια DNA και RNA και λιπίδια (Θάνος, 2013). Η πρόσληψη Cr(VI) μέσω της εισπνοής σκόνης ενδέχεται να προκαλέσει άσθμα, έλκος του ρινικού διαφράγματος ή έλκος του ρινικού διαφράγματος, σε σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ σε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις, η κατανάλωση τροφίμων μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και θάνατο. Αντίθετα, το τρισθενές χρώμιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τους ζωικούς οργανισμούς, καθώς βοηθάει στον μεταβολισμό της γλυκόζης, πρωτεϊνών και λιπιδίων, αλλά είναι τοξικό για τα φυτά (Guertin

et al., 2016). Εκτός της παραγωγής ROS, προκαλεί μείωση της φυσιολογικής ανάπτυξης, χλώρωση και νέκρωση (Cervantes et al., 2001).

2.1.3. Ψευδάργυρος (Zn)

Ο ψευδάργυρος (Zn) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30, ατομικό βάρος 65,37 g/mol και πυκνότητα 7,14 gr/cm³. Έχει αργυρόλευκο χρώμα και σχετικά χαμηλά σημεία τήξεως (419.5 °C) και ζέσεως (907 °C) και είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάστασή του είναι η Zn(II). Είναι το 24ο πιο άφθονο στοιχείο στον φλοιό της γης, σε συγκεντρώσεις 20-120 ppm κατά βάρος (με την υψηλότερη συγκέντρωση στους πηλόλιθους και τους αργιλικούς σχιστόλιθους), ενώ απαντάται κυρίως ως οξείδιο του ψευδαργύρου ή ως ορυκτό, εκ των οποίων το πιο διαδεδομένο είναι ο σφαλερίτης (ZnS). Ο ψευδάργυρος είναι ένα από τα πιο διαλυτά και κινητικά βαρέα μέταλλα, ειδικά στα όξινα εδάφη (Kabata-Pendias, 2010). Τα καλλιεργούμενα εδάφη περιέχουν 10–300 ppm ψευδαργύρου (Baker & Ammerman, 1995). Σε υδατικά διαλύματα και για τιμές pH ≤ 7,4, ο ψευδάργυρος βρίσκεται σε ιοντική μορφή, ενώ σε αλκαλικά διαλύματα σχηματίζει υδροξυσύμπλοκα. Στα επιφανειακά και υπόγεια νερά, η συγκέντρωσή του κυμαίνεται μεταξύ 0,002-1,2 mg/L. Στην ατμόσφαιρα, απαντάται κυρίως ως λεπτομερισμένα σωματίδια σκόνης, σε συγκεντρώσεις 0,02-0,16 μg/m³ (ATSDR, 2005).



Σχήμα 4: Ιοντικές μορφές του ψευδαργύρου σε υδατικά διαλύματα σε συνάρτηση με το pH (Μπουρλίβα, 2013)

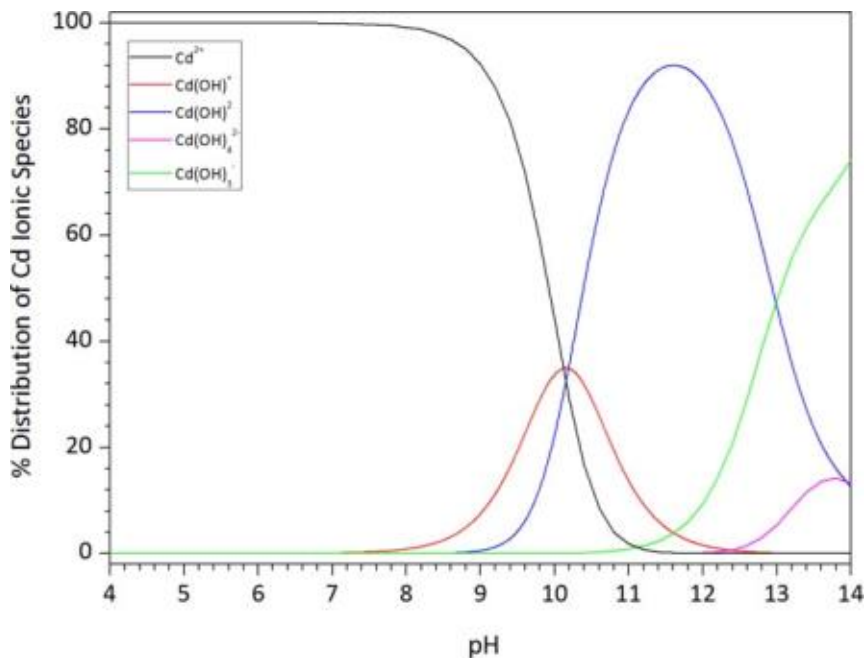
Ο ψευδάργυρος έχει βρει χρήσεις για τον άνθρωπο από αρχαιοτάτων χρόνων. Εκτιμάται ότι δύο χιλιάδες χρόνια πριν, η εκπομπή Zn από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, κυρίως για την παραγωγή ορειχάλκου και μπρούντζου, έφτανε τους 10000 τόνους τον χρόνο, ενώ στις αρχές της δεκαετίας του 90' έφτανε τους 2.7 Mt/yr (Nriagu, 1996). Σήμερα, εκτός από την παραγωγή των δύο αυτών κραμάτων, ο χαλκός χρησιμοποιείται στο γαλβανισμό σιδήρου, χάλυβα και άλλων μετάλλων, καθώς και στην κατασκευή μπαταριών ξηρών στοιχείων. Χημικές ενώσεις του χρησιμοποιούνται για την παραγωγή διαφόρων προϊόντων όπως: λευκή μπογιά, κεραμικά, αντιηλιακές κρέμες, αποσμητικά, αντιτυπιριδικά σαμπουάν και συμπληρώματα βιταμινών. Η βιομηχανική παραγωγή και επεξεργασία μετάλλων, όπως και οι εκπομπές αερίων από εργοστάσια καύσης λιγνίτη, πετρελαίου και απορριμμάτων, και η χρήση

αγροχημικών προϊόντων ή ιλύς από μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, συμβάλλουν στην εκπομπή ψευδαργύρου στο περιβάλλον, κυρίως σε τοπικό επίπεδο (Γεωργακά, 2020).

Ο ψευδάργυρος είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τα φυτά και τα ζώα και το δεύτερο πιο άφθονο μεταβατικό στοιχείο στους οργανισμούς, μετά τον σίδηρο. Ενυπάρχει σε όλους τους ιστούς του σώματος, ενώ το 85% του σωματικού Zn βρίσκεται στους μύες και τα οστά. Σχεδόν όλος ο ψευδάργυρος είναι ενδοκυτταρικός, όπου είναι απαραίτητος για την λειτουργία πολλών ενζύμων, όντας το μοναδικό μέταλλο που συμβάλλει στα ένζυμα όλων των κατηγοριών (Οξειδοαναγωγάσες Μεταφοράσες, Υδρολάσες, Λυάσες, Ισομεράσες, Ισομεριώσεις και Λιγάσες) (Broadley et al., 2007). Η συνιστώμενη ημερήσια διατροφική πρόσληψη για ενήλικες άντρες είναι 15 mg/day, ενώ για τις γυναίκες 12 mg/day. Κύριες πηγές του αποτελούν το κρέας και οι θαλάσσιοι οργανισμοί (10–50 mg/kg wet weight). Στο πόσιμο νερό, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου κυμαίνεται μεταξύ 0,003–2,0 mg/L, έχοντας μικρή συνεισφορά στις ημερήσιες ανθρώπινες απαιτήσεις, εκτός εάν παρουσιάζει το νερό αυξημένες συγκεντρώσεις Zn λόγω διάβρωσης των σωληνώσεων. Έλλειψη ψευδαργύρου ενδέχεται να προκαλέσει τριχόπτωση, υπόταση, υποθερμία, δερματίτιδα, ανορεξία, επιβράδυνση ανάπτυξης, κακή επουλωτική ικανότητα, νευροπάθεια, μη φυσιολογική λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος, μείωση της διανοητικής ικανότητας και δυστοκία (Tariero & Tew, 2003). Η κατανάλωση μεγαλύτερη της ωφέλιμης συγκέντρωσης ψευδαργύρου, μπορεί να προκαλέσει διαταραχές στο γαστρεντερικό σύστημα (ναυτία, διάρροια, εμετός, στομαχικές κράμπες), έλλειψη χαλκού και αναιμία. Στα φυτά, προκαλεί χλώρωση, σταματά την παραγωγή φρούτων και την ανάπτυξη της ρίζας.

2.1.4. Κάδμιο

Το κάδμιο (Cd) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 48 και πυκνότητα 8,65 g/cm³. Έχει κυανόλευκο χρώμα και είναι μαλακό και εύτηκτο. Η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση του Cd σε υδατικά διαλύματα είναι η Cd (II). Σχηματίζει ενώσεις αδιάλυτες στο νερό, όπως οξείδιο του καδμίου (CdO), το ανθρακικό κάδμιο (CdCO₃), το φθοριούχο κάδμιο (CdF₂) και σουλφίδια (CdS), των οποίων η διαλυτότητα αυξάνεται σε όξινα περιβάλλοντα. Δεν υπάρχουν πολλά ορυκτά του καδμίου, όπως ο γρηνοκίνης (CdS) και σταβίτης (CdCO₃), αλλά είναι αρκετά διαδεδομένος σε ορυκτά του ψευδαργύρου. Στο έδαφος, απαντάται κυρίως ως δισθενές κατιόν (Cd²⁺) σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 0,1–1 mg/kg, αυξανόμενες ανάλογα με την αύξηση των συγκεντρώσεων του φωσφόρου, του θείου και του άνθρακα στα πετρώματα (Brevik & Burgess, 2013). Στον ατμοσφαιρικό αέρα, απαντάται κυρίως σε αιωρούμενα σωματίδια μικρής διαμέτρου ως οξείδιο, θειούχο, θειικό και χλωρίδιο του καδμίου, σε συγκεντρώσεις που δεν υπερβαίνουν τα 0,4 ng/m³ σε αγροτικές περιοχές, ενώ σε αστικές περιοχές κυμαίνονται μεταξύ 0,2 και 2,5 ng/m³. Στα επιφανειακά και υπόγεια ύδατα, οι τιμές συγκέντρωσης του καδμίου είναι μικρότερες του 1 μg/l (Υψηλάντη, 2012).



Σχήμα 5: Ιοντικές μορφές του καδμίου σε υδατικά διαλύματα σε συνάρτηση με το pH (Μπουρλίβα, 2013)

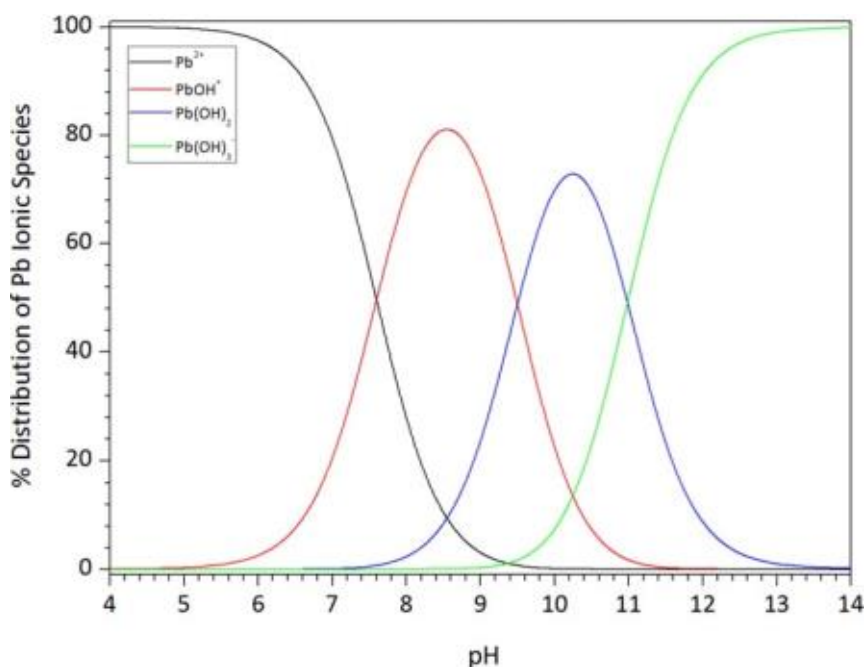
Παράγεται από την βιομηχανία ως παραπροϊόν από την επεξεργασία μεταλλευμάτων ψευδαργύρου (80% του παραγόμενου Cd), μόλυβδου και χαλκού και από την ανακύκλωση προϊόντων (μπαταριών), συνήθως με την μορφή του οξειδίου (Morrow, 2001). Το 83% του παραγόμενου Cd χρησιμοποιείται στην κατασκευή μπαταριών νικελίου-καδμίου, με το υπόλοιπο να χρησιμοποιείται στην παρασκευή πιγμέντων για χρώση πλαστικών, κεραμικών και γυαλιών, σταθεροποιητών PVC και επιχρισμάτων διαφόρων μετάλλων (σε βίδες, εργαλεία χειρός, βιομηχανικά εργαλεία, μέρη αεροπλάνων, αμαξιών, οικιακών συσκευών κ.α.) (Adriano, 2001). Οι βιομηχανίες παραγωγής μη σιδηρούχων μετάλλων, σιδήρου και χάλυβα, η καύση ορυκτών καύσιμων και βιομάζας και η αποτέφρωση απορριμμάτων είναι οι κύριες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης με κάδμιο. Επιπλέον, η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων, προϊόντων λιπασματοποίησης και ιλύος καθαρισμού λυμάτων μολύνει το γεωργικό έδαφος και τα φυτά που καλλιεργούνται σε αυτό. Οι φυσικές πηγές εκπομπής καδμίου, όπως είναι τα ηφαιστειογενή αερολύματα, απαρτίζουν το 10 % των συνολικών εκπομπών (Alloway & Steinnes, 1999).

Σύμφωνα με το ATSDR, το κάδμιο είναι το έβδομο πιο τοξικό βαρύ μέταλλο. Δεν είναι απαραίτητο στοιχείο για τους οργανισμούς και η κύρια πηγή πρόσληψης καδμίου από τον άνθρωπο είναι η κατανάλωση τροφών (όπως το μαρούλι, το σπανάκι, τα φιστίκια, η σόγια, τα οστρακοειδή και το συκώτι των ζώων). Παρότι δεν συμμετέχει στην ανάπτυξη των φυτών, προσλαμβάνεται από αυτά λόγω των παρόμοιων χαρακτηριστικών του με το ψευδάργυρο και εισέρχεται στην τροφική αλυσίδα. Στα φυτά έχει αρνητική επίπτωση στην πρόσληψη χρήσιμων ιχνοστοιχείων, στην ανάπτυξη και στην ομοίωση (Furini, 2012). Στα ζώα και στον άνθρωπο, το κάδμιο συσσωρεύεται στο συκώτι, στα νεφρά και στα αναπαραγωγικά όργανα προκαλώντας σοβαρές παθήσεις σε αυτά υπό χρόνια έκθεση σε τροφές με υψηλή συγκέντρωση καδμίου (με ημερήσια πρόσληψη μεγαλύτερη των 180-250 μg). Επιπλέον, η χρόνια δηλητηρίαση ενδέχεται να προκαλέσει ήπια αναιμία, ανεπάρκεια σιδήρου, οστεομαλάκυνση, οστεοπόρωση και καρκίνο. Η έκθεση του ανθρώπου στο κάδμιο είναι υπεύθυνη και για την νόσο Itai-Itai. Η κατανάλωση μεγάλων ποσοτήτων καδμίου οδηγούν σε ερεθισμό του στομάχου, διάρροια, εμετό και (σε εξαιρετικά μεγάλες ποσότητες) θάνατο,

ενώ η εισπνοή τους μπορεί να προκαλέσει βρογχίτιδα, πνευμονικό οίδημα και εμφύσημα πνευμόνων. Το κάπνισμα είναι η κυριότερη πηγή καδμίου για τους καπνίζοντες, διπλασιάζοντας τις συγκεντρώσεις του στα όργανα όπου συσσωρεύεται. Η ημιπερίοδος ζωής του στον ανθρώπινο οργανισμό είναι τα 20-30 χρόνια (Jaishankar et al., 2014).

2.1.5. Μόλυβδος

Ο μόλυβδος (Pb) είναι ένα μεταλλικό χημικό στοιχείο με ατομικό αριθμό 82, πυκνότητά 11,34 g/cm³ και χαμηλό σημείο τήξης (327 °C), ενώ είναι το βαρύτερο και το πιο μαλακό από τα κοινά μέταλλα. Έχει λαμπερό κυανόλευκο χρώμα, δυο σταθερές οξειδωτικές καταστάσεις [Pb(II) και Pb(IV)] και τέσσερα σταθερά ισότοπα [²⁰⁴Pb (1.4%), ²⁰⁶Pb (24.1%), ²⁰⁷Pb (22.1%) and ²⁰⁸Pb (52.4%) (σε παρένθεση η φυσική τους αναλογία)] (Reimann et al., 2012). Απαντάται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σε εκρηξιγενή και ιζηματογενή πετρώματα, ενώ αντικαθιστά ιόντα ασβεστίου σε ανθρακικά ορυκτά και ιόντα καλίου σε πυριτικά ορυκτά, σε συγκεντρώσεις ανάλογες της περιεκτικότητας του πυριτίου. Το κυριότερο ορυκτό μολύβδου είναι ο γαληνίτης (PbS), ενώ σχηματίζει σταθερές ενώσεις με το θείο σε ορυκτά που περιέχουν θείο. Η συγκέντρωσή του σε μη μολυσμένο επιφανειακό έδαφος 17 mg/kg, κυρίως ως Pb(II) (Υψηλάντη, 2012). Παρουσιάζει μικρή διαλυτότητα στο έδαφος, ενώ απορροφάται έντονα από την οργανική ύλη του εδάφους και, απουσία αυτής, από αργιλικά ορυκτά και οξείδια του σιδήρου και του μαγγανίου. Κατά συνέπεια, παρουσιάζει χαμηλή συγκέντρωση στο εδαφικό διάλυμα, αν και η κινητικότητά του αυξάνεται σε όξινες καταστάσεις (Brevik & Burgess, 2013).



Σχήμα 6: Ιοντικές μορφές του μολύβδου σε υδατικά διαλύματα σε συνάρτηση με το pH (Μπουρλίβα, 2013)

Κυριότερη πηγή μολύβδου για βιομηχανική χρήση υπήρξε ο γαληνίτης (περιεκτικότητα σε Pb 86,6%), ωστόσο σήμερα υπάρχει η τάση να αντικατασταθεί η πρωτογενής παραγωγή μολύβδου από την ανάκτησή του από μπαταρίες μολύβδου – οξέος, οι οποίες αποτελούν και την κύρια χρήση του μολύβδου. Άλλες χρήσεις του αποτελούν η παραγωγή συγκολλητικών κραμάτων, πυρομαχικών, κεραμικών, μεταλλικών δεξαμενών, τσιμέντου και προστατευτικών καλωδίων ηλεκτρικής ενέργειας. Τα απόβλητα των βιομηχανιών αυτών, καθώς και η εξόρυξη πετρωμάτων, η πυρομεταλλουργία, η καύση απορριμμάτων, κάρβουνου και ορυκτών καυσίμων συμβάλλουν στην αύξηση των εκπομπών μολύβδου στην ατμόσφαιρα και τον

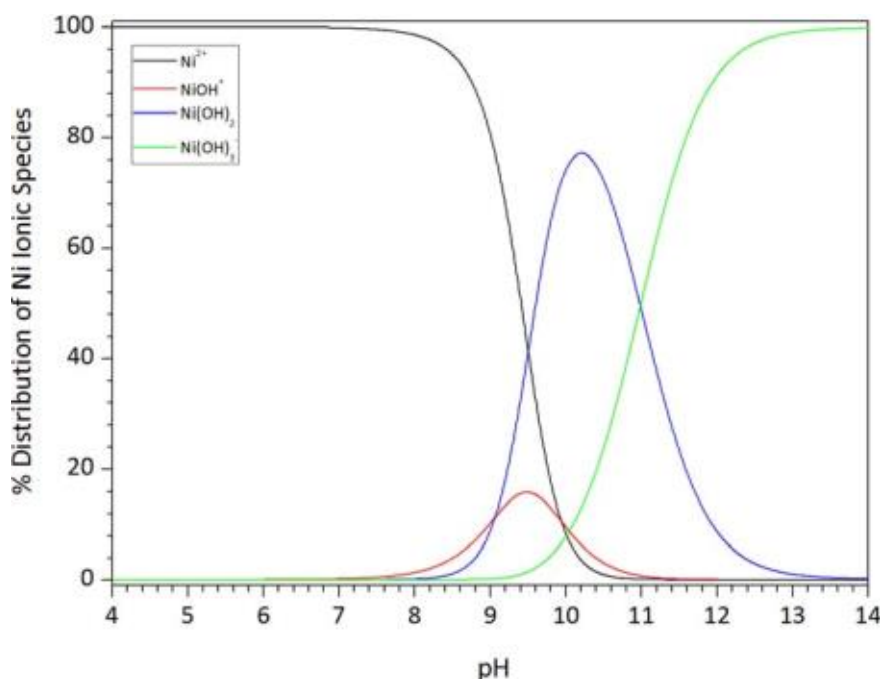
υδροφόρο ορίζοντα, ενώ οι φυσικές εκπομπές, όπως ηφαιστεια και πυρκαγιές δασών, συνεισφέρουν σε αρκετά μικρότερο ποσοστό. Ο μόλυβδος τείνει να συγκεντρώνεται στα μικρότερα σωματίδια που προκύπτουν από εκπομπές κατεργασιών με υψηλές θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να μεταφέρεται σε μεγάλες αποστάσεις από την πηγή (Alloway, 2013). Από την δεκαετία του 1920, ο μόλυβδος βρήκε εφαρμογή ως αντικροτικό βενζίνης στα καύσιμα των αυτοκινήτων, με τη μορφή των ενώσεων τετρααιθυλιούχος [Pb(C₂H₅)₄] και τετραμεθυλιούχος [Pb(CH₃)₄] μόλυβδος. Στην ΕΕ, οι εκπομπές μόλυβδου από τα καυσάερια των οχημάτων άρχισαν να μειώνονται σημαντικά από το 1985, όταν προωθήθηκε η χρήση της αμόλυβδης βενζίνης (Storch et al., 2003). Άλλη μια χρήση του υπήρξε η κατασκευή μολύβδινων αγωγών, οι οποίοι λόγω της ευπλαστότητας του μολύβδου μπορούσαν να προσαρμοστούν στα πλαίσια υφισταμένων κτιρίων και παρουσίαζαν μεγάλους χρόνους ζωής σε σχέση με του σιδερένιους σωλήνες (35 χρόνια έναντι 16) (Rabin, 2008). Παρομοίως, η παραγωγή χρωστικών υπήρξε μια από της κύριες εφαρμογές του μολύβδου, αλλά έχει απαγορευτεί σε πολλές χώρες. Οι χρωστικές αυτές χρησιμοποιούνταν ως οικιακές βαφές, αλλά και σε παιδικά παιχνίδια. Τέλος, η χρήση υλίου βιολογικού καθαρισμού και φυτοφαρμάκων που περιέχουν μόλυβδο για ψεκασμό οπωροφόρων δέντρων επηρεάζουν σημαντικά τα επίπεδα μολύβδου στα εδάφη στα οποία χρησιμοποιούνται.

Ο μόλυβδος δεν έχει κανένα βιολογικό ρόλο στους οργανισμούς και σε υψηλές συγκεντρώσεις ενδέχεται να επιφέρει αρνητικές παρενέργειες σε αυτούς. Ιόντα μολύβδου Pb(II) συγκεντρώνεται στις ρίζες των φυτών, εμποδίζοντας την ανάπτυξη του φυτού και επηρεάζοντας την αφομοίωση του αζώτου και την πρόσληψη θρεπτικών ουσιών και νερού. Η συγκέντρωση αυτή στην ρίζα αποτρέπει τη μεταφορά του μολύβδου στο φύλλωμα (Furini, 2012). Ο άνθρωπος προσλαμβάνει μόλυβδο κυρίως μέσω κατάποσης και εισπνοής μικρών σωματιδίων και σκόνης, από όπου μεταφέρεται στο αίμα και έπειτα στους μαλακούς ιστούς, με το 95% να αποτίθεται τελικά στα οστά και στα δόντια, λόγω της συγγενείας του με τα ιόντα ασβεστίου. Το υπόλοιπο 5% βρίσκεται στο πλάσμα του αίματος, εκ του οποίου μόνο το 0.01% είναι βιοδιαθέσιμο (χρόνοι ημιζωής: στο αίμα είναι 35 ημέρες, στους μαλακούς ιστούς 40 ημέρες και στα οστά 20-30 χρόνια) (Godwin, 2001). Ακόμα και σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις στο αίμα, ο μόλυβδος προκαλεί μείωση ακοής, αναστολή της παραγωγής αίμης και ερυθρών αιμοσφαιρίων, υπέρταση, νεφρική ανεπάρκεια και εγκεφαλοπάθεια. Σε συγκεντρώσεις 100-120 μg/dl στο αίμα παρατηρούνται κοιλιακοί μυϊκοί σπασμοί, δυσκολία στη συγκέντρωση, απώλεια μνήμης, ενώ χρόνια δηλητηρίαση προκαλεί πόνους στις αρθρώσεις και γαστρεντερικά συμπτώματα. Τα έμβρυα, μέσω του πλακούντα, και τα παιδιά κάτω των 7 ετών είναι ιδιαίτερα ευπαθή στην έκθεση σε μόλυβδο λόγω της αυξημένης απορροφητικότητας μολύβδου από το σώμα τους (50%) σε σχέση με τους ενήλικες (10-15%), τον αυξημένο χρόνο ημιζωής του σε αυτό, αλλά και την μειωμένη απόθεση του μολύβδου στα οστά (73%). Επιπλέον, η κατάποση μολύβδου και άμμου που βρίσκεται στο περιβάλλον τους αυξάνει τους κινδύνους έκθεσης, η οποία ενδέχεται να επιφέρει μόνιμη εγκεφαλική βλάβη, η οποία συνοδεύεται από διαταραχές συμπεριφοράς, επιληπτικές κρίσεις και νοητική καθυστέρηση (Paranikolaou et al., 2005).

2.1.6. Νικέλιο

Ο χαλκός (Cu) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 28, ατομικό βάρος 63,55 g/mol και πυκνότητα 8,96 g/cm³. Έχει αργυρόλευκο χρώμα και είναι σκληρό και ελατό. Έχει τέσσερις οξειδωτικές καταστάσεις (0, +1, +2, +3), αλλά το Ni(II) είναι το πιο διαδεδομένο στο περιβάλλον για όλο το εύρος του pH. Στο πυρήνα της γης βρίσκεται το 10% του παγκόσμιου αποθέματος νικελίου,

όπου συνδέεται με σίδηρο σε αναλογία Fe/Ni 11:1, ενώ στον φλοιό έχει συγκέντρωση 20 mg/kg και απαντάται σε υψηλές συγκεντρώσεις σε υπερβασικά πυριγενή πετρώματα (2000 mg/kg). Το νικέλιο σχηματίζει δεσμούς με το σίδηρο και το θείο και μπορεί να αντικαταστήσει μεταλλικά ιόντα σε ορυκτά, ενώ ενώνεται και με την οργανική ύλη του εδάφους. Ως εκ τούτου, τα εμπορικά εκμεταλλεύσιμα ορυκτά νικελίου είναι ορυκτά σουλφίδια, όπως είναι ο πεντανδίτης [(Ni,Fe)₉S₈], και οι νικελιούχοι λατερίτες, οι οποίου προκύπτουν από την αποσάθρωση πετρωμάτων που περιέχουν ολιβίνη [(Mg,Fe)₂SiO₄] ή σερπεντίνη [Mg₃Si₂O₅(OH)₄] [30]. Στα ύδατα, το νικέλιο απορροφάται από οργανική ύλη ή ενώνεται με υδροξύλια μαγγανίου και καταβυθίζεται (Arun Kabata-Pendias, 2019).



Σχήμα 7: Ιοντικές μορφές του νικελίου σε υδατικά διαλύματα σε συνάρτηση με το pH (Μπουρλίβα, 2013)

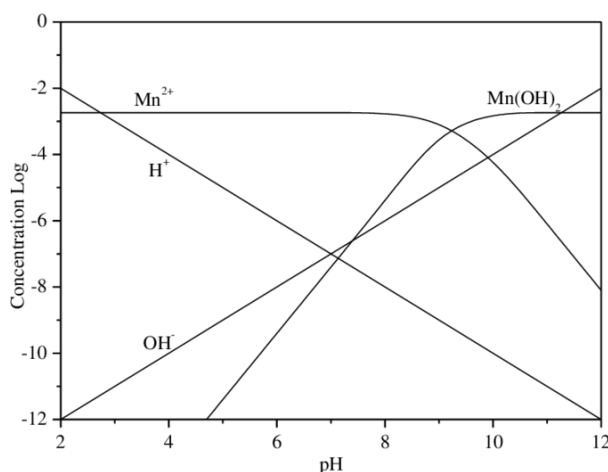
Κυριότερη χρήση του νικελίου είναι η παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα, η οποία ευθύνεται για το 65% του εκμεταλλεύσιμου νικελίου, ενώ ένα ποσοστό της τάξης του 20% χρησιμοποιείται στην παραγωγή άλλων κραμάτων για την κατασκευή αυτοκινήτων, αεροπλάνων και επιτραπέζιων σκευών. Το υπόλοιπο καταναλώνεται από διεργασίες όπως ο γαλβανισμός, η παραγωγή μπαταριών Ni-Cd, ηλεκτρονικών εξαρτημάτων, μαγνητών, χρωστικών για κεραμικά και γυαλιών, καθώς και από χημικές αντιδράσεις όπου δρα ως καταλύτης, όπως στην υδρογόνωση λιπών. Η καύση γαιάνθρακα και πετρελαίου, καθώς και η κατεργασία μετάλλων απελευθερώνει νικέλιο στην ατμόσφαιρα, ενώ η χρήση ιλύος και φωσφορικών λιπασμάτων επιβαρύνουν το έδαφος στο οποίο εφαρμόζονται (Alloway, 2013).

Το νικέλιο είναι απαραίτητο στοιχείο για κάποια φυτά, μικροοργανισμούς και ζώα, δεν υπάρχουν σαφείς ενδείξεις για ενδεχόμενες θρεπτικές ανάγκες από τον άνθρωπο. Συγκεκριμένα, στα φυτά έχει καταλυτικό ρόλο για πολλά ένζυμα και έλλειψή του προκαλεί αύξηση ουρίας και αποδιοργάνωση του μεταβολισμού του αζώτου, οδηγώντας στη χλωρωση και τον θάνατο. Οι απαραίτητες συγκεντρώσεις για τα φυτά είναι πολύ χαμηλές (0,05 - 10 mg/kg) και συνεπώς έλλειψή του είναι σπάνια. Αντίθετα, σε υψηλές συγκεντρώσεις (>100 mg/kg) επηρεάζει την πρόσληψη χημικά συγγενών του μετάλλων, την ισορροπία του νερού και την παραγωγή χλωροφύλλης (Furini, 2012). Έκθεση του ανθρώπου με επαφή με αντικείμενα που το περιέχουν (κοσμήματα, νομίσματα, φερμουάρ) ενδέχεται να προκαλέσει

δερματίτιδα, με το 10-15% του πληθυσμού να έχει αλλεργία στο νικέλιο, ενώ χρόνια εισπνοή προκαλεί βρογχίτιδα, μειωμένη λειτουργία των πνευμόνων, καρκίνο των πνευμόνων και της ρινικής κοιλότητας και νεφρικά και καρδιαγγειακά νοσήματα. Η τελευταία είναι πιο πιθανή να συμβεί σε εργαζόμενους σε εργοστάσια επεξεργασίας νικελίου, αλλά και σε ανθρώπους που χειρίζονται ανοξείδωτο χάλυβα, με τις πιο τοξικές ενώσεις να είναι το τετρακαρβονύλιο νικελίου $Ni(CO)_4$ και το τρισουλφίδιο του νικελίου Ni_2S_3 . Πρόσληψη έπειτα από κατάποση νερού ή τροφών (όπως σπανάκι, καρότο, μπρόκολο, ντομάτα, σοκολάτα) που το περιέχουν ή που ήρθαν σε επαφή με οικιακά σκεύη με επικάλυψη νικελίου μπορεί να καταστρέψει το μιτοχονδριακό DNA (Genchi et al., 2020).

2.1.7. Μαγγάνιο

Το μαγγάνιο (Mn) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 25, ατομικό βάρος 54,94 g/mol και πυκνότητά 7,44 g/cm³. Είναι σκληρό και εύθρυπτο, με αργυρό χρώμα. Έχει έντεκα οξειδωτικές καταστάσεις (από -3 έως +7), με τα Mn(II), Mn(IV) και Mn(VII) να είναι τα πιο σταθερά. Η οξειδωτική κατάσταση και η βιοδιαθεσιμότητά του εξαρτώνται από το pH του εδάφους, με το πιο διαλυτό Mn(II) να κυριαρχεί σε pH μικρότερα του 5,5 και τα λιγότερο διαλυτά Mn(III), Mn(IV), and Mn(VII) σε pH μεγαλύτερα του 6,5 (Furini, 2012). Τα πιο σημαντικά ορυκτά του είναι ο πυρολουσίτης, MnO_2 και ο ροδοχρωσίτης, $MnCO_3$. Κατά την αποσάθρωση του μητρικού πετρώματος, το μαγγάνιο οξειδώνεται και κινητοποιείται, με ένα μέρος του να συγκρατείται από πυριτικά ορυκτά, οργανικά κολλοειδή και οξείδια του μαγνησίου και το υπόλοιπο να καταλήγει στους ωκεανούς σχηματίζοντας κονδύλους μαγγανίου (Alloway, 2013).



Σχήμα 8: Ιοντικές μορφές του μαγγανίου συγκέντρωσης 1.82 mM Mn^{2+}/L σε υδατικά διαλύματα σε συνάρτηση με το pH (Taffarel & Rubio, 2010)

Η σκληρότητα και η αντοχή του μαγγανίου στη διάβρωση έχει βρει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία της μεταλλουργίας για την παραγωγή χάλυβα και διαφόρων κραμάτων που χρησιμοποιούνται στην παραγωγή ηλεκτρολογικού εξοπλισμού, ενώ αξιοποιείται και για την παραγωγή μπογιών, κεραμικών και γυαλιών. Ενώσεις του χρησιμοποιούνται επίσης στα λιπάσματα, στα μυκητοκτόνα, στη φαρμακοβιομηχανία, αλλά και στο πετρέλαιο κίνησης ως αντικροτικό (μεθυλοκυκλοπενταδιενύλιο μαγγάνιο τρικαρβονύλιο, MMT), ενώ το υπερμαγγανικό κάλιο ($KMnO_4$) χρησιμοποιείται ευρέως ως οξειδωτικός καταλύτης (Alloway, 2013). Η εξόρυξη και επεξεργασία μαγγανιούχων μεταλλευμάτων και οι κάμινες παραγωγής κοκ συμβάλλουν στην εκπομπή μαγγανίου στο περιβάλλον, ενώ η χρήση του στα λιπάσματα και τα μυκητοκτόνα αυξάνουν την συγκέντρωσή του στα εδάφη που χρησιμοποιούνται (Cima,

2019). Αντίθετα με το αναμενόμενο, η προσθήκη του MMT στη βενζίνη δεν συνοδεύτηκε με αύξηση του μαγγανίου στην ατμόσφαιρα (Gulson et al., 2006).

Το μαγγάνιο είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τους οργανισμούς. Στα φυτά δρα ως καταλύτης για διάφορα ένζυμα και έλλειψή του μπορεί να μειώσει την απορρόφηση νιτρικών ιόντων και την σύνθεση χλωροφύλλης και πρωτεϊνών. Αντίθετα, σε περίσσεια προκαλεί ελλείψεις άλλων ιχνοστοιχείων όπως Fe, Mg, Zn και Ca, παραγωγή ROS και μείωση της χλωροφύλλης, με αποτέλεσμα να εμφανίζονται συμπτώματα όπως χλώρωση, μείωση της ανάπτυξης, ακόμη και θάνατο (Furini, 2012). Οι μέσες ανάγκες του ανθρώπου σε μαγγάνιο είναι 2-5 mg την ημέρα, οι οποίες καλύπτονται από τη διατροφή. Τροφές με υψηλή περιεκτικότητα σε μαγγάνιο είναι τα δημητριακά, οι ξηροί καρποί, το καστανό ρύζι και το τσάι. Το μαγγάνιο στο σώμα βοηθάει στο μεταβολισμό αμινοξέων, υδατανθράκων και χοληστερόλης, στο σχηματισμό των οστών και την πρόληψη και καταπολέμηση των συμπτωμάτων της οστεοπόρωσης, στη ρύθμιση του ζαχάρου του αίματος και την απορρόφηση βιταμινών B₁ και E. Σημαντικός είναι και ο ρόλος που επιτελεί στον εγκέφαλο, καθώς βοηθάει στην χρησιμοποίηση της γλυκόζης μέσα σε αυτόν και στον έλεγχο των νευροδιαβιβαστών. Μη πρόσληψη της απαραίτητης ποσότητας μαγγανίου ενδέχεται να προκαλέσει υπέρταση, σπασμούς, επιληπτικές κρίσεις, προβλήματα στην ακοή και την όραση, προβλήματα στην καρδιά και το πάγκρεας, σκελετικά προβλήματα, όπως σκελετικές παραμορφώσεις και οστεοπόρωση, στειρότητα, απώλεια μνήμης, ενώ κατανάλωση υπερβολικής ποσότητας μαγγανίου συνήθως αποβάλλεται από τον οργανισμό χωρίς να επιφέρει αρνητικές συνέπειες. Έκθεση σε μεγάλες ποσότητες μαγγανίου μέσω εισπνοής μπορεί να οδηγήσει σε έλλειψη σιδήρου, αναιμία, προβλήματα στην αναπνοή και την κατάποση και μείωση της βραχυπρόθεσμης μνήμης, της νοητικής ικανότητας και του λίμπιντο. Με χρόνια έκθεση και λόγω της συσσώρευσης του μαγγανίου στον εγκέφαλο, ενδέχεται να προκληθούν ψυχιατρικά προβλήματα, που κυμαίνονται από παραισθήσεις έως συμπτώματα παρόμοια με αυτά της ασθένειας Parkinson's (Cima, 2019).

2.2. Ανιόντα

2.2.1. Νιτρικά Ανιόντα

Το νιτρικό ανιόν (NO_3^-) αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο αζώτου που περιβάλλεται από τρία συνδεδεμένα άτομα οξυγόνου σε μια τριγωνική επίπεδη διάταξη και έχει μοριακή μάζα ίση με 62.0049 g/mol. Τα ανόργανα νιτρικά άλατα είναι στην πλειοψηφία τους διαλυτά στο νερό, σε κανονικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης.

Τα νιτρικά άλατα βρίσκουν ευρεία εφαρμογή σε πληθώρα επιστημονικών κλάδων, ιδιαίτερα σε αυτόν της ιατρικής. Νιτρικά άλατα χρησιμοποιούνται σε φάρμακα για την πρόληψη και την ανακούφιση του πόνου στο στήθος (στηθάγχη), λόγω της στεφανιαίας νόσου, και σε αγγειοδιασταλτικά φάρμακα. Το νιτρικό κάλιο KNO_3 χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανίες, όπως στην παραγωγή προϊόντων οδοντόπαστας, καθώς συνεισφέρει στην επούλωση διάφορων πληγών. Στη γεωργία, το νιτρικό κάλιο χρησιμοποιείται ως μία υδατοδιαλυτή και άνευ χλωρίου πηγή νιτρικών και θρεπτικών συστατικών καλίου, ειδικά σε καλλιέργειες υψηλής αξίας οι οποίες είναι επιρρεπείς στη παρουσία χλωριδίων, όπως το αβοκάντο, το βερίκοκο, το γκρέιπφρουτ, το λάχανο, το μαρούλι, το καρότο, το κρεμμύδι, η πατάτα, η φράουλα, τα φασόλια και ο καπνός. Στη βιομηχανία τροφίμων, τα νιτρικά χρησιμοποιούνται ως μέσο διατήρησης της ποιότητας του κρέατος κατά μικροβιακών παραγόντων (π.χ. *clostridium botulinum*). Σε μονάδες CSP (Concentrating Solar Power), όπου χρησιμοποιούνται μεγάλοι καθρέφτες ή ανακλαστήρες για να αντανakλούν την ηλιακή ακτινοβολία,

χρησιμοποιείται ένα τετηγμένο μίγμα νιτρικού άλατος που αποτελείται από κάλιο και νιτρικό νάτριο για την αποθήκευση θερμικής ενέργειας. Τέλος, χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες κατασκευής γυαλιού, εκρηκτικών, επεξεργασίας μετάλλων και πυροτεχνημάτων. (Θάνος, 2013)

Τα νιτρικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως ιδιαίτερα τοξικά και επιβλαβή για το περιβάλλον αλλά και για τους οργανισμούς. Η εμφάνιση υψηλών συγκεντρώσεων νιτρικών ιόντων σε υδατικά συστήματα, συνδέεται άμεσα με την υπερβολική χρήση αζωτούχων λιπασμάτων. Επιπλέον, σημαντική επιβάρυνση του υδροφόρου ορίζοντα προκαλείται από τα αστικά απόβλητα, καθώς και από απόβλητα ελαιουργικών και κτηνοτροφικών μονάδων. Η υψηλή συγκέντρωση νιτρικών, σε συνδυασμό με τη ύπαρξη φωσφορικών, μπορεί να οδηγήσει στην ανάπτυξη του φαινομένου του ευτροφισμού των φυτών, αλλά και στην ανοξία του νερού, δημιουργώντας νεκρές ζώνες, καθώς και αλλαγές στη λειτουργία συγκεκριμένων οικοσυστημάτων. Σε επίπεδα άνω των 30 mg/L, ενδέχεται να αναστείλουν την ανάπτυξη, να βλάψουν το ανοσοποιητικό σύστημα και να προκαλέσουν ασθένειες, όπως η φαιά κυάνωση σε ορισμένα υδρόβια είδη. Τα νιτρικά οξέα δεν είναι τοξικά για τον ανθρώπινο οργανισμό, όμως η αναγωγή τους σε νιτρώδη μέσω των βακτηρίων της ανώτερης πεπτικής οδού και η επακόλουθη εισδοχή τους στην κυκλοφορία του αίματος ενδέχεται να προκαλέσει μία ευρεία ποικιλία ιατρικών καταστάσεων, όπως άσθμα, ηπατίτιδα και μεθαιμογλοβιναίμια. Τέλος, τα νιτρικά ενδέχεται να συμβάλλουν στην ανάπτυξη πολλών μορφών καρκίνου και στην εμφάνιση γενετικών ανωμαλιών, λεμφώματος non-Hodgkin, παιδικού διαβήτη τύπου I, υπερτροφία θυροειδούς αδένος κ.α. (Δορτσίου, 2009).

2.2.2. Θειικά Ανιόντα

Το θειικό ιόν (SO_4^{2-}) είναι ένα πολυατομικό ανιόν το οποίο αποτελείται από ένα κεντρικό άτομο θείου περιβαλλόμενο από τέσσερα ισοδύναμα άτομα οξυγόνου σχηματίζοντας μία τετραεδρική διάταξη και έχει μοριακή μάζα ίση με 96.06 g mol⁻¹. Η πλειοψηφία των θειικών αλάτων είναι ιδιαίτερα διαλυτά στο νερό, με μερικές εξαιρέσεις να αποτελούν το θειικό ασβέστιο, το θειικό στρόντιο, ο θειικός μόλυβδος (II) και το θειικό βάριο, τα οποία είναι ασθενώς διαλυτά.

Οι ενώσεις των θειικών βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στις βιομηχανίες χημικών και βιολογικών συστημάτων. Αρχικά, το θειικό οξύ χρησιμοποιείται στην κατασκευή μπαταριών τύπου μολύβδου-οξέος, ενώ θειικά άλατα χρησιμοποιούνται ως πηγή ενέργειας στη διαδικασία της χημειοσύνθεσης μέσω διάφορων αναερόβιων οργανισμών. Επίσης, ο θειικός χαλκός χρησιμοποιείται ως αλγοκτόνο, το θειικό μαγνήσιο χρησιμοποιείται στα ιαματικά λουτρά, η φυσική ορυκτή μορφή του ένυδρου θειικού ασβεστίου βρίσκει εφαρμογή στην παραγωγή γύψου και τα θειικά ιόντα γενικότερα χρησιμοποιείται στην ιατρική ως μετρητής ιόντων ορισμένων κατιονικών φαρμάκων. Τέλος, το θειικό αμμώνιο χρησιμοποιείται ως λίπασμα σε αλκαλικά εδάφη (Θάνος, 2013).

Η πλειονότητα των θειικών ιόντων σε υδάτινους αποδέκτες προέρχεται από τη διάβρωση θειικών ορυκτών και την οξείδωση οργανικού θείου από χερσαίες πηγές. Ανθρωπογενείς πηγές αποτελούν οι βιομηχανίες παραγωγής συσσωρευτών μολύβδου οξέος, εξορυκτικές διεργασίες, η κατεργασία μεταλλικών επιφανειών, η παραγωγή λιπασμάτων και μονάδες αποθείωσης απαιριών. Οι εκπομπές θειικών ιόντων δεν αποτελούν άμεση απειλή για το περιβάλλον, δεδομένου ότι οι θειικές ενώσεις είναι χημικά αδρανείς, μη πτητικές και μη τοξικές. Στον άνθρωπο, η απότομη αλλαγή κατανάλωσης πόσιμου νερού με χαμηλή

συγκέντρωση θεικών σε πόσιμο νερό υψηλής συγκέντρωσης θεικών μπορεί να οδηγήσει σε διάρροια, ενώ σε πιο ευάλωτες ομάδες, όπως τα βρέφη, μπορεί να εμφανιστούν περιπτώσεις γαστρεντερίτιδας. Παρόλα αυτά, υπό κατάλληλες συνθήκες pH, θερμοκρασίας, διαθεσιμότητας οργανικής ύλης και έλλειψης οξυγόνου, η προσθήκη θεικών στα υδατικά συστήματα ενδέχεται να οδηγήσει στο σχηματισμό του τοξικού υδρόθειου (H₂S). Αυτό μπορεί να πραγματοποιηθεί είτε κατά την αποσύνθεση οργανικών ενώσεων θείου είτε παρέχοντας υποστρώματα άνθρακα για τα βακτήρια αναγωγής θεικών (SRB), προκαλώντας σημαντικές επιπτώσεις στις ρίζες των φυτών, ενώ οδηγεί στο θάνατο των ψαριών επιφανειακών υδάτων σε συγκεντρώσεις άνω του 1 ppm. Οι αναπνευστικές του επιπτώσεις στον άνθρωπο εμφανίζονται σε συγκεντρώσεις πάνω από 10 µg/m³ (Κορκολής, 2013).

Κεφάλαιο 3. Πυριτικά Ορυκτά

3.1. Εισαγωγή

Τα πυριτικά ορυκτά είναι το κύριο συστατικό των πετρωμάτων. Αποτελούν το 90% της μάζας του φλοιού και το 100% του στερεού τμήματος του μανδύα. Η βασική δομική μονάδα των πυριτικών ορυκτών είναι ένα τετράεδρο, το οποίο αποτελείται από ένα κεντρικό ιόν πυριτίου (Si^{4+}) και τέσσερα συμμετρικά τοποθετημένα στο τετράεδρο ιόντα οξυγόνου (O^{2-}) και παριστάνεται ως $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Ο δεσμός Si-O είναι 50% ιοντικός και 50% ομοιοπολικός, ενώ η αναλογία ιοντικής ακτίνας είναι $R_{\text{Si}}/R_{\text{O}} = 0,3$. Το ιόν πυριτίου είναι τετρασθενές και μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με καθένα από τα τέσσερα ιόντα οξυγόνου του τετράεδρου, αφήνοντας ένα ηλεκτρόνιο σθένους σε καθένα από τα οξυγόνα. Συνεπώς, κάθε άτομο οξυγόνου πρέπει να εξασφαλίσει μια ακόμη μονάδα φορτίου από κάποια εξωτερική πηγή ώστε να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο. Η απαίτηση αυτή ικανοποιείται μέσω της σύνδεσης τους είτε με εξωτερικά κατιόντα κάποιου άλλου τύπου (όπως ιόντα K^+ , Ca^{2+} ή Al^{3+}) είτε με το κεντρικό άτομο πυριτίου ενός γειτονικού πανομοιότυπου τετράεδρου, επεκτείνοντας έτσι τη δομή του πυριτικού ορυκτού στο χώρο (Grimshaw, 1971).

Με βάση τον τρόπο σύνδεσης των τετραέδρων $(\text{SiO}_4)^{4-}$, τα πυριτικά ορυκτά διακρίνονται στις παρακάτω υποομάδες:

1. Νεσοπυριτικά, τα οποία αποτελούνται από ανεξάρτητα τετράεδρα $(\text{SiO}_4)^{4-}$, μη συνδεδεμένα μεταξύ τους (island structures)
2. Σωροπυριτικά, τα οποία αποτελούνται από ζεύγη $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$, όπου δύο τετράεδρα συνδέονται με ένα κοινό οξυγόνο
3. Κυκλοπυριτικά, τα οποία αποτελούνται από δακτυλίους τετραέδρων, στους οποίους συμμετέχουν τρία, τέσσερα, έξι ή εννιά τετράεδρα που συνδέονται μεταξύ τους με ένα κοινό οξυγόνο, με γενική σύσταση $(\text{Si}_n\text{O}_{3n})^{2n-}$ για τους απλούς δακτυλίους και $(\text{Si}_{2x}\text{O}_{5x})^{2x-}$ για τους διπλούς
4. Ινοπυριτικά, τα οποία αποτελούνται από είτε μονές (Πυρόξεντοι) είτε διπλές (Αμφίβολοι) αλυσίδες τετραέδρων, όπου για τους Πυρόξενους κάθε τετράεδρο μοιράζεται δύο οξυγόνα με τα γειτονικά του τετράεδρα, με γενικό τύπο ενότητας SiO_3 και για τους Αμφίβολους κάθε τετράεδρο μοιράζεται είτε δύο είτε τρία οξυγόνα με τα γειτονικά του τετράεδρα, με γενικό τύπο Si_4O_{11}
5. Φυλλοπυριτικά, τα οποία αποτελούνται από φύλλα τετραέδρων, όπου τα τετράεδρα μοιράζονται τρία οξυγόνα με τα γειτονικά τους, με γενικό τύπο ενότητας Si_2O_5
6. Τεκτοπυριτικά, τα οποία αποτελούνται από ένα τρισδιάστατο δίκτυο τετραέδρων, όπου τα τετράεδρα μοιράζονται όλα τα οξυγόνα τους με τα γειτονικά τους, με γενικό τύπο ενότητας SiO_2 (Μπεάζη, 2007).

Στη δομή ενός πυριτικού ορυκτού, το κεντρικό άτομο πυριτίου μπορεί να αντικατασταθεί από άλλα κατιόντα, ένα φαινόμενο που ονομάζεται ιοντική υποκατάσταση. Η συμμετοχή του αργιλίου (Al^{3+}) στα πυριτικά ορυκτά είναι σημαντική και εκτεταμένη, καταλαμβάνοντας το κέντρο είτε ενός τετράεδρου (οπότε το ορυκτό καλείται αργιλοπυριτικό) είτε ενός οκταέδρου (οπότε καλείται πυριτικό ορυκτό του αργιλίου), καθώς έχει $R_{\text{Al}}/R_{\text{O}} = 0,364$. Άλλα ιόντα που συμμετέχουν στα πυριτικά ορυκτά είναι τα Fe^{3+} , Mg^{2+} , Ti^{4+} , Fe^{2+} και Mn^{2+} ($R_X/R_{\text{O}} = 0,457 - 0,571$), καταλαμβάνοντας οκταεδρικές θέσεις, ενώ μεγαλύτερα ιόντα όπως Na^+ και Ca^{2+} βρίσκονται σε θέσεις κυβικής διάταξης ($R_X/R_{\text{O}} = 0,693$ και $0,707$ αντίστοιχα) (Μπεάζη, 2007).

3.2. Αργιλικά Ορυκτά

Σύμφωνα με τον οργανισμό AIPEA, άργιλος είναι ένα φυσικό υλικό αποτελούμενο από λεπτόκοκκα ορυκτά και που είναι πλαστικό σε κατάλληλη περιεκτικότητα νερού και σκληραίνει όταν ξηραίνονται ή ψήνονται. Τα ανώτατα όρια μεγέθους κόκκων κυμαίνονται μεταξύ 1-4 μm ανάλογα τον τομέα της επιστήμης, αλλά το πιο κοινώς αποδεκτό όριο είναι τα 2 μm (Bergaya & Lagaly, 2013). Το κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών της αργίλου συντίθενται από δύο δομικές μονάδες σε παράλληλη διάταξη, το τετράεδρο του πυριτίου και το οκτάεδρο του αργιλίου. Οι τετραεδρικές μονάδες αποτελούνται από ένα πυριτικό τετράεδρο (SiO_4)⁴⁻, συνδεδεμένο με γειτονικά του τετράεδρα μέσω των οξυγόνων της βάσης και σχηματίζοντας εξαγωνικές δομές, συνήθως εξαγωνικούς δακτυλίους. Οι οκταεδρικές μονάδες αποτελούνται από δύο φύλλα οξυγόνων ή υδροξυλίων, ανάμεσα στα οποία βρίσκονται ενσωματωμένα άτομα αργιλίου (Al^{3+}), σιδήρου (Fe^{3+} ή Fe^{2+}) ή μαγνησίου (Mg^{2+}) σε οκταεδρική διεύθυνση (Grimshaw, 1971). Όταν τα 2/3 των οκταεδρικών θέσεων του πλέγματος των αργιλικών ορυκτών καταλαμβάνονται από τρισθενή κατιόντα (Al^{3+} , Fe^{3+}) και οι υπόλοιπες παραμένουν κενές τότε δημιουργούνται ορυκτά διοκταεδρικής δομής, ενώ όταν όλες οι οκταεδρικές θέσεις καλύπτονται από δισθενή κατιόντα (Mg^{2+} , Fe^{2+}) τότε δημιουργούνται ορυκτά τριοκταεδρικής δομής. Οι δομές αυτές μπορούν να επεκταθούν επ' άπειρον στις διευθύνσεις των κρυσταλλογραφικών αξόνων a και b, σχηματίζοντας φύλλα. Η ύπαρξη υποκαταστάσεων στα φύλλα, όπως Al^{3+} στα τετράεδρα του πυριτίου, Mg^{2+} ή Fe^{2+} στα οκτάεδρα του αργιλίου ή ύπαρξη κενών στα οκτάεδρα των ορυκτών τριοκταεδρικής δομής, δημιουργούν αρνητικό φορτίο στα στρώματα τα οποία εξισορροπούνται από εξωτερικά κατιόντα, είτε με δέσμευση είτε με προσρόφηση κατιόντων υπό ανταλλάξιμη μορφή.

Σύμφωνα με τη διάταξή των τετραεδρικών (T) και οκταεδρικών (O) φύλλων στο πλέγμα, τα αργιλικά ορυκτά διαχωρίζονται στις παρακάτω υποομάδες:

1. Ορυκτά δομής 1:1 (T-O), όπου εναλλάσσονται τα τετραεδρικά και οκταεδρικά φύλλα
2. Ορυκτά δομής 2:1 (T-O-T), όπου ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα βρίσκεται ένα οκταεδρικό φύλλο
3. Ορυκτά δομής 2:1:1, όπου μεταξύ των διαδοχικών T-O-T στρωμάτων της 2:1 προστίθεται ένα οκταεδρικό φύλλο

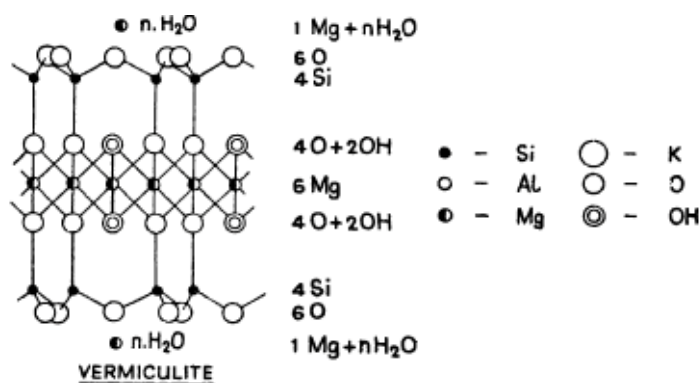
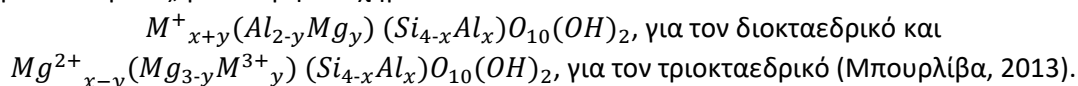
Τα ορυκτά της αργίλου είναι δευτερογενή μεταλλεύματα, προερχόμενα από υδροθερμική ή υπεργενή αλλοίωση μαρμαρυγών, αστρίων, χαλαζιών και άλλων ορυκτών και μπορούν να βρίσκονται σε κρυσταλλική ή άμορφη μορφή. Οι πιο κοινές άργιλοι είναι ο μοντμοριλλονίτης, ο καολινίτης και ο ιλλίτης. Το χρώμα τους είναι λευκό ή ανοιχτό κίτρινο έως καστανό, ενώ έχουν χαμηλή σκληρότητα, της τάξης του 1 – 2,5 (Grimshaw, 1971).

Τα αργιλικά ορυκτά παρουσιάζουν ιδιότητες οι οποίες έχουν αξιοποιηθεί από τον άνθρωπο. Κατά την επαφή τους με το νερό, περιβάλλονται από ένα λεπτό υδάτινο υμένιο, εξασθενίζοντας τις δυνάμεις συνοχής τους και ελαττώνοντας τη τριβή, με αποτέλεσμα το μίγμα αργίλου-νερού να γίνεται πλαστικό. Επιπλέον, έχουν την ικανότητα να ανταλλάξουν τα προσροφημένα ιόντα τους με ιόντα άλλων στοιχείων που βρίσκονται στο περιβάλλον τους, μια ιδιότητα που ονομάζεται ιοντοεναλλαγή. Εκτός από τις ισόμορφες υποκαταστάσεις, επηρεάζεται και από το ποσοστό των θραυσισγενών επιφανειών (broken bonds), που είναι, συνήθως, παράλληλες προς τον άξονα C, στην ευκινήσια των υδρογόνων του φαινολικού οξίνου χαρακτήρα περιφερειακών υδροξυλίων που ενυπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα καθώς και αυτών που σχηματίστηκαν κατά την ενυδάτωση των ακόρεστων φορτίων των

θραυσιγενών επιφανειών, καθώς και από άλλους παράγοντες (pH, κοκκομετρία κ.ά.) (Σικαλίδης, 1991). Τα αργιλικά ορυκτά έχουν, επίσης, την ικανότητα να προσροφούν νερό στο διαστρωματικό τους χώρο και να διογκώνονται, μια ιδιότητα που εξαρτάται, κυρίως, από το είδος του αργιλικού ορυκτού και από την κοκκομετρία του.

3.2.1. Βερμικουλίτης

Ο βερμικουλίτης είναι ένα ένυδρο μαγνησιούχο αργιλοπυριτικό ορυκτό και προέρχεται από την αλλοίωση μαρμαρυγιών παρουσία αλάτων μαγνησίου, ασβεστίου, νατρίου, κ.ά. Ανήκει στα 2:1 φυλλοπυριτικά ορυκτά και αποτελείται από στρώματα μαρμαρύγια ή τάλκη, με των ενδιάμεσο χώρο (πάχους 4,98 Å) να καταλαμβάνεται από στρώματα νερού ή/και από ένυδρα κατιόντα (κυρίως Mg). Ο βερμικουλίτης μπορεί να είναι είτε διοκταεδρικός ή, πιο συχνά, τριοκταεδρικός, με θεωρητικό χημικό τύπο:



Σχήμα 9: Απεικόνιση δομής Mg-Βερμικουλίτη (Grimshaw, 1971)

Ο βερμικουλίτης είναι άχρωμος, λευκος, πράσινος ή καστανοκίτρινος. Σημαντική είναι η ικανότητα του βερμικουλίτη να διογκώνεται όταν τεθεί υπό γρήγορη θέρμανση σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες, της τάξης των 800-1100 °C, σχηματίζοντας σκληρόμορφους σχηματισμούς (από όπου πήρε το όνομά του). Το χαρακτηριστικό της διόγκωσης του βερμικουλίτη οφείλεται στη μετατροπή του ενδοστρωματωμένου νερού σε ατμό και την ταυτόχρονη διόγκωση της δομής του κατά 8-12 φορές (Μπουρλίβα, 2013).

Ο βερμικουλίτης έχει βρει ευρεία εφαρμογή σε πολλές βιομηχανίες. Στον κατασκευαστικό κλάδο, χρησιμοποιείται για την κατασκευή οικοδομικών σανίδων, σοβάδων, μονώσεων χαλαρής πλήρωσης, δαπέδων από ελαφρύ σκυρόδεμα και στεγών. Βοηθά στη βελτίωση της αντοχής στη φωτιά και παρέχει μόνωση έναντι της θερμότητας, της υγρασίας και του ήχου, ενώ δεν προσελκύει τρωκτικά ή παράσιτα και δεν αποσυντίθεται ούτε φθείρεται όπως άλλα υλικά. Μπορούν να προστεθούν λεπτότερες ποιότητες στο τσιμέντο και σε άλλα αδρανή για στέγες και δάπεδα που είναι ελαφριά, ανθεκτικά και μονωτικά. Στην γεωργία, χρησιμοποιείται συνήθως σε σκευάσματα κομπόστ με κοκοφοίνικα ή τύρφη, βελτιώνοντας τον αερισμό και τη διατήρηση της υγρασίας του εδάφους και προάγοντας τη σταθερή απελευθέρωση του προστιθέμενου λιπάσματος. Ο ίδιος ο βερμικουλίτης προσθέτει επίσης μαγνήσιο, κάλιο και ίχνη άλλων μετάλλων στο έδαφος. Επιπλέον, είναι μη τοξικός και δεν υπόκειται σε κάποιο είδος αλλοίωση με την πάροδο του χρόνου.

Σημαντικά σημεία εξόρυξης βερμικουλίτη βρίσκονται στη Νότιο Αφρική, στη Ζιμπάμπουε, στη Κίνα, στη Βραζιλία και τις ΗΠΑ. Στην Ελλάδα, κοιτάσματα βερμικουλίτη εντοπίζονται στις

περιφέρειες Δυτικής και Κεντρικής Μακεδονίας, και συγκεκριμένα στις περιοχές του Ζιδανίου Κοζάνης, του Ασκού Θεσσαλονίκης, του Βάβδου και της Γερακινή Χαλκιδικής και στα όρη Κρούσια του Κιλκίς, με ποσότητες που φτάνουν τους 500.000 τόνους και ακαθάριστη αξία 20 εκατομμυρίων € (Τσιραμπίδης & Φιλιππίδης, 2013).

3.2.2. Προσρόφηση με χρήση βερμικουλίτη

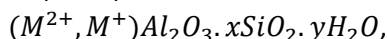
Ο βερμικουλίτης παρουσιάζει μεγάλη ιοντοεναλλακτική ικανότητα ($CEC=100-260\text{meq}/100\text{g}$). Αυτή οφείλεται κυρίως στο έλλειμμα θετικού φορτίου (0,6-0,9) στην τετραεδρική δομή του, λόγω υποκατάστασης Si^{4+} από Al^{3+} , το οποίο εξισορροπείται κυρίως από κατιόντα μαγνησίου, αλλά και από ασβέστιο, κάλιο και νάτριο. Δευτερεύοντες λόγοι αρνητικής φόρτισης της δομής του βερμικουλίτη είναι η ισόμορφη υποκατάσταση κατιόντων των οκταέδρων του κρυσταλλικού πλέγματος από άλλα κατιόντα μικρότερου σθένους, ηλεκτρικά φορτισμένες θραυσιγενείς επιφάνειες παράλληλες προς τον άξονα c του κρυσταλλικού πλέγματος, η ευκινησία των υδρογόνων του φαινολικού όξινου χαρακτήρα περιφερειακών υδροξυλίων που ήδη υπάρχουν στο κρυσταλλικό πλέγμα, καθώς και αυτών που σχηματίστηκαν κατά την ενυδάτωση των ακόρεστων φορτίων των θραυσιγενών επιφανειών που προαναφέρθηκαν και η επίδραση του pH σε αργίλους που παρουσιάζουν ασθενώς όξινο χαρακτήρα, που οδηγεί στην αύξηση της CEC με την αύξηση της τιμής του pH (Σικαλίδης, 1991). Κατά την ιοντοεναλλαγή των κατιόντων αυτών, μεταβάλλονται η διάστασή του κατά τον άξονα c του ενδοκρυσταλλικού χώρου ανάλογα με το μέγεθος του εισερχόμενου κατιόντος, του ενυδατώματός του και του φορτίου του (Μπουρλίβα, 2013).

Η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα αργιλικά ορυκτά είναι μια πολύπλοκη διαδικασία, η οποία δεν περιορίζεται στο φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής αλλά συμπεριλαμβάνει την δημιουργία συμπλόκων επιφανείας (surface complexation), είτε εσωτερικής επιφανείας (inner-sphere) είτε εξωτερικής επιφανείας (outer-sphere), καθώς και φαινόμενα καταβυθίσεως (surface precipitation). Η δημιουργία συμπλόκων επιφανείας περιλαμβάνει το σχηματισμό δεσμών μεταξύ των κατιόντων των μετάλλων και των OH-ομάδων της επιφανείας της αργίλου. Όταν ανάμεσα στην ομάδα της επιφανείας και του προσροφηθέντος ιόντος παρεμβάλλεται ένα μόριο νερού, τότε το επιφανειακό σύμπλοκο που σχηματίζεται, χαρακτηρίζεται ως σύμπλοκο εξωτερικής επιφανείας, ενώ όταν δεν παρεμβάλλεται μόριο νερού τότε το σύμπλοκο χαρακτηρίζεται ως σύμπλοκο εσωτερικής επιφανείας. Τα σύμπλοκα εξωτερικής επιφανείας οφείλονται σε ηλεκτροστατικές επιδράσεις και κατά συνέπεια εμφανίζονται ασθενέστερα, ο σχηματισμός τους είναι γρήγορος και συνήθως αντιστρέψιμος. Αντιθέτως, τα σύμπλοκα εσωτερικής επιφανείας στα οποία ο δεσμός που δημιουργείται είναι ιοντικός ή ομοιοπολικός εμφανίζονται συγκριτικά ισχυρότερα, ο σχηματισμός τους θεωρείται βραδύτερη διαδικασία και είναι συχνά μη αναστρέψιμη (McBride, 1991).

Η παρουσία του επιφανειακού φορτίου των αργιλικών στρωμάτων επηρεάζει την κατανομή των γειτονικών ιόντων στο πολικό μέσο. Ιόντα αντίθετου φορτίου έλκονται προς την επιφάνεια, ενώ ιόντα ομοίου φορτίου ωθούνται μακριά από την επιφάνεια. Το φαινόμενο αυτό, σε συνδυασμό με την τάση των ιόντων προς ανάμειξη λόγω θερμικής κίνησης στο διάλυμα, έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση μιας ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας, η οποία συνίσταται σε δύο περιοχές μια εσωτερική περιοχή (στρώμα Stern), η οποία είναι τοποθετημένη παράλληλα προς την επιφάνεια και σε απόσταση περίπου ίση με την ακτίνα των ενυδατωμένων ιόντων και μια εξωτερική διάχυτη περιοχή, στην οποία τα ιόντα κατανέμονται υπό την επίδραση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και της θερμικής κίνησης, δημιουργώντας έτσι το διάχυτο μέρος της διπλοστοιβάδας (Παναγιώτου, 1998).

3.3. Ζεόλιθος

Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά, (κυρίως) αργιλοπυριτικά ορυκτά με τετραεδρική δομή TO_4 (όπου $T = Si$ ή Al , αλλά και Be , P ή Zn), στα οποία τα άτομα οξυγόνου ενώνονται με γειτονικά τετράεδρα σχηματίζοντας τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες με διάμετρο 3-12 Å. Η παρουσία Al^{3+} στο πλέγμα το καθιστά αρνητικά φορτισμένο, με συνέπεια να εξισορροπείται από ανόργανα ή οργανικά κατιόντα ασθενώς συνδεδεμένα με δεσμούς Van der Waals με τα άτομα οξυγόνου του πλέγματος και περιβαλλόμενα από μόρια νερού. Συνεπώς, ο γενικός χημικός τύπος των ζεόλιθων είναι:



όπου M^+ είναι συνήθως Na ή K (σπανίως Sr), M^{2+} Mg , Ca ή Fe (σπανίως Sr ή Ba) και x, y πολλαπλασιαστές. Ο λόγος Si/Al είναι μεγαλύτερος ή ίσος του 1, καθώς γειτονικά τετράεδρα AlO_4^- δεν ευνοούνται λόγω απωστικών δυνάμεων μεταξύ τους, και είναι χαρακτηριστικός για τα διάφορα είδη ζεόλιθων. Όσο η περιεκτικότητα του ζεόλιθου σε Al μεγαλώνει, τόσο μικρότερη αντοχή έχει σε θερμική επεξεργασία χωρίς να επηρεαστεί η δομή του. Αντίστοιχα, ο υδρόφιλος χαρακτήρας του ζεόλιθου αυξάνεται όσο μειώνεται ο λόγος Si/Al , με την αλλαγή από υδρόφιλο σε υδρόφοβο να συμβαίνει για $Si/Al > 10$. Ο λόγος $O/(Si+Al)$ είναι ίσος με 2. Η γωνία $O-T-O$ είναι άκαμπτη και πολύ κοντά στην ιδανική τιμή 109° , ενώ αντίθετα η γωνία $T-O-T$ είναι εύκαμπτη και κυμαίνεται συνήθως στην περιοχή των $140-165^\circ$. Τα τετράεδρα όταν ενώνονται μεταξύ τους σχηματίζουν στο χώρο επαναλαμβανόμενα πολύεδρα τα οποία καλούνται δευτερεύουσες δομικές μονάδες (Secondary building units, SBU) και περιγράφουν καλύτερα και ταξινομούν τις δομές των διάφορων ζεόλιθων. Οι SBU αποτελούνται από μονούς, διπλούς και διακλαδισμένους δακτυλίους που μπορούν να διαθέτουν από τέσσερα μέχρι δεκαέξι τέτοια τετράεδρα (Auerbach et al., 2003).

Οι ζεόλιθοι πήραν το όνομά τους από την σύνθεση των λέξεων ζέω (= βράζω) και λίθος, λόγω της ικανότητάς τους να αποβάλλουν το προσροφημένο νερό στους διαύλους (ζεολιθικό νερό) υπό θέρμανση πάνω από $100^\circ C$, φαινόμενο που λόγω του αφρισμού στην επιφάνειά τους παρομοιάζε με βρασμό. Η αποβολή αυτή του νερού δεν επηρεάζει την δομική ακεραιότητα των ζεόλιθων, γεγονός που τους διαχωρίζει από άλλους πορώδεις υδρίτες. Η ποσότητα του ζεολιθικού νερού κυμαίνεται από 10-25% του αφυδατωμένου μέλους και μπορεί να επαναπροσροφηθεί με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας. Η παρουσία του νερού τούς προσδίδει σχετικά μικρή πυκνότητα που κυμαίνεται μεταξύ $2-2,3 \text{ g/cm}^3$, ενώ παρουσιάζουν σκληρότητα μεταξύ 3 και 5,5. Οι πόροι τους χαρακτηρίζονται ως μακροπόροι (διάμετρο $>50 \text{ nm}$), μεσοπόροι ($2-50 \text{ nm}$) και μικροπόροι ($>2 \text{ nm}$) (Περράκη-Λοϊσίου, 2007). Οι φυσικοί ζεόλιθοι, λόγω του γεγονότος ότι σπάνια βρίσκονται στην καθαρή κρυσταλλική μορφή τους και περιέχουν ατέλειες, έχουν και τα τρία είδη πόρων (Inglezakis & Zorpas, 2012). Οι ζεόλιθοι είναι λευκοί όταν είναι καθαροί, ενώ η παρουσία προσμίξεων καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους.

Οι ζεόλιθοι, λόγω της δομής τους, παρουσιάζουν μοναδικές ιδιότητες. Η αποβολή του ζεολιθικού νερού επιτρέπει την επιλεκτική προσρόφηση μορίων μικρής διαμέτρου στα άδεια κανάλια του ορυκτού. Αυτή η ικανότητα εξαρτάται από τη ποσότητα του περιεχόμενου νερού του ενυδατωμένου ζεόλιθου και από το εύρος των διαύλων. Επιπλέον, τα χαλαρά συνδεδεμένα κατιόντα του πλέγματος του ζεόλιθου μπορούν εύκολα να ανταλλάγουν παρουσία διαλύματος άλλου κατιόντος, μια ικανότητα που καλείται ιοντοεναλλαγή (Στυλιανού, 2012). Τέλος, το ομοιόμορφο μικροπορώδες, το μεγάλο εμβαδόν επιφάνειας, η υψηλή θερμική σταθερότητα και η εκλεκτικότητα ως προς το μέγεθος των διαφόρων μορίων, καθιστά τους ζεόλιθους εξαιρετικούς ετερογενείς καταλύτες, εκμεταλλεύοντας τα όξινά

κέντρα (acidic sites) που βρίσκονται στο πλέγμα τους για την προώθηση καταλυτικών αντιδράσεων. Οι ζεόλιθοι γίνονται όξινοι έπειτα από ιοντοεναλλαγή με NH_4^+ και αφαίρεση αυτών με πύρωση, ώστε τα ιόντα υδρογόνου να σχηματίσουν τα ενεργά όξινα καταλυτικά κέντρα του ζεόλιθου (Παναγή, 2008).

Τα αποθέματα ζεόλιθων απαντώνται σε ιζηματογενή πετρώματα, σχηματιζόμενα έπειτα από διάβρωση κλαστικών υλικών (τόφφων) και την απόθεση των υλικών τους στα βάθη των θαλασσών ή λιμνών, όπου υπό χαμηλή θερμοκρασία και πίεση και με τη πάροδο του χρόνου δημιουργούνται πετρώματα. Αυτά τα αποθέματα αποτελούνται από 8 μόνο είδη φυσικών ζεόλιθων (ανάλκιμο, χαμπαζίτης, κλινοπτιλόλιθος, λαυμοντίτης, μορντενίτης, φερριερίτης, εριονίτης, φυλλιπσίτης) από τα συνολικά 67 που έχουν αναγνωρισθεί, καθιστώντας τα πιο εκμεταλλεύσιμα. Έχουν τη μορφή μικρών κρυστάλλων (<10 μm) σε πετρώματα που περιέχουν επίσης άλλες κρυσταλλικές (άστριους, χαλαζία, ασβεστίτη κ.α.) αλλά και άμορφες (ηφαιστειακό γυαλί) φάσεις. Η συγκέντρωσή τους κυμαίνεται μεταξύ 10-20 και 60-70 wt% σε αυτά τα πετρώματα, ενώ οικονομικό ενδιαφέρον παρουσιάζουν αυτά με υψηλή περιεκτικότητα σε ζεόλιθο (>50%) (Millini et al., 2017). Ζεολιθικοί κρύσταλλοι απαντώνται επίσης σε πετρώματα προερχόμενα από υδροθερμική δραστηριότητα ή δράση θερμών πηγών, έπειτα από αντίδραση μεταξύ διαλυμάτων και βασαλτικής λάβας, και αποθέσεις ηφαιστειακών υλικών σε αλκαλικά εδάφη, ενώ ενδέχεται να αποτίθενται σε ρωγμές, φλεβίδια, ή έγκοιλα ηφαιστειακών πετρωμάτων.

Η εξόρυξη ζεόλιθου παρουσιάζει στασιμότητα στα επίπεδα των 1 – 1,5 εκατομμυρίων τόνων τον χρόνο, με την Κίνα να αντιπροσωπεύει περίπου το 28% της παγκόσμιας παραγωγής (Flanagan, 2018). Στην Ελλάδα, πλούσια πηγή ζεόλιθου αποτελεί η Περιφέρεια Ανατολικής Μακεδονίας - Θράκης και ιδίως ο Νομός Έβρου, όπου υπάρχουν σημαντικά κοιτάσματα κλινοπτιλόλιθου υψηλής καθαρότητας σε περιοχές όπως τα Πετρωτά, τον Πεντάλοφο, τους Μεταξάδες, τη Λευκίμη και τις Φέρες (κλινοπτιλόλιθος και μορντενίτης). Κοιτάσματα, επίσης, εντοπίζονται στο Νομό Ροδόπης, καθώς και σε νησιά του Αιγαίου Πελάγους όπως η Σαντορίνη, η Κίμωλος, η Μήλος, η Σάμος και η Μυτιλήνη, αποτελούμενα κατά κύριο λόγο από κλινοπτιλόλιθο και μορντενίτη (Μαράντος et al., 2016).

Ζεόλιθοι είναι δυνατό να παρασκευαστούν εργαστηριακά από την ανάμιξη ευδιάλυτων πυριτικών ενώσεων, ευδιάλυτων αργιλικών ενώσεων, ενεργών οξειδίων και αλκαλικών διαλυμάτων και την κρυστάλλωση του δημιουργούμενου πηγματος υπό αυξανόμενη θερμοκρασία (60-200 °C) και αυτογενή πίεση. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι έχουν την μορφή κρυσταλλικής σκόνης και παρουσιάζουν μεγαλύτερη καθαρότητα, ομοιογένεια δομής και υψηλότερη θερμική αντοχή σε σχέση με τους φυσικούς ζεόλιθους. Επιπλέον, ανάλογα με τις συνθήκες σύνθεσής τους, μπορούν να παρασκευαστούν με διάφορες ιδιότητες και πορώδη. Σήμερα, οι συνθετικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται πιο συχνά σε σχέση με τους φυσικούς, αν και το υψηλό κόστος παραγωγής (κυρίως λόγω του κόστους της πηγής πυριτίου) τους καθιστά εμπορικά βιώσιμους στη βιομηχανία σχεδόν αποκλειστικά ως μοριακά φίλτρα και καταλύτες. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι έχουν βρει περιορισμένη εφαρμογή ως ιοντοεναλλάκτες, καθώς παρουσιάζουν μειωμένη ικανότητα ιοντοεναλλαγής (Markovska, 2018).

Η χαρακτηριστική δομή των ζεόλιθων και η ικανότητά αποβολής και πρόσληψης νερού ή ιόντων και ανταλλαγής τους με αντιστρεπτό τρόπο και χωρίς να αλλοιώνεται η δομή τους έχουν βρει πολλαπλές εφαρμογές στην βιομηχανία, τη γεωργία, την κτηνοτροφία. Συγκεκριμένα, ο ζεόλιθος χρησιμοποιείται για τον έλεγχο της υγρασίας των εδαφών, την αργή αποδέσμευση θρεπτικών ουσιών, τη μείωση των απωλειών θρεπτικών στοιχείων λόγω

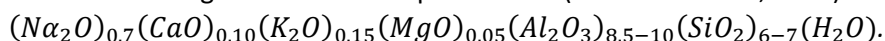
αεριοποίησης (απώλειες αζώτου με τη μορφή αμμωνίας) ή υδατομεταφοράς (νιτρώδη και νιτρικά), τη μείωση της έκπλυσης ιχνοστοιχείων, την αποτοξίνωση των εδαφών και τη ρύθμιση του pH. Στη κτηνοτροφία, μέσω της προσθήκης μικρών ποσοτήτων ζεόλιθου (κλινοπτιλόλιθου και μορδεσίτη) στην πρωτεϊνική διατροφή χοίρων, πουλερικών, βοοειδών και μηρυκαστικών επιτυγχάνεται αύξηση του σωματικού βάρους των ζώων, καλύτερη ποιότητα και μεγαλύτερη ποσότητα ζωικών προϊόντων και μείωση της κατανάλωσης τροφής. Επιπλέον, δεσμεύει και απομακρύνει τις τοξίνες και τις αλλεργιογόνες ουσίες των τροφών μέσω τις πεπτικής οδού, ρυθμίζει την οξύτητα του στομάχου διευκολύνοντας την απορρόφηση μετάλλων και θρεπτικών στοιχείων, προφυλάσσει τα ζώα από τις εντερικές παθήσεις και βελτιώνει το ανοσοποιητικό σύστημα των ζώων, ενώ βοηθάει στον έλεγχο των οσμών και της μόλυνσης από τα ζωικά απόβλητα στις κτηνοτροφικές μονάδες, καθιστώντας τα παράλληλα αξιοποιήσιμα. Η χρησιμοποίηση ζεόλιθων σε ιχθυοκαλλιέργειες συμβάλλει στην απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων και τοξινών, στο σωστό αερισμό και στη ρύθμιση του pH (Κατσιγιάννη, 2014).

Πολλές είναι και οι εφαρμογές των φυσικών και τροποποιημένων ζεόλιθων στην περιβαλλοντική αποκατάσταση και εξυγίανση. Χρησιμοποιούνται κυρίως για την απομάκρυνση των ιόντων αμμωνίου, βαρέων μετάλλων, αλλά και ανιόντων (όπως υπερχλωρικά, νιτρικά, χρωμικά, ιωδιούχα, και αρσενικά ανιόντα) έπειτα από τροποποίησή τους από αστικά και βιομηχανικά λύματα και την απομάκρυνση ραδιενεργών αποβλήτων. Η κατεργασία υδατολυμάτων με ζεόλιθο τα καταστεί κατάλληλα για άρδευση, κολύμβηση και διαβίωση ψαριών. Η επεξεργασία της βιομηχανικής λάσπης με ζεόλιθο οδηγεί στη δημιουργία ζεο-λάσπης, η οποία λόγω του εγκλωβισμού των επιβλαβών συστατικών στο ζεόλιθο, είναι κατάλληλη για απόθεση, χωρίς να υπάρχει κίνδυνος μόλυνσης των εδαφών, επιφανειακών και υπόγειων υδάτων. Παράλληλα, η χρήση του ζεόλιθου κατά την κομποστοποίηση της λυματολάσπης βοηθά ενδέχεται να καταστήσει τα παραγόμενο κομπόστ αξιοποιήσιμο ως λίπασμα. Επίσης, οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν ορισμένα ραδιονουκλεΐδια, όπως το ^{90}Sr , το ^{137}Cs , το ^{60}Co και το ^{51}Cr , γεγονός που οδήγησε στην χρησιμοποίησή του για την επεξεργασία του ραδιενεργού νέφους από τις πυρηνικές δοκιμές και τυχόν πυρηνικά ατυχήματα και απομάκρυνση ραδιονουκλεϊδίων από μολυσμένα εδάφη και ραδιενεργά απόβλητα (Misaelides, 2011).

Τέλος, οι ζεόλιθοι έχουν βρει εφαρμογές στην παραγωγή υψηλής καθαρότητας οξυγόνου από τον ατμοσφαιρικό αέρα, στη βιομηχανία χαρτιού ως πληρωτικά υλικά, στον τομέα των κατασκευών ως συμπλήρωμα δομικών υλικών (τσιμέντο, σκυρόδεμα) και στη πετροβιομηχανία ως απορροφητικά στην ξήρανση και καθαρισμό του φυσικού αερίου και ως μοριακά κόσκινα για το καθαρισμό αερίων υδρογονανθράκων και τη προετοιμασία των καταλυτών για τη διύλιση πετρελαίου.

3.3.1. Κλινοπτιλόλιθος

Ο κλινοπτιλόλιθος συναντάται στη φύση κυρίως σε ιζηματογενή αποθέματα και είναι, μαζί με τον ευλανδίτη, το πιο συχνά απαντώμενο ζεολιθικό είδος. Ανήκει στην ομάδα του ευλανδίτη (HEU) και διαφέρει από αυτόν ως προς τον λόγο Si/Al (4,2 – 5,25 για τον κλινοπτιλόλιθο και 2,7 για τον ευλανδίτη) και ως προς μεγαλύτερη περιεκτικότητά του σε K^+ και Na^+ , έναντι Ca^{2+} και Mg^{2+} . Ακολουθεί το γενικό τύπο (Tsitsishvili et al., 1992):



Το κρυσταλλικό πλέγμα του διαμορφώνεται από δευτερογενείς δομικές μονάδες 4-4-1, όπου κάθε ένα τετράεδρο ανήκει από κοινού σε ένα τετραμελή και ένα πενταμελή δακτύλιο από

Si και Al, ενώ οι μονάδες (Si, Al, O) είναι διατεταγμένες σε στοιβάδες. Η κάθε στοιβάδα διασταυρώνεται με άλλες μέσω δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al, ενώ ανάμεσα στις στοιβάδες υπάρχουν ανοιχτά κανάλια οκταμελών και δεκαμελών δακτυλίων. Ο κλινοπτιλόλιθος αφυδατώνεται με δυσκολία και η σταθερότητά του αυτή χαρακτηρίζεται από την ικανότητα άμεσης επαναπροσρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακα. Η συνολική θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου κυμαίνεται μεταξύ 1.6 και 2.8 meq/g. Επίσης ο κλινοπτιλόλιθος εμφανίζει υψηλή θερμική σταθερότητα, ακόμη και σε θερμοκρασίες που υπερβαίνουν τους 800°C (Ιγγλεζάκης, 2002).

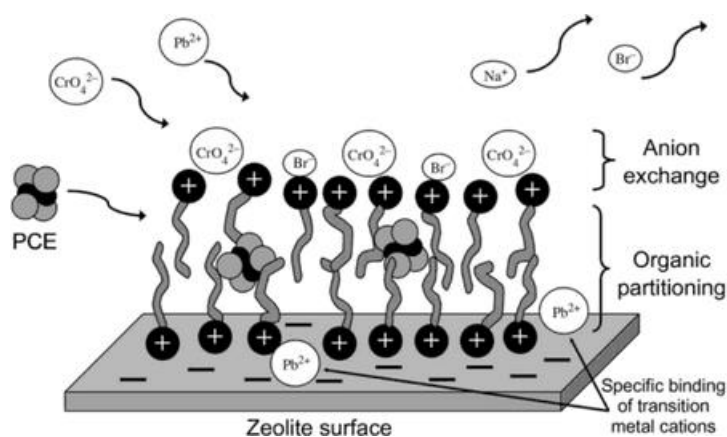
3.4. Τροποποίηση ορυκτών με οργανικές ενώσεις

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα φυσικά ορυκτά παρουσιάζουν αρνητικό φορτίο λόγω της υποκατάστασης Si^{4+} από Al^{3+} στα δομικά τους τετράεδρα, το οποίο εξισορροπείται από εξωτερικά κατιόντα που υπεισέρχονται στη δομή τους και τα οποία μπορούν να ανταλλαχθούν με κατιόντα του περιβάλλοντός τους, μια ιδιότητα που καλείται κατιοανταλλαγή. Παρ' όλα αυτά, εμφανίζουν ελάχιστη ή καθόλου ηλεκτροστατική έλξη ως προς τα ανιόντα ή τις ανιονικές ομάδες μετάλλων ή αμετάλλων. Αυτή καθίσταται εφικτή μέσω της τροποποίησης των φυσικών ορυκτών με οργανικές ουσίες, ώστε να μπορούν να δεσμεύουν και ανιονικές ομάδες, διατηρώντας μέρος της ικανότητας δέσμευσης κατιόντων.

Εξ αυτών των οργανικών ουσιών, οι αμινομάδες θεωρούνται ως οι πλέον αποτελεσματικές ως προς την απομάκρυνση ανιόντων αλλά και μη πολικών οργανικών ενώσεων, με ιδιαίτερο ενδιαφέρον να επικεντρώνεται στα τεταρτοταγή άλατα αλκυλαμμωνίου (quaternary alkylammonium salts) και την περισσότερο διαδεδομένη οργανική ουσία να αποτελεί το δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμώνιο (HDTMA). Το HDTMA είναι ένας αλειφατικός υδρογονάνθρακας, ο οποίος διαθέτει μία υδρόφοβη μακριά αλυσίδα αλκυλίων (διαμέτρου 0,4 nm και μήκους 3,5 nm) και ένα υδρόφιλο τεταρτοταγές θετικά φορτισμένο μέρος αμμωνίου (διαμέτρου 0,69 nm). Για την τροποποίηση των ορυκτών, χρησιμοποιούνται κυρίως άλατα βρωμίου ή χλωρίου του HDTMA, δηλαδή οι οργανικές ενώσεις δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμωνιο-βρωμίδιο (HDTMA-Br), με συντακτικό τύπο $CH_3(CH_2)_{15}N(Br)(CH_3)_3$, και δεκαεξυλοτριμεθυλοαμμωνιο-χλωρίδιο (HDTMA-Cl), με συντακτικό τύπο $CH_3(CH_2)_{15}N(Cl)(CH_3)_3$.

Η τροποποίηση του φορτίου της επιφάνειας των ορυκτών με την οργανική ουσία HDTMA πραγματοποιείται χάρη στην ικανότητα ιοντοεναλλαγής των κατιόντων της επιφάνειάς τους με το υδρόφιλο θετικά φορτισμένο άκρο της οργανικής αλυσίδας. Έτσι, σχηματίζεται ένα μονοστρωματικό επικάλυμμα στην επιφάνεια του ορυκτού, συγκρατούμενο με ηλεκτροστατικές δυνάμεις και καθιστώντας το ορυκτό ουδέτερο. Εάν η συγκέντρωσή του HDTMA στο διάλυμα είναι μεγαλύτερη από την κρίσιμη συγκέντρωση μικυλίων (critical micelle concentration-CMC), τα ροφημένα μόρια της ουσίας τείνουν να σχηματίζουν ένα διστρωματικό επικάλυμμα (bilayer coat) στην επιφάνεια του ορυκτού, φορτίζοντας θετικά την επιφάνεια του ορυκτού και επιτρέποντας την πραγματοποίηση ανιοντοεναλλαγής. Το τελευταίο συμβαίνει διότι τα ανιόντα βρωμίου ή χλωρίου αντίστοιχα, ανάλογα με το οργανικό άλας, ελευθερώνονται σε υδατικά διαλύματα με αποτέλεσμα το άκρο του συνδεδεμένου μορίου να αποκτά θετικό φορτίο. Τα δύο αυτά στρώματα συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς υδρόφοβους και Van der Waals και μεταξύ των υδρόφοβων ανθρακικών αλυσίδων των δύο μονομοριακών στρωμάτων που δημιουργούν οι τεταρτοταγείς αμίνες μπορούν να προσροφηθούν μη πολικές οργανικές ενώσεις (Li, Anghel, et al., 1998).

Η διστρωματική στοιβάδα παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στην έκπλυση με υδατικά και οργανικά διαλύματα, με ένα μικρό ποσοστό οργανικών μορίων να μπορεί να αποσπαστεί από αυτήν. Επιπλέον, η ισχυρή και σταθερή σύνδεση που δημιουργείται μεταξύ των οργανικών μορίων και του πλέγματος του φυσικού ορυκτού παρέχει προστασία στην οργανική ουσία σε περίπτωση ακραίων θερμοκρασιακών συνθηκών και καθιστά την τήξη και πυρόλυσή της σχεδόν αδύνατη. Όμως, εάν η φόρτιση του ορυκτού επιχειρηθεί με συγκέντρωση οργανικής ουσίας μεγαλύτερη από τη διπλάσια της ECEC του ορυκτού, δημιουργούνται χαλαροί δεσμοί μεταξύ αυτής και του ορυκτού, με αποτέλεσμα το σχηματισμό συσσωματωμάτων οργανικών μορίων τα οποία και απομακρύνονται εύκολα (Θάνος, 2013).

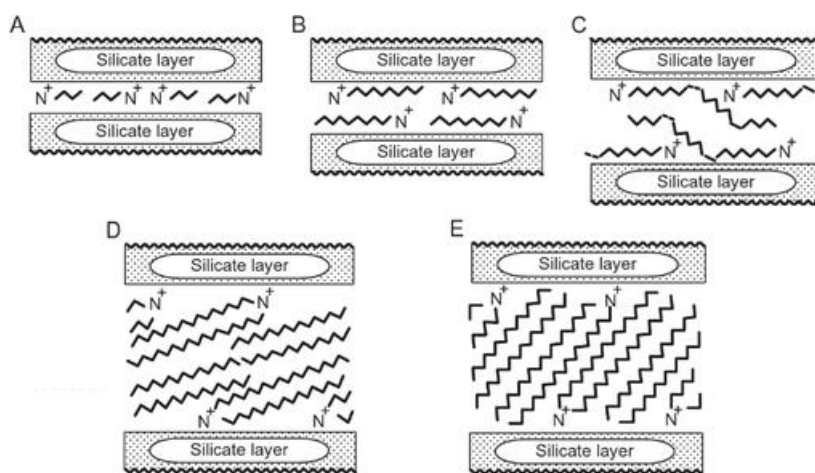


Σχήμα 10: Απεικόνιση των τριών διαφορετικών μηχανισμών χημικής δέσμευσης μέσω του επιφανειοδραστικά τροποποιημένου ορυκτού και τον μηχανισμό αλληλεπιδράσεων με ανιόντα (όπως τα χρωμικά CrO_4^{2-}), κατιόντα (όπως ο μόλυβδος Pb^{2+}) και μη πολικές ενώσεις (όπως το υπερχλωροαιθυλένιο PCE) (Mercurio et al., 2018)

Στους ζεόλιθους, η κατιοντοεναλλαγή μεταξύ των κατιόντων της δομής τους με το υδρόφιλο θετικά φορτισμένο άκρο της αλυσίδας της οργανικής ένωσης HDTMA πραγματοποιείται μόνο στην επιφάνεια του ορυκτού. Αυτό συμβαίνει καθώς οι διαστάσεις του HDTMA δεν του επιτρέπουν να εισέλθει στο εσωτερικό του ζεόλιθου διαμέσου των μικροπόρων και των καναλιών του. Συνεπώς, η δημιουργία μονοστρωματικής ή διστρωματικής στοιβάδας της ένωσης συνδέεται με την εξωτερική εναλλακτική ικανότητα του ορυκτού ως προς τα κατιόντα (ECEC). Αν φορτιστεί το ορυκτό με ποσότητα οργανικού ισοδύναμη με την ECEC αυτού (100% ECEC) τότε δημιουργείται ένα μονομοριακό στρώμα, ενώ αν φορτιστεί με ποσότητα διπλάσια της ECEC του ορυκτού, σχηματίζεται διμοριακή στοιβάδα οργανικών μορίων (Mercurio et al., 2018).

Αντίθετα, στα φυλλοπυριτικά ορυκτά τα οποία μπορούν να διογκωθούν (swelling layer silicates), το πρώτο στρώμα των οργανικών μορίων που χρησιμοποιούνται για την τροποποίησή τους δεν συνδέεται μόνο στην επιφάνειά τους αλλά διεισδύει και στο διστρωματικό τους χώρο. Συνεπώς, η δημιουργία μονοστρωματικής ή διστρωματικής στοιβάδας της ένωσης συνδέεται με την συνολική εναλλακτική ικανότητα του ορυκτού ως προς τα κατιόντα (CEC). Αν φορτιστεί το ορυκτό με ποσότητα οργανικού ισοδύναμη με την CEC αυτού (100% CEC) τότε δημιουργείται ένα μονομοριακό στρώμα, ενώ αν φορτιστεί με ποσότητα διπλάσια της CEC του ορυκτού, ενδέχεται να σχηματιστεί διμοριακή στοιβάδα οργανικών μορίων. Η πυκνότητα φόρτισής των στρωμάτων του ορυκτού, η ιοντική ισχύς του διαλύματος και το είδος των ανιόντων που περιβάλλουν τα θετικά φορτισμένα άκρα του δεύτερου στρώματος οργανικών (companion anions) αποτελούν τους τρεις κύριους

παράγοντες που ρυθμίζουν τη σύνδεση των δύο στρωμάτων των οργανικών μορίων μέσω υδρόφοβων δεσμών. (Xu & Boyd, 1995). Αναλόγως με το μήκος της ανθρακικής αλυσίδας του οργανικού τροποποιητή, της πυκνότητας φορτίου της αργίλου και της θερμοκρασίας ιονταλλαγής τα ιόντα αλκυλαμμωνίου μπορούν να υιοθετήσουν διάφορες διαμορφώσεις εντός του ενδοστρωματικού χώρου της αργίλου, όπως είναι η δημιουργία μονού ή διπλού στρώματος μορίων σε διεύθυνση παράλληλη με τα φύλλα ή σχηματίζοντας κάποια γωνία με αυτά, με την κατιονική κεφαλή του μορίου να έλκεται στο αρνητικά φορτισμένο φύλλο και την ανθρακική αλυσίδα να εκτείνεται μακριά από αυτό (Καρανδρέα, 2014). Στον βερμικουλίτη, για μέσο φορτίο στρώματος ($X \geq 0,8$) σχηματίζονται κεκλιμένα διπλοστρώματα, για $X \leq 0,6$ σχηματίζονται μονοστρώματα, διπλοστρώματα και ψευδο-τριμοριακά στρώματα, ενώ για $0,8 \leq X \leq 0,6$ εναλλάσσονται όλα τα παραπάνω (Mercurio et al., 2018).

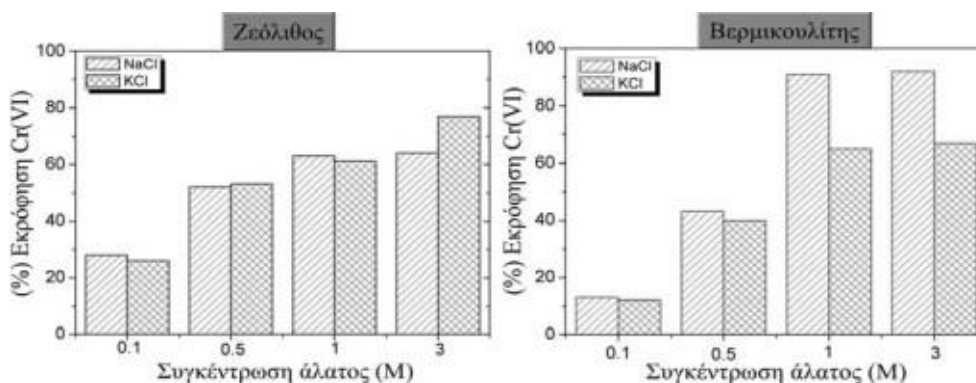


Σχήμα 11: Πιθανές διευθετήσεις των ιόντων αλκυλαμμωνίου στην ενδοστρωματική περιοχή. Α) μονόστρωμα Β) διπλόστρωμα C) ψευδο-τριμοριακό στρώμα, D & E) κεκλιμένο διπλόστρωμα (Mercurio et al., 2018)

Το HDTMA-Br που δεσμεύεται από τα ορυκτά παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα, με το μονομοριακό στρώμα να είναι πιο σταθερό από διμοριακό (Li et al., 2003). Παρόλα αυτά, το 80% της οργανικής ουσίας παραμένει δεσμευμένο στην επιφάνεια του ορυκτού μετά από έκλυση με χαμηλής ιοντικής ισχύος διαλύματα, ποσοστό το οποίο αυξάνεται στο 90% μετά από έκλυση με υψηλής ιοντικής ισχύος διαλύματα (Li, Roy, et al., 1998). Σε πειράματα απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων σε σταθερές κλίσεις, έχει παρατηρηθεί μικρή αλλά σταθερή έκλυση HDTMA (Li & Hong, 2009). Το HDTMA-Br όταν παραμένει δεσμευμένο στα ορυκτά δεν παρουσιάζει τοξικότητα για τους μικροοργανισμούς. Το εκροφούμενο HDTMA-Br δεν είναι τοξικό για την μικροχλωρίδα, ενώ συγκεντρώσεις HDTMA-Br μεγαλύτερες του 10^{-6} είναι τοξικές για το βακτήριο *B.subtilis*, συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 10^{-5} είναι τοξικές για τον ιό MS2 και συγκεντρώσεις μεγαλύτερες του 10^{-4} είναι τοξικές για το *E.coli* (Reeve & Fallowfield, 2017).

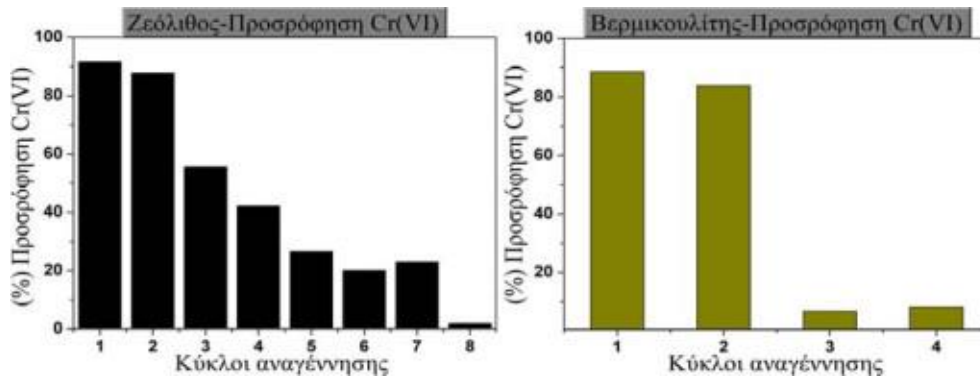
Σε πειράματα αναγέννησης τροποποιημένων ορυκτών με HDTMA-Br, παρατηρήθηκε ότι μεταξύ του απιονισμένο ύδατος, του χλωριούχου νατρίου NaCl, του χλωριούχου καλίου KCl και του κυανιούχου νατρίου NaCN βέλτιστα αποτελέσματα παρουσίασε το NaCl και δευτερεύων το KCl, ακολουθώντας μια διεργασία ιοντοεναλλαγής των δεσμευμένων χρωμικών ανιόντων με το Cl του διαλύματος. Αυτό το γεγονός παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, καθώς το NaCl είναι φιλικό προς το περιβάλλον και τον άνθρωπο ακόμη και σε υψηλές συγκεντρώσεις, δεύτερον, βρίσκεται σε αφθονία στη φύση, και τρίτον, διότι ανοίγεται η δυνατότητα και η ανάγκη εξαγωγής συμπερασμάτων περί της ασφάλειας της ενδεχόμενης απόρριψης οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, επιβαρυμένων με

εξασθενές χρώμιο, σε θαλάσσιους αποδέκτες. Η δε μεγάλη αφθονία του NaCl, καθιστά την εκρόφιση του Cr(VI) μία απλή διεργασία που δύναται να διεξαχθεί σε βιομηχανική κλίμακα σε κατάλληλους αντιδραστήρες διαλείποντος έργου πληρωμένους με θαλάσσιο νερό, του οποίου η μέση συγκέντρωση αντιστοιχεί σε 0,6 M (Θάνος, 2013). Στο σχήμα που ακολουθεί, παρουσιάζεται το ποσοστό εκρόφισης του Cr(VI) ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό συναρτήσει της συγκέντρωσης του χλωριούχου νατρίου και του χλωριούχου καλίου.



Σχήμα 12: Συγκριτικά διαγράμματα παρουσίασης του ποσοστού εκρόφισης Cr(VI) ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, συναρτήσει της συγκέντρωσης του NaCl και του KCl (Θάνος, 2012)

Έπειτα από διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης τροποποιημένων ορυκτών, παρατηρείται ότι η απόδοση της αναγέννησης των ορυκτών μειώνεται. Κατά τους αρχικούς κύκλους αναγέννησης, η απόδοση της προσρόφησης και της εκρόφισης των χρωμικών ανιόντων διατηρείται υψηλή. Το φαινόμενο αυτό ενδέχεται να υποβοηθείται από δευτερεύοντες παράλληλες διεργασίες, όπως η απομάκρυνση διάφορων ανιονικών ομάδων οι οποίες προϋπήρχαν στα κανάλια και τις κοιλότητες των ορυκτών και μετέπειτα δεσμεύτηκαν στα θετικά φορτισμένα υδρόφιλα άκρα των οργανικών μορίων, με αποτέλεσμα την αύξηση των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης για τα χρωμικά ανιόντα. Επιπλέον, κατά τη διάρκεια επαφής των ορυκτών με το διάλυμα αναγέννησης, ενδέχεται ορισμένα κατιόντα νατρίου να δεσμεύονται από τις μη τροποποιημένες θέσεις της επιφάνειας και των καναλιών του ορυκτού και στη συνέχεια να σχηματίζουν σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας με τα ανιόντα χρωμίου του διαλύματος της επόμενης προσρόφησης. Στην περίπτωση αυτή ένα μικρό ποσοστό της απομάκρυνσης που καταγράφεται σε αυτούς τους αρχικούς κύκλους αναγέννησης, ενδέχεται να μην οφείλεται στον μηχανισμό της παρούσας τεχνολογίας. Για τον ζεόλιθο βρέθηκε ότι αρκούν οκτώ κύκλοι ώστε να μηδενιστεί σχεδόν η απόδοσή του (<5%), ενώ ο βερμικουλίτης φαίνεται πως διατηρεί την ικανότητα αναγέννησής του μόνο στους πρώτους δύο κύκλους, ενώ στη συνέχεια η απόδοσή του μειώνεται ραγδαία σε επίπεδα <10% (Θάνος, 2013). Το γεγονός αυτό πιθανώς δικαιολογείται από τη μη περαιτέρω διατήρηση της οργανικής δομής, τύπου διπλοστοιβάδας, που επιτυγχάνεται κατά τη φόρτιση των ορυκτών και αποτελεί τη βάση του μηχανισμού ρόφησης των χρωμικών ανιόντων. Στο σχήμα που ακολουθεί, παρουσιάζεται το ποσοστό προσρόφησης του Cr(VI) συγκέντρωσης 50 mg/L ανά εξεταζόμενο τροποποιημένο ορυκτό, κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης με διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 1 M.



Σχήμα 13: Ποσοστό προσρόφησης Cr(VI) από τροποποιημένο ζεόλιθο και βερμικουλίτη κατά τους διαδοχικούς κύκλους αναγέννησης

Κεφάλαιο 4. Τεχνολογίες Τριτοβάθμιας Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων

4.1. Πρωτοβάθμια Επεξεργασία

Πριν την πρωτοβάθμια επεξεργασία, τα υγρά απόβλητα περνάν από την προεπεξεργασία, η οποία έχει ως κύριο στόχο την απομάκρυνση των λιπών και χονδρών στερεών, τα οποία ενδέχεται να προκαλέσουν ζημιές στον μηχανολογικό εξοπλισμό της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων. Οι κύριες τεχνολογίες που χρησιμοποιούνται σε αυτό το στάδιο είναι το σχάρισμα, η αμμοσυλλογή και η λιποσυλλογή. Κατά το σχάρισμα, απομακρύνονται στερεά σωματίδια διαμέτρου μεγαλύτερης των 3 mm, όπως μικρά τεμάχια ξύλου και πλαστικών, τα οποία στη συνέχεια μπορούν να πολτοποιηθούν ή να αλεστούν και να επανεισαχθούν στο υγρό ρεύμα. Στη συνέχεια, τα απόβλητα οδηγούνται στον αμμοσυλλέκτη, ο οποίος απομακρύνει χαλίκια και άμμο και τέλος στον λιποσυλλέκτη, ο οποίος απομακρύνει λίπη και έλαια τα οποία εμποδίζουν τη δημιουργία ίλυσος με καλές ιδιότητες καθίζησης και προξενούν ανεπιθύμητο αφρισμό (Λυμπεράτος & Βαγενάς, 2011).

Η πρωτοβάθμια επεξεργασία στοχεύει στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών. Παράλληλα, επιτυγχάνεται μερική μείωση του οργανικού φορτίου των αποβλήτων, καθώς τα αιωρούμενα στερεά περιέχουν οργανικές ενώσεις. Για την πραγματοποίηση αυτής της απομάκρυνσης, χρησιμοποιούνται δύο φυσικοί μέθοδοι διαχωρισμού, η καθίζηση και η επίπλευση. Η καθίζηση απομακρύνει αιωρούμενα σωματίδια με ειδικό βάρος μεγαλύτερο του νερού και μέγεθος έως 0,001 mm, ενώ η επίπλευση απομακρύνει σωματίδια με μικρότερο ειδικό βάρος από αυτό του νερού. Οι δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης επιτυγχάνουν 50-70% απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών και 25-40% μείωση του BOD₅ και η ευρεία χρήση τους οφείλεται στην απλότητα και το μικρό τους κόστος. Κατά την επίπλευση, φυσαλίδες αέρα συσσωματώνονται με τα στερεά σωματίδια μειώνοντας την πυκνότητά τους κάτω από εκείνη του νερού προκαλώντας επίπλευση. Η επίπλευση έχει τη δυνατότητα να απομακρύνει σε μικρούς χρόνους ελαφρά σωματίδια που θα απαιτούσαν μεγάλους χρόνους παραμονής για να απομακρυνθούν με καθίζηση (Νταράκας, 2010).

4.2. Δευτεροβάθμια Επεξεργασία

Η δευτεροβάθμια επεξεργασία αποσκοπεί κυρίως στην περαιτέρω μείωση του διαλυτού οργανικού φορτίου, η οποία επιτυγχάνεται με τη βοήθεια μικροοργανισμών. Ανάλογα με τους μικροοργανισμούς που συντελούν την βιοχημική αποικοδόμηση των οργανικών ουσιών των αποβλήτων, η δευτεροβάθμια επεξεργασία διακρίνεται σε: αερόβια, αναερόβια και αερόβια-αναερόβια, ενώ η κυριότερη μέθοδος είναι αυτή της ενεργού ίλυσος. Η διαδικασία της συνίσταται από δύο διεργασίες: τον αερισμό, όπου με ανάμιξη και αερισμό των εισερχόμενων αποβλήτων με την αιωρούμενη βιομάζα οξειδώνονται οι διαλυμένες οργανικές ενώσεις από το ρεύμα, και την καταβύθιση, όπου η αιωρούμενη βιολογική μάζα καθιζάνει και απομακρύνεται από το σύστημα, ενώ μέρος των παραχθέντων μικροοργανισμών ανακυκλοφορείται. Στην δευτεροβάθμια επεξεργασία λαμβάνει χώρα και η απομάκρυνση θρεπτικών ουσιών, όπως αζώτου (νιτροποίηση-απονιτροποίηση) και φωσφόρου (βιολογική αποφωσφόριση ή χημική απομάκρυνση με κροκιδωτικά υλικά) (Νταράκας, 2010).

4.3. Τριτοβάθμια Επεξεργασία

Η τριτοβάθμια ή προχωρημένη επεξεργασία αποσκοπεί στην περαιτέρω αφαίρεση:

- διαλυμένων οργανικών ενώσεων στο νερό και στα υγρά απόβλητα, όταν η εκροή της δευτεροβάθμιας επεξεργασίας δεν ικανοποιεί τις αποδεκτές τιμές
- ενώσεων που μένουν αναλλοίωτες από την πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια επεξεργασία, όπως είναι τα βαρέα μέταλλα.

Οι διατάξεις και οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται είναι:

- η διήθηση
- η αντίστροφη ώσμωση (RO),
- η χημική επεξεργασία
- οι διεργασίες προχωρημένης οξειδωσης (Island Oxidation Processes AOP).
- η προσρόφηση (κυρίως σε ενεργό άνθρακα),
- η ιοντοεναλλαγή,
- η απογύμνωση αερίου, η οποία συνίσταται στη μεταφορά μάζας ενός αερίου από την υγρή στην αέρια φάση και εφαρμόζεται κυρίως για την απομάκρυνση αερίων όπως το υδρόθειο (H₂S), η αμμωνία (NH₃) και οι πτητικές οργανικές ενώσεις (Volatile Organic Compounds VOC).

4.3.1. Διήθηση

Η διήθηση μπορεί να πραγματοποιηθεί με διάφορους τρόπους, όπως διήθηση χώρου, διήθηση επιφάνειας κ.λπ. που βασίζονται στη διήθηση του νερού είτε μέσω βαρύτητας είτε υπό πίεση, με διάφορους συνδυασμούς διηθητικών μέσων, όπως η άμμος, ο ανθρακίτης και διάφορες συνθετικές ίνες και μεμβράνες. Οι συνήθεις διατάξεις βασίζονται στη διήθηση των επεξεργασμένων αποβλήτων, με βαρύτητα ή υπό πίεση, σε κλίνες αποτελούμενες από αλληπάλληλα στρώματα άμμου και ανθρακίτη, ενώ η πιο διαδεδομένη διάταξη είναι η διήθηση σε πολλαπλή κλίνη και αποσκοπεί κυρίως στην απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, τα οποία δεν απομακρύνονται από τις δεξαμενές καθίζησης. Στις πιο προχωρημένες εφαρμογές μεμβρανών ανήκει η μικροδιήθηση (MF), η υπερδιήθηση (UF), η νανοδιήθηση (NF).

4.3.2. Μεμβράνες

Η εφαρμογή των μεμβρανών στην προχωρημένη επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι μια σχετικά νέα, πολλά υποσχόμενη τεχνολογία. Οι μεμβράνες κατασκευάζονται συνήθως από οξική κυτταρίνη (rayon) ή από ιδιοσκευάσματα πολυμερών όπως τα πολυαμίδια. Κάθε μεμβράνη παρουσιάζει βέλτιστες τιμές απόδοσης σε ορισμένο εύρος θερμοκρασίας, pH και ποιοτικών χαρακτηριστικών ενός υγρού, γεγονός που απαιτεί πειραματικά στοιχεία για την επιλογή της. Ενδεικτικά στις μεθόδους διαχωρισμού στερεών με μεμβράνες αναφέρεται:

- η μικροδιήθηση (MF) με μέγεθος πόρων μεμβράνης από 0,05 – 2,0 μm,
- η υπερδιήθηση (UF), με μέγεθος πόρων μεμβράνης από 2,0 – 0,05 μm, και
- η νανοδιήθηση (NF) με μέγεθος πόρων μεμβράνης από 0,5 – 2,0 nm.

Οι μεμβράνες που χρησιμοποιούνται στην αντίστροφη ώσμωση (RO) θεωρητικά δεν έχουν πόρους.

Η χρήση των μεμβρανών επιτυγχάνει μεγάλο βαθμό απομάκρυνσης οργανικού φορτίου και διαλυτών αλάτων αλλά το υψηλό κόστος των διατάξεων, η μεγάλη κατανάλωση ενέργειας για την επίτευξη της απαιτούμενης υπερπίεσης, οι απαιτήσεις για τακτικές αντικαταστάσεις ή καθαρισμό των μεμβρανών την καταστύβουν οικονομικά ασύμφορες για πολλές εφαρμογές. Επιπλέον, η επεξεργασία και διάθεση του παραγόμενου πυκνού διαλύματος, το οποίο αντιπροσωπεύει σε όγκο το 20 – 25 % του αρχικά διηθούμενου υγρού και έχει περιεκτικότητά

σε διαλυτά άλατα τετραπλάσια της αρχικής, παρουσιάζει περαιτέρω δυσκολίες και υψηλότερο κόστος.

4.3.3. Αντίστροφη ώσμωση

Η αντίστροφη ώσμωση είναι μια μέθοδος αντιστροφής της φυσικοχημικής διεργασίας που καλείται ώσμωση, κατά την οποία μια μεμβράνη δρα σαν μοριακό φίλτρο και συγκρατεί τα διαλυμένα συστατικά ενός υδατικού διαλύματος. Ωθούσα δύναμη είναι η πίεση που εφαρμόζεται σε ένα υδατικό διάλυμα η οποία υπερβαίνει την ωσμωτική πίεση του διαλύματος έναντι μιας ημιπερατής μεμβράνης, εξαναγκάζοντας τη διέλευση καθαρού νερού διαμέσου της ημιπερατής μεμβράνης και όχι των διαλυτών συστατικών του. Η κύρια εφαρμογή της αντίστροφης ώσμωσης είναι η αφαλάτωση του νερού.

Με την αντίστροφη ώσμωση επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση διαλυτών αλάτων και οργανικών μικρορυπαντών από το νερό, ενώ μικρό μέρος των διαλυτών ενώσεων διέρχονται από τη μεμβράνη. Η ύπαρξη πολλών κολλοειδών και αιωρούμενων σωματιδίων φράζουν τους πόρους της μεμβράνης και εμποδίζουν την καλή λειτουργία των διατάξεων αντίστροφης ώσμωσης. Σε τέτοιες περιπτώσεις, καθίσταται απαιρήτητο οι διατάξεις αντίστροφης ώσμωσης να έπονται διατάξεων διαύγασης, δηλαδή διεργασίες καθίζησης, θρόμβωσης, αμμοδιύλισης και προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα.

4.3.4. Χημική επεξεργασία

Η χημική επεξεργασία στοχεύει στην οξείδωση ουσιών οι οποίες δεν αποικοδομούνται βιολογικά. Οι βασικές χημικές διεργασίες στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων είναι:

- η εξουδετέρωση
- η χημική κατακρήμνιση, η οποία είναι διεργασία αδιαλυτοποίησης ορισμένων ανεπιθύμητων συστατικών του νερού
- η κροκίδωση, που στοχεύει στην περαιτέρω απομάκρυνση του οργανικού φορτίου ως COD και εφαρμόζεται για την κατακρήμνιση των αιωρούμενων-κολλοειδών ρύπων, και
- η χημική απολύμανση.

Βασικό χαρακτηριστικό αυτών των διεργασιών είναι οι αυξημένες ποσότητες της ύλης που προκύπτουν και που οφείλονται, τόσο στην προσθήκη χημικών και στα σχηματιζόμενα ιζήματα, όσο και στην αυξημένη απομάκρυνση στερεών. Οι ποσότητες ύλης από τη χημική επεξεργασία εξαρτώνται από το χρησιμοποιούμενο χημικό και τη δόση του, τα χαρακτηριστικά των αποβλήτων και την απόδοση των διαδικασιών επεξεργασίας (Ντάρακας, 2010).

4.3.5. Προσρόφηση

Η προσρόφηση (adsorption) και η ιοντοανταλλαγή (ion exchange) ομαδοποιούνται υπό τον όρο ρόφηση (sorption). Στη Χημική Μηχανική, η προσρόφηση θεωρείται μέθοδος διαχωρισμού συγκεκριμένων συστατικών μίας φάσης ρευστού (προσροφημένη ουσία), μέσω μεταφοράς τους στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού μέσου. Γενικότερα, ο όρος προσρόφηση περιγράφει τη συγκράτηση αερίων ή υγρών συστατικών μιγμάτων από την επιφάνεια ή/και την εσωτερική επιφάνεια πορωδών στερεών (McCabe et al., 1993). Η διεργασία της προσρόφησης δεν πρέπει να συγχέεται με την απορρόφηση, κατά την οποία μια ουσία διεισδύει στο εσωτερικό μία άλλης στερεής ή υγρής ουσίας.

Κατά τη προσρόφηση, πραγματοποιείται συσσώρευση διαλυμένων μορίων στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεού και ρευστού. Η διεργασία της προσρόφησης ενισχύεται από ενεργές θέσεις ή ενεργά κέντρα που περιέχονται στις επιφάνειες των προσροφητών, καθιστώντας τες επιδεκτικές σε υπολειπόμενα πεδία

(Γάτου, 2019). Η προσρόφηση οφείλεται κυρίως στη δράση δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια, άτομα ή ιόντα της προσροφούμενης ουσίας και της στερεής επιφάνειας και συνοδεύεται από ταυτόχρονη μείωση της ενθαλπίας του συστήματος και απελευθέρωση ορισμένου ποσού θερμότητας. Ανάλογα με τη φύση των δυνάμεων αυτών διακρίνονται δυο κατηγορίες προσρόφησης: τη φυσική και τη χημική προσρόφηση (Κάτσου, 2011).

Η επιφάνεια του προσροφητικού μέσου μπορεί να χαρακτηριστεί ως εξωτερική, όταν αυτή αφορά προεξοχές ή κοιλότητες με μεγαλύτερο πλάτος από ότι βάθος, ή εσωτερική, όταν αυτή αφορά πόρους ή κοιλότητες με μεγαλύτερο βάθος από ότι πλάτος. Η γρήγορη κινητική και η υψηλή προσροφητική ικανότητα, θεωρούνται σημαντικά στοιχεία που οφείλει να παρέχει ένα προσροφητικό υλικό υψηλών προδιαγραφών. Κυρίαρχο ρόλο στην ικανότητα προσρόφησης και της καταλληλότητας ενός προσροφητικού μέσου διαδραματίζουν οι πόροι και τα χαρακτηριστικά τους, όπως ο αριθμός, το σχήμα και το μέγεθός τους. Ένας πόρος μπορεί να είναι ανοικτός, εάν επικοινωνεί με την επιφάνεια του σωματιδίου ή κλειστός όταν δεν συνδέεται με την επιφάνεια. Η ειδική επιφάνεια των μικροπόρων είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή των μεσοπόρων και των μακροπόρων, με αποτέλεσμα η διεργασία της προσρόφησης να καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό από αυτούς. Οι μεσοπόροι και οι μακροπόροι λειτουργούν ως «οδική αρτηρία» προς τα σημεία προσρόφησης του μέσου, ενώ το ποσοστό της προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε αυτούς συνήθως θεωρείται αμελητέο (Inglezakis & Pouloroulos, 2006).

Πίνακας 3: Κατανομή των πόρων ενός προσροφητή σύμφωνα με το μέγεθός τους (Inglezakis & Pouloroulos, 2006)

Χαρακτηρισμός	Διάμετρος πόρων d (nm)
Μακρόποροι	$d > 50$
Μεσοπόροι	$2 \leq d \leq 50$
Μικρόποροι	$d < 2$
Έξτρα-μικρόποροι	$0.7 \leq d \leq 0.2$
Υπερμικρόποροι	$d_0^a < 0.7$

Όπου d_0^a είναι το πλάτος του πόρου για πόρους με μορφή σχισμής ή η διάμετρος του πόρου για κυλινδρικούς πόρους.

Η φυσική προσρόφηση στην επιφάνεια των σωματιδίων οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals (διασποράς – άπωσης), καθώς και σε δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης (που οφείλονται στην πόλωση του μορίου και στις μόνιμα διπολικές και τετραπολικές ροπές των πολικών μορίων – αλληλεπιδράσεις πόλωσης, διπόλου, τετραπόλου) (Αργύρη, 2014). Η συνεισφορά των δυνάμεων Van der Waals είναι δεδομένη σε κάθε περίπτωση που υπάρχει φυσική προσρόφηση, ενώ η συνεισφορά των ηλεκτροστατικών δυνάμεων (ηλεκτροστατική προσρόφηση) είναι σημαντική μόνο στην περίπτωση κατά την οποία οι προσροφητές έχουν ιοντική δομή (π.χ. ζεόλιθος), όπου παρατηρείται σημαντικό ηλεκτρικό πεδίο στην περιοχή της επιφάνειάς τους και παρουσιάζεται πολικότητα. Η ηλεκτροστατική προσρόφηση (ιοντοεναλλαγή) οφείλεται στις έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων coulomb και στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου (Inglezakis & Pouloroulos, 2006).

Στη φυσική προσρόφηση, τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού χωρίς κάποιο συγκεκριμένο σημείο συγκράτησής τους, ενώ μπορούν να σχηματίσουν πολλαπλά στρώματα πάνω σε αυτήν. Λόγω των ασθενών δυνάμεων της φυσικής προσρόφησης, επικρατούν μικρές ενεργειακές απαιτήσεις (ενέργεια ενεργοποίησης

περίπου 1 kcal/g-mol) και κατά συνέπεια η ισορροπία που επιτυγχάνεται είναι ταχεία και αναστρέψιμη. Η φυσική προσρόφηση είναι εξώθερμη διεργασία, με ποσά έκλυσης θερμότητας τάξεως αντίστοιχης με τη θερμότητα συμπύκνωσης (περίπου 0.5-5 kcal/g-mol), χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης (περίπου 1 kcal/g-mol) και παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες. Τέλος, αυτό το είδος της προσρόφησης είναι σταθερό σε θερμοκρασίες μικρότερες των 150 °C (Inglezakis & Roulouros, 2006).

Η χημική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ των ιόντων (μορίων) της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού, όπου πραγματοποιείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ των ιόντων και των ειδικών θέσεων της επιφάνειας του προσροφητή με αποτέλεσμα το σχηματισμό χημικού δεσμού. Η χημική προσρόφηση (χημειορόφηση) είναι μία πολύ ειδική διεργασία. Λόγω των ισχυρών δυνάμεων που λαμβάνουν χώρα, συγκρίσιμων της ισχύος των χημικών δεσμών (δεκάδες kcal/mol), η χημική προσρόφηση είναι ισχυρότερη και περισσότερο σταθερή στις υψηλές θερμοκρασίες συγκριτικά με τη φυσική προσρόφηση, ενώ συνοδεύεται από έκλυση μεγάλων ποσών θερμότητας (5-100 kcal/g-mol). Χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης, μπορεί να λάβει χώρα σε ευρύ θερμοκρασιακό εύρος και είναι συνήθως μη αντιστρεπτή (Inglezakis & Roulouros, 2006). Κατά τη χημειορόφηση, οι δυνάμεις με τις οποίες τα ροφημένα μόρια μίας ουσίας συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή εξασθενούν ραγδαία σε συνάρτηση με την απόσταση και γίνονται αμελητέες όταν αυτή ξεπεράσει τις αποστάσεις των συνηθισμένων δεσμών, συνεπώς η χημική προσρόφηση αναμένεται να είναι μονοστρωματική.

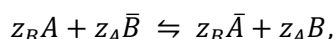
Η χημειορόφηση μπορεί να είναι ενεργοποιημένη ή μη-ενεργοποιημένη. Στην ενεργοποιημένη χημειορόφηση ο βαθμός ρόφησης μεταβάλλεται συναρτήσει της θερμοκρασίας σύμφωνα με μία συγκεκριμένη τιμή ενέργειας ενεργοποίησης ακολουθώντας την εξίσωση του Arrhenius. Ο όρος μη-ενεργοποιημένη χημειορόφηση, χρησιμοποιείται για τα συστήματα εκείνα στα οποία η χημειορόφηση εξελίσσεται με ταχύ ρυθμό, υποδηλώνοντας ότι η τιμή της ενέργειας ενεργοποίησης τείνει στο μηδέν. Σε χαμηλές θερμοκρασίας φαίνεται να ευνοείται η μη-ενεργοποιημένη προσρόφηση, λόγω της ταχύτητας της ρόφησης. Αντίθετα, σε υψηλές θερμοκρασίας ο ρυθμός ρόφησης είναι σχετικά αργός και εξαρτώμενος από αυτήν, οπότε το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως ενεργοποιημένη χημειορόφηση (Γάτου, 2019).

Σε ένα σύστημα προσρόφησης, μπορεί να παρατηρείται συνεισφορά τόσο της φυσικής όσο και της χημικής προσρόφησης. Εντούτοις, στα περισσότερα συστήματα προσρόφησης η διεργασία εξαρτάται κυρίως από τη φυσική προσρόφηση.

4.3.6. Ιοντοεναλλαγή

Ιοντοεναλλαγή καλείται μια φυσικοχημική διεργασία, κατά την οποία πραγματοποιείται αμφίδρομη ανταλλαγή ιόντων διαλυμένων σε μία ρευστή φάση και ενυπαρχόντων ανταλλάξιμων ιόντων στο πλέγμα ενός στερεού (ιοντοεναλλάκτη). Οι ιοντοεναλλάκτες είναι οργανικά ή ανόργανα σώματα στο πλέγμα των οποίων εμφανίζονται θέσεις με πλεόνασμα θετικού ή αρνητικού φορτίου. Το φορτίο αυτό εξουδετερώνεται από αντίθετα φορτισμένα ευκίνητα ιόντα (ιόντα αντιστάθμισης - counter ions), τα οποία είναι δυνατόν να εναλλαχθούν με άλλα ιόντα του ίδιου φορτίου από το εξωτερικό διάλυμα (Μάλλιου, 1994). Προϋπόθεση πραγματοποίησης της ιοντοεναλλαγής, αποτελεί η μεγαλύτερη προδιάθεση των ιόντων του διαλύματος για ρόφηση και επίσης η εντονότερη συγκράτησή τους από το μοριακό

συγκρότημα του ιοντοεναλλάκτη σε σχέση με τα υπόλοιπα ιόντα του (Στυλιανού, 2012). Υπάρχει η δυνατότητα αύξησης της περιεκτικότητας των ιόντων αντιστάθμισης, στην περίπτωση όπου ο ιοντοεναλλάκτης έλθει σε διαρκή επαφή με κάποιον διαλύτη. Τότε, τα μόρια του διαλύτη δύνανται να εισχωρήσουν στο εσωτερικό του στερεού και να προκαλέσουν διόγκωσή του (swelling) σε βαθμό εξαρτώμενο από το είδος των ιόντων αντιστάθμισης (counterions). Τα ροφημένα μόρια του ηλεκτρολύτη συνοδεύονται από ένα ισοδύναμο ποσό νέων ιόντων αντιστάθμισης, τα οποία καλούνται co-ions (Inglezakis & Rouloporoulos, 2006). Οι ιοντοεναλλάκτες διακρίνονται σε κατιοντικούς (εναλλαγή κατιόντων) και ανιοντικούς (εναλλαγή ανιόντων), ενώ οι πιο διαδεδομένοι αποτελούν τα λειτουργικά πολυμερή (functional polymers), οι ιοντοεναλλακτικές ρητίνες (chelating resins) και τα φυσικά αργιλοπυριτικά ορυκτά. Η εναλλαγή μεταξύ δύο ιόντων A και B αποτελεί μία στοιχειομετρική και κατά κανόνα αντιστρεπτή διεργασία, η οποία παριστάνεται από την ακόλουθη εξίσωση:



όπου οι άνω μπάρες υποδεικνύουν τα ιοντικά είδη στη φάση του ιοντοεναλλάκτη και τα z_A , z_B αντιστοιχούν στα σθένη των ιόντων A και B.

Η ιοντοεναλλαγή αποτελεί μία διεργασία διάχυσης, κατά την οποία τα ιόντα ανακατανέμονται μεταξύ της στερεάς (του ιοντοεναλλάκτη) και της υγρής φάσης (του διαλύματος) και λαμβάνει χώρα σε όλη την μάζα του ιοντοεναλλάκτη. Ο ρυθμός της εξαρτάται από τις κινητικότητες των ιόντων που παίρνουν μέρος στην εναλλαγή και συνεπώς η κινητική ιοντοεναλλαγής διαφέρει σημαντικά από την κινητική των κλασσικών χημικών αντιδράσεων. Παράλληλα, οι συνήθεις νόμοι της διάχυσης δεν ισχύουν παρά σε ελάχιστες περιπτώσεις, καθώς οι δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσης που αναπτύσσονται, επηρεάζουν την κίνηση των ιόντων και προκαλούν αποκλίσεις από τους νόμους αυτούς (Στυλιανού, 2012).

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα (exchange capacity) αποτελεί μέτρο της ικανότητας του ιοντοεναλλάκτη να συγκρατεί εναλλάξιμα ιόντα και εκφράζεται σε meq/g ή meq/100g υλικού. Αναφέρεται συνήθως στην ολική (ή θεωρητική) ιοντοεναλλακτική ικανότητα και αντιστοιχεί στην μέγιστη εναλλακτική ικανότητα του ιοντοεναλλάκτη, δηλαδή όταν αντικαθίστανται όλες οι δραστικές ομάδες του εναλλάκτη. Η ωφέλιμη ιοντοεναλλακτική ικανότητα αποτελεί την πραγματική ιοντοεναλλακτική ικανότητα σε καθορισμένες πειραματικές συνθήκες. Είναι μικρότερη από την ολική ιοντοεναλλακτική ικανότητα και εξαρτάται από πολλούς παράγοντες όπως: τον αριθμό των προσιτών θέσεων ιοντοεναλλαγής, τη φύση των εναλλασσομένων ιόντων, τη συγκέντρωση, τη θερμοκρασία, το pH, την εκλεκτικότητα του εναλλάκτη κ.λ.π. Σε ιοντοεναλλάκτες με κρυσταλλική δομή, όμοια με αυτή των ζεολίθων, οι θέσεις ιοντοεναλλαγής δεν είναι προσιτές σε όλα τα κατιόντα και η ωφέλιμη ιοντοεναλλακτική ικανότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος του εισερχομένου ιόντος (Μάλλιου, 1994).

Οι λόγοι των συγκεντρώσεων των εναλλάξιμων ιόντων στον ιοντοεναλλάκτη και στο διάλυμα δεν είναι απαραίτητως ίδιες, καθώς, κατά κανόνα, ένας ιοντοεναλλάκτης είναι εκλεκτικός, δηλαδή παρουσιάζει αυξημένη τάση να δεσμεύει ορισμένα ιόντα σε σχέση με κάποια άλλα. Η εκλεκτικότητα του ιοντοεναλλάκτη καθορίζεται κυρίως από τους εξής παράγοντες:

- **Σθένος των εναλλασσομένων ιόντων:** Οι ιοντοεναλλάκτες δεσμεύουν κατά προτίμηση τα ιόντα με το μεγαλύτερο σθένος και η εκλεκτικότητα αυτή αυξάνεται με τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος και όταν ο ιοντοεναλλάκτης περιέχει μεγάλο αριθμό ευκίνητων ιόντων.
- **Διαλύτωση των ιόντων και τάση διόγκωσης:** Οι ιοντοεναλλάκτες δεσμεύουν ευκολότερα διαλυτωμένα ιόντα με μικρό όγκο, επειδή προκαλούν μικρότερες τάσεις διόγκωσης στο

πλέγμα. Οι ζεόλιθοι δεν εμφανίζουν σημαντικές μεταβολές όγκου εξ αιτίας του σταθερού τους κρυσταλλικού πλέγματος.

- **Δράση "μοριακού κοσκινού" (sieve action):** Μεγάλα οργανικά μόρια και ανόργανα σύμπλοκα είναι δυνατόν να αποκλεισθούν μηχανικά από το πλέγμα του ιοντοεναλλάκτη. Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό στους ζεολίθους που χαρακτηρίζονται από σταθερό κρυσταλλικό πλέγμα. Πρέπει να σημειωθεί ότι η ιοντοεναλλαγή δεν εξαρτάται από το μέγεθος των αρνητικών ή θετικών ιόντων (co-ions) τα οποία συνοδεύουν τα εναλλασσόμενα ιόντα στο διάλυμα.
- **Αλληλεπιδράσεις των ιόντων στη στερεά φάση:** Η εκδήλωση της εκλεκτικότητας των ιοντοεναλλακτών εμφανίζεται πολλές φορές ως το αποτέλεσμα αποκλίσεων από την ιδανική συμπεριφορά, οι οποίες οφείλονται στην ύπαρξη αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων συστατικών του συστήματος. Έχει παρατηρηθεί ότι η εκλεκτικότητα είναι δυνατόν να οφείλεται αποκλειστικά σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ των εναλλασσομένων ιόντων στη φάση του ιοντοεναλλάκτη. Συνήθως η εκλεκτικότητα είναι αποτέλεσμα ειδικότερων αλληλεπιδράσεων, όπως ο σχηματισμός ιοντικών δεσμών, οι ηλεκτροστατικές έλξεις, οι αλληλεπιδράσεις των ιόντων στο διάλυμα και η θερμοκρασία.
- **Σχηματισμός ιοντικών δεσμών:** Ο ιοντοεναλλάκτης δεσμεύει ευκολότερα το ιόν που σχηματίζει ισχυρούς ιοντικούς δεσμούς με τις δραστικές ομάδες που βρίσκονται στο πλέγμα του.
- **Ηλεκτροστατικές έλξεις:** Οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των εναλλασσομένων ιόντων και των δραστικών ομάδων του εναλλάκτη δεν συνεπάγονται απαραίτητα τη δημιουργία χημικών δεσμών. Συχνά τα εναλλασσόμενα ιόντα τοποθετούνται στο πλέγμα κοντά σε δραστικές ομάδες εξ αιτίας της ηλεκτροστατικής έλξης μεταξύ αντιθέτων φορτίων. Το μέγεθος της ηλεκτροστατικής έλξης εξαρτάται από το φορτίο του ιόντος και τη μικρότερη δυνατή απόσταση μεταξύ του ιόντος και της δραστικής ομάδας, δηλαδή από την τιμή της παραμέτρου Debye-Huckel (a°). Δεδομένου ότι η ηλεκτροστατική έλξη είναι ανάλογη με το ιοντικό φορτίο και αντιστρόφως ανάλογη με το τετράγωνο της απόστασης μεταξύ των φορτίων, τα ιόντα με το μεγαλύτερο σθένος και τη μικρότερη τιμή a° συγκρατούνται ισχυρότερα.
- **Αλληλεπιδράσεις των ιόντων στο διάλυμα:** Το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από το σχηματισμό συμπλοκών ιόντων στο διάλυμα. Τα εναλλασσόμενα ιόντα είναι δυνατόν να σχηματίζουν ασθενώς διιστάμενα σύμπλοκα με τα ιόντα του διαλύματος. Στις περιπτώσεις αυτές ο ιοντοεναλλάκτης έχει την τάση να δεσμεύει τα ιόντα που σχηματίζουν τα ασταθέστερα σύμπλοκα. Επίσης, τα εναλλασσόμενα ιόντα είναι δυνατόν να σχηματίσουν θετικά, ουδέτερα ή και αρνητικά φορτισμένα σύμπλοκα με ιοντικούς υποκατάστατες. Έτσι, όχι μόνο η σταθερότητα αλλά και το φορτίο των συμπλοκών αυτών επηρεάζουν την ιοντοεναλλαγή. Ένας κατιοντικός εναλλάκτης επιλέγει το κατιόν που σχηματίζει σύμπλοκα με το μικρότερο αριθμό αρνητικά φορτισμένων υποκατάστατων, ενώ στην ίδια περίπτωση ένας ανιοντικός εναλλάκτης συμπεριφέρεται εντελώς αντίθετα. Ο σχηματισμός συμπλοκών ιόντων με μοριακούς υποκατάστατες δεν επιδρά σημαντικά στην ισορροπία της ιοντοεναλλαγής, αφού το φορτίο του ιόντος δεν επηρεάζεται και μόνο τα μόρια του διαλύτη αντικαθίστανται από τα μόρια του υποκατάστατη.
- **Θερμοκρασία:** Η επίδραση της θερμοκρασίας στην εκλεκτικότητα του ιοντοεναλλάκτη σχετίζεται με τη μεταβολή της πρότυπης ενθαλπίας που συνοδεύει το φαινόμενο. Συγκεκριμένα η αύξηση της θερμοκρασίας δεν ευνοεί τις εξώθερμες αντιδράσεις. Κατά την ιοντοεναλλαγή τα ποσά της θερμότητας που εκλύονται ή απορροφούνται είναι πολύ

μικρότερα ($<2\text{kcal/mol}$) από αυτά που παρατηρούνται στις κλασσικές χημικές αντιδράσεις και το φαινόμενο δεν επηρεάζεται σημαντικά από τη μεταβολή της θερμοκρασίας. Η ιοντοεναλλαγή είναι δυνατόν όμως να συνοδεύεται από άλλα φαινόμενα (ενυδάτωση ιόντων, σχηματισμός ιοντικών δεσμών κ.λ.π.) οπότε παρατηρούνται σημαντικές μεταβολές της ενθαλπίας (Μάλλιου, 1994).

Όσον αφορά τους ζεόλιθους, το μέγεθος των πόρων τους βρίσκεται στο ίδιο εύρος με αυτό των ιόντων, αλλά με μια σημαντική ιδιαιτερότητα, αφού τα ιόντα στα υδατικά διαλύματα δεν βρίσκονται ελεύθερα αλλά ενυδατωμένα, περιβαλλόμενα από μόρια νερού τα οποία είναι τόσα περισσότερα όσο μικρότερο είναι το μέγεθος και μεγαλύτερο το φορτίο του ιόντος. Τα ενυδατωμένα ιόντα έχουν τόσο μεγάλες διαστάσεις που δεν θα έπρεπε να διαπερνούν τα κανάλια των μικροπόρων των φυσικών ζεόλιθων. Παρόλα αυτά, τα διαπερνούν αφού οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις που εμφανίζονται στο πλέγμα είναι αρκετά ισχυρές ώστε να υπερνικήσουν τη διαλύτωση τους, με αποτέλεσμα η παρεμπόδιση εισόδου σε ιόντα εξαρτάται από το μέγεθος του μη διαλυτωμένου ιόντος. Βεβαίως, αυτό αφορά μόνο τα κατιόντα, καθώς τα ανιόντα λόγω της άπωσης από το αρνητικά φορτισμένο πλέγμα δεν εισέρχονται βαθιά μέσα στη δομή του ζεόλιθου και πρέπει να διατηρήσουν τα μόρια νερού που τα περιβάλλουν (Helffferich, 1962):

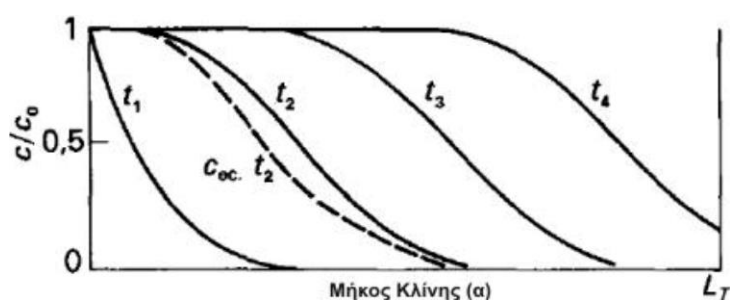
Ειδικά στους ζεόλιθους μπορούν να εμφανιστούν και δύο ακόμα φαινόμενα τα οποία σχετίζονται με το μέγεθος των ιόντων: η λεγόμενη κίνηση δυο δρόμων και η απαίτηση χώρου. Το πρώτο φαινόμενο στηρίζεται στο γεγονός ότι η ιοντοεναλλαγή εξελίσσεται με μία κίνηση των ιόντων διπλής κατευθύνσεως, αφού άλλα ιόντα εξέρχονται του στερεού και άλλα εισέρχονται. Έτσι, ενώ κάποιο ιόν μπορεί λόγω μεγέθους να περάσει μέσα στο μικροπορώδες του ζεόλιθου, μπορεί τελικά να μην εισέλθει λόγω κάποιου είδους «μποτιλιαρίσματος» μέσα στα κανάλια. Το δεύτερο φαινόμενο παρατηρείται σε περιπτώσεις μερικής ιοντοεναλλαγής όπου ενώ υπάρχουν διαθέσιμες θέσεις εναλλαγής, αυτές δεν καταλαμβάνονται λόγω του ότι ο χώρος δεν αρκεί για να χωρέσουν παραπάνω ιόντα (Helffferich, 1962).

Κεφάλαιο 5: Κλίνες Ιοντοεναλλαγής

5.1. Σταθερές Κλίνες Ιοντοεναλλαγής

Οι αντιδραστήρες σταθερής κλίνης (fixed bed) αναφέρονται σε διφασικά συστήματα στα οποία ρευστό ρέει διαμέσου ενός σωλήνα ο οποίος είναι γεμάτος με σταθεροποιημένα σωματίδια πορώδους υλικού. Η πλειονότητα των διεργασιών προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής εφαρμόζονται σε σταθερές κλίνες, όπου παρόλο που είναι από φυσικοχημικής απόψεως διαφορετικά, εντούτοις αντιμετωπίζονται πανομοιότυπα χωρίς πρόβλημα (Inglezakis & Rouloroulos, 2006).

Κατά την προσρόφηση σε μια σταθεροποιημένη κλίνη, οι συγκεντρώσεις στο ρευστό και στο στερεό μεταβάλλονται σε σχέση με το χρόνο και με τη θέση στην κλίνη. Αρχικά, η μεταφορά μάζας λαμβάνει χώρα κατά κύριο λόγο κοντά στη είσοδο της κλίνης, όπου το ρευστό έρχεται για πρώτη φορά σε επαφή με το προσροφητικό. Αν το στερεό δεν περιέχει αρχικά προσροφούμενη ουσία, η συγκέντρωση στο ρευστό μειώνεται εκθετικά με την απόσταση και γίνεται ουσιαστικά ίση με το μηδέν πριν το τέλος της κλίνης (καμπύλη t_1 , Σχήμα 11). Με την πάροδο του χρόνου, το στερεό κοντά στην είσοδο γίνεται σχεδόν κορεσμένο και το μεγαλύτερο μέρος της μεταφοράς μάζας λαμβάνει χώρα μακριά από την είσοδο, ενώ στο τέλος της κλίνης η συγκέντρωση είναι ίση με το μηδέν (καμπύλες t_2 και t_3). Η περιοχή όπου πραγματοποιείται το μεγαλύτερο μέρος της μεταβολής της συγκέντρωσης ονομάζεται ζώνη μεταφοράς μάζας και τα όρια που συνήθως λαμβάνονται είναι οι τιμές του c/c_0 από 0,95 έως 0,05. Προοδευτικά, αρχίζει να εμφανίζεται προσροφούμενη ουσία στην έξοδο της στήλης (καμπύλη t_4). Αντί να σχεδιαστεί η πραγματική συγκέντρωση στο στερεό, στο διάγραμμα παρουσιάζεται με διακεκομμένη γραμμή η συγκέντρωση στο ρευστό σε ισορροπία με το στερεό σε χρόνο t_2 , η οποία είναι πάντα μικρότερη από την πραγματική συγκέντρωση του ρευστού. Η διαφορά των συγκεντρώσεων αυτών ονομάζεται κινητήρια δύναμη και είναι μεγάλη στα σημεία όπου η μεταφορά μάζας είναι ταχύτερη (McCabe et al., 1993).

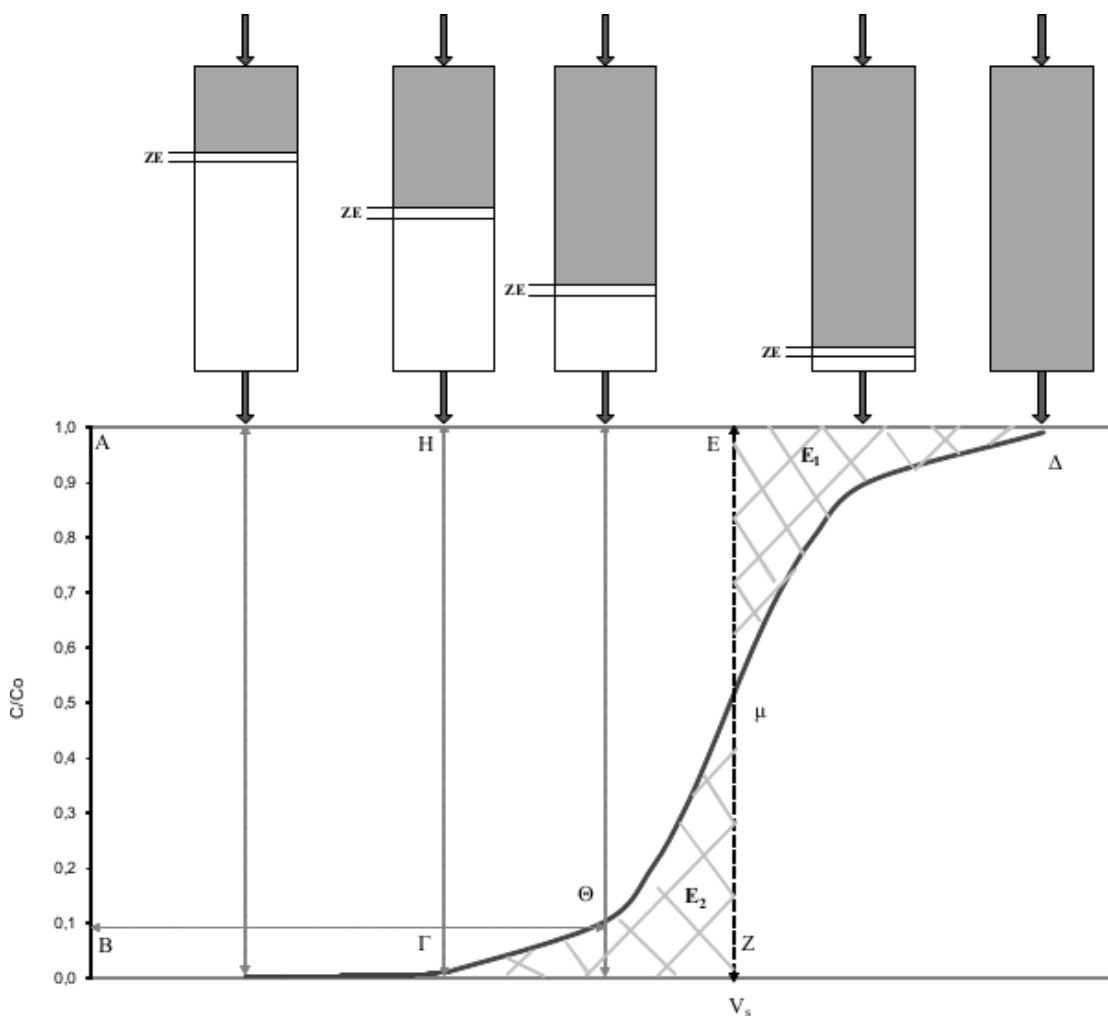


Σχήμα 14: Προφίλ συγκέντρωσης για προσρόφηση σε μια σταθεροποιημένη κλίνη (Στυλιανού, 2012)

5.2. Καμπύλη Διάσπασης

Η προσρόφηση ενός συστατικού σε σταθερή κλίνη παριστάνεται με τη χαρακτηριστική καμπύλη διασπάσεως (breakthrough curve), η οποία είναι η καμπύλη συγκέντρωσης εξόδου ως προς την συγκέντρωση τροφοδοσίας (C/C_0) σε συνάρτηση με το χρόνο ή με τον συνολικό όγκο ρευστού που εξέρχεται από τη στήλη (V_{eff}). Η στιγμή από την οποία και έπειτα η συγκέντρωση του ιόντος προς απομάκρυνση αποκτίζει κάποια οριακή επιτρεπτή τιμή ονομάζεται σημείο διασπάσεως (breakpoint) (σημείο Γ , Σχήμα 12). Το σημείο διάσπασης λαμβάνεται συχνά ως σχετική συγκέντρωση 0,05 ή 0,10. Αφού μια τέτοια υψηλή συγκέντρωση συναντάται μόνο στο τελευταίο κομμάτι του ρευστού, το μέσο κλάσμα της ουσίας που απομακρύνεται από την αρχή έως το σημείο διάσπασης είναι συχνά ίσο με 0,99

ή και μεγαλύτερο. Αν συνεχιστεί η προσρόφηση και μετά το σημείο διάσπασης, η συγκέντρωση αυξάνεται, σχηματίζοντας μια σιγμοειδή καμπύλη, η οποία είναι παρόμοια με τα προφίλ της εσωτερικής συγκέντρωσης (McCabe et al., 1993).



Όγκος ρευστού (V_{eff}) ή Χρόνος (t)
 Σχήμα 15: Καμπύλη Διάσπασης (Στυλιανού, 2012)

Αν η ζώνη μεταφοράς μάζας είναι στενή σε σχέση με το μήκος της κλίνης, η καμπύλη διάσπασης θα είναι μάλλον απότομη και το μεγαλύτερο μέρος της δυναμικότητας του στερεού θα χρησιμοποιηθεί στο σημείο διάσπασης. Όταν το μήκος της ζώνης μεταφοράς μάζας είναι σχεδόν ίσο με το μήκος της κλίνης, η καμπύλη διάσπασης επεκτείνεται σημαντικά και αξιοποιείται μόνο ένα ποσοστό της δυναμικότητας της στήλης. Στην ιδανική περίπτωση όπου δεν υπάρχει ούτε αντίσταση στη μεταφορά μάζας ούτε αξονική διασπορά, η ζώνη μεταφοράς μάζας θα έχει απειροστό πλάτος και η καμπύλη διάσπασης θα είναι μια κατακόρυφη γραμμή από το 0 στο 1, όταν κορεστεί όλο το στερεό (McCabe et al., 1993).

Με τη βοήθεια της καμπύλης εξόδου, μπορούν να εξαχθούν ορισμένα χρήσιμα μεγέθη (Helfferich, 1962):

- **δυναμική χωρητικότητα (breakthrough capacity):** είναι το ποσό των ιόντων που έχουν εναλλαχθεί ως το σημείο Γ και είναι ανάλογη της περιοχής ΑΒΓΗ.
- **ολική ή λειτουργική χωρητικότητα (overall/operating capacity):** είναι το ποσό των ιόντων που έχουν εναλλαχθεί ως το σημείο κορεσμού της κλίνης Δ, και είναι ανάλογη της περιοχής ΑΒΓΔ. Αυτή η χωρητικότητα θεωρητικά είναι ίση με τη χωρητικότητα του

υλικού όπως αυτή μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση ισορροπίας, σε σύστημα διαλείποντος έργου.

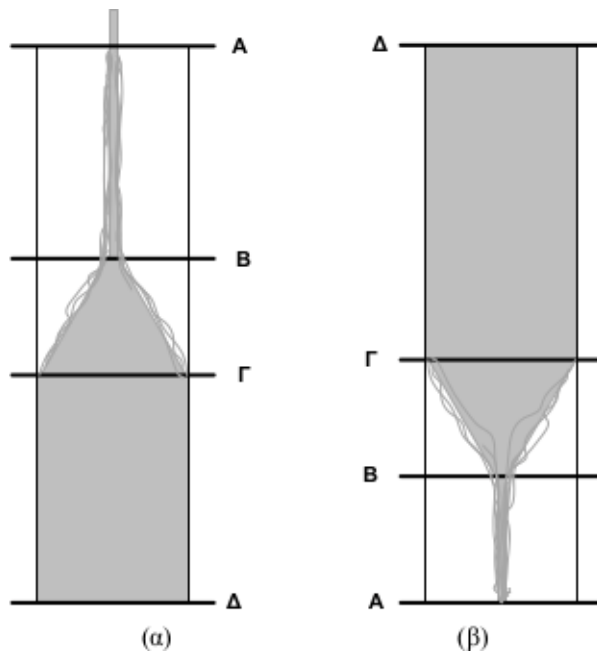
- **βαθμός χρησιμοποίησης της κλίνης (degree of utilization):** είναι το πηλίκο της δυναμικής προς την ολική χωρητικότητα. Επειδή στην πράξη η λειτουργία της κλίνης διακόπτεται όταν εμφανιστεί το ιόν στην έξοδο (σημείο Γ), ο βαθμός χρησιμοποίησης της κλίνης αντιστοιχεί στο ποσοστό του υλικού της κλίνης που χρησιμοποιήθηκε ως αυτό το σημείο.

Υψηλός βαθμός χρησιμοποίησης επιτυγχάνεται υπό τις εξής συνθήκες: ισχυρή προτίμηση του ιοντοεναλλάκτη για το ιόν, και αυτό συμβαίνει σε συστήματα με ευνοϊκή ισορροπία, υψηλή χωρητικότητα ιοντοεναλλάκτη, μικρό και ομοιόμορφο μέγεθος των σωματιδίων του ιοντοεναλλάκτη, υψηλή θερμοκρασία, χαμηλό ρυθμό ροής, αραιά διαλύματα και μεγάλο μήκος κλίνης ή υψηλό λόγο μήκους κλίνης προς διάμετρο κλίνης (aspect ratio). Όλα τα παραπάνω οδηγούν σε μια απότομη καμπύλη εξόδου χωρίς ουρές, οι οποίες μπορούν να προκόψουν από: χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης είτε στη φάση του στερεού, οπότε παρουσιάζεται το λεγόμενο ουριαίο τμήμα στο τέλος της καμπύλης εξόδου (tailing), είτε χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης στη φάση του υγρού, οπότε παρουσιάζεται η λεγόμενη διαρροή στην αρχή της καμπύλης εξόδου (leakage) είτε από προβλήματα ροής (μη ιδανική ροή) (Helfferich, 1962).

5.3.Υδραυλική Σταθερών Κλινών

Οι αντιδραστήρες σταθεροποιημένης κλίνης αποτελούν αντιδραστήρες εμβολικής ροής, η οποία χαρακτηρίζεται από ενιαίο χρόνο παραμονής όλων των μορίων εντός του αντιδραστήρα, την απουσία ανάμιξης κατά τη διεύθυνση της ροής και την πλήρη ανάδευση κατά την εγκάρσια διεύθυνση (Smith, 1981). Σε έναν ιδανικό αυλωτό αντιδραστήρα, οι συγκεντρώσεις διαφέρουν μόνο κατά μήκος της ακτινικής συντεταγμένης r , με συνέπεια ο στοιχειώδεις όγκος στο ισοζύγιο μάζας να είναι διαφορετικός κατά το μήκος, αλλά να εκτείνεται σε όλο το εύρος της διατομής του αντιδραστήρα. Η ακτινική διασπορά είναι αποτέλεσμα της συνεχούς διαίρεσης και παράκαμψης της ροής, λόγω των σωματιδίων της κλίνης που συναντάει στην πορεία της προς την έξοδο. Οι συνθήκες λειτουργίας και ο εξοπλισμός του αντιδραστήρα είναι δυνατό να επηρεάσουν τις συνθήκες ανάμιξης. Αναλυτικότερα, η ποιότητα της ροής σε αυτού του τύπου τους αντιδραστήρες επηρεάζεται από (Ιγγλεζάκης, 2002):

- τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά της κλίνης
- την ταχύτητα ροής
- τη δυναμική συμπεριφορά του αντιδραστήρα
- τη διαβροχή του κενού όγκου και των χρησιμοποιούμενων σωματιδίων
- την πτώση πίεσης κατά μήκος της κλίνης
- τον τύπο ροής (ανωροή ή κατωροή)
- τα φυσικά υδραυλικά χαρακτηριστικά της κλίνης (πορώδες και πυκνότητα κλίνης)
- την πιθανότητα ρευστοποίησης ή ανεπιθύμητης τριβής μεταξύ των σωματιδίων



Εικόνα 1: Ανάπτυξη ροής σε κλίνη υπό (α) κατωροϊκή (β) ανωροϊκή λειτουργία (Στυλιανού, 2012)

Αποκλίσεις από τον ιδανικό αντιδραστήρα προκύπτουν από την εμφάνιση στροβίλων από τις στενώσεις στην είσοδο και την έξοδο δημιουργώντας αξονική ανάμιξη, καθώς και από τη στρωτή ροή του ρευστού, που έχει ως αποτέλεσμα τη φτωχή ανάμιξη κατά την ακτινική διεύθυνση. Γενικά για τις ανομοιομορφίες της ροής χρησιμοποιείται και η ονοματολογία των Buffham και Nauman, σύμφωνα με την οποία νεκρές ζώνες ορίζονται ως οι περιοχές εκτός των ορίων του ρευστού, χωρίς δυνατότητα πρόσβασης, στάσιμες ζώνες ορίζονται ως οι περιοχές στις οποίες το ρευστό δεν κινείται και μπορεί να συμβαίνει μεταφορά μάζας μέσω μοριακής διάχυσης μεταξύ αυτών και των ενεργών περιοχών και ζώνες σχετικής στασιμότητας ορίζονται ως οι ζώνες από όπου διέρχεται ρευστό σε πολύ μικρότερο ρυθμό από το μέσο. Επιπλέον, ενδέχεται να εμφανιστεί το φαινόμενο της κανάλωσης, κατά το οποίο το υγρό ακολουθεί κάποια συγκεκριμένα «μονοπάτια» τα οποία διατηρεί με το χρόνο, μειώνοντας έτσι τον ενεργό όγκο της κλίνης. Αυτό το φαινόμενο παρουσιάζεται εντονότερα στην κατωροϊκή λειτουργία. Σημαντικότερο φαινόμενο είναι η μη ομοιόμορφη αρχική κατανομή του υγρού ή/και τα λεγόμενα wall effects. Εκτός αυτών, η ανομοιομορφία του πορώδους στον όγκο της κλίνης προκαλεί μεταβολές της ταχύτητας και αποκλίσεις από την ιδανική ροή. Η μελέτη της μη ιδανικής ροής σε κλίνη κλινοπτιλόλιθου παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω και του εσωτερικού πορώδους τους. Ωστόσο, το πορώδες της κλίνης μπορεί να θεωρηθεί πρακτικά σταθερό για τιμές του λόγου $d_p/D < 0.1$, όπου D = η διάμετρος της κλίνης και d_p = η διάμετρος των σωματιδίων. Γενικότερα, συγκεκριμένα γεωμετρικά χαρακτηριστικά πρέπει να εφαρμόζονται στις κλίνες ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη ροή σε όλη τη διατομή:

$$\frac{Z}{D} \geq 5$$

$$\frac{D}{d_p} \geq 12 - 30$$

$$\frac{Z}{d_p} \geq 50 - 150$$

όπου Z = το ύψος της κλίνης. Η ανομοιομορφία και η μη σφαιρικότητα των σωματιδίων πλήρωσης ενισχύουν την αξονική διασπορά και τη μακροσκοπική μη ιδανική ροή.

5.3.1. Μεγίστη ταχύτητα λειτουργίας

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία (Ruthven, 1984), υπάρχει ένα μέγιστο επιτρεπτό όριο ταχύτητας πάνω από το οποίο η τριβή ανάμεσα στα σωματίδια του υλικού πλήρωσης της κλίνης καθίσταται προβληματική για τη διεργασία. Αυτή η ταχύτητα ισούται για ανωροή με το 0,8 της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης της κλίνης, ενώ για κατωροή το όριο είναι μεγαλύτερο, φτάνοντας το 1,8 της ελάχιστης ταχύτητας ρευστοποίησης της κλίνης. Η ελάχιστη φαινόμενη ταχύτητα ρευστοποίησης υπολογίζεται από τη σχέση:

$$\frac{150 * \mu * u_{fm}}{\Phi_s^2 * d_p^2} * \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon^3} + \frac{1,75 * \rho * u_{fm}}{\Phi_s * d_p} * \frac{1}{\varepsilon^3} = g(\rho_p - \rho)$$

Όπου d_p = η διάμετρος των σωματιδίων, ρ_p και ρ = η πυκνότητα του σωματιδίου και του υγρού αντίστοιχα, g = η επιτάχυνση της βαρύτητας, μ = το δυναμικό ιξώδες του υγρού, ε = το πορώδες της κλίνης, u_{fm} = η ελάχιστη ταχύτητα ρευστοποίησης και Φ_s = σφαιρικότητα των σωματιδίων, η οποία ορίζεται ως ο λόγος εξωτερικής επιφάνειας προς τον όγκο σφαίρας διαμέτρου d_p διαιρούμενο με τον αντίστοιχο λόγο του σωματιδίου της ίδιας ονομαστικής διαμέτρου. Για κοκκώδη (granular) σωματίδια είναι μεταξύ 0,65 και 0,95, ενώ για σφαιρικά σωματίδια λαμβάνει τη τιμή 1.

Αυξάνοντας την κοκκομετρία των σωματιδίων, ο ρυθμός προσρόφησης και η ιοντοεναλλαγή μειώνεται, με συνέπεια να προτιμώνται μικρότερα σωματίδια. Όμως, κλίνες με μικρά σωματίδια πρέπει να λειτουργούν σε χαμηλές ταχύτητες, ειδικά όταν η διεργασία πραγματοποιείται ανωροϊκά. Σε εργαστηριακές κλίνες, η απαίτηση για μεγάλους χρόνους παραμονής καλύπτεται χωρίς να υπερβεί η μέγιστη ταχύτητα, επιτρέποντας έτσι τη λειτουργία με ανωροϊκή ροή, με την αποφυγή της ανομοιόμορφης ροής και του χαμηλού υγρού παρακρατήματος που αυτή προσφέρει. Ωστόσο, σε μια μεγάλη κλίνη, διατηρώντας τον ίδιο χρόνο επαφής και την κοκκομετρία, η ταχύτητα λειτουργίας θα αυξηθεί και πιθανώς θα υπερβεί την ανώτερη επιτρεπτή τιμή. Συνεπώς, η ανωροή αποφεύγεται σε μεγάλες κλίμακες, καθώς η ανώτερη επιτρεπτή τιμή της ταχύτητας λειτουργίας κατά την κατωροή είναι μεγαλύτερη και οδηγεί σε πιο ασφαλή διεργασία (Inglezakis & Roulouros, 2006).

5.3.2. Μέγιστο επιτρεπτό μέγεθος κλίνης

Το μέγεθος μιας κλίνης καθορίζεται από τις ανάγκες της διεργασίας και μπορεί να σχετίζεται με την παροχή ή την πτώση πίεσης. Ωστόσο, το μέγιστο επιτρεπτό μέγεθος μιας σταθερής κλίνης σωματιδίων σχετίζεται κυρίως με την πιθανότητα θραύσης του υλικού στα κατώτερα στρώματα αυτής, η οποία μπορεί να οδηγήσει σε βούλωμα μέρους του πορώδους της κλίνης και συνεπώς σε μεγάλη πτώση πίεσης και ανομοιομορφίες στη ροή του υγρού (Inglezakis & Roulouros, 2006). Χρησιμοποιώντας τη μέγιστη ταχύτητα λειτουργίας και το χρόνο επαφής, το μέγιστο υψος της κλίνης μπορεί να υπολογιστεί από τον τύπο:

$$Z_{FS} \leq \frac{u_{max,FS}}{Q_{rel}}$$

όπου Q_{rel} = ο αριθμός των όγκων κλινών ανά ώρα και u_{max} = η μέγιστη επιτρεπτή ταχύτητα (m/h).

Κεφάλαιο 6: Πειραματικό Πρωτόκολλο

6.1. Ερευνητικοί Στόχοι

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η μελέτη της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και ανιόντων από υδατικά διαλύματα με τη χρήση φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών. Πιο συγκεκριμένα, ως προσροφητές χρησιμοποιήθηκαν τα φυσικά ορυκτά ζεόλιθος και βερμικουλίτης, καθώς και χημικά τροποποιημένες μορφές τους (έπειτα από τροποποίησή τους με την χημική ένωση HDTMA-Br), ενώ τα προς απομάκρυνση βάρεια μέταλλα που μελετήθηκαν είναι τα Cr, Mn, Cd, Ni, Cu, Pd και Zn και τα προς απομάκρυνση ανιόντα είναι τα χρωμικά, θειικά και νιτρικά. Η απομάκρυνση μελετήθηκε σε συστήματα διαλείποντος έργου και σε κλίνες ιοντοεναλλαγής.

6.2. Προετοιμασία ορυκτών

6.2.1. Προετοιμασία φυσικών ορυκτών

Τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και ανιόντων από υδατικό διάλυμα είναι ο κλινοπτιλόλιθος και ο βερμικουλίτης. Για το κάθε ορυκτό, χρησιμοποιήθηκαν δύο κοκκομετρίες. Κατά την παραλαβή, η κοκκομετρία του ζεόλιθου είναι 0,063 mm και 2-4 mm αντίστοιχα, ενώ του βερμικουλίτη είναι 2-5mm. Για την μείωση της κοκκομετρίας του ζεόλιθου και του βερμικουλίτη χρησιμοποιείται μηχανή blender και έπειτα ακολουθεί κοσκίνιση του ορυκτού, με τελικό στόχο την παραλαβή δυο μεγεθών κόκκων των ορυκτών, ένα με διαμέτρου έως 0,18 mm και ένα με διάμετρο 0,18-1 mm. Στη συνέχεια, πραγματοποιείται έκπλυση των ορυκτών με απιονισμένο νερό, με σκοπό την απομάκρυνση τυχόν προσμίξεων. Τέλος, τα ορυκτά ξηραίνονται σε κλίβανο στους 105°C για τουλάχιστον 24h.

6.2.2. Τροποποίηση φυσικών ορυκτών με την οργανική ένωση HDTMA-Br

Για την τροποποίηση του ζεόλιθου, ζυγίζεται 1gr της ένωσης HDTMA-Br σε ποτήρι ζέσεως, όπου εν συνεχεία προστίθεται μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού. Το HDTMA-Br έχει κρυσταλλική μορφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος· για το λόγο αυτό το παραχθέν διάλυμα τοποθετείται σε ανάδευση με ταυτόχρονη θέρμανση στους 50°C, έως ότου καταστεί διαυγές. Έπειτα, το διάλυμα αραιώνεται σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 1000ml με απιονισμένο νερό μέχρι την πλήρωσή της. Ακολούθως, ζυγίζονται 5g φυσικού ζεόλιθου και τοποθετούνται σε batch των 1000ml, όπου προστίθενται, τέλος, το διάλυμα HDTMA-Br που παράχθηκε. Το pH του batch ρυθμίζεται σε pH=6, με σκοπό την βέλτιστη τροποποίησή του, με χρήση HNO₃ για την απομάκρυνση μετάλλων και HPO₄ για την απομάκρυνση νιτρικών. Στη συνέχεια, το διάλυμα τίθεται σε ανάδευση για 24h. Κατόπιν, το ορυκτό διαχωρίζεται από το διάλυμα με φυγοκέντριση και ακολουθεί η έκπλυση και η ξήρασή του στο φούρνο στους 105 °C για 24h. Τέλος, η τροποποίηση του παραγόμενου ορυκτού προσδιορίζεται με μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).

Για την τροποποίηση του βερμικουλίτη, ζυγίζονται 6gr της ένωσης HDTMA-Br σε ποτήρι ζέσεως, όπου εν συνεχεία προστίθεται μικρή ποσότητα απιονισμένου νερού. Το HDTMA-Br έχει κρυσταλλική μορφή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και για το λόγο αυτό το παραχθέν διάλυμα τοποθετείται σε ανάδευση με ταυτόχρονη θέρμανση στους 50°C, έως ότου καταστεί διαυγές. Έπειτα, το διάλυμα αραιώνεται σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 1000ml με απιονισμένο νερό μέχρι την πλήρωσή της. Ακολούθως, ζυγίζονται 5g φυσικού βερμικουλίτη και τοποθετούνται σε batch των 1000ml, όπου προστίθενται, τέλος, το διάλυμα HDTMA-Br που παράχθηκε. Το pH του batch ρυθμίζεται σε pH=3, με σκοπό την βέλτιστη τροποποίησή

του, και το διάλυμα τίθεται σε ανάδευση για 24h. Κατόπιν, το ορυκτό διαχωρίζεται από το διάλυμα με φυγοκέντρωση και ακολουθεί η έκπλυση και η ξήρανσή του στο φούρνο στους 105°C για 24h. Τέλος, η τροποποίηση του παραγόμενου ορυκτού προσδιορίζεται με μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC).

6.3.Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων μετάλλων

Τα υδατικά διαλύματα μετάλλων παρασκευάζονται με τη διάλυση των αντίστοιχων νιτρικών αλάτων τους σε απιονισμένο νερό και την αραιώσή τους, με στόχο την δημιουργία διαλυμάτων συγκέντρωσης 10ppm στο μέταλλο προς εξέταση. Συγκεκριμένα, τα διαλύματα Cr^{3+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Pd^{2+} και Zn^{2+} παρασκευάζονται από τα άλατα: $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ και $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ αντίστοιχα, τα οποία προμηθεύονται από την εταιρεία Merck. Τέλος, τα ανιόντα CrO_4^{2-} , SO_4^{2-} και NO_3^- παρασκευάζονται με διάλυση των αλάτων $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Na_2SO_4 και NaNO_3 αντίστοιχα.

6.4.Όργανα χαρακτηρισμού των ορυκτών

6.4.1. Περιθλασιμετρία ακτινών X (XRD)

Για τον χαρακτηρισμό όλων των δειγμάτων των φυσικών και επεξεργασμένων ορυκτών της παρούσας μελέτης, χρησιμοποιήθηκε περιθλασίμετρο Siemens, μοντέλου D-5000, με συνθήκες λειτουργίας τα 30mA και τα 40kV. Η περιοχή σάρωσης των δειγμάτων βρίσκεται ανά περίπτωση εντός του εύρους $0^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$ και η ταχύτητα σάρωσης εξαρτάται από τη συγκεκριμένη ανάλυση και κυμαίνεται μεταξύ 0.01 και 0.0250/sec. Τα δείγματα πριν την ανάλυσή τους υπόκεινται σε έκπλυση με απιονισμένο ύδωρ προς απομάκρυνση των τυχόν προσμίξεων και ακαθαρσιών της επιφάνειάς τους, σε ξήρανση γύρω στους 100°C σε ειδικούς φούρνους, σε κοσκίνιση και κονιοποίηση προκαθορισμένων κλασμάτων σε ιγδίο από αχάτη, έως παραλαβής τους στην επιθυμητή κοκκομετρία και τέλος τοποθέτησή τους στον υποδοχέα του οργάνου σε μορφή επαρκώς λεπτής και ομοιογενής πούδρας.

6.4.2. Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X (XRF)

Για την ημιποσοτική ανάλυση των δειγμάτων των φυσικών και των τροποποιημένων ορυκτών, χρησιμοποιήθηκε όργανο XRF διασποράς μήκους κύματος, μοντέλου Epsilon1, της εταιρίας Malvern Panalytical, ενώ οι συνθήκες λειτουργίας ήταν 40kV, 30mA, 3.6kW και το υλικό της ανόδου της λυχνίας ήταν βολφράμιο (W). Η XRF είναι μια τεχνική κατά την οποία ένα δείγμα βομβαρδίζεται με ακτίνες-X. Τα ηλεκτρόνια του εσωτερικού φλοιού διεγείρονται σε υψηλότερα ενεργειακά επίπεδα. Καθώς αυτά τα ενεργοποιημένα ηλεκτρόνια επιστρέφουν στην αρχική τους κατάσταση, εκπέμπεται ενέργεια με κυματοαριθμούς χαρακτηριστικούς του κάθε στοιχείου που είναι παρόν στο δείγμα. Αυτά τα υψηλής ενέργειας φωτόνια ανιχνεύονται και αναλύονται, για να δώσουν τον τύπο και την ποσότητα των στοιχείων στο δείγμα. Αυτή η τεχνική είναι εφαρμόσιμη σε όλα τα στοιχεία με ατομικό αριθμό μεγαλύτερο από 11.

Πριν την ανάλυση των δειγμάτων, πραγματοποιήθηκε έκπλυση αυτών με απιονισμένο ύδωρ προς απομάκρυνση προσμίξεων και ακαθαρσιών, ξήρανσή τους γύρω στους 100°C σε ειδικούς φούρνους και τέλος σε κοσκίνιση και κονιοποίησή τους έως την επιθυμητή κοκκομετρία που κυμαίνεται γύρω στα 40μm ώστε να ομογενοποιηθούν.

6.4.3. Μέτρηση Ολικού Οργανικού Άνθρακα (TC)

Η μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα (TC) πραγματοποιείται με τη χρήση του οργάνου Total Organic Carbon Analyzer (μοντέλου Shimadzu TOC-V_{CSH}), με σκοπό τον προσδιορισμό της τροποποίησης των φυσικών ορυκτών. Το δείγμα εισάγεται απευθείας στο σωλήνα

καύσης που περιέχει τον καταλύτη. Ο συνολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται (στους 900°C) στον σωλήνα καύσης και παράγεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Από το σωλήνα καύσης περνά το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας), το οποίο παραλαμβάνει όλα τα προϊόντα της καύσης και τα μεταφέρει σε έναν αφυγραντήρα, ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και να ψυχθούν τα αέρια της καύσης. Στη συνέχεια, το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων, όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει και, τέλος, καταλήγει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα.

6.5. Προσδιορισμός Παραμέτρων

6.5.1. Προσδιορισμός Μετάλλων

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων πραγματοποιείται με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS) με χρήση του οργάνου VARIAN AA240FS Fast Sequential. Το συγκεκριμένο μοντέλο δίνει τη δυνατότητα διαδοχικής μέτρησης μετάλλων σε διαλύματα που περιέχουν περισσότερα του ενός μέταλλου. Η ανάλυση πραγματοποιείται βάσει της πρότυπης μεθόδου 3111, 3111 A των πρότυπων μεθόδων (ARHA, 1998).

Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μία πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατομοποίησης του δείγματος, ένα μονοχρωμάτορα και έναν ανιχνευτή. Το δείγμα εκνεφούται και ατομοποιείται στη φλόγα. Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την καθοδική λυχνία, της οποίας η κάθοδος αποτελείται από το προς προσδιορισμό στοιχείο, οδηγείται μέσα από τη φλόγα σε ένα μονοχρωμάτορα και, κατόπιν, στον ανιχνευτή, ο οποίος μετρά το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται. Η απορρόφηση εξαρτάται από την παρουσία των ελευθέρων, μη διεγερμένων ατόμων στη θεμελιώδη κατάσταση, που θα προσεγγίσουν στη φλόγα. Εφόσον το μήκος κύματος της ακτινοβολίας είναι χαρακτηριστικό του μετάλλου που θα προσδιορισθεί, η ενέργεια η οποία θα απορροφηθεί από τη φλόγα φανερώνει το ύψος της συγκέντρωσης του μετάλλου στο δείγμα. Η ατομική απορρόφηση με φλόγα εφαρμόζει ακετυλένιο-αέρα ως μίγμα καυσίμου- οξειδωτικού αερίου για τη μέτρηση των βαρέων μετάλλων, όπως είναι ο Cu, ο Pb, το Ni, ο Zn, το Mn, ο Fe και το Cr, ενώ χρησιμοποιεί μίγμα πρωτοξειδίου του αζώτου-ακετυλενίου για τη μέτρηση των ιχνοστοιχείων, όπως είναι το K, Na, Ca και το Mg

Για τον προσδιορισμό των βαρέων μετάλλων και των ιχνοστοιχείων παρασκευάζονται πρότυπα διαλύματα με γνωστές συγκεντρώσεις αυτών για τη δημιουργία της καμπύλης αναφοράς που εφαρμόζεται για την βαθμονόμηση του οργάνου. Η επιλογή των συγκεντρώσεων των πρότυπων διαλυμάτων γίνεται ανάλογα με τη γραμμική περιοχή μέτρησης του κάθε μετάλλου. Τα πρότυπα της καμπύλης αναφοράς παρασκευάζονται με χρήση έτοιμων πυκνών πρότυπων διαλυμάτων μετάλλων, που προμηθεύονται από τη MERCK. Επιπλέον, το πρώτο σημείο της καμπύλης αναφοράς αντιστοιχεί στην απορρόφηση του τυφλού προτύπου που περιέχει υπερκάθαρο νερό και HNO₃ στην ίδια συγκέντρωση με αυτή που περιέχεται στα υπόλοιπα πρότυπα της καμπύλης αναφοράς και στα προς μέτρηση δείγματα. Πριν τη διενέργεια της μέτρησης των μετάλλων, πραγματοποιείται οξίνιση των δειγμάτων υγρών αποβλήτων με χρήση HNO₃ 1N, σε pH μικρότερο του 3, που ευνοεί την ατομοποίηση αυτού. Η οξίνιση του δείγματος γίνεται με τον ίδιο τύπο και την ίδια συγκέντρωση οξέος χρησιμοποιείται για την παρασκευή των προτύπων για την καμπύλη αναφοράς.

Στον παρακάτω πίνακα δίνεται η γραμμική περιοχή του κάθε μετάλλου, τα πρότυπα διαλύματα μετάλλου που παρασκευάζονται για τη δημιουργία της καμπύλης αναφοράς κατά τη βαθμονόμηση του οργάνου, καθώς και το όριο ανίχνευσης της μεθόδου ατομικής απορρόφησης με φλόγα.

Πίνακας 4: Όρια ανίχνευσης των μεθόδων της ατομικής απορρόφησης με φλόγα

Μέταλλο	Γραμμική περιοχή (mg/l)	Πρότυπα καμπύλης αναφοράς (mg/l)	Όριο ανίχνευσης (mg/l)
Pb	0-10	0, 2.5, 5, 10	0.05
Cu	0-4	0, 1, 2, 4	0.01
Zn	0-1	0, 0.2, 0.4, 0.8	0.005
Cd	0-1	0, 0.25, 0.5, 1	0.002
Cr	0-5	0, 1.5, 2.5, 5	0.02
Mn	0-4	0, 1, 2, 4	0.01
Ni	0-6	0, 1.5, 3, 6	0.02

6.5.2. Προσδιορισμός Νιτρικών Ανιόντων (NO₃⁻)

Ο προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου (NO₃-N) πραγματοποιείται με τη χρήση έτοιμων αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Nitrate test) με κωδικό 1.09713.0001 και 1.09713.0002. Η περιοχή μέτρησης των συγκεντρώσεων NO₃-N κυμαίνεται από 0.1–5.0 mg l⁻¹ (1.09713.0001) και 1.0–25.0 mg l⁻¹ (1.09713.0002). Η μέθοδος ανάλυσης στηρίζεται στη μέθοδο ISO 7890/1. Το δείγμα διηθείται από μεμβράνη Whatman (0.45 μm). Το διήθημα συλλέγεται και αραιώνεται κατάλληλα (εάν αυτό απαιτείται) ώστε η συγκέντρωση NO₃-N να εμπίπτει στο εύρος τιμών της μεθόδου. Στη συνέχεια 1 ml αραιωμένου διηθήματος τοποθετείται σε φιαλίδιο που περιέχει 4 ml αντιδραστηρίου NO₃-1. Το φιαλίδιο δεν ανακινείται και προστίθενται σε αυτό 0,5 ml αντιδραστηρίου NO₃-2 και ακολουθεί ανάμιξη. Το φιαλίδιο παραμένει για 10 λεπτά σε κατάσταση ηρεμίας και η συγκέντρωση του NO₃-N μετράται σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Το όριο ανίχνευσης της ανάλυσης εξαρτάται από τον κωδικό των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιείται με κατώτατο όριο το 0.1 mg l⁻¹. Ο έλεγχος της μεθόδου διενεργείται με μέτρηση πρότυπου διαλύματος νιτρικών.

6.5.3. Προσδιορισμός Θεϊκών Ανιόντων (SO₄²⁻)

Ο προσδιορισμός των θεϊκών (SO₄²⁻) πραγματοποιείται με τη χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Sulphate Test) με κωδικό 1.14548.0001 με δυνατότητα μέτρησης συγκεντρώσεων SO₄²⁻ που κυμαίνονται από 5–250 mg/l. Η μέθοδος ανάλυσης βασίζεται στις μεθόδους EPA 375.4 και 4500-SO₄²⁻ E (APHA, 1998). Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Αρχικά, πραγματοποιείται διήθηση με μεμβράνη Whatman 0.45 μm. Έπειτα, το διήθημα αραιώνεται, έτσι ώστε η συγκέντρωσή του σε SO₄²⁻ να εμπίπτει στο εύρος τιμών της μεθόδου. Σε φιαλίδιο, προστίθενται 5ml διηθήματος, μια δόση αντιδραστηρίου SO₄-1K, ακολουθεί ανακίνηση τους και ηρεμία για 2 λεπτά. Η συγκέντρωση των SO₄²⁻ μετράται σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας το Combicheck 10 της Merck.

6.6. Ανάλυση Πρωτοκόλλου Πειραματικής Διαδικασίας

6.6.1. Μελέτη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων με χρήση φυσικών ορυκτών

Στο πρώτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με χρήση φυσικών ορυκτών, και συγκεκριμένα των ορυκτών ζεόλιθος και βερμικουλίτης με κοκκομετρία 0,064 και 0,18 mm αντίστοιχα. Η ποσότητες ορυκτών που μελετήθηκαν είναι 5 g/l, 10 g/l και 50g/l. Αναλυτικότερα, παρελήφθησαν 100ml υδατικού διαλύματος του προς εξέταση μετάλλου, συγκέντρωσης 10ppm, και τοποθετήθηκαν σε batch των 100ml όπου είχε

ήδη τοποθετηθεί η προς μελέτη ποσότητα ορυκτού. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στην τιμή 4 με χρήση αραιού HNO_3 , η οποία θεωρείται βέλτιστη σύμφωνα με την βιβλιογραφία και αποτρέπει το φαινόμενο της υδρόλυσης και καταβύθισης των μετάλλων. Στη συνέχεια, το batch τοποθετήθηκε σε μαγνητική ανάδευση (600rpm) για 24 ώρες. Σε χρόνους 2min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min, 75 min, 90 min, 105 min, 120 min, 150 min, 180 min, 1350 min και 1440 min παρελήφθησαν δείγματα, τα οποία στη συνέχεια διηθήθηκαν και εκπλήθηκαν με απιονισμένο νερό. Τέλος, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των μεταλλικών κατιόντων του διηθήματος με χρήση της ατομικής απορρόφησης.

6.6.2 Μελέτη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση γημικά τροποποιημένων ορυκτών με την οργανική ένωση HDTMA-Br

Στο δεύτερο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και χρωμικών ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, και συγκεκριμένα των ορυκτών ζεόλιθος και βερμικουλίτης έπειτα από την τροποποίησή τους με την οργανική ένωση HDTMA-Br. Η ποσότητες ορυκτών που μελετήθηκαν είναι 5g/l, 10g/l και 50g/l, ενώ η αναλογία μεταξύ φυσικού και τροποποιημένου ορυκτού είναι 1:1. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η ίδια με αυτήν του πρώτου κύκλου.

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο, πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και χρωμικών ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, με περιεκτικότητα ορυκτού 10 g/L και σε αναλογίες φυσικού και τροποποιημένου 60-40% και 70-30%. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι η ίδια με αυτήν του πρώτου κύκλου.

Στον τέταρτο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η απομάκρυνση θειικών και νιτρικών ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, με περιεκτικότητα ορυκτού 10 g/L και σε αναλογίες φυσικού και τροποποιημένου 100-0%, 50-50%, 60-40% και 70-30%. Αναλυτικότερα, παρελήφθησαν 100ml υδατικού διαλύματος του προς εξέταση ανιόντος, συγκέντρωσης 50ppm και τοποθετήθηκαν σε batch των 100ml όπου είχε ήδη τοποθετηθεί η προς μελέτη αναλογία ορυκτού. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στην τιμή 4 με χρήση αραιού H_2SO_4 στη περίπτωση της μελέτης απομάκρυνσης νιτρικών και HNO_3 για τη μελέτη απομάκρυνσης θειικών. Στη συνέχεια, το batch τοποθετήθηκε σε μαγνητική ανάδευση (600rpm) για 24 ώρες. Σε χρόνους 2min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min, 75 min, 90 min, 105 min, 120 min, 150 min, 180 min, 1350 min και 1440 min παρελήφθησαν δείγματα, τα οποία στη συνέχεια διηθήθηκαν και εκπλήθηκαν με απιονισμένο νερό. Τέλος, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των ανιόντων του δείγματος με χρήση του φωτομέτρου.

Στον πέμπτο πειραματικό κύκλο μελετήθηκε η επίδραση της κοκκομετρίας κατά την απομάκρυνση των ανιόντων από μίγμα φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών. Το ορυκτό που μελετήθηκε ήταν ο βερμικουλίτης σε αναλογία φυσικού-τροποποιημένου ορυκτού 70:30 και περιεκτικότητα 10 g/L, ενώ το προς απομάκρυνση ανιόν ήταν το χρωμικό, σε διάλυμα συγκέντρωσης 10 ppm.

Στον έκτο πειραματικό κύκλο, συγκρίθηκε η χρήση μίγματος φυσικού και τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 1:1 σε διαδοχικά συστήματα διαλείποντος έργου και η μεμονωμένη χρήση φυσικού και τροποποιημένου βερμικουλίτη σε διαδοχικά batch για την ταυτόχρονη απομάκρυνση ψευδαργύρου και νιτρικών ανιόντων. Αναλυτικότερα, παρελήφθησαν 100ml υδατικού διαλύματος $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ συγκέντρωσης 30ppm και τοποθετήθηκαν σε batch όπου είχε

ήδη τοποθετηθεί βερμικουλίτης περιεκτικότητας 5 g/L. Στο ένα batch, ο βερμικουλίτης ήταν φυσικός, ενώ στο δεύτερο ήταν μίγμα φυσικού- τροποποιημένου αναλογίας 1:1. Το pH των διαλυμάτων ρυθμίστηκε στην τιμή 4 με χρήση αραιού H_2SO_4 . Στη συνέχεια, τα batch τοποθετήθηκαν σε μαγνητική ανάδευση (600rpm) και σε χρόνους 2min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min, 75 min, 90 min, 105 min, 120 min, 150 min, 180 min. Έπειτα, τα διηθήματα τοποθετήθηκαν σε δεύτερο batch με 100% τροποποιημένο βερμικουλίτη και μίγμα φυσικού-τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 1:1, αντίστοιχα, ίδιας περιεκτικότητας. Ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία και συγκρίθηκαν οι συνολικές απομακρύνσεις του κατιόντος και του ανιόντος.

Στον έβδομο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε η ταυτόχρονη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών, και συγκεκριμένα των ορυκτών ζεόλιθος και βερμικουλίτης με κοκκομετρία 0,18-1 mm. Η περιεκτικότητα του ορυκτού που χρησιμοποιήθηκε είναι 50 g/L και η αναλογία φυσικού και τροποποιημένου ορυκτού είναι 50-50% για τον ζεόλιθο και 70-30% για τον βερμικουλίτη. Τα ιόντα που μελετήθηκαν είναι το νικέλιο, ο χαλκός, τα χρωμικά, τα θειικά και τα νιτρικά ανιόντα. Αναλυτικότερα, παρελήφθησαν 100ml υδατικού διαλύματος των προς εξέταση ιόντων, συγκέντρωσης 300ppm και 600ppm για τα νιτρικά, και τοποθετήθηκαν σε batch των 100ml όπου είχαν ήδη τοποθετηθεί 5 g ορυκτού στη επιθυμητή αναλογία. Το pH του διαλύματος ρυθμίστηκε στην τιμή 4 με χρήση αραιού HNO_3 αραιού και H_3PO_4 στη περίπτωση της μελέτης απομάκρυνσης νιτρικών. Στη συνέχεια, το batch τοποθετήθηκε σε μαγνητική ανάδευση (600rpm) για 24 ώρες. Σε χρόνους 2min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 25 min, 30 min, 40 min, 50 min, 60 min, 75 min, 90 min, 105 min, 120 min, 150 min, 180 min, 1350 min και 1440 min παρελήφθησαν δείγματα, τα οποία στη συνέχεια διηθήθηκαν και εκπλήθηκαν με απιονισμένο νερό. Τέλος, προσδιορίστηκε η συγκέντρωση των μεταλλικών κατιόντων του διηθήματος με χρήση της ατομικής απορρόφησης και των ανιόντων του δείγματος με χρήση του φωτομέτρου.

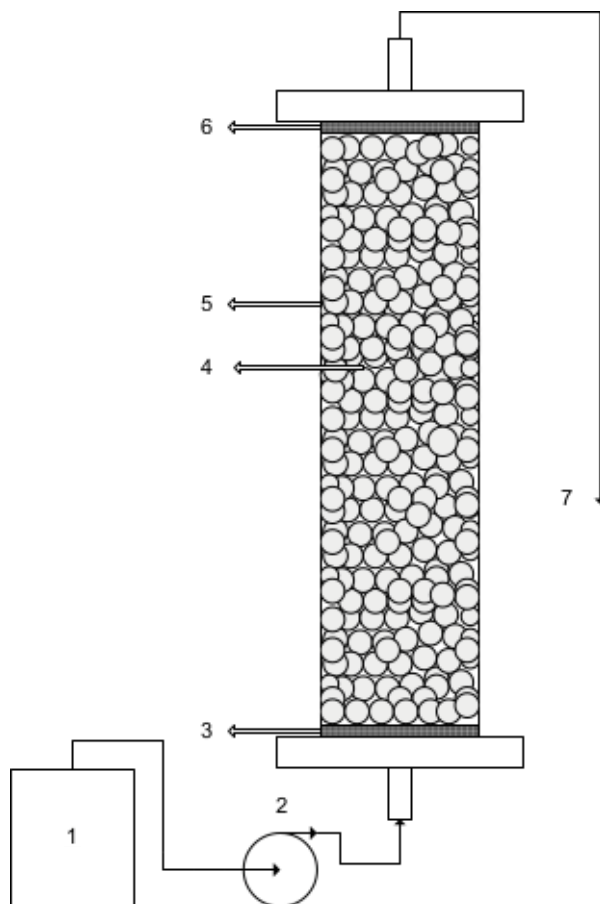
6.6.2. Μελέτη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και χρωμικών ανιόντων σε σταθερές κλίνες με πληρωτικό υλικό τροποποιημένα φυσικά ορυκτά

Στον όγδοο πειραματικό κύκλο, μελετήθηκε το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής σε σταθερές κλίνες με πληρωτικό υλικό τροποποιημένα φυσικά ορυκτά, και συγκεκριμένα τα ορυκτά ζεόλιθος και βερμικουλίτης σε αναλογία φυσικού και τροποποιημένου 50-50% και 70-30% αντίστοιχα. Οι διαστάσεις τις κλίνης είναι 70cm ύψος και 2cm διάμετρος και είναι από plexiglas. Το διάλυμα προς επεξεργασία διέρχεται ανωροϊκά διαμέσου αυτής. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, λαμβάνονται δείγματα από την έξοδο της κλίνης έως ότου η συγκέντρωση εξόδου να φτάσει κάποιο συγκεκριμένο προκαθορισμένο όριο, οπότε και η διεργασία διακόπτεται.

Το πληρωτικό υλικό είναι τροποποιημένα φυσικά ορυκτά, και συγκεκριμένα τα ορυκτά ζεόλιθος και βερμικουλίτης. Η κοκκομετρία τους είναι 0,18 – 1mm. Η προεπεξεργασία τους είναι η ίδια που ακολουθήθηκε και για τα πειράματα διαλείποντος έργου. Τα ορυκτά τοποθετούνται τμηματικά μέσα στην κλίση και με δονήσεις αναγκάζεται να παχτωθεί όσο το δυνατόν καλύτερα, ώστε να αποφευχθεί η δημιουργία κενών όγκων. Η διαδικασία συμπληρώνεται με την διέλευση απιονισμένου νερού σε κατωροή υπό υψηλή ροή. Στη συνέχεια, η κλίση στραγγίζεται.

Η συγκέντρωση του μετάλλου προς απομάκρυνση είναι 300 ppm. Το αρχικό pH των διαλυμάτων ρυθμίζεται στο 4, με οξίνιση χρησιμοποιώντας αραιό HNO_3 . Για τη λειτουργία

της στήλης χρησιμοποιείται η έννοια της σχετικής παροχής (Q_{rel}) που εκφράζεται σε όγκους κλίνης ανά ώρα (BV/h) και υπολογίζεται από την σχέση $Q_{rel} = \frac{Q}{V_{κλ}} * 60$, όπου Q = η παροχή της αντλίας σε ml/min και $V_{κλ}$ = ο όγκος της κλίνης. Η παροχή διατηρήθηκε στα 5 BV/h.



Σχήμα 16: Πειραματική διάταξη για τη μελέτη σταθερής κλίνης: (1) δεξαμενή υδατικού διαλύματος (2) περισταλτική αντλία (3) κόσκινο (stainless steel) και φίλτρο (4) πληρωτικό υλικό (5) κλίνη (6) κόσκινο (7) έξοδος

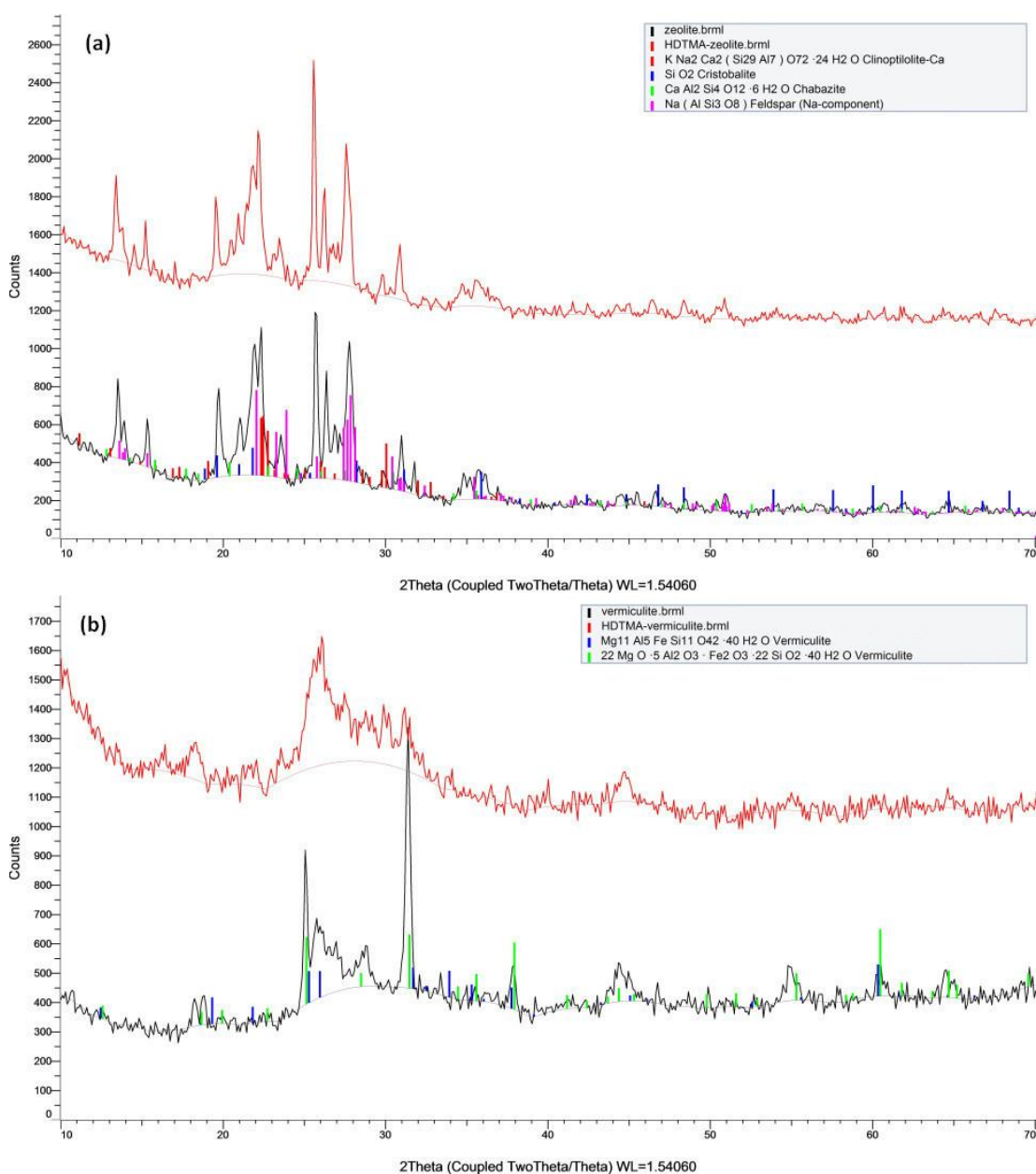
Ως μέτρο της αποδοτικότητας της διεργασίας χρησιμοποιείται ο συνολικός όγκος του εξερχόμενου διαλύματος που λαμβάνεται έως ότου η συγκέντρωση εξόδου γίνει ίση με το 10% της συγκέντρωσης εισόδου. Αυτό το σημείο ορίζεται στη βιβλιογραφία ως σημείο διασπάσεως (breakthrough point ή breakpoint). Ο εξερχόμενος όγκος του διαλύματος ανάγεται σε όγκους κενής κλίνης (V_{BR}). Οι υπολογισμοί στηρίζονται στην ποσότητα του εξερχόμενου (επεξεργασμένου) όγκου διαλύματος μετάλλου και συνεπώς η χρονική στιγμή $t=0$ αντιστοιχεί στη στιγμή ακριβώς που εξέρχεται αυτό από τη κλίνη. Συνεπώς από τον συνολικό χρόνο, ο οποίος για κάθε πείραμα αρχίζει τη στιγμή που ξεκινά η ροή του διαλύματος από τα δοχεία αποθήκευσής του, πρέπει να αφαιρεθεί ο νεκρός όγκος, που είναι ο όγκος σωληνώσεων ως την είσοδο της κλίνης και ο χρόνος παραμονής στη κλίνη. Ο νεκρός όγκος που αντιστοιχεί στο τμήμα από την έξοδο ως το σημείο δειγματοληψίας είναι αμελητέος, αφού η δειγματοληψία πραγματοποιείται 2cm περίπου από την έξοδο της κλίνης. Τέλος, για τη εξήγηση της συμπεριφοράς της ιοντοεναλλαγής σε κλίνες, τα αποτελέσματα των πειραμάτων των κλινών συγκρίνονται άμεσα με τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής και ισορροπίας σε συστήματα διαλείποντος έργου υπό τις ίδιες συνθήκες συγκέντρωσης, θερμοκρασίας, pH και κοκκομετρίας.

Κεφάλαιο 7: Πειραματικά Αποτελέσματα

7.1. Χαρακτηρισμός Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών

7.1.1. Ανάλυση XRD

Στο σχήμα που ακολουθεί παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά ακτινογραφήματα XRD του ζεόλιθου και του βερμικουλίτη, που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία. Με μαύρο χρώμα απεικονίζονται τα φυσικά ορυκτά, ενώ με κόκκινα οι τροποποιημένες μορφές τους με την οργανική ένωση HDTMA-Br. Για τα τροποποιημένα ορυκτά, έγινε κατακόρυφη προσθήκη με στόχο την διευκόλυνση τη συγκριτική εξέτασή τους στο κοινό διάγραμμα προς εξαγωγής συμπερασμάτων.



Σχήμα 17: Ακτινογράφημα περίθλασης ακτίνων Χ για την περίπτωση των φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών: (a) ζεολίθου, (b) βερμικουλίτη

Παρατηρείται ότι ο φυσικός ζεόλιθος έχει ως κύριο συστατικό τον κλινοπτιλόλιθο μορφής ασβεστίου ($\text{KNa}_2\text{Ca}_2(\text{Si}_{29}\text{Al}_{17})\text{O}_{72}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$) και άστριο [αλβίτη ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$)], καθώς και μικρή

περιεκτικότητα σε χαλαζία [χριστοβαλίτη (SiO_2)] και χαβαζίτη [$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$] (Σχήμα 12a). Συγκρίνοντας τα XRD γραφήματα του φυσικού και τροποποιημένου ζεόλιθου, παρατηρείται μία μείωση της έντασης των κορυφών έπειτα από τη διαδικασία τροποποίησης. Το γεγονός αυτό, οφείλεται στην παρουσία της τασιενεργής ουσίας HDTMA στην επιφάνεια του ορυκτού και επιπλέον επικυρώνει τη δέσμευσή της μέσω ιοντοεναλλαγής. Επίσης, δεν σημειώνεται κάποια μετατόπιση των κορυφών προς υψηλότερα d spacings, το οποίο αποτελεί ένδειξη ότι τα υδρόφιλα τμήματα των μορίων του HDTMA δεν εισχωρούν στο εσωτερικό της δομής του υλικού και η κρυσταλλική φύση του παραμένει σχεδόν ανέπαφη έπειτα της επεξεργασίας του με την οργανική ένωση, εφόσον οι βασικές κορυφές του ορυκτού παραμένουν αναλλοίωτες.

Ο βερμικουλίτης αποτελείται από δύο κρυσταλλικές φάσεις με διαφορετικό δομικό τύπο: $\text{Mg}_{11}\text{Al}_5\text{FeSi}_{11}\text{O}_{42}\cdot 40\text{H}_2\text{O}$ και $22\text{MgO}5\text{Al}_2\text{O}_3\text{Fe}_2\text{O}_322\text{SiO}_2\cdot 40\text{H}_2\text{O}$ (Σχήμα 12b). Η κρυσταλλική του δομή αλλάζει μετά την τροποποίηση, καθώς διαμορφώνονται διπλοστοιβάδες HDTMA στην ενδοστρωματική περιοχή του.

7.1.2. Ανάλυση XRF

Στο πίνακα που ακολουθεί, παρατίθενται τα δεδομένα της ημι-ποσοτικής ανάλυσης οξειδίων (XRF) των φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών. Όπως είναι αναμενόμενο, το οξείδιο του πυριτίου αποτελεί το σημαντικότερο οξείδιο και των δύο φυσικών ορυκτών. Ο λόγος Si/Al ο οποίος υπολογίστηκε είναι μεγάλος συγκρινόμενος με παρόμοιες εργασίες. Επίσης, τα K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} και Na^+ , αποτελούν τα κατιόντα που δύναται να εναλλαχθούν με βαρέων μετάλλων κατά τη διάρκεια της διεργασίας της ιοντοεναλλαγής.

Από τα δεδομένα της ημι-ποσοτικής ανάλυσης οξειδίων των οργανικά τροποποιημένων φυσικών ορυκτών με τη ένωση HDTMA-Br, παρατηρείται ότι και στα δύο εξεταζόμενα ορυκτά σημειώνεται ανίχνευση ποσότητας βρωμίου (Br), γεγονός που δεν συνέβη πριν την τροποποίησή τους. Κατά συνέπεια, η διαδικασία τροποποίησης θεωρείται επιτυχής. Τα ποσοστά της κατά βάρος ανάλυση οξειδίων του ανιχνευόμενου Br, ανήλθαν σε 2,537% για το ζεόλιθο και σε 9,122% για το βερμικουλίτη. Το αποτέλεσμα αυτό επικυρώνει τον μεγαλύτερο βαθμό τροποποίησης του βερμικουλίτη σε σχέση με τον ζεόλιθο, ο οποίος ελέγχθηκε με τον υπολογισμό του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC). Τέλος, η εμφανιζόμενη συγκέντρωση βρωμίου στην τροποποιημένη μορφή των ορυκτών, συνοδεύεται από μείωση των ποσοστών των εναλλάξιμων ιόντων τους, γεγονός που αποδεικνύει ότι η ρόφηση των οργανικών μορίων στην επιφάνεια (ζεόλιθος) ή και στο εσωτερικό της δομής των ορυκτών (βερμικουλίτης), πραγματοποιείται μέσω ιοντοεναλλαγής.

Πίνακας 5: Χημική ανάλυση οξειδίων φυσικών και τροποποιημένων με HDTMA-Br ορυκτών

Στοιχείο	Κανονικοποιημένη χημική σύσταση (% κ.β.)			
	Φυσικά Ορυκτά		Τροποποιημένα Ορυκτά	
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης
SiO_2	71,409	29,278	72,318	27,736
Al_2O_3	9,733	6,327	7,345	6,06
K_2O	3,746	3,781	4,233	2,305
CaO	2,172	12,137	1,84	9,27
Fe_2O_3	1,418	14,273	1,245	12,058
MgO	0,58	16,178	-	15,187
Na_2O	0,201	-	-	-
TiO_2	0,178	1,98	0,164	1,62
P_2O_5	0,438	2,651	0,468	3,438

BaO	0,236	0,067	0,166	0,039
V ₂ O ₅	-	0,007	-	0,008
Cr ₂ O ₃	-	0,033	-	0,028
MnO	0,035	0,172	0,027	0,135
CuO	0,001	0,1	0,001	0,078
ZnO	0,042	0,020	0,034	0,013
PbO	0,022	0,001	0,032	-
NiO	-	0,022	-	0,021
Rb ₂ O	0,035	0,056	-	-
SrO	0,026	0,105	0,024	0,065
ZrO ₂	0,019	0,052	0,017	0,055
ThO ₂	0,003	0,005	-	-
SnO ₂	0,009	0,005	0,007	0,004
TeO ₂	0,009	0,005	0,008	0,004
Eu ₂ O ₃	0,008	0,084	0,008	0,065
Y ₂ O ₃	0,003	0,005	0,01	0,008
Nb ₂ O ₅	0,003	0,003	0,001	0,003
Ga ₂ O ₃	0,003	0,002	0,003	0,001
SO ₃	0,149	-	0,123	-
Cl	0,16	-	0,022	0,017
Br	-	-	2,537	9,122
Si/Al	10,99	8,88	-	-

7.1.3. Ανάλυση TOC

Για την αξιολόγηση της διεργασίας τροποποίησης των ορυκτών με την οργανική ένωση HDTMA-Br, πραγματοποιήθηκε ανάλυση του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC), τόσο στα φυσικά όσο και στα τροποποιημένα ορυκτά. Ο ολικός οργανικός άνθρακας στα φυσικά ορυκτά βρέθηκε ίσος με μηδέν. Ο βερμικουλίτης δεσμεύει περισσότερο την οργανική ουσία, καθώς αυτή προσροφάτε και στον ενδοστρωματικό του χώρο, εν αντιθέσει με τον ζεόλιθο στον οποίο προσροφάτε μόνο στην επιφάνειά του. Και για τα δύο ορυκτά παρατηρείται μείωση της προσρόφησης HDTMA-Br με αύξηση της κοκκομετρίας του. Για τον ζεόλιθο, η μείωση αυτή είναι της τάξης του 50% ενώ για τον βερμικουλίτη το TOC της μεγάλης κοκκομετρίας αντιστοιχεί στο 93% της μικρής. Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι μειώνεται ραγδαία η εξωτερική επιφάνεια του ζεόλιθου και συνεπώς οι θέσεις πρόσδεσης της οργανικής ένωσης στο ορυκτό. Ένα φαινόμενο που επηρεάζει και τα δύο ορυκτά είναι επίσης η μείωση της κοκκομετρίας κατά την τροποποίησή τους. Για τις κοκκομετρίες 0,18 – 1 mm, ένα μέρος των τροποποιημένων ορυκτών απορρίπτεται λόγω της μείωσης της κοκκομετρίας κάτω από τα επιθυμητά όρια, γεγονός που μειώνει την απόδοση της διεργασίας και την μέτρηση του ολικού οργανικού άνθρακα των ορυκτών.

Πίνακας 6: Ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών

Ορυκτό	Κοκκομετρία (mm)	TOC (% w/w) φυσικών ορυκτών	TOC (% w/w) τροποποιημένων ορυκτών
Ζεόλιθος	0,064	0	5,44
	0,18 - 1	0	2,65
Βερμικουλίτης	>180	0	28,7
	180 - 1	0	26,8

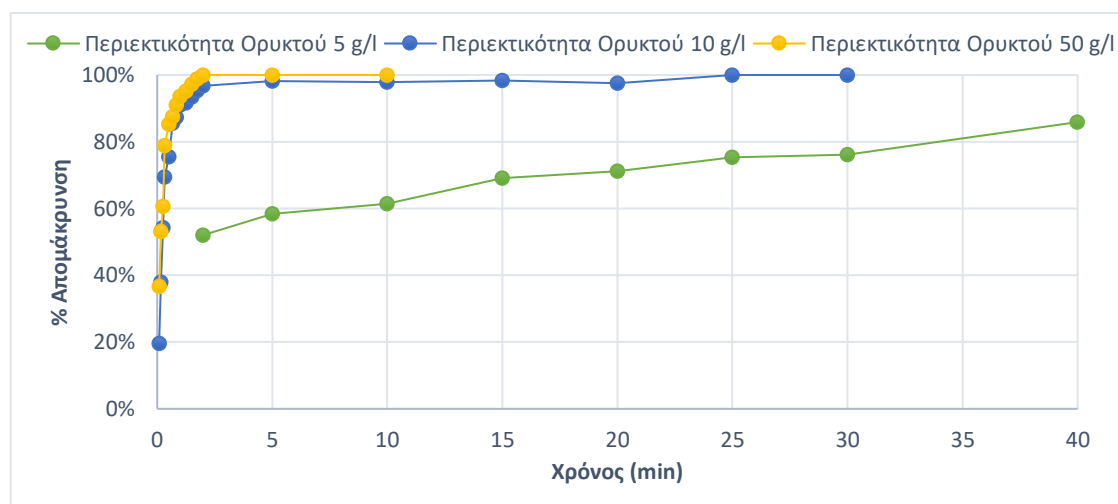
7.2.1^{ος} Πειραματικός Κύκλος: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με χρήση

φυσικών ορυκτών

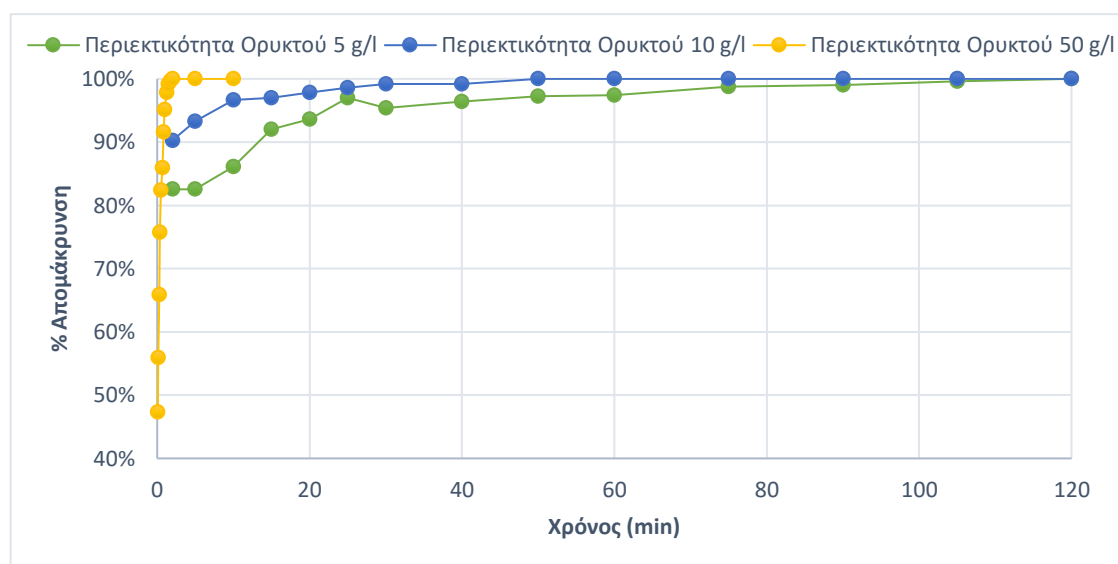
Η ιοντοεναλλαγή των μετάλλων στα φυσικά ορυκτά εξετάστηκε σε συστήματα διαλείποντος έργου, όπου προξηραμένη ποσότητα ορυκτού περιεκτικότητας 5, 10, 50 g/L τοποθετείται σε φιάλη των 100 mL. Στη συνέχεια, προστίθεται 100 mL διαλύματος μετάλλου συγκέντρωσης 10 ppm και μελετάται η απομάκρυνσή του από τα ορυκτά βερμικουλίτης και ζεόλιθος σε pH=4 και υπό ανάδευση 600 rpm σε συνάρτηση με τον χρόνο.

7.2.1. Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με χρήση φυσικού ζεόλιθου

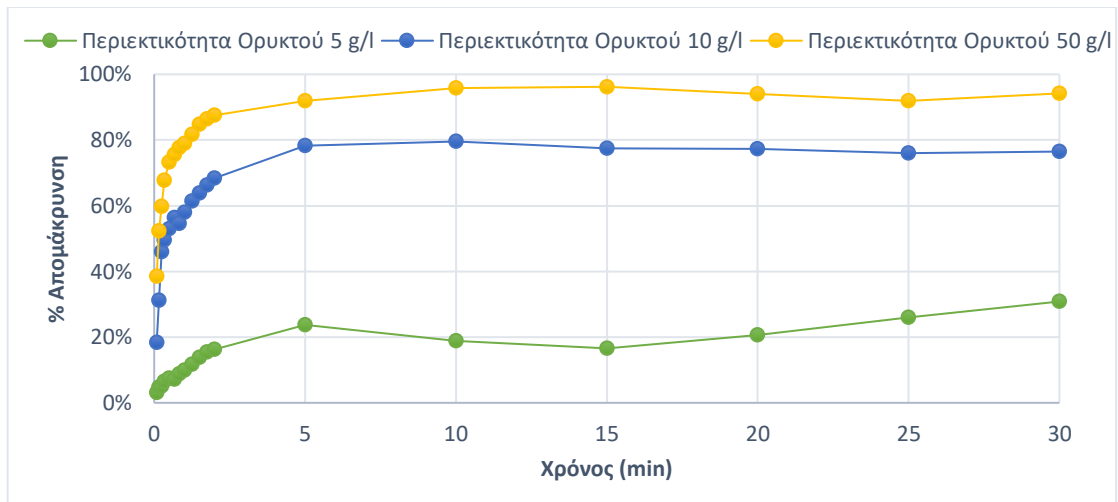
Τα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων σε σχέση με την περιεκτικότητα του ζεόλιθου συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης αποτυπώνονται στα διαγράμματα 1-7.



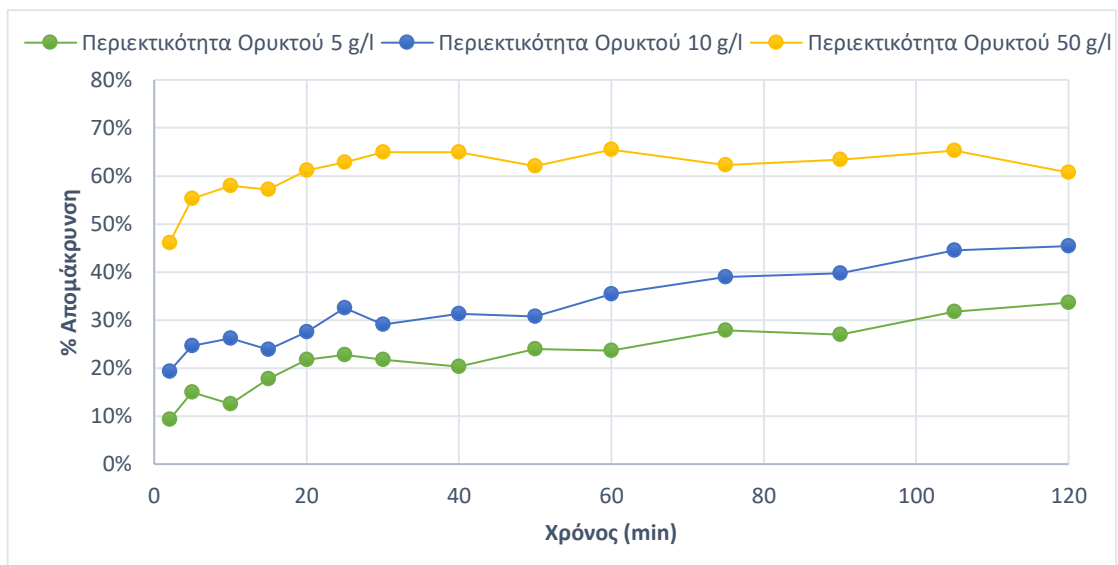
Διάγραμμα 1: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου με χρήση φυσικού ζεόλιθου συναρτήσει του χρόνου



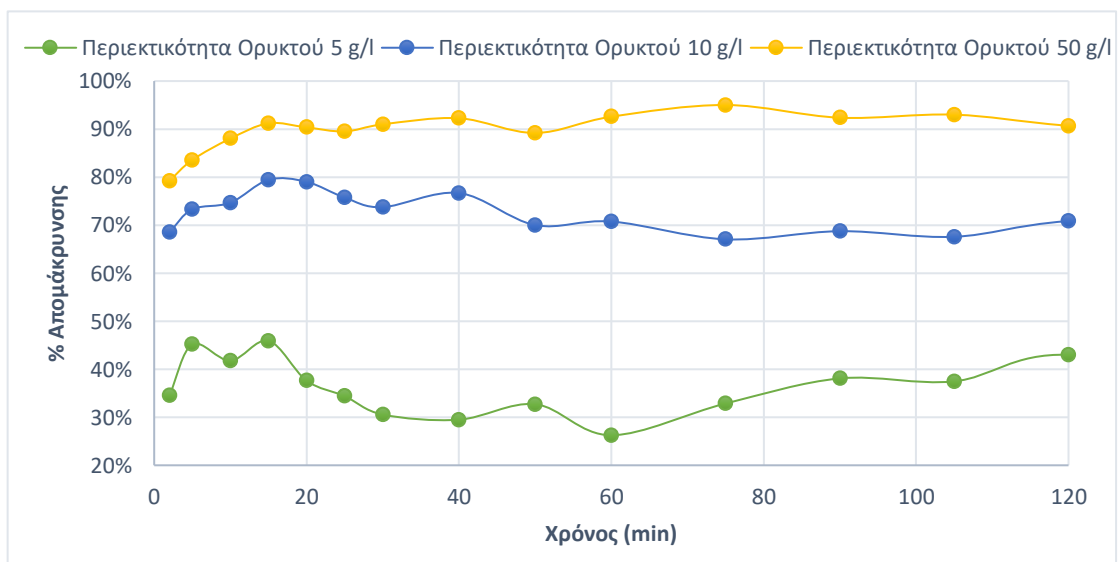
Διάγραμμα 2: Ποσοστό απομάκρυνσης μολύβδου με χρήση φυσικού ζεόλιθου συναρτήσει του χρόνου



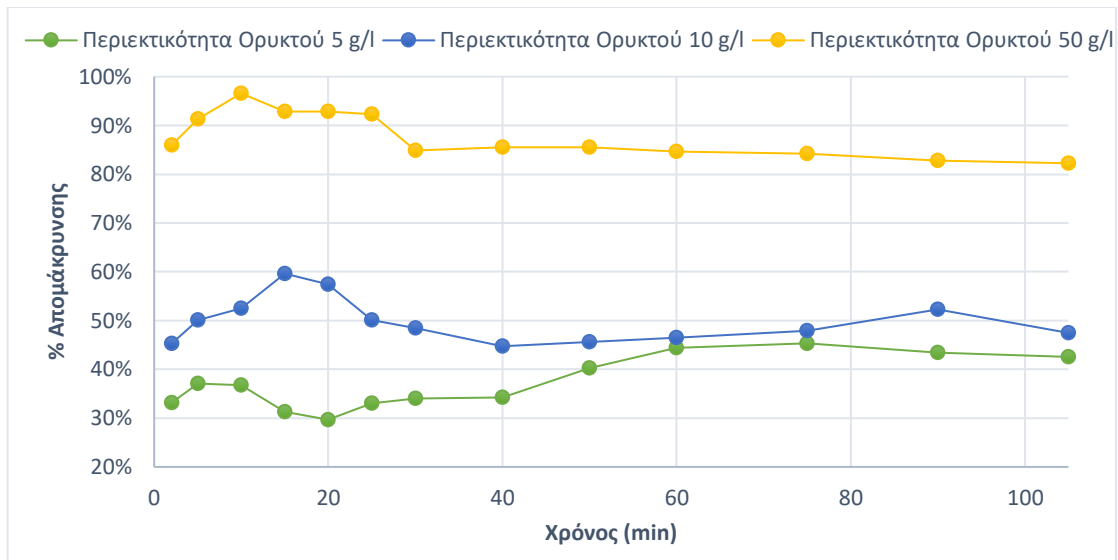
Διάγραμμα 3: Ποσοστό απομάκρυνσης νικελίου με χρήση φυσικού ζεόλιθου συναρτήσει του χρόνου



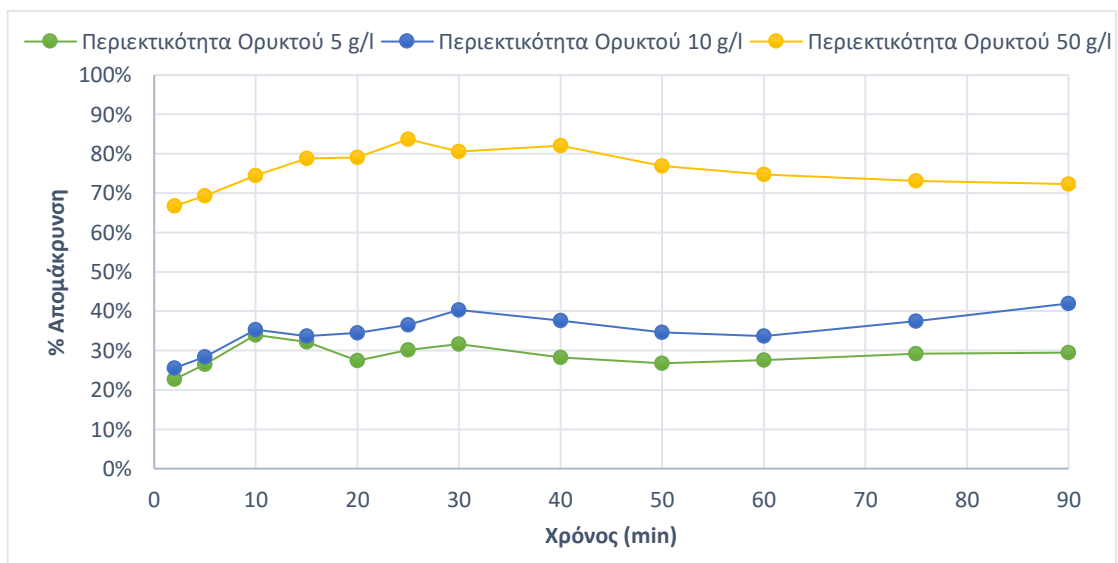
Διάγραμμα 4: Ποσοστό απομάκρυνσης μαγνησίου με χρήση φυσικού ζεόλιθου συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 5: Ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού με χρήση φυσικού ζεόλιθου συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 6: Ποσοστό απομάκρυνσης καδμίου με χρήση φυσικού ζεόλιθου συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 7: Ποσοστό απομάκρυνσης ζεόλιθου με χρήση φυσικού ζεόλιθου συναρτήσει του χρόνου

Από τα διαγράμματα γίνεται εμφανές ότι αύξηση της περιεκτικότητας του ζεόλιθου επιφέρει αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων. Κατά τα αρχικά στάδια της διεργασίας η προσρόφηση εξελίσσεται με εξαιρετικά γρήγορο ρυθμό, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνειά του. Κατά την απομάκρυνση του χρωμίου και για περιεκτικότητα ζεόλιθου 5 g/L, παρατηρείται μια παροδική εκρόφηση στο τεσσαρακοστό λεπτό και τελικά επιτυγχάνεται 90% απομάκρυνση στα 180 λεπτά και 100% απομάκρυνση στη 1 ημέρα. Για περιεκτικότητα 10 g/L επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση στα 25 min, ενώ για περιεκτικότητα 50 g/L το μέταλλο απομακρύνεται πλήρως. Επίσης, ο μόλυβδος απομακρύνεται πλήρως και για τις τρεις περιεκτικότητες του ορυκτού, σε διαφορετικούς χρόνους παραμονής (120 min στα 5 g/L, 50 min στα 10 g/L και 2 min στα 100 g/L). Για περιεκτικότητες 5 και 10 g/L, η απομάκρυνση νικελίου παρουσιάζει μια παροδική εκρόφηση από το 30^ο έως το 150^ο λεπτό, φτάνοντας υψηλά επίπεδα απομάκρυνσης με χρήση ζεόλιθου 10 και 50 g/L, 79% και 97% αντίστοιχα, αλλά για τα 5 g/L η απομάκρυνση αγγίζει μόλις το 45%. Το ποσοστό απομάκρυνσης μαγγανίου για περιεκτικότητα 5 και 10 g/L παρουσιάζει αύξηση καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, καταλήγοντας σε απομάκρυνση του 38% και 48% της αρχικής τους

συγκέντρωσης αντίστοιχα. Αντίθετα, με χρήση 50 g/L ζεόλιθου η απομάκρυνση παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος στην περιοχή του 60%. Σημαντική είναι η εκρόφιση του χαλκού μετά το πέρας των 20 λεπτών για όλες τις περιεκτικότητες ζεόλιθου, πέφτοντας 10 ποσοστιαίες μονάδες. Ανάλογη συμπεριφορά παρουσιάζει και η απομάκρυνση καδμίου, εμφανίζοντας σημαντική εκρόφιση στο 105^ο λεπτό για 5 g/L και στο 25^ο λεπτό για περιεκτικότητες 10 και 50 g/L. Αντιθέτως, στο διάγραμμα απομάκρυνσης ψευδαργύρου παρατηρείται ένα σταθερό ποσοστό απομάκρυνσης μετά το πέρας των πρώτων 40 λεπτών, ενώ η αύξηση του ζεόλιθου από τα 5 στα 10 g/L επιφέρει πολύ μικρή αύξηση της απομάκρυνσης του μετάλλου.

Η επίδραση της αύξησης της περιεκτικότητας του ζεόλιθου γίνεται ευκρινέστερη συγκρίνοντας την ικανότητα απομάκρυνσης ορυκτού συναρτήσει της περιεκτικότητας του (q_t) και την επί της εκατό απομάκρυνση του μετάλλου συναρτήσει της περιεκτικότητας του. Το q_t υπολογίζεται από το τύπο: $q_t = \frac{(C_0 - C_t) * V}{m}$, όπου C_0 , C_t είναι η συγκέντρωση του ρυπαντή στην υγρή φάση τη χρονική στιγμή $t=0$ και t αντίστοιχα, V ο όγκος του διαλύματος (σε L) και m η μάζα του προσροφητικού υλικού (σε g). Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται τα μεγέθη αυτά:

Πίνακας 7: Επίδραση της περιεκτικότητας του ζεόλιθου στην ικανότητα απομάκρυνσης του και το ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων συναρτήσει της περιεκτικότητάς του ($t=24h$)

Μέταλλο	Περιεκτικότητα Ζεόλιθου (g/L)	q_e (mg/g)	% Απομάκρυνση
Cr (III)	5	2,1756	100%
	10	1,002	100%
	50	0,1946	100%
Pd	5	2,016	100%
	10	1,008	100%
	50	0,2006	100%
Ni	5	0,8045	41,7%
	10	0,7227	75%
	50	0,1877	97,4%
Mn	5	0,697	35,1%
	10	0,483	48,7%
	50	0,13	61,3%
Cu	5	0,7101	37,6%
	10	0,6689	70,9%
	50	0,1677	88,9%
Cd	5	0,756	37,9%
	10	0,523	52,2%
	50	0,1842	85,1%
Zn	5	0,6052	29%
	10	0,3831	36,5%
	50	0,1511	74,7%

Η αύξηση της περιεκτικότητας των ορυκτών, επιφέρει αύξηση στο ποσοστό προσρόφησης των μετάλλων, λόγω της δημιουργίας νέων διαθέσιμων εναλλάξιμων ενεργών θέσεων, ενώ αντίθετα, η ανά μονάδα μάζας συγκέντρωση των μετάλλων στη στερεά φάση (mg/g) υπόκειται σε μείωση. Το εν λόγω φαινόμενο λαμβάνει χώρα, καθότι η αύξηση της διαθεσιμότητας των θέσεων προσρόφησης στον ίδιο όγκο υγρής φάσης, οδηγεί σε αδυναμία εκμετάλλευσης της συνολικής προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών. Οι κύριοι λόγοι

σύμφωνα με τους οποίους δύναται να ερμηνευτεί το φαινόμενο αυτό, είναι η ανεπάρκεια κορεσμού των θέσεων προσρόφησης από τη δεδομένη συγκέντρωση μετάλλου και η υψηλή συγκέντρωση του προσροφητή, η οποία οδηγεί σε συσσωμάτωση των σωματιδίων με αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής επιφάνειας του στερεού και την αύξηση της αντίστασης στη διάχυση των ιόντων (Κάτσου, 2011). Ως βέλτιστη περιεκτικότητα ζεόλιθου κρίνεται η 10 g/L, καθώς συνδυάζει ικανοποιητική q_e και ποσοστιαία απομάκρυνση.

Η εκλεκτικότητα των μετάλλων σε σχέση με ένα φυσικό ορυκτό εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, όπως είναι η ιοντική ακτίνα, η ενυδατωμένη διάμετρος, οι ευκινησίες των ιόντων αλλά και η ηλεκτραρνητικότητα. Τα ιόντα στα υδατικά τους διαλύματα είναι ενυδατωμένα και περιβάλλονται από μόρια νερού, που είναι τόσα περισσότερα όσο μικρότερο είναι το μέγεθος και το φορτίο του ιόντος. Τα ενυδατωμένα ιόντα έχουν τόσο μεγάλες διαστάσεις που δεν θα έπρεπε να διαπερνούν τα κανάλια των μικροπόρων των φυσικών ζεόλιθων, παρ' όλα αυτά είναι γνωστό ότι τα διαπερνούν. Αυτό συμβαίνει διότι στους ζεόλιθους, η παρεμπόδιση εισόδου σε ιόντα εξαρτάται από το μέγεθος του μη διαλυτωμένου ιόντος, αφού οι δυνάμεις που εμφανίζονται στο πλέγμα είναι αρκετά ισχυρές ώστε να υπερνικήσουν τη διαλύτωση τους, αλλά η αποβολή μπορεί να είναι μερική και οφείλεται σε μηχανικούς λόγους, στην προσπάθεια του ιόντος να περάσει μέσα από στενώματα στο ζεολιθικό πλέγμα. Τα μόρια του ζεολιθικού νερού (structural water) του κλινοπτιλόλιθου είναι, σχετικά με άλλους ζεόλιθους, χαλαρά συνδεδεμένα με το πλέγμα, με αποτέλεσμα να μπορούν να ασκούν μια επιπλέον αντίσταση στην κίνηση κάποιων ιόντων, τα οποία έχουν έντονη τάση για ενυδάτωση. Όσον αφορά το μέγεθος των ενυδατωμένων ιόντων, όσο πιο πολλά μόρια νερού έχει ένα ιόν γύρω του τόσο πιο αργά κινείται και άρα στον ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων κατ'αρχήν, και πριν φτάσουν αυτά στα ισχυρά ηλεκτροστατικά πεδία, όποτε και χάνουν τα μόρια νερού, κινείται το ιόν με τη μικρότερη ενυδατωμένη ακτίνα. Είναι προφανές ότι η διαδρομή αφορά όχι μόνο το εξωτερικό διάλυμα αλλά και κάποια απόσταση μέσα στους μακρόπορους του στερεού. Παράλληλα, όταν τα ιόντα που εναλλάσσονται από την υγρή και τη στερεά φάση έχουν διαφορετικό σθένος, η ισορροπία εξαρτάται ισχυρά από τη συνολική κανονικότητα του διαλύματος με συνέπεια η εκλεκτικότητα του ιοντοεναλλάκτη για το ιόν με το μεγαλύτερο σθένος να αυξάνεται με την αραιώση του διαλύματος. Συνεπώς για να πραγματοποιηθεί ακριβέστερη σύγκριση μεταξύ των βαρέων μετάλλων, με βάση την ισορροπία, πρέπει να χρησιμοποιηθεί η ίδια κανονικότητα για όλα τα διαλύματα στην ίδια θερμοκρασία (Ιγγλεζάκης, 2002).

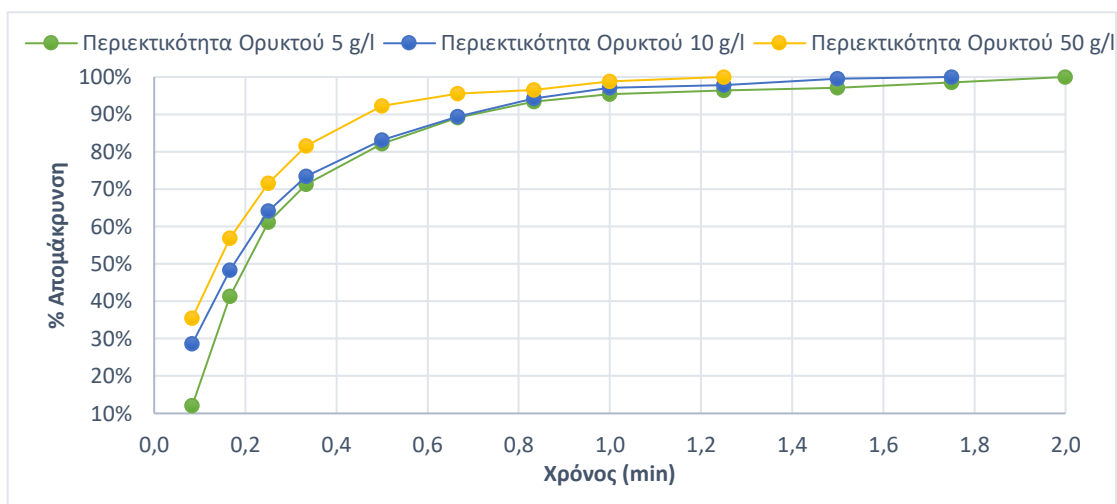
Από το παραπάνω πίνακα, γίνεται επίσης εμφανές ότι η σειρά εκλεκτικότητας παραμένει σταθερή για τον ζεόλιθο σε όλες τις περιεκτικότητές του και ακολουθεί τη σειρά: **Pb > Cr (III) > Ni > Cu > Cd > Mn > Zn**. Η σειρά εκλεκτικότητας που προέκυψε αποκλίνει από παρόμοιες μελέτες που διενεργήθηκαν σε ότι αφορά το ψευδάργυρο. Συγκεκριμένα, ο Ιγγλεζάκης κατέληξε σε σειρά εκλεκτικότητας για τον φυσικό κλινοπτιλόλιθο $Pb > Cr > Fe > Cu$, ενώ ο Στυλιανού στη σειρά $Pb > Cr > Zn > Cu > Mn$. Η χαμηλή απομάκρυνση ψευδαργύρου και η μικρή εκλεκτικότητα που συμπεραίνεται στη παρούσα μελέτη για τον ζεόλιθο οφείλεται στο φυσικό κλινοπτιλόλιθο που χρησιμοποιήθηκε. Σε πειράματα που διεξήχθησαν, προέκυψε εκκρόφιση ποσότητας ψευδαργύρου από τη δομή του προεπεξεργασμένου φυσικού ζεόλιθου έπειτα από ανάδυσή του σε απιονισμένο νερό.

Η προτίμηση του ιοντοεναλλάκτη για ένα ιόν ως προς ένα άλλο εξαρτάται από το αν υπερισχύει η ηλεκτροστατική ενέργεια (coulombic energy) της αλληλεπίδρασης αυτών με το ανιοντικό πλέγμα ή η διαφορά τους στην ελεύθερη ενέργεια ενυδατώσεως, Έτσι σε ζεόλιθους

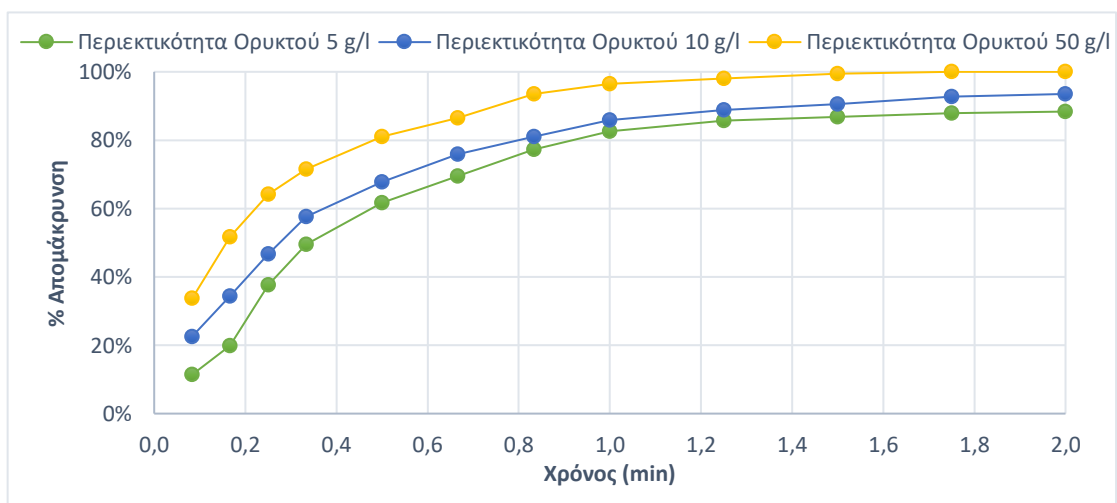
με χαμηλό λόγο Si/Al, οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλό φορτίο πλέγματος (και άρα υψηλότερη χωρητικότητα), η εκλεκτικότητα μειώνεται με την αύξηση της ακτίνας του ιόντος, ενώ σε ζεόλιθους με υψηλό λόγο Si/Al, οι οποίοι παρουσιάζουν χαμηλό φορτίο πλέγματος (και άρα χαμηλότερη χωρητικότητα), η εκλεκτικότητα μειώνεται με την αύξηση (κατά απόλυτη τιμή) της ελεύθερης ενέργειας ενυδάτωσης των ιόντων.

7.2.2. Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με χρήση φυσικού βερμικουλίτη

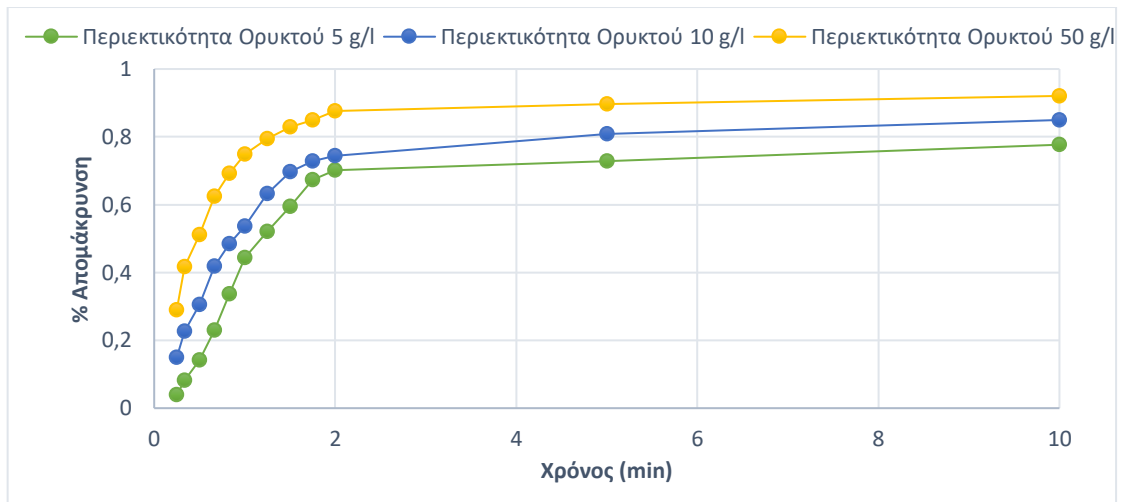
Τα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων σε σχέση με την περιεκτικότητα του βερμικουλίτη συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης φαίνονται στα διαγράμματα 8-14.



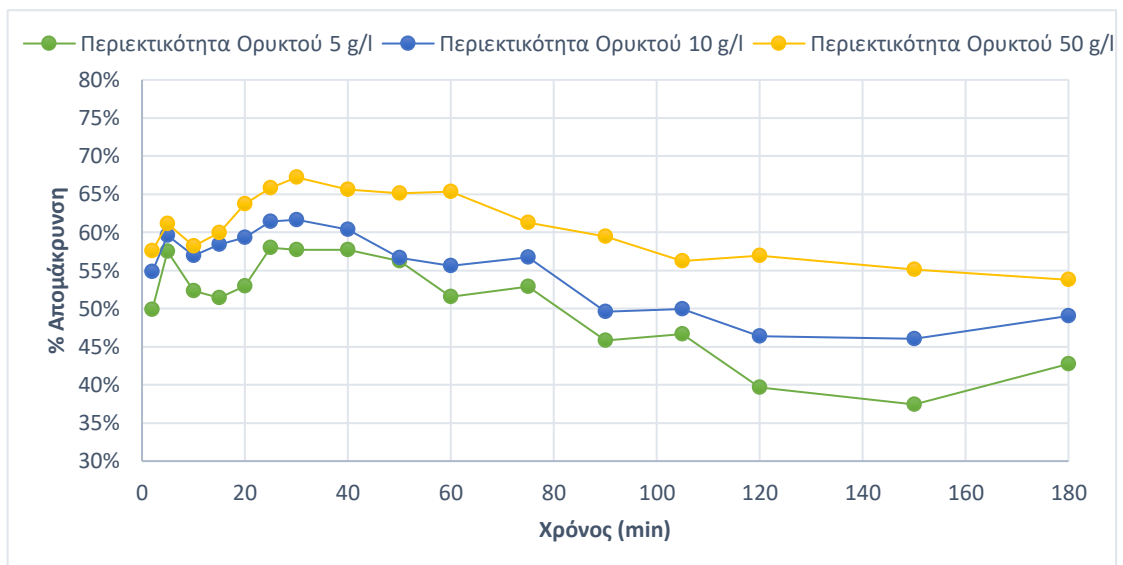
Διάγραμμα 8: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου με χρήση φυσικού βερμικουλίτη συναρτήσει του χρόνου



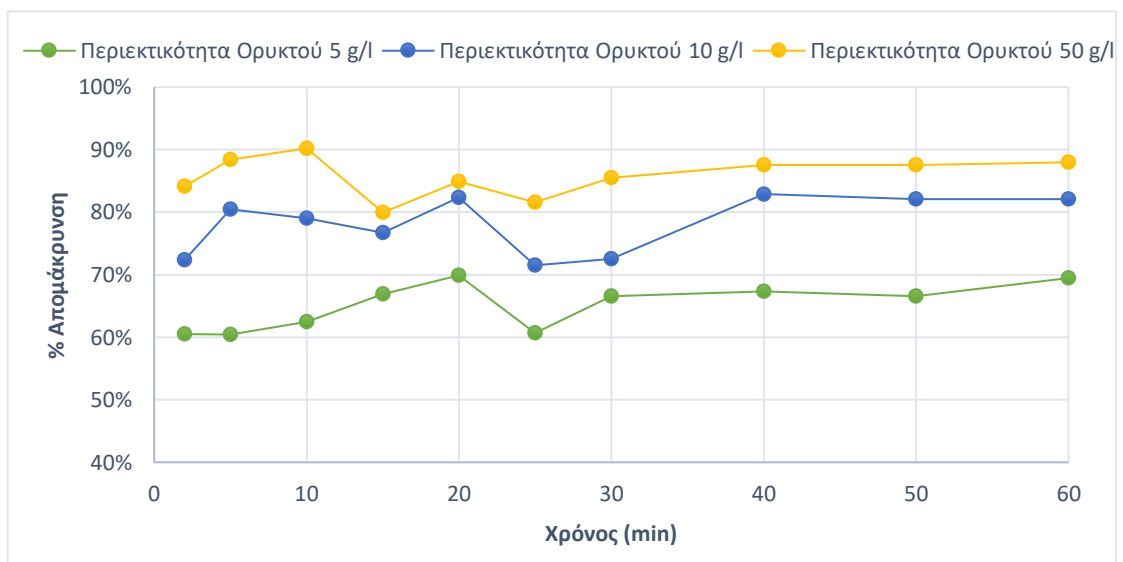
Διάγραμμα 9: Ποσοστό απομάκρυνσης μολύβδου με χρήση φυσικού βερμικουλίτη συναρτήσει του χρόνου



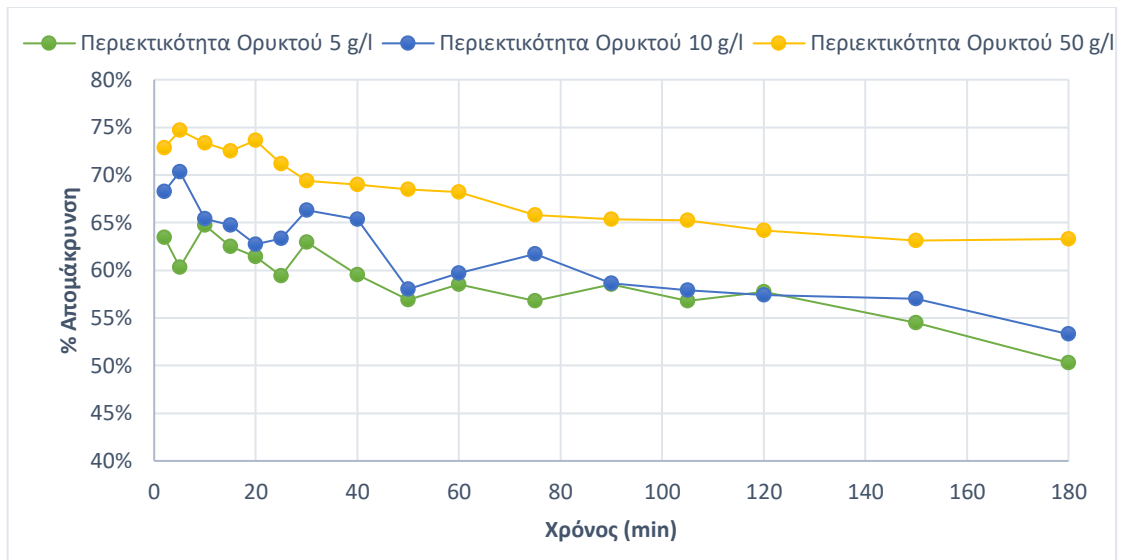
Διάγραμμα 10: Ποσοστό απομάκρυνσης νικελίου με χρήση φυσικού θερμοφιλική συναρτήσει του χρόνου



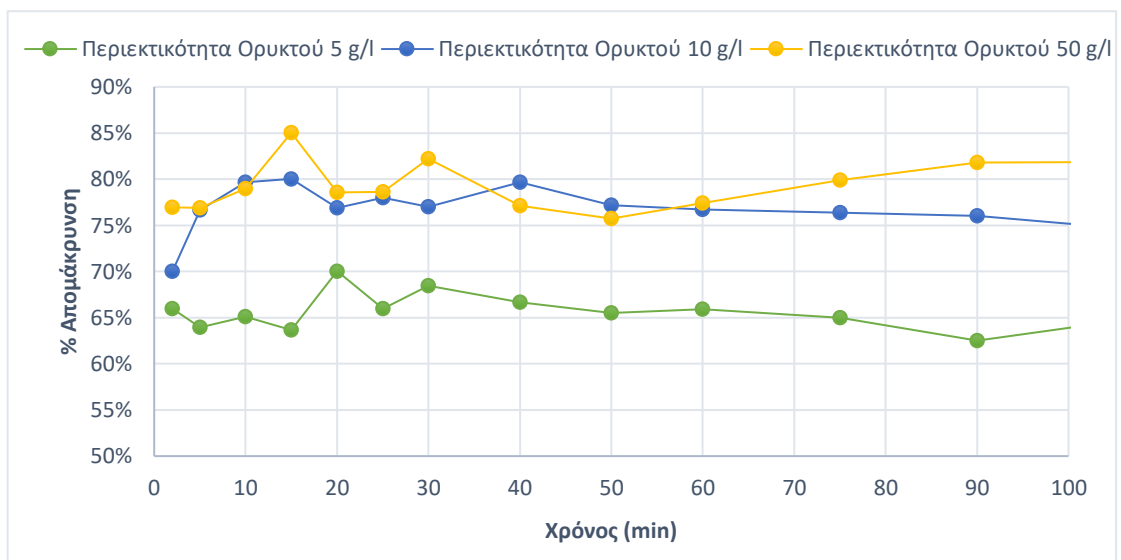
Διάγραμμα 11: Ποσοστό απομάκρυνσης μαγγανίου με χρήση φυσικού θερμοφιλική συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 12: Ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού με χρήση φυσικού θερμοφιλική συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 13: Ποσοστό απομάκρυνσης καδμίου με χρήση φυσικού βερμικουλίτη συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 14: Ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου με χρήση φυσικού βερμικουλίτη συναρτήσει του χρόνου

Είναι φανερό ότι αύξηση της περιεκτικότητας του βερμικουλίτη επιφέρει αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων. Κατά τα αρχικά στάδια της διεργασίας η προσρόφηση εξελίσσεται με εξαιρετικά γρήγορο ρυθμό, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην αρνητικά φορτισμένη επιφάνειά του. Εξαιρέση αποτελεί το χρώμιο, όπου επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνσή του σε όλες τις συγκεντρώσεις του ορυκτού. Πλήρως απομακρύνεται και ο μόλυβδος για 50 g/L βερμικουλίτη, ενώ η απομάκρυνση του μετάλλου για 5 και 10 g/L ξεπερνάει το 90%. Στο διάγραμμα απομάκρυνσης νικελίου, παρατηρείται ένα σταθερό ποσοστό απομάκρυνσης μετά το πέρας των πρώτων 10 λεπτών το οποίο ξεπερνάει το 80% και για τις τρεις περιεκτικότητες βερμικουλίτη. Κατά την απομάκρυνση μαγγανίου παρατηρείται σημαντική εκρόφηση μετά το πέρας των πρώτων 30 λεπτών της διεργασίας της τάξης των 10 - 15 ποσοστιαίων μονάδων. Από το διάγραμμα 16, παρατηρείται μια παροδική εκρόφηση του χαλκού στο 25^ο λεπτό για 5, 10 g/L βερμικουλίτη και στο 10^ο λεπτό για 50 g/L της τάξης του 10%. Αντιθέτως, μόνιμη και σταδιακή είναι η εκρόφηση του καδμίου, του οποίου τα ποσοστά απομάκρυνσης παρουσιάζουν μείωση 10 μονάδων. Τέλος, η απομάκρυνση του

ψευδαργύρου παρουσιάζει σταθερότητα έπειτα από μια εκρόφηση στο 20^ο λεπτό της διεργασίας.

Ο βερμικουλίτης παρουσιάζει υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων σε σχέση με τον ζεόλιθο. Αυτό συμβαίνει διότι η δομή του βερμικουλίτη ως φυλλοπυριτικό ορυκτό επιτρέπει την ταχύτερη διέλευση κατιόντων μεταξύ των στρωμάτων του συγκριτικά με τα δαιδαλώδη κανάλια του πορώδους του ζεόλιθου. Στο παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται η ικανότητα απομάκρυνσης του βερμικουλίτη (q_e) και η επί της εκατό απομάκρυνση του μετάλλου συναρτήσει της περιεκτικότητας του ορυκτού.

Πίνακας 8: Επίδραση της περιεκτικότητας του βερμικουλίτη στην ικανότητα απομάκρυνσης του και το ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων συναρτήσει της περιεκτικότητάς του ($t= 24h$)

Μέταλλο	Περιεκτικότητα Βερμικουλίτη (g/L)	q_e (mg/g)	% Απομάκρυνση
Cr (III)	5	2,1756	100%
	10	1,0878	100%
	50	0,1946	100%
Pd	5	1,702	90,6%
	10	0,865	92,5%
	50	0,1976	99,0%
Ni	5	1,554	80,3%
	10	0,8245	85,2%
	50	0,1718	89,2%
Mn	5	0,826	41,6%
	10	0,4395	44,3%
	50	0,1242	58,6%
Cu	5	1,4188	75,2%
	10	0,7494	80,6%
	50	0,1649	87,4%
Cd	5	1,072	53,7%
	10	0,566	56,7%
	50	0,1355	62,6%
Zn	5	1,3788	66,7%
	10	0,7633	73,9%
	50	0,1748	81,5%

Ως βέλτιστη περιεκτικότητα βερμικουλίτη κρίνεται η 10 g/L, καθώς συνδυάζει ικανοποιητική q_e και ποσοστιαία απομάκρυνση. Από το παραπάνω πίνακα, γίνεται επίσης εμφανές ότι η σειρά εκλεκτικότητας παραμένει σταθερή για τον βερμικουλίτη σε όλες τις περιεκτικότητές του και ακολουθεί τη σειρά: **Cr (III) > Pb > Ni > Cu > Zn > Cd > Mn**. Ο Στυλιανού κατέληξε στη σειρά εκλεκτικότητας Pb>Zn>Cr>Cu>Mn, ενώ η Μπουρλίβα εξήγαγε σειρά εκλεκτικότητας Pb>Cd>Ni>Cu>Zn. Οι διαφοροποιήσεις αυτές οφείλονται στο φυσικό βερμικουλίτη που χρησιμοποιήθηκε και στα “κοντινά” χαρακτηριστικά των μετάλλων Cd, Ni, Cu και Zn. Σε ότι αφορά το χρώμιο, τα πειράματά τους διενεργήθηκαν για την ίδια κανονικότητα μετάλλων, ενώ το pH κατά τη απομάκρυνση Cr (III) διατηρήθηκε στη τιμή 3. Το χρώμιο σε pH=4 ενυπάρχει στο υδατικό διάλυμα με διάφορες μορφές: Cr³⁺ (30%), CrOH²⁺ (40%), Cr₂(OH)²⁺ (26%) και Cr₃(OH)₄⁵⁺ (4%). Αυτό το γεγονός επηρεάζει την ιοντοεναλλαγή του και το διαφοροποιεί σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα που μελετήθηκαν.

Σε αυτό το σημείο αξίζει να σημειωθούν οι λόγοι επιλογής των συνθηκών pH και ανάδευσης των πειραμάτων. Αύξηση του pH πάνω από την τιμή 4 οδηγεί στην καταβύθιση των μετάλλων

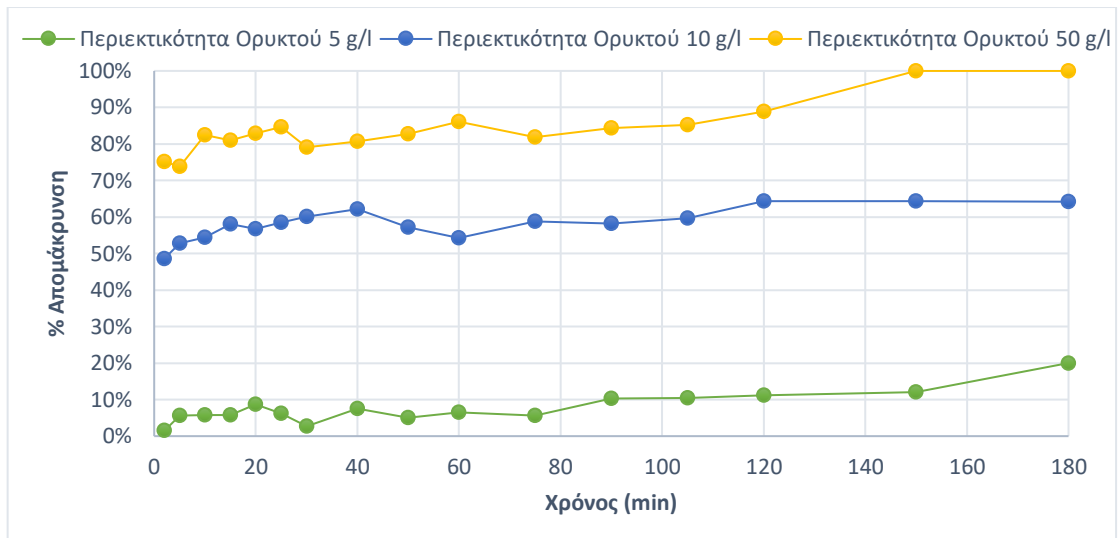
που μελετήθηκαν, γεγονός που αποτρέπει την απομάκρυνσή τους με τη μέθοδο της ιοντοεναλλαγής. Αντίθετα, μείωση του pH κάτω από την τιμή 4 επιφέρει μείωση της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων. Αυτό συμβαίνει διότι τα υδρογονοκατιόντα θεωρούνται ανταγωνιστικά κατιόντα και μείωση του pH επιφέρει αύξηση της συγκέντρωσής τους, ενώ η ανταγωνιστικότητα των ιόντων μετάλλου και υδρογόνου, ευνοεί αυτή του H^+ (Das & Bandyopadhyay, 1991). Επιπλέον, η χρήση μεγαλύτερης ποσότητας νιτρικού οξέος για περεταίρω οξίνιση του διαλύματος, επιδρά αρνητικά στην απομάκρυνση του μετάλλου. Το νιτρικό οξύ είναι ισχυρός ηλεκτρολύτης. Αύξηση της συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη επιφέρει αύξηση της πυκνότητας της ιοντικής ατμόσφαιρας, η οποία περιβάλλει το κατιόν μετάλλου λόγω του αντίθετου φορτίου. Η ιοντική αυτή ατμόσφαιρα μειώνει την ευκινησία των κατιόντων με αποτέλεσμα τη μείωση της απομάκρυνσής τους από τα ορυκτά, σύμφωνα με το μοντέλο διαλύματος των Debye-Hückel. Όσον αφορά την ανάδευση, αυτή υποβοηθά την απομάκρυνση των μετάλλων. Αυτό συμβαίνει διότι επηρεάζει τον ρυθμό μεταφοράς μάζας στη φάση του οριακού στρώματος που περιβάλλει τα σωματίδια του ορυκτού, η οποία μεταφορά γίνεται με συναγωγή, μειώνοντας το πάχος του όσο ισχυρότερη είναι η ανάδευση. Ελάττωση του πάχους του οριακού στρώματος οδηγεί σε μείωση της αντίστασης κατά τη μεταφορά των κατιόντων δια μέσω αυτού και συνεπώς αύξηση του ρυθμού μεταφοράς του μετάλλου εντός του οριακού στρώματος και της κατακράτησής του από το ιοντοεναλλακτικό μέσο.

7.3. Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση τροποποιημένων

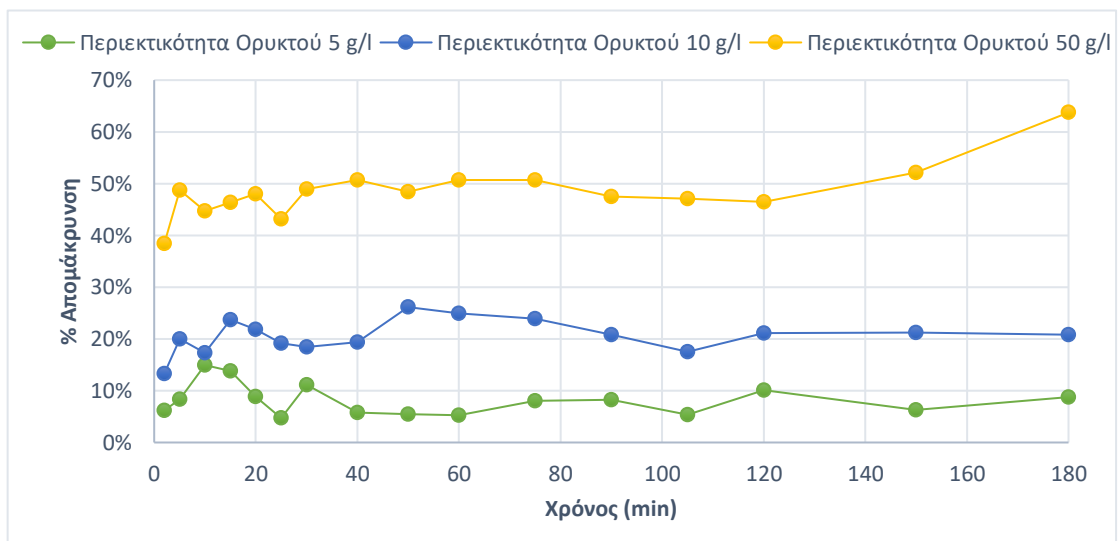
φυσικών ορυκτών με την οργανική ένωση HDTMA-Br

7.3.1. 2^{ος} Πειραματικός Κύκλος: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και χρωμικών ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών σε αναλογία 1:1

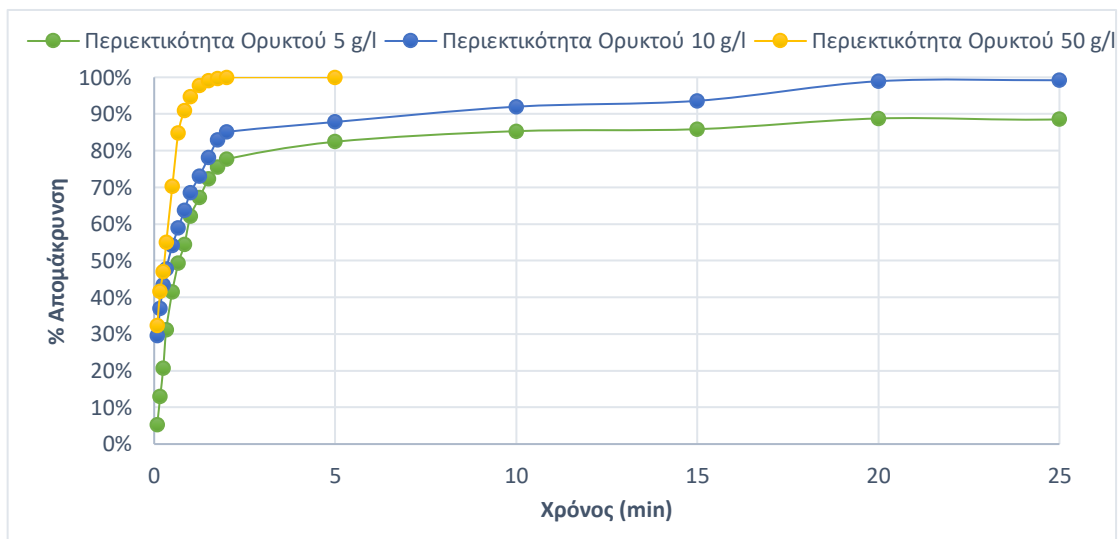
Η ιοντοεναλλαγή βαρέων μετάλλων και χρωμικών ανιόντων στα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά εξετάστηκε σε συστήματα διαλείποντος έργου, όπου προξηραμένη ποσότητα ορυκτού περιεκτικότητας 5, 10, 50 g/L τοποθετείται σε φιάλη των 100 mL. Στη συνέχεια, προστίθεται 100 mL διαλύματος μετάλλου ή χρωμικών ανιόντων συγκέντρωσης 10 ppm και μελετάται η απομάκρυνσή τους από τα ορυκτά ζεόλιθου και βερμικουλίτη σε pH=4 και υπό ανάδευση 600 rpm σε συνάρτηση με τον χρόνο. Τα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων και των χρωμικών ανιόντων σε σχέση με την περιεκτικότητα ζεόλιθου αναλογίας φυσικού – τροποποιημένου 1:1 συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης αποτυπώνονται στα διαγράμματα 15-24.



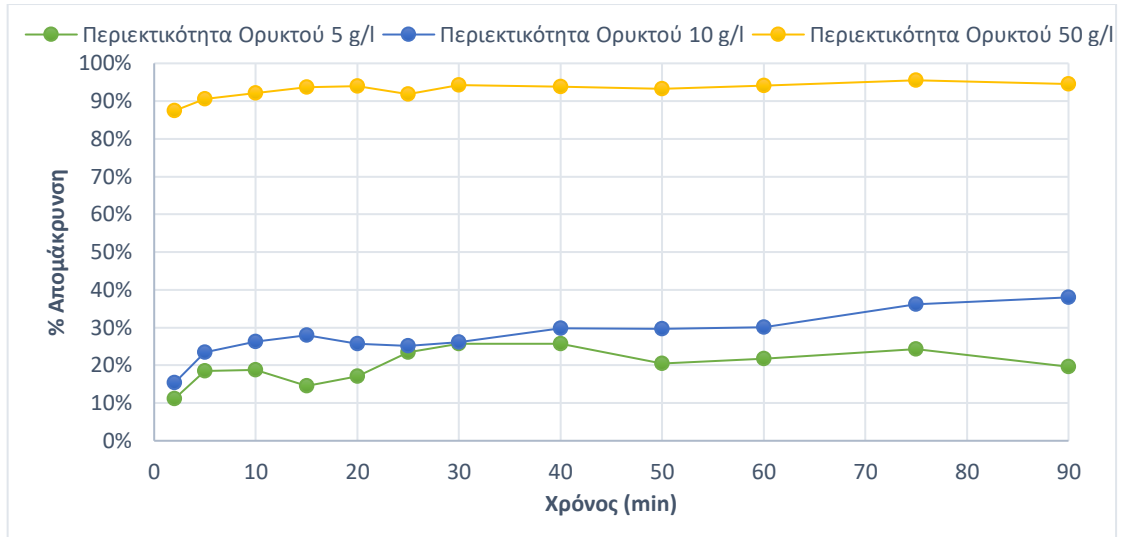
Διάγραμμα 15: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου



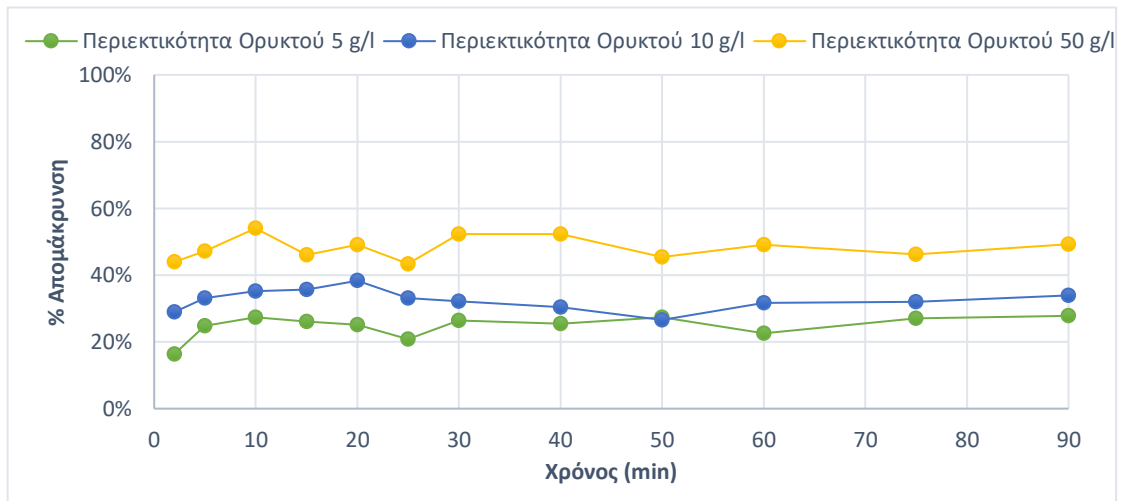
Διάγραμμα 16: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων [Cr(VI)] με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου



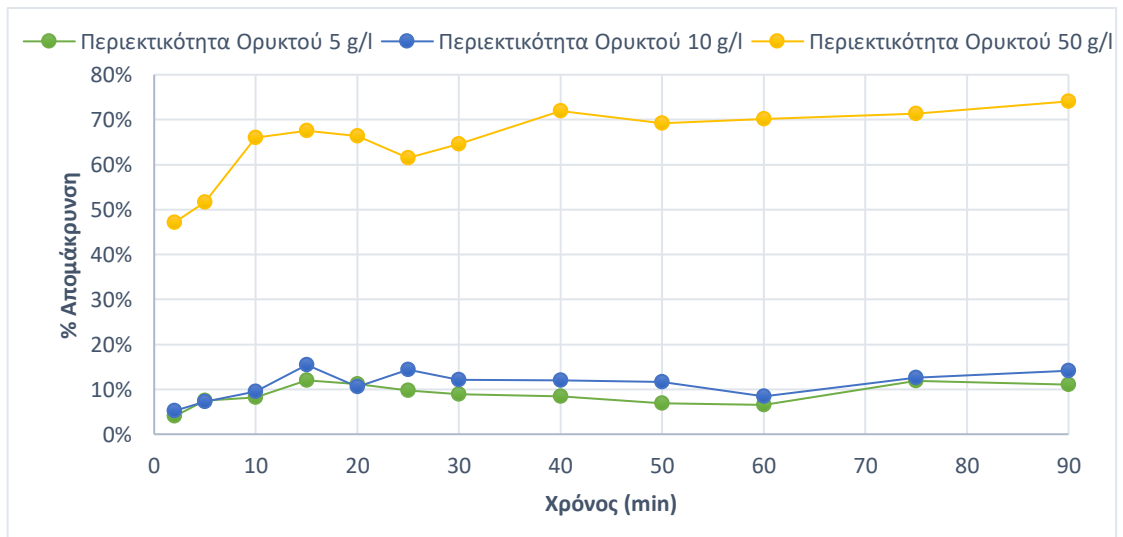
Διάγραμμα 17: Ποσοστό απομάκρυνσης μολύβδου με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου



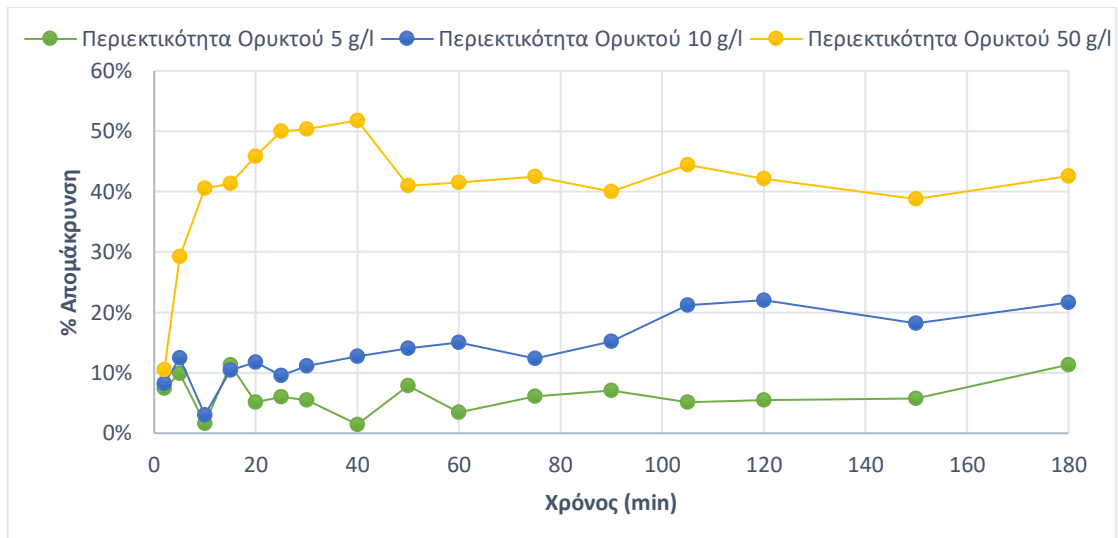
Διάγραμμα 18: Ποσοστό απομάκρυνσης νικελίου με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου



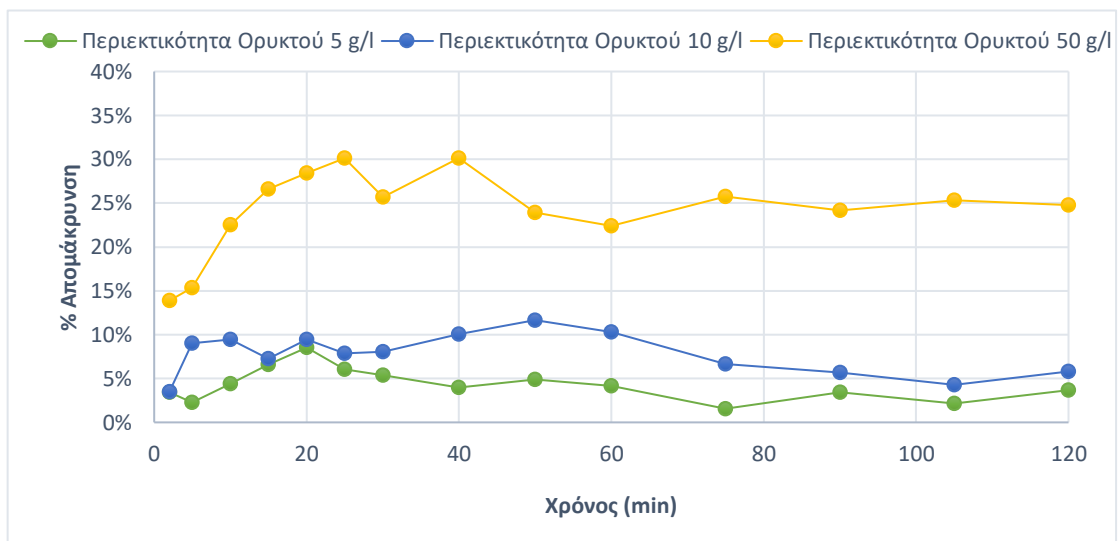
Διάγραμμα 19: Ποσοστό απομάκρυνσης μαγνητίου με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 20: Ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 21: Ποσοστό απομάκρυνσης καδμίου με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 22: Ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου

Αύξηση της περιεκτικότητας του ζεόλιθου επιφέρει αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων. Κατά τα αρχικά στάδια της διεργασίας η προσρόφηση εξελίσσεται με εξαιρετικά γρήγορο ρυθμό, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Κατά την απομάκρυνση χρωμίου (III), εμφανίζονται μικρές παροδικές εκροφές και τα ποσοστά απομάκρυνσης αυξάνονται ραγδαία μετά το πέρας των 150 λεπτών, υπερδιπλασιάζοντας τις τιμές τους για περιεκτικότητα ζεόλιθου 5 g/L, ενώ για 50 g/L το χρώμιο απομακρύνεται πλήρως. Κατά την απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων και για περιεκτικότητες ζεόλιθου 5 και 10 g/L, η μέγιστη απομάκρυνση παρατηρείται στα 10 πρώτα λεπτά και μετά ακολουθεί εκρόφηση. Για περιεκτικότητα 50 g/L, η απομάκρυνση παρουσιάζει στασιμότητα στο 50% για τα πρώτα 120 λεπτά, αλλά στα 180 λεπτά αγγίζει το 65%. Ο μόλυβδος απομακρύνεται πλήρως για 10 και 50 g/L σε χρόνους 75 και 2 min αντίστοιχα, ενώ για 5 g/L φτάνει το 95% στο 180^ο λεπτό. Η απομάκρυνση νικελίου παρουσιάζει σταδιακή αύξηση καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας με χρήση ζεόλιθου 5 και 10 g/L και σταθερότητα για 50 g/L. Η ποσοστιαία απομάκρυνση μαγγανίου δεν ξεπερνάει το 20% στα πρώτα 180 λεπτά, ενώ για 10 g/L ζεόλιθου εμφανίζεται μια σημαντική παροδική

εκρόφιση της τάξης του 10% στο 25° λεπτό. Η απομάκρυνση του χαλκού αυξάνεται ραγδαία μετά το πέρας των 180 πρώτων λεπτών της διεργασίας για περιεκτικότητες 5 και 10 g/L, ενώ για 50 g/L παρουσιάζει μια παροδική εκρόφιση στα 10 λεπτά και σταδιακή αύξηση μέχρι το 105 λεπτό. Αντίθετα, για το κάδμιο και για 5 και 10 g/L, παρατηρείται σταδιακή αύξηση της απομάκρυνσης έπειτα από μια παροδική εκρόφιση στο 10° λεπτό, ενώ για τα 50 g/L παρουσιάζεται εκρόφιση μετά το πέρας των πρώτων 30 λεπτών. Τέλος, στην απομάκρυνση ψευδαργύρου παρουσιάζεται εκρόφιση και για τις τρεις περιεκτικότητες μετά το πέρας των 5 λεπτών για τα 5 και 10 g/L και 15 λεπτών για τα 50 g/L, ενώ η ποσοστιαία απομάκρυνση αυξάνεται έπειτα από τα 150 λεπτά της διεργασίας.

Στα υδατικά συστήματα, το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) απαντάται ως ανιόν και εμφανίζεται κυρίως με τη μορφή χρωμικών (όξινα χρωμικά HCrO_4^{2-} ή CrO_4^{2-}) και διχρωμικών ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$). Ο σχηματισμός της κάθε ανιονικής μορφής του χρωμίου αποτελεί συνάρτηση της συγκέντρωσής του και του pH του αντίστοιχου διαλύματος. Σε κάθε περίπτωση, οι μορφές του εξασθενούς χρωμίου παρουσιάζουν μεγαλύτερη διαλυτότητα από τις αντίστοιχες του τρισθενούς. Επίσης, μία επιπλέον μορφή του εξασθενούς χρωμίου αποτελεί το διπρωτικό χρωμικό οξύ (H_2CrO_4), το οποίο εμφανίζεται σε υδατικό περιβάλλον σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ τα διχρωμικά ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) κυριαρχούν σε συγκεντρώσεις υψηλότερες των 1000 mg/L. Η προσρόφιση των χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά εμφανίζει ισχυρή εξάρτηση με το pH του αντίστοιχου διαλύματος. Όπως αναφέρεται στη βιβλιογραφία, οι υψηλές αποδόσεις των ορυκτών σε pH=3-4, αποδίδονται στη μονοσθενή βαθμίδα των χρωμικών (HCrO_4^{2-}), η οποία κυριαρχεί σε παρόμοιες περιπτώσεις όπου η συγκέντρωσή τους είναι μικρότερη από 500 mg/L. Ειδικότερα, στη συγκεκριμένη περιοχή των τιμών του pH, απαιτείται μόνο μία εναλλάξιμη ενεργή θέση έτσι ώστε να λάβει μέρος η προσρόφιση κάθε ιόντος χρωμικών. Με αύξηση του pH πέραν της τιμής 6, απαιτούνται δύο εναλλάξιμες θέσεις για ολοκλήρωση της προσρόφισης ενός ιόντος χρωμικών, διότι τότε αυτά βρίσκονται στη δισθενή τους βαθμίδα, ήτοι CrO_4^{2-} και $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Ένας επιπλέον λόγος, σύμφωνα με τον οποίον δικαιολογείται η περιορισμένη προσρόφιση των χρωμικών CrO_4^{2-} σε τιμές pH μεγαλύτερες του 8, θεωρείται η ανταγωνιστικότητα που αναπτύσσεται μεταξύ των χρωμικών ανιόντων και των υδροξειδίων, καθώς και ο επικείμενος σχηματισμός υδρόξυ-συμπλόκων του χρωμίου. Σημειώνεται, ότι το εν λόγω φαινόμενο γίνεται εντονότερο κατά την περαιτέρω αύξηση του pH.

Για τη ρύθμιση του pH χρησιμοποιήθηκε αραιό διάλυμα νιτρικών ανιόντων. Τα νιτρικά ανιόντα μπορούν να δράσουν ανταγωνιστικά ως προς τη δέσμευση χρωμικών ανιόντων. Σύμφωνα με τον Θάνο, η παρουσία νιτρικών κατά την απομάκρυνση χρωμικών με χρήση τροποποιημένου ζεόλιθου δεν επηρεάζει τη διεργασία για συγκέντρωση νιτρικών μέχρι 100 mg/L, ενώ με χρήση τροποποιημένου βερμικουλίτη η διεργασία δεν επηρεάζεται για συγκέντρωση NO_3^- μέχρι 50 mg/L και για συγκέντρωση NO_3^- 100 mg/L η απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων μειώνεται κατά 16,85%.

Στο παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται η ικανότητα απομάκρυνσης του τροποποιημένου ζεόλιθου (q_i) και η επί της εκατό απομάκρυνση των μετάλλων και των χρωμικών ανιόντων συναρτήσει της περιεκτικότητας του ορυκτού.

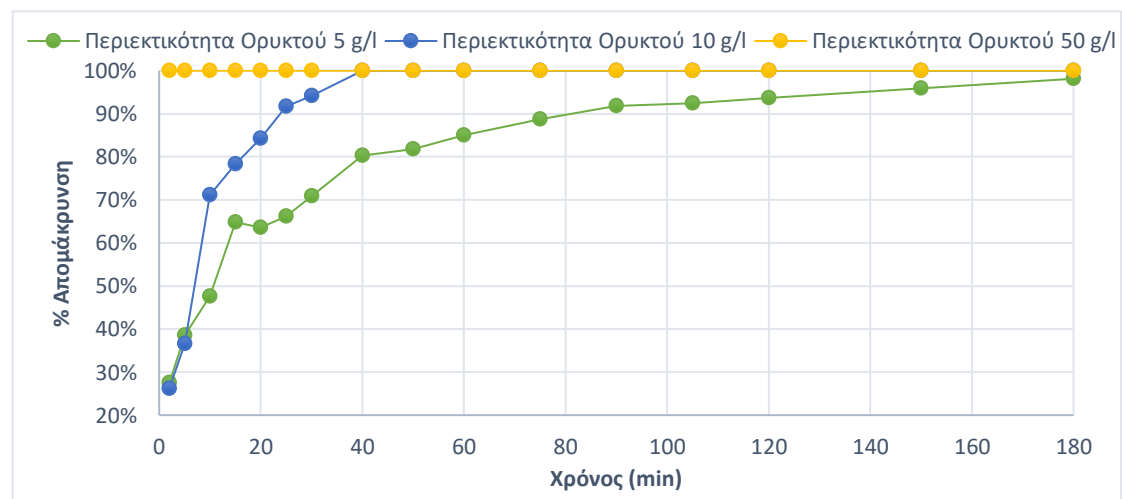
Πίνακας 9: Επίδραση της περιεκτικότητας του φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 1:1 στην ικανότητα απομάκρυνσης του και το ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων και χρωμικών ανιόντων συναρτήσει της περιεκτικότητάς του ($t=24h$)

Μέταλλο	Περιεκτικότητα Ζεόλιθου (g/L)	q_e (mg/g)	% Απομάκρυνση
Cr (III)	5	1,004	53,2%
	10	0,8255	87,6%

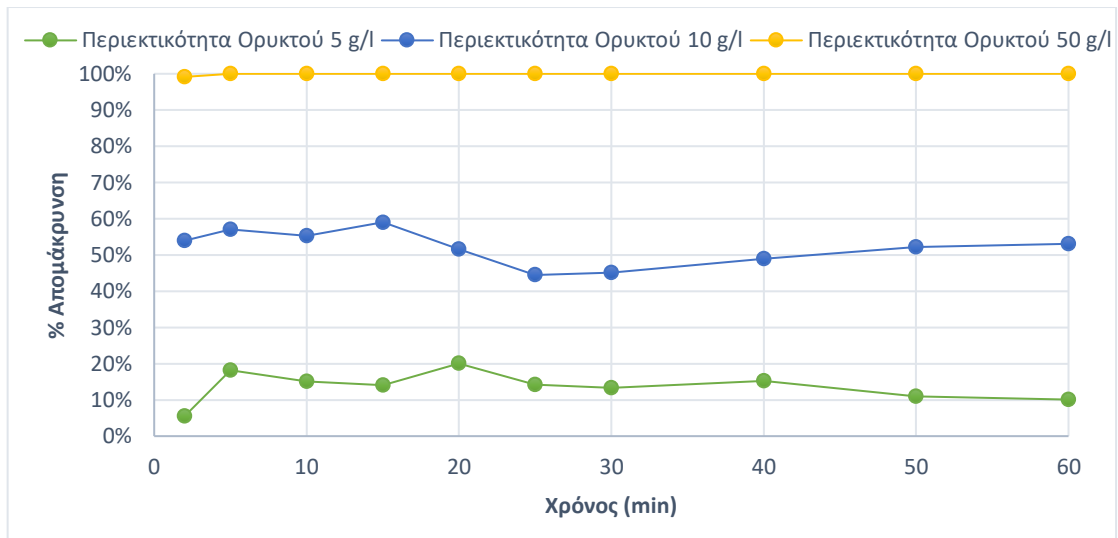
	50	0,2249	100%
Cr (VI)	5	0,2993	13,8%
	10	0,2591	23,8%
	50	0,1542	71,2%
Pd	5	1,8733	100%
	10	0,9367	100%
	50	0,1856	100%
Ni	5	0,9045	46,9%
	10	0,5815	60,4%
	50	0,1877	97,4%
Mn	5	0,2352	11,1%
	10	0,177	16,5%
	50	0,0671	35,2%
Cu	5	0,37	19,6%
	10	0,261	27,7%
	50	0,1429	74,5%
Cd	5	0,281	14,2%
	10	0,238	24,1%
	50	0,0854	45,4%
Zn	5	0,1501	7,3%
	10	0,12	11,5%
	50	0,0622	30,3%

Ως βέλτιστη περιεκτικότητα ζεόλιθου κρίνεται η 10 g/L, καθώς συνδυάζει ικανοποιητική q_e και ποσοστιαία απομάκρυνση. Η σειρά εκλεκτικότητας του μίγματος φυσικού – τροποποιημένου ζεόλιθου παραμένει ίδια σε σχέση με αυτή του φυσικού ζεόλιθου για τα βαρέα μέταλλα, ακολουθώντας τη σειρά: $Pb > Cr(III) > Ni > Cu > Cd > Mn < Zn$, ενώ τα χρωμικά ανιόντα $[Cr(VI)]$ για περιεκτικότητα 5 και 10 g/L ακολουθούν το μαγγάνιο στη σειρά, ενώ για 50 g/L έπονται του χαλκού.

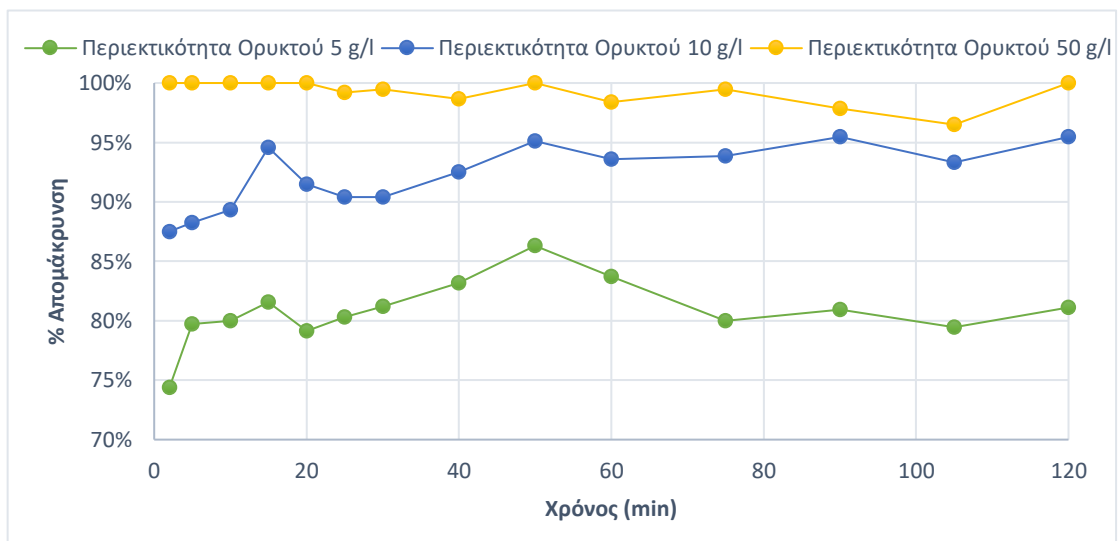
Τα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων και των χρωμικών ανιόντων σε σχέση με την περιεκτικότητα βερμικουλίτη αναλογίας φυσικού – τροποποιημένου 1:1 συναρτήσε του χρόνου ανάδευσης αποτυπώνονται στα διαγράμματα 32-39.



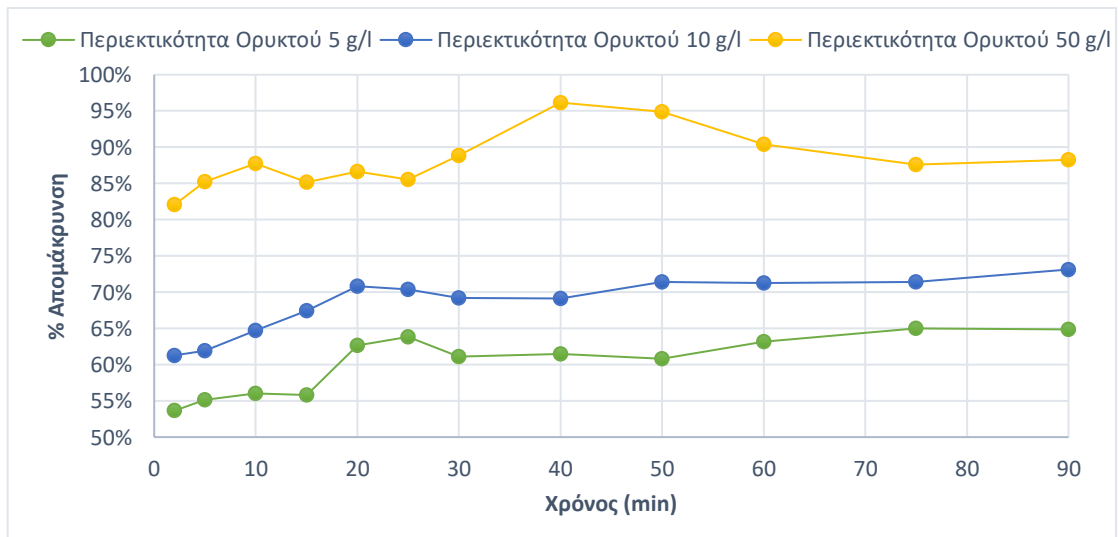
Διάγραμμα 23: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμίου με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 1:1 συναρτήσε του χρόνου



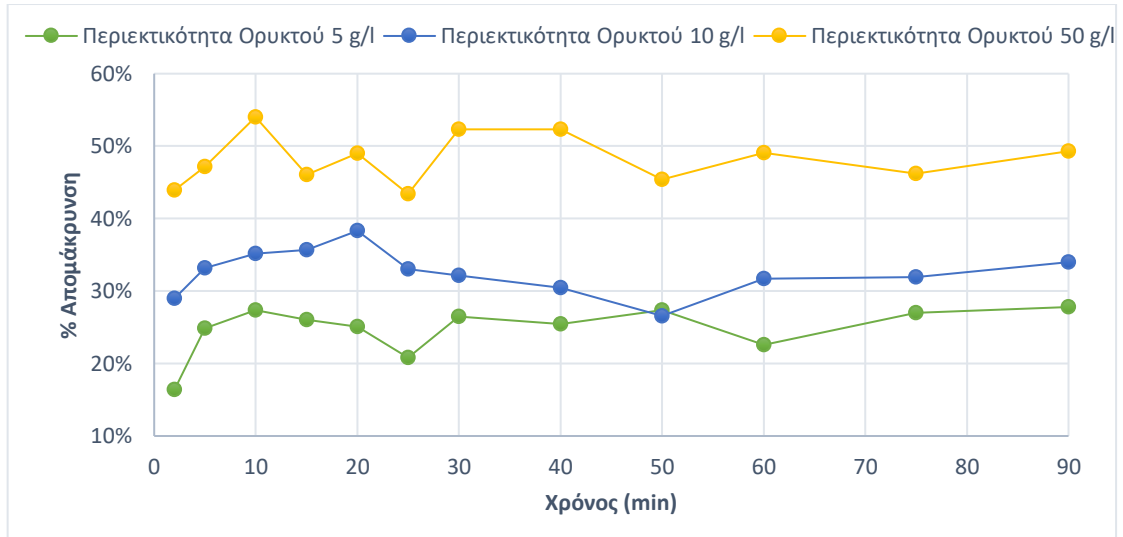
Διάγραμμα 24: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων [Cr (VI)] με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου



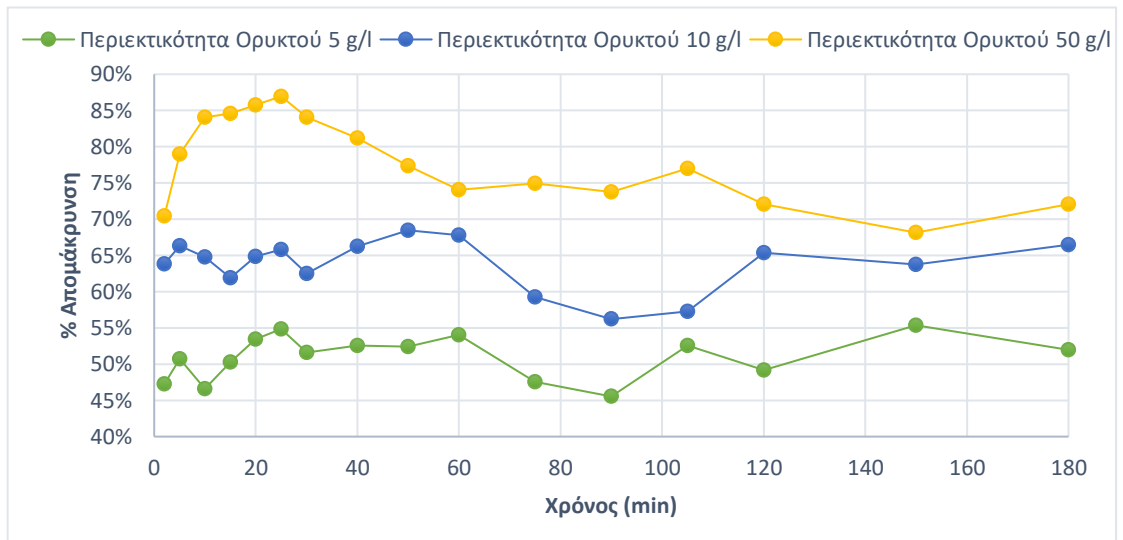
Διάγραμμα 25: Ποσοστό απομάκρυνσης μολύβδου με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου



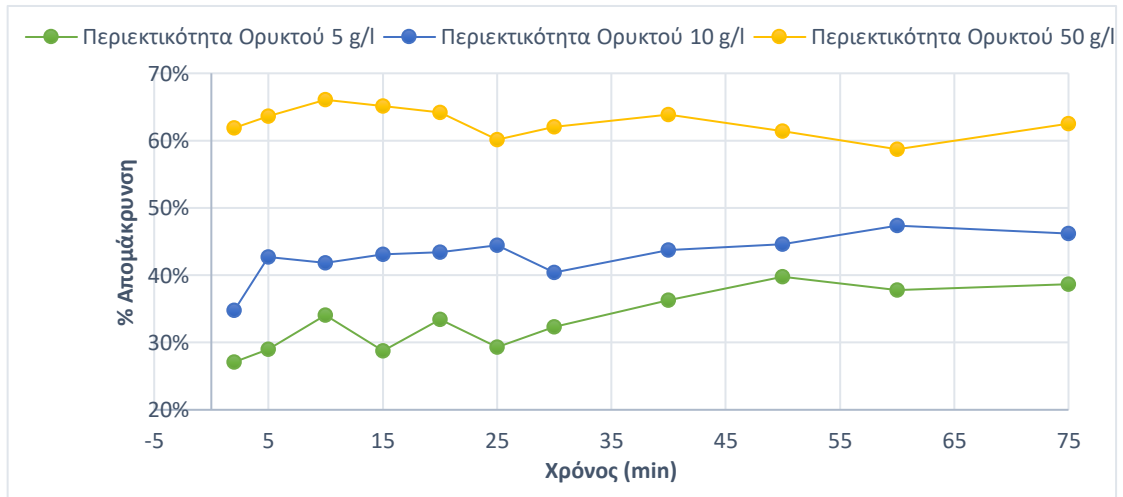
Διάγραμμα 26: Ποσοστό απομάκρυνσης νικελίου με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου



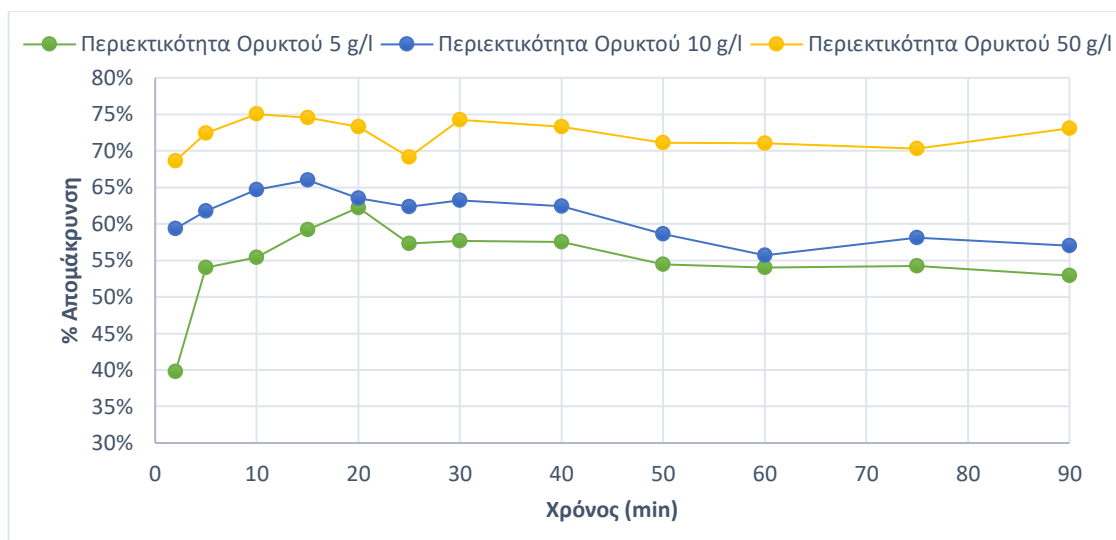
Διάγραμμα 27: Ποσοστό απομάκρυνσης μαγγανίου με χρήση φυσικού - τροποποιημένου θερμικουλίτη αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 28: Ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού με χρήση φυσικού - τροποποιημένου θερμικουλίτη αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 29: Ποσοστό απομάκρυνσης καδμίου με χρήση φυσικού - τροποποιημένου θερμικουλίτη αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 30: Ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 1:1 συναρτήσει του χρόνου

Αύξηση της περιεκτικότητας του βερμικουλίτη επιφέρει αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μετάλλων. Κατά τα αρχικά στάδια της διεργασίας η προσρόφηση εξελίσσεται με εξαιρετικά γρήγορο ρυθμό, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Με τη χρήση μίγματος φυσικού – τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 1:1, επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου για όλες τις περιεκτικότητες του ορυκτού και του εξασθενούς χρωμίου για περιεκτικότητα 50 g/L, ενώ για 5 και 10 g/L, η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου εμφανίζει εκρόφηση μετά το 15^ο λεπτό της διεργασίας. Η απομάκρυνση μολύβδου παρουσιάζει μικρή παροδική εκρόφηση μετά το 50^ο λεπτό και για περιεκτικότητες 10 και 50 g/L επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνσης του μετάλλου. Για περιεκτικότητες 5 και 10 g/L, το ποσοστό απομάκρυνσης νικελίου παραμένει σταθερό μετά το 20^ο λεπτό, ενώ για 50 g/L βερμικουλίτη πραγματοποιείται εκρόφηση στο 40^ο λεπτό της διεργασίας της τάξης των 5 ποσοστιαίων μονάδων. Η απομάκρυνση μαγγανίου παραμένει σχετικά σταθερή μετά τα πρώτα 50 λεπτά της διεργασίας. Η απομάκρυνση χαλκού παρουσιάζει παροδική εκρόφηση αυξανόμενου μεγέθους με την αύξηση της περιεκτικότητας. Το ποσοστό απομάκρυνσης του καδμίου μειώνεται για περιεκτικότητα 5 g/L μετά το 75^ο λεπτό και για 10 g/L μετά το 105^ο λεπτό και επανέρχεται στα αρχικά επίπεδα μετά το πέρας των πρώτων 180 λεπτών. Για περιεκτικότητα βερμικουλίτη 50 g/L, η απομάκρυνση παρουσιάζει σταθερότητα στα επίπεδα του 65%. Τέλος, η παροδική εκρόφηση που εμφανίζεται κατά την απομάκρυνση του ψευδαργύρου μειώνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας του ορυκτού, ενώ ο ψευδάργυρος επαναπροσορφάται στο χρονικό διάστημα μεταξύ των 180 και των 1350 λεπτών.

Στο παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται η ικανότητα απομάκρυνσης του τροποποιημένου βερμικουλίτη (q_t) και η επί της εκατό απομάκρυνση του μετάλλου συναρτήσει της περιεκτικότητας του ορυκτού.

Πίνακας 10: Επίδραση της περιεκτικότητας του φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 1:1 στην ικανότητα απομάκρυνσης του και το ποσοστό απομάκρυνσης των μετάλλων και χρωμικών ανιόντων συναρτήσει της περιεκτικότητάς του ($t= 24h$)

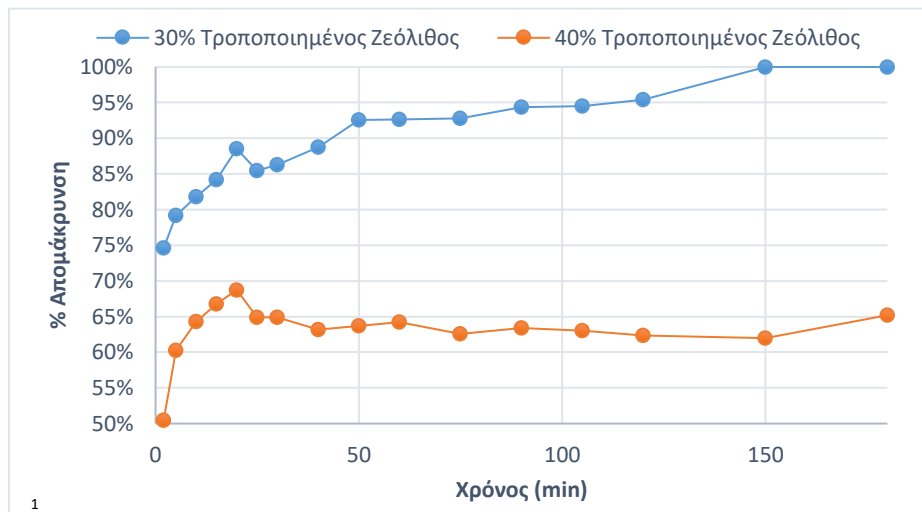
Μέταλλο	Περιεκτικότητα Βερμικουλίτη (g/L)	q_e (mg/g)	% Απομάκρυνση
Cr (III)	5	1,884	100%
	10	1,0096	100%
	50	0,2249	100%

Cr (VI)	5	0,5153	23,7%
	10	0,5397	49,7%
	50	0,2165	100%
Pd	5	1,6003	85,5%
	10	0,8816	94,1%
	50	0,1856	100%
Ni	5	1,293	64,1%
	10	0,7435	73,7%
	50	0,1731	92,4%
Mn	5	0,5436	27,5%
	10	0,3407	34,1%
	50	0,1140	57,8%
Cu	5	1,042	55,3%
	10	0,585	61,7%
	50	0,1584	82,6%
Cd	5	0,727	36,8%
	10	0,394	39,9%
	50	0,1197	63,6%
Zn	5	1,0501	51,9%
	10	0,7047	69,6%
	50	0,1573	74%

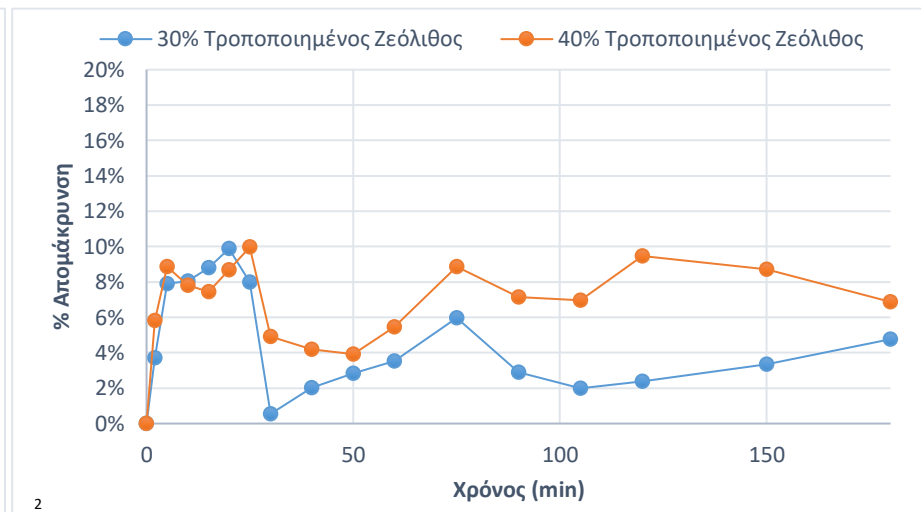
Ως βέλτιστη περιεκτικότητα βερμικουλίτη κρίνεται η 10 g/L, καθώς συνδυάζει ικανοποιητική q_e και ποσοστιαία απομάκρυνση. Η σειρά εκλεκτικότητας του μίγματος φυσικού – τροποποιημένου βερμικουλίτη παραμένει ίδια σε σχέση με αυτή του φυσικού βερμικουλίτη για τα βαρέα μέταλλα, ακολουθώντας τη σειρά: Cr (III) > Pb > Ni > Cu > Zn > Cd > Mn. Τα χρωμικά ανιόντα [Cr (VI)] για περιεκτικότητα 5 ακολουθούν το μαγγάνιο στη σειρά, για 10 g/L έπονται του καδμίου, ενώ για 50 g/L έπονται το μόλυβδου.

7.3.2. 3^{ος} Πειραματικός Κύκλος: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και χρωμικών ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών περιεκτικότητας 10 g/L σε αναλογία 70-30 και 60-40

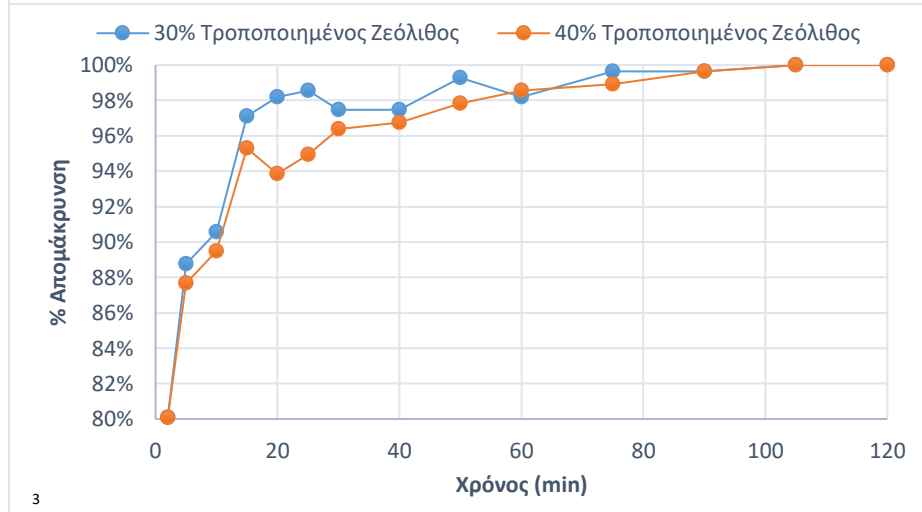
Τα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων και των χρωμικών ανιόντων σε σχέση με την αναλογία φυσικού – τροποποιημένου ορυκτού περιεκτικότητας 10 g/L συναρτήσει του χρόνου αποτυπώνονται στα διαγράμματα 32-39.



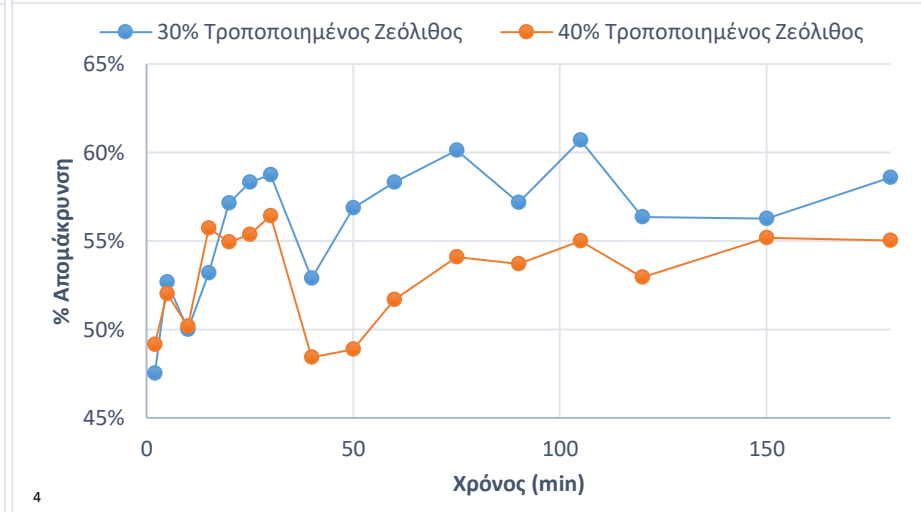
1



2

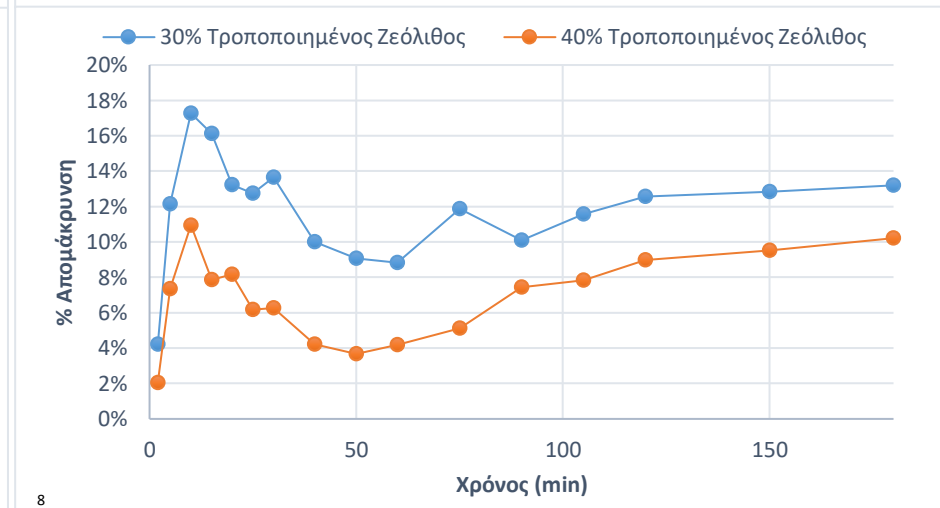
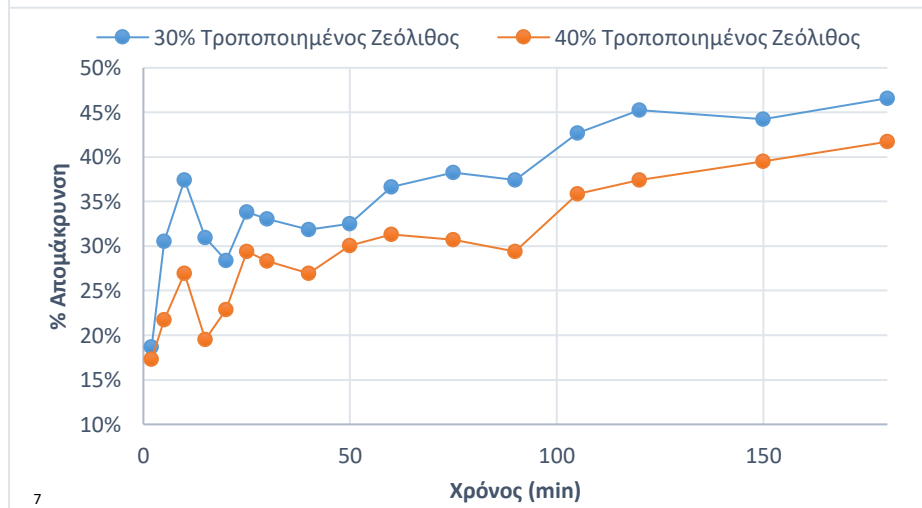
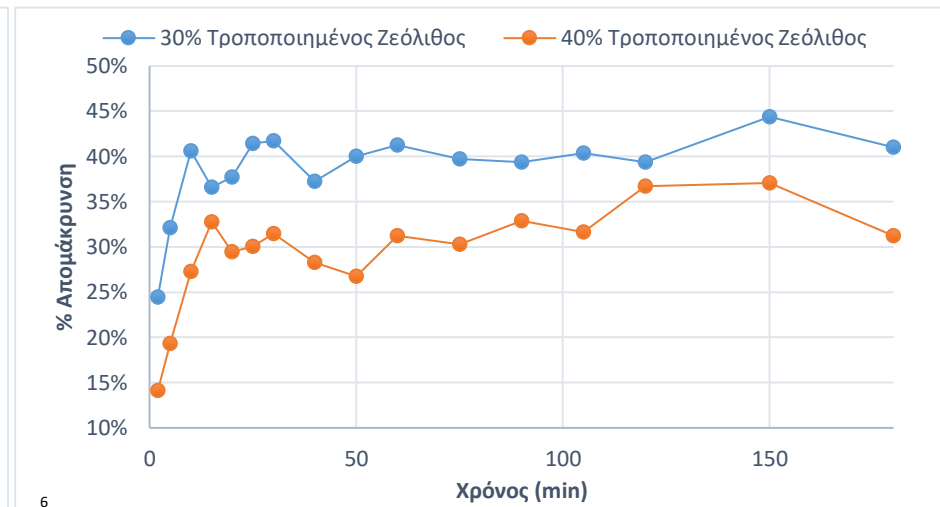
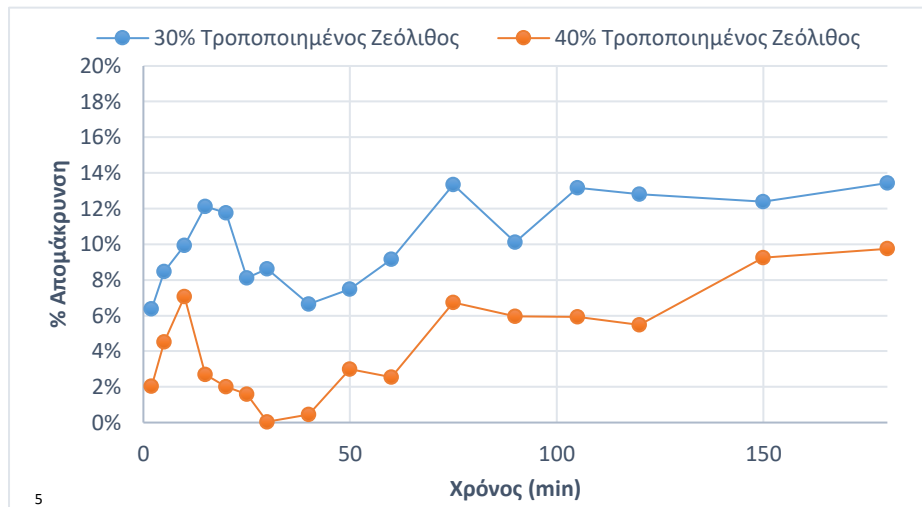


3

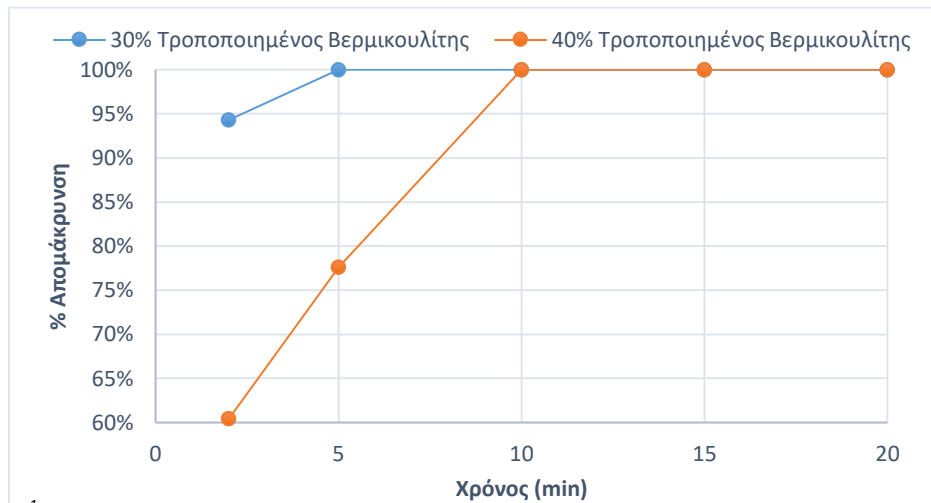


4

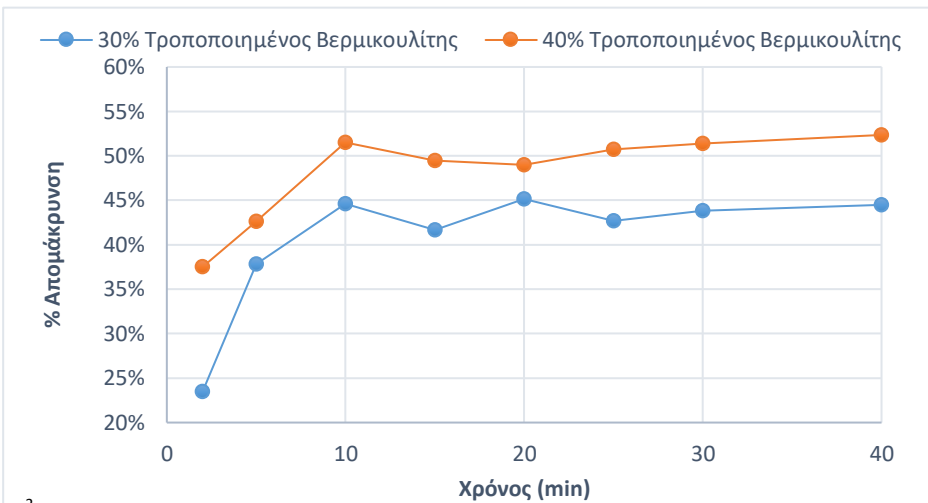
Διάγραμμα 31: Ποσοστό απομάκρυνσης μετάλλων και χρωμικών ανιόντων με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 70:30 & 60:40 συναρτήσει του χρόνου 1) Cr [III] 2) Cr [VI] 3) Pb 4) Ni



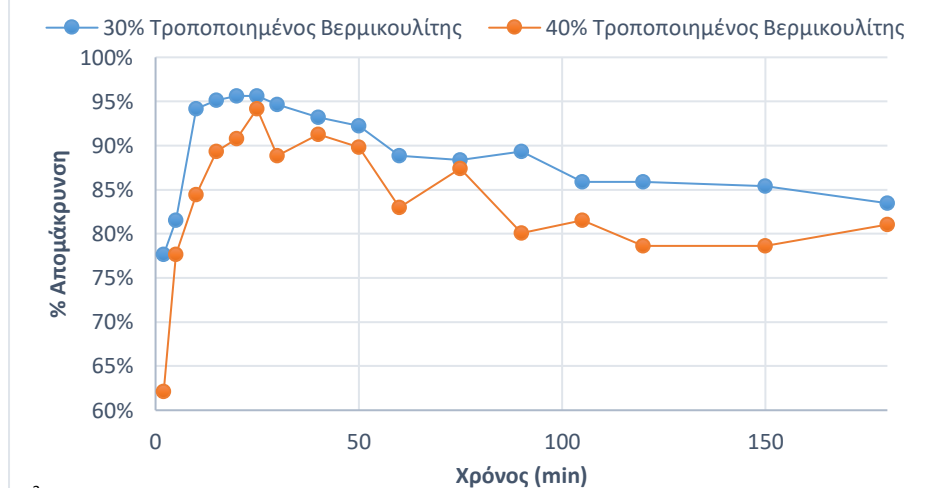
Διάγραμμα 33: Ποσοστό απομάκρυνσης μετάλλων και χρωμικών ανιόντων με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 70:30 & 60:40 συναρτήσει του χρόνου 5) Mn 6) Cu 7) Cd 8) Zn



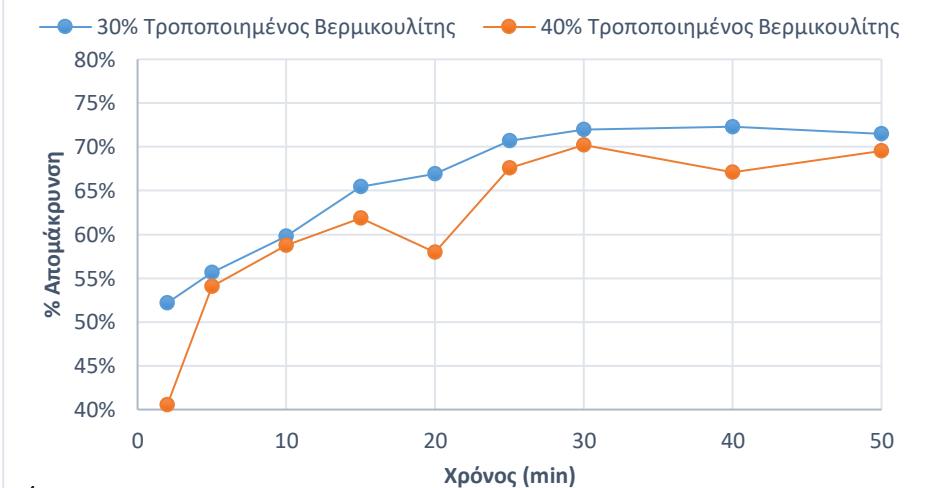
1



2

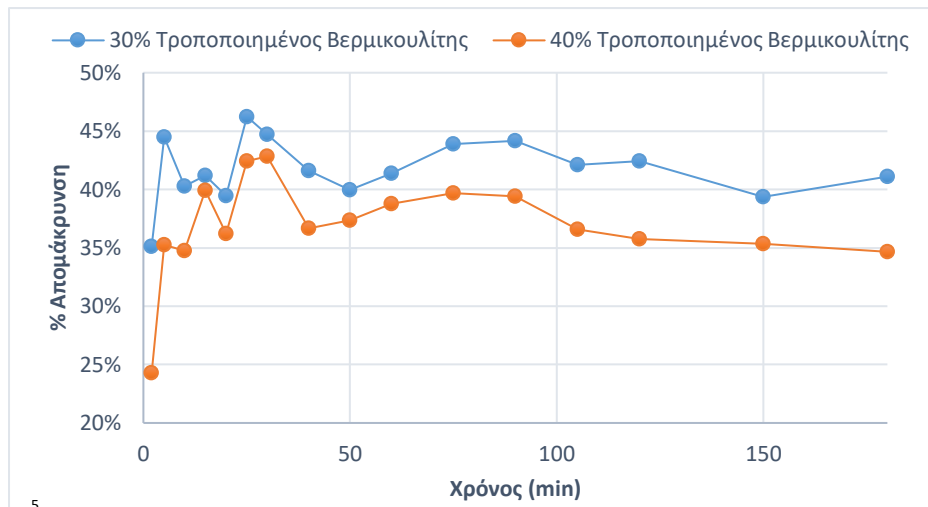


3

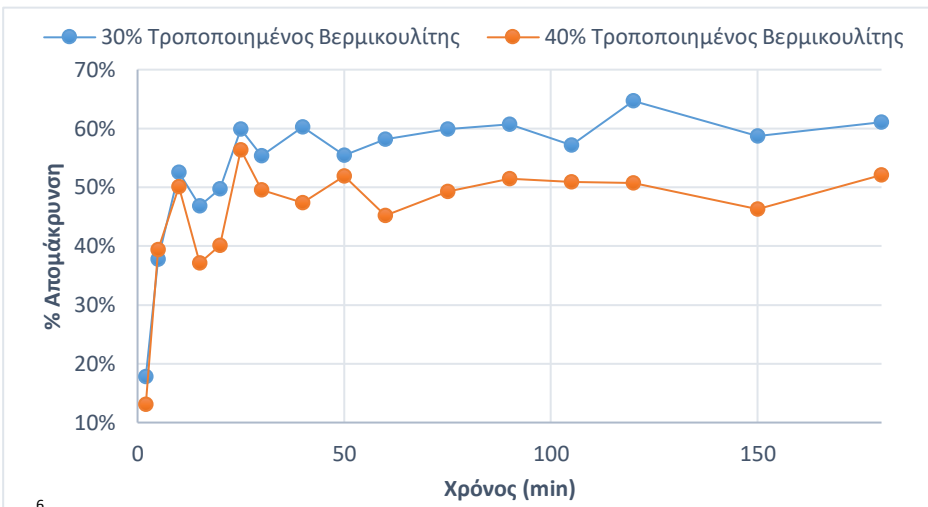


4

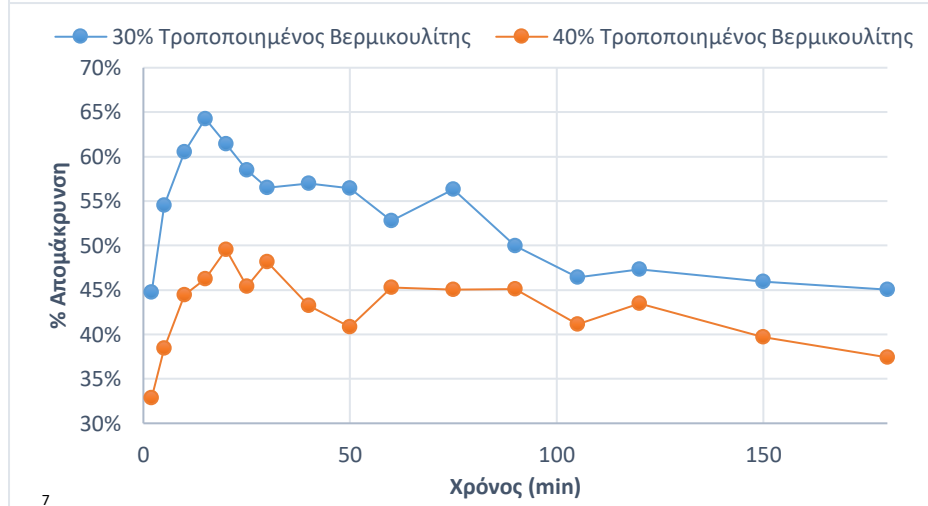
Διάγραμμα 34: Ποσοστό απομάκρυνσης μετάλλων και χρωμικών ανιόντων με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 70:30 & 60:40 συναρτήσεϊ του χρόνου 1) Cr [III] 2) Cr [VI] 3) Pb 4) Ni



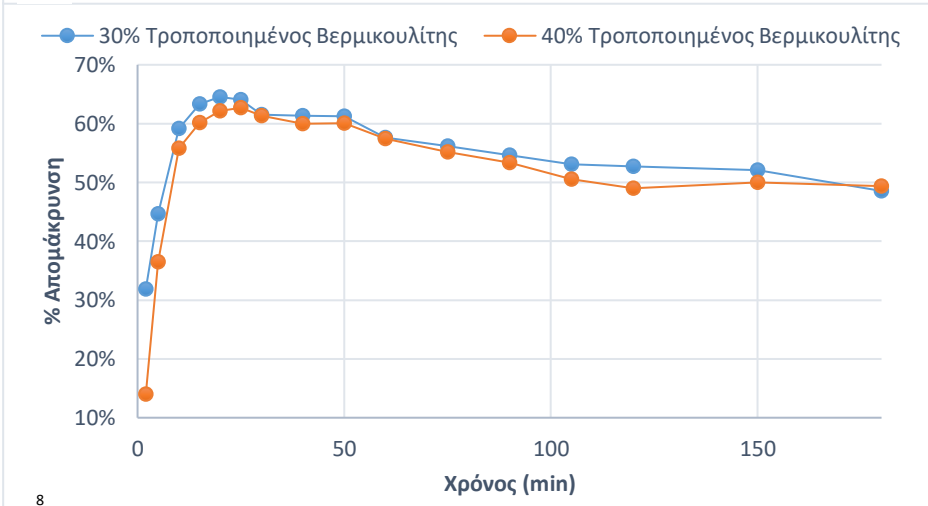
5



6



7



8

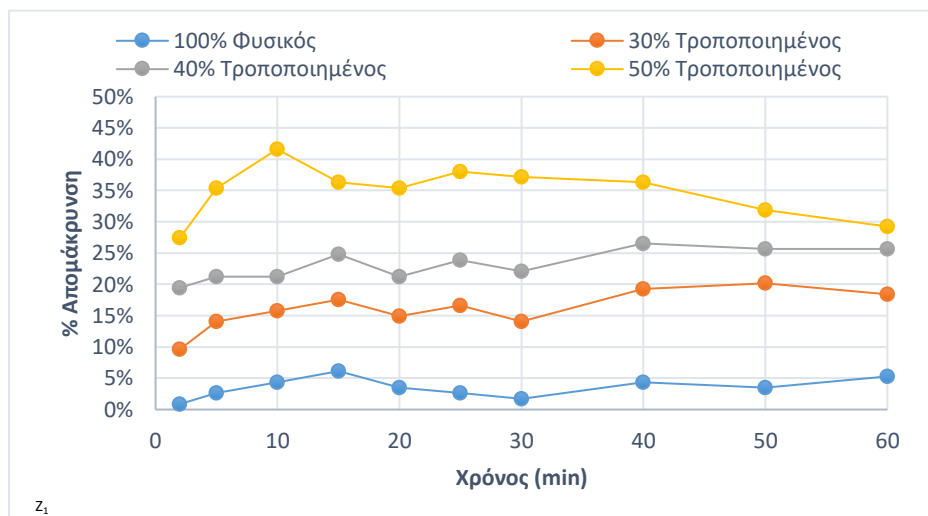
Διάγραμμα 35: Ποσοστό απομάκρυνσης μετάλλων και χρωμικών ανιόντων με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 70:30 & 60:40 συναρτήσει του χρόνου 5) Mn 6) Cu 7) Cd 8) Zn

Κατά την απομάκρυνση χρωμίου (III), εμφανίζεται μια μικρή παροδική εκρόφηση στο 20^ο λεπτό, ενώ για αναλογία φυσικού - τροποποιημένου 70:30 η απομάκρυνση αυξάνεται σταδιακά φτάνοντας το 100% στα 150 min. Κατά την απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων, παρατηρείται μια κορυφή στα 25 πρώτα λεπτά και για τις δυο αναλογίες και έπειτα ακολουθεί εκρόφηση. Για αναλογία 60:40, η εκρόφηση αυτή είναι παροδική και η απομάκρυνση ξαναφτάνει στα ίδια επίπεδα στο 120^ο λεπτό, ενώ για αναλογία 70:30 η απομάκρυνση στο 20^ο λεπτό είναι η μέγιστη της διεργασίας. Ο μόλυβδος απομακρύνεται πλήρως και για τις δύο αναλογίες στον ίδιο χρόνο (105 min). Η απομάκρυνση νικελίου παρουσιάζει δύο μικρές παροδικές εκροφήσεις στα λεπτά 40 και 120. Η ποσοστιαία απομάκρυνση μαγγανίου κυμαίνεται σε χαμηλά ποσοστά, 10 – 15 %, ενώ εμφανίζεται μια παροδική εκρόφηση της τάξης του 5% στα πρώτα 20 λεπτά. Η απομάκρυνση του χαλκού αυξάνεται ραγδαία μέχρι το 10^ο και 15^ο λεπτό για αναλογίες 70-30 και 60-40 αντίστοιχα, ενώ έπειτα διατηρείται σχετικά σταθερή. Αντίθετα, για το κάδμιο παρατηρείται σταδιακή αύξηση της απομάκρυνσης καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας έπειτα από μια παροδική εκρόφηση στο 10^ο λεπτό. Τέλος, στην απομάκρυνση ψευδαργύρου παρουσιάζεται σημαντική εκρόφηση μετά το πέρας των 10 πρώτων λεπτών.

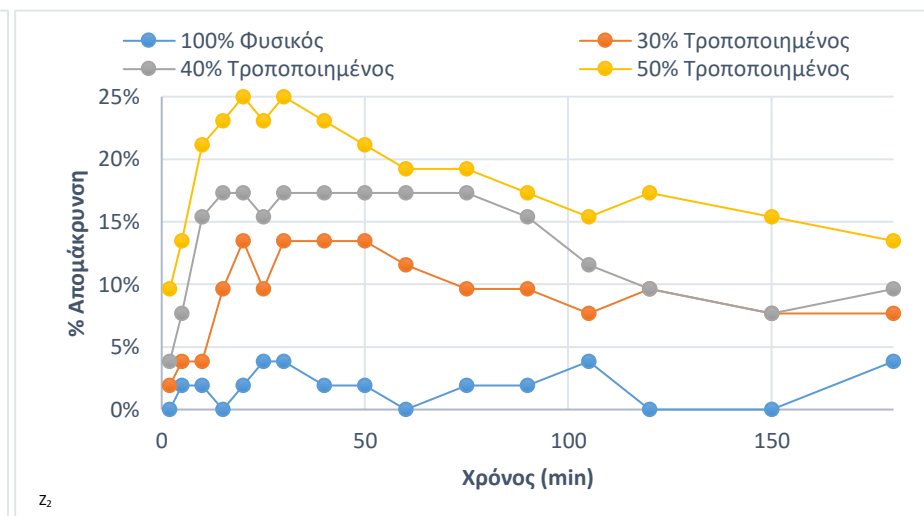
Με τη χρήση μίγματος φυσικού – τροποποιημένου βερμικουλίτη επιτυγχάνεται πλήρης απομάκρυνση του τρισθενούς χρωμίου και για τις δύο αναλογίες σε διαφορετικούς χρόνους (5 και 10 min για 70:30 και 60:40 αντίστοιχα). Η απομάκρυνση εξασθενούς χρωμίου παρουσιάζει σταθερότητα μετά το 15^ο λεπτό της διεργασίας, ενώ η απομάκρυνση μολύβδου παρουσιάζει παροδική εκρόφηση μετά το 50^ο λεπτό, ενώ τα ποσοστά της επανέρχονται στα μέγιστα επίπεδα μεταξύ των χρόνων 180 και 1350 της διεργασίας. Το ποσοστό απομάκρυνσης νικελίου, έπειτα από σταδιακή αύξηση, παραμένει σταθερό μετά το 30^ο λεπτό. Η απομάκρυνση μαγγανίου παρουσιάζει μέγιστο στο 30^ο λεπτό και έπειτα εκρόφηση 5%, η οποία παραμένει μέχρι το τέλος της διεργασίας. Η απομάκρυνση χαλκού παρουσιάζει παροδικές διαδοχικές εκροφήσεις στο 10^ο και 25^ο λεπτό, ενώ το ποσοστό παραμένει σταθερό μέχρι 180^ο λεπτό, με τη τελική απομάκρυνση στα 1350 και 1440 λεπτά να είναι σημαντικά μεγαλύτερη. Το ποσοστό απομάκρυνσης του καδμίου παρουσιάζει μέγιστο στο 20^ο λεπτό και ακολουθεί σταδιακή εκρόφηση της τάξης του 10 – 15%, με τη μεγαλύτερη να εμφανίζεται για αναλογία 70:30. Τέλος, τα ποσοστά απομάκρυνσης ψευδαργύρου παρουσιάζουν μέγιστο στα πρώτα 25 λεπτά της διεργασίας και έπειτα σταδιακά μειώνονται, φτάνοντας συνολική μείωση της τάξης του 10-15%.

7.3.3. 4^ος Πειραματικός Κύκλος: Απομάκρυνση νιτρικών και θεικών ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών περιεκτικότητας 10 g/L σε αναλογία 100-0, 70-30, 60-40 και 50-50

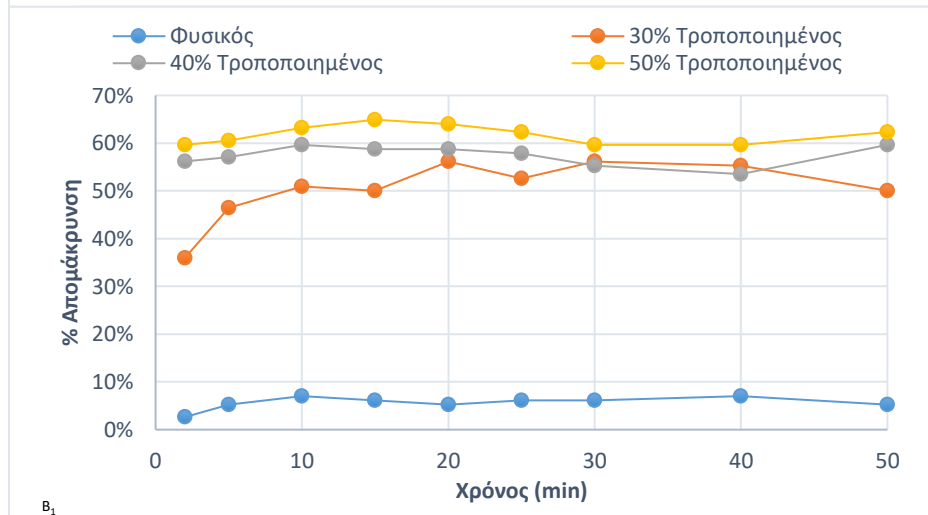
Η ιοντοεναλλαγή νιτρικών (NO_3^-) και θεικών (SO_4^{2-}) ανιόντων αρ;ο τροποποιημένα φυσικά ορυκτά εξετάστηκε σε συστήματα διαλείποντος έργου, όπου προξηραμένη ποσότητα ορυκτού περιεκτικότητας 10 g/L τοποθετείται σε φιάλη των 100 mL. Στη συνέχεια, προστίθεται 100 mL διαλύματος ανιόντος συγκέντρωσης 50 ppm και μελετάται η απομάκρυνσή τους από τα ορυκτά ζεόλιθου και βερμικουλίτη σε pH=4 και υπό ανάδευση 600 rpm σε συνάρτηση με τον χρόνο. Τα ποσοστά απομάκρυνσης των ανιόντων σε σχέση με την αναλογίας φυσικού –τροποποιημένου συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης αποτυπώνονται στα διαγράμματα 15-24.



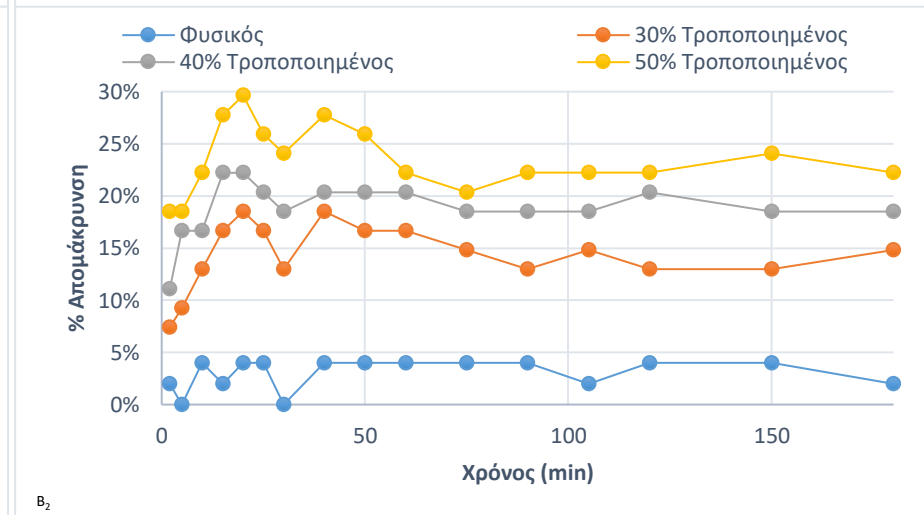
Z₁



Z₂



B₁



B₂

Διάγραμμα 36: Ποσοστό απομάκρυνσης νιτρικών και θειικών ανιόντων με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 100:0, 70:30, 60:40 και 50:50 συναρτήσεως του χρόνου Z₁) NO₃⁻ Ζεόλιθος Z₂) SO₄²⁻ Ζεόλιθος B₁) NO₃⁻ Βερμικουλίτης B₂) SO₄²⁻ Βερμικουλίτης

Κατά την απομάκρυνση νιτρικών από τον ζεόλιθο, παρατηρείται σημαντική εκρόφηση στο 10° λεπτό για αναλογία ορυκτού 1:1, η οποία συνεχίζεται καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας, καταγράφοντας συνολική μείωση του προσροφούμενου ανιόντος κατά 10 ποσοστιαίες μονάδες. Για αναλογίες 70-30 και 60-40, η διεργασία καταγράφει μέγιστο στο 50° και 40° λεπτό αντίστοιχα, προτού σταθεροποιηθεί 3 ποσοστιαίες μονάδες χαμηλότερα. Κατά την απομάκρυνση θεικών, για τις τρεις διαφορετικές αναλογίες παρατηρείται μέγιστη απομάκρυνση στα 20 min και έπειτα ακολουθεί εκρόφηση, η οποία είναι μεγαλύτερη με τη χρήση μεγαλύτερης αναλογίας τροποποιημένου ορυκτού. Από το διάγραμμα απομάκρυνσης νιτρικών από τροποποιημένο βερμικουλίτη, παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης διατηρείται σταθερό για τις αναλογίες 60-40 και 50-50, ενώ για αναλογία φυσικού – τροποποιημένου 70-30 παρατηρείται εκρόφηση έπειτα από το 40° λεπτό της τάξης του 5%. Κατά την απομάκρυνση θεικών, παρατηρείται μέγιστη απομάκρυνση στο 20° λεπτό της διεργασίας και για τις τρεις αναλογίες. Έπειτα, πραγματοποιείτε εκρόφηση των θεικών ανιόντων, η οποία είναι σημαντικότερη για τις αναλογίες 70-30 και 50- 50.

Τα πειράματα απομάκρυνσης ανιόντων με χρήση φυσικών ορυκτών πραγματοποιήθηκαν για τον έλεγχο της διεργασίας. Η μικρή απομάκρυνση που εμφανίζεται στα διαγράμματα πιθανώς οφείλεται σε ανιόντα που δεσμεύτηκαν στα κανάλια και τις κοιλότητες των ορυκτών και δεν εκπλύθηκαν κατά την διήθηση, ενώ οι υπολογισμοί των απομακρύνσεων είναι εντός του σφάλματος μέτρησης της μεθόδου.

7.3.4. Σύγκριση Αποτελεσμάτων Πειραματικών Κύκλων 2-4

Στο παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται η ικανότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και ανιόντων από τον τροποποιημένο ζεόλιθο (α) συναρτήσει της αναλογίας φυσικού – τροποποιημένου ορυκτού που χρησιμοποιήθηκε. .

Πίνακας 11: Επίδραση της αναλογίας φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου στην ικανότητα απομάκρυνσης μετάλλων και ανιόντων (t= 24h)

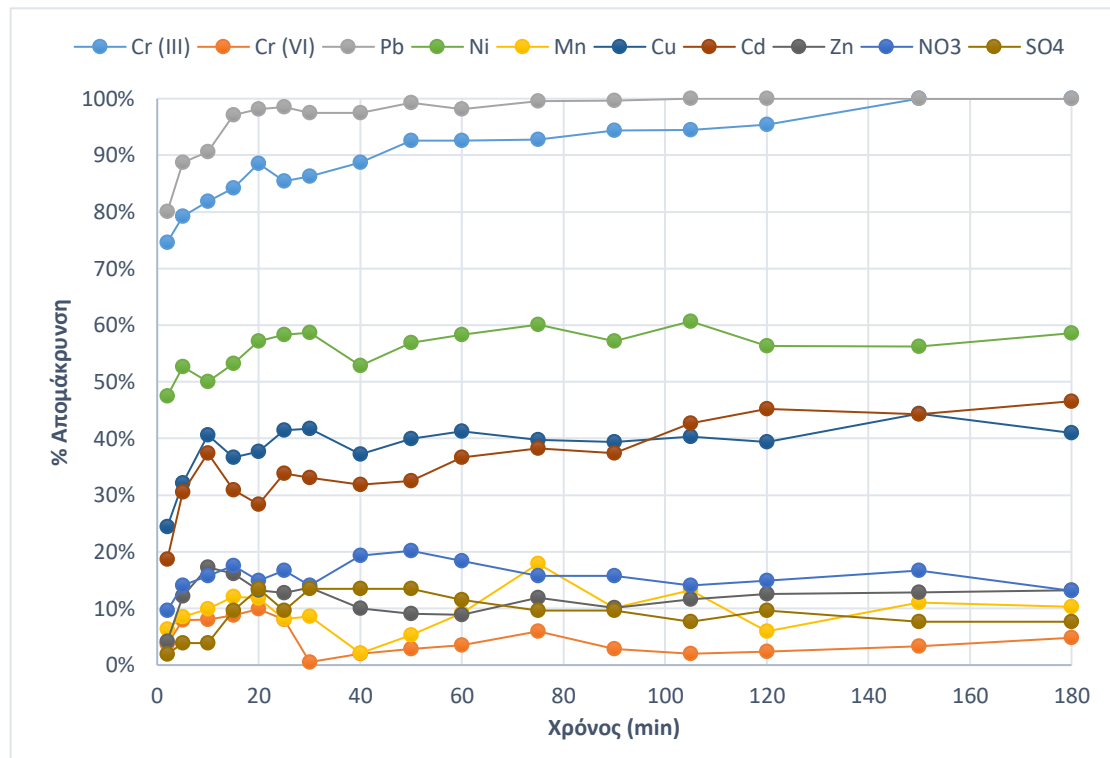
Ρυπαντές	Αναλογία Φυσικού-Τροποποιημένου Ζεόλιθου			
	100:0	70:30	60:40	50:50
Κατιόντα				
Cr (III)	100%	100%	98,5%	87,6%
Pd	100%	100%	100%	100%
Ni	75,0%	62,1%	56,5%	45,8%
Mn	48,7%	18,4%	16,8%	15,5%
Cu	70,9%	51,2%	44,7%	27,7%
Cd	52,2%	46,9%	39,4%	24,1%
Zn	36,5%	14,3%	12,2%	11,5%
Ανιόντα				
Cr (VI)	-	5,5%	11,6%	23,80%
NO ₃ ⁻	-	15,8%	23,0%	30,1%
SO ₄ ²⁻	-	9,6%	11,5%	15,4%

Από τον παραπάνω πίνακα γίνεται εμφανές ότι η αύξηση της αναλογίας τροποποιημένου ζεόλιθου επιφέρει μείωση της ικανότητας απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων και αύξηση της ικανότητας απομάκρυνσης των ανιόντων. Αυτό συμβαίνει λόγω της μείωσης των θέσεων πρόσδεσης των κατιόντων και την αύξηση των θέσεων πρόσδεσης των ανιόντων κατά την τροποποίηση.

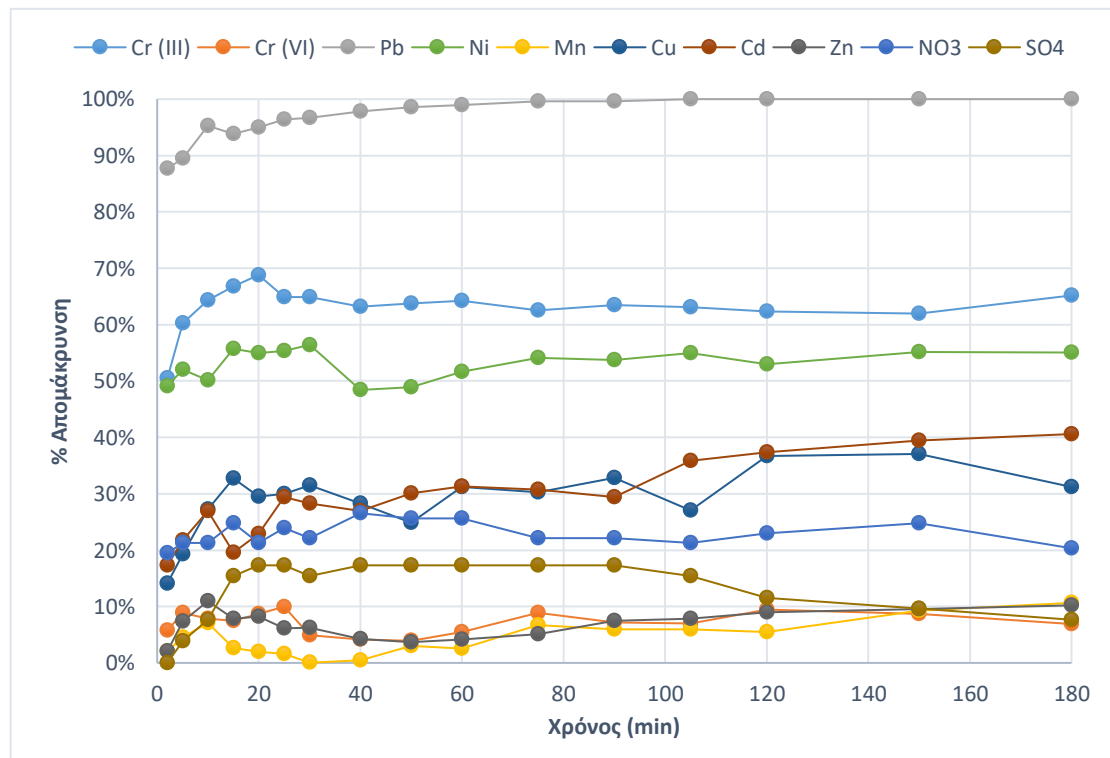
Η σειρά εκλεκτικότητας του ζεόλιθου για τα βαρέα μέταλλα δεν μεταβάλλεται με την αλλαγή της αναλογίας και ακολουθεί την σειρά $Pb > Cr(III) > Ni > Cu > Cd > Mn > Zn$. Παρ' όλα αυτά, η αλλαγή της αναλογίας επηρεάζει διαφορετικά την απομάκρυνση του κάθε μετάλλου. Αρχικά, λόγω της πλήρους απομάκρυνσης του $Cr(III)$ για αναλογίες 100:0 και 70:30, καθώς και η πολύ μεγάλη απομάκρυνση που επιτυγχάνεται για τις άλλες δύο αναλογίες, οι διαφορές του q_e είναι πολύ μικρές και δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τον βαθμό που επηρεάζει η τροποποίηση του ορυκτού την προσρόφησης του από αυτό. Το ίδιο ισχύει και για τον μόλυβδο, για τον οποίο η απομάκρυνση είναι πλήρης για τις αναλογίες 100:0, 70:30 και 60:40. Οι μικρές διαφορές στην τιμή της ικανότητας απομάκρυνσης οφείλονται στις πειραματικές μετρήσεις της αρχικής συγκέντρωσης του δείγματος και στην απόκλιση τους από την τιμή 10 ppm. Η απομάκρυνση του νικελίου εμφανίζει την μικρότερη μείωση με την αύξηση της αναλογίας του τροποποιημένου ορυκτού. Πιο συγκεκριμένα, το q_i για αναλογία 70:30 ισούται με το 90% της ικανότητας απομάκρυνσης του νικελίου με φυσικό ορυκτό, ενώ οι τιμές για αναλογίες 60:40 και 50:50 είναι σχεδόν ίσες, παρουσιάζοντας μείωση κατά περίπου 20%. Αντίθετα, το μαγγάνιο επηρεάζεται περισσότερο σε σχέση με τα υπόλοιπα κατιόντα, εμφανίζοντας μείωση 58% για αναλογία 70:30, 61,8% για αναλογία 60:40 και 63,3% για 50:50. Η ικανότητα απομάκρυνσης του χαλκού με αναλογία 70:30 ισούται με το με το 83,5% της αντίστοιχης ικανότητας απομάκρυνσης με φυσικό ζεόλιθο, ενώ μεγαλύτερη είναι η μείωση της αποδοτικότητας για τις αναλογίες 60:40 και 50:50, 32% και 35,3% αντίστοιχα. Για το κάδμιο, η μείωση που παρουσιάζει το q_e ισούται με 19% για αναλογία 70:30, 32% για αναλογία 60:40 και 35,3% για 50:50. Μεγαλύτερη είναι η μείωση για τον ψευδάργυρο, με το q_e για αναλογία 70:30 να ισοδυναμεί με το 41,5% του αντίστοιχου q_e για τα φυσικά ορυκτά και τις άλλες αναλογίες να έπονται με 34,6% για χρήση 60:40 φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου και 31,3% για 50:50. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η μείωση της ικανότητας απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων ακολουθεί τη σειρά εκλεκτικότητας του ζεόλιθου.

Η αύξηση της αναλογίας τροποποιημένου ορυκτού επιφέρει αύξηση της απομάκρυνσης των ανιόντων, αλλά το μέγεθός της διαφέρει για το κάθε ανιόν. Αρχικά, αύξηση του ποσοστού τροποποιημένου ζεόλιθου το οποίο χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων κατά 10 ποσοστιαίες μονάδες, επιφέρει διπλασιασμό της ικανότητας απομάκρυνσης του συνολικού ζεόλιθου. Πιο συγκεκριμένα, η αύξηση της αναλογίας από 70:30 σε 60:40 επιφέρει αύξηση στο 213% της αρχικής ικανότητας απομάκρυνσης, ενώ η αντίστοιχη αύξηση από 60:40 σε 50:50 είναι 190,9%. Το q_e επηρεάζεται λιγότερο όσον αφορά την απομάκρυνση των νιτρικών, παρουσιάζοντας αύξηση κατά 44,4 και 88,8 ποσοστιαίες μονάδες για αύξηση της αναλογίας φυσικού – τροποποιημένου από 70:30 σε 60:40 και 50:50 αντίστοιχα. Τέλος, η τιμή του q_e για την απομάκρυνση θεικών ανιόντων από 70:30 σε 60:40 ανέρχεται στο 120% της πρώτης, ενώ η αντίστοιχη αύξηση για αναλογία 50:50 είναι 160%. Η χρήση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης κατά την απομάκρυνση των χρωμικών και των νιτρικών και θεικών ανιόντων αποτρέπει τη εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για την συνολική εκλεκτικότητα ως προς αυτά τα ανιόντα. Όμως, η αρχική συγκέντρωση των νιτρικών και θεικών ανιόντων ήταν η ίδια και ίση με 50ppm και μπορούν να συγκριθούν. Όπως φαίνεται από τον πίνακα, ο τροποποιημένος ζεόλιθος παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς τα νιτρικά από ότι για τα θειικά ανιόντα. Η εκλεκτικότητα του ζεόλιθου ως προς τα χρωμικά ανιόντα μπορεί να συγκριθεί με αυτή των βαρέων μετάλλων. Παρατηρείται ότι για αναλογία 70:30, τα χρωμικά ανιόντα ακολουθούν το ψευδάργυρο στη σειρά εκλεκτικότητας, για αναλογία 60:40 τον ξεπερνούν ακολουθώντας το μαγγάνιο, ενώ για αναλογία 50:50 έπονται του καδμίου.

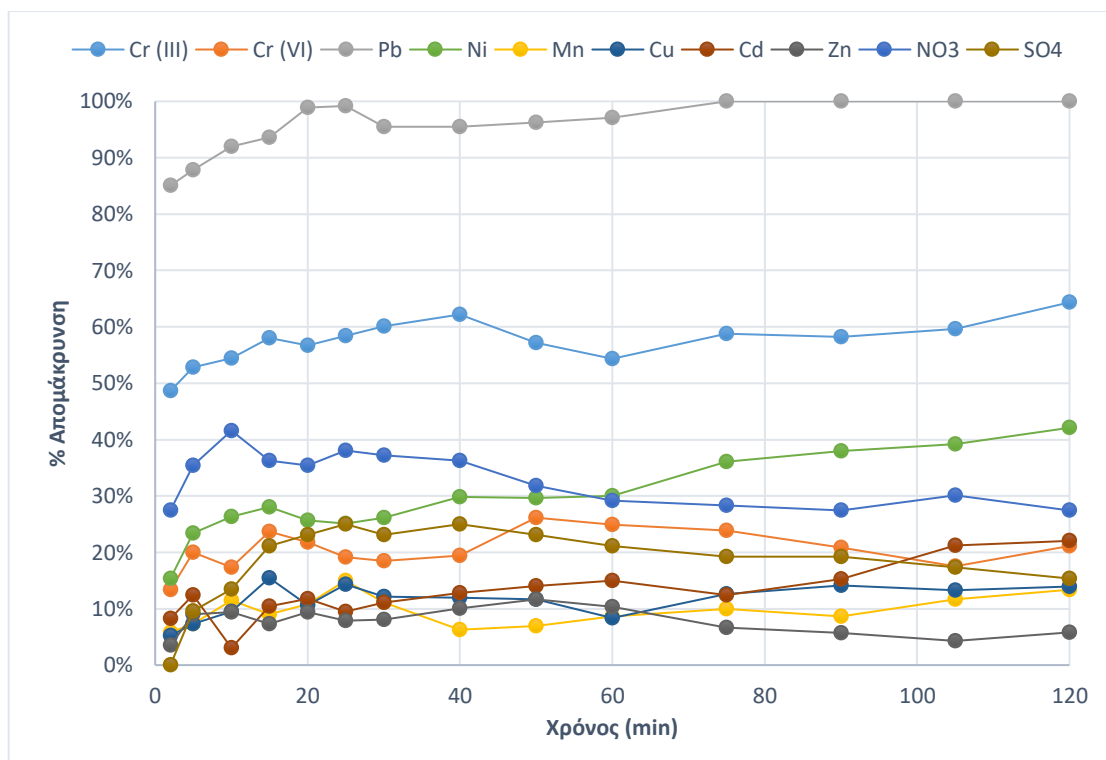
Η ποσοστιαία απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ανιόντων για όλες τις αναλογίες φυσικού – τροποποιημένου ζεόλιθου συναρτήσει του χρόνου παρατίθεται παρακάτω.



Διάγραμμα 37: Ποσοστό απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 70:30 και περιεκτικότητας 10 g/L συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 38: Ποσοστό απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 60:40 και περιεκτικότητας 10 g/L συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 39: Ποσοστό απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 50:50 και περιεκτικότητας 10 g/L συναρτήσει του χρόνου

Στο παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται η ικανότητα απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και ανιόντων από τον τροποποιημένο βερμικουλίτη (α₁) συναρτήσει της αναλογίας φυσικού – τροποποιημένου ορυκτού που χρησιμοποιήθηκε. .

Πίνακας 12: Επίδραση της αναλογίας φυσικού – τροποποιημένου βερμικουλίτη στο ποσοστό απομάκρυνσης μετάλλων και ανιόντων (t= 24h)

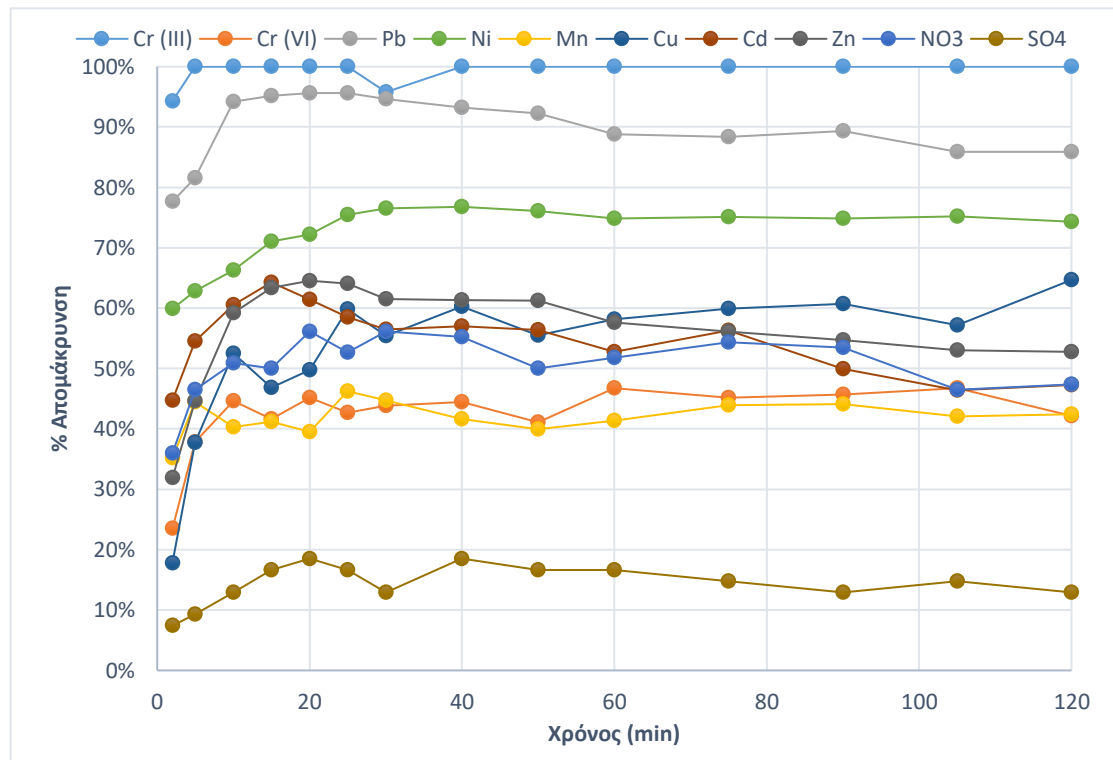
	Αναλογία Φυσικού-Τροποποιημένου Βερμικουλίτη			
Ρυπαντές	100:0	70:30	60:40	50:50
Κατιόντα				
Cr (III)	100%	100%	100%	100%
Pd	92,5%	89,3%	86,9%	85,32%
Ni	85,2%	74,2%	71%	70,25%
Mn	44,3%	39,1%	36%	34,1%
Cu	80,6%	64%	58,5%	56,1%
Cd	56,7%	43,4%	39%	38,4%
Zn	73,9%	61,1%	57,9%	56,8%
Ανιόντα				
Cr (VI)	-	35,4%	38,4%	49,7%
NO ₃ ⁻	-	50%	53,5%	57,9%
SO ₄ ²⁻	-	14,8%	18,5%	22,2%

Από τον παραπάνω πίνακα γίνεται εμφανές ότι η αύξηση της αναλογίας τροποποιημένου βερμικουλίτη επιφέρει μείωση της ικανότητας απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων και αύξηση της ικανότητας απομάκρυνσης των ανιόντων. Αυτό συμβαίνει λόγω της μείωσης των θέσεων πρόσδεσης των κατιόντων και την αύξηση των θέσεων πρόσδεσης των ανιόντων κατά την τροποποίηση.

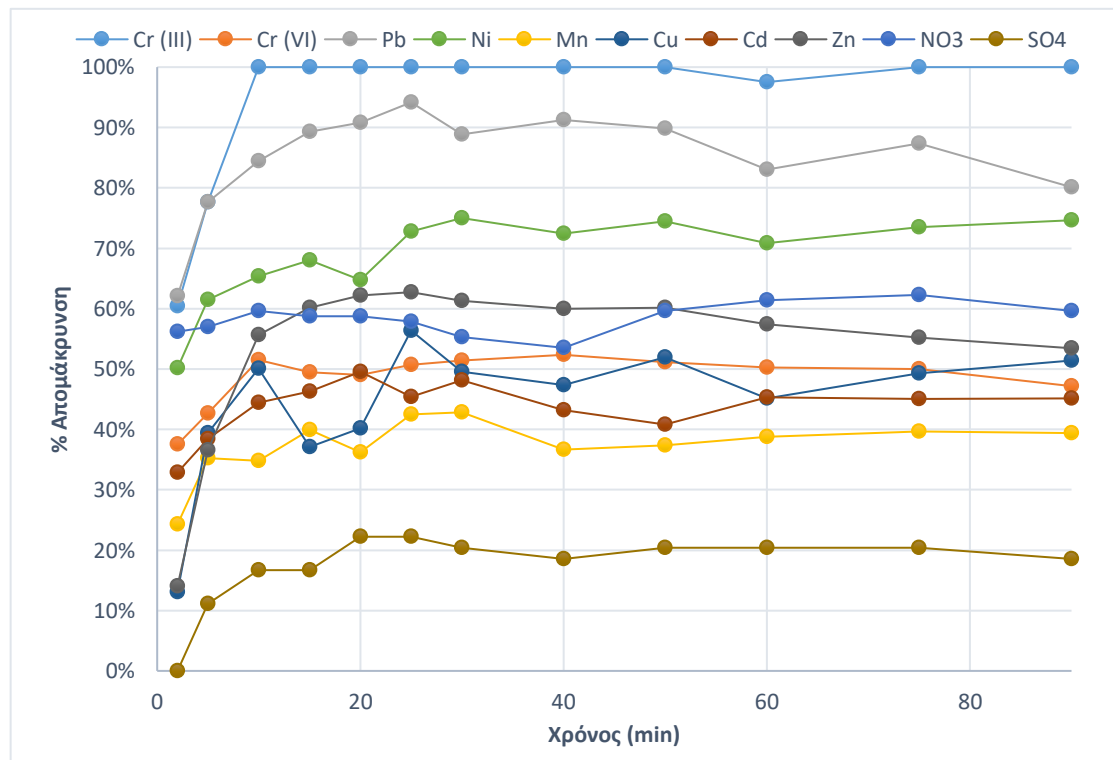
Η σειρά εκλεκτικότητας του ζεόλιθου για τα βαρέα μέταλλα δεν μεταβάλλεται με την αλλαγή της αναλογίας και ακολουθεί την σειρά: Cr (III) > Pb > Ni > Cu > Zn > Cd > Mn. Παρ' όλα αυτά, η αλλαγή της αναλογίας επηρεάζει διαφορετικά την απομάκρυνση του κάθε μετάλλου. Κατ' αρχήν, λόγω της πλήρους απομάκρυνσης του Cr (III) για όλες τις αναλογίες φυσικού – τροποποιημένου βερμικουλίτη, οι διαφορές του q_e οφείλονται στις διαφορές των πειραματικών μετρήσεων της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος και στις αποκλίσεις του από τη θεωρητική τιμή 10 ppm. Συνεπώς, δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για τον βαθμό που επηρεάζει η τροποποίηση του ορυκτού την προσρόφησή του από αυτό. Το ίδιο ισχύει και για το μόλυβδο, όπου η απομάκρυνση είναι πλήρης για αναλογίες 100:0, 70:30 και 60:40, ενώ η απομάκρυνσή του για αναλογία 50:50 φτάνει το 94,1%. Η απομάκρυνση του νικελίου εμφανίζει τη μικρότερη μείωση με την αλλαγή αναλογίας φυσικού – τροποποιημένου βερμικουλίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα. Πιο συγκεκριμένα, το q_e για αναλογία 70:30 ισούται με το 93,8% της ικανότητας απομάκρυνσης του νικελίου με φυσικό ορυκτό, ενώ οι τιμές για αναλογίες 60:40 και 50:50 είναι σχεδόν ίσες, παρουσιάζοντας μείωση κατά 10,3 και 11,7% αντίστοιχα. Μεγαλύτερη είναι η μείωση της ικανότητας απομάκρυνσης ως προς το μαγγάνιο, εμφανίζοντας μείωση 8,6% για αναλογία 70:30, 15,9% για αναλογία 60:40 και 22,5% για 50:50. Η ικανότητα απομάκρυνσης του χαλκού με αναλογία 70:30 ισούται με το με το 86,9% της αντίστοιχης ικανότητας απομάκρυνσης με φυσικό βερμικουλίτη, ενώ μεγαλύτερη είναι η μείωση της αποδοτικότητας για τις αναλογίες 60:40 και 50:50, 20,6% και 22% αντίστοιχα. Για το κάδμιο, η μείωση που παρουσιάζει το q_e ισούται με 19,2% για αναλογία 70:30, 27,3% για αναλογία 60:40 και 30,3% για 50:50. Μεγαλύτερη είναι η μείωση για τον ψευδάργυρο, με το q_e για αναλογία 70:30 να ισοδυναμεί με το 83,3% του αντίστοιχου q_e για τα φυσικά ορυκτά και τις άλλες αναλογίες να έπονται με 72,6% για χρήση 60:40 φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου και 81,8% για 50:50. Από τα παραπάνω συμπεραίνεται ότι η μείωση της ικανότητας απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων ακολουθεί τη σειρά εκλεκτικότητας του βερμικουλίτη.

Αύξηση της αναλογίας τροποποιημένου βερμικουλίτη επιφέρει αύξηση της απομάκρυνσης των ανιόντων, αλλά το μέγεθός της διαφέρει για το κάθε ανιόν. Η ικανότητα απομάκρυνσης του χαλκού με αναλογία φυσικού – τροποποιημένου ορυκτού 60:40 ισούται με το με το 108,4% της αντίστοιχης ικανότητας απομάκρυνσης με αναλογία 70:30, ενώ ακόμη μεγαλύτερη η αύξηση της τιμής του q_e του βερμικουλίτη με αναλογία 50:50, παρουσιάζοντας αύξηση κατά 31,6%. Μικρότερες είναι η διαφορές που παρουσιάζει η ικανότητα προσρόφησης ως προς τα νιτρικά ανιόντα, παρουσιάζοντας αύξηση 7% με αύξηση της αναλογίας από 70:30 σε 60:40 και 15% με αύξηση της αναλογίας στα 50:50. Τέλος, η τιμή του q_e για την απομάκρυνση θεικών ανιόντων από 70:30 σε 60:40 ανέρχεται στο 125% της πρώτης, ενώ η αντίστοιχη αύξηση για αναλογία 50:50 είναι 50%. Η χρήση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης κατά την απομάκρυνση των χρωμικών και των νιτρικών και θεικών ανιόντων αποτρέπει τη εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων για την συνολική εκλεκτικότητα ως προς αυτά τα ανιόντα. Όμως, η αρχική συγκέντρωση των νιτρικών και θεικών ανιόντων ήταν η ίδια και ίση με 50ppm και μπορούν να συγκριθούν. Όπως φαίνεται από τον πίνακα, ο τροποποιημένος βερμικουλίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα ως προς τα νιτρικά από ότι για τα θεικά ανιόντα. Η εκλεκτικότητα του βερμικουλίτη ως προς τα χρωμικά ανιόντα μπορεί να συγκριθεί με αυτή των βαρέων μετάλλων. Παρατηρείται ότι για αναλογία 70:30, τα χρωμικά ανιόντα ακολουθούν το κάδμιο στη σειρά εκλεκτικότητας, ενώ για αναλογίες 60:40 και 50:50 έπονται του ψευδαργύρου.

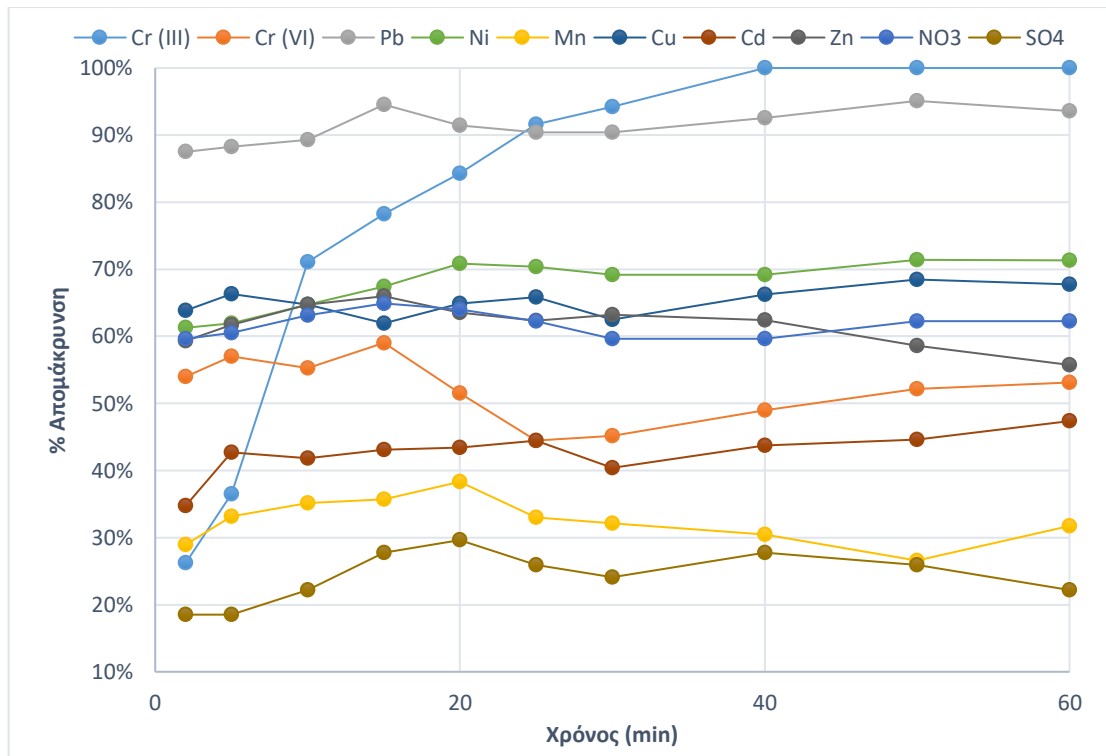
Η ποσοστιαία απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ανιόντων για όλες τις αναλογίες φυσικού – τροποποιημένου ζεόλιθου συναρτήσει του χρόνου παρατίθεται παρακάτω.



Διάγραμμα 40: Ποσοστό απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 70:30 και περιεκτικότητας 10 g/L συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 41: Ποσοστό απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 60:40 και περιεκτικότητας 10 g/L συναρτήσει του χρόνου



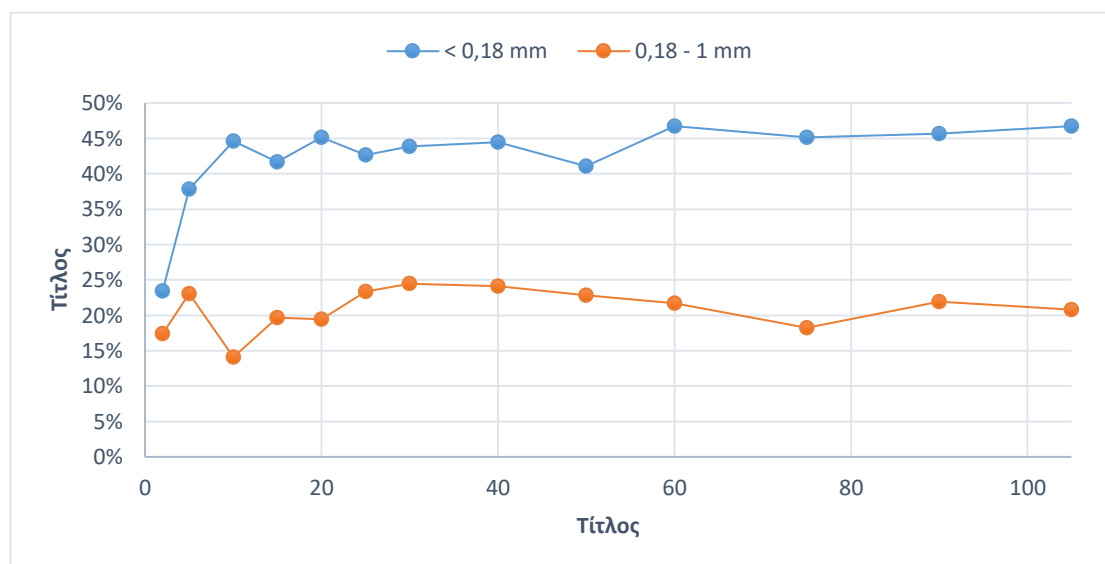
Διάγραμμα 42: Ποσοστό απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 50:50 και περιεκτικότητας 10 g/L συναρτήσει του χρόνου

Συγκρίνοντας τη συμπεριφορά των δύο ορυκτών, αύξηση της αναλογίας τροποποιημένου ορυκτού επιφέρει μεγαλύτερη μείωση της ικανότητας απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων στην περίπτωση του ζεόλιθου έναντι του βερμικουλίτη. Αντίθετα, η ίδια αύξηση ταυτόχρονα επιφέρει μεγαλύτερη αύξηση της ικανότητας απομάκρυνσης ανιόντων. Αυτό συμβαίνει διότι η τροποποίηση του ζεόλιθου επικαλύπτει κάποιους μικροπόρους που βρίσκονται κοντά στην επιφάνειά του με αποτέλεσμα τη μείωση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων, ενώ λόγω του μικρότερου βαθμού τροποποίησης του ζεόλιθου, η αύξηση των θέσεων πρόσδεσης ανιόντων με την αύξηση της αναλογίας είναι σημαντικότερη σε σχέση με τον βερμικουλίτη. Ο βερμικουλίτης επιτυγχάνει σχετικά μεγάλη απομάκρυνση κατιόντων και ανιόντων, με αποτέλεσμα οι διαφορές μεταξύ των τριών αναλογιών να μην είναι μεγάλες.

Κατά την επιλογή της βέλτιστης αναλογίας φυσικού τροποποιημένου ορυκτού, σημαντικότερος παράγοντας είναι οι συγκεντρώσεις των ρύπων οι οποίοι πρέπει να απομακρυνθούν και τα όρια που επιβάλλει η νομοθεσία. Εκτός από τον βαθμό απομάκρυνσης των ρύπων, όμως, πρέπει να ληφθούν υπ' όψη η κατανάλωση των αντιδραστηρίων, δηλαδή του HDTMA-Br, και η ικανότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης του τροποποιημένου ορυκτού. Υπενθυμίζεται ότι για την τροποποίηση του ζεόλιθου χρησιμοποιήθηκε διάλυμα συγκέντρωσης 1 g/L HDTMA-Br και η διεργασία αναγέννησης ολοκληρώνεται σε 8 κύκλους, ενώ για το βερμικουλίτη χρησιμοποιήθηκε διάλυμα συγκέντρωσης 6 g/L HDTMA-Br και η διεργασία αναγέννησης ολοκληρώνεται σε 4 κύκλους (Θάνος, 2013).

7.3.5. 5ος Πειραματικός Κύκλος: Επίδραση κοκκομετρίας κατά την απομάκρυνση ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών

Η χρήση μίγματος φυσικών-τροποποιημένων ορυκτών διαφορετικής κοκκομετρίας για την απομάκρυνση ανιόντων μελετήθηκε κατά την απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων από τον βερμικουλίτη. Η αναλογία φυσικού-τροποποιημένου βερμικουλίτη που χρησιμοποιήθηκε ήταν 70:30, ενώ η περιεκτικότητά του ήταν 10 g/L. Οι κοκκομετρίες οι οποίες εξετάστηκαν ήταν για ορυκτό $\leq 0,18$ mm και ορυκτό 0,18 – 1 mm. Τα χρωμικά ανιόντα είχαν συγκέντρωση 10 ppm.



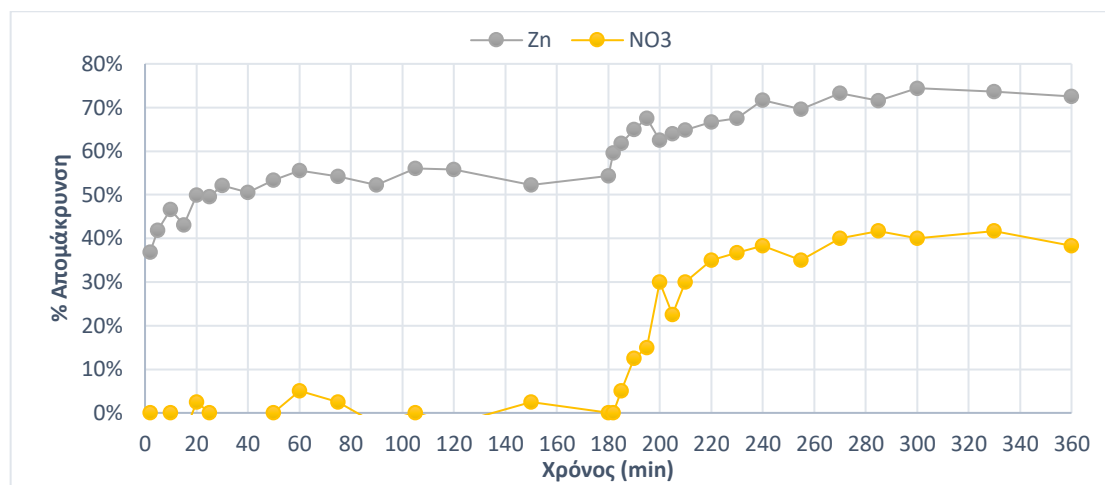
Διάγραμμα 43: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων συγκέντρωσης 10 ppm με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη διαφορετικής κοκκομετρίας αναλογίας 70:30 και περιεκτικότητας 10 g/L συναρτήσει του χρόνου

Όπως προκύπτει από το παραπάνω διάγραμμα, η αύξηση της κοκκομετρίας του βερμικουλίτη από $\leq 0,18$ mm σε 0,18 – 1 mm υποδιπλασίασε το ποσοστό απομάκρυνσης των χρωμικών ανιόντων. Η μείωση της επιφάνειας του ορυκτού επηρέασε τον βαθμό τροποποίησής του με αποτέλεσμα τη μείωση της ικανότητας προσρόφησης ανιόντων. Αυτό το φαινόμενο αναμένεται να γίνεται εντονότερο κατά την απομάκρυνση ανιόντων με τροποποιημένο ζεόλιθο, καθώς η διαφορά της τιμής του TOC η οποία υπολογίστηκε μεταξύ των δύο κοκκομετριών ήταν σημαντικά μεγαλύτερη από ότι στη περίπτωση του βερμικουλίτη.

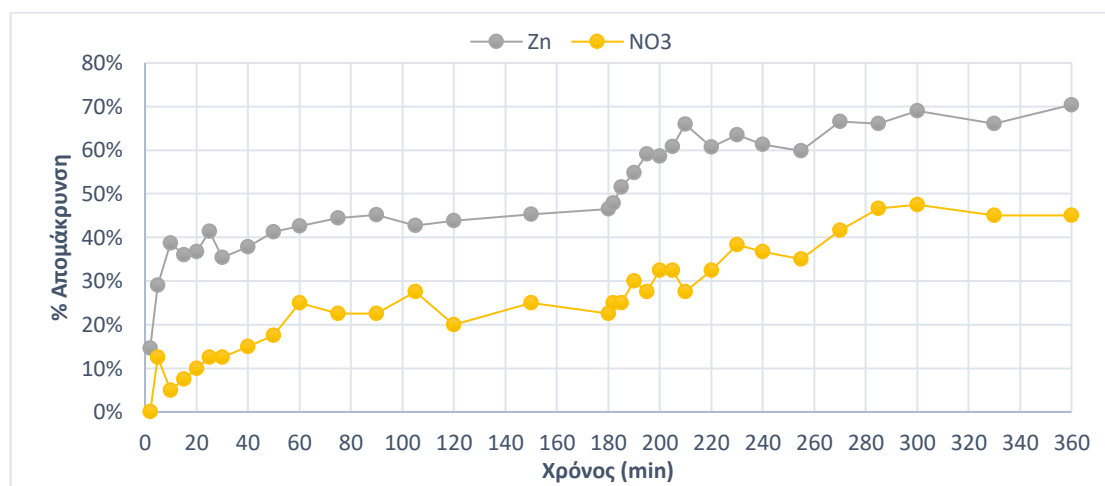
7.3.6. 6ος Πειραματικός Κύκλος: Ταυτόχρονη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών

Η χρήση μίγματος φυσικών-τροποποιημένων ορυκτών για την ταυτόχρονη ιοντοεναλλαγή βαρέων μετάλλων και ανιόντων συγκρίθηκε με τη διαδοχική χρήση φυσικού και, έπειτα, τροποποιημένου βερμικουλίτη για την απομάκρυνση νιτρικού ψευδαργύρου $Zn(NO_3)_2$ συγκέντρωσης 30 ppm. Στο πρώτο πείραμα, χρησιμοποιήθηκε φυσικός βερμικουλίτης περιεκτικότητας 5 g/L σε σύστημα διαλείποντος έργου πλήρους ανάδευσης και μελετήθηκε η απομάκρυνση του κατιόντος και του ανιόντος σε χρονικό διάστημα 180 λεπτών. Έπειτα, το διήθημα τοποθετήθηκε σε δεύτερο σύστημα διαλείποντος έργου όπου είχε τοποθετηθεί τροποποιημένος βερμικουλίτης, ίδιας περιεκτικότητας και ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία. Στο δεύτερο πείραμα, χρησιμοποιήθηκαν και στα δύο διαδοχικά batch μίγμα φυσικού-τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 1:1. Βάσει των προηγούμενων πειραμάτων, το χρονικό διάστημα έως 180 min είναι αρκετό ώστε να επιτευχθεί ισορροπία στην ιοντοεναλλαγή του ψευδαργύρου και των νιτρικών ανιόντων. Τα αποτελέσματα που

προέκυψαν παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα, όπου η απομάκρυνση που προέκυψε από το πρώτο batch αποτυπώνεται στο χρονικό διάστημα 2-180 min, ενώ το δεύτερο batch αποτυπώνεται ως το χρονικό διάστημα 182-360 min.



Διάγραμμα 44: Συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου και νιτρικών ανιόντων έπειτα από διαδοχικά batch φυσικού (2-180 min) και τροποποιημένου (182-360 min) βερμικουλίτη περιεκτικότητας 5 g/L συναρτήσει του αθροιστικού χρόνου διεργασίας



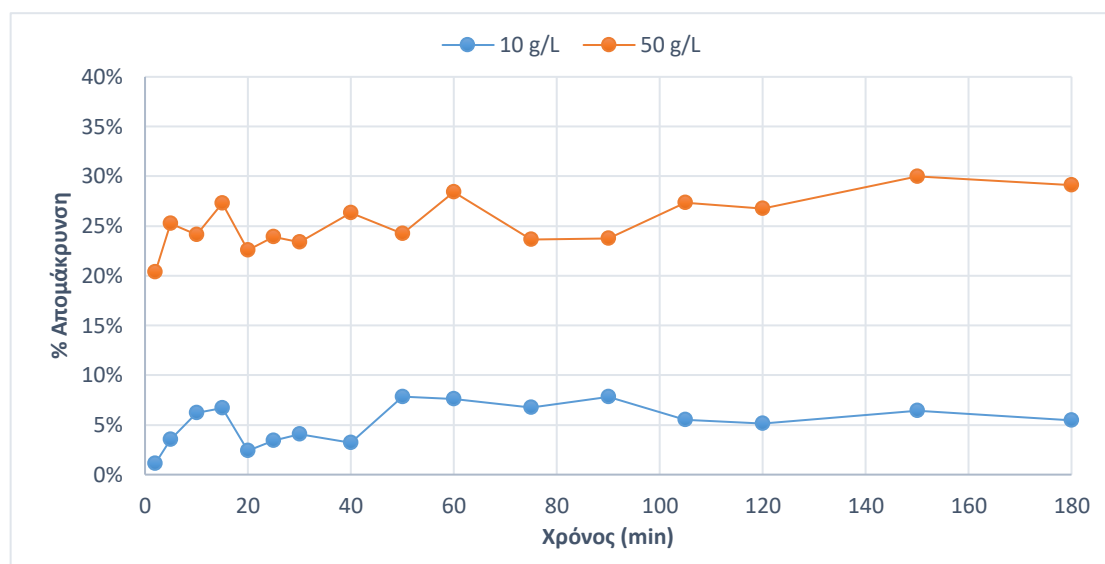
Διάγραμμα 45: Συνολικό ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου και νιτρικών ανιόντων έπειτα από διαδοχικά batch (1^ο 2-180 min, 2^ο 182-360 min) μίγματος φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη περιεκτικότητας 5 g/L συναρτήσει του αθροιστικού χρόνου διεργασίας

Από τα παραπάνω διαγράμματα, φαίνεται ότι δεν υπάρχει σημαντική διαφορά στη συνολική απομάκρυνση του νιτρικού ψευδαργύρου μεταξύ των δύο διεργασιών. Με χρήση μεμονωμένου φυσικού και έπειτα τροποποιημένου βερμικουλίτη, απομακρύνεται το 74,4% του ψευδαργύρου και το 41,6% των νιτρικών, ενώ με τη χρήση διαδοχικών μιγμάτων φυσικού-τροποποιημένου ορυκτού σε συστήματα διαλείποντος έργου η απομάκρυνση φτάνει το 70,4% και 46,7% αντίστοιχα.

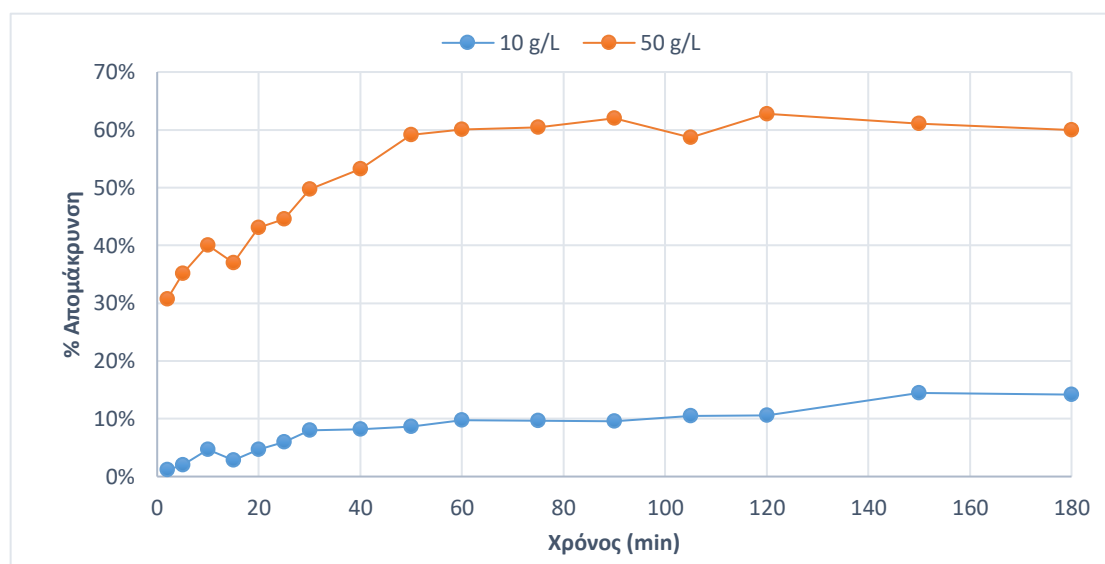
7.3.7. 7^{ος} Πειραματικός Κύκλος: Ταυτόχρονη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση τροποποιημένων φυσικών ορυκτών

Η ιοντοεναλλαγή βαρέων μετάλλων και ανιόντων στα τροποποιημένα φυσικά ορυκτά εξετάστηκε σε συστήματα διαλείποντος έργου, όπου προξηραμένη ποσότητα ορυκτού κοκκομετρίας 0,18-1 mm και περιεκτικότητας 10 και 50 g/L τοποθετείται σε φιάλη των 100 mL. Στη συνέχεια, προστίθεται 100 mL διαλύματος άλατος συγκέντρωσης 300 ppm και μελετάται η απομάκρυνσή τους από τα ορυκτά ζεόλιθου και βερμικουλίτη σε pH=4 και υπό

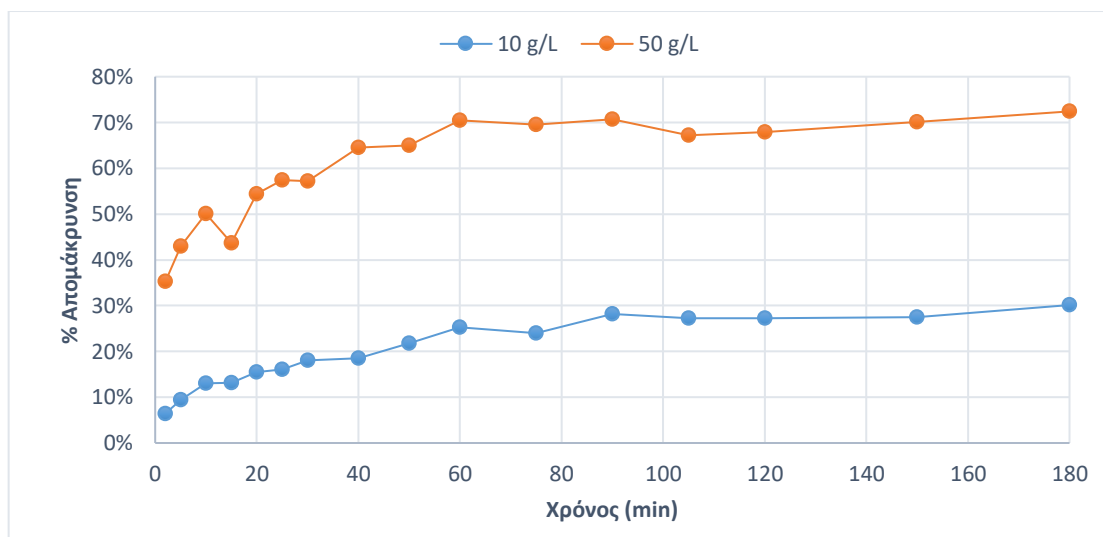
ανάδευση 600 rpm σε συνάρτηση με τον χρόνο. Η αναλογία φυσικού – τροποποιημένου ορυκτού που εξετάστηκε για τον ζεόλιθο είναι 50:50, ενώ για τον βερμικουλίτη είναι 70:30. Τα άλατα που χρησιμοποιήθηκαν είναι $K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4$ και $Ni(NO_3)_2$. Η απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων εξετάστηκε μεμονωμένα, καθώς εισαγωγή βαρέων μετάλλων στο διάλυμα θα σχημάτιζε χρωμικό άλας του μετάλλου, το οποίο θα καταβυθιζόταν. Για τον βερμικουλίτη, η απομάκρυνση χρωμικών μελετήθηκε για 2 αναλογίες: 70:30 και 50:50. Τα ποσοστά απομάκρυνσης των χρωμικών ανιόντων συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης αποτυπώνονται στα διαγράμματα 45-47.



Διάγραμμα 46: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων συγκέντρωσης 300 ppm με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 50:50 συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 47: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων συγκέντρωσης 300 ppm με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 70:30 συναρτήσει του χρόνου



Διάγραμμα 48: Ποσοστό απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων συγκέντρωσης 300 ppm με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 50:50 συναρτήσει του χρόνου

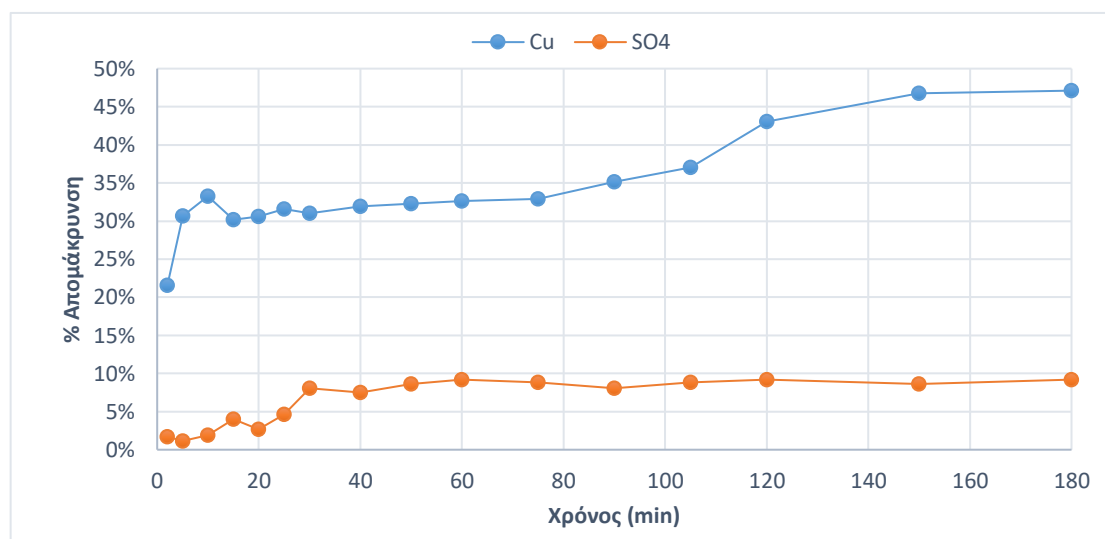
Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι ο βερμικουλίτης απομακρύνει καλύτερα τα χρωμικά ανιόντα και για τις δύο αναλογίες, για τις αντίστοιχες περιεκτικότητες. Επιπλέον, παρουσιάζει μεγαλύτερη σταθερότητα, με τις μοναδικές παροδικές εκροφές να παρατηρούνται στα 15 και 105 min της διεργασίας και μόνο για περιεκτικότητα 50 g/L. Κατά τα άλλα, η απομάκρυνση εμφανίζει σταδιακή αύξηση καθ' όλη τη διάρκεια της διεργασίας μέχρι την επίτευξη ισορροπίας. Αντίθετα, ο ζεόλιθος εμφανίζει εντονότερα το φαινόμενο της εκρόφησης έπειτα από το 15^ο λεπτό.

Στο παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται η ικανότητα απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων των τροποποιημένων ορυκτών (qt) και η επί της εκατό απομάκρυνση του μετάλλου και των ανιόντων.

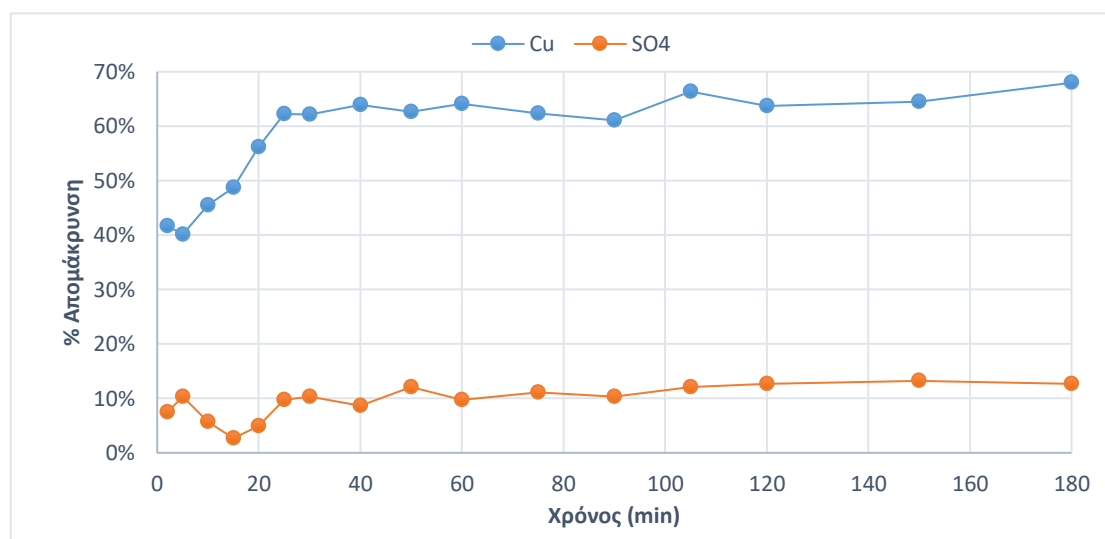
Πίνακας 13: Ικανότητα και ποσοστό απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων με χρήση φυσικών τροποποιημένων ορυκτών ως προς την αναλογία και τη περιεκτικότητά τους

Αναλογία	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης			
	50:50		70:30		50:50	
Περιεκτικότητα Ορυκτού	10	50	10	50	10	50
% Απομάκρυνσης	8,58	30,38	23,6	71,18	36,37	77,82
q_e	2,8125	1,859	7,8812	4,3556	12,1437	4,7618

Στα παρακάτω διαγράμματα, παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του θειικού χαλκού και του νιτρικού νικελίου με χρήση φυσικού – τροποποιημένου ορυκτού με αναλογία 50:50 για το ζεόλιθο και 70:30 για το βερμικουλίτη συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης.



Διάγραμμα 49: Ποσοστό απομάκρυνσης θειικού χαλκού (CuSO_4) συγκέντρωσης 300 ppm με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 50:50 και περιεκτικότητας 50 g/L συναρτήσει του χρόνου

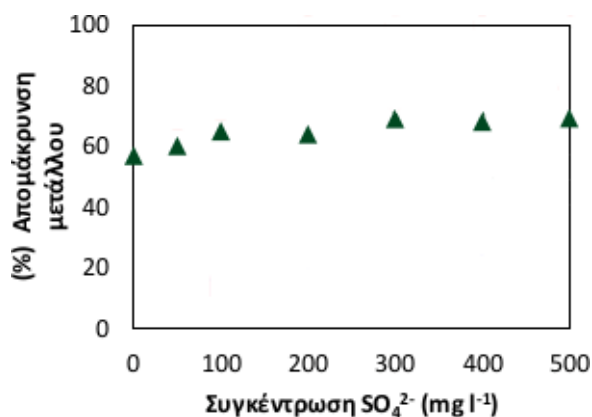


Διάγραμμα 50: Ποσοστό απομάκρυνσης θειικού χαλκού (CuSO_4) συγκέντρωσης 300 ppm με χρήση φυσικού - τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 70:30 και περιεκτικότητας 50 g/L συναρτήσει του χρόνου

Η περιεκτικότητα που χρησιμοποιήθηκε και για τα δύο ορυκτά είναι τα 50 g/L, λόγω της μικρής απομάκρυνσης των θειικών σε μικρότερες περιεκτικότητες.

Από τα παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι η απομάκρυνση χαλκού με χρήση φυσικού – τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 50:50 εμφανίζει παροδική εκρόφηση μετά το 10^ο λεπτό, και μέχρι το 105^ο λεπτό εμφανίζει πολύ μικρή άνοδο της τάξης του 5%. Έπειτα, η απομάκρυνση αυξάνεται με ταχύτερους ρυθμούς καταλήγοντας στο σημείο ισορροπίας να απομακρύνεται το 48% της αρχικής συγκέντρωσης χαλκού. Κατά την απομάκρυνση των θειικών, στα αρχικά στάδια η απομάκρυνση δεν εξελίσσεται με πολύ γρήγορους ρυθμούς, αλλά επιτυγχάνεται ισορροπία μόλις στο 30^ο λεπτό. Κατά την απομάκρυνση χαλκού με χρήση φυσικού – τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 70:30 παρατηρείται σταθερότητα από τα 25 πρώτα λεπτά μέχρι το 105^ο λεπτό, ενώ έπειτα ακολουθεί αύξηση του ποσοστού

απομάκρυνσης της τάξης του 5%. Η απομάκρυνση των θειικών, αντίθετα, φτάνει στη μέγιστη τιμή της από τα πρώτα 5 λεπτά, αλλά ακολουθεί εκρόφηση και επαναρρόφηση μέχρι το μέγιστο αυτό.



Σχήμα 18: Επίδραση της συγκέντρωσης των θειικών (SO_4^{2-}) στην απομάκρυνση χαλκού (Cu^{2+}) σε υδατικά διαλύματα ($pH = 6$, $C_{0,μετάλλου} = 320\ mg/L$) (Κάτσου, 2011)

Στο παραπάνω σχήμα απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση χαλκού από υδατικά διαλύματα ($pH = 6$) συναρτήσει της συγκέντρωσης θειικών. Η παρουσία ανιόντων στο διάλυμα συμβάλλει σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των μεταλλικών κατιόντων, λόγω του σχηματισμού αδιάλυτων συμπλόκων/ιζημάτων μεταξύ του μετάλλου και των ανιόντων. Επιπλέον, τα σύμπλοκα/ιζήματα που πιθανά δημιουργούνται ή δεσμεύονται στην επιφάνεια των ορυκτών καθιστούν ανενεργές (βουλώνουν) κάποιες θέσεις προσρόφησης με αποτέλεσμα να δυσχεραίνεται η διάχυση των ιόντων του μετάλλου στο εσωτερικό των ορυκτών. Στο εξεταζόμενο pH , ο χαλκός κατακρημνίζεται σε μορφή υδροξειδίων. Σύμφωνα με την έρευνα της Κάτσου, η παρουσία θειικών συμβάλλει κατά 3,20 – 12,37% στην απομάκρυνση του χαλκού. Συνεπώς, μπορεί να θεωρηθεί ότι τα SO_4^{2-} σχηματίζουν με το Cu διαλυτές ενώσεις ($CuSO_4$) και δεν επηρεάζεται η ιοντοεναλλαγή τους από τα φυσικά τροποποιημένα ορυκτά. Αντίθετα, η ταυτόχρονη μείωση της συγκέντρωσή του μετάλλου και του ανιόντος ενδεχομένως βοηθάει την περαιτέρω απομάκρυνση και των δυο ιόντων με ιοντοεναλλαγή με χρήση φυσικού-τροποποιημένου ορυκτού, λόγω της μείωσης της ιοντικής ατμόσφαιρας και της αύξησης της ευκινησίας τους.

Στο παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται η ικανότητα απομάκρυνσης χαλκού και θειικών ανιόντων των τροποποιημένων ορυκτών (q_e) και η επί της εκατό απομάκρυνση του μετάλλου και των ανιόντων.

Πίνακας 14: Ικανότητα και ποσοστό απομάκρυνσης χαλκού και θειικών ανιόντων με χρήση φυσικού - τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 50:50 και θερμικουλίτη αναλογίας 70:30

	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης	
	% Απομάκρυνσης	q_e	% Απομάκρυνσης	q_e
Cu^{2+}	47,84	3,127	72,99	4,7703
SO_4^{2-}	10,92	0,7125	12,07	0,7875

7.4. Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων και Ανιόντων σε Κλίνες

Ιοντοεναλλαγής

Η ιοντοεναλλαγή κατιόντων και ανιόντων με χρήση φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών κοκκομετρίας 0,18 – 1 mm μελετήθηκε σε κλίνη ύψους 70 cm και διαμέτρου 2 cm. Συνεπώς, προκύπτουν οι παρακάτω λόγοι:

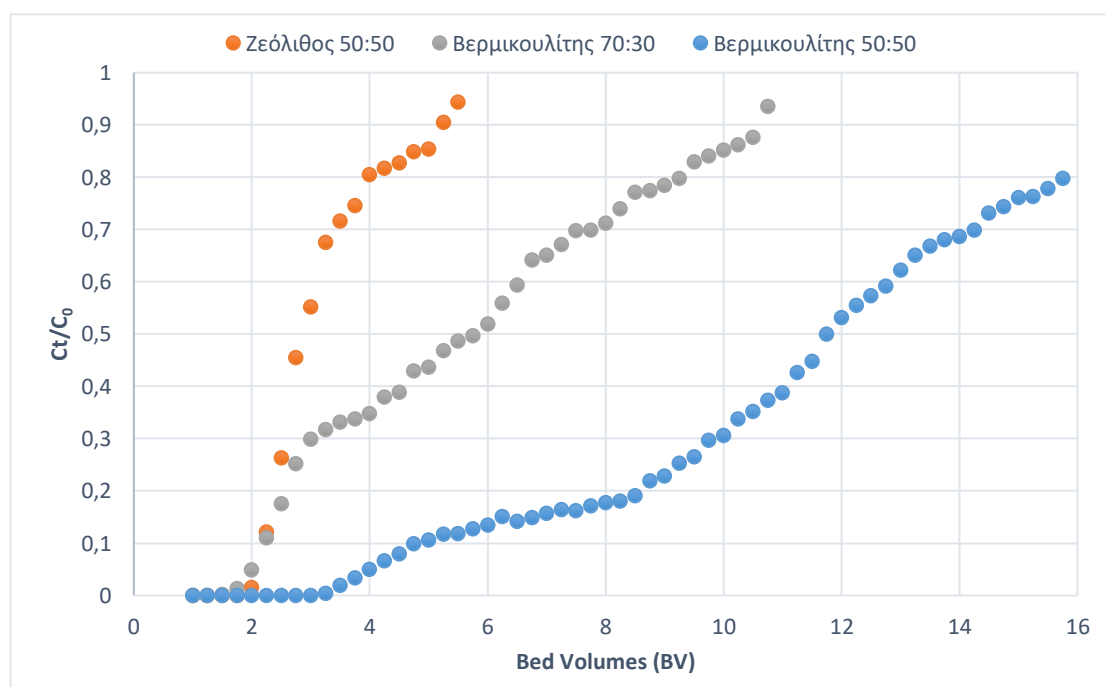
$$\frac{Z}{D} = 35, \quad \frac{D}{d_p} = 33,89, \quad \frac{Z}{d_p} = 118,64,$$

όπου D = η διάμετρος της κλίνης, Z = το ύψος της κλίνης και d_p = η μέση διάμετρος των σωματιδίων. Αυτοί οι παράμετροι ικανοποιούν τις προϋποθέσεις, εκτός του δεύτερου λόγου ο οποίος θα έπρεπε να είναι μικρότερος του 30.

Στα πειράματα που ακολουθούν, χρησιμοποιήθηκε η μικρότερη δυνατή κοκκομετρία (0,18 – 1 mm) διότι ελαττώνοντας την κοκκομετρία η απόδοση στις διεργασίες προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής αυξάνεται. Το φαινόμενο αυτό εντείνεται κατά την ιοντοεναλλαγή ανιόντων από τροποποιημένα ορυκτά, καθώς μειώνεται και ο βαθμός τροποποίησης του ορυκτού με τη μείωση της εξωτερικής του επιφάνειας. Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η χρήση μικρών κοκκομετριών έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της πτώσης πίεσης στην κλίνη, η οποία πρέπει γενικά να αποφεύγεται

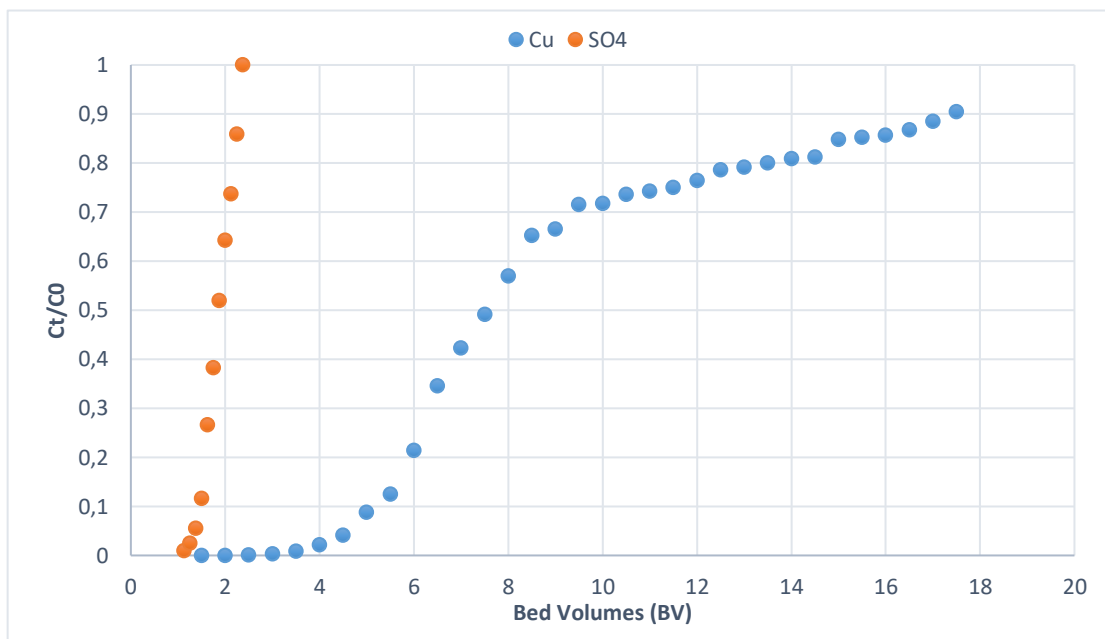
7.4.1. 8ος Πειραματικός Κύκλος: Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων και Ανιόντων με Χρήση Τροποποιημένων Φυσικών Ορυκτών σε Κλίνες Ιοντοεναλλαγής

Η μελέτη σταθερών κλινών ιοντοεναλλαγής χρωμικών ανιόντων με πληρωτικό υλικό φυσικό – τροποποιημένο ορυκτό κοκκομετρίας 0,18 – 1 mm για υδατικά διαλύματα έδωσε τις παρακάτω καμπύλες διασπάσεως. Στις καμπύλες διασπάσεως το C_t αντιστοιχεί στη συγκέντρωση εξόδου του διαλύματος σε σχέση με το χρόνο και το C_0 στη συγκέντρωση εισόδου του διαλύματος.

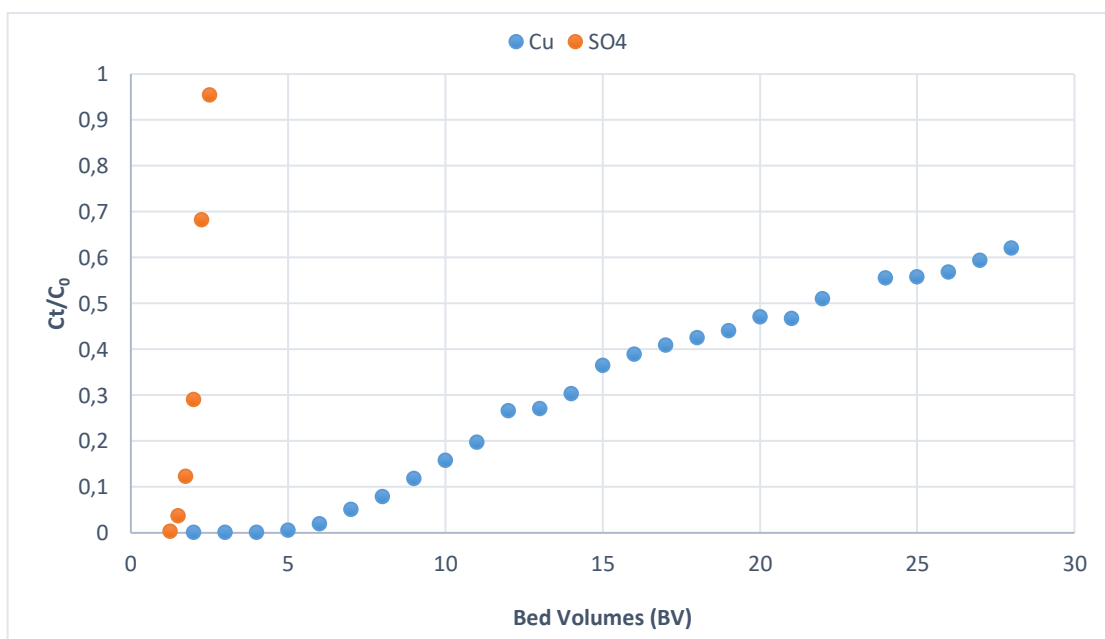


Διάγραμμα 51: Χααρακτηριστικές καμπύλες εξόδου χρωμικών ανιόντων με χρήση φυσικών-τροποποιημένων ορυκτών διαφορετικής αναλογίας

Από το παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι πληρωμένη κλίνη με βερμικουλίτη αναλογίας φυσικού – τροποποιημένου ορυκτού 50:50 απομακρύνει καλύτερα τα χρωμικά ανιόντα, ακολουθεί ο βερμικουλίτης με αναλογία 70:30 και έπεται ο ζεόλιθος αναλογίας 50:50. Στις δύο τελευταίες περιπτώσεις όμως παρουσιάζονται κάποιες διαφοροποιήσεις κατά τη διάρκεια της ιοντοεναλλαγής. Στην αρχή της διεργασίας και μέχρι το 5%, φαίνεται να ευνοείται η χρήση του ζεόλιθου, ενώ ακολούθως η χρήση του βερμικουλίτη παρουσιάζεται ως ευνοϊκότερη.



Διάγραμμα 52: Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου θειικού χαλκού με χρήση φυσικού-τροποποιημένου ζεόλιθου αναλογίας 50:50



Διάγραμμα 53: Χαρακτηριστικές καμπύλες εξόδου θειικού χαλκού με χρήση φυσικού-τροποποιημένου βερμικουλίτη αναλογίας 70:30

Από τις παραπάνω καμπύλες εξόδου συμπεραίνεται ότι μεγαλύτεροι όγκοι κλίνης απαιτούνται για την απορρόφηση θειικών σε σχέση με το χαλκό μέχρι το σημείο διασπάσεως

και για τα δύο ορυκτά. Τα θειικά ανιόντα απομακρύνονται καλύτερα από το βερμικουλίτη από ότι από το ζεόλιθο, αν και η διαφορά τους είναι σχετικά μικρή. Αντίθετα, ο χαλκός απομακρύνεται σαφώς καλύτερα από τη πληρωμένη κλίνη βερμικουλίτη. Συγκεντρωτικά, στα πειράματα σταθερών κλινών οι όγκοι κλίνης που απαιτούνται μέχρι το σημείο διάσπασης ακολουθούν τη σειρά: $V_{Cu} > V_{Cr(VI)} > V_{SO_4}$, ενώ η κλίνη ζεόλιθου φτάνει στο 100% πολύ πιο σύντομα από αυτή του βερμικουλίτη με αποτέλεσμα να απαιτούνται μικρότεροι όγκοι κλίνης.

Με βάση τα παραπάνω, μπορούν να υπολογιστούν οι όροι:

$$A = \int_0^t C_{abs} dt, \quad q_t = \frac{Q * A}{100}, \quad \%removal = \frac{A}{C_0 * t} * 100, \quad q_e = \frac{q_t}{m}$$

όπου Q = η παροχή (ml/min), m = μάζα στερεού, A = η επιφάνεια κάτω από την καμπύλη διασπάσεως, %removal = το ποσοστό απομάκρυνσης, q_t = η χωρητικότητα (σε mg), q_e = η ικανότητα απομάκρυνσης της κλίνης (mg/g_{στερεού}). Στους επόμενους πίνακες παρουσιάζονται τα σημεία διασπάσεως (V_{BR}), τα εκφρασμένα ως όγκοι κλίνης (BV) εξερχόμενου διαλύματος, καθώς και το ποσοστό απομάκρυνσης και το q_e στο σημείο διασπάσεως και στο τέλος της διεργασίας (Tot):

Πίνακας 15: Αποτελέσματα Σταθεροποιημένων Κλινών

Ζεόλιθος 50%						
	Cr (VI)		Cu		SO ₄ ⁻²	
	BR	Tot	BR	Tot	BR	Tot
V_{BR}	2,2		2,83		1,46	
% removal	99,30%	49,52%	86,18%	45,96%	66,50%	53,42%
q_e	0,3298	0,6724	1,1327	2,41	0,0846	0,2336
Βερμικουλίτης 30%						
V_{BR}	2,46		8,54		1,68	
% removal	98,66%	50,48%	84,53%	66,46%	53,85%	56,15%
q_e	0,705	2,572	3,451	9,798	0,165	0,46
Βερμικουλίτης 50%						
V_{BR}	4,8					
% removal	97,91%	70,50%	-			
q_e	1,355	3,794				

Από την ποσοστιαία απομάκρυνση μέχρι το σημείο διάσπασης, καθώς και από τα διαγράμματα, γίνεται εμφανές ότι ο ζεόλιθος είναι ευνοϊκότερος από τον βερμικουλίτη και προσεγγίζει καλύτερα την ιδανική συμπεριφορά σε ότι αφορά τις διεργασίες ιοντοεναλλαγής σε κλίνες. Αυτό συμβαίνει διότι ο ζεόλιθος παρουσιάζει μεγαλύτερη σφαιρικότητα σε σχέση με τον βερμικουλίτη, γεγονός που ευνοεί την ιοντοεναλλαγή σε κλίνες.

Η παροχή που χρησιμοποιήθηκε είναι 5 BV/h. Η αποδοτικότητα της διεργασίας ευνοείται από τη χρήση χαμηλής ροής. Οι χαμηλοί ρυθμοί ροής σε κλίνες οδηγούν σε μεγάλους χρόνους επαφής, οι οποίοι κρίνονται αναγκαίοι λόγω των σχετικά χαμηλών ρυθμών φόρτισης των ζεολιθών με μέταλλα. Κάθε συγκεκριμένος όγκος του υλικού στη κλίνη έρχεται σε επαφή με το διάλυμα που επεξεργάζεται για μια περιορισμένη χρονική διάρκεια. Αυτός ο χρόνος είναι συχνά μικρός για να διασφαλιστεί ικανοποιητική τοπική ισορρόπηση. Είναι προφανές ότι η αποτυχία επίτευξης τοπικής ισορροπίας μέσα στη κλίνη έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση της αποδοτικότητας της διεργασίας. Ωστόσο, η χρήση χαμηλών ταχυτήτων ρευστού αντιστοιχούν σε χαμηλούς φαινόμενους αριθμούς Re_p (0,55 – 0,95) και είναι γνωστό ότι όσο χαμηλότερος

είναι ο αριθμός Re_p , τόσο μικρότερος είναι ο συντελεστής συναγωγής στο υγρό οριακό στρώμα και τόσο μεγαλύτερο το πάχος αυτού.

Ωστόσο η χρήση χαμηλών ροών μπορεί να έχει και κάποια ιδιαίτερα αρνητικά αποτελέσματα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ανωροϊκό σύστημα με σκοπό την πλήρη διαβροχή του υλικού. Σε διεργασίες όπου χρησιμοποιούνται κατωροϊκά συστήματα η διαβροχή του υλικού εξαρτάται άμεσα από την ογκομετρική παροχή και είναι συχνά μη ικανοποιητική εάν δεν χρησιμοποιηθούν κατάλληλοι κατανομείς υγρού στη κορυφή της κλίνης. Γενικά, χαμηλώνοντας την ογκομετρική παροχή το υγρό παρακράτημα και άρα και η διαβροχή του υλικού πλήρωσης ελαττώνεται και παράλληλα η εμφάνιση μη ιδανικοτήτων στη ροή, όπως η κανάλωση, μπορούν να έχουν σοβαρές αρνητικές συνέπειες στην αποδοτικότητα της διεργασίας (Milan et al., 1970). Χαμηλό υγρό παρακράτημα σημαίνει ότι ένα ποσοστό του υλικού πλήρωσης δεν διαβρέχεται ικανοποιητικά και ουσιαστικά δεν είναι ενεργό κατά τη κατεργασία του υγρού διαλύματος, ενώ το αποτέλεσμα των μη ιδανικοτήτων στη ροή είναι ότι κάποιο ποσοστό του υγρού μπορεί να διέρχεται μέσα από τη κλίνη μέσω κάποιων συγκεκριμένων καναλιών (channelling), και έτσι φτάνει στην έξοδο της κλίνης ουσιαστικά χωρίς να έχει κατεργαστεί ικανοποιητικά (Inglezakis & Grigoropoulou, 2004).

7.4.2. Σύγκριση διεργασίας κλίνης και διαλείποντος έργου πλήρους ανάμιξης

Τα αποτελέσματα των διεργασιών που διεξήχθησαν στις κλίνες ιοντοεναλλαγής (πειραματικός κύκλος 6) μπορούν να συγκριθούν με τα πειράματα που διενεργήθηκαν στα συστήματα διαλείποντος έργου πλήρους ανάμιξης (πειραματικός κύκλος 5). Από τα παραπάνω πειράματα συμπεραίνεται ότι η σειρά εκλεκτικότητας παραμένει η ίδια και ακολουθεί τη σειρά: $Cu > Cr(VI) > SO_4^{2-}$.

Συγκρίνοντας τις διεργασίες της σταθεροποιημένης κλίνης και του διαλείποντος έργου με βάση την ικανότητα απομάκρυνσης των ορυκτών ως προς ιόντα, φαίνεται ότι η σταθεροποιημένη κλίνη υστερεί σε ότι αφορά την βέλτιστη εκμετάλλευση της μάζας του ορυκτού. Παρόλα αυτά, μπορεί να εξαχθεί το γενικό συμπέρασμα ότι για μια συγκεκριμένη αναλογία όγκου διαλύματος προς μάζα ιοντοεναλλάκτη (V/m) που μπορεί να επεξεργαστεί η διεργασία κλίνης, ο χρόνος κατεργασίας αναμένεται σημαντικά χαμηλότερος από ότι στο σύστημα διαλείποντος έργου. Ωστόσο το τελευταίο είναι δυνατόν να επιτύχει το επιθυμητό αποτέλεσμα για σημαντικά μεγαλύτερη αναλογία (V/m), αλλά ο χρόνος που απαιτείται αυξάνεται επίσης σημαντικά.

Κεφάλαιο 8: Συμπεράσματα

8.1. Συμπεράσματα

Στην παρούσα διεργασία μελετήθηκε η ιοντοεναλλαγή βαρέων μετάλλων και ανιόντων με χρήση φυσικών και τροποποιημένων ορυκτών. Η διεργασία αυτή υπερέχει έναντι άλλων διεργασιών λόγω του κόστους, της απλότητας του σχεδιασμού, της ευκολίας της λειτουργίας και στο ότι οδηγεί στο σχηματισμό μη επιβλαβών ουσιών. Τα βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν ήταν τα Pb, Ni, Cr (III), Cu, Zn, Cd και Mn, ενώ τα ανιόντα ήταν τα NO₃, CrO₄ και SO₄. Τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν ο κλινοπτιλόλιθος και ο βερμικουλίτης.

Η μελέτη της ιοντοεναλλαγής βαρέων μετάλλων με φυσικά ορυκτά σε συστήματα διαλείποντος έργου, πλήρους ανάμειξης κατέληξε στα εξής συμπεράσματα:

- η προκύπτουσα σειρά εκλεκτικότητας για τον κλινοπτιλόλιθο είναι η εξής: Pb > Cr (III) > Ni > Cu > Cd > Mn > Zn, ενώ για τον βερμικουλίτη είναι η εξής: Cr (III) > Pb > Ni > Cu > Zn > Cd > Mn.
- ο βερμικουλίτης είναι αποτελεσματικότερος στην απομάκρυνση των μετάλλων σε σχέση με τον ζεόλιθο, φτάνοντας ποσοστά απομάκρυνσης άνω του 75% για τα περισσότερα βαρέα μέταλλα σε περιεκτικότητα 10 g/L.
- αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού οδηγεί σε αύξηση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης λόγω της αύξησης των διαθέσιμων θέσεων πρόσδεσης, αλλά και σε μείωση της αποδοτικότητας της διεργασίας υπολογισμένη με βάση τη συγκέντρωση των μετάλλων που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή (q_e).

Η μελέτη της ιοντοεναλλαγής βαρέων μετάλλων και ανιόντων με φυσικά και τροποποιημένα ορυκτά σε συστήματα διαλείποντος έργου, πλήρους ανάμειξης κατέληξε στα εξής συμπεράσματα:

- ο βερμικουλίτης, λόγω του μεγαλύτερου βαθμού τροποποίησης με την οργανική ένωση HDTMA-Br που παρουσιάζει, απομακρύνει τα ανιόντα σε μεγαλύτερο ποσοστό από το ζεόλιθο, ενώ παραμένει αποτελεσματικότερος στην απομάκρυνση των μετάλλων σε σχέση με τον ζεόλιθο.
- η σειρά εκλεκτικότητας για τα βαρέα μέταλλα δεν αλλάζει. Αύξηση της αναλογίας τροποποιημένου ορυκτού επιφέρει μείωση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και αύξηση της απομάκρυνσης ανιόντων, λόγω μείωση των θέσεων κατιοντοεναλλαγής και αντίστοιχη αύξηση των θέσεων ανιοντοεναλλαγής. Μάλιστα, η μείωση της απομάκρυνσης των κατιόντων ακολουθεί τη σειρά εκλεκτικότητας, με τη μεγαλύτερη μείωση να εμφανίζεται κατά την απομάκρυνση του ψευδαργύρου και του μαγγανίου για τον ζεόλιθο και τον βερμικουλίτη αντίστοιχα και τη μικρότερη να εμφανίζεται για το μόλυβδο και το χρώμιο. Σε αναλογία 50:50, ο ζεόλιθος διατήρησε το 30-45% της ικανότητας προσρόφησης του για τα μέταλλα Mn, Cd, Cu και Zn, ενώ τα αντίστοιχα ποσοστά για τα Pb, Cr και Ni κυμαίνονται άνω του 80%. Ο βερμικουλίτης, αντίστοιχα διατήρησε άνω του 70% της ικανότητας προσρόφησης του για όλα τα μέταλλα.
- η απομάκρυνση των χρωμικών και νιτρικών ανιόντων έφτασε το 30% για τον ζεόλιθο και το 55% για τον βερμικουλίτη, ενώ η απομάκρυνση των θειικών αποδείχτηκε λιγότερο αποτελεσματική σε σχέση με τα άλλα δυο ανιόντα.
- αύξηση της αναλογίας τροποποιημένου ορυκτού επιφέρει μείωση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων και αύξηση της απομάκρυνσης ανιόντων, λόγω μείωση των θέσεων κατιοντοεναλλαγής και αντίστοιχη αύξηση των θέσεων

ανιοντοεναλλαγής. Μάλιστα, η μείωση της απομάκρυνσης των κατιόντων ακολουθεί τη σειρά εκλεκτικότητας, με τη μεγαλύτερη μείωση να εμφανίζεται κατά την απομάκρυνση του ψευδαργύρου και του μαγγανίου για τον ζεόλιθο και τον βερμικουλίτη αντίστοιχα και τη μικρότερη να εμφανίζεται για το μόλυβδο και το χρώμιο. Σε αναλογία 50:50, ο ζεόλιθος διατήρησε το 30-45% της ικανότητας προσρόφησης του για τα μέταλλα Mn, Cd, Cu και Zn, ενώ τα αντίστοιχα ποσοστά για τα Pb, Cr και Ni κυμαίνονται άνω του 80%. Ο βερμικουλίτης, αντίστοιχα διατήρησε άνω του 70% της ικανότητας προσρόφησης του για όλα τα μέταλλα.

- αύξηση της κοκκομετρίας των ορυκτών επιφέρει μείωση της επιφάνειάς τους και συνεπώς μείωση του βαθμού τροποποίησής τους, η οποία οδήγησε σε μείωση της απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων κατά 50% με αύξηση κοκμοκετρίας του βερμικουλίτη από μικρότερης των 0,18 mm σε 0,18 – 1 mm.
- η χρήση μίγματος φυσικού και τροποποιημένου ορυκτού δεν επιφέρει μεταβολή στην απομάκρυνση κατιόντων ή και ανιόντων σε σχέση με τη μεμονωμένη χρήση τους.

Η μελέτη της ιοντοεναλλαγής βαρέων μετάλλων και ανιόντων με φυσικά και τροποποιημένα ορυκτά σε σταθερές κλίνες οδήγησε στα εξής συμπεράσματα:

- η σφαιρικότητα των κόκκοι του ζεόλιθου σε σχέση με τα φυλλοπυριτικά ορυκτά, οδηγεί σε καλύτερη ροή μέσα στην κλίνη και συνεπώς οι σταθερές κλίνες με ζεόλιθο ως πληρωτικό υλικό παρουσιάζονται ως ευνοϊκότερες σε σχέση με τις κλίνες βερμικουλίτη. Παρόλα αυτά, ο βερμικουλίτης απομακρύνει μεγαλύτερες ποσότητες ιόντων.
- η διεργασία της σταθερής κλίνης είναι λιγότερο αποδοτική ως προς την αξιοποίηση της προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών σε σχέση με τα συστήματα διαλείποντως έργου, αλλά ο χρόνος κατεργασίας που απαιτείται είναι σημαντικά μικρότερος.

8.2.Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Τα πειραματικά δεδομένα τα οποία προέκυψαν στην παρούσα εργασία θα μπορούσαν να προσαρμοστούν σε μοντέλα κινητικών, με στόχο το καλύτερο σχεδιασμό και μοντελοποίηση των διαδικασιών. Ιδιαίτερα η χρήση της ψευδο-δεύτερης τάξης κινητικής ενδείκνυται σύμφωνα με τη βιβλιογραφία για την εφαρμογή σε διεργασίες απομάκρυνσης ανιόντων από τροποποιημένα ορυκτά, αλλά και σε διεργασίες απομάκρυνσης κατιόντων από το βερμικουλίτη. Θα πρέπει επίσης να πραγματοποιηθεί εξέταση της ισορροπίας της προσρόφησης, μέσω ισόθερμων μοντέλων, με το βέλτιστο βιβλιογραφικά μοντέλο να αποτελεί η εξίσωση ισορροπίας Langmuir.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει και η μελέτη της ταυτόχρονης αναγέννησης των επιβαρυμένων με κατιοντικούς και ανιοντικούς ρύπους ορυκτά. Η αναγέννηση αυτή θα πρέπει να απομακρύνει επιτυχώς τα επιβλαβή ιόντα, επηρεάζοντας τη διπλοστοιβάδα HDTMA-Br στον ελάχιστο βαθμό. Η δυνατότητα επαναχρησιμοποίηση των ορυκτών επηρεάζει τη οικονομική βιωσιμότητα της μεθόδου.

Τέλος, η εφαρμογή της μεθόδου σε πραγματικές ροές αποβλήτων από βιομηχανίες όπως χρώματος και επιμεταλλεύσεως πρέπει να μελετηθεί περαιτέρω.

Βιβλιογραφία

- Adriano, D. C. (2001). *Trace Elements in Terrestrial Environments*. Springer New York. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-21510-5>
- Alloway, B. J. (2013). Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability. In *Springer eBooks*.
- Alloway, B. J., & Steinnes, E. (1999). Anthropogenic Additions of Cadmium to Soils. In *Cadmium in Soils and Plants*. https://doi.org/10.1007/978-94-011-4473-5_5
- Arora, M., Kiran, B., Rani, S., Rani, A., Kaur, B., & Mittal, N. (2008). Heavy metal accumulation in vegetables irrigated with water from different sources. *Food Chemistry*, 111(4), 811–815. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2008.04.049>
- Arun Kabata-Pendias, A. B. M. (2019). Trace Elements form Soil to Human. In *Journal of Chemical Information and Modeling* (Vol. 53, Issue 9).
- ATSDR. (2005). Toxicological Profile for Zinc. Atlanta, GA: *U.S. Department of Public Health and Human Services, Public Health Service.*, August.
- Auerbach, S. M., Carrado, K. A., & Dutta, P. K. (2003). Handbook of Zeolite Science and Technology. In *Handbook of Zeolite Science and Technology*. <https://doi.org/10.1201/9780203911167>
- Baker, D. H., & Ammerman, C. B. (1995). Zinc bioavailability. In *Bioavailability of Nutrients for Animals* (pp. 367–398). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/b978-012056250-3/50044-5>
- Barceloux, D. G. (1999). Copper. In *Journal of Toxicology - Clinical Toxicology* (Vol. 37, Issue 2, pp. 217–230). <https://doi.org/10.1081/CLT-100102421>
- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2013). *Handbook of clay science: Part A and Part B* (Faïza Bergaya & Gerhard Lagaly (eds.)). Elsevier Science.
- Bernardo, G. R. R., Rene, R. M. J., & Alfaro-De la, A. D. la T. (2009). Chromium (III) uptake by agro-waste biosorbents: Chemical characterization, sorption-desorption studies, and mechanism. *Journal of Hazardous Materials*, 170(2–3), 845–854. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.046>
- Bertinato, J. (2015). Copper: Physiology. In *Encyclopedia of Food and Health* (pp. 321–326). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-384947-2.00201-4>
- Beukes, J. P., du Preez, S. P., van Zyl, P. G., Paktunc, D., Fabritius, T., Päätaalo, M., & Cramer, M. (2017). Review of Cr(VI) environmental practices in the chromite mining and smelting industry – Relevance to development of the Ring of Fire, Canada. In *Journal of Cleaner Production* (Vol. 165, pp. 874–889). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.07.176>
- Brevik, E. C., & Burgess, L. C. (2013). *Soils and human health*. CRC Press.
- Broadley, M. R., White, P. J., Hammond, J. P., Zelko, I., & Lux, A. (2007). Zinc in plants: Tansley review. In *New Phytologist* (Vol. 173, Issue 4, pp. 677–702). John Wiley & Sons, Ltd. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2007.01996.x>

- Cervantes, C., Campos-García, J., Devars, S., Gutiérrez-Corona, F., Loza-Tavera, H., Torres-Guzmán, J. C., & Moreno-Sánchez, R. (2001). Interactions of chromium with microorganisms and plants. *FEMS Microbiology Reviews*, 25(3), 335–347. <https://doi.org/10.1111/j.1574-6976.2001.tb00581.x>
- Cima, F. (2019). Tin: Environmental pollution and health effects. *Encyclopedia of Environmental Health*, July, 65–75. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.11198-4>
- Das, N. C., & Bandyopadhyay, M. (1991). Removal of lead by vermiculite medium. *Applied Clay Science*, 6(3), 221–231. [https://doi.org/10.1016/0169-1317\(91\)90027-7](https://doi.org/10.1016/0169-1317(91)90027-7)
- Edelstein, M., & Ben-Hur, M. (2018). Heavy metals and metalloids: Sources, risks and strategies to reduce their accumulation in horticultural crops. In *Scientia Horticulturae* (Vol. 234). <https://doi.org/10.1016/j.scienta.2017.12.039>
- Flanagan, D. M. (2018). *Zeolites 2016*. 84(1), 2016.
- Furini, A. (Ed.). (2012). *Plants and Heavy Metals*. Springer Netherlands. <https://doi.org/10.1007/978-94-007-4441-7>
- Gaetke, L. M., & Chow, C. K. (2003). Copper toxicity, oxidative stress, and antioxidant nutrients. In *Toxicology* (Vol. 189, Issues 1–2, pp. 147–163). Elsevier Ireland Ltd. [https://doi.org/10.1016/S0300-483X\(03\)00159-8](https://doi.org/10.1016/S0300-483X(03)00159-8)
- Genchi, G., Carocci, A., Lauria, G., Sinicropi, M. S., & Catalano, A. (2020). Nickel: Human health and environmental toxicology. In *International Journal of Environmental Research and Public Health* (Vol. 17, Issue 3). <https://doi.org/10.3390/ijerph17030679>
- Godwin, H. A. (2001). The biological chemistry of lead. In *Current Opinion in Chemical Biology* (Vol. 5, Issue 2). [https://doi.org/10.1016/S1367-5931\(00\)00194-0](https://doi.org/10.1016/S1367-5931(00)00194-0)
- Grimshaw, R. W. (1971). *The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramics Materials*. London: Ernest Benn Limited, 4th Edition.
- Guertin, J., Jacobs, J. A., & Avakian, C. P. (2016). Chromium(VI) Handbook. In *Chromium(VI) Handbook*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9780203487969>
- Gulson, B., Mizon, K., Taylor, A., Korsch, M., Stauber, J., Davis, J. M., Louie, H., Wu, M., & Swan, H. (2006). Changes in manganese and lead in the environment and young children associated with the introduction of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in gasoline - Preliminary results. *Environmental Research*, 100(1), 100–114. <https://doi.org/10.1016/j.envres.2005.03.013>
- Hawkes, S. J. (1997). What Is a “Heavy Metal”? *Journal of Chemical Education*, 74(11). <https://doi.org/10.1021/ed074p1374>
- He, Z. L., Yang, X. E., & Stoffella, P. J. (2005). Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment. In *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* (Vol. 19, Issues 2–3). <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2005.02.010>
- Helfferrich, F. G. (1962). *Ion exchange*. McGraw-Hill.

- Inglezakis, V. J., & Grigoropoulou, H. (2004). Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors. *Journal of Hazardous Materials*, 112(1–2), 37–43. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.02.052>
- Inglezakis, V. J., & Pouloupoulos, S. G. (2006). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis. In *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-52783-7.X5000-9>
- Inglezakis, V. J., & Zorpas, A. A. (2012). Handbook of natural zeolites. In *Handbook of Natural Zeolites*. <https://doi.org/10.2174/97816080526151120101>
- Jaishankar, M., Tseten, T., Anbalagan, N., Mathew, B. B., & Beeregowda, K. N. (2014). Toxicity, mechanism and health effects of some heavy metals. In *Interdisciplinary Toxicology* (Vol. 7, Issue 2, pp. 60–72). Slovak Toxicology Society. <https://doi.org/10.2478/intox-2014-0009>
- Kabata-Pendias, A. (2010). Trace Elements in Soils and Plants. In *Trace Elements in Soils and Plants, Fourth Edition*. CRC Press. <https://doi.org/10.1201/b10158>
- Li, Z., Anghel, I., & Bowman, R. S. (1998). Sorption of oxyanions by surfactant-modified zeolite. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 19(6–7). <https://doi.org/10.1080/01932699808913218>
- Li, Z., & Hong, H. (2009). Retardation of chromate through packed columns of surfactant-modified zeolite. *Journal of Hazardous Materials*, 162(2–3), 1487–1493. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.06.061>
- Li, Z., Roy, S. J., Zou, Y., & Bowman, R. S. (1998). Long-term chemical and biological stability of surfactant-modified zeolite. *Environmental Science and Technology*, 32(17), 2628–2632. <https://doi.org/10.1021/es970841e>
- Li, Z., Willms, C., Roy, S., & Bowman, R. S. (2003). Desorption of hexadecyltrimethylammonium from charged mineral surfaces. *Environmental Geosciences*, 10(1), 37–45. <https://doi.org/10.1306/eg100103001>
- Markovska, I. (2018). SYNTHETIC ZEOLITES - STRUCTURE, CLASIFICACION, CURRENT TRENDS IN ZEOLITE SYNTHESIS - D_GEORGIEV.pdf. *International Science Conference: Economics and Society Develop, September 2009*, 1–6. http://www.sustz.com/Proceeding09/Papers/Technical studies/D_GEORGIEV.pdf
- McBride, M. B. (1991). Processes of heavy and transition metal sorption by soil minerals. *Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface*, 149–175. https://doi.org/10.1007/978-94-017-1909-4_5
- McCabe, W. L., Smith, J. C., & Harriott, P. (1993). Unit operation in Chemical Engineering. In *McGraw-Hill Chemical Engineering Series* (Vol. 1).
- Mercurio, M., Sarkar, B., & Langella, A. (2018). Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials: Environmental and Pharmaceutical Applications. In *Modified Clay and Zeolite Nanocomposite Materials: Environmental and Pharmaceutical Applications*. Elsevier.
- Milan, Z., Sanchez, E., Weiland, P., Pozas, C. de las, & Borja, R. (1970). The chemical engineering journal. In *Chemical engineering journal* (Vol. 66). Elsevier Pub. Co.

- Millini, R., Bellussi, G., Smeets, S., Xiaodong, Z., & Strohmaier, K. (2017). Zeolites in Catalysis Properties and Applications. In J. Cejka, R. Morris, & P. Nachtigall (Eds.), *RSC Catalysis Series* (Vols. 28, 4). CPI Group.
- Misaelides, P. (2011). Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review. *Microporous and Mesoporous Materials*, 144(1–3), 15–18.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.03.024>
- Morrow, H. (2001). Environmental and human health impact assessments of battery systems. *Industrial Chemistry Library*, 10(C), 1–34. [https://doi.org/10.1016/S0926-9614\(01\)80003-4](https://doi.org/10.1016/S0926-9614(01)80003-4)
- Nasanjargal, S., Munkhpurev, B.-A., Kano, N., Kim, H.-J., & Ganchimeg, Y. (2021). The Removal of Chromium(VI) from Aqueous Solution by Amine-Functionalized Zeolite: Kinetics, Thermodynamics, and Equilibrium Study. *Journal of Environmental Protection*, 12(09), 654–675. <https://doi.org/10.4236/jep.2021.129040>
- Nriagu, J. O. (1996). A history of global metal pollution. In *Science* (Vol. 272, Issue 5259). <https://doi.org/10.1126/science.272.5259.223>
- Papanikolaou, N. C., Hatzidaki, E. G., Belivanis, S., Tzanakakis, G. N., & Tsatsakis, A. M. (2005). Lead toxicity update. A brief review. In *Medical Science Monitor* (Vol. 11, Issue 10).
- Pourret, O., Bollinger, J., Hursthouse, A., Pourret, O., Bollinger, J., Hursthouse, A., & Metal, H. (2021). *Heavy Metal : a misused term ? To cite this version : HAL Id : hal-03174937 Heavy Metal : a misused term ?* 466–471.
- Rabin, R. (2008). The lead industry and lead water pipes “A modest campaign.” In *American Journal of Public Health* (Vol. 98, Issue 9, pp. 1584–1592). American Public Health Association. <https://doi.org/10.2105/AJPH.2007.113555>
- Reeve, P. J., & Fallowfield, H. J. (2017). The toxicity of cationic surfactant HDTMA-Br, desorbed from surfactant modified zeolite, towards faecal indicator and environmental microorganisms. *Journal of Hazardous Materials*, 339, 208–215.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.06.022>
- Reimann, C., Flem, B., Fabian, K., Birke, M., Ladenberger, A., Négrel, P., Demetriades, A., Hoogewerff, J., Albanese, S., Andersson, M., Arnoldussen, A., Baritz, R., Batista, M. J., Bel-lan, A., Cicchella, D., Dinelli, E., Vivo, B. De, Vos, W. De, Duris, M., ... Zomeni, Z. (2012). Lead and lead isotopes in agricultural soils of Europe - The continental perspective. *Applied Geochemistry*, 27(3), 532–542.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2011.12.012>
- Reiser, S., Powell, A., Yang, C.-Y., & Canary, J. (1987). Effect of copper intake on blood cholesterol and its lipoprotein distribution in men. *Undefined*.
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*. John Wiley and Sons.
- Senesi, G. S., Baldassarre, G., Senesi, N., & Radina, B. (1999). Trace element inputs into soils by anthropogenic activities and implications for human health. *Chemosphere*, 39(2).
[https://doi.org/10.1016/S0045-6535\(99\)00115-0](https://doi.org/10.1016/S0045-6535(99)00115-0)

- Shabbir, Z., Sardar, A., Shabbir, A., Abbas, G., Shamshad, S., Khalid, S., Natasha, Murtaza, G., Dumat, C., & Shahid, M. (2020). Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment. In *Chemosphere* (Vol. 259, p. 127436). Elsevier Ltd. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.127436>
- Shahid, M., Dumat, C., Khalid, S., Schreck, E., Xiong, T., & Niazi, N. K. (2017). Foliar heavy metal uptake, toxicity and detoxification in plants: A comparison of foliar and root metal uptake. In *Journal of Hazardous Materials* (Vol. 325, pp. 36–58). Elsevier B.V. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2016.11.063>
- Smith, J. M. (Joseph M. (1981). *Chemical engineering kinetics*. McGraw-Hill.
- Storch, H. Von, Costa-Cabral, M., Hagner, C., Feser, F., Pacyna, J., Pacyna, E., & Kolb, S. (2003). Four decades of gasoline lead emissions and control policies in Europe: A retrospective assessment. In *Science of the Total Environment* (Vol. 311, Issues 1–3, pp. 151–176). Elsevier. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00051-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00051-2)
- Taffarel, S. R., & Rubio, J. (2010). Removal of Mn²⁺ from aqueous solution by manganese oxide coated zeolite. *Minerals Engineering*, 23(14), 1131–1138. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.07.007>
- Tapiero, H., & Tew, K. D. (2003). Trace elements in human physiology and pathology: Zinc and metallothioneins. In *Biomedicine and Pharmacotherapy* (Vol. 57, Issue 9). [https://doi.org/10.1016/S0753-3322\(03\)00081-7](https://doi.org/10.1016/S0753-3322(03)00081-7)
- Tapiero, H., Townsend, D. M., & Tew, K. D. (2003). Trace elements in human physiology and pathology. Copper. In *Biomedicine and Pharmacotherapy* (Vol. 57, Issue 9, pp. 386–398). Elsevier Masson SAS. [https://doi.org/10.1016/S0753-3322\(03\)00012-X](https://doi.org/10.1016/S0753-3322(03)00012-X)
- Tchounwou, P. B., Yedjou, C. G., Patlolla, A. K., & Sutton, D. J. (2012). Heavy metal toxicity and the environment. In *EXS* (Vol. 101). https://doi.org/10.1007/978-3-7643-8340-4_6
- Tsitsishvili, G. V., Andronikashvili, T. G., Kirov, G. N., & Filizova, L. D. (1992). *Natural zeolites*. Ellis Horwood.
- Vavoulidou, E., Avramides, E. J., Papadopoulos, P., Dimirkou, A., Charoulis, A., & Konstantinidou-Doltsinis, S. (2005). Copper Content in Agricultural Soils Related to Cropping Systems in Different Regions of Greece. *Communications in Soil Science and Plant Analysis*, 36(4–6), 759–773. <https://doi.org/10.1081/CSS-200043367>
- Xu, S., & Boyd, S. A. (1995). Cationic Surfactant Adsorption by Swelling and Nonswelling Layer Silicates. *Langmuir*, 11(7), 2508–2514. <https://doi.org/10.1021/la00007a033>
- Αβράμη, Λ. (2018). Ευρωπαϊκή Περιβαλλοντική Πολιτική και η Ελληνική Πραγματικότητα.
- Αργύρη, Α. (2014). Βελτίωση ρυπασμένων εδαφών και υδάτων από φωσφορικά, κάδμιο και μόλυβδο και αξιοποίηση αυτών σε φυτά μεγάλης καλλιέργειας, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος.
- Γάτου, Μ-Α. (2019). Χημική τροποποίηση ζεόλιθου και ατταπουλγίτη για την κατασκευή φίλτρων δέσμευσης στοιχειακού υδραργύρου και παραγώγων του, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

- Γεωργακά, Ε. (2020). Προσρόφηση Βαρέων Μετάλλων σε Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Ατταπουλγίτη, Μεταπτυχιακή διατριβή, Γεωπονικό Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- Δορτσίου, Μ. (2009). Ηλεκτροχημική απομάκρυνση των νιτρικών και της αμμωνίας από υδατικά διαλύματα και περιβαλλοντικά δείγματα, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Ιγγλεζάκης, Β. (2002). Σχεδιασμός Σταθερών Κλινών Ιοντοεναλλαγής με Φυσικά Μέσα ως Πληρωτικό Υλικό, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Θάνος, Α. (2013). Απομάκρυνση Εξασθενούς Χρωμίου από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Τροποποιημένων Φυσικών Ορυκτών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Καρανδρέα, Ε. (2014). Μελέτη της επίδρασης ανόργανων πυριτικών αργίλων στην κρυστάλλωση, θερμική διάσπαση και στο μεταπολυμερισμό στερεάς κατάστασης του πολύ(τερεφθαλικού αιθυλεστέρα), Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Κάτσου, Ε. (2011). Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με Χρήση Μεμβρανών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Κασιγιάννη, Α. (2014). Χρήση του Ζεόλιθου για τη Δέσμευση και Απομάκρυνση Τοξικών Ουσιών από το Περιβάλλον και τον Ανθρώπινο Οργανισμό, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα.
- Κορκολής, Α. (2013). Μελέτη, διαχείριση και αξιοποίηση λυμάτων με υψηλή συγκέντρωση θεικών ανιόντων, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Λυμπεράτος Γ., & Βαγενάς Δ. (2011). Διαχείριση Υγρών Αποβλήτων, Εκδ. Τζιόλα, Θεσσαλονίκη. ISBN: 978-960-418-346-3
- Μάλλιου, Ε. (1994). Απομάκρυνση Ιόντων Βαρέων Μετάλλων από Υδατικά Διαλύματα με τη Χρήση Ελληνικών Φυσικών Ζεόλιθων, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Μαράντος Ι., Μιχαήλ Κ. (2016). Επικαιροποίηση/συμπλήρωση δεδομένων βιομηχανικών ορυκτών. Ζεολιθικοί τόφοι Ν.Έβρου. Ι.Γ.Μ.Ε., ΕΣΠΑ 2007-2013 / Επιχειρησιακό Πρόγραμμα «Ανταγωνιστικότητα και Επιχειρηματικότητα» / Έργο «Έρευνα και αξιολόγηση επιλεγμένων μη ενεργειακών πρώτων υλών της χώρας, με στόχο τη βιώσιμη λειτουργία της εξορυκτικής βιομηχανίας-(ΜΕΟΠΥ)», Αθήνα.
- Μοίρου, Α. (2004). Κατακράτηση Ιόντων Βαρέων Μετάλλων με Φυσικούς και Συνθετικούς Ζεόλιθους, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Μπεάζη – Κασιώτη, Μ. (2007). Ειδικά Κεφάλαια Ανόργανης Χημείας, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.

- Μπουρλίβα, Α. (2013). Χρήση φυσικών αργίλων στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και αστικά και βιομηχανικών λύματα, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Νταράκας, Ε. (2010). Διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Παναγή, Ε. (2008). Μελέτη του σχήματος της ισοθέρμου προσρόφησης του ζεόλιθου ZSM-5, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Κύπρου, Λευκωσία.
- Παναγιώτου, Κ. (1998). Διεπιφανειακά φαινόμενα & Κολλοειδή Συστήματα. Εκδόσεις ΖΗΤΗ, Θεσσαλονίκη.
- Πασαπόρτη, Χ. (2012). Ανάπτυξη βάσης περιβαλλοντικής πληροφορίας για την αειφορική διαχείριση υδρολογικών λεκανών – Περίπτωση Αλφειού ποταμού, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα
- Παυλάκη, Σ. (2017). Ιστορική εξέλιξη - Νομοθετικό πλαίσιο - Μελέτες εφαρμογής, Μεταπτυχιακή Διπλωματική Εργασία, Δημοκρίτειο Πανεπιστήμιο Θράκης, Ορεσιτιάδα
- Περράκη-Λοϊσίου, Θ. (2007). Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα, Σημειώσεις Μαθήματος, Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων- Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Σαμανίδου, Β. (1990). Μελέτη κατανομής και επαναδιάλυσης βαρέων μετάλλων σε νερά και ιζήματα ποταμών της Βόρειας Ελλάδας, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Σικαλίδης, Κ. (1991). Προσρόφηση U, Th, Ba και Cs από ορυκτά της αργίλλου και συνθετικά ορυκτά – Εκλεκτικότητα και δέσμευση του Cs, Διδακτορική Διατριβή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Στυλιανού, Μ. (2012). Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων από Υδατικά Διαλύματα με Χρήση Φυσικών Ορυκτών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Τσιραμπίδης, Α. & Φιλίππιδης, Α. (2013). Ορυκτοί Πόροι Ελλάδος: Αποθέματα και Αξία. Τομέας Ορυκτολογίας- Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας, Τμήμα Γεωλογίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Υψηλάντη, Ο. (2012). Βαρέα μέταλλα σε υγρά απόβλητα. Η περίπτωση του υδραργύρου, του καδμίου και του μολύβδου, Πτυχιακή Εργασία, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Μυτιλήνη