

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ:

**ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΥΓΡΑ
ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΚΑΙ ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΥΠΟΚΑΤΑΣΤΑΤΩΝ ΣΕ
ΣΥΝΔΥΑΣΜΕΝΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΙ
ΔΙΗΘΗΣΗΣ**

ΚΟΚΚΟΛΗ ΑΡΓΥΡΩ

ΕΠΙΒΛΕΠΟΥΣΑ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: κα ΛΟΪΖΙΔΟΥ ΜΑΡΙΑ

ΑΘΗΝΑ, ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλους όσους συνέδραμαν στην υλοποίηση της. Καταρχήν, απευθύνω ένα μεγάλο «ευχαριστώ» στην καθηγήτρια του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου κα Λοϊζίδου Μαρία, επιβλέπουσα της διπλωματικής εργασίας μου. Επίσης, ευχαριστώ θερμά τους Συμεών Μαλαμή και Ευαγγελία Κάτσου, οι οποίοι με καθοδήγησαν με τις συμβουλές και τις γνώσεις τους, τόσο κατά τη διάρκεια της εργαστηριακής εργασίας μου όσο και κατά τη συγγραφή και παρουσίαση του έργου μου. Δεν παραλείπω βέβαια να απευθύνω ευχαριστίες και προς την υπόλοιπη ομάδα του εργαστηρίου «Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας», η οποία καλλιεργεί μέσα στον εργαστηριακό χώρο ένα πολύ φιλικό κλίμα συνεργασίας και αλληλεγγύης. Τέλος, ευχαριστώ μέσα από την καρδιά μου τους γονείς μου και τους κοντινούς ανθρώπους μου που σε όλη τη διάρκεια των σπουδών μου με στήριξαν ηθικά και οικονομικά.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	3
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	4
ΠΙΝΑΚΕΣ	7
ΣΧΗΜΑΤΑ	9
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1^ο – ΕΙΣΑΓΩΓΗ	
1.1 Ανάκτηση του νερού από τα υγρά απόβλητα	13
1.2 Στόχος διπλωματικής εργασίας	14
1.3 Διάρθρωση κεφαλαίων	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2^ο – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
2.1 Εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα	17
2.2 Βαρέα μέταλλα στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα	18
2.3 Τοξική δράση βαρέων μετάλλων	19
2.4 Ψευδάργυρος	20
2.4.1 Ιδιότητες ψευδαργύρου	20
2.4.2 Χρήσεις ψευδαργύρου	21
2.4.3 Τοξικότητα ψευδαργύρου	22
2.5 Χαλκός	22
2.5.1 Ιδιότητες Χαλκού	22
2.5.2 Χρήσεις χαλκού	23
2.5.3 Τοξικότητα χαλκού	24
2.6 Μόλυβδος	24
2.6.1 Ιδιότητες μολύβδου	24
2.6.2 Χρήσεις μολύβδου	25
2.6.3 Τοξικότητα μολύβδου	25
2.7 Νικέλιο	26
2.7.1 Ιδιότητες νικελίου	26
2.7.2 Χρήσεις νικελίου	27
2.7.3 Τοξικότητα νικελίου	27
2.8 Χρώμιο	28
2.8.1 Ιδιότητες χρωμίου	28
2.8.2 Χρήσεις χρωμίου	28
2.8.3 Τοξικότητα χρωμίου	29
2.9 Προσρόφηση και μηχανισμοί προσρόφησης σε ορυκτά	30

2.10 Παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση των μετάλλων	32
2.10.1 Είδος του μετάλλου	32
2.10.2 Αρχική συγκέντρωση μετάλλων στο διάλυμα	34
2.10.3 Σύσταση υγρής φάσης	34
2.10.4 pH διαλύματος	36
2.10.5 Παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων	38
2.11 Πυριτικά ορυκτά	39
2.11.1 Ζεόλιθοι	41
2.11.2 Μπεντονίτης	42
2.11.3 Βερμικουλίτης	44

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3^ο - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

3.1 Ερευνητικοί στόχοι	45
3.2 Πειράματα μικροδιήθησης	46
3.3 Πειράματα υπερδιήθησης	47
3.4 Προετοιμασία υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων	48
3.4.1 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων μετάλλων	48
3.4.2 Προετοιμασία δειγμάτων υγρών αποβλήτων	49
3.5 Χαρακτηριστικά και προετοιμασία ορυκτών	49
3.6 Παράμετροι που επιδρούν στην απομάκρυνση των μετάλλων	50
3.6.1 Σύσταση υγρής φάσης	50
3.6.2 Είδος του μετάλλου	52
3.6.3. pH υγρής φάσης	52
3.6.4 Επίδραση υποκαταστατών στην απομάκρυνση των μετάλλων	53
3.7 Αναλυτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού υγρών αποβλήτων	57
3.7.1 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά	57
3.7.2 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο	58
3.7.3 Ολικός άνθρακας, ολικός οργανικός άνθρακας, ανόργανος άνθρακας	58
3.7.4 Αμμωνιακό άζωτο	60
3.7.5 Νιτρικό άζωτο	60
3.7.6 Νιτρώδες άζωτο	61
3.7.7 Οργανικό άζωτο	61
3.7.8 Ολικός φώσφορος	62
3.7.9 Ορθοφωσφορικά	62
3.7.10 Θεικά	62
3.7.11 Χλωριόντα	63
3.7.12 Φαινόλες	63
3.7.13 Προσδιορισμός μετάλλων	65

3.8 Προσδιορισμός δομής, μορφολογίας και χημικής σύστασης των δειγμάτων	65
3.8.1 Περίθλαση ακτινών X	65
3.8.2 Φθορισμός ακτινών X	65
3.8.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με φασματοφωτόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών X	66

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4^ο – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Χαρακτηρισμός ορυκτών προσρόφησης	68
4.2 Επίδραση υποκαταστατών στην απομάκρυνση μετάλλων	72
4.2.1 Διερεύνηση της επίδρασης του οξικού οξέος στην απομάκρυνση Zn/Cu από μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα	72
4.2.2 Διερεύνηση της επίδρασης της γλυκόζης στην απομάκρυνση Zn/Cu από μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα	75
4.2.3 Διερεύνηση της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση του Zn από μονοστοιχειακά διαλύματα, παρουσία οξικού οξέος και γλυκόζης	77
4.2.4 Διερεύνηση της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση του Cu από μονοστοιχειακά διαλύματα, παρουσία οξικού οξέος και γλυκόζης	80
4.2.5 Διερεύνηση της επίδρασης των θειικών και φωσφορικών ανιόντων στην απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα	85
4.3 Μελέτη κρυσταλλικής δομής ακατέργαστης και χρησιμοποιημένης μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης	90

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5^ο – ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6^ο- ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 2.1: Μέγιστα Επίπεδα Ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα

Πίνακας 2.2: Βασικά χαρακτηριστικά ψευδαργύρου

Πίνακας 2.3: Βασικά χαρακτηριστικά χαλκού

Πίνακας 2.4: Βασικά χαρακτηριστικά μολύβδου

Πίνακας 2.5: Βασικά χαρακτηριστικά νικελίου

Πίνακας 2.6: Βασικά χαρακτηριστικά χρωμίου

Πίνακας 2.7: Ιοντικές ιδιότητες μετάλλων

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά μεμβρανών μικροδιήθησης

Πίνακας 3.2 :Χαρακτηριστικά μονάδας υπερδιήθησης

Πίνακας 3.3: Χαρακτηριστικά ζεόλιθου, μπεντονίτη και βερμικουλίτη βάσει των δεδομένων των προμηθευτών

Πίνακας 3.4: Πειραματικές συνθήκες για την εξέταση της επίδρασης οργανικών υποκαταστατών στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Πίνακας 4.1: Δομική σύνθεση των ορυκτών βάσει της XRD ανάλυσης και των αποθηκευμένων φασμάτων της βάσης δεδομένων JCPDS

Πίνακας 4.2: Χημική ανάλυση ορυκτών

Πίνακας 4.3: Ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα (meq g^{-1}) ορυκτών

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N_2

Πίνακας 4.5: Προσοροφητική ικανότητα (q) του ζεόλιθου στην απομάκρυνση Zn/Cu συναρτήσει της συγκέντρωσης του CH_3COOH σε $\text{pH}=3$

Πίνακας 4.6: Προσοροφητική ικανότητα του ζεόλιθου στην απομάκρυνση Zn/Cu συναρτήσει της συγκέντρωσης της γλυκόζης σε $\text{pH}=3$

Πίνακας 4.7: Προσοροφητική ικανότητα του ζεόλιθου στην απομάκρυνση του Zn συναρτήσει της συγκέντρωσης του CH_3COOH σε $\text{pH}=3$ και 6

Πίνακας 4.8: Προσοροφητική ικανότητα του ζεόλιθου στην απομάκρυνση του Zn συναρτήσει της συγκέντρωσης της γλυκόζης σε $\text{pH}=3$ και 6

Πίνακας 4.9: Προσοροφητική ικανότητα του ζεόλιθου στην απομάκρυνση του Cu συναρτήσει της συγκέντρωσης του CH_3COOH σε $\text{pH}=3$ και 5,5

Πίνακας 4.10: Προσοροφητική ικανότητα του ζεόλιθου στην απομάκρυνση του Cu συναρτήσει της συγκέντρωσης της γλυκόζης σε $\text{pH}=3$ και 6

Πίνακας 4.11: Σύνοψη των απομακρύνσεων των μετάλλων ανάλογα με το μέταλλο, τον υποκαταστάτη και το pH όπου διεξήχθησαν τα πειράματα

Πίνακας 4.12: Χαρακτηριστικά λυμάτων ύστερα από την ταυτοποίηση τους

Πίνακας 4.13: Προσροφητική ικανότητα ορυκτού στη δέσμευση του Zn, Ni και Cu από υγρά απόβλητα συναρτήσει της συγκέντρωσης θεικών ιόντων (pH=3, 6, 9)

Πίνακας 4.14: Προσροφητική ικανότητα ορυκτού στην απομάκρυνση του Cu και Pb από υγρά απόβλητα συναρτήσει της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων (pH=3, 6, 9)

ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 2.1: Μηχανισμός της φυσικής προσρόφησης

Σχήμα 2.2: Μηχανισμός της ιοντοεναλλαγής

Σχήμα 2.3: Κατανομή των μορφών των μετάλλων συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα, $T=25^{\circ}\text{C}$

Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση τετράεδρων του πυριτίου (SiO_4)⁻⁴

Σχήμα 2.5: Δομή μοντμοριλλονίτη

Σχήμα 3.1: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης υπερδιήθησης

Σχήμα 4.1: Φάσμα περίθλασης ακτινών X (XRD γράφημα) (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθου

Σχήμα 4.2: Φωτογραφίες SEM (α) ζεόλιθου, (β) βερμικουλίτη, (γ) μπεντονίτη (5000x)

Σχήμα 4.3: Επίδραση της συγκέντρωσης του CH_3COOH στην απομάκρυνση Zn απουσία και παρουσία ορυκτού

Σχήμα 4.4: Επίδραση της συγκέντρωσης του CH_3COOH στην απομάκρυνση Cu απουσία και παρουσία ορυκτού

Σχήμα 4.5: Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στην απομάκρυνση του Zn απουσία ή παρουσία ορυκτού

Σχήμα 4.6: Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στην απομάκρυνση του Cu απουσία ή παρουσία ορυκτού

Σχήμα 4.7: Απομάκρυνση του Zn συναρτήσει του pH και της συγκέντρωσης του οξικού οξέος

Σχήμα 4.8: Απομάκρυνση του Zn συναρτήσει του pH και της συγκέντρωσης της γλυκόζης

Σχήμα 4.9: Απομάκρυνση του Cu συναρτήσει του pH και της συγκέντρωσης του οξικού οξέος

Σχήμα 4.10: Απομάκρυνση του Cu συναρτήσει του pH και της συγκέντρωσης της γλυκόζης

Σχήμα 4.11: Ποσοστιαία απομάκρυνση (α) Zn, (β) Ni και (γ) Cu από υγρά απόβλητα παρουσία θεικών ιόντων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, απουσία ορυκτού (pH = 3, 6, 9)

Σχήμα 4.12: Ποσοστιαία απομάκρυνση (α) Cu και (β) Pb από υγρά απόβλητα παρουσία ορθοφωσφορικών ιόντων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, απουσία ορυκτού (pH = 3, 6, 9)

Σχήμα 4.13: Φάσμα περίθλασης ακτινών X (XRD) ακατέργαστης μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης (a), χρησιμοποιημένης μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης (b) και του ιζήματος της μονάδας (c)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως αντικείμενο τη διερεύνηση της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από υγρά διαλύματα με μεμονωμένες ή συνδυασμένες διεργασίες συμπλοκοποίησης/κατακρήμνισης, μικρο-/υπερδιήθησης και προσρόφησης σε ορυκτά.

Το πρώτο κομμάτι του πειραματικού μέρους της διπλωματικής εργασίας αφιερώνεται στη μελέτη και στο χαρακτηρισμό των ορυκτών προσρόφησης. Πιο αναλυτικά, εξετάζονται η κρυσταλλική δομή, η χημική σύσταση, η ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα, η ενεργή επιφάνεια, το πορώδες και η μορφολογία του ζεόλιθου, του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη. Είναι σημαντικό, πριν τα ορυκτά χρησιμοποιηθούν σε διεργασίες προσρόφησης, να είναι γνώστες οι ιδιότητες τους.

Το επόμενο και μεγαλύτερο μέρος της εργασίας μελετά την επίδραση επιλεγμένων υποκαταστατών (οξικού οξέος, γλυκόζης, θεικών και φωσφορικών ιόντων) στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα ή υγρά απόβλητα. Οι παράμετροι που ελήφθησαν υπόψη για τη διεξαγωγή των πειραμάτων είναι: το είδος και η συγκέντρωση υποκαταστατών, το είδος του μετάλλου, το pH της υγρής φάσης και το είδος αυτής (υδατικά διαλύματα ή υγρά απόβλητα), και τέλος η παρουσία ή όχι ορυκτού.

Αρχικά, μελετήθηκε η επίδραση του οξικού οξέος και της γλυκόζης στην απομάκρυνση του Zn και του Cu από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα παρουσία ή απουσία ζεόλιθου. Επίσης, στα παραπάνω πειράματα μελετήθηκε και η επίδραση του pH του διαλύματος.

Τα βασικότερα αποτελέσματα της έρευνας έδειξαν πως:

- Οι μεγαλύτερες απομακρύνσεις των Zn και Cu παρατηρούνται σε βασικό περιβάλλον.
- Η παρουσία του οξικού οξέος και της γλυκόζης, σε διαλύματα όπου δεν περιέχεται ζεόλιθος, δεν έχει καμία ιδιαίτερη επίδραση στην απομάκρυνση των μετάλλων.
- Η παρουσία του οξικού οξέος μπορεί να μειώσει την προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου και να εμποδίσει την απομάκρυνση των μετάλλων από τα υγρά διαλύματα με προσρόφηση.
- Η παρουσία της γλυκόζης σε υγρά διαλύματα, δεν επηρεάζει αρνητικά την προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου και η προσρόφηση των μετάλλων μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς ιδιαίτερα προβλήματα.

Έπειτα, μελετήθηκε η επίδραση της συγκέντρωσης των θειικών και φωσφορικών ιόντων και του pH στην απομάκρυνση μετάλλων (Zn, Cu, Pb, Ni) από υγρά απόβλητα με και χωρίς την προσθήκη ορυκτού.

Τα σημαντικότερα εξαγόμενα της πειραματικής έρευνας είναι τα ακόλουθα:

- Τα ανιόντα $\text{PO}_4\text{-P}$ και SO_4^{-2} συνεισφέρουν αμελητέα ή αυξάνουν την απομάκρυνση των μετάλλων, απουσία ορυκτού.
- Παρουσία ορυκτού, η επίδραση των $\text{PO}_4\text{-P}$ και των SO_4^{-2} στην προσροφητική ικανότητα των ορυκτών προσρόφησης εξαρτάται από τη συγκέντρωση των ανιόντων αυτών, το είδος του μετάλλου και το pH του διαλύματος. Παρατηρείται πως σε συγκεντρώσεις θειικών μεγαλύτερες των 300mg/l η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών προσρόφησης μειώνεται, σε pH= 3 και 6. Επίσης, η αύξηση των φωσφορικών ιόντων σε υγρά απόβλητα με pH=3 και 6, οδηγεί στη μείωση της προσροφητικής ικανότητας του μπεντονίτη για τη δέσμευση του Pb.

Το τελευταίο σκέλος του πειραματικού μέρους αποτελείται από τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής μιας μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης όταν είναι αχρησιμοποίητη και όταν έχει χρησιμοποιηθεί για υπερδιήθηση. Το σαφέστερο συμπέρασμα που προκύπτει από την XRD ανάλυση είναι πως: η χρησιμοποιημένη μονάδα υπερδιήθησης δεν παρουσιάζει σημαντικές δομικές αλλαγές σε σχέση με την αχρησιμοποίητη μονάδα, επιβεβαιώνοντας έτσι τη θεωρία περί ακεραιότητας της μονάδας υπερδιήθησης.

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1.1 Ανάκτηση του νερού από τα υγρά απόβλητα

Το νερό είναι αναπόσπαστο κομμάτι της Γης. Η καθημερινή χρήση του είναι απαραίτητη για τη διατήρηση της ανθρώπινης ζωής και την εξέλιξη της ανθρώπινης δραστηριότητας. Ωστόσο, η βελτίωση του επιπέδου ζωής στον πλανήτη έχει αυξήσει κατά πολύ την παγκόσμια κατανάλωση του νερού για οικιακούς, βιομηχανικούς και αγροτικούς λόγους. Συγκεκριμένα, η παγκόσμια κατανάλωση νερού ανά άτομο ανά χρόνο ξεκινά από τα 100 m³ και μπορεί να φτάσει μέχρι τα 1.500 m³ στις ανεπτυγμένες χώρες. Συνεπώς, η επανάκτηση του από τα υγρά απόβλητα καθίσταται αδήριτη ανάγκη. Σε περιοχές όπου τα αποθέματα νερού είναι λίγα και ανεπαρκή ώστε να ικανοποιήσουν τις ανθρώπινες απαιτήσεις, η λήψη νερού από τα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα φαντάζει σωτήρια. Το νερό που προέρχεται από τα απόβλητα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για βιομηχανικούς και γεωργικούς σκοπούς.

Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ξεκίνησε να τίθεται σε εφαρμογή από τις αρχές του εικοστού αιώνα. Πλέον η επιστημονική γνώση έχει προχωρήσει τόσο πολύ που σχεδόν όλες οι μορφές υγρών αποβλήτων μπορούν να επεξεργαστούν πλήρως.

Η επιλογή του καταλληλότερου συστήματος επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων εξαρτάται από το κόστος της επεξεργασίας τους, την προέλευση και τη σύσταση των υγρών αποβλήτων και την τήρηση την ισχύουσα νομοθεσίας. Συνήθως, αρχικά γίνεται έρευνα για την καταλληλότητα ενός συστήματος σε πιλοτικά πλαίσια και εφόσον πληροί τις προδιαγραφές μπορεί να οριστεί η λειτουργία του σε μεγαλύτερη κλίμακα. Τα συστήματα που προτιμούνται είναι αυτά που εμφανίζουν υψηλή απόδοση, χαμηλό κόστος και φιλικότητα προς το περιβάλλον.

Η απομάκρυνση ρύπων από τα υγρά απόβλητα μπορεί να γίνεται με χρήση διεργασιών συμπλοκοποίησης/κατακρήμνισης, προσρόφησης, διήθησης ή συνδυασμού των παραπάνω. Ως προσροφητικά μέσα μπορούν να χρησιμοποιηθούν χαμηλού κόστους υλικά όπως είναι ορισμένα ορυκτά και η ιλύς. Στην συγκεκριμένη διπλωματική εργασία διερευνάται η προσρόφηση βαρέων μετάλλων μόνο σε ορυκτά. Τα προτερήματα των ορυκτών είναι πως είναι χαμηλού κόστους, μπορούν να δεσμεύσουν ένα μεγάλο εύρος βαρέων μετάλλων και πως η κινητική της προσρόφησης είναι γρήγορη. Τα πιο συνηθισμένα ορυκτά στην προσρόφηση μετάλλων είναι τα αργιλοπυριτικά ορυκτά όπως είναι ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης.

Με την υπερδιήθηση (UF) και τη μικροδιήθηση (MF) μπορούν να επεξεργαστούν υγρά απόβλητα με υψηλές συγκεντρώσεις αιωρούμενων στερεών. Οι μεμβράνες UF

και MF είναι διαπερατές σε διαλυτά συστατικά όπως είναι τα ιόντα των μετάλλων ή τα μικρομοριακά σύμπλοκα. Η αύξηση της απόδοσης τους μπορεί να επιτευχθεί με την προσθήκη οργανικών ή ανόργανων υποκαταστατών στο διάλυμα που θα σχηματίσουν με τα βαρέα μέταλλα σταθερά αδιάλυτα σύμπλοκα που θα κατακρατούνται από τις μεμβράνες (συμπλοκοποίηση). Επίσης η αύξηση του pH σε υψηλά επίπεδα αυξάνει τις σωματιδιακές μορφές των μετάλλων λόγω της χημικής τους κατακρήμνισης. Η διεργασία της μικρο-/υπερδιήθησης καταναλώνει λίγη ενέργεια και μπορεί να αξιοποιηθεί μόνη της ή σε συνδυασμό με άλλες διεργασίες. Ο συνδυασμός συμπλοκοποίησης – μικρο(ή υπερ-) διήθησης, προσρόφησης - μικρο(ή υπερ-)διήθησης ή συμπλοκοποίησης – προσρόφησης - μικρο(ή υπερ-)διήθησης μπορεί να επιφέρει υψηλές αποδόσεις στην απομάκρυνση μετάλλων καθώς ενοποιεί τα πλεονεκτήματα αυτών των μεθόδων.

1.2 Στόχος διπλωματικής εργασίας

Βασικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση τρόπων για την αποτελεσματικότερη απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που περιέχονται σε υγρά απόβλητα. Οι επιμέρους στόχοι της συγκεκριμένης εργασίας είναι οι ακόλουθοι:

- Ο προσδιορισμός της δομής, της μορφολογίας και της χημικής σύστασης του ζεόλιθου, του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη έτσι ώστε να υπάρχει πλήρης αντίληψη των ιδιοτήτων των ορυκτών που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά μέσα.
- Η απομάκρυνση των μετάλλων από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα με τη χρήση, μεμονωμένα ή συνδυαστικά, των διεργασιών συμπλοκοποίησης/ κατακρήμνισης, μικροδιήθησης και προσρόφησης σε ορυκτά. Η συμπλοκοποίηση γίνεται με τη χρήση επιλεγμένων υποκαταστατών. Στόχος της συμπλοκοποίησης είναι ο σχηματισμός αδιάλυτων ή διαλυτών συμπλόκων ανάμεσα στα ανιόντα των υποκαταστατών και τα μεταλλικά κατιόντα. Τα αδιάλυτα σύμπλοκα μπορούν να συγκρατηθούν από τις μεμβράνες διήθησης, ενώ κάποια από τα διαλυτά σύμπλοκα μπορούν να προσροφηθούν στο ορυκτό. Η επίδραση των υποκαταστατών στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων μελετάται στη συγκεκριμένη εργασία βάσει του είδους και της συγκέντρωσης των υποκαταστατών, του pH των διαλυμάτων και της παρουσίας ή της απουσίας ορυκτού. Τα ορυκτά που χρησιμοποιούνται είναι ο βερμικουλίτης, ο ζεόλιθος και ο μπεντονίτης. Έχουν χαμηλό κόστος, υψηλή προσροφητική ικανότητα και υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής.

- Η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών και πως αυτή επηρεάζεται από την παρουσία οργανικών και ανόργανων ουσιών.
- Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής μιας μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης πριν και μετά την υπερδιήθηση υγρών αποβλήτων που έχουν εμπλουτιστεί με πολυσυστατικό διάλυμα βαρέων μετάλλων.

1.3 Διάρθρωση κεφαλαίων

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται εισαγωγή στους τρόπους ανάκτησης του νερού από τα υγρά απόβλητα και στην απομάκρυνση από αυτά ρύπων και κυρίως βαρέων μετάλλων. Επίσης, περιγράφεται ο στόχος της διπλωματικής εργασίας.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, περιγράφεται το θεωρητικό υπόβαθρο της διπλωματικής εργασίας. Γίνεται ανασκόπηση α) της παρουσίας των βαρέων μετάλλων στα υγρά απόβλητα και της σύστασης των υγρών αποβλήτων, β) των βαρέων μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων. Τα μέταλλα αυτά είναι ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, ο μόλυβδος, το νικέλιο και το χρώμιο, γ) της προσρόφησης των μετάλλων σε ορυκτά και των μηχανισμών της προσρόφησης, δ) των παραγόντων που επηρεάζουν την προσρόφηση και οι οποίοι μελετήθηκαν στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία. Αυτοί οι παράγοντες είναι: το είδος των μετάλλων, το pH του διαλύματος και η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων. Υπάρχουν βεβαίως και άλλες παράμετροι που καθορίζουν την απόδοση μιας προσρόφησης όπως είναι η θερμοκρασία ή η συγκέντρωση του ορυκτού αλλά δεν μελετήθηκαν στην συγκεκριμένη εργασία, ε) των αργιλοπυριτικών ορυκτών που χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση, και πιο συγκεκριμένα του ζεόλιθου, του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται οι ερευνητικοί στόχοι που τίθενται για την εκτέλεση των πειραμάτων. Έπειτα γίνεται μια μικρή αναφορά στα πειράματα μικροδιήθησης και υπερδιήθησης και στα χαρακτηριστικά των χρησιμοποιούμενων μεμβρανών. Επίσης στο κεφάλαιο αυτό, περιγράφονται οι παράμετροι που επηρεάζουν την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα. Οι παράμετροι αυτές είναι: το είδος των μετάλλων, η παρουσία υποκαταστατών, το pH του διαλύματος και η παρουσία ή η απουσία ορυκτού. Στη συνέχεια, δίνεται το πρωτόκολλο δειγματοληψιών και αναλύσεων που ακολουθείται για την προετοιμασία των δειγμάτων, την εκτέλεση των πειραμάτων και τη λήψη των αποτελεσμάτων. Τέλος, περιγράφονται οι μέθοδοι προσδιορισμού της δομής, της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των ορυκτών προσρόφησης.

Το τέταρτο κεφάλαιο παραθέτει τα αποτελέσματα των εργαστηριακών πειραμάτων. Εκτιμώνται τα χαρακτηριστικά της δομής, της σύστασης και της μορφολογίας δειγμάτων ζεόλιθου, μπεντονίτη και βερμικουλίτη. Ακόμα στο κεφάλαιο αυτό,

μελετώνται οι παράμετροι που επηρεάζουν την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και υγρά απόβλητα κατά τις διεργασίες συμπλοκοποίησης – μικροδιήθησης και συμπλοκοποίησης - προσρόφησης - μικροδιήθησης. Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση ορισμένων υποκαταστατών (οξικό οξύ, γλυκόζη, θειικά και φωσφορικά ιόντα) στη δέσμευση μεταλλικών κατιόντων, ανάλογα με το είδος των υποκαταστατών, τη συγκέντρωσή τους, την τιμή του pH των διαλυμάτων και την παρουσία ορυκτού. Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του XRD για ακατέργαστη και χρησιμοποιημένη μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης καθώς και για το ίζημα που λαμβάνεται μετά την υπερδιήθηση. Το συγκεκριμένο πείραμα υπερδιήθησης αφορά υγρά απόβλητα εμπλουτισμένα με πολυσυστατικό διάλυμα μετάλλων.

Ακολουθεί το κεφάλαιο των συμπερασμάτων. Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται συνοπτικά τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ερμηνεία των λαμβανόμενων πειραματικών αποτελεσμάτων.

Τέλος, η διπλωματική εργασία κλείνει με το κεφάλαιο της βιβλιογραφίας όπου αναφέρονται όλες οι βιβλιογραφικές πηγές που χρησιμοποιήθηκαν για την περαίωση της εργασίας.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα

Ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται τα μέταλλα και τα μεταλλοειδή που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από $4 - 6 \text{ g/cm}^3$, ατομικό βάρος μεγαλύτερο από αυτό του νατρίου ή ατομικό αριθμό μεγαλύτερο του 20 ή 21.

Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι του φλοιού της Γης καθώς βρίσκονται δεσμευμένα σε αυτόν σε διάφορες μορφές. Η εισαγωγή τους στον ανθρώπινο οργανισμό γίνεται συνήθως μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Σε μικρή ποσότητα ορισμένα βαρέα μέταλλα, τα ιχνοστοιχεία, είναι απαραίτητα για την ομαλή λειτουργία του ανθρώπινου οργανισμού. Ωστόσο, αν ληφθούν σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να προκαλέσουν δηλητηρίαση ή βλάβη σε μηχανισμούς του ανθρώπινου μεταβολισμού. Ένας ακόμα παράγοντας που καθιστά ανησυχητική τη λήψη των βαρέων μετάλλων είναι η τάση τους να βιοσυσσωρεύονται. Με τον όρο βιοσυσσώρευση εννοούμε το φαινόμενο κατά το οποίο αυξάνεται στους ιστούς των οργανισμών η συγκέντρωση μη μεταβολιζόμενων χημικών ουσιών, κατά την πρόοδο της τροφικής αλυσίδας προς την κορυφή.

Η επικινδυνότητα των βαρέων μετάλλων ενός συστήματος εξαρτάται από: α) το είδος των μετάλλων, καθώς ορισμένα μέταλλα είναι τοξικά ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, β) την τάση ορισμένων μετάλλων να μετατρέπονται υπό ορισμένες συνθήκες από χαμηλής τοξικότητας σε υψηλής τοξικότητας, γ) τη διάρκεια της τοξικής επίδρασης τους στο περιβάλλον, δ) την τάση τους να βιοσυσσωρεύονται και να βιομεταφέρονται θέτοντας δυνητικά σε κίνδυνο τη δημόσια υγεία και το περιβάλλον. (Wang & Chen, 2006).

Για λόγους ασφαλείας έχουν οριστεί κάποια μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, τα οποία αν ξεπεραστούν μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία των ζώντων οργανισμών. Τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα, όπως έχουν οριστεί από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α., παρουσιάζονται στον πίνακα 2.1 (EPA,2006). Αν η συγκέντρωση των μετάλλων στο νερό υπερβεί τα ανώτερα επιτρεπτά όρια αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης.

Πίνακας 2.1: Μέγιστα Επίπεδα Ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα (Πηγή: EPA)

ΜΕΤΑΛΛΑ	MCL (mg/l)
Αντιμόνιο	0,006
Αρσενικό	0,010
Βάριο	2
Βηρύλλιο	0,004
Κάδμιο	0,005
Χρώμιο	0,1
Χαλκός	1,3
Μόλυβδος	0,0015
Υδράργυρος	0,002
Σελήνιο	0,05
Θάλλιο	0,002

2.2 Βαρέα μέταλλα στα εισερχόμενα υγρά απόβλητα

Τα μέταλλα στα υγρά απόβλητα μπορεί να βρίσκονται σε διαλυτή και σε αδιάλυτη μορφή. Αδιάλυτη μορφή εμφανίζουν όταν είναι προσκολλημένα στα αιωρούμενα στερεά μέσω επιφανειακής δέσμευσης με οργανικούς υποκαταστάτες ή δεσμευμένα σε κάποιο αδιάλυτο δομικό συστατικό (π.χ. Fe_2O_3 , $Al(OH)_3$) ή ενωμένα με ανόργανους υποκαταστάτες. Διαλυτή μορφή παρουσιάζουν όταν είναι ελεύθερα ή ενωμένα με διαλυτές οργανικές ουσίες.

Η κατανομή των μετάλλων μπορεί ενδεικτικά να προσδιοριστεί από το κλάσμα των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) που σχετίζεται με τους οργανικούς υποκαταστάτες που σχηματίζουν επιφανειακούς δεσμούς, το κλάσμα των μη πτητικών αιωρούμενων στερεών (NVSS) που σχετίζεται με τα αδιάλυτα άλατα και τα ανόργανα στερεά (αδιάλυτες ουσίες), και το διαλυτό COD που περιλαμβάνει τους διαλυτούς οργανικούς υποκαταστάτες (Kempton et al., 1987a). Για παράδειγμα, ο Cu, ο Pb και ο Zn έχει βρεθεί ότι συνδέονται κυρίως με το NVSS κλάσμα των υγρών αποβλήτων, δηλαδή σχηματίζουν κυρίως αδιάλυτες μορφές, ενώ οι μορφές του Ni, του Cd και του Cr κατανέμονται ανάμεσα στα διαφορετικά κλάσματα (Ziolko et al., 2011).

Τα αδιάλυτα σύμπλοκα που σχηματίζουν τα βαρέα μέταλλα απομακρύνονται σχετικά πιο εύκολα από τα διαλυτά λόγω κατακρήμνισης τους ή δέσμευσης τους από μεμβράνες. Η απομάκρυνση των αδιάλυτων συμπλόκων είναι ανάλογη του μεγέθους τους. Τα σωματίδια που είναι μεγαλύτερα από 35-125 μm καθιζάνουν πιο εύκολα και συνεπώς απομακρύνονται σε μεγάλο βαθμό (Ziolko et al., 2011). Η αύξηση του

σωματιδιακού φορτίου στα υγρά απόβλητα, σημαίνει μεγαλύτερη δέσμευση των μετάλλων μέσω αδιάλυτων μορφών και συνεπώς μεγαλύτερη απομάκρυνση τους (Ziolko et al., 2011).

Οι διαλυτοί υποκαταστάστες στα υγρά απόβλητα, σχηματίζουν διαλυτά σύμπλοκα με τα βαρέα μέταλλα. Ως διαλυτά συστατικά ενός διαλύματος ορίζονται οι ενώσεις που διαπερνούν τις μεμβράνες διαμέτρου 0,45μm. Ωστόσο, ο ορισμός αυτός δεν είναι πολύ ακριβής καθώς πολλά κolloειδή και μακρομόρια μπορούν να περάσουν το φίλτρο των μεμβρανών. Η ύπαρξη διαλυτών υποκαταστατών στα υγρά απόβλητα, μειώνει τη συγγένεια των μετάλλων με το σωματιδιακό φορτίο (αιωρούμενα στερεά και κolloειδή σωματίδια) και αυξάνει την κινητικότητά τους. Συνεπώς, ο σχηματισμός διαλυτών συμπλόκων μειώνει την απομάκρυνση των μετάλλων.

Η χρήση κροκκιδωτικών μέσων αυξάνει το ποσοστό των αδιάλυτων μορφών των μετάλλων στα υγρά απόβλητα. Η κροκκίδωση ευνοεί τη συσσωμάτωση των συμπλόκων, έτσι ώστε να αυξηθεί το μέγεθός τους και να καθιζάνουν ευκολότερα. Επίσης, η χρήση μεμβράνων υπερ-/μικροδιήθησης συμβάλλει στη δέσμευση των αδιάλυτων συμπλόκων καθώς επίσης και ορισμένων μεγαλομοριακών διαλυτών μεταλλικών συμπλόκων.

2.3 Τοξική δράση βαρέων μετάλλων

Η πρόσληψη βαρέων μετάλλων από τον άνθρωπο και άλλους οργανισμούς μέσω του περιβάλλοντος και της τροφικής αλυσίδας αποτελεί κίνδυνο για την ομαλή λειτουργία του μεταβολισμού τους. Τα μέταλλα δεν αφομοιώνονται, λόγω αδυναμίας των οργανισμών να τα «αναγνωρίσουν», ούτε όμως αποβάλλονται από το σύστημα των οργανισμών, κατά συνέπεια συσσωρεύονται και μάλιστα εκλεκτικά σε ορισμένους ιστούς (συκώτι, νεφρά) εμφανίζοντας έτσι υψηλές συγκεντρώσεις. Οι κυριότερες δράσεις τους μπορούν να είναι ακόμα και καρκινογόνες. Η καρκινογόνος δράση των μετάλλων έχει μελετηθεί με μεγάλο αριθμό τοξικολογικών ερευνών και έχει βρεθεί ότι προκαλεί μεταλλάξεις στο κυτταρικό DNA.

Η κυριότερη δράση των βαρέων μετάλλων προκαλεί την αναστολή των ενζυμικών συστημάτων των κυττάρων των οργανισμών. Τα βαρέα μέταλλα δηλητηριάζουν τον οργανισμό προκαλώντας την διάσπαση των κυτταρικών ένζυμων, τα οποία δρουν ως καταλύτες των θρεπτικών μετάλλων όπως το μαγνήσιο, ο ψευδάργυρος, και το σελήνιο. Βιοχημικά, ο μηχανισμός της τοξικής δράσης τους οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των μεταλλοκατιόντων τους με το θείο. Έτσι οι σουλφυδρυλικές ομάδες, -SH, οι οποίες συχνά εμφανίζονται στα ένζυμα που ελέγχουν την ταχύτητα των κρίσιμων μεταβολικών αντιδράσεων στο ζωντανό οργανισμό, ενώνονται εύκολα με τα κατιόντα των βαρέων μετάλλων που προσλήφθηκαν με την τροφή, ή με μόρια που περιέχουν τα μέταλλα.

Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων οφείλεται επίσης στην εμφάνιση τους με τη μορφή ανιόντων, τους «αντιμεταβολίτες». Οι «αντιμεταβολίτες» υποκαθιστούν τα φωσφορικά και νιτρικά ιόντα. Ακόμα, αντιδρούν με τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας τη διαπερατότητα τους (π.χ. τα μέταλλα Cd, Cu, Pb) με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ή να διακόπτεται τελείως η μεταφορά Na, K, Cl ή οργανικών μορίων διαμέσου της κυτταρικής μεμβράνης. Επίσης, τα βαρέα μέταλλα μπορούν να εμφανίζονται ως οργανομεταλλικές ενώσεις και μεθυλιωμένα παράγωγα τα οποία μπορεί να είναι περισσότερο τοξικά σε σύγκριση με το μεταλλικό ιόν τους.

Η τοξική δράση των μετάλλων που εισέρχονται στον ανθρώπινο οργανισμό είναι ανάλογη της ποσότητας και της επικινδυνότητας των μετάλλων. Δηλαδή, όσο μεγαλύτερη είναι η ποσότητα και η τοξικότητα των βαρέων μετάλλων που λαμβάνει ένας άνθρωπος, τόσο μεγαλύτερη είναι και η καταστροφή των μηχανισμών του μεταβολισμού του.

2.4 Ψευδάργυρος

2.4.1 Ιδιότητες ψευδαργύρου

Το χημικό στοιχείο Ψευδάργυρος (Zincum) είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38. Έχει θερμοκρασία τήξης 419,58 C° και θερμοκρασία βρασμού 907 C°. Το σύμβολό του είναι Zn. Είναι γνωστός επίσης και ως τσίγκος, από το γερμανικό zink (αγγλικά zinc, ιταλικά zinco).

Ο ψευδάργυρος είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο. Επίσης, είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και για μέταλλο έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (~420°C) και βρασμού (~900°C). Ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι σκληρός και εύθραυστος στις περισσότερες θερμοκρασίες αλλά γίνεται ελατός μεταξύ 100 και 150°C. Άνω των 210°C, το μέταλλο γίνεται πάλι εύθραυστο και μπορεί να καταστραφεί με ένα χτύπημα. Σχηματίζει κράματα με αρκετά μέταλλα όπως είναι ο χαλκός, ο σίδηρος, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το μαγνήσιο, το νικέλιο κ.ά. (Ingalls, Walter Renton).

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

Ο ψευδάργυρος απαντάται στα οστρακοειδή και σε πολύ μικρότερο βαθμό στις ζωικές πρωτεΐνες, στα φασόλια, στα καρύδια, στα δημητριακά ολικής αλέσεως, στον πασατέμπο και στους ηλιόσπορου.

Πίνακας 2.2: Βασικά χαρακτηριστικά ψευδαργύρου

Χημικό σύμβολο	Zn
Ατομικός αριθμός	30
Χημική ομάδα	Στοιχείο μετάπτωσης
Πυκνότητα	7.14 g·cm ⁻³
Χρώμα	Ασημίζον μπλε γκρι
Σημείο τήξης	419.53 °C
Σημείο βρασμού	907 °C
Θερμότητα εξάτμισης	123.6 kJ·mol ⁻¹
Θερμότητα τήξης	7.32 kJ·mol ⁻¹
Μοριακή θερμοχωρητικότητα	25.470 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	(20 °C) 59.0 nΩ·m
Θερμική αγωγιμότητα	116 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

2.4.2 Χρήσεις ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος συνήθως χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας, ως υλικό ανόδου των μπαταριών και στην παρασκευή κραμάτων. Η πιο συχνή χρήση του ψευδαργύρου ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας είναι η επικάλυψη του σιδήρου ή του χάλυβα. Το 2006 στις Ηνωμένες Πολιτείες, το 56% (773 κιλτονοί) του μεταλλικού ψευδάργυρου χρησιμοποιήθηκε για αυτού του είδους την επικάλυψη, ενώ παγκοσμίως το 47% χρησιμοποιήθηκε για αυτόν το λόγο. Έχοντας σταθερό ηλεκτροδιακό δυναμικό (-0.76 βολτ), ο κονιοποιημένος ψευδάργυρος χρησιμοποιείται σαν άνοδος στις αλκαλικές μπαταρίες και τα φύλλα του μεταλλικού ψευδάργυρου λειτουργούν ως άνοδοι στις μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα (Besenhard, Jürgen O., [1999](#), Wiaux, J. -P. et al 1995). Στην παρασκευή κραμάτων χρησιμοποιείται κυρίως για τη δημιουργία ορείχαλκου. Ανάλογα με το είδος του ορείχαλκου, ένα ποσοστό ψευδάργυρου που κυμαίνεται από 3-45% αναμιγνύεται με χαλκό. Ο ορείχαλκος είναι γενικά πιο όλκιμος και ισχυρός από το χαλκό και έχει ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση. Αυτές οι ιδιότητες τον καθιστούν χρήσιμο στον εξοπλισμό επικοινωνίας, στο υλικό μέρος του υπολογιστή (hardware), στα μουσικά όργανα και στις βαλβίδες νερού.

2.4.3 Τοξικότητα του ψευδαργύρου

Παρ' όλο που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η υπερκατανάλωση ψευδαργύρου επιφέρει ποικίλα και ενίοτε σοβαρά συμπτώματα όπως είναι η αύξηση της χοληστερόλης, η μείωση της απορρόφησης του σιδήρου και του χαλκού, οι κοιλιακοί πόνοι, οι εμετοί, η διάρροια, η νεφρική ανεπάρκεια, η βλάβη του ήπατος, το κώμα και ο θάνατος. Ακόμα, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα είναι πολύ τοξικά για τα φυτά και τα ψάρια. Το Μοντέλο Δραστηριότητας Ελεύθερου Ιόντος (Free Ion Activity Model, FIAM), που είναι πολύ καθιερωμένο στη βιβλιογραφία, δείχνει ότι απλές μικρομοριακές ποσότητες των ελεύθερων ιόντων θανατώνουν μερικούς οργανισμούς.

2.5 Χαλκός

2.5.1 Ιδιότητες χαλκού

Το χημικό στοιχείο Χαλκός (Cuprum) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,546. Το σύμβολό του είναι το Cu και ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Είναι μέταλλο με χαρακτηριστικό χρώμα (ερυθρό του χαλκού) και χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Είναι επίσης μαλακός (σκληρότητα 2.5-3 στην Κλίμακα Mohs), δύστηκτος (σημείο τήξεως 1084,6°C, σημείο βρασμού 2562°C), ιδιαίτερα ελατός και όλκιμος και πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Λόγω της ιδιότητάς του όταν είναι τηγμένος να απορροφά ατμοσφαιρικό αέρα, τον οποίο αποβάλλει ψυχόμενος, δεν μπορούν να κατασκευασθούν χυτά αντικείμενα από χαλκό. Δεν εμφανίζει σχιστότητα και έχει ανώμαλη θραύση. Ακόμη και σε λεπτά ελάσματα είναι τελείως αδιαφανής. Δεν εμφανίζει μαγνητικές ιδιότητες. Σε επαφή με άλλα μέταλλα εμφανίζει διαφορά δυναμικού (φαινόμενο Galvani).

Όσον αφορά τις χημικές ιδιότητες του ο χαλκός εμφανίζει δύο αριθμούς οξειδωσης (+1 και +2). Δεν είναι ιδιαίτερα δραστικό μέταλλο γι' αυτό και δεν αντιδρά εύκολα με άλλα στοιχεία και δεν χρησιμοποιείται ευρέως ως αναγωγικό. Αντιδρά με οξυγόνο, θείο και αλογόνα προς τις αντίστοιχες ενώσεις. Δεν προσβάλλεται από αραιά οξέα ούτε από πυκνό θειικό οξύ, προσβάλλεται όμως από το νιτρικό οξύ (HNO₃).

Πίνακας 2.3: Βασικά χαρακτηριστικά χαλκού

Χημικό σύμβολο	Cu
Ατομικός αριθμός	29
Χημική ομάδα	Στοιχείο μετάπτωσης
Πυκνότητα	8.96 g·cm ⁻³
Χρώμα	Κοκκινωπό
Σημείο τήξης	1084.62 °C
Σημείο βρασμού	2562 °C
Θερμότητα εξάτμισης	300.4 kJ·mol ⁻¹
Θερμότητα τήξης	13.26 kJ·mol ⁻¹
Μοριακή θερμοχωρητικότητα	24.440 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	(20 °C) 16.78 nΩ·m
Θερμική αγωγιμότητα	401 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

Ο χαλκός είναι επίσης απαραίτητο ιχνοστοιχείο, τόσο στα ζώα όσο και στα φυτά. Ανευρίσκεται σε ποικιλία ενζύμων, όπως την υπεροξειδάση του κυτοχρώματος C και την υπεροξειδισμούτάση. Ορισμένα μαλάκια και αρθρόποδα έχουν ως μεταφορική ουσία των αναπνευστικών αερίων την αιμοκυανίνη (αντί της αιμοσφαιρίνης), η οποία περιέχει χαλκό. Στα ανώτερα ζώα έχει διαπιστωθεί ότι η παρουσία χαλκού διευκολύνει την απορρόφηση σιδήρου από τον οργανισμό. Ο χαλκός είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον ανθρώπινο οργανισμό. Ο χαλκός μεταπίπτει στον ανθρώπινο ή ζωικό οργανισμό μεταξύ των μορφών του μονοσθενούς χαλκού (Cu⁺¹) και του δισθενούς χαλκού (Cu⁺²). Έχει τη δυνατότητα να παίρνει και να δίνει εύκολα ηλεκτρόνια και αυτό εξηγεί και το σημαντικό ρόλο του στις αντιδράσεις οξειδωσης-αναγωγής (οξειδοαναγωγικές) και τη δέσμευση των ελεύθερων ριζών. Ανευρίσκεται στο κρέας, στα καρύδια, τα οστρακόδερμα, τα λαχανικά και στους σπόρους (άλευρα ολικής άλεσης).

2.5.2 Χρήσεις χαλκού

Ο χαλκός χρησιμοποιείται ευρέως και καλύπτει τομείς όπως: α) η βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών. Εφαρμόζεται σε πάσης φύσεως αγωγούς (καλώδια), σε πηνία, ηλεκτρομαγνήτες, ηλεκτροκινητήρες και γεννήτριες, β) η χημεία. Ο μεταλλικός χαλκός και το οξείδιο του χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε οξειδώσεις. Ενώσεις του χαλκού χρησιμοποιούνται επίσης για το χρωματισμό του γυαλιού, γ) οι νοσοκομειακές εγκαταστάσεις. Ο χαλκός είναι βιοστατικό στοιχείο, έχει, δηλαδή, την ιδιότητα να παρεμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνειά του. Λόγω αυτής της ιδιότητας χρησιμοποιείται για την κατασκευή

βιοστατικών ινών, για πόμοια θυρών και φίλτρων σε κλιματιστικά, ιδιαίτερα σε νοσοκομειακές εγκαταστάσεις, δ) τα κράματα. Κυριότερα κράματά του είναι ο ορείχαλκος και ο μπρούντζος, που χρησιμοποιούνται σε ποικίλες κατασκευές, όπως είναι τα εργαλεία, η κατασκευή όπλων, η δημιουργία αγαλμάτων, διακοσμητικών σκευών, οργάνων μέτρησης και μουσικών οργάνων.

2.5.3 Τοξικότητα χαλκού

Όλες οι ενώσεις του χαλκού, πρέπει να αντιμετωπίζονται σαν τοξικές. Στο πόσιμο νερό το προτεινόμενο ασφαλές επίπεδο χαλκού κυμαίνεται από 1,5 έως 2 mg/l, ενώ, το ανώτερο ανεκτό όριο εισαγωγής του σε έναν ενήλικα οργανισμό είναι 10 mg/ημέρα.

Μια κληρονομούμενη ασθένεια αποκαλούμενη ως ασθένεια Wilson αναγκάζει το σώμα να διατηρήσει το χαλκό, δεδομένου ότι δεν εκκρίνεται χολή από συκώτι. Αυτή η ασθένεια, εάν δεν διαπιστωθεί έγκαιρα, μπορεί να οδηγήσει σε ζημιές στον εγκέφαλο και στο συκώτι. Επιπλέον, μελέτες έχουν διαπιστώσει ότι άνθρωποι με διανοητικές ασθένειες, όπως είναι η σχιζοφρένεια, παρουσιάζουν υψηλά επίπεδα χαλκού στο σώμα τους. Εντούτοις είναι άγνωστο μέχρι τώρα εάν ο χαλκός συμβάλλει στη διανοητική ασθένεια, εάν το σώμα προσπαθεί να αποθηκεύσει περισσότερο χαλκό σε απάντηση στην ασθένεια, ή εάν τα υψηλά επίπεδα χαλκού είναι το αποτέλεσμα της διανοητικής ασθένειας.

2.6 Μόλυβδος

2.6.1 Ιδιότητες μολύβδου

Ο μόλυβδος είναι ένα μεταλλικό χημικό στοιχείο με σύμβολο Pb και ατομικό αριθμό 82 που ανήκει στην IVa ομάδα του περιοδικού συστήματος. Σπάνια απαντάται στη φύση ελεύθερος. Το κυριότερο από τα ορυκτά του είναι ο γαληνίτης, ενώ άλλα ορυκτά του είναι ο κροκοίτης, ο αγγλεσίτης, ο κερουσίτης κ.α.

Ο μόλυβδος είναι κυανόλευκο μέταλλο, η πρόσφατη τομή του οποίου παρουσιάζει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Είναι τόσο μαλακός που μπορεί να χαραχθεί με το νύχι ή να κοπεί με το μαχαίρι. Είναι ελατός εν ψυχρώ, αλλά παρουσιάζει περιορισμένη συνεκτικότητα. Είναι το βαρύτερο από τα εν χρήσει μέταλλα και απαντάται μόνο με μια κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας. Χαρακτηρίζεται από μικρή σχετικά ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ο μόλυβδος παρουσιάζει εν γένει ικανοποιητική αντοχή στα χημικά αντιδραστήρια. Κατά την παραμονή του στον

ατμοσφαιρικό αέρα μαυρίζει ως αποτέλεσμα του σχηματισμού στην επιφάνεια του ενός στρώματος από βασικό ανθρακικό μόλυβδο, το οποίο, όμως, προστατεύει το μέταλλο από την περαιτέρω προσβολή (Νούσιου, 2009).

Πίνακας 2.4: Βασικά χαρακτηριστικά μολύβδου

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

2.6.2 Χρήσεις μολύβδου

Ο μόλυβδος χρησιμοποιείται για την κατασκευή σωλήνων, την κάλυψη καλωδίων, την κατασκευή βλημάτων και σκαγιών, στις μπαταρίες αυτοκινήτων, στον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό, στις μονώσεις και για την προστασία από τη ραδιενέργεια στα κέντρα πυρηνικών ερευνών. Χρησιμοποιείται επίσης σαν πρώτη ύλη για την παρασκευή χημικών ουσιών, όπως το μίνιο, το στουπέτσι κλπ. Λόγω της ανθεκτικότητάς του στη διάβρωση χρησιμοποιείται εκτενώς στην οικοδόμηση κτιρίων.

2.6.3 Τοξικότητα μολύβδου

Η ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανίας τα τελευταία χρόνια, έχει διασκορπίσει το μόλυβδο παντού, όπως στον αέρα, στο νερό, στο έδαφος, στα φυτά και στα ζώα. Αυτός είναι και ο λόγος που αποτελεί σοβαρή πηγή έκθεσης για τα παιδιά και τους ενήλικες. Ο μεταβολισμός του μολύβδου είναι πολύπλοκος και εξαρτάται από την ηλικία του ατόμου. Το ανθρώπινο σώμα μπορεί να επηρεαστεί από τη χρόνια ή οξεία έκθεση στο μόλυβδο.

Τα βιοχημικά αποτελέσματα του μολύβδου στον οργανισμό ταξινομούνται σε τρεις ομάδες: α) Ο μόλυβδος είναι θετικά φορτισμένος και ως εκ τούτου παρουσιάζει μεγάλη συγγένεια με τις αρνητικά φορτισμένες θειοϋδρικές ομάδες. Αυτό σημαίνει

ότι εξουδετερώνει τα ένζυμα εκείνα που εξαρτώνται από τις θειουδρικές ομάδες, ένζυμα σημαντικά για τη βιοσύνθεση της αίμης. β) Ο δισθενής μόλυβδος συμπεριφέρεται όπως το ασβέστιο και μιμείται τη δράση του σε διάφορα συστήματα. Οι ομοιότητες μεταξύ του ασβεστίου και του μολύβδου εξηγούν και το γεγονός γιατί ο μόλυβδος ανευρίσκεται στα οστά σε ποσοστό 90%. γ) Ο μόλυβδος επηρεάζει τα δύο νουκλεϊκά οξέα DNA και RNA με μηχανισμούς, οι οποίοι αν και δεν είναι πλήρως γνωστοί πρέπει να έχουν σχέση με το δισθενές ιόν του μολύβδου. Η δράση του μετάλλου επί των νουκλεϊκών οξέων είναι δυνατόν να έχει βιολογικές επιπτώσεις. Είναι γνωστό ότι τόσο ο ανόργανος όσο και ο οργανικός μόλυβδος έχουν καρκινογόνο δράση στα πειραματόζωα, χωρίς όμως αυτό να έχει αποδειχθεί πλήρως για τον άνθρωπο.

Η πρόσληψη του μολύβδου από τον οργανισμό γίνεται με εισπνοή ή με κατάποση ή από το δέρμα. Τα παιδιά προσλαμβάνουν τον μόλυβδο ευκολότερα από τους ενήλικες. Στην περίπτωση που ο μόλυβδος εισέλθει στον οργανισμό μετά από κατάποση απορροφάται εύκολα από το αίμα. Κυκλοφορεί με τη ροή του αίματος και διανέμεται πρωταρχικά στους μαλακούς ιστούς και τα οστά.

Τα συμπτώματα δηλητηρίασης από το μόλυβδο κατανέμονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τα επίπεδα του μολύβδου στο αίμα. Το χαμηλό επίπεδο δηλητηρίασης προκαλεί: ελλειμματική προσοχή, προβλήματα συμπεριφοράς, μαθησιακές δυσκολίες, μείωση του δείκτη νοημοσύνης. Το υψηλό επίπεδο δηλητηρίασης είναι υπεύθυνο για: πόνο στην κοιλιά, πονοκέφαλο, σύγχυση, εμετό, μυϊκή αδυναμία, σπασμούς και θάνατο. Το παγκοσμίως αποδεκτό επίπεδο μολύβδου στο αίμα είναι το 10μg/dL. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορούν να επιφέρουν μόνιμες βλάβες (Σαχινίδης, Ζεμπεκάκης &Κεμετζή).

2.7 Νικέλιο

2.7.1 Ιδιότητες νικελίου

Το χημικό στοιχείο Νικέλιο είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 28 και ανήκει στα στοιχεία μετάπτωσης. Το χημικό του σύμβολο είναι το Ni. Το νικέλιο είναι αργυρόλευκο και σκληρό όπως ο σίδηρος. Επίσης είναι ελατό, ανθεκτικότερο του σιδήρου και αμετάβλητο στον αέρα ως συμπαγές. Στιλβωμένο αποκτά ισχυρή λάμψη.

Πίνακας 2.5: Βασικά χαρακτηριστικά νικελίου

Χημικό σύμβολο	Ni
Ατομικός αριθμός	28
Χημική ομάδα	Στοιχείο μετάπτωσης
Πυκνότητα	8.908 g·cm ⁻³
Χρώμα	Αργυρόλευκο
Σημείο τήξης	1455 °C
Σημείο βρασμού	2913 °C
Θερμότητα εξάτμισης	377.5 kJ·mol ⁻¹
Θερμότητα τήξης	17.48 kJ·mol ⁻¹
Μοριακή θερμοχωρητικότητα	26.07 J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	(20 °C) 69.3 nΩ·m
Θερμική αγωγιμότητα	90.9 W·m ⁻¹ ·K ⁻¹

2.7.2 Χρήσεις νικελίου

Κάποιες από τις χρήσεις του είναι στη κατασκευή διαφόρων εργαλείων, αντικειμένων πολυτελείας, χημικών οργάνων, εξαρτημάτων ραδιοφώνων και ηλεκτρονικών συσκευών και ασυρμάτων. Στη χημεία χρησιμοποιείται ως καταλύτης για την παραγωγή ειδικών κραμάτων νικελίου. Χαρακτηριστική είναι, επίσης, και η επινικέλωση διαφόρων υλικών κυρίως οικιακής χρήσης για προστασία από τη διάβρωση.

2.7.3 Τοξικότητα νικελίου

Στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής, το χαμηλότερο όριο επικινδυνότητας του νικελίου και των ενώσεων που το περιέχουν είναι η συνολική εισπνοή 0.2 μg/m³ για 15-364 ημέρες. Το σουλφίδιο του νικελίου και άλλες ενώσεις του πιστεύεται πως είναι καρκινογόνες (Kasprzak et al 2003; Dunnick, JK et al 1995). Το καρβονύλιο του νικελίου, [Ni(CO)₄], είναι ένα πολύ τοξικό αέριο και είναι επίσης εκρηκτικό στον αέρα (Stellman J.M et al 1998; Barceloux et al 1999). Τα ευαίσθητα άτομα παρουσιάζουν αλλεργία στο δέρμα από το νικέλιο, τη γνωστή δερματίτιδα. Ο σημαντικότερος λόγος της δερματίτιδας είναι η χρήση σκουλαρικών και τα συμπτώματα είναι κνησμός και κόκκινο δέρμα. Πλέον, το νικέλιο αποφεύγεται να εφαρμόζεται σε αντικείμενα που έρχονται σε άμεση επαφή με το δέρμα. Η ποσότητα του νικελίου που επιτρέπεται να έρχεται σε επαφή με το ανθρώπινο δέρμα έχει καθοριστεί από την Ε.Ε.

2.8 Χρώμιο

2.8.1 Ιδιότητες χρωμίου

Το χρώμιο (Chromium) είναι χημικό στοιχείο με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Είναι αργυρόλευκο, σκληρό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης. Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή έχει πολλές έγχρωμες ενώσεις. Το χρώμιο είναι ένα λαμπερό μέταλλο που, όταν γυαλίζεται, δίνει μια όμορφη μεταλλική λάμψη. Γι' αυτό η βιομηχανία το χρησιμοποιεί για την παρασκευή εντυπωσιακών μεταλλικών αντικειμένων. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης και οι ενώσεις του είναι συνήθως τοξικές.

Πίνακας 2.6: Βασικά χαρακτηριστικά χρωμίου

Χημικό σύμβολο	Cr
Ατομικός αριθμός	24
Χημική ομάδα	Στοιχείο μετάπτωσης
Πυκνότητα	$7.19 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
Χρώμα	Αργυρόλευκο
Σημείο τήξης	$1907 \text{ }^\circ\text{C}$
Σημείο βρασμού	$2671 \text{ }^\circ\text{C}$
Θερμότητα εξάτμισης	$339.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Θερμότητα τήξης	$21.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Μοριακή θερμοχωρητικότητα	$23.35 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	($20 \text{ }^\circ\text{C}$) $125 \text{ n}\Omega\cdot\text{m}$
Θερμική αγωγιμότητα	$93.9 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

Οι μαγνητικές ιδιότητες του χρωμίου είναι αξιοσημείωτες. Είναι το μόνο στερεό στοιχείο που μπορεί, όταν βρίσκεται στη φύση σαν στοιχείο και όχι σε ενώσεις, να μην έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου (ή χαμηλότερη). Βέβαια, πάνω από τους 38°C έρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση.

2.8.2 Χρήσεις χρωμίου

Η μεγαλύτερη ποσότητα χρωμίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή ανοξειδωτού χάλυβα. Με προσθήκη χρωμίου σε ποσοστό 13% (κατ' ελάχιστο), το οποίο μπορεί να αυξηθεί μέχρι 30%, οι χρωμοχάλυβες εμφανίζουν μεγαλύτερη αντοχή σε σχέση με τον κοινό χάλυβα στη διάβρωση και στην οξείδωση σε φυσικό και αστικό περιβάλλον. Το χρώμιο σχηματίζει μια αδρανή επικάλυψη Cr_2O_3 , απρόσβλητη από

το νερό και τον αέρα, αλλά ταυτόχρονα εξαιρετικά λεπτή ώστε το κράμα να μην χάνει τη λάμψη του.

Τα χρωμικά συχνά χρησιμοποιούνται ως χρωστικές στη φωτογραφία. Ο χρωμικός μόλυβδος ($PbCrO_4$), γνωστός ως κίτρινο του χρωμίου (Chrome Yellow) είναι μια εξαιρετικής ποιότητας κίτρινη χρωστική που χρησιμοποιείται στο χρωματισμό του βινυλίου, του ελαστικού (rubber) και του χαρτιού, αλλά λόγω της μεγάλης τοξικότητάς του η χρήση του πλέον αποθαρρύνεται. Επίσης οι ενώσεις του $Cr(VI)$ χρησιμοποιούνται σε βαφές υφασμάτων και δέρματος, χρώματα και μελάνια. Εκτεταμένη χρήση των αλάτων του $Cr(VI)$ (κυρίως του χρωμικού νατρίου και αμμωνίου) γίνεται στη βυρσοδεξία για την κατεργασία δερμάτων (δέψη, leather tanning). Η δέψη με χρωμικά είναι ταχύτερη από τη δέψη με φυτικές ταννίνες και τα δέρματα που παράγονται με αυτόν τον τρόπο έχουν μεγαλύτερη αντοχή στην τάση και είναι ιδανικά για δερμάτινες τσάντες και ρούχα (Θωμαϊδής, Βαλαβανίδης & Ευσταθίου 2007). Το χρώμιο συναντιέται επίσης στα οδοντοτεχνικά κράματα όπως είναι το $CoCr$ και το $NiCr$.

2.8.3 Τοξικότητα χρωμίου

Το χρώμιο εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της αναπνοής και της κατανάλωσης τροφής και ποτών που το περιέχουν. Το τρισθενές χρώμιο, $Cr(III)$, θεωρείται απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον οργανισμό, αφού φαίνεται να συμμετέχει στον παράγοντα ανοχής της γλυκόζης (Glucose Tolerance Factor, GTF). Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50 μg $Cr(III)$ ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα. Το $Cr(III)$ δεν είναι τόσο επικίνδυνο γιατί οι ενώσεις του λόγω του μεγάλου όγκου τους και της δυσδιαλυτότητας τους διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένο καρκινογόνο. Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα ότι ενώσεις του $Cr(VI)$ καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις. Επιδημιολογικές μελέτες σε εργάτες παραγωγής χρωμικών και μεταλλικών επιστρώσεων χρωμίου έδειξαν ότι εισπνοή σκόνης που περιέχει $Cr(VI)$ προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα και της ρινικής κοιλότητας (sinonasal cavity). Επίσης, εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις $Cr(VI)$ μπορεί να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα. Η κατάποση υψηλών ποσοτήτων $Cr(VI)$ μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο. Τέλος, ακόμη και η δερματική έκθεση σε ενώσεις του $Cr(VI)$ προκαλεί δερματικά έλκη και δριμείες αλλεργικές αντιδράσεις, ιδιαίτερα από ενδύματα και υποδήματα από δέρμα που έχει κατεργαστεί με $Cr(VI)$ (Θωμαϊδής, Βαλαβανίδης & Ευσταθίου 2007).

2.9 Προσρόφηση και μηχανισμοί προσρόφησης σε ορυκτά

Η μέθοδος της προσρόφησης σε ορυκτά χρησιμοποιείται συχνά για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα. Η αρχή της διεργασίας της προσρόφησης βασίζεται στη μεταφορά της μάζας των μετάλλων από την υγρή φάση του διαλύματος στη στερεή φάση του ορυκτού όπου συγκρατούνται με φυσικές, χημικές ή φυσικοχημικές αντιδράσεις. Τα είδη της προσρόφησης είναι: η φυσική, η χημική και η ηλεκτροστατική και εξαρτώνται από τον τρόπο με τον οποίο τα βαρέα μέταλλα δεσμεύονται στον προσροφητή (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). Στην συγκεκριμένη διπλωματική η χρήση του όρου «προσρόφηση» θα περιλαμβάνει όλες τις μορφές της. Όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του προσροφητή τόσο μεγαλύτερη είναι και η επιφανειακή ενέργεια του. Η προσρόφηση ουσιών πάνω στον προσροφητή ακολουθεί το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο. Ο δεύτερος θερμοδυναμικός νόμος δηλώνει πως ένα σύστημα επιδιώκει να έχει όσο το δυνατόν μικρότερη ενέργεια. Συνεπώς η δέσμευση ουσιών πάνω στον προσροφητή μειώνεται η επιφανειακή του ενέργεια.

Η φυσική προσρόφηση των μετάλλων στους πόρους του ορυκτού οφείλεται σε δυνάμεις Van der Waals μεταξύ ουδέτερων μορίων. Τα μόρια προσκολλούνται στο ορυκτό φυσικά χωρίς τη δημιουργία χημικών δεσμών ή την εναλλαγή ιόντων. Η φυσική προσρόφηση είναι εξώθερμη, αντιστρεπτή διεργασία, χωρίς μεγάλη ενέργεια (Ruthven, 1984).



Σχήμα 2.1: Μηχανισμός της φυσικής προσρόφησης

Η ηλεκτροστατική προσρόφηση ή αλλιώς ιοντοεναλλαγή είναι μια ειδική φυσικοχημική διεργασία προσρόφησης. Η ιοντοεναλλαγή συμβαίνει λόγω της ύπαρξης δυνάμεων έλξης Coulomb μεταξύ των ιόντων του διαλύματος και των φορτισμένων λειτουργικών ομάδων του ορυκτού (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). Στην ιοντοεναλλαγή κάθε ιόν το οποίο μετακινείται από την υγρή φάση του διαλύματος στη στερεή φάση του προσροφητή αντικαθίσταται από ισοδύναμο ποσό άλλου ιοντικού είδους του ίδιου φορτίου. Η ανταλλαγή ιόντων μεταξύ διαλύματος και ορυκτού δεν συνοδεύεται με χημικό δεσμό οπότε η ιοντοεναλλαγή δεν θεωρείται είδος χημικής προσρόφησης. Ο μηχανισμός της ιοντοεναλλαγής είναι περισσότερο κοινός με αυτόν της φυσικής προσρόφησης. Η διαφορά τους είναι πως με την φυσική προσρόφηση δεσμεύονται ουδέτερα μόρια ενώ με την ιοντοεναλλαγή δεσμεύονται ιόντα. Πολλές φορές στον όρο φυσική προσρόφηση συμπεριλαμβάνεται και η ιοντοεναλλαγή. Η ιοντοεναλλαγή είναι συνήθως φυσική διεργασία, γρήγορη και μικρής ενέργειας (Inglezakis & Pouloupoulos, 2006). Η μόνη περίπτωση που μπορεί να

θεωρηθεί η ιοντοεναλλαγή ως χημική διεργασία είναι μόνο αν η προσρόφηση των ιόντων στο ορυκτό προκαλέσει μια χημική αντίδραση ή δημιουργήσει χημικούς δεσμούς.



Σχήμα 2.2: Μηχανισμός της ιοντοεναλλαγής

Η χημική προσρόφηση οφείλεται στο σχηματισμό χημικών δεσμών ανάμεσα στα κατιόντα των βαρέων μετάλλων και στις λειτουργικές ομάδες του ορυκτού. Οι χημικοί δεσμοί δημιουργούνται με την ανταλλαγή ιόντων ανάμεσα στον ρυπαντή και τις λειτουργικές ομάδες του στερεού. Είναι μη αντιστρεπτή διεργασία, υψηλής ενέργειας. Είναι επίσης ισχυρότερη από τη φυσική προσρόφηση. (Ruthven, 1984). Επίσης λόγω της φύσης της η χημική προσρόφηση είναι μονοστρωματική, ενώ αντίθετα η φυσική προσρόφηση μπορεί να είναι μονοστρωματική η πολυστρωματική. (McKay, 1996; Ruthven, 1984). Σε ένα σύστημα προσρόφησης μπορεί να παρατηρείται και φυσική και χημική προσρόφησης. Συνήθως, όμως, σημαντικότερο ρόλο παίζει η φυσική προσρόφηση.

Ο σημαντικότερος παράγοντας που καθορίζει την προσρόφηση είναι η διαμόρφωση του πορώδους του ορυκτού. Η προσροφητική χωρητικότητα και ο ρυθμός προσρόφησης καθορίζονται από το συνολικό αριθμό, το σχήμα και το μέγεθος των πόρων. Το πιο κατάλληλο ορυκτό πρέπει να έχει μεγάλη επιφάνεια, μεγάλο μικροπορώδη όγκο και τα απαραίτητα κανάλια για τη διάχυση των μετάλλων στο εσωτερικό του. Με βάση τη IUPAC οι πόροι του στερεού διαχωρίζονται σε μικροπόρους (διάμετρος πόρων $d < 2$ nm), σε μεσοπόρους (διάμετρος πόρων $2 \leq d \leq 50$ nm) και σε μακροπόρους (διάμετρος πόρων $d > 50$ nm). Οι μακροπόροι και οι μεσοπόροι διευκολύνουν τη μεταφορά των σωματιδίων στους μικροπόρους. Το μεγαλύτερο ποσοστό της προσρόφησης λαμβάνει χώρα στους μικροπόρους γιατί συνήθως αποτελούν τη μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια του ορυκτού. Μια μικρότερη ποσότητα μετάλλων δεσμεύεται και στους μεσοπόρους.

Με την προσρόφηση των ιόντων του διαλύματος στο ορυκτό σχηματίζονται σύμπλοκα εξωτερικής και εσωτερικής στοιβάδας. Τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας είναι αυτά στα οποία ανάμεσα στα μεταλλικά ιόντα και τον προσροφητή παρεμβάλλονται μόρια νερού. Αντίθετα, τα σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας σχηματίζονται με την άμεση επαφή των ιόντων των μετάλλων με τη λειτουργική ομάδα του προσροφητή χωρίς την παρεμβολή μορίων νερού. Στην αρχή της προσρόφησης και σε χαμηλές συγκεντρώσεις δημιουργούνται σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας. Τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας προσρόφονται με φυσική

προσρόφηση ή ιοντοεναλλαγή. Η προσρόφηση τους είναι αντιστρεπτή και εξαρτάται από την ιοντική ισχύ του διαλύματος. Η αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών κατιόντων στο διάλυμα, οδηγεί στη δημιουργία συσσωματωμάτων στην εξωτερική επιφάνεια του ορυκτού, ενώ επίσης αυξάνει την εισχώρηση των μετάλλων στο εσωτερικό του. Στο εσωτερικό του στερεού, σχηματίζονται σύμπλοκα εσωτερικής στοιβάδας ανάμεσα στα μεταλλικά κατιόντα και τις πυριτικές και αργιλικές υδροξυλομάδες του ορυκτού. Η δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής στοιβάδας είναι συνήθως μη αναστρέψιμη και τα σύμπλοκα αυτά πιο ισχυρά από τα σύμπλοκα εξωτερικής στοιβάδας. Η ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων των μετάλλων στο διάλυμα μπορεί να επιφέρει την κατακρήμνιση τους στην επιφάνεια του στερεού. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις μειώνεται η διαλυτότητα των μετάλλων, με αποτέλεσμα να προωθείται η επιφανειακή κατακρήμνιση ακόμα και αν δεν έχουν κορεσθεί οι πόροι του ορυκτού. Η κατακρήμνιση εξαρτάται, εκτός από τη συγκέντρωση των ουσιών στο διάλυμα, και από το pH του διαλύματος.

2.10 Παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση των μετάλλων

Η προσρόφηση των μετάλλων στα ορυκτά επηρεάζεται από διάφορες παραμέτρους. Οι παράμετροι αυτές σχετίζονται με το υπό προσρόφηση μέταλλο, τον προσροφητή και την υγρή φάση στην οποία περιέχονται. Το είδος του μελετώμενου μετάλλου, η συγκέντρωση του μετάλλου, η σύσταση του διαλύματος, το pH του διαλύματος, η ύπαρξη ανταγωνιστικών ιόντων κ.α είναι κάποιοι από τους παράγοντες που επιδρούν στην προσρόφηση. Για την αξιολόγηση των παραγόντων αυτών έχουν διεξαχθεί διάφορες έρευνες που αποσκοπούν στην ευρεία βιομηχανική εφαρμογή των ορυκτών για τη δέσμευση των βαρέων μετάλλων.

2.10.1 Είδος του μετάλλου

Το είδος του μετάλλου παίζει μεγάλο ρόλο στην προσρόφηση του από ένα ορυκτό. Η εκλεκτικότητα που παρουσιάζει το ορυκτό στη δέσμευση των μετάλλων εξαρτάται από τις ιδιότητες του κάθε μετάλλου. Οι ιδιότητες του μετάλλου που επηρεάζουν την προσρόφηση περιλαμβάνουν τη δυνατότητα πόλωσης, το δυναμικό ιονισμού, την ηλεκτραρνητικότητα, την ηλεκτρονιακή συγγένεια, την ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης, την ενθαλπία ενυδάτωσης, τις σταθερές υδρόλυσης, την ιοντική ακτίνα και την ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος (Zhou & Haynes, 2010). Ο πίνακας 2.7 απεικονίζει τις βασικές ιοντικές ιδιότητες των σημαντικότερων μετάλλων.

Πίνακας 2.7: Ιοντικές ιδιότητες μετάλλων

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

Τα ιόντα των μετάλλων στα διαλύματα τους περιβάλλονται από μόρια νερού, είναι δηλαδή ενυδατωμένα. Η ενυδάτωση τους εξαρτάται από το μέγεθος και το φορτίο τους. Όσο μικρότερο είναι το μέγεθος και μεγαλύτερο το φορτίο τους τόσο πιο πολλά μόρια νερού δεσμεύουν. Η αύξηση όμως της ακτίνας ενυδάτωσης των ιόντων μειώνει την κινητικότητα τους, με αποτέλεσμα να μην δεσμεύονται εύκολα από το ορυκτό και να φράσσουν τις ενεργές θέσεις προσρόφησης. Αντιθέτως, τα ιόντα με μικρή ακτίνα ενυδάτωσης δεσμεύονται περισσότερο από τον προσροφητή καθώς κινούνται πιο ευέλικτα μέσα στα κανάλια του. Σε περίπτωση που τα ενυδατωμένα μόρια είναι μεγαλύτερα από τους πόρους του ορυκτού για να προσροφηθούν πρέπει να αποβάλλουν ή να εναλλάξουν μόρια νερού (Ιγγλεζάκης, 2002). Υπεύθυνη για την αποβολή των μορίων νερού που περιβάλλουν το κατιόν όταν αυτό εισέρχεται στο ορυκτό είναι η ενέργεια ενυδάτωσης. Τα μόρια με μικρή ενέργεια ενυδάτωσης αποχωρίζονται με μεγαλύτερη ευκολία τα μόρια νερού που τα περιβάλλουν.

Η ηλεκτραρνητικότητα των μετάλλων παίζει επίσης ρόλο στην απομάκρυνση τους με προσρόφηση. Όσο μεγαλύτερη είναι, τόσο πιο εύκολα το μέταλλο σχηματίζει δεσμούς με τα ανιόντα του ορυκτού. Ο βαθμός ιονισμού αποτελεί μέτρο της ικανότητας των ιόντων να προσροφώνται στο στερεό μέσω ηλεκτροστατικών δεσμών. Αυτό σημαίνει πως όταν ο προσροφητής διαθέτει ασθενές ανιοντικό πεδίο

ελκύει ιόντα με χαμηλή πυκνότητα φορτίου, όταν έχει υψηλό ανιοντικό πεδίο προσελκύει ιόντα με υψηλή πυκνότητα φορτίου (Mohan et al., 2006).

Η μελέτη της συμπεριφοράς ενός μετάλλου σε ένα διάλυμα πρέπει να κριθεί βάσει όλων των παραμέτρων και της μεταξύ τους αλληλεπίδρασης. Οι ερμηνείες αυτών των παραμέτρων μπορεί να ταυτίζονται, μπορεί όμως και να αντικρούονται και να υπερτερούν οι πιο σημαντικές.

2.10.2 Αρχική συγκέντρωση μετάλλων στο διάλυμα

Η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα επιδρά στην προσροφητική ικανότητα των ορυκτών. Ο βαθμός επίδρασης εξαρτάται από συνδυασμό παραμέτρων όπως είναι η διαθεσιμότητα των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του προσροφητή και η ικανότητα των ομάδων αυτών να δεσμεύουν τα μεταλλικά ιόντα. Σε χαμηλές συγκεντρώσεις μετάλλων, η αναλογία των μεταλλικών ιόντων προς τη διαθέσιμη μάζα του προσροφητικού υλικού είναι χαμηλή, με αποτέλεσμα η προσρόφηση να μην εξαρτάται σημαντικά από την αρχική συγκέντρωση των μετάλλων (Gupta & Bhattacharya, 2008; [Vijayaraghavan & Yun, 2008](#)). Σε τέτοιες περιπτώσεις η προσρόφηση των μετάλλων γίνεται κυρίως επιφανειακά με τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων. Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλων, η αναλογία των μεταλλικών ιόντων προς τη μάζα του προσροφητικού υλικού είναι υψηλή και τα κατιόντα συμπεριφέρονται ανταγωνιστικά στην κάλυψη των ενεργών θέσεων προσρόφησης. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συνολικής απομάκρυνσης των μετάλλων αλλά και την παράλληλη μείωση της ποσοστιαίας προσρόφησης λόγω κορεσμού των ενεργών πόρων του ορυκτού. Η αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων καθιστά τη δημιουργία συσσωματωμάτων στην επιφάνεια του στερεού τον κυρίαρχο μηχανισμό προσρόφησης. Η ακόμα μεγαλύτερη αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων οδηγεί σε κορεσμό των επιφανειακών θέσεων προσρόφησης και λαμβάνει χώρα η επιφανειακή κατακρήμνιση των συμπλόκων ([Doula & Dimirkou, 2008](#)). Σε περιπτώσεις κατακρήμνισης η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των μετάλλων δεν έχει καμία θετική επίπτωση στην απομάκρυνση τους καθώς οι πόροι του ορυκτού έχουν κορεσθεί και δεν μπορούν να το δεσμεύσουν.

2.10.3 Σύσταση υγρής φάσης

Η σύσταση της υγρής φάσης μπορεί να επηρεάσει θετικά ή αρνητικά την πρόσληψη των κατιόντων των μετάλλων από τον προσροφητή. Η επίδραση της σύστασης της υγρής φάσης προσδιορίζεται συνήθως με πειράματα στον εργαστηριακό χώρο που

περιλαμβάνουν απιονισμένο νερό εμπλουτισμένο με μέταλλα και υποκαταστάτες. Στην πράξη, όμως, η προσρόφηση εφαρμόζεται σε σύνθετα μέσα όπως είναι τα υγρά απόβλητα. Τα υγρά απόβλητα περιέχουν οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες που μπορούν να σχηματίσουν σύμπλοκα με τα μέταλλα ή να επηρεάζουν τις ιδιότητες του προσροφητή. Η συνεισφορά των υποκαταστατών στην απομάκρυνση των μετάλλων μπορεί να είναι θετική ή αρνητική.

Συνήθως, η προσροφητική ικανότητα ενός ορυκτού είναι μικρότερη στα υγρά απόβλητα από ότι στα υδατικά διαλύματα. Το γεγονός αυτό μπορεί να οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως: α) την ύπαρξη οργανικών ή ανόργανων υποκαταστατών που δεν σχηματίζουν σύμπλοκα με τα μέταλλα αλλά καταλαμβάνουν ενεργές θέσεις προσρόφησης του ορυκτού (Malandrino et al., 2006), β) την ύπαρξη ανταγωνιστικών κατιόντων όπως είναι τα NH_4^+ , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} για τα οποία τα ορυκτά παρουσιάζουν αυξημένη εκλεκτικότητα (Yang et al., 2009; Langella et al., 2000), γ) τον σχηματισμό αδιάλυτων συμπλόκων μετάλλου/υποκαταστάτη, τα οποία δεν προσροφώνται στο ορυκτό. Στην περίπτωση αυτήν βέβαια τα σύμπλοκα αυτά κατακρατούνται από τις μεμβράνες διήθησης, συνεισφέροντας έτσι στην απομάκρυνση του μετάλλου (Ziolko et al., 2009; Kempton et al., 1987b), δ) το σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων μετάλλου/υποκαταστάτη, τα οποία δεν προσροφώνται στο ορυκτό. Τα σύμπλοκα αυτά παρουσιάζουν αυξημένη κινητικότητα μέσα στο διάλυμα, αναστέλλοντας τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων πάνω στον προσροφητή, ε) τη δημιουργία επιφανειακών συμπλόκων που φράζουν τις διόδους για τη μεταφορά των μετάλλων μέσα στο στερεό.

Σε κάποιες περιπτώσεις, ωστόσο, η παρουσία των ανόργανων ή οργανικών υποκαταστατών μπορεί να επιδράσει θετικά στην προσρόφηση των μετάλλων. Τέτοιες περιπτώσεις μπορεί να είναι: α) ο σχηματισμός αρνητικά φορτισμένων συμπλόκων υποκαταστατών/μετάλλων που αλληλεπιδρούν και δεσμεύονται στις θετικά φορτισμένες επιφάνειες των προσροφητών. Το γεγονός αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθότι οδηγεί σε αύξηση της απόδοσης της προσρόφησης ακόμα και σε χαμηλές τιμές pH, όπου πρωτονιούνται αργλικές και πυριτικές υδροξυλομάδες του ορυκτού, β) η συμπλοκοποίηση μετάλλων από υποκαταστάτες που έχουν ήδη προσροφηθεί στο ορυκτό, γ) ο σχηματισμός θετικά φορτισμένων συμπλόκων μεταξύ του μετάλλου και των υποκαταστατών τα οποία δεσμεύονται από τα ορυκτά μέσω ιοντοεναλλαγής (Abollino et al., 2008).

Το είδος και η συγκέντρωση των υποκαταστατών επηρεάζει την απόδοση της προσρόφησης των μετάλλων. Οι ισχυροί υποκαταστάτες, σχηματίζουν με τα ιόντα των μετάλλων ισχυρά σύμπλοκα που δεν δεσμεύονται από το ορυκτό. Η υψηλή συγκέντρωση ανιοντικών υποκαταστατών στο διάλυμα, προκαλεί το σχηματισμό συμπλόκων με το χαμηλότερο θετικό ή ακόμα και αρνητικό φορτίο. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση της συγγένειας των κατιόντων με τις λειτουργικές ομάδες του προσροφητή και συνεπώς τη μείωση της προσρόφησης. Γενικά, η

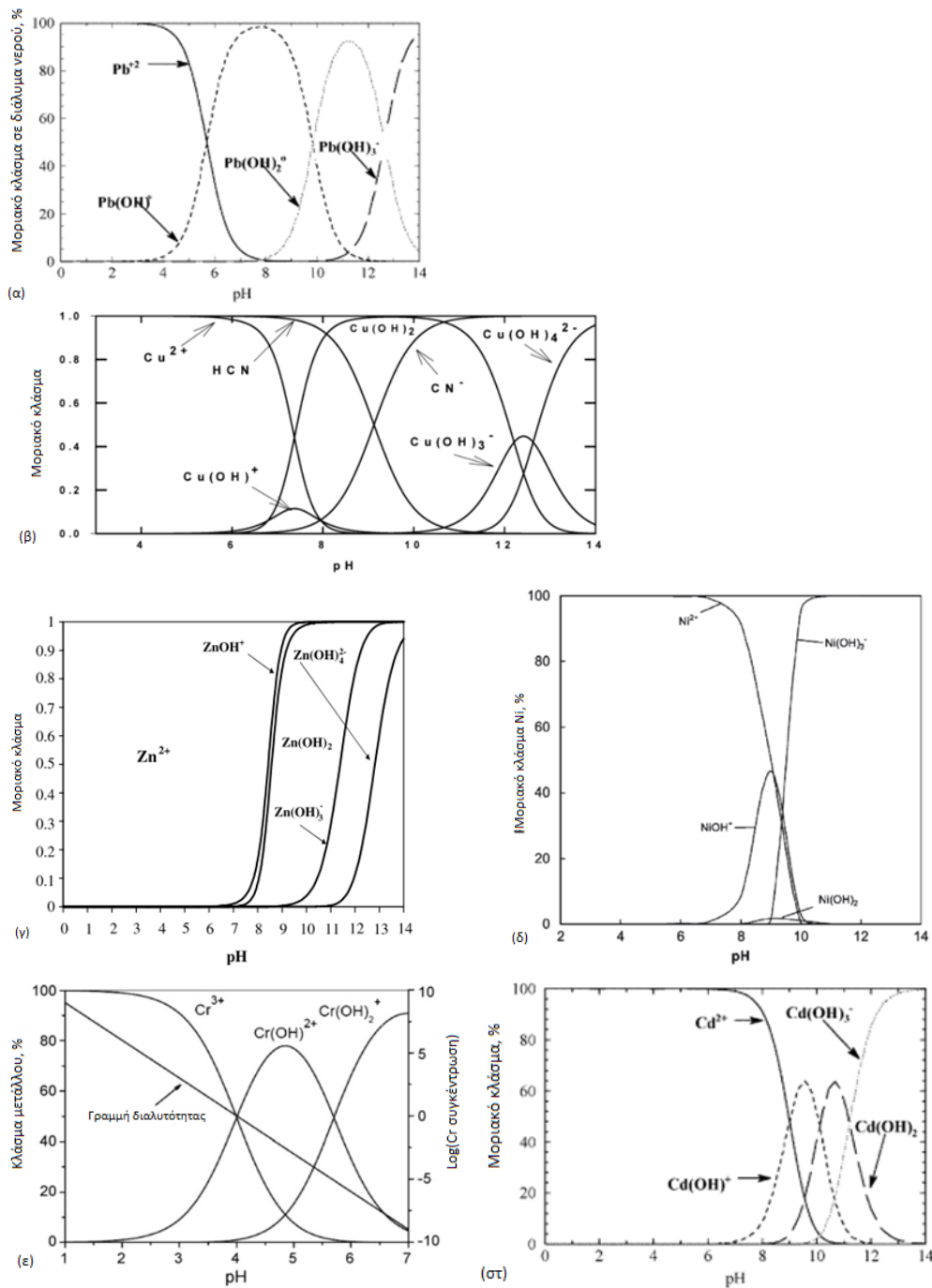
απομάκρυνση των μετάλλων με προσρόφηση εννοείται όταν τα κατιόντα είναι ελεύθερα ή σχηματίζουν σύμπλοκα ασταθή ή μικρών συγκεντρώσεων.

2.10.4 pH διαλύματος

Το pH του διαλύματος παίζει επίσης σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση των μετάλλων, καθώς αναλόγως της τιμής του μεταβάλλει τις ιδιότητες των μετάλλων αλλά και του προσροφητή. Η αλλαγή της τιμής του pH του διαλύματος καθορίζει το επιφανειακό φορτίο του προσροφητή. Σε $\text{pH} < 4$ οι αργιλικές και πυριτικές ομάδες του ορυκτού πρωτονιούνται. Δηλαδή, το ορυκτό προτιμά να δεσμεύει πρωτόνια αντί των κατιόντων των μετάλλων. Το φαινόμενο αυτό έχει ως αποτέλεσμα να ενισχύεται το θετικό φορτίο του προσροφητή και να απωθούνται τα κατιόντα των μετάλλων. Όσο όμως μεγαλώνει το pH οι ενεργές ομάδες του ορυκτού αποπρωτονιούνται με συνέπεια την αύξηση του αρνητικού φορτίου του προσροφητή και την έλξη των μεταλλικών κατιόντων (Acheampong et al., 2010; Farooq et al., 2010). Ωστόσο, σε υψηλά pH, λαμβάνει χώρα η κατακρήμνιση των μεταλλικών συμπλόκων που μειώνει τη διαθέσιμη συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα και επομένως και την προσρόφηση τους (Vijayaraghavan & Yun 2008). Δηλαδή, η κατακρήμνιση οδηγεί στην αύξηση της συνολικής απομάκρυνσης των μετάλλων αλλά στη μείωση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης τους λόγω της προσρόφησης. Για τα ορυκτά συνήθως, η χαμηλότερη προσρόφηση παρατηρείται σε $\text{pH} \leq 3$ και η μέγιστη προσρόφηση σε pH 5-8 (Sen & Gomez, 2011).

Η τιμή του pH μεταβάλλει επίσης τις ιδιότητες των μετάλλων. Το pH επηρεάζει το βαθμό υδρόλυσης, τη συμπλοκοποίηση με οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες, τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις, την κατακρήμνιση, τις μορφές στις οποίες βρίσκονται τα μέταλλα, τη διαλυτότητα και συνεπώς τη διαθεσιμότητα των μεταλλικών ιόντων για τη διεργασία της προσρόφησης (Esposito et al., 2002). Καθώς το pH αυξάνεται τα μέταλλα υδρολύονται, σχηματίζουν σταθερότερα σύμπλοκα με τους αρνητικά φορτισμένους υποκαταστάτες και παρουσιάζουν μειωμένη διαλυτότητα. Τα φαινόμενα αυτά οδηγούν στην μείωση της προσρόφησης τους από το στερεό. Το σχήμα 2.3 απεικονίζει την κατανομή των μορφών των Pb, Ni, Zn, Cu, Cr και Cd ανάλογα της τιμής του pH, σε θερμοκρασία 25°C.

Η μεταβολή των ιδιοτήτων των μετάλλων επηρεάζει με τη σειρά της το φορτίο και την προσροφητική ικανότητα του ορυκτού. Επομένως, η τιμή του pH διαμορφώνει όχι μόνο τα χαρακτηριστικά των μετάλλων και του στερεού αλλά και τον τρόπο που αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.



Σχήμα 2.3: Κατανομή των μορφών των μετάλλων συναρτήσει του pH σε υδατικά διαλύματα, $T=25^{\circ}C$ (Cayllahua et al., 2009; Wu et al., 2008c; Vásquez et al., 2007; Berber-Mendoza et al., 2006; Baraket, 2005)

2.10.5 Παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων

Η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων επηρεάζει αρνητικά την προσρόφηση ενός μετάλλου (Wang & Chen, 2006). Η προσρόφηση ενός μετάλλου σε μονοσυστατικό διάλυμα είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη προσρόφηση του σε πολυσυστατικό διάλυμα. Αυτό συμβαίνει γιατί η παρουσία των ανταγωνιστικών ιόντων μπορεί να δεσμεύσει τις λειτουργικές ομάδες του προσροφητή και να μεταβάλλει την εκλεκτικότητα του. Ο βαθμός της επίδρασης των ανταγωνιστικών ιόντων εξαρτάται από το είδος, τις ιδιότητες, συγκέντρωση τους αλλά και την εκλεκτικότητα τους προσροφητή προς αυτά. Η ενέργεια ενυδάτωσης, η ακτίνα ενυδάτωσης, το φορτίο και η ηλεκτραρνητικότητα του ιόντος είναι κάποιες από τις ιδιότητες των μετάλλων που καθορίζουν τη διεργασία και το αποτέλεσμα της προσρόφησης. Τα κατιόντα που έχουν μικρότερη ακτίνα και ενέργεια ενυδάτωσης μπορούν να εισχωρήσουν πιο εύκολα στους πόρους του ορυκτού και να προσκολληθούν σε αυτό. Επίσης, προσροφώνται πιο εύκολα κατιόντα με μεγαλύτερο σθένος και μεγαλύτερη ηλεκτραρνητικότητα. Ένα παράδειγμα που περιγράφει τον τρόπο με τον οποίο καθορίζεται η εκλεκτικότητα ενός ορυκτού βάσει των ιδιοτήτων των μετάλλων είναι το εξής: Ο ζεόλιθος με υψηλό λόγο Si/Al εμφανίζει μεγάλη προτίμηση στα μονοσθενή ιόντα με χαμηλή πυκνότητα φορτίου. Σε περίπτωση όμως δισθενών μεταλλικών ιόντων προτιμά τα ιόντα με μικρότερη ενέργεια ενυδάτωσης. Επίσης, το ορυκτό αυτό δεσμεύει ευκολότερα μέταλλα που έχουν μεγαλύτερο σθένος, δηλαδή ανάμεσα στα Cr^{3+} και Cu^{2+} προτιμά τα Cr^{3+} . Όταν το σθένος των ιόντων είναι ίδιο, ρόλο παίζει η ακτίνα ενυδάτωσης των κατιόντων. Όσο μικρότερη είναι η ακτίνα ενυδάτωσης τόσο πιο εύκολα το μέταλλο εισέρχεται στους πόρους του ορυκτού και σχηματίζει δεσμούς με αυτό.

Επίσης, τα ορυκτά έχουν την τάση να προτιμούν τα αλκαλικά μέταλλα και τα μέταλλα αλκαλικών γαιών, με αποτέλεσμα η παρουσία αυτών σε ένα διάλυμα να αναχαιτίζει την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων. Παραδείγματος χάρη, η παρουσία Na^+ , Ca^{2+} και K^+ μειώνει την προσρόφηση του Ni στο GMZ-μπεντονίτη επειδή τα πρώτα καταλαμβάνουν τις ενεργές θέσεις προσρόφησης του μπεντονίτη.

Βέβαια, η εκλεκτικότητα ενός ορυκτού εξαρτάται και από παράγοντες όπως η γεωμετρία του κατιόντος και η διάταξη του στους πόρους του στερεού. Για παράδειγμα ένα κατιόν μπορεί να έχει μεγάλη ενέργεια ενυδάτωσης και να θεωρείται πως είναι δύσκολο να δεσμευτεί από τις λειτουργικές ομάδες του στερεού. Παρόλα αυτά, μπορεί να προσροφηθεί και μάλιστα σε μεγάλο βαθμό αν έχει την τάση να διαπερνά με ευκολία τα κανάλια του ορυκτού, μεταβάλλοντας τη διάταξη του με τέτοιο τρόπο ώστε να διέρχεται μέσα από αυτά.

Άλλη καθοριστική παράμετρος στον ανταγωνισμό των κατιόντων των μετάλλων είναι η συγκέντρωσή τους στο διάλυμα. Μια μεγάλη αρχική συγκέντρωση ενός μετάλλου, σημαίνει μεγαλύτερη δέσμευση του από τον προσροφητή και μείωση των διαθέσιμων

θέσεων προσρόφησης που μπορούν να καταλάβουν τα υπόλοιπα μέταλλα. Για παράδειγμα, η εκλεκτικότητα του ζεόλιθου 4A για τη δέσμευση των μετάλλων από πολυσυστατικό περιβάλλον ακολουθεί τη σειρά: $\text{Cu} > \text{Cr}^{3+} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Ni}$ (Hui et al., 2005). Αν αυξηθεί η συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων στο σύστημα τα ποσοστά της απομάκρυνσης των μετάλλων δεν παραμένουν τα ίδια με πριν. Ο Cu και το Cr^{3+} καταλαμβάνουν ακόμα περισσότερες θέσεις στον προσροφητή ενώ η προσρόφηση του Zn, του Co και του Ni στο ορυκτό μειώνεται. Η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων επιδρά σε μεγαλύτερο βαθμό στην προσρόφηση των μετάλλων που συγκρατούνται με ασθενέστερους δεσμούς στα ενεργά κέντρα των ορυκτών.

Η παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων έχει επίσης το εξής ιδίωμα: μειώνει την προσρόφηση ενός συγκεκριμένου μεταλλικού ιόντος αλλά αυξάνει την συνολική προσρόφηση των μετάλλων. Σε ένα μονοσυστατικό διάλυμα το κατιόν του μετάλλου καταλαμβάνει συγκεκριμένες θέσεις στον προσροφητή. Υπάρχουν, όμως, κάποιες θέσεις στο ορυκτό που δεν έχουν την ικανότητα να δεσμεύουν το συγκεκριμένο μέταλλο. Τα ανταγωνιστικά ιόντα ίσως μπορούν να καταλάβουν αυτές τις αναξιοποίητες θέσεις αυξάνοντας έτσι τη συνολική προσροφητική ικανότητα του ορυκτού.

2.11 Πυριτικά ορυκτά

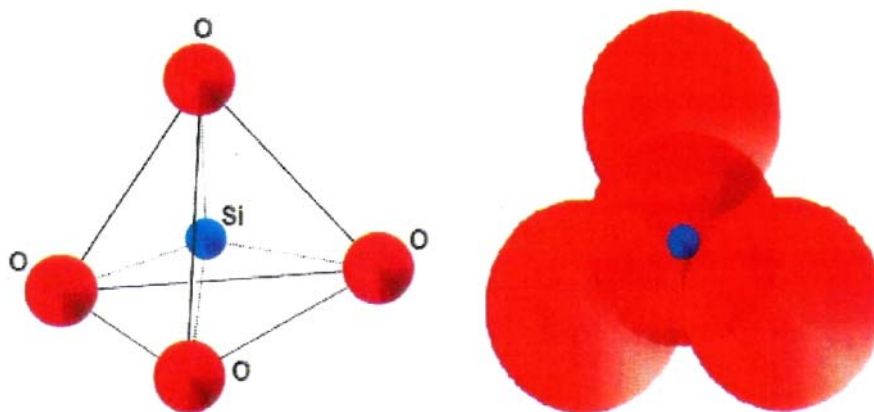
Η δομική μονάδα όλων των πυριτικών ορυκτών είναι ένα τετράεδρο, που αποτελείται από ένα κεντρικό ιόν πυριτίου και τέσσερα συμμετρικά τοποθετημένα στο τετράεδρο άτομα οξυγόνου. Η μονάδα αυτή παριστάνεται ως $(\text{SiO}_4)^{4-}$. Το ιόν πυριτίου είναι τετρασθενές, έχει δηλαδή τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία προσφέρει στα ανιόντα που συνδέονται με αυτό. Καθώς στο δομικό τετράεδρο υπάρχουν τέσσερα ιόντα οξυγόνου γύρω από το κατιόν του πυριτίου, καθένα από αυτά μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με το πυριτικό ιόν. Ωστόσο, το οξυγόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια σθένους προκειμένου να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε κάθε άτομο οξυγόνου πρέπει να εξασφαλίσει μια ακόμη μονάδα φορτίου από κάποια εξωτερική πηγή.

Η ικανοποίηση των ηλεκτρονιακών απαιτήσεων σθένους των ατόμων του οξυγόνου διασφαλίζεται μέσω της σύνδεσης τους με εξωτερικά κατιόντα κάποιου άλλου τύπου όπως ιόντα K^+ , Ca^{2+} ή Al^{3+} , καθώς και μέσω της σύνδεσης τους με το κεντρικό άτομο πυριτίου ενός γειτονικού πανομοιότυπου τετράεδρου. Οι δομικές μονάδες των πυριτικών ορυκτών ενώνονται μεταξύ τους με γέφυρες οξυγόνου ανάμεσα στα ελεύθερα ηλεκτρόνια των οξυγόνων.

Η ομάδα των πυριτικών ορυκτών (silicate group) διαιρείται στις παρακάτω υποομάδες:

- Νησοπυριτικά (Nesosilicates), υποομάδα των απομονωμένων δομών (island structures)
- Σωροπυριτικά (Sorosilicates), υποομάδα των απομονωμένων ομαδικών δομών
- Ινοπυριτικά (Inosilicates), υποομάδα των αλυσιδωτών δομών
- Φυλλοπυριτικά (Phyllosilicates) , υποομάδα των φυλλοειδών δομών (βερμικουλίτης, μπεντονίτης)
- Τεκτοπυριτικά (Tectosilicates), υποομάδα των σκελετικών δομών (framework structures) (ζεόλιθοι)

(http://www.uest.gr/pythagoras/downloads/Piritika_orkta.pdf)



Σχήμα 2.4: Σχηματική απεικόνιση τετράεδρων του πυριτίου (SiO_4)⁴⁻

Η μελέτη των πυριτικών ορυκτών και κυρίως του ζεόλιθου παρουσιάζει αυξημένο ενδιαφέρον τα τελευταία έτη, δεδομένου ότι πρόκειται για υλικά χαμηλού κόστους που απαντώνται στη φύση σε μεγάλες ποσότητες.

Τα πυριτικά ορυκτά χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που περιέχονται σε υγρά διαλύματα με προσρόφηση. Η αρχή της διεργασίας της προσρόφησης βασίζεται στη μεταφορά της μάζας των μετάλλων από την υγρή φάση του διαλύματος στην στερεή φάση του ορυκτού όπου συγκρατούνται με φυσικές, χημικές ή φυσικοχημικές διεργασίες. Τα είδη της προσρόφησης είναι: η φυσική, η χημική και η ηλεκτροστατική και εξαρτώνται από τον τρόπο με τον οποίο τα βαρέα μέταλλα δεσμεύονται στον προσροφητή (Inglezakis & Poulouros, 2006).

2.11.1 Ζεόλιθοι

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών. Το πλέγμα τους σχηματίζει διαύλους (channels) ή κοιλοότητες (cavities) με διάμετρο 2-7 nm, εντός των οποίων συγκρατούνται, συνήθως χαλαρά, μόρια νερού και κατιόντα (κυρίως Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή. Η ύπαρξη αυτών των μεγάλων κοιλοτήτων που γεμίζουν με μόρια νερού, διαφοροποιεί τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών (άστριους και αστριοειδή), τα οποία, σε αντίθεση με τους ζεόλιθους, έχουν συμπαγή δομή.

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

Βασική δομική μονάδα του ζεόλιθου είναι το τετράεδρο [(Si,Al)O₄]⁻⁴. Τα τετράεδρα [(Si,Al)O₄]⁻⁴ ενώνονται μεταξύ τους (με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους) και σχηματίζουν πολύεδρα, δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλοότητες, γεμάτα αφενός με νερό και αφετέρου, με κατιόντα (Ca, Na, K) υπό ανταλλάξιμη μορφή. Συνήθης ανταλλαγή εντός των καναλιών του πλέγματος των ζεόλιθων, είναι η αντικατάσταση του Ca από Na και K και αντίθετα. Τα μόρια νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν τη δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται, σημαντικά, η δομή του πλέγματος. Η ποσότητα του προσροφημένου νερού στους διαύλους (ζεολιθικό νερό) κυμαίνεται από 10-25% του αφυδατωμένου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται, συνεχώς, με θέρμανση πάνω από 100 °C και μπορεί, να επαναπροσροφηθεί, με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας.

Ανάλογα με το είδος του ζεόλιθου έχουμε περισσότερες ή λιγότερες υποκαταστάσεις Si από Al. Η έκταση της υποκατάστασης ιόντων Si⁺⁴ από ιόντα Al⁺³ (αναλογία Si/Al) είναι πολύ χαρακτηριστική για τα διάφορα είδη ζεόλιθων. Όσο περισσότερες υποκαταστάσεις Si από Al έχουμε, τόσο ασθενέστεροι γίνονται οι δεσμοί (δεδομένου ότι οι δεσμοί Si-O είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Al-O), επομένως τόσο περισσότερο δραστικό γίνεται το υλικό.

Ο αριθμός των τετραέδρων που συνδέονται για το σχηματισμό του τρισδιάστατου πλέγματος διαφοροποιεί τα είδη των ζεόλιθων. Ανάλογα με τον αριθμό των τετραέδρων δημιουργούνται δακτύλιοι με μικρότερα ή μεγαλύτερα ανοίγματα. Το άνοιγμα των διαύλων έχει ιδιαίτερη σημασία για τις ιδιότητες των ζεόλιθων.

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες: α) Ενυδάτωση υψηλού βαθμού, β) μικρή πυκνότητα και μεγάλο όγκο κενό, κατά την ενυδάτωση, γ) σταθερότητα κρυσταλλικής δομής, δ) μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα, ε)

ομοιομορφία διαύλων, μοριακού μεγέθους, ζ) ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών), η) ικανότητα κατάλυσης.

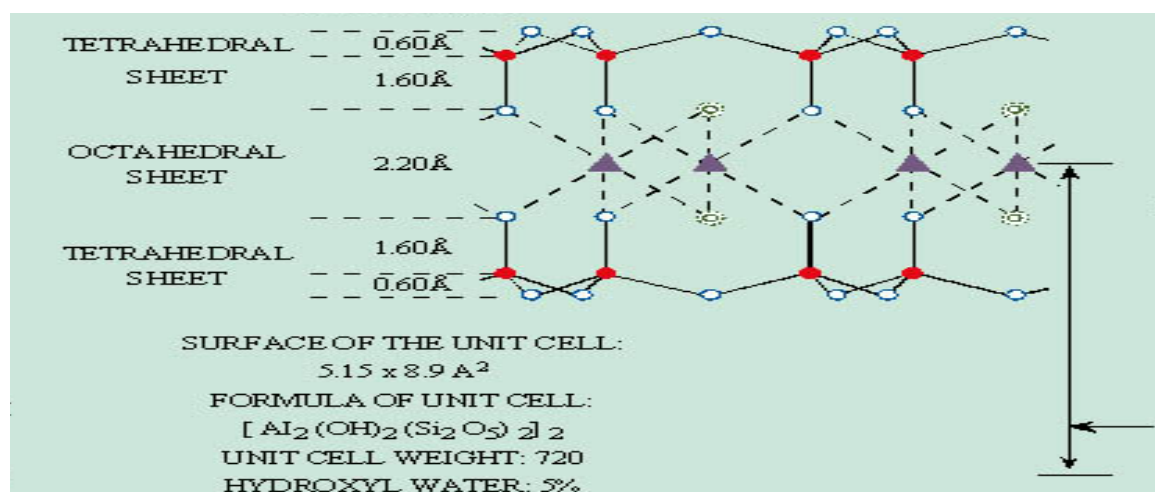
Σήμερα έχουν αναγνωρισθεί και περιγραφεί περισσότερα από 45 είδη φυσικών ζεόλιθων και άλλα 100, περίπου, έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο (συνθετικοί ζεόλιθοι). Εν τούτοις, μόνο 7 από αυτούς και συγκεκριμένα τα ορυκτά μορντενίτης, κλινοπτιλόλιθος, φερριερίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης, φιλλιπσίτης και ανάλκιμο απαντώνται σε ικανοποιητικές ποσότητες, ώστε να θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα υλικά. Από αυτά ο μοντερνίτης και ο χαμπαζίτης θεωρούνται ως τα πλέον ενδιαφέροντα είδη όσον αφορά την ικανότητα προσρόφησης (Περράκης, 2007).

2.11.2 Μπεντονίτης

Ο μπεντονίτης είναι ένα αργιλικό πέτρωμα, με κύριο συστατικό, το ορυκτό μοντμοριλλονίτη ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%. Όταν η περιεκτικότητα σε μοντμοριλλονίτη είναι μικρότερη (60-80%), το υλικό χαρακτηρίζεται ως “μπεντονιτική άργιλος”.

Η ευρεία χρήση του οφείλεται στις χαρακτηριστικές του ιδιότητες (μεγάλη προσροφητική ικανότητα, υψηλή πλαστικότητα, δυνατότητα ιοντοανταλλαγής, θιξοτροπία σε ιξώδη αιωρήματα, δυνατότητα να δρα σαν συνδετικό υλικό κ.λ.π). Τις ιδιότητες του αυτές τις οφείλει, κυρίως, στο βασικό ορυκτολογικό του συστατικό, τον μοντμοριλλονίτη, αλλά και στα άλλα, συνυπάρχοντα ορυκτά της ομάδας των σμεκτιτών (μπαϊντελλίτη, νοντρονίτη, εκτορίτη, σαπονίτη).

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



Σχήμα 2.5: Δομή μοντμοριλλονίτη

Όταν το Si^{4+} του κέντρου των τετραέδρων υποκατασταθεί από ιόντα μικρότερου σθένους π.χ από Al^{3+} , ή όταν το Al^{3+} των οκταέδρων υποκατασταθεί από δισθενή κατιόντα, π.χ. Mg^{2+} , Fe^{2+} , τότε δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων, τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση άλλων κατιόντων, υπό ανταλλάξιμη μορφή, προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία.

Ο μοντμοριλλονίτης εκτός από το Al_2O_3 και το SiO_2 , περιέχει Fe_2O_3 και MgO , εξαιτίας των υποκαταστάσεων, που συμβαίνουν στο πλέγμα του. Περιέχει, επίσης και K_2O , Na_2O και CaO , δεδομένου ότι προσροφά τα αντίστοιχα κατιόντα, προκειμένου να εξουδετερωθεί η περίσσεια των αρνητικών φορτίων και να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία. Επίσης, προσροφά πολλά μόρια νερού, τόσο στην επιφάνειά του όσο, κυρίως, στον διαστρωματικό του χώρο, λόγω των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων του.

Οι φυσικοί μπεντονίτες, ανάλογα με το εάν, το υπό ανταλλάξιμη μορφή, επικρατών κατιόν στο μοντμοριλλονίτη, είναι το Ca^{2+} ή το Na^+ , χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες: α) Τους νατριούχους-μπεντονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες, ή "Wyoming type", οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι και το 20-πλάσιο του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια H_2O οι μπεντονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα. β) Τους ασβεστούχους-μπεντονίτες (εδώ ανήκουν και οι Καλιούχοι-μπεντονίτες) ή "μη διογκούμενους μπεντονίτες" ή "μεταμπεντονίτες", οι οποίοι προσροφούν περισσότερο νερό από άλλες αργίλους, δεν διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν γρήγορα στο H_2O . Μεταξύ των δύο κατηγοριών, στη φύση υπάρχουν πολλές ενδιάμεσες μεταβατικές μορφές. Η διαφορά τους οφείλεται κυρίως στη σχέση των περιεχομένων οξειδίων του αργιλίου προς τα αλκάλια. Όσο περισσότερα αλκάλια περιέχει ένας μπεντονίτης, γεγονός που σημαίνει αντίστοιχη μείωση των οξειδίων του Al, του Fe κλπ, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα διόγκωσης του.

Το χρώμα του μπεντονίτη είναι συνήθως κίτρινο-πράσινο ή γκρι κοντά στην επιφάνεια του εδάφους και οφείλεται στην ύπαρξη τρισθενούς σιδήρου (Fe^{3+}), ενώ σε βάθος > από 10 μέτρα, το χρώμα γίνεται μπλε-πράσινο και οφείλεται στο γεγονός ότι στα βαθύτερα στρώματα ο σίδηρος εμφανίζεται ως δισθενής (Fe^{2+}). Επειδή, η οξείδωση προχωρεί μέσω των ρωγμών του εδάφους, είναι δυνατόν να συναντήσουμε και στα βαθύτερα στρώματα μπεντονίτη με κίτρινο-πράσινο χρώμα. Η αναλογία των ιοντοανταλλακτικών κατιόντων Na/Ca αυξάνεται από τον μπλε προς τον κίτρινο μπεντονίτη, όπως επίσης και η ποιότητά του (Περράκης, 2007).

2.11.3 Βερμικουλίτης

Το όνομα βερμικουλίτης προέρχεται από το λατινικό “Vermiculair, to breed worms”. Ο βερμικουλίτης συναντάται παντού στον κόσμο αλλά τα σημαντικότερα σημεία εξόρυξης του σήμερα βρίσκονται στη Νότιο Αφρική, Κίνα, Ζιμπάμπουε, Βραζιλία και Η.Π.Α.

Το ορυκτό αυτό αποτελεί ένα φυλλοπυριτικό είδος αργίλου. Ονομάζεται 2:1 φυλλοπυριτικό γιατί έχει 2 τετραεδρικά φύλλα αργιλίου και πυριτίου συνδεδεμένα σε ένα οκταεδρικό φύλλο υδροξειδίου του μαγνησίου. Έχει υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, όπου συνήθως τα ιόντα καλίου που βρίσκονται μεταξύ των μοριακών φύλλων αντικαθίστανται από ιόντα μαγνησίου και σιδήρου. Η δομή του βερμικουλίτη υποδεικνύει πως τα μόρια νερού δημιουργούν μια παραμορφωμένη εξαγωνική διάταξη, η οποία συνδέεται με ένα οξυγόνο στη διάταξη των φύλλων του πυριτίου. Πρόκειται, επίσης, για ορυκτό με διογκωτική ικανότητα. Όταν θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (900°C) μπορεί να διογκωθεί πολλές αρκετές φορές συγκριτικά με τον αρχικό του όγκο.

Η προσρόφηση μετάλλων στον βερμικουλίτη πραγματοποιείται με σχηματισμό συμπλόκων εξωτερικής και εσωτερικής στοιβάδας. Τα εξωτερικά σύμπλοκα σχηματίζονται με ιοντοεναλλαγή μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και των αρνητικά φορτισμένων επιφανειών του ορυκτού. Τα εσωτερικά σύμπλοκα σχηματίζονται μεταξύ των κατιόντων και των πυριτικών και αργιλικών ομάδων που βρίσκονται ελεύθερες στις ενεργές θέσεις προσρόφησης του ορυκτού (Kraepiel et al., 1999; Mercier & Detellier, 1995).

Ο βερμικουλίτης αναλόγως της σύστασης του μπορεί να είναι άχρωμος, λευκός, κίτρινος, πράσινος ή καφέ. Στην μη επεξεργασμένη μορφή του χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων από τα τοξικά μέταλλα. Ως θερμικά επεξεργασμένος, χρησιμοποιείται σε ορισμένους τομείς της βιομηχανίας, στις οικοδομικές εργασίες, στη γεωργία και στο περιβάλλον. Παρασκευάζεται με έντονη θέρμανση στους 800°C, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται μια πολλαπλή διαστολή του όγκου του υλικού. Οι χρήσεις του εξαρτώνται απ’ το μέγεθος των κόκκων του υλικού και κατά συνέπεια από το βαθμό μηχανικής άλεσης που έχει υποστεί αυτό.

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΠΡΩΤΟΚΟΛΛΟ

3.1 Ερευνητικοί Στόχοι

Ο βασικότερος στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και από υγρά απόβλητα. Συγκεκριμένα, παρασκευάζονται διαλύματα στα οποία μελετάται η απομάκρυνση μετάλλων με συμπλοκοποίηση, κατακρήμνιση, προσρόφηση σε κατάλληλους προσροφητές και διήθηση. Η συμπλοκοποίηση και η κατακρήμνιση των μετάλλων εξαρτάται από την ύπαρξη άλλων ενώσεων στα διαλύματα και στα υγρά απόβλητα καθώς και από την τιμή του pH. Η προσρόφηση των μετάλλων γίνεται με τη χρήση φυσικών ορυκτών (βερμικουλίτη, μπεντονίτη και ζεόλιθου). Η διήθηση πραγματοποιείται με μεμβράνες. Οι διεργασίες αυτές μπορούν να μελετηθούν μεμονωμένα αλλά και σε συνδυασμένα συστήματα συμπλοκοποίησης/ κατακρήμνισης - διήθησης και συμπλοκοποίησης/ κατακρήμνισης – προσρόφησης - διήθησης.

Πιο συγκεκριμένα, μελετάται η επίδραση του οξικού οξέος και της γλυκόζης στην απομάκρυνση του Zn και του Cu από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα παρουσία ή απουσία ζεόλιθου. Η συγκέντρωση των μετάλλων σε όλα τα πειράματα παραμένει στα σταθερή, στα 320mg/l. Οι παράμετροι που μεταβάλλονται και λαμβάνονται υπόψη για τη διεξαγωγή των αποτελεσμάτων είναι: το είδος και η συγκέντρωση του υποκαταστάτη, το pH του διαλύματος και η παρουσία ή η απουσία ζεόλιθου.

Επίσης, μελετάται η επίδραση της συγκέντρωσης των ανιόντων PO_4^{-3} , SO_4^{-2} και του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα με και χωρίς την προσθήκη ορυκτού. Παρουσία SO_4^{-2} , εξετάζεται η απομάκρυνση των μετάλλων Zn, Cu, Ni, ενώ, παρουσία PO_4^{-3} εξετάζεται η απομάκρυνση των Cu και Pb. Η απόδοση των συστημάτων αυτών εξετάζεται με τη μελέτη των ακόλουθων παραμέτρων: το είδος του μετάλλου, το pH των διαλυμάτων, την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων, τη σύσταση της υγρής φάσης και την απουσία ή την παρουσία ορυκτού.

Επίσης, κομμάτι της έρευνας αποτελεί η μελέτη της κρυσταλλικής δομής μιας μεμβράνης υπερδιήθησης, όταν είναι ακατέργαστη καθώς και όταν έχει χρησιμοποιηθεί. Επιπλέον, αναλύεται και το ίζημα που κατακρατείται πάνω στη χρησιμοποιημένη μεμβράνη.

Προκειμένου να γίνει γνωστός ο τρόπος που τα ορυκτά εμπλέκονται στη διεργασία της προσρόφησης, ένα μέρος της πειραματικής διαδικασίας αφιερώνεται στη μελέτη του ζεόλιθου, του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη. Ο προσδιορισμός της δομής, της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των ορυκτών γίνεται με ενόργανες αναλύσεις με χρήση των XRD, XRF, SEM-EDX και της ποροσιμετρίας αζώτου.

3.2 Πειράματα μικροδιήθησης

Για τα πειράματα μικροδιήθησης που χρησιμοποιούνται στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία χρησιμοποιούνται οι μεμβράνες Whatman. Τα χαρακτηριστικά τους να περιγράφονται στον πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Χαρακτηριστικά μεμβρανών μικροδιήθησης

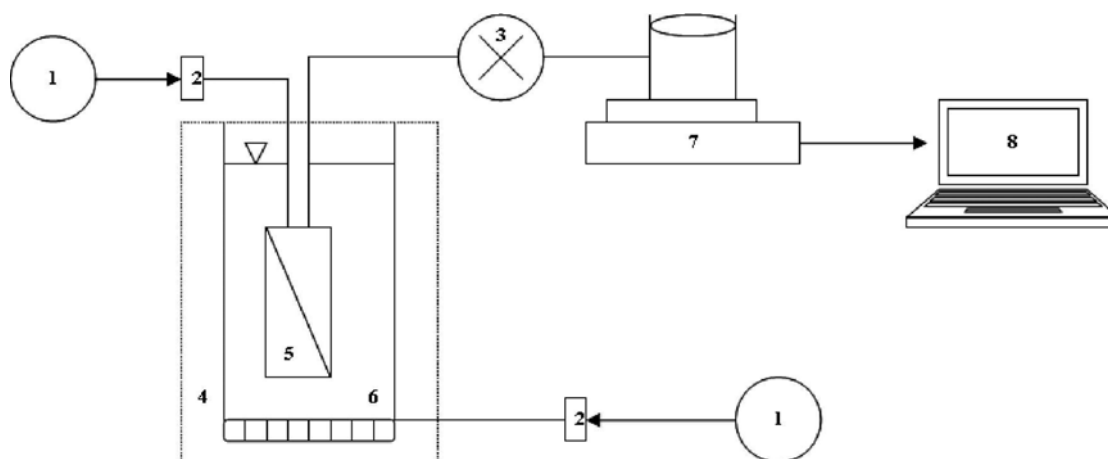
Χαρακτηριστικά μεμβρανών μικροδιήθησης	
Κατασκευαστής	Whatman
Μέγεθος πόρων	0,45μm
Επιφάνεια μεμβράνης	0,00174m ²
Μοριακό βάρος αποκοπής (MWCO)	-
Υλικό κατασκευής	Αναγεννημένη κυτταρίνη
pH λειτουργίας	3-12
Πίεση λειτουργίας	<0,8 bar
Θερμοκρασία	<80°C

Η μικροδιήθηση διεξάγεται, υπό την άσκηση συνεχούς πίεσης κενού, μέσα σε μια συσκευή διήθησης, η οποία συνδέεται με μια αντλία αναρρόφησης Millipore. Η επίπεδη μεμβράνη τοποθετείται στη συσκευή διήθησης και η διαδικασία της μικροδιήθησης ξεκινά όταν εγχέεται το προς μελέτη διάλυμα. Στο τέλος της διαδικασίας, λαμβάνεται και εξετάζεται το παραγόμενο διήθημα.

Εδώ στη συγκεκριμένη έρευνα, η διαδικασία της μικροδιήθησης εφαρμόζεται για τη διήθηση υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων. Τα παραπάνω διαλύματα περιέχουν βαρέα μέταλλα τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν με διεργασίες συμπλοκοποίησης - μικροδιήθησης ή με διεργασίες συμπλοκοποίησης – προσρόφησης - μικροδιήθησης. Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται για την παρασκευή των προαναφερθέντων διαλυμάτων περιγράφεται στην ενότητα 3.6 «Παράμετροι που επιδρούν στην απομάκρυνση των μετάλλων» του πειραματικού πρωτοκόλλου.

3.3 Πειράματα υπερδιήθησης

Τα πειράματα υπερδιήθησης (ultrafiltration) διεξάγονται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, μέσα στον οποίο βυθίζεται μια μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης (σχήμα 3.1).



Σχήμα 3.1 : Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης υπερδιήθησης, (1) φυσητήρας, (2) μετρητής ροής αέρα, (3) αντλία αναρρόφησης, (4) αντιδραστήρας διαλείποντος έργου, (5) μεμβράνη υπερδιήθησης, (6) διαχυτήρες (7) ζυγός (8) υπολογιστής.

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία εκτελείται ένα πείραμα υπερδιήθησης με σκοπό τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής μιας μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης πριν και μετά την κατεργασία της. Επίσης, μελετάται το ίζημα που κατακρατείται από τη μονάδα των μεμβρανών.

Αρχικά αποκόπτεται μια ίνα από τη μονάδα υπερδιήθησης όταν είναι καθαρή (έχει καθαρισθεί με χρήση υποχλωριώσδους νατρίου – 2000 mg/l για τουλάχιστον 2 ώρες). Στη συνέχεια, η μονάδα των μεμβρανών υπερδιήθησης τοποθετείται σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου όγκου 6,5 l κατασκευασμένο από plexiglas. Ακολουθεί προσθήκη των προς μελέτη υγρών απόβλητων στον αντιδραστήρα τα οποία έχουν εμπλουτιστεί με 320mg/l Pb, Cr, Ni και Cu από πρότυπο πολυσυστατικό διάλυμα. Η μονάδα των μεμβρανών συνδέεται με μια αντλία κενού, η οποία λειτουργεί συνεχώς σε πίεση 30 kPa. Επίσης, στο σύστημα διαχέεται αέρας με ρυθμό 8 l/min, έτσι ώστε να μειωθεί η έμφραξη των πόρων της μονάδας. Μόλις προστεθούν τα απόβλητα, ξεκινά το πείραμα της διήθησης για 60 λεπτά. Κατά τη διάρκεια του πειράματος, το διήθημα επιστρέφεται στον αντιδραστήρα προκειμένου να διατηρηθούν σταθερά τα αρχικά χαρακτηριστικά των αποβλήτων. Στο τέλος του πειράματος κόπτεται άλλη μια ίνα από τη μονάδα μεμβρανών και συλλέγεται το ίζημα που έχει κατακρατηθεί στην επιφάνεια της μονάδας.

Οι ίνες της μονάδας υπερδιήθησης, από πριν και μετά την υπερδιήθηση, καθώς και το ίζημα ξεραίνονται σε φούρνο στους 105 °C και έπειτα τοποθετούνται μέσα σε αφυγραντή. Ακόμη, το ίζημα συνθλίβεται σε λεπτή σκόνη σε γουδί από αχάτη με σκοπό να αποφευχθεί ο επιλεκτικός προσανατολισμός των κρυσταλλιτών. Τέλος, όλα τα δείγματα σαρώνονται με ακτινοβολία CuK α (1.5406Å) από $5 \leq 2\theta \leq 60^\circ$ με ταχύτητα σάρωσης 0.01°/0.5 sec, χρησιμοποιώντας συσκευή Siemens D5000 powder X-ray diffraction και εφαρμόζοντας 30 mA και 40 kV σε θερμοκρασία δωματίου. Τα χαρακτηριστικά της μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης που χρησιμοποιείται για το παραπάνω πείραμα δίνονται στον πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 : Χαρακτηριστικά μονάδας υπερδιήθησης

Χαρακτηριστικά μονάδας υπερδιήθησης	
Κατασκευαστής	GE Water and Process
Μέγεθος πόρων	0,04 μ m
Επιφάνεια μεμβράνης	0,0047m ²
Μοριακό βάρος αποκοπής (MWCO)	200kDa
Υλικό κατασκευής	PVDF
pH λειτουργίας	5-10
Πίεση λειτουργίας	<0,6 bar
Θερμοκρασία	<40°C

3.4 Προετοιμασία υδατικών διαλυμάτων και υγρών αποβλήτων

3.4.1 Παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων μετάλλων

Τα πρότυπα διαλύματα μετάλλων παρασκευάζονται με τη διάλυση των αντίστοιχων νιτρικών αλάτων τους σε απιονισμένο νερό. Τα άλατα προμηθεύονται από τις εταιρείες Merck και Sigma-Aldrich. Τα νιτρικά άλατα επιλέγονται λόγω της υψηλής τους διαλυτότητας και της σχετικής ουδετερότητας των νιτρικών (NO₃⁻) αναφορικά με τη συμπλοκοποίηση. Για την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων Ni²⁺, Zn²⁺, Cu²⁺, Pb²⁺ και Cr³⁺ χρησιμοποιούνται αντιστοίχως τα εξής άλατα: Ni(NO₃)₂·6H₂O, Zn(NO₃)₂·6H₂O, Cu(NO₃)₂·3H₂O, Pb(NO₃)₂, Cr(NO₃)₃·9H₂O. Για τη εκτέλεση των πειραμάτων γίνονται στα διαλύματα αυτά οι κατάλληλες αραιώσεις. Για τα μονοστοιχειακά διαλύματα μετάλλων κάθε μέταλλο προστίθεται μόνο του στην επιθυμητή συγκέντρωση, ενώ, στα πολυστοιχειακά διαλύματα δύο ή περισσότερα μέταλλα προστίθενται με την ίδια συγκέντρωση.

3.4.2 Προετοιμασία δειγμάτων υγρών αποβλήτων

Τα υγρά απόβλητα που χρησιμοποιούνται για τη διενέργεια των πειραμάτων λαμβάνονται από την πρωτοβάθμια εκροή της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της Μεταμόρφωσης Αττικής. Τα δείγματα αποθηκεύονται στο ψυγείο για μέγιστο διάστημα μίας εβδομάδας στους 4°C.

Πρώτα, πραγματοποιείται λεπτομερής φυσικοχημικός χαρακτηρισμός των υγρών αποβλήτων. Η προετοιμασία των δειγμάτων των υγρών αποβλήτων γίνεται ανάλογα με τις απαιτήσεις της μεθόδου που εφαρμόζεται για τον προσδιορισμό της κάθε παραμέτρου. Συγκεκριμένα, οι παράμετροι που εξετάζονται είναι: pH, TSS, VSS, COD, Διαλυτό COD, Κολλοειδές COD, TOC, DOC, IC, SO_4^{2-} , Cl^- , K, Na, Ca, Mg, NH_4-N , NO_3-N , NO_2-N , $N_{οργανικό}$, $PO_4 - P$, TP, Φαινόλες. Στην ενότητα 3.7 «Αναλυτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού υγρών αποβλήτων» παρουσιάζονται οι μεθοδολογίες που ακολουθούνται για τον υπολογισμό των παραπάνω παραμέτρων.

Μετά τον πλήρη φυσικοχημικό χαρακτηρισμό των υγρών αποβλήτων ακολουθεί ο εμπλουτισμός τους με συγκεκριμένη συγκέντρωση του υπό εξέταση μετάλλου, (ή των υπό εξέταση μετάλλων). Η συγκέντρωση των μετάλλων στα μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα και στα μονοσυστατικά υγρά απόβλητα παραμένει σταθερή στα 320mg/l. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που απαιτούνται για τη διεξαγωγή των πειραμάτων προκύπτουν από τα πρότυπα διαλύματα τους με κατάλληλες αραιώσεις.

3.5 Χαρακτηριστικά και προετοιμασία ορυκτών

Τα ορυκτά που χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και υγρά αστικά απόβλητα είναι ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης. Τα ορυκτά αυτά ανήκουν στην κατηγορία των φυσικών αργιλοπυριτικών ορυκτών, είναι μεσογειακής προέλευσης, χαμηλού κόστους και χαρακτηρίζονται από υψηλή ικανότητα προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής. Ο φυσικός ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος) και ο μπεντονίτης (μοντμοριλονίτης) προμηθεύονται από την εταιρεία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά S.A., ενώ ο φυσικός βερμικουλίτης προμηθεύεται από την εταιρεία Mathios Refractories S.A. Οι ιδιότητες τους σύμφωνα με τα δεδομένα των προμηθευτών απεικονίζονται στον πίνακα 3.3.

Η προεπεξεργασία των ορυκτών στα πειράματα έχει ως εξής: έκπλυση με απιονισμένο νερό, ξήρανση στους 80°C για τουλάχιστον 24h και ζύγιση της μάζας που θα προσθέτει στα διαλύματα. Ο προσδιορισμός της δομής, της μορφολογίας και της χημικής σύστασης των ορυκτών γίνεται με ενόργανες αναλύσεις με χρήση των XRD, XRF, SEM-EDX και ποροσιμετρίας αζώτου.

Πίνακας 3.3 : Χαρακτηριστικά ζεόλιθου, μπεντονίτη και βερμικουλίτη βάσει των δεδομένων των προμηθευτών

	Ζεόλιθος	Μπεντονίτης	Βερμικουλίτης
--	----------	-------------	---------------

Κοκκομετρία (mm)	Κόκκοι 2,5-5 mm ή σκόνη <0,18 mm	σκόνη <0,18 mm	Κόκκοι 2-5mm
ειδικό βάρος (g cm⁻³)	2.01-2.26 g cm ⁻³	2.34 g cm ⁻³	2.52 g cm ⁻³
φαινόμενη πυκνότητα (g cm⁻³)	0.95 g cm ⁻³	0.75 g cm ⁻³	0.925 g cm ⁻³
Καθαρότητα	75 - 85%	75 - 85%	75 - 85%
Σύσταση	>85% Κλινοπτιλόλιθος	>75% Μοντμοριλλονίτης	

3.6 Παράμετροι που επιδρούν στην απομάκρυνση των μετάλλων

Οι παράμετροι που εξετάζονται ως προς την επίδρασή τους στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από μονοσυστατικά υδατικά διαλύματα μετάλλων και από μονοσυστατικά υγρά απόβλητα με την εφαρμογή της διεργασίας της μικροδιήθησης και των συνδυασμένων διεργασιών προσρόφησης – μικροδιήθησης περιλαμβάνουν: (1) τη σύσταση της υγρής φάσης, (2) το είδος του μετάλλου και την παρουσία ανταγωνιστικών ιόντων στην υγρή φάση, (3) το pH της υγρής φάσης.

3.6.1 Σύσταση υγρής φάσης

Τα διαφορετικά είδη υγρών φάσεων που εξετάζονται είναι τα υδατικά διαλύματα και τα υγρά απόβλητα που είναι εμπλουτισμένα με ένα μέταλλο. Επίσης, σε ορισμένα πειράματα τα διαλύματα περιέχουν και ορυκτό (ζεόλιθος, μπεντονίτης ή βερμικουλίτης). Πριν τη διεξαγωγή των πειραμάτων πραγματοποιείται ταυτοποίηση της σύστασης των υγρών αποβλήτων. Η ταυτοποίηση συμβαίνει για δύο λόγους: α) για την εύρεση των αρχικών χαρακτηριστικών της υγρής φάσης που επηρεάζουν την απομάκρυνση του κάθε μετάλλου μέσω της δημιουργίας ιζημάτων/συμπλόκων, καθώς και τη συμπεριφορά/αποτελεσματικότητα των μέσων προσρόφησης ως προς την απομάκρυνση των μετάλλων, β) για τη μελέτη της συμπεριφοράς του καθενός από τα υπό εξέταση μέταλλα.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαφορετικά είδη υγρής φάσης που εφαρμόζονται κατά τις διεργασίες μικροδιήθησης και στις συνδυασμένες διεργασίες προσρόφησης – διήθησης:

(i) Υδατικά διαλύματα μετάλλων. Τα συστήματα που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων περιλαμβάνουν: α) υδατικό διάλυμα (υγρή φάση) – μεμβράνες μικροδιήθησης. Βασικό χαρακτηριστικό που ελέγχεται και ρυθμίζεται είναι το pH του υδατικού διαλύματος του μετάλλου. Το σύστημα αυτό εφαρμόζεται για την εύρεση της συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω καταβύθισης στη μορφή υδροξειδίων στο δεδομένο pH που διενεργούνται τα πειράματα, β) το σύστημα υδατικό διάλυμα (υγρή φάση) – ορυκτό (μέσο προσρόφησης) – μεμβράνες μικροδιήθησης. Το σύστημα αυτό εφαρμόζεται για την εύρεση συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται είτε λόγω καταβύθισης στη μορφή υδροξειδίων είτε λόγω προσρόφησης στο ορυκτό. Επίσης, μπορεί να εκτιμηθεί η χρησιμότητα του ορυκτού ανάλογα με την ποσότητα του μετάλλου που δεσμεύει.

(ii) Πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα. Είναι τυπικά πρωτοβάθμια αστικά υγρά απόβλητα που έχουν υποστεί εσχάρωση με σχάρες των 20 mm, εξάμμωση και πρωτοβάθμια καθίζηση. Τα λύματα αυτά συλλέγονται από την πρωτοβάθμια εκροή της εγκατάστασης επεξεργασίας λυμάτων της Μεταμόρφωσης.

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων, τα υγρά απόβλητα εμπλουτίζονται με συγκεκριμένες συγκεντρώσεις μετάλλων από μονοσυστατικά διαλύματα. Συγκεντρωτικά, τα συστήματα που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των μετάλλων περιλαμβάνουν: α) πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (υγρή φάση) – μεμβράνες μικροδιήθησης. Το σύστημα αυτό εφαρμόζεται για την εύρεση της συγκέντρωσης των μετάλλων που απομακρύνονται λόγω σχηματισμού ιζημάτων/συμπλόκων με συγκεκριμένες ουσίες που περιέχονται στα απόβλητα σε δεδομένο pH, β) πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα (υγρή φάση) – ορυκτό (μέσο προσρόφησης) – μεμβράνες μικροδιήθησης. Η απομάκρυνση αυτή οφείλεται είτε στη φυσική σύσταση των υγρών αποβλήτων είτε στην προσρόφηση τους πάνω στο ορυκτό. Επίσης, από το σύστημα αυτό μπορεί να μελετηθεί πως το ορυκτό αλληλεπιδρά με τις άλλες ουσίες των αποβλήτων, πόση ποσότητα μετάλλου μπορεί να δεσμεύσει και αν τελικά η προσθήκη του συνεισφέρει θετικά ή αρνητικά.

3.6.2 Είδος του μετάλλου

Τα μεταλλικά ιόντα που μελετώνται είναι τα εξής: Zn^{+2} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , και Cr^{3+} . Η απομάκρυνση των μετάλλων Zn και Cu διερευνάται σε μονοσυστατικά υδατικά

διαλύματα, ενώ, σε μονοσυστατικά υγρά αστικά απόβλητα, μελετάται η απομάκρυνση των μετάλλων Zn, Ni, Cu και Pb.

3.6.3 pH υγρής φάσης

Η επίδραση του pH της υγρής φάσης στην απομάκρυνση των μετάλλων μελετάται σε υδατικά διαλύματα και σε πρωτοβάθμια επεξεργασμένα λύματα. Αρχικά, το απιονισμένο νερό και τα υγρά απόβλητα εμπλουτίζονται με μέταλλα αρχικής συγκέντρωσης 320 mg/l. Ακολουθεί ρύθμιση του pH τους σε τιμές που κυμαίνονται από 3-10 και τέλος μικροδιήθηση. Το διήθημα συλλέγεται, επεξεργάζεται και λαμβάνονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των μετάλλων. Η ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή πραγματοποιείται με προσθήκη αμελητέου όγκου 0.1 M NaOH και HNO₃ ώστε να αποφευχθεί η μεταβολή του όγκου του διαλύματος. Σε περίπτωση παρουσίας ορυκτού στο πείραμα, η ρύθμιση του pH ακολουθεί μετά την προσθήκη του ορυκτού. Στη συνέχεια το δείγμα αναδεύεται για 2 ώρες ώστε να λάβει χώρα η διεργασία της προσρόφησης.

Η μελέτη της επίδρασης της μεταβολής του pH (3-10) στην απομάκρυνση συγκεκριμένης αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου από υδατικά διαλύματα στα οποία δεν έχει γίνει προσθήκη ορυκτών επιτρέπει την εύρεση της συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω καταβύθισης με τη μορφή υδροξειδίων και ανθρακικών αλάτων (πιθανά με τη μορφή συγκαταβύθισης) σε κάθε τιμή του pH. Επίσης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της διαλυτής συγκέντρωσης του μετάλλου που παραμένει διαθέσιμη για την προσρόφηση στα συστήματα που προστίθεται το ορυκτό.

Η διερεύνηση της επίδρασης της μεταβολής του pH στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από πρωτοβάθμια επεξεργασμένα υγρά απόβλητα εμπλουτισμένα με μέταλλα επιτρέπει τον υπολογισμό σε κάθε pH της συγκέντρωσης του μετάλλου που απομακρύνεται λόγω της δημιουργίας αδιάλυτων ιζημάτων/συμπλόκων των μετάλλων με συγκεκριμένες ουσίες που περιέχονται στα υγρά απόβλητα. Ταυτόχρονα, υπολογίζεται η συγκέντρωση του μετάλλου που παραμένει διαθέσιμη για την προσρόφηση στα ορυκτά όταν τα τελευταία προστίθενται στο περιβάλλον των πρωτοβάθμιων αποβλήτων.

3.6.4 Επίδραση υποκαταστατών στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Σκοπός των πειραμάτων είναι η μελέτη της επίδρασης ορισμένων επιλεγμένων οργανικών και ανόργανων ουσιών στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων τα οποία

περιέχονται σε υδατικά διαλύματα ή σε υγρά απόβλητα. Συγκεκριμένα, εξετάζεται η επίδραση του οξικού οξέως, της γλυκόζης, των φωσφορικών και των θεικών ιόντων στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων. Επίσης, σε ορισμένα από τα πειράματα χρησιμοποιείται ορυκτό (μπεντονίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος) προκειμένου να μελετηθούν οι προσροφητικές ικανότητες του. Οι κύριες παράμετροι που εξετάζονται είναι: το είδος και η συγκέντρωση των επιλεγμένων ουσιών, το είδος του μετάλλου, το pH της υγρής φάσης και το είδος αυτής (υδατικά διαλύματα ή υγρά απόβλητα), και τέλος η παρουσία ή όχι ορυκτού. Ο πίνακας 3.4 απεικονίζει συνοπτικά τις ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε πείραμα καθώς και τις αντίστοιχες πειραματικές συνθήκες.

Τα πειράματα περιλαμβάνουν την: (i) εξέταση της επίδρασης του είδους και της συγκέντρωσης των ανιόντων στην απομάκρυνση διαφορετικών μετάλλων από μονοστοιχειακά συστήματα, (ii) εξέταση της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση διαφορετικών μετάλλων από μονοστοιχειακά διαλύματα, παρουσία ανιόντων.

Τα άλατα (CH_3COONa , D-Glycose, Na_2HPO_4 και Na_2SO_4) πριν τη χρήση τους ξηραίνονται για 1 h στους $103\text{-}105^\circ$ και τοποθετούνται σε αφυγραντή. Έπειτα ζυγίζεται συγκεκριμένη ποσότητα και διαλύεται σε απιονισμένο νερό ώστε να παραχθεί διάλυμα συγκέντρωσης 10.000 mg/l γλυκόζης, οξικού οξέος, PO_4^{-3} , SO_4^{-2} . Τέλος, προστίθεται κατάλληλος όγκος του διαλύματος στο υδατικό διάλυμα και στα υγρά απόβλητα. Όσον αφορά τα ορυκτά, αυτά προστίθενται στα διαλύματα αφότου έχουν υποστεί ξήρανση και έχουν επανέλθει στη θερμοκρασία περιβάλλοντος μέσα σε αφυγραντή.

Μέταλλο/ Σύστημα	Ουσία	Συγκέντρωση ουσίας (mg/l)	Συγκέντρωση μετάλλου (mg/l)	Υγρή φάση	Ορυκτό	pH
---------------------	-------	------------------------------	--------------------------------	-----------	--------	----

Zn	CH ₃ COOH	0 , 50, 100, 200, 500, 1000	320	Υδατικό διάλυμα	-	3, 6, 7, 8, 10
Zn	CH ₃ COOH	0 , 50, 100, 200, 500, 1000	320	Υδατικό διάλυμα	Ζεόλιθος 5g/L	3, 6
Cu	CH ₃ COOH	0 , 50, 100, 200, 500, 1000	320	Υδατικό διάλυμα	-	3, 5.5, 7
Cu	CH ₃ COOH	0 , 50, 100, 200, 500, 1000	320	Υδατικό διάλυμα	Ζεόλιθος 5g/L	3, 5.5
Zn	D-Glycose	0 , 50, 100, 200, 500, 1000	320	Υδατικό διάλυμα	-	3, 6, 8
Zn	D-Glycose	0 , 50, 100, 200, 500, 1000	320	Υδατικό διάλυμα	Ζεόλιθος 5g/L	3, 6
Cu	D-Glycose	0 , 50, 100, 200, 500, 1000	320	Υδατικό διάλυμα	-	3, 5.5, 6, 8
Cu	D-Glycose	0 , 50, 100, 200, 500, 1000	320	Υδατικό διάλυμα	Ζεόλιθος 5g/L	3, 5.5
Cu, Pb / μονοστοιχειακό	PO ₄ ⁻³	11.55 ^a	320	Υγρά απόβλητα	-	3, 6, 9
Cu, Pb / μονοστοιχειακό	PO ₄ ⁻³	20, 40 ^b	320	Υγρά απόβλητα	-	3, 6, 9
Cu, Pb / μονοστοιχειακό	PO ₄ ⁻³	11.55 ^a	320	Υγρά απόβλητα	Μπεντονίτης 10g/l	3, 6, 9
Cu, Pb / μονοστοιχειακό	PO ₄ ⁻³	20, 40 ^b	320	Υγρά απόβλητα	Μπεντονίτης 10g/l	3, 6, 9
Ni, Zn, Cu / μονοστοιχειακό	SO ₄ ²⁻	35 ^a	320	Υγρά απόβλητα	-	3, 6, 9
Ni, Zn, Cu / μονοστοιχειακό	SO ₄ ²⁻	300, 1000 ^b	320	Υγρά απόβλητα	-	3, 6, 9
Ni, Cu / μονοστοιχειακό	SO ₄ ²⁻	35, 300, 1000	320	Υγρά απόβλητα	Βερμικουλίτης 10g/l	3, 6, 9
Zn / μονοστοιχειακό	SO ₄ ²⁻	35, 300, 1000	320	Υγρά απόβλητα	Μπεντονίτης 10g/l	3, 6, 9

Πίνακας 3.4 : Πειραματικές συνθήκες για την εξέταση της επίδρασης οργανικών υποκαταστατών στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

^a αρχική συγκέντρωση SO₄²⁻ ή PO₄⁻³ στα υγρά απόβλητα, χωρίς να πραγματοποιηθεί εμπλουτισμός με ανιόντα

^b συγκέντρωση SO₄²⁻ ή PO₄⁻³ στα υγρά απόβλητα που προκύπτει μετά τον εμπλουτισμό τους με ανιόντα

Στα υδατικά διαλύματα απαιτείται η συγκέντρωση του μετάλλου να είναι σταθερή στα 320mg/l και η μάζα του ζεόλιθου, όποτε προστίθεται, να είναι 5g/l. Όλα τα

υδατικά διαλύματα έχουν ως τελικό όγκο 200ml, όποτε επιβάλλεται η προσομοίωση των ποσοτήτων των αντιδραστηρίων που θα χρησιμοποιηθούν σε αυτόν το συγκεκριμένο όγκο. Προκύπτει, λοιπόν, σύμφωνα με το νόμο της αραιώσης, πως για να έχουν τα διαλύματα τελικό όγκο 200ml, θα πρέπει να αποτελούνται από 6,4 ml μετάλλου, 0 ή 1 ή 2 ή 4 ή 10 ή 20 ml διαλύματος υποκατάστατη, αντιστοίχως με τον αν η επιθυμητή συγκέντρωση υποκαταστάτη είναι 0, 50, 100, 200, 500 ή 1000mg/l, και το υπόλοιπο μέρος του διαλύματος να αποτελείται από νερό. Σε περιπτώσεις προσθήκης ορυκτού προστίθεται σε κάθε διάλυμα 1g ζεόλιθου.

Στα διαλύματα των υγρών αποβλήτων επιβάλλεται η συγκέντρωση του μετάλλου να είναι 320 mg/l, ενώ το ορυκτό, όποτε χρησιμοποιείται, πρέπει να έχει συγκέντρωση 10 g/l.

Αρχικά, μελετάται η επίδραση των ανιόντων (SO_4^{2-} και PO_4^{-3}) στην απομάκρυνση των μετάλλων με βάση την αρχική τους συγκέντρωση. Η αρχική περιεκτικότητα των λυμάτων σε PO_4^{-3} είναι 11,55 mg/l, ενώ, σε SO_4^{2-} είναι 35 mg/l. Επιλέγεται ο τελικός όγκος του διαλύματος να είναι 300ml. Σύμφωνα με το νόμο της αραιώσης:

$$C_1 V_1 = C_{\text{τελ}} V_{\text{τελ}} \quad \rightarrow \quad 10.000 * V_1 = 320 * 0,3 \quad \rightarrow \quad V_1 = 9,6 \text{ml}$$

όπου,

C_1 , η συγκέντρωση του μετάλλου στο πρότυπο διάλυμα

V_1 , ο όγκος του πρότυπου διαλύματος του μετάλλου που θα προστεθεί στα λύματα

$C_{\text{τελ}}$, η επιθυμητή συγκέντρωση του μετάλλου στα λύματα

$V_{\text{τελ}}$, ο τελικός όγκος του διαλύματος

Συνεπώς, τοποθετούνται σε μια ογκομετρική φιάλη 9,6 ml πρότυπου διαλύματος μετάλλου και 290,4ml λύματος. Όταν τα πειράματα επαναλαμβάνονται παρουσία ορυκτού προστίθενται 3 g ορυκτού στα 300 ml διαλύματος, καθώς το προσδοκώμενο είναι η συγκέντρωση του ορυκτού να είναι 10g/l.

Ο εμπλουτισμός των λυμάτων με τα συγκεκριμένα ανιόντα μεταβάλλει τον τρόπο υπολογισμού των ποσοτήτων των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων. Για παράδειγμα, οι ποσότητες των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιούνται για την αύξηση των PO_4^{-3} από τα 11,55 στα 20mg/l υπολογίζονται ως εξής: Αρχικά από το νόμο αραιώσης υπολογίζεται η ποσότητα των PO_4^{-3} που πρέπει να προστεθεί στα λύματα για τον εμπλουτισμό τους:

$$C_1 V_1 + C_2 V_2 = C_{\text{τελ}} \cdot V_{\text{τελ}} \quad \leftrightarrow$$

$$11,55 * 0,3 + 10.000 * V_2 = 20 * (0,3 + V_2) \quad \leftrightarrow$$

$$V_2 = 0,256 \text{ ml}$$

όπου,

C_1 , η αρχική συγκέντρωση των λυμάτων σε φωσφορικά ιόντα

V_1 , ο αρχικός όγκος των λυμάτων

C_2 , η συγκέντρωση του πρότυπου διαλύματος των φωσφορικών ιόντων

V_2 , ο ζητούμενος όγκος του πρότυπου διαλύματος των φωσφορικών ιόντων που πρέπει να προστεθεί για την αύξηση της συγκέντρωσης στα λύματα από τα 11,55mg/l στα 20mg/l

$C_{\text{τελ}}$, η τελική συγκέντρωση του διαλύματος σε φωσφορικά ιόντα

$V_{\text{τελ}}$, ο τελικός όγκος του διαλύματος

Συνεπώς, σύμφωνα με τα παραπάνω, πρέπει να παρασκευαστεί ένα διάλυμα το οποίο πρέπει να έχει τελικό όγκο $V_{\text{τελ}}=300,256\text{ml}$, και τα 0,256ml του όγκου αυτού να προέρχονται από το πρότυπο διάλυμα των φωσφορικών ιόντων.

Από το νόμο της αραιώσης πρέπει να υπολογιστεί επίσης και η ποσότητα του μετάλλου που πρέπει να προστεθεί στο διάλυμα:

$$C_1V_1=C_2V_{\text{τελ}} \quad \rightarrow \quad 10.000 * V_1=320*300,256*10^{-3} \quad \rightarrow \quad V_1=9,608\text{ml}$$

όπου,

C_1 , η συγκέντρωση του μετάλλου στο πρότυπο διάλυμα

V_1 , ο όγκος του πρότυπου διαλύματος του μετάλλου που θα προστεθεί στα λύματα

C_2 , η επιθυμητή συγκέντρωση του μετάλλου στο τελικό διάλυμα

$V_{\text{τελ}}$, ο τελικός όγκος του διαλύματος

Οπότε, τελικώς, για την παρασκευή των διαλυμάτων των υγρών αποβλήτων, τα οποία θα έχουν συγκέντρωση μετάλλου 320mg/l και συγκέντρωση PO_4^{-3} 20mg/l, θα πρέπει σε μια ογκομετρική φιάλη να προστεθούν 9,608 ml μετάλλου, 0,256 ml διαλύματος φωσφορικών ιόντων και τέλος να προστεθούν λύματα μέχρι ο τελικός όγκος του διαλύματος να φτάσει τα 300,256ml.

Σε όσα πειράματα χρησιμοποιείται ορυκτό, με χρήση της απλής αναλογίας προσδιορίζεται πως πρέπει να προστεθούν 3,00256 g ορυκτού, προκειμένου η τελική του συγκέντρωση στο διάλυμα να είναι 10 g/l.

Με τον ίδιο τρόπο προσδιορίζονται οι τιμές των αντιδραστηρίων για την αύξηση των PO_4^{-3} από τα 11,5 στα 40mg/l, καθώς επίσης και για την αύξηση των SO_4^{2-} από τα 35 στα 300 και στα 1000mg/l στα αντίστοιχα πειράματα που μελετάται η επίδραση SO_4^{2-} στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα λύματα.

3.7 Αναλυτικές μέθοδοι χαρακτηρισμού υγρών αποβλήτων

3.7.1 Ολικά και πτητικά αιωρούμενα στερεά

Τα ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) και τα πτητικά αιωρούμενα στερεά (VSS) υπολογίζονται σύμφωνα με τις πρότυπες μεθόδους 2540 D και 2540 E αντίστοιχα (ΑΡΗΑ, 1998). Τα φίλτρα που χρησιμοποιούνται είναι τα GF/C της Whatman με μέγεθος πόρων 1,2 μm. Επειδή τα αχρησιμοποίητα φίλτρα μπορεί να έχουν προσροφήσει υγρασία ή πτητικές ουσίες τοποθετούνται σε κλίβανο στους 550°C για 20 λεπτά και στη συνέχεια σε αφυγραντή για να επανέλθουν στην θερμοκρασία του περιβάλλοντος. Τέλος, ζυγίζονται για να υπολογιστεί η μάζα τους. Αφότου εκτελεσθεί η διήθηση του μελετώμενου υγρού, τα φίλτρα τοποθετούνται στον κλίβανο για τουλάχιστον 2 ώρες στους 103-105 °C, έπειτα στον αφυγραντή για τουλάχιστον 15 λεπτά ώστε να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τέλος ζυγίζονται.

Η συγκέντρωση των TSS προκύπτει από την ακόλουθη σχέση:

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

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

Για τον υπολογισμό των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) τα ίδια φίλτρα τοποθετούνται μετά την ξήρανση σε κλίβανο στους 550°C για 20 λεπτά, έπειτα στον αφυγραντή για τουλάχιστον 20 λεπτά ώστε να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τέλος ζυγίζονται.

Η συγκέντρωση των VSS προκύπτει από την ακόλουθη σχέση:

$$VSS = \frac{M_B - M_\Gamma}{V} \times 10^6$$

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

3.7.2 Χημικά απαιτούμενο οξυγόνο

Η χημική απαίτηση οξυγόνου ή αλλιώς το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (Chemical Oxygen Demand) (COD) είναι η ποσότητα οξυγόνου που απαιτείται για τη χημική οξείδωση των αποβλήτων. Οι μετρήσεις του Χημικά Απαιτούμενου Οξυγόνου (COD) πραγματοποιούνται με χρήση αντιδραστηρίων της εταιρίας Merck (Spectroquant COD test) για εύρος συγκεντρώσεων 4-40 mg l⁻¹, 10-150 mg l⁻¹, 50-500 mg l⁻¹, 25-1500 mg l⁻¹ και 300-3500 mg l⁻¹ (αντίστοιχοι κωδικοί 1.14560.0001, 1.14540.0001, 1.14690.0001, 1.14690.0001, 1.14541.0001, 1.14691.0001), ανάλογα με την εκτιμώμενη συγκέντρωση του δείγματος. Η ανάλυση στηρίζεται στην κλασσική μέθοδο οξείδωσης οργανικών και ανόργανων ενώσεων παρουσία διχρωμικού καλίου (Μέθοδος 5220D, APHA, 1998). Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Σε φιαλίδιο που περιέχει αντιδραστήρια του COD εγχέεται συγκεκριμένη ποσότητα από το δείγμα. Στη συνέχεια το φιαλίδιο ανακινείται και τοποθετείται για χώνευση στους 148°C για δύο ώρες σε θερμοαντιδραστήρα (C-TECH / 1540). Μετά τη χώνευση το φιαλίδιο αφήνεται να αποκτήσει θερμοκρασία περιβάλλοντος και τοποθετείται στο Φωτόμετρο Spectroquant Nova60 της Merck για μέτρηση. Η παρασκευή του τυφλού δείγματος γίνεται με αντικατάσταση του εξεταζόμενου δείγματος από απιονισμένο νερό. Η μέτρηση του τυφλού δείγματος ωφελεί στη διόρθωση της μέτρησης του εξεταζόμενου δείγματος. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται με την παρασκευή πρότυπων διαλυμάτων όξινου φθαλικού καλίου (potassium hydrogen phthalate (C₈H₅KO₄) που έχουν γνωστή συγκέντρωση σε COD.

3.7.3 Ολικός άνθρακας, ολικός οργανικός άνθρακας, ανόργανος άνθρακας

Ο Ολικός Οργανικός Άνθρακας (Total Organic Carbon – TOC) είναι παράμετρος άμεσης μέτρησης του συνολικού οργανικού άνθρακα που περιέχεται στα ύδατα και τα απόβλητα, ανεξάρτητα από το είδος των ενώσεων στις οποίες περιέχεται. Οι τιμές TOC μας δίνουν πληροφορίες για το σύνολο των ενώσεων του άνθρακα, ανεξάρτητα από το βαθμό οξείδωσής τους και αποτελούν πιο άμεσες εκφράσεις για την περιεκτικότητα των υδάτων σε οργανική ύλη σε σχέση με τις τιμές των BOD και COD. Με τη μέτρηση της τιμής του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) προσδιορίζεται η ποσότητα του διοξειδίου του άνθρακα που παράγεται από την οξείδωση των ανθρακούχων ουσιών που περιέχονται στο δείγμα. Η μέτρηση του ολικού άνθρακα (TC), του ολικού οργανικού άνθρακα (TOC) και του ανόργανου άνθρακα (IC) σε υγρά δείγματα πραγματοποιείται με τη χρήση του οργάνου Total Organic Analyzer (TOC-V).

Προσδιορισμός TC: Το δείγμα εισάγεται απευθείας στο σωλήνα καύσης που περιέχει τον καταλύτη. Ο συνολικός άνθρακας του δείγματος οξειδώνεται (στους 720°C) στον σωλήνα καύσης και παράγεται διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Από το

σωλήνα καύσης περνά το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας) το οποίο παραλαμβάνει όλα τα προϊόντα της καύσης και τα μεταφέρει σε έναν αφυγραντή ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και να ψηχθούν 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.

Προσδιορισμός IC: Ο ανόργανος άνθρακας αναφέρεται στο διοξείδιο του άνθρακα και στα ανθρακικά άλατα που πιθανά περιέχονται στο δείγμα. Για να μετατραπούν τα ανθρακικά άλατα σε διοξείδιο του άνθρακα οξινίζεται το δείγμα με υδροχλωρικό οξύ (HCl 2N) σε pH χαμηλότερο του 3. Κατόπιν, περνά από το δείγμα το φέρον αέριο (υπερκάθαρος αέρας), το οποίο παραλαμβάνει το διοξείδιο του άνθρακα που παράγεται και το μεταφέρει σε έναν αφυγραντή ώστε να απομακρυνθεί η υγρασία και να ψηχθεί. Στη συνέχεια, το φέρον αέριο διέρχεται μέσα από μια παγίδα αλογόνων όπου κατακρατούνται τα αλογόνα που ίσως περιέχει το δείγμα και τέλος καταλήγει στην κυψελίδα του ανιχνευτή NDIR (Non Dispersive Infra Red gas analyzer), όπου ανιχνεύεται το διοξείδιο του άνθρακα.

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

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

0.45 μm . Το οργανικό περιεχόμενο του διηθήματος αποτελεί τη συγκέντρωση του DOC.

3.7.4 Αμμωνιακό άζωτο

Ο προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου ($\text{NH}_4\text{-N}$) πραγματοποιείται με χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Ammonium test) με κωδικούς 1.14752.0001, 1.14752.0002 και 1.00683.0001. Η περιοχή μέτρησης των συγκεντρώσεων $\text{NH}_4\text{-N}$ κυμαίνεται από 0.01 – 0.5 mg l^{-1} (1.14752.0001), 0.05 – 3.00 mg l^{-1} (1.14752.0002) και 2.0 – 150 (1.00683.0001). Εναλλακτικά, χρησιμοποιούνται τα αντιδραστήρια με κωδικό 1.14544.0001 με δυνατότητα μέτρησης $\text{NH}_4\text{-N}$ συγκέντρωσης από 0.5 – 16.0 mg l^{-1} . Η μέθοδος που ακολουθείται για την ανάλυση στηρίζεται στις μεθόδους EPA 350.1, 4500- NH_3D (APHA, 1998) και ISO 7150/1. 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 $\text{NH}_4\text{-N}$ να εμπίπτει στο εύρος τιμών της μεθόδου. Σε φιαλίδιο που περιέχει 5 ml αντιδραστηρίου $\text{NH}_4\text{-1}$ ρίπτεται συγκεκριμένος όγκος αραιωμένου διηθήματος (0.1, 0.2 ή 0.6 ml, ανάλογα με τον κωδικό του αντιδραστηρίου). Ακολουθεί ανακίνηση του φιαλιδίου, προσθήκη μιας δόσης αντιδραστηρίου $\text{NH}_4\text{-2}$ και ξανά ανακίνηση. Έπειτα από 15 λεπτά σε ηρεμία το υγρό εισάγεται σε κατάλληλη κυψελίδα (μεγέθους 10 ή 50 mm) και μετρείται στο φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Η παρασκευή του τυφλού δείγματος γίνεται με αντικατάσταση του εξεταζόμενου δείγματος από απιονισμένο νερό. Η μέτρηση του τυφλού δείγματος ωφελεί στη διόρθωση της μέτρησης του $\text{NH}_4\text{-N}$. Το όριο ανίχνευσης της ανάλυσης εξαρτάται από τον κωδικό των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιείται με κατώτατο όριο τα 0.01 mg l^{-1} . Ο έλεγχος της μεθόδου διενεργείται με μέτρηση πρότυπου διαλύματος αμμωνίας.

3.7.5 Νιτρικό άζωτο

Ο προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου ($\text{NO}_3\text{-N}$) πραγματοποιείται με τη χρήση έτοιμων αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Nitrate test) με κωδικούς 1.09713.0001 και 1.09713.0002. Η περιοχή μέτρησης των συγκεντρώσεων $\text{NO}_3\text{-N}$ κυμαίνεται από 0.1–5.0 mg l^{-1} (1.09713.0001) και 1.0–25.0 mg l^{-1} (1.09713.0002). Εναλλακτικά χρησιμοποιούνται τα αντιδραστήρια με κωδικό 1.14563.0001 με δυνατότητα μέτρησης εύρους συγκεντρώσεων από 0.5–15.0 mg l^{-1} $\text{NO}_3\text{-N}$. Η μέθοδος ανάλυσης στηρίζεται στη μέθοδο ISO 7890/1. 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 $\text{NO}_3\text{-N}$ να εμπίπτει στο εύρος

τιμών της μεθόδου. Σε φιαλίδιο που περιέχει 4 ml αντιδραστηρίου NO₃-1 ρίπτεται 0.1 ml από το αραιωμένο δείγμα. Ακολουθεί προσθήκη 0,5ml αντιδραστηρίου NO₃-2 και ανακίνηση. Έπειτα από 10 λεπτά αναμονής γίνεται μέτρηση στο φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Η παρασκευή του τυφλού δείγματος γίνεται με αντικατάσταση του εξεταζόμενου δείγματος από απιονισμένο νερό. Η μέτρηση του τυφλού δείγματος ωφελεί στη διόρθωση της μέτρησης του NO₃-N. Το όριο ανίχνευσης της ανάλυσης εξαρτάται από τον κωδικό των αντιδραστηρίων που χρησιμοποιείται με κατώτατο όριο το 0.1 mg l⁻¹. Ο έλεγχος της μεθόδου διενεργείται με μέτρηση πρότυπου διαλύματος νιτρικών.

3.7.6 Νιτρώδες άζωτο

Ο προσδιορισμός του νιτρώδους αζώτου (NO₂-N) πραγματοποιείται με τη χρήση των αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Nitrite test) με κωδικούς 1.14776.0001 και 1.14776.0002. Η περιοχή μέτρησης των συγκεντρώσεων NO₂-N κυμαίνεται από 0.002–0.2 mg l⁻¹ (1.14776.0001) και 0.02–1.00 mg l⁻¹ (1.14776.0002). Η μέθοδος ανάλυσης βασίζεται στις μεθόδους EPA 354.1, 4500-NO₂⁻B (APHA, 1998) και EN 26 777. Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής: Αρχικά πραγματοποιείται διήθηση με μεμβράνη Whatman 0.45 μm. Έπειτα το δείγμα αραιώνεται έτσι ώστε η συγκέντρωσή του σε NO₂-N να εμπίπτει στο εύρος τιμών της μεθόδου. Χρησιμοποιείται φιαλίδιο που περιέχει μια δόση αντιδραστηρίου NO₂-1. Ρίπτονται 5 ml από το αραιωμένο διάλυμα και ακολουθεί ανακίνηση του φιαλιδίου. Έπειτα από 15 λεπτά αναμονής η συγκέντρωση του NO₂-N μετράται στο φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Ο έλεγχος της μεθόδου διενεργείται με μέτρηση πρότυπου διαλύματος νιτρώδων (π.χ. KNO₂).

3.7.7. Οργανικό άζωτο

Το οργανικό άζωτο (N_{οργανικό}) προσδιορίζεται από τη διαφορά της συγκέντρωσης μεταξύ των ανόργανων διαλυτών μορφών N (NH₄-N, NO₃-N, NO₂-N) και του ολικού N.

3.7.8 Ολικός φώσφορος

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

3.7.9. Ορθοφωσφορικά

Ο προσδιορισμός των ορθοφωσφορικών-P (PO₄-P) πραγματοποιείται με τη χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Phosphate Test) με κωδικούς 1.14848.0001 και 1.14848.0002. Το εύρος συγκεντρώσεων PO₄-P που μπορεί να ανιχνευτεί κυμαίνεται από 0.010–1.000 mg l⁻¹ (1.14848.0001) και 0.05–5.00 mg l⁻¹ (1.14848.0002). Η ανάλυση στηρίζεται στις μεθόδους EPA 365.2, 3 , 4500-P E (APHA, 1998), ISO 6878/1 και EN 1189. Σε φιαλίδιο προστίθενται 5 ml διηθήματος, πέντε σταγόνες αντιδραστηρίου PO₄-1 και ακολουθεί ανακίνηση τους. Έπειτα προστίθεται μια δόση αντιδραστηρίου PO₄-2, γίνεται ανάμιξη και το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 5 λεπτά. Η συγκέντρωση των PO₄-P μετράται σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται με τη χρήση του πρότυπου διαλύματος φωσφορικών.

3.7.10 Θεϊκά

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⁻¹. 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 0.45μm. 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 SO_4^{2-} μετράται σε φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας το Combichack 10 της Merck.

3.7.11 Χλωριόντα

Ο προσδιορισμός των χλωριόντων (Cl^-) διενεργείται με χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Chloride Test) με κωδικό 1.14897.0001. Το εύρος συγκεντρώσεων Cl^- που ανιχνεύεται κυμαίνεται από 2.5–25 mg l^{-1} και 10–250 mg l^{-1} . Η ανάλυση βασίζεται στις μεθόδους 4500- Cl^- E (APHA, 1998) και ISO 9297. 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 Cl^- να εμπίπτει στο εύρος τιμών της μεθόδου. Σε φιαλίδιο προστίθενται συγκεκριμένη ποσότητα διηθήματος, μια δόση αντιδραστηρίου Cl-1 και ακολουθεί ανακίνηση τους. Έπειτα προστίθεται μια δόση αντιδραστηρίου Cl-2, γίνεται ανάμιξη και το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 1 λεπτό. Οι ποσότητες των αντιδραστηρίων εξαρτώνται από το εύρος συγκεντρώσεων των Cl^- . Η συγκέντρωση των Cl^- μετράται στο φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται χρησιμοποιώντας το Combichack 10 της Merck.

3.7.12 Φαινόλες

Οι φαινόλες προσδιορίζονται με χρήση αντιδραστηρίων της εταιρείας Merck (Spectroquant Phenol Test) με κωδικό 1.00856.0001. Η ανάλυση βασίζεται στις μεθόδους EPA 420.1, 5530 (APHA, 1998) και ISO 6439. Το εύρος συγκεντρώσεων που μετράται κυμαίνεται από 0.10–5.00 (κυψελίδα μεγέθους 10 mm). 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 φαινόλες να εμπίπτει στο εύρος τιμών της μεθόδου. Σε φιαλίδιο προστίθενται 10 ml διηθήματος, 1.0 ml αντιδραστηρίου Ph-1 και ακολουθεί ανακίνηση τους. Έπειτα προστίθεται μια δόση αντιδραστηρίου Ph-3, γίνεται ανάμιξη και το διάλυμα αφήνεται σε ηρεμία για 10 λεπτά. Η συγκέντρωση των φαινολών μετράται στο φωτόμετρο Spectroquant Nova 60 της Merck. Ο έλεγχος της μεθόδου πραγματοποιείται με την παρασκευή και μέτρηση πρότυπου διαλύματος φαινόλης ($\text{C}_6\text{O}_5\text{OH}$).

3.7.13 Προσδιορισμός μετάλλων

Ο προσδιορισμός της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στα μελετώμενα διαλύματα γίνεται με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης (AAS). Το όργανο που χρησιμοποιείται στο εργαστήριο είναι το VARIAN Fast Sequential AA240FS. Η ανάλυση πραγματοποιείται βάσει των πρότυπων μεθόδων 3111 (ΑΡΗΑ, 1998). Το συγκεκριμένο μοντέλο δίνει τη δυνατότητα διαδοχικής μέτρησης μετάλλων σε διαλύματα που περιέχουν περισσότερα του ενός μέταλλου.

Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα του στοιχείου που εξετάζεται τα οποία βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. 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 πηγή της ακτινοβολίας είναι μια καθοδική λυχνία, που περιέχει το προς ανίχνευση στοιχείο. Η ακτινοβολία διανύει μία απόσταση ορισμένου μήκους μέσα από φλόγα και διεγείρει τα ελεύθερα μη διεγερμένα άτομα του υπό μέτρηση στοιχείου. Έπειτα η φλόγα οδηγείται σε ένα μονοχρωμάτορα και τέλος στον ανιχνευτή ο οποίος μετρά το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται στη φλόγα. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer. Σε περίπτωση εξέτασης πολυστοιχειακών δειγμάτων τοποθετείται καθοδική πολυστοιχειακή λυχνία.

Το όργανο συνδέεται με H/Y, εφοδιασμένο με κατάλληλο λογισμικό (5.1 Base, PRO and CFR software) για τις ρυθμίσεις του οργάνου και την καταγραφή των αποτελεσμάτων. Για κάθε μέταλλο υπάρχουν αποθηκευμένες η μέθοδος μέτρησης του και οι παράμετροι προσδιορισμού του. Ο έλεγχος της αξιοπιστίας του οργάνου γίνεται με τη μέτρηση ενός πρότυπου διαλύματος και την ταυτοποίηση του με την καμπύλη αναφοράς μετά από κάθε 20 εξεταζόμενα δείγματα. Οι καμπύλες αναφοράς δημιουργούνται από τη μέτρηση στο όργανο πρότυπων διαλυμάτων με γνωστές συγκεντρώσεις. Η επιλογή των συγκεντρώσεων των πρότυπων διαλυμάτων γίνεται ανάλογα με τη γραμμική περιοχή μέτρησης του κάθε μετάλλου.

Για τον προσδιορισμό πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων των μετάλλων, το όργανο συνδέεται με θερμαινόμενο φούρνο γραφίτη τύπου VARIAN. Στον πίνακα 3.4 δίνονται 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 και με φούρνο γραφίτη.

3.8 Προσδιορισμός δομής, μορφολογίας και χημικής σύστασης δειγμάτων

3.8.1 Περίθλαση ακτινών X

Η περίθλαση ακτινών X (XRD) χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση και για το χαρακτηρισμό των δομικών χαρακτηριστικών των κρυσταλλικών φάσεων (μέγεθος κρυστάλλων, εσωτερικές τάσεις, κρυσταλλογραφικός προσανατολισμός, ατέλειες, δομή). Πριν αναλυθούν τα δείγματα στο περιθλασίμετρο ακτινών X υφίστανται την ακόλουθη επεξεργασία: πλύση με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των επιφανειακών προσμίξεων, ξήρανση στους 105°C και τοποθέτηση σε ξηραντήρες. Στη συνέχεια τα δείγματα συνθλίβονται σε λεπτή σκόνη σε γουδί από αχάτη με σκοπό να αποφευχθεί ο επιλεκτικός προσανατολισμός των κρυσταλλιτών. Τέλος, αφού τοποθετηθούν στο όργανο μέτρησης, ακολουθεί η τυπική διαδικασία που περιγράφεται στο εγχειρίδιο του οργάνου και λαμβάνονται τα κρυσταλλογραφικά δεδομένα. Για κάθε δείγμα πραγματοποιούνται τρεις επαναλήψεις. Στο εργαστήριο χρησιμοποιείται περιθλασίμετρο ακτινών X, Siemens D5000. Το όργανο αποτελείται από ένα καθοδικό σωλήνα με μονοχρωμάτορα γραφίτη και αντικάθοδο χαλκού (Cu-Kα) και λειτουργεί στα 30 mA και στα 40 kV σε θερμοκρασία δωματίου. Συγκεκριμένα, πραγματοποιείται σάρωση των δειγμάτων με CuKα ακτινοβολία (1.5406 \AA) από $2 \leq 2\theta \leq 70^\circ$ με ταχύτητα σάρωσης $0.02^\circ/\text{sec}$. Η μέτρηση στηρίζεται στην περίθλαση των ακτινών X από το δείγμα. Στα ακτινογραφήματα που εξάγονται, η τεταγμένη αντιπροσωπεύει την ένταση των κορυφών και η τετμημένη τη γωνία εμφάνισης της κάθε κορυφής. Οι εντάσεις και οι θέσεις των κορυφών Bragg των κρυσταλλικών φάσεων αναγνωρίζονται από τη σύγκριση τους με αυτές που είναι καταναμημένες στη βάση πληροφοριών της Επιτροπής για Πρότυπα Περίθλασης Ακτινών X (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS).

3.8.2 Φθορισμός ακτινών X

Η ανάλυση με φθορισμό ακτινών X ενδείκνυται για τον ποιοτικό και τον ποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών. Πριν αναλυθούν τα δείγματα με XRF υφίστανται την ακόλουθη επεξεργασία: πλύση με απιονισμένο νερό για την απομάκρυνση των επιφανειακών προσμίξεων, ξήρανση στους 105°C και τοποθέτηση σε ξηραντήρες. Στη συνέχεια, τα δείγματα συνθλίβονται σε λεπτή σκόνη σε γουδί από αχάτη ώστε να αποκτήσουν τελική κοκκομετρία 40μm. Στο εργαστήριο γίνεται χρήση του οργάνου διασποράς μήκους κύματος (Wavelength - Dispersive XRF) μοντέλου ARL ADVANT XP. Η πηγή παράγει πρωτογενή ακτινοβολία ακτινών X, η οποία εξερχόμενη προσπίπτει στο προς ανάλυση δείγμα και δημιουργεί τη χαρακτηριστική δευτερογενή ακτινοβολία ακτινών X των στοιχείων του δείγματος (Οξενκιουν, 2006). Η δευτερογενής ακτινοβολία ακτινών X των στοιχείων του δείγματος προσπίπτει σε αναλυτή (κρύσταλλο) και αναλύεται βάσει του διαφορετικού μήκους κύματος των

εκπεμπόμενων από τα στοιχεία φασματικών γραμμών. Στο φάσμα φθορισμού ακτινών X που προκύπτει οι εντάσεις και οι θέσεις των κορυφών προωθούν αντιστοίχως την ημι-ποσοτική και την ποιοτική ανάλυση του δείγματος. Για κάθε δείγμα πραγματοποιούνται τρεις επαναλήψεις.

3.8.3 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης με φασματοφωτόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτίνων X

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής μεγάλου αριθμού υλικών. Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι ένα όργανο που λειτουργεί όπως περίπου και ένα οπτικό μικροσκόπιο μόνο που χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας αντί για φως, για να εξετάσει αντικείμενα σε λεπτομερή κλίμακα.

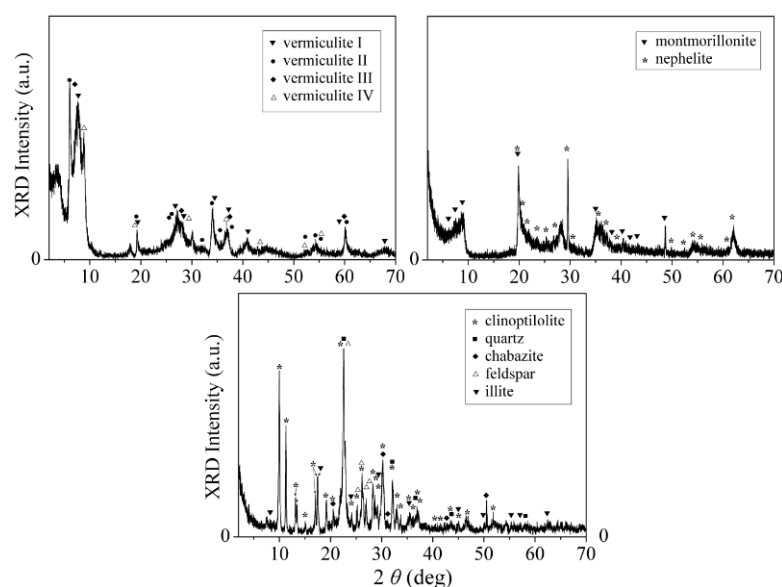
Στο εργαστήριο το SEM χρησιμοποιείται για την ανάλυση της δομής και της μορφολογίας των ορυκτών. Πριν αναλυθούν τα δείγματα υφίστανται την ακόλουθη επεξεργασία: ελαφρά εκπλύση και ξήρανση στους 105°C. Η διάμετρος των σωματιδίων των ορυκτών είναι μικρότερη των 0.18 μm. Στο εργαστήριο χρησιμοποιείται ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) Quanta 200 της FEI με δυνατότητα εστίασης 3.5nm, συνδυασμένο με φασματόμετρο ενεργειακής διασποράς ακτινών X (EDX). Το Quanta 200 φθάνει σε μεγεθύνσεις μεγαλύτερες των 100,000x και σε διακριτική ικανότητα 6 nm, ενώ χρησιμοποιεί νήμα βολφραμίου ως πηγή ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν όπως και τα φωτεινά κύματα αλλά σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (π.χ. κόκκος υλικού). Η δέσμη ηλεκτρονίων σαρώνει την επιφάνεια του δείγματος με το οποίο αλληλεπιδρά. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν το ορυκτό. Από τα άτομα των στοιχείων εκπέμπονται κυρίως δευτερογενή (secondary) και οπισθοσκεδαζόμενα (backscattered) ηλεκτρόνια καθώς και ακτίνες X. Η ένταση των εκπεμπόμενων ηλεκτρονίων επηρεάζεται από τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας. Έτσι το SEM δίνει πληροφορίες που αφορούν κυρίως στη μορφολογία και στη σύσταση της επιφανείας. Εφαρμόζοντας ένα σύστημα ανίχνευσης της διασποράς των ενεργειών των ακτινών X που δημιουργούνται στην επιφάνεια από την προσπίπτουσα δέσμη, μπορεί να γίνει ημι-ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του ορυκτού. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν συγκρίνονται από τη βάση πληροφοριών του λειτουργικού προγράμματος EDX Genesis και προκύπτει η χημική ανάλυση του δείγματος. Το όργανο μπορεί να σαρώσει ένα συγκεκριμένο σημείο του δείγματος και να παράγει το αντίστοιχο φάσμα. Επίσης όμως, σαρώνει και την ευρύτερη περιοχή του δείγματος σταματώντας σε συγκεκριμένα σημεία όπου μετρά την εκπομπή των

ακτινών X που φθάνουν στον ανιχνευτή. Η εκπεμπόμενη ακτινοβολία κάθε σημείου παρουσιάζεται σε μορφή χάρτου κατανομής των διαφόρων στοιχείων. Συνεπώς τα αποτελέσματα από το SEM παρουσιάζονται: (1) με την μορφή εικόνων μορφολογίας, επιφάνειας και κατανομής φάσεων, (2) με τα χαρακτηριστικά φάσματα ακτινών X και (3) με την απεικόνιση της κατανομής των διαφόρων στοιχείων στην επιφάνεια του δείγματος.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

4.1 Χαρακτηρισμός ορυκτών προσρόφησης

Πολλές φορές, για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων και άλλων ρυπαντών, συνίσταται η χρήση φυσικών αργιλοπυριτικών ορυκτών όπως είναι ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης. Οι ιδιότητες των ορυκτών αυτών και η χρησιμότητά τους εξετάζονται με μεθόδους ενόργανης χημικής ανάλυσης. Η κρυσταλλική δομή τους προκύπτει μέσω της ανάλυσης XRD. Οι εντάσεις και οι θέσεις των κορυφών Bragg των κρυσταλλικών φάσεων αναγνωρίζονται από τη σύγκριση τους με αυτές που είναι κατανεμημένες στη βάση πληροφοριών της Επιτροπής για Πρότυπα Περίθλασης Ακτινών X (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS). Το σχήμα 4.1 απεικονίζει τα χαρακτηριστικά ακτινογραφήματα του βερμικουλίτη, του μπεντονίτη και του ζεόλιθου.



Σχήμα 4.1: Φάσμα περίθλασης ακτινών X (XRD γράφημα) (α) βερμικουλίτη, (β) μπεντονίτη, (γ) ζεόλιθου

Όπως παρατηρείται ο βερμικουλίτης αποτελείται από τέσσερις κρυσταλλικές φάσεις με διαφορετικό δομικό τύπο $Mg_{11}Al_5FeSi_{11}O_{42} \cdot 40H_2O$ (I), $Mg_x(Mg,Fe)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ (II), $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ (III), $22MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot SiO_2 \cdot 40H_2O$ (IV) (Σχήμα 4.1α). Ο μπεντονίτης αποτελείται κυρίως από το μοντμοριλλονίτη $[(Na,Ca)_{0,3}(Mg,Al)_2Si_4O_{10}(OH)_2 \cdot xH_2O]$ και το νεφελίτη $[Na(AlSi_3O_8)]$ (Σχήμα 4.1β). Ο φυσικός ζεόλιθος έχει ως κύριο συστατικό το κλινοπτιλόλιθο [μορφή-Na: $(Na,K,Ca)_5Al_6Si_{30}O_{72} \cdot 18H_2O$ και μορφή-Ca: $KNa_2Ca_2(Si_{29}Al_{17})O_{72} \cdot 24H_2O$] και μικρή περιεκτικότητα σε άστριο

(Rb_{0.811}Al_{0.062})(Al_{0.997}Si_{3.003}O₈), χαλαζία (SiO₂), ιλλίτη [K(AlFe)₂AlSi₃O₁₀(OH)₂·H₂O] και χαβαζίτη [Ca₂Al₄Si₈O₂₄·12H₂O] (Σχήμα 4.1γ). Επίσης μπορεί να περιέχει και άλλα συστατικά αλλά λόγω της επικάλυψης της μέγιστης κορυφής δεν είναι σίγουρο. Ο πίνακας 4.1 καταγράφει τη δομική σύνθεση των ορυκτών βάσει της XRD ανάλυσης.

Πίνακας 4.1: Δομική σύνθεση των ορυκτών βάσει της XRD ανάλυσης και των αποθηκευμένων φασμάτων της βάσης δεδομένων JCPDS

Ορυκτό	Δομικός τύπος	JCPDS κωδικός
Κλινοπιλόλιθος, μορφή-Ca	Ca _{3.16} Si ₃₆ O ₇₂ ·21.8H ₂ O	70-1859
	KNa ₂ Ca ₂ (Si ₂₉ Al ₇)O ₇₂ ·24H ₂ O	39-1383
Κλινοπιλόλιθος, μορφή-Na	(Na,K,Ca) ₅ Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂ ·18H ₂ O	47-1870
Αστρίος (feldspar)	(Rb _{0.811} Al _{0.062})(Al _{0.997} Si _{3.003} O ₈)	70-8056
Χαλαζίας (quartz)	SiO ₂	82-1234
Ιλλίτης	K(AlFe) ₂ AlSi ₃ O ₁₀ (OH) ₂ ·H ₂ O	15-0603
Χαβαζίτης	Ca ₂ Al ₄ Si ₈ O ₂₄ ·12H ₂ O	34-0137
Βερμικουλίτης (I)	Mg ₁₁ Al ₅ FeSi ₁₁ O ₄₂ ·40H ₂ O	10-0418
(II)	Mg _x (Mg,Fe) ₃ (Al,Si) ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·4H ₂ O	16-0613
(III)	Mg ₃ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂	74-1732
(IV)	22MgO·5Al ₂ O ₃ ·Fe ₂ O ₃ ·SiO ₂ ·40H ₂ O	02-0030
Μοντμοριλλονίτης	Ca _{1.2} Al ₄ (Si ₈ O ₂₀ (OH) ₂)O _{2.2} ·3H ₂ O	73-6746
	(Na,Ca) _{0.3} (Mg,Al) ₂ Si ₄ O ₁₀ (OH) ₂ ·xH ₂ O	03-0015
Νεφελίτης (nephelite)	Na(AlSiO ₄)	88-1231

Η χημική σύσταση των ορυκτών προσδιορίζεται ημι-ποσοτικά με XRF ανάλυση. Ο πίνακας 4.2 παρουσιάζει αναλυτικά τα συστατικά τους σε μορφή οξειδίων. Τα βασικά συστατικά των τριών ορυκτών είναι το διοξείδιο του πυριτίου (SiO₂) και το οξείδιο του αργιλίου (Al₂O₃). Ο ζεόλιθος έχει μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε κάλιο και ασβέστιο και μικρότερη περιεκτικότητα σε νάτριο. Ο μπεντονίτης περιέχει σημαντική συγκέντρωση νατρίου, ασβεστίου και μαγνησίου. Ο βερμικουλίτης χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλή περιεκτικότητα σε μαγνήσιο, ενώ σημαντική είναι και η περιεκτικότητά του σε κάλιο. Το K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ αποτελούν κινητικά ιόντα που μπορούν να εναλλαχθούν με τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στα υγρά απόβλητα.

Πίνακας 4.2: Χημική ανάλυση ορυκτών

Οξείδιο	Χημική σύσταση (% κ.β.)	Κανονικοποιημένη χημική σύσταση
---------	-------------------------	---------------------------------

				(% κ.β.)		
	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης
SiO ₂	71.30 ± 0.86	45.30 ± 1.38	61.6 ± 2.74	77.14	44.15	61.96
Al ₂ O ₃	12.10 ± 0.27	15.40 ± 2.18	19.4 ± 0.20	13.09	15.01	19.51
Fe ₂ O ₃	0.89 ± 0.16	5.47 ± 0.47	5.08 ± 0.12	0.96	5.33	5.11
CaO	3.38 ± 0.16	1.31 ± 1.39	4.42 ± 0.62	3.66	1.28	4.45
Na ₂ O	0.28 ± 0.18	1.60 ± 1.09	3.78 ± 0.11	0.30	1.56	3.80
MgO	0.68 ± 0.01	27.4 ± 1.24	3.58 ± 0.22	0.74	26.71	3.60
K ₂ O	3.66 ± 0.14	4.90 ± 3.26	0.71 ± 0.18	3.96	4.78	0.71
TiO ₂	0.14 ± 0.03	1.22 ± 0.65	0.85 ± 0.04	0.15	1.19	0.85
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ (mol/mol)	10.00	4.99	5.40			
Si/Al (mol/mol)	5.00	2.50	2.69			

Η θεωρητική (TCEC) και η διαθέσιμη (MCEC) ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα των τριών ορυκτών δίνονται στον πίνακα 4.3. Η TCEC υπολογίζεται με δύο τρόπους είτε από το άθροισμα των γραμμοϊσοδύναμων των αντισταθμιστικών κατιόντων Na⁺, K⁺, Ca²⁺ και Mg²⁺ ανά γραμμάριο υλικού είτε από τα γραμμοϊσοδύναμα του Al. Ωστόσο, παρότι παρατηρείται πως η TCEC βάσει του αθροίσματος των ιόντων Na⁺, K⁺, Ca²⁺ και Mg²⁺ είναι μεγαλύτερη από την TCEC βάσει της ισοδύναμης ποσότητας του Al πρέπει να τονιστεί πως η θεωρητική ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα που υπολογίζεται για κάθε ορυκτό είναι ενδεικτική, διότι δεν είναι όλα τα κατιόντα του ορυκτού εναλλάξιμα καθώς μπορεί να αποτελούν συστατικά προσμίξεων, είτε να βρίσκονται σε θέσεις τέτοιες που καθιστούν την εναλλαγή αδύνατη (Inglezakis, 2005). Συνεπώς, μέρος της θεωρητικής χωρητικότητας μπορεί να είναι ανενεργό και επομένως η TCEC να υπερεκτιμά την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του υλικού (Inglezakis, 2001).

Ο προσδιορισμός της MCEC δίνει μια σταθερή τιμή για κάθε ορυκτό, που είναι ανεξάρτητη από τις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες. Στις πρακτικές εφαρμογές

όμως που οι πειραματικές συνθήκες διαφέρουν από πείραμα σε πείραμα αυτό δεν είναι ιδιαίτερος ωφέλιμο. Έτσι για μεγαλύτερη ακρίβεια χρησιμοποιείται η μέγιστη προσροφητική χωρητικότητα (q_m) που εκφράζει τον προσδιορισμό της μέγιστης συγκέντρωσης των μεταλλικών κατιόντων που μπορεί να προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (Volesky, 2007). Το q_m των ορυκτών είναι διαφορετικό για το κάθε μέταλλο και εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες και όλες τις παραμέτρους που μπορεί να επηρεάσουν την προσρόφηση.

Πίνακας 4.3: Ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα (meq g^{-1}) ορυκτών

Χωρητικότητα (meq g^{-1})	Ζεόλιθος	Βερμικουλίτης	Μπεντονίτης	Μέθοδος
Θεωρητική (TCEC)	2.37	3.02	3.81	Χημική ανάλυση – βάσει της ισοδύναμης ποσότητας του Al
Θεωρητική (TCEC)	2.44	15.62	4.73	Χημική ανάλυση – βάσει του αθροίσματος των ιόντων Na^+ , K^+ , Ca^{2+} και Mg^{2+}
Ενεργή (MCEC)	1.88	1.21	1.00	NH_4Ac

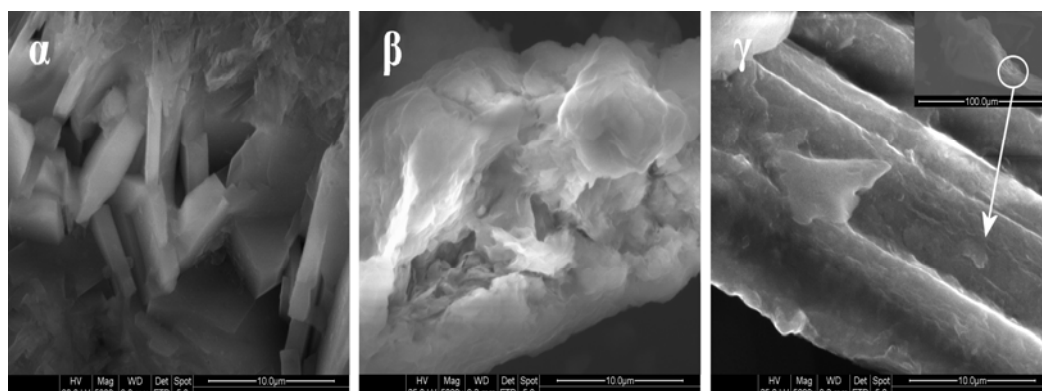
Η ειδική επιφάνεια (S_{BET}) και το πορώδες των ορυκτών προσδιορίζονται μέσω ανάλυσης ποροσιμετρίας αζώτου (BET). Από τον πίνακα 4.4 φαίνεται πως μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και πορώδες έχει ο μπεντονίτης, ακολουθεί ο ζεόλιθος και τέλος ο βερμικουλίτης.

Πίνακας 4.4: Αποτελέσματα ανάλυσης ποροσιμετρίας N_2

Ορυκτό	S_{BET} (m^2g^{-1})	Πορώδες (%)
Μπεντονίτης	41,87	16,7
Ζεόλιθος	28,64	16,3
Βερμικουλίτης	20,82	6,1

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης μπορεί να προσδιορίσει την μορφολογία και τη δομή των ορυκτών. Το σχήμα 4.2 απεικονίζει εικόνες του SEM για τα τρία μελετώμενα ορυκτά. Στο ζεόλιθο παρατηρείται ο σχηματισμός χαρακτηριστικών κρυστάλλων διαφορετικών μεγεθών με ευκρινή διαχωρισμό σε μονοκλινές

κρυσταλλικό σύστημα παρουσία καναλιών. Η δομή του βερμικουλίτη στηρίζεται κυρίως στο σχηματισμό κρυσταλλικών συσσωματωμάτων, και ο μπεντονίτης απαρτίζεται από μεγάλα στρώματα κρυστάλλων.



Σχήμα 4.2: Φωτογραφίες SEM (α) ζεόλιθου, (β) βερμικουλίτη, (γ) μπεντονίτη (5000x)

4.2 Επίδραση υποκαταστατών στην απομάκρυνση μετάλλων

Στην παρούσα ενότητα εξετάζεται (i) η επίδραση του είδους και της συγκέντρωσης συγκεκριμένων υποκαταστατών (οξικού οξέος, γλυκόζης, θεικών και φωσφορικών ιόντων) στην απομάκρυνση διαφορετικών μετάλλων από μονοστοιχιακά διαλύματα, (ii) η επίδραση του pH στην απομάκρυνση διαφορετικών μετάλλων από μονοστοιχιακά διαλύματα, παρουσία των υποκαταστατών.

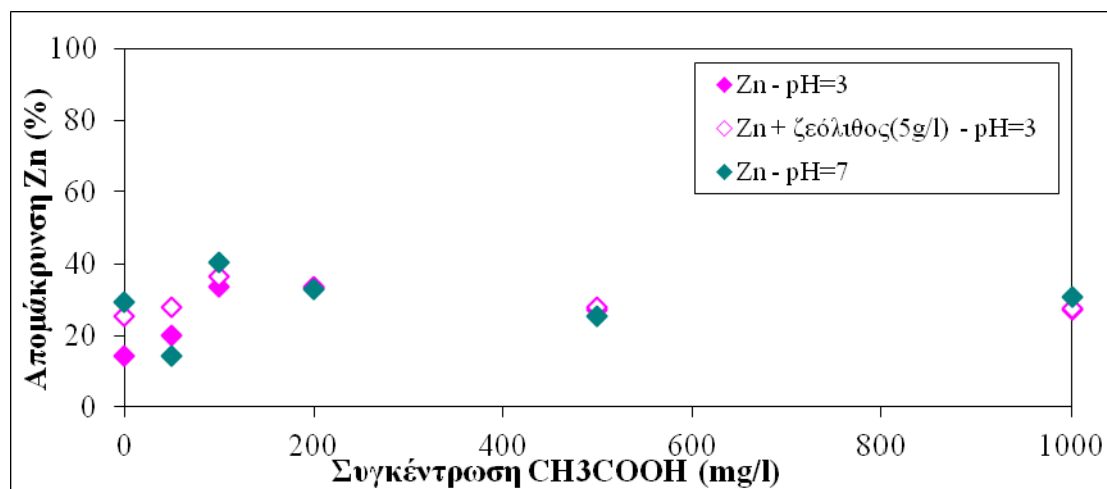
4.2.1 Διερεύνηση της επίδρασης του οξικού οξέος στην απομάκρυνση Zn/Cu από μονοστοιχιακά υδατικά διαλύματα

Στα σχήματα 4.3 και 4.4 απεικονίζονται αντιστοίχως η απομάκρυνση του μετάλλου Zn και του μετάλλου Cu από μονοστοιχιακά υδατικά διαλύματα που περιέχουν ανιόντα οξικού οξέος (CH_3COOH). Διεξήχθησαν πειράματα σε όξινο και ουδέτερο pH (3 και 7), καθώς και σε όξινο pH σε συνδυασμό με την προσθήκη ζεόλιθου.

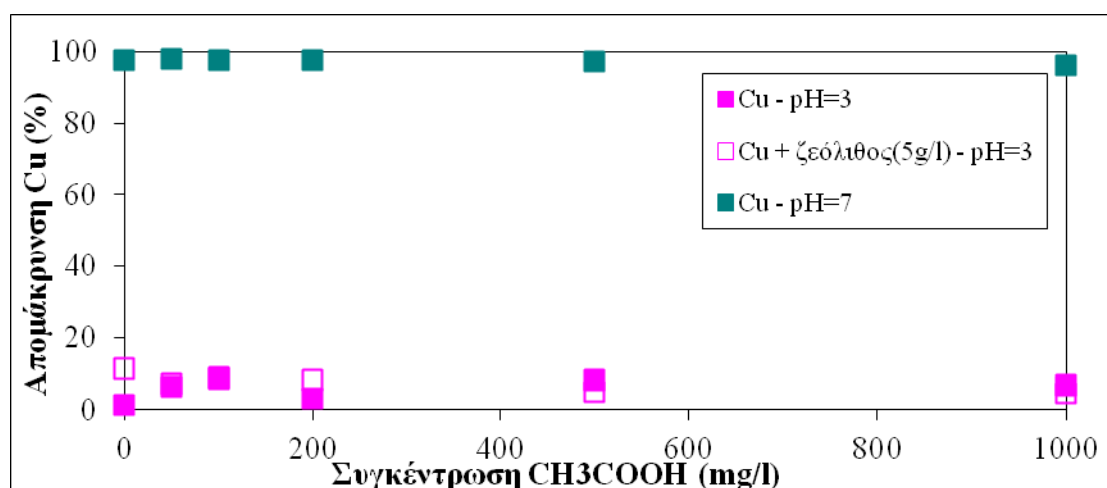
Απουσία ορυκτού, η αύξηση της συγκέντρωσης του CH_3COOH (από 0 έως 1000 mg/l) δεν μεταβάλλει σημαντικά την απομάκρυνση μετάλλων από το σύστημα. Επομένως, η προσθήκη οξικού οξέος δε φαίνεται να επηρεάζει τη διεργασία της διήθησης τόσο για τον ψευδάργυρο όσο και για το χαλκό.

Σε όξινο περιβάλλον η απομάκρυνση του χαλκού είναι πολύ μικρή καθώς κυμαίνεται μεταξύ 0 έως 9%, ενώ η απομάκρυνση του ψευδαργύρου είναι χαμηλή και κυμαίνεται

μεταξύ 20% με 34%. Αυτό είναι λογικό καθώς σε όξινο περιβάλλον τα μέταλλα βρίσκονται σε διαλυτή μορφή και διαπερνούν τις μεμβράνες μικροδιήθησης.



Σχήμα 4.3: Επίδραση της συγκέντρωσης του CH₃COOH στην απομάκρυνση Zn απουσία και παρουσία ορυκτού



Σχήμα 4.4: Επίδραση της συγκέντρωσης του CH₃COOH στην απομάκρυνση Cu απουσία και παρουσία ορυκτού

Σε pH=7 η απομάκρυνση του χαλκού είναι υψηλή, καθώς οι μεμβράνες απορρίπτουν εύκολα όλες τις σωματιδιακές μορφές του. Η ολική απομάκρυνση του Cu σε υψηλό pH συμβαίνει γιατί με την αύξηση του pH μειώνεται σημαντικά η διαλυτότητα των μετάλλων και ευνοείται η κατακρήμνιση των μεταλλικών μορφών (Vijayaraghavan & Yun 2008). Αντίθετα η απομάκρυνση του Zn σε pH=7 δεν ξεπερνά το 41%, καθώς, επικρατούν οι διαλυτές μορφές. Σύμφωνα όμως με διαγράμματα που θα μελετηθούν στην συνέχεια, η απομάκρυνση του Zn σε pH=8, είναι πολύ αποτελεσματική λόγω της δημιουργίας αδιάλυτων μορφών ψευδαργύρου που κατακρατούνται.

Η προσθήκη ορυκτού σε υδατικά διαλύματα χαλκού και ψευδαργύρου που δεν περιέχουν οξικό οξύ έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της απομάκρυνσης του μελετώμενου μετάλλου λόγω της προσρόφησης και της ιοντοεναλλαγής των μεταλλικών ιόντων στο ορυκτό. Στον Πίνακα 4.5 δίνεται η προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου για τη δέσμευση του ψευδαργύρου και του χαλκού. Παρατηρείται ότι ο ζεόλιθος εμφανίζει μεγαλύτερη εκλεκτικότητα για τον ψευδάργυρο σε σύγκριση με το χαλκό καθώς η προσροφητική του ικανότητα είναι μεγαλύτερη.

Πίνακας 4.5: Προσροφητική ικανότητα (q) του ζεόλιθου στην απομάκρυνση Zn/Cu συναρτήσει της συγκέντρωσης του CH₃COOH σε pH=3

pH=3		
Συγκέντρωση CH₃COOH (mg/l)	Προσροφητική ικανότητα (q) του ζεόλιθου στην απομάκρυνση Zn (mg/g)	Προσροφητική ικανότητα (q) του ζεόλιθου στην απομάκρυνση Cu (mg/g)
0	7,06	6,48
50	5,26	0,52
100	1,71	0,24
200	0,22	3,42
500	0,52	< 0,01
1000	0,03	< 0,01

Η παρουσία του οξικού οξέος και η αύξηση της συγκέντρωσης του φαίνεται πως επηρεάζει αρνητικά την προσρόφηση του ψευδαργύρου και του χαλκού. Λογικά, η προσθήκη του οξέως συντελεί στη δημιουργία σταθερών μεταλλικών συμπλόκων τα οποία δεν μπορούν να δεσμευτούν από το ζεόλιθο με αποτέλεσμα να μειώνεται πάρα πολύ η προσροφητική ικανότητα του. Συγκεκριμένα, η προσθήκη 50 mg/l οξικού οξέως μειώνει την προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου για τη δέσμευση του ψευδαργύρου κατά 35% και την αντίστοιχη του χαλκού κατά 92%. Η περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης του οξικού οξέος συντελεί σε πολύ χαμηλή προσρόφηση των μετάλλων από το ορυκτό, με εξαίρεση τη συγκέντρωση των 200 mg/l για το χαλκό.

4.2.2 Διερεύνηση της επίδρασης της γλυκόζης στην απομάκρυνση Zn/Cu από μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα

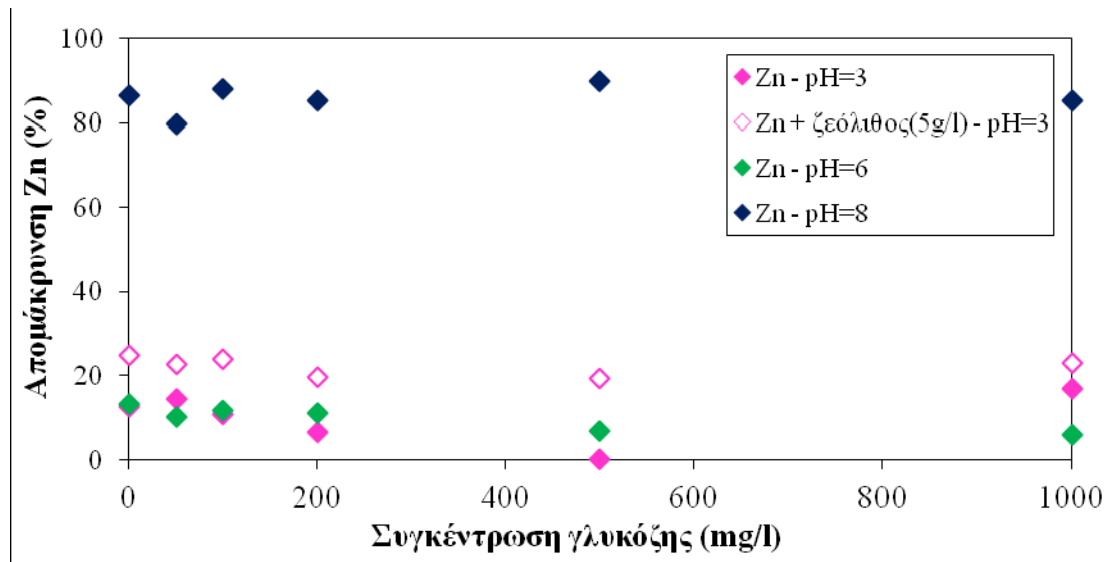
Διεξήχθησαν πειράματα σε όξινο και βασικό pH (3, 6 και 8) χωρίς την προσθήκη ορυκτού, καθώς και σε όξινο pH σε συνδυασμό με την προσθήκη ορυκτού. Το σχήμα 4.5 δίνει την απομάκρυνση του Zn από μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα που περιέχουν γλυκόζη. Το σχήμα 4.6 δίνει την αντίστοιχη απομάκρυνση του Cu.

Στα υδατικά διαλύματα όπου περιέχεται μόνο μέταλλο, παρατηρείται τόσο για το Zn όσο και για το Cu μια μικρή απομάκρυνση τους σε pH=3 και 6. Σε pH=8 ο Cu απομακρύνεται εντελώς, ενώ ο ψευδάργυρος απομακρύνεται κατά 80%.

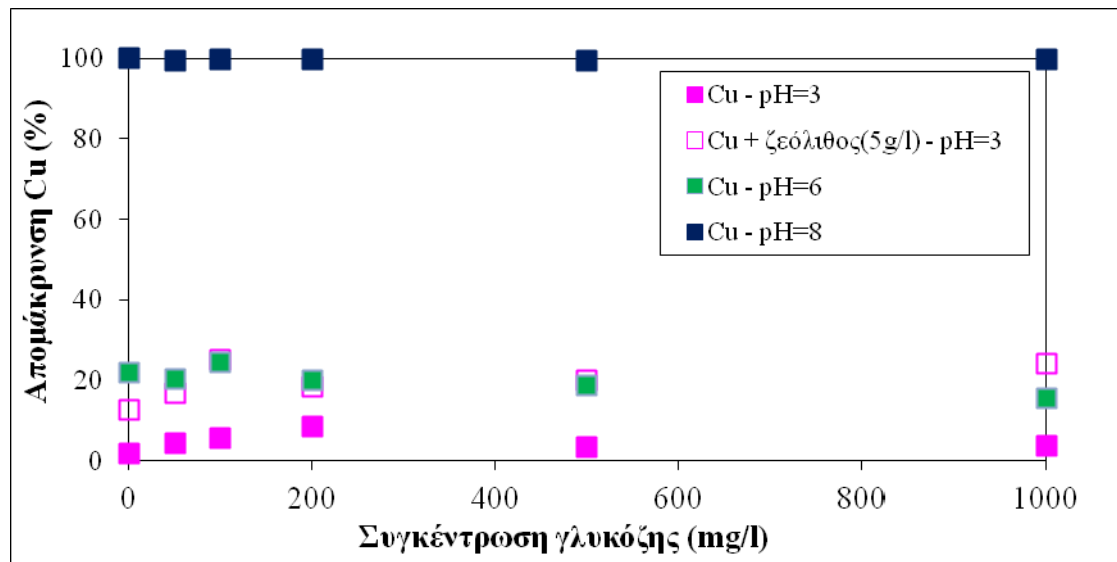
Σε όξινο περιβάλλον, pH=3 και 6, παρατηρείται πως η προσθήκη γλυκόζης δεν επηρεάζει ιδιαίτερα τη διεργασία της διήθησης καθώς τα δύο μέταλλα απομακρύνονται σε χαμηλά ποσοστά για όλες τις συγκεντρώσεις του υποκαταστάτη. Προφανώς, τα μέταλλα υπό τις επικρατούσες συνθήκες σχηματίζουν με τη γλυκόζη κυρίως διαλυτά σύμπλοκα που διαπερνούν τη μεμβράνη μικροδιήθησης.

Σε pH=8 η απομάκρυνση του Cu είναι μεγαλύτερη του Zn. Ο Cu απομακρύνεται πλήρως, ενώ η απομάκρυνση του Zn αγγίζει τα ποσοστά του 80%- 90%. Σε pH=8 παρατηρείται σημαντική κατακρήμνιση των μετάλλων και κυρίως του χαλκού με αποτέλεσμα να επικρατούν οι σωματιδιακές μορφές των μετάλλων οι οποίες κατακρατούνται από τις μεμβράνες. Στην συγκεκριμένη τιμή pH η κύρια μορφή του Zn είναι η $ZnOH^+$, ενώ ο Cu έχει τρεις μορφές τις: Cu^{2+} , $Cu(OH)^+$ και $Cu(OH)_2$.

Επίσης, σύμφωνα με τα σχήματα 4.5 και 4.6, η απομάκρυνση των μετάλλων, απουσία ορυκτού, φαίνεται να μην επηρεάζεται σε μεγάλο βαθμό από τη συγκέντρωση της γλυκόζης (0-1.000mg/l). Τα σύμπλοκα που σχηματίζονται ανάμεσα στον υποκαταστάτη και τα μέταλλα είναι διαλυτά και δεν συγκρατούνται κατά τη μικροδιήθηση.



Σχήμα 4.5: Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στην απομάκρυνση του Zn απουσία ή παρουσία ορυκτού



Σχήμα 4.6: Επίδραση της συγκέντρωσης της γλυκόζης στην απομάκρυνση του Cu απουσία ή παρουσία ορυκτού

Όταν στα διαλύματα προστίθεται ζεόλιθος, αυξάνεται η συνολική απομάκρυνση του Zn και του Cu λόγω της προσρόφησης των μετάλλων στο ορυκτό και της κατακράτησής τους από τις μεμβράνες. Συνεπώς, ο ζεόλιθος δεσμεύει διαλυτές ενώσεις που θα διέφευγαν με τη διήθηση. Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται είτε υπάρχει γλυκόζη στα διαλύματα είτε όχι.

Παρατηρείται επίσης πως, παρουσία ζεόλιθου, όταν η συγκέντρωση της γλυκόζης μεγαλώνει, η απομάκρυνση των μετάλλων δεν ελαττώνεται αλλά είτε παραμένει σταθερή είτε αυξάνεται. Σε αντίθεση με το οξικό οξύ, η προσθήκη γλυκόζης στο διάλυμα δεν επιδράει αρνητικά στο φαινόμενο της προσρόφησης των μεταλλικών

ιόντων στο ζεόλιθο. Αυτό αποτελεί πολύ σημαντικό εύρημα και δείχνει ότι η προσρόφηση μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς προβλήματα όταν υπάρχει σημαντική συγκέντρωση γλυκόζης στο διάλυμα.

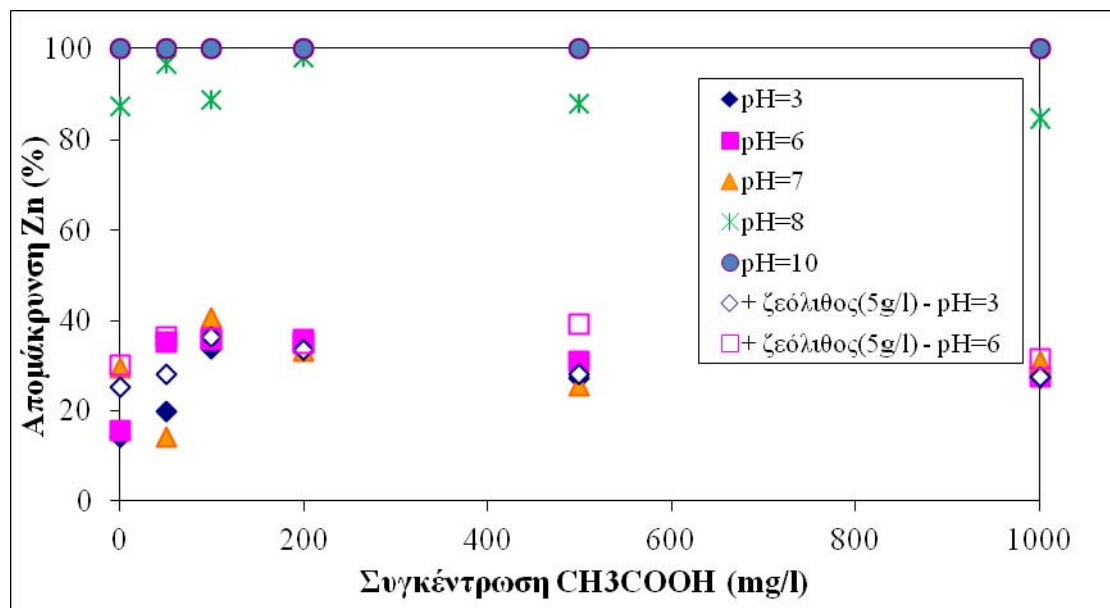
Πίνακας 4.6: Προσοροφητική ικανότητα του ζεόλιθου στην απομάκρυνση Zn/Cu συναρτήσει της συγκέντρωσης της γλυκόζης σε pH=3

pH=3		
Συγκέντρωση Γλυκόζης (mg/l)	Προσοροφητική ικανότητα (q) του ζεόλιθου στην απομάκρυνση Zn (mg/g)	Προσοροφητική ικανότητα (q) του ζεόλιθου στην απομάκρυνση Cu (mg/g)
0	7,76	6,94
50	5,20	7,96
100	8,40	12,48
200	8,32	6,28
500	14,72	10,78
1000	4,00	13,08

4.2.3 Διερεύνηση της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση του Zn από μονοστοιχειακά διαλύματα, παρουσία οξικού οξέος και γλυκόζης

Στην παρούσα ενότητα εξετάζεται η απομάκρυνση του Zn συναρτήσει της συγκέντρωσης του οξικού οξέος σε διαφορετικά pH, έτσι ώστε να μελετηθεί η επίδραση του όξινου και του βασικού περιβάλλοντος στη δέσμευση του μετάλλου. Επίσης, διεξάγονται ορισμένα πειράματα με προσθήκη ζεόλιθου έτσι ώστε να διαπιστωθεί αν η παρουσία του ορυκτού μπορεί να αυξήσει σημαντικά την απομάκρυνση των μετάλλων. Παρόμοια πειράματα εκτελούνται επίσης για τη μελέτη της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση του Zn με γλυκόζη.

Παρατηρώντας το σχήμα 4.7 είναι εμφανές πως η μεταβολή του pH από 3 σε 7 δεν προκαλεί σημαντική μεταβολή στα ποσοστά απομάκρυνσης του μετάλλου είτε υπάρχει οξικό οξύ στο διάλυμα είτε όχι. Η μέγιστη απομάκρυνση του Zn σε pH=3 είναι 34%, σε pH=6 είναι 36% και σε pH=7 είναι 41%. Έως το pH=7 η κύρια μορφή του Zn είναι η Zn^{2+} η οποία όπως φαίνεται σχηματίζει διαλυτά σύμπλοκα με το οξικό οξύ.



Σχήμα 4.7: Απομάκρυνση του Zn συναρτήσει του pH και της συγκέντρωσης του οξικού οξέος

Παρόλα αυτά η αύξηση της τιμής του pH κατά μια μονάδα, από το 7 στο 8, αλλάζει ραγδαία τα ποσοστά απομάκρυνσης του μετάλλου φτάνοντας σε τιμές που κυμαίνονται από 85% έως 98%, ενώ για pH=10 ο Zn δεσμεύεται πλέον ολοκληρωτικά. Αυτό συμβαίνει, γιατί σε αλκαλικό περιβάλλον παρατηρείται η κατακρήμνιση του μετάλλου και επομένως ο σχηματισμός σωματιδιακών μορφών του μετάλλου οι οποίες κατακρατούνται από τις μεμβράνες μικροδιήθησης.

Πίνακας 4.7: Προσοφθητική ικανότητα του ζεόλιθου στην απομάκρυνση του Zn συναρτήσει της συγκέντρωσης του CH₃COOH σε pH=3 και 6

Συγκέντρωση CH ₃ COOH (mg/l)	Προσοφθητική ικανότητα (q) του ζεόλιθου του στην απομάκρυνση του Zn (mg/g)	
	pH=3	pH=6
0	7,06	9,30
50	5,26	0,60
100	1,71	0,20
200	0,22	< 0,01
500	0,52	5,30
1000	0,03	2,50

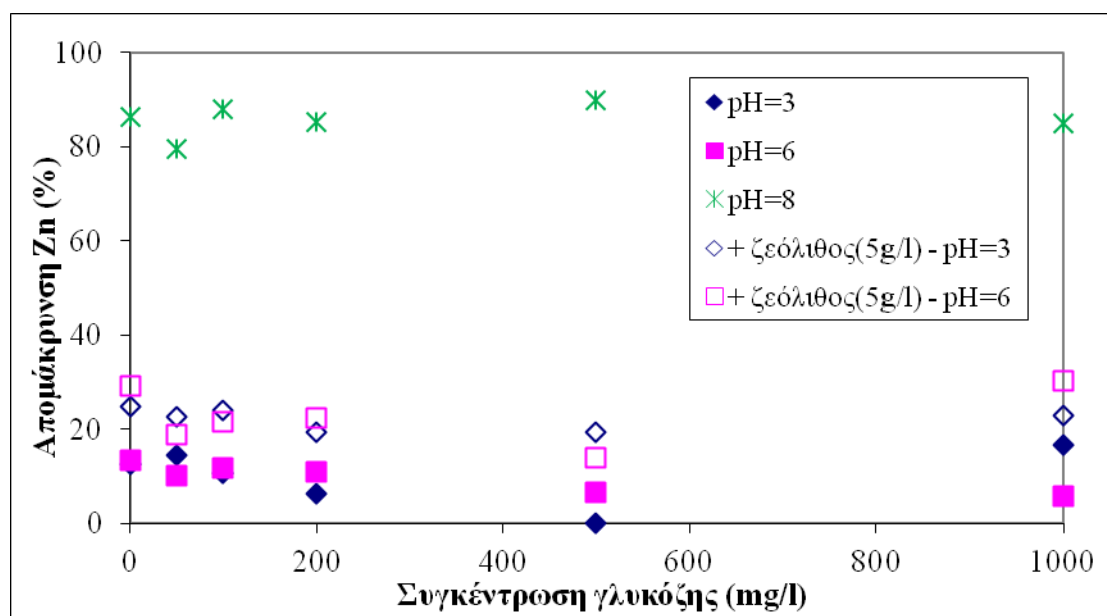
Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 4.7, η προσοφθητική ικανότητα του ζεόλιθου είναι 7,06 mg/g σε pH=3 και 9,30 mg/g σε pH=6 απουσία οξικού οξέος, και σημειώνει

σημαντική μείωση παρουσία του υποκαταστάτη. Η προσθήκη οξικού οξέος επιδράει αρνητικά καθώς μειώνει σε πολύ χαμηλά επίπεδα την προσρόφηση τόσο σε pH=3 όσο και σε pH=6. Προφανώς, στα διαλύματα τα σύμπλοκα μεταξύ οξικού οξέος και Zn είναι σταθερά και δεν προσροφώνται στο ορυκτό. Το ίδιο συμπέρασμα εξάγεται και από την ενότητα 4.1.1.

Εξετάζεται επίσης η επίδραση του pH σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν Zn και γλυκόζη. Μελετάται η απομάκρυνση του μετάλλου σε pH=3,6,και 8 απουσία ορυκτού και σε pH=3 και 6 παρουσία ορυκτού.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα του διαγράμματος, η απομάκρυνση του Zn χωρίς την παρουσία γλυκόζης είναι χαμηλή για pH=3 και pH=6. Αυτό σημαίνει πως μέχρι και pH=6, η επικρατούσα μορφή του Zn στο διάλυμα είναι η Zn^{2+} , η οποία όπως φαίνεται δε δεσμεύεται εύκολα από τη μεμβράνη μικροδιήθησης. Σε pH=8 η κύρια μορφή του μετάλλου είναι σωματιδιακή καθώς κατακρατείται το 80% του ψευδαργύρου.

Με τη χρήση της γλυκόζης σε όξινα pH, η απομάκρυνση του Zn είναι μικρής τάξεως και δεν εξαρτάται πολύ από την τιμή του pH. Τόσο για pH=3 όσο και για pH=6 η απομάκρυνση του Zn δεν ξεπερνά το 21%. Αντίθετα, σε ένα βασικό περιβάλλον με pH=8 ο Zn σχηματίζει αδιάλυτες μορφές συμπλόκων και η απομάκρυνση του από τα διαλύματα κυμαίνεται στο 80-90%. Αυτό συμβαίνει, γιατί σε αλκαλικό περιβάλλον παύουν να υπερισχύουν τα Zn^{2+} και συμμετέχουν στη διεργασία και άλλες μορφές του Zn και κυρίως το υδροξείδιο του ψευδαργύρου.



Σχήμα 4.8: Απομάκρυνση του Zn συναρτήσει του pH και της συγκέντρωσης της γλυκόζης

Η παρουσία του ζεόλιθου σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν Zn, ή γλυκόζη και Zn, αυξάνει τα ποσοστά απομάκρυνσης του μετάλλου σε pH=3 και σε pH=6, σε σχέση με τα αντίστοιχα ποσοστά που παρατηρούνται απουσία ορυκτού.

Πίνακας 4.8: Προσοροφητική ικανότητα του ζεόλιθου στην απομάκρυνση του Zn συναρτήσει της συγκέντρωσης της γλυκόζης σε pH=3 και 6

Συγκέντρωση Γλυκόζης (mg/l)	Προσοροφητική ικανότητα (q) του ζεόλιθου του στην απομάκρυνση του Zn (mg/g)	
	pH=3	pH=6
0	7,76	10,08
50	5,20	5,52
100	8,40	6,27
200	8,32	7,18
500	14,72	4,55
1000	4,00	15,62

Μια επιπλέον παρατήρηση είναι πως η παρουσία της γλυκόζης επιδρά θετικά στο φαινόμενο της προσρόφησης του ψευδαργύρου. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε επίσης και στην ενότητα 4.1.2. Η παρατήρηση αυτή είναι πολύ σημαντική γιατί δείχνει πως η παρουσία γλυκόζης, σε αντίθεση με το οξικό οξύ, δεν παρεμβαίνει αρνητικά στην προσρόφηση του Zn από το ζεόλιθο. Αντίθετα μπορεί να ευνοήσει σημαντικά τη διεργασία της προσρόφησης. Αυτό πιθανότατα συμβαίνει γιατί η παρουσία γλυκόζης συντελεί στη δημιουργία μεταλλικών συμπλόκων τα οποία δεσμεύονται πιο εύκολα από το ζεόλιθο είτε στην επιφάνεια είτε στο εσωτερικό του.

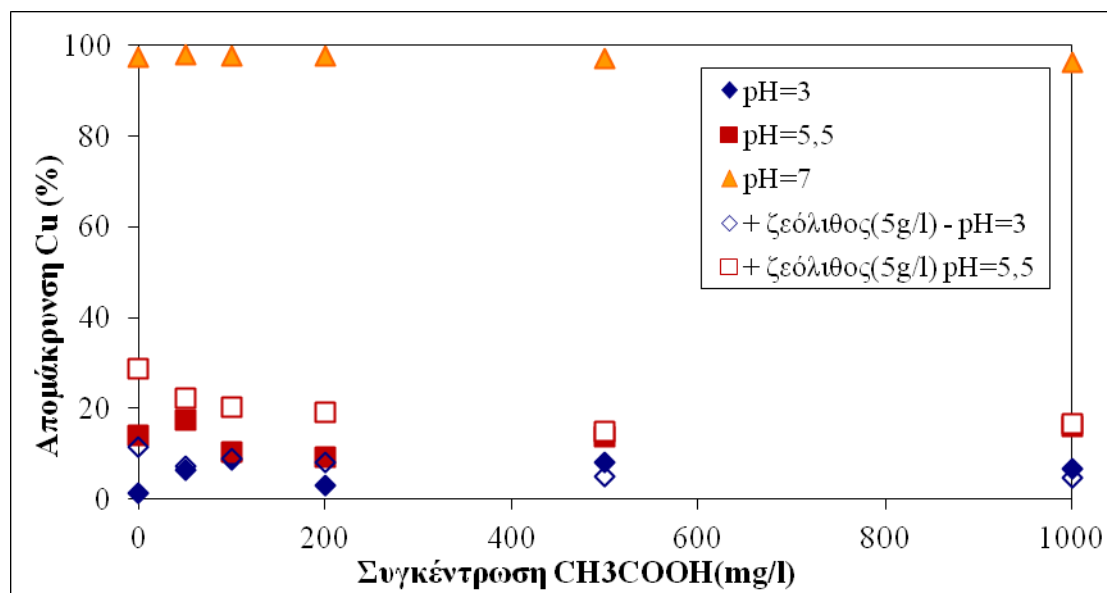
4.2.4 Διερεύνηση της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση του Cu από μονοστοιχειακά διαλύματα, παρουσία οξικού οξέος και γλυκόζης.

Η επίδραση του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από υδατικά διαλύματα παρουσία οξικού οξέος και γλυκόζης μελετάται για το μέταλλο του Cu. Εξετάζεται η απομάκρυνση του Cu από το οξικό οξύ σε pH= 3, 5,5 και 7 απουσία ορυκτού και σε pH=3 και 5,5 παρουσία ορυκτού.

Στο σχήμα 4.9 φαίνεται πως η αύξηση του pH των διαλυμάτων οδηγεί σε μεγαλύτερη δέσμευση του Cu. Σε υδατικά διαλύματα όπου η αρχική συγκέντρωση του

υποκαταστάτη είναι μηδενική φαίνεται πως η μικροδιήθηση συγκρατεί πιο εύκολα το μέταλλο σε pH=7, μετά σε pH=5,5 και τέλος σε pH=3. Το φαινόμενο αυτό έχει να κάνει με το γεγονός πως όταν μεταβάλλεται το pH ενός διαλύματος μεταβάλλονται και οι μορφές του μετάλλου που επικρατούν στο διάλυμα.

Τα ποσοστά απομάκρυνσης του Cu, παρουσία οξικού οξέος, δεν μεταβάλλονται ιδιαίτερα στα όξινα περιβάλλοντα. Χαρακτηριστικά, σε pH=3 κυμαίνονται στις τιμές 3-8%, ενώ σε pH=5,5 αυξάνονται ελαφρώς στο 8-17%. Καθώς όμως ενισχύεται η βασικότητα των διαλυμάτων παρατηρείται σημαντική άνοδος της ποσοστιαίας απομάκρυνσης του Cu, με χαρακτηριστικό παράδειγμα να πλησιάζει το 100% σε pH=7. Η απομάκρυνση του Cu σε υψηλό pH συμβαίνει γιατί με την αύξηση του pH μειώνεται σημαντικά η διαλυτότητα των μετάλλων και ευνοείται η κατακρήμνιση των μεταλλικών συμπλόκων (Vijayaraghavan & Yun 2008).



Σχήμα 4.9: Απομάκρυνση του Cu συναρτήσει του pH και της συγκέντρωσης του οξικού οξέος

Από το σχήμα 4.9 φαίνεται πως, η απομάκρυνση των κατιόντων του Cu σε υδατικό διάλυμα που περιέχει μόνο χαλκό και ζεόλιθο, είναι μεγαλύτερη pH=5,5 αντί σε pH=3. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι σε pH=5,5 ο ζεόλιθος έχει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα (Πίνακας 4.9) καθώς επίσης και στην πιθανή ύπαρξη αδιάλυτων συμπλόκων που συγκρατούνται από τη μεμβράνη μικροδιήθησης.

Η προσθήκη του ζεόλιθου στα διαλύματα που έχουν pH=3 και 5,5 και περιέχουν οξικό οξύ και Cu φαίνεται πως επιδρά θετικά στα λιγότερο όξινα τα διαλύματα. Η

προσροφητική ικανότητα του ορυκτού, όπως φαίνεται από τον πίνακα 4.9 είναι μεγαλύτερη σε pH=5,5 από ότι σε pH=3. Πιθανώς αυτό έχει να κάνει με την ύπαρξη συμπλόκων σε pH=5,5 που μπορούν να προσροφηθούν από το ορυκτό.

Τέλος, είναι φανερό πως η παρουσία του CH₃COOH προκαλεί τη μείωση της προσροφητικής ικανότητας του ορυκτού. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει πως τα ανιόντα του υποκαταστάτη δρουν ανταγωνιστικά μεταξύ τους δυσχεραίνοντας την προσρόφιση των συμπλόκων τους στους πόρους του ορυκτού. Επομένως, η παρουσία του οξικού οξέος επιδρά αρνητικά στην προσρόφιση του μετάλλου. Το φαινόμενο αυτό παρατηρήθηκε και στην ενότητα 4.1.1.

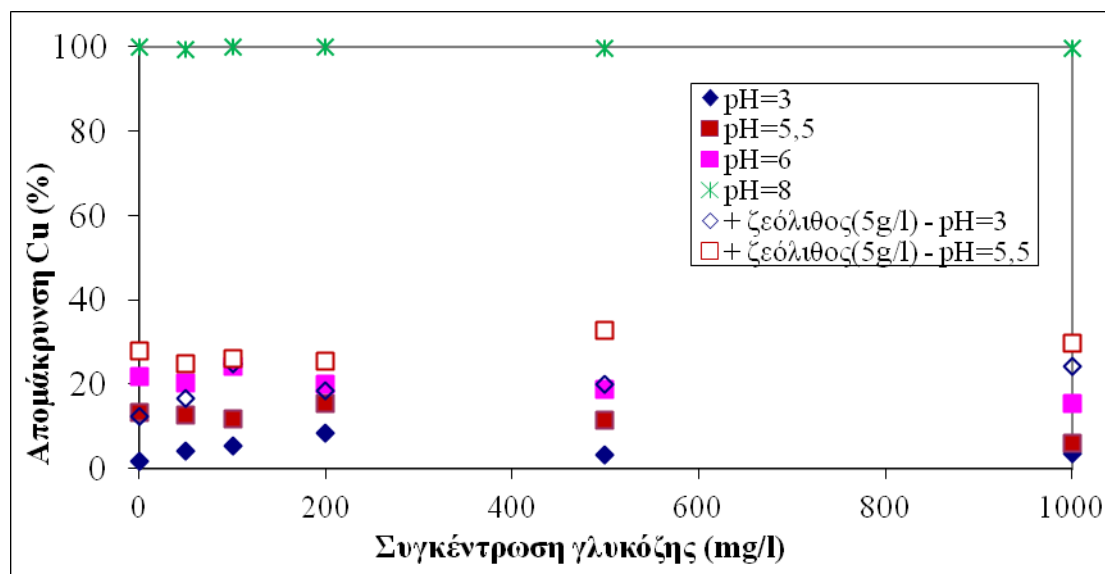
Πίνακας 4.9: Προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου στην απομάκρυνση του Cu συναρτήσει της συγκέντρωσης του CH₃COOH σε pH=3 και 5,5

Συγκέντρωση CH ₃ COOH (mg/l)	Προσροφητική ικανότητα (q) του ζεόλιθου του στην απομάκρυνση του Cu (mg/g)	
	pH=3	pH=5,5
0	6,48	9,2
50	0,52	3,16
100	0,24	6,30
200	3,22	6,32
500	< 0,01	0,76
1000	< 0,01	0,46

Μελετάται επίσης η επίδραση του pH στην απομάκρυνση του Cu με γλυκόζη σε pH=3, 5,5, 6 και 8 απουσία ορυκτού και σε pH= 3 και 5,5 παρουσία ορυκτού.

Στο σχήμα 4.10 φαίνεται πως η αύξηση του pH των διαλυμάτων τα οποία περιέχουν μόνο Cu, προκαλεί μεγαλύτερη απομάκρυνση των μεταλλοκατιόντων. Αυτό το φαινόμενο οφείλεται στο γεγονός πως η μεταβολή του pH αλλάζει τις μορφές του μετάλλου.

Στα διαλύματα όπου περιέχεται και γλυκόζη φαίνεται πως η αύξηση του pH οδηγεί σε μεγαλύτερη απομάκρυνση του Cu. Σε χαμηλά pH τα ποσοστά απομάκρυνσης του Cu είναι μικρά. Συγκεκριμένα, σε pH=3 παίρνουν τιμές από 2-9%, σε pH=5,5 από 6-15% και σε pH=6 από 15-25%. Αντίθετα, σε ένα βασικό pH, όπως το pH=8, ο Cu υφίσταται πλήρη απομάκρυνση, λόγω κατακρήμνισης.



Σχήμα 4.10: Απομάκρυνση του Cu συναρτήσει του pH και της συγκέντρωσης της γλυκόζης

Η προσθήκη ζεόλιθου σε διαλύματα που περιέχεται μόνο χαλκός αυξάνει την απομάκρυνση του μετάλλου. Η προσροφητική ικανότητα του ορυκτού σε pH=3 είναι 6,94 mg/g και σε pH=5,5 είναι 9,35 mg/g.

Ακόμη, παρατηρείται πως η απομάκρυνση του Cu, παρουσία ορυκτού, δεν επηρεάζεται αρνητικά από την προσθήκη γλυκόζης. Αντίθετα, η προσθήκη γλυκόζης σε pH=3 και σε υψηλές δόσεις σε pH = 5,5 αυξάνει την προσρόφηση του χαλκού στο ορυκτό.

Πίνακας 4.10: Προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου στην απομάκρυνση του Cu συναρτήσει της συγκέντρωσης της γλυκόζης σε pH=3 και 6

Συγκέντρωση Γλυκόζης (mg/l)	Προσροφητική ικανότητα (q) του ζεόλιθου του στην απομάκρυνση του Cu (mg/g)	
	pH=3	pH=5,5
0	6,94	9,35
50	7,96	7,82
100	12,48	9,13
200	6,28	6,46
500	10,78	13,64
1000	13,08	15,2

Ο πίνακας 4.11 καταγράφει τα εύρη των απομακρύνσεων των μετάλλων ανάλογα με το μέταλλο, τον υποκαταστάτη και το pH όπου διεξήχθησαν τα πειράματα.

Πίνακας 4.11: Σύνοψη των απομακρύνσεων των μετάλλων ανάλογα με το μέταλλο, τον υποκαταστάτη και το pH όπου διεξήχθησαν τα πειράματα

Οργανική ουσία	Μέταλλο	Ορυκτό	Απομάκρυνση σε κάθε pH					
			pH=3	pH=5,5	pH=6	pH=7	pH=8	pH=10
CH ₃ COOH	Zn	-	19,84 – 33,75		27,50 - 35,78	14,22 - 40,63	84,75 – 98,03	99,98 – 99,99
CH ₃ COOH	Zn	Ζεόλιθος	27,39 – 36,43		31,41 – 39,22			
D – glucose	Zn	-	0,00 – 16,75		5,85 – 11,83		79,66 – 89,84	
D – glucose	Zn	Ζεόλιθος	19,38 – 24,00		13,88 - 30,25			
CH ₃ COOH	Cu	-	3,06 – 8,66	9,31 – 17,41		96,23 – 97,99		
CH ₃ COOH	Cu	Ζεόλιθος	4,72 – 9,03	14,84 – 22,34				
D – glucose	Cu	-	3,19 – 8,53	6,03 – 15,41	15,42 – 24,27		99,39 – 99,79	
D – glucose	Cu	Ζεόλιθος	16,59 – 24,91	24,84 – 32,84				

Κάνοντας μια σύγκριση όλων των παραπάνω πληροφοριών, για να υπάρξει αποτελεσματική απομάκρυνση και των δύο μελετώμενων μετάλλων πρέπει το διάλυμα που τα περιέχει να είναι βασικό. Πιο συγκεκριμένα, αποδεικνύεται πως ο ψευδάργυρος, ανεξαρτήτως από την ύπαρξη υποκαταστάτη, μπορεί να απομακρυνθεί σε ένα ποσοστό της τάξης του 80-90% σε ένα pH=8, ενώ μεγαλύτερη αύξηση του pH

μπορεί να οδηγήσει και σε πλήρη απομάκρυνση του. Ο Cu από την άλλη πλευρά απομακρύνεται πιο εύκολα σε αλκαλικό περιβάλλον, αφού σε pH=8 έχει απομακρυνθεί πλήρως από το διάλυμα.

Όσον αφορά την παρουσία του ζεόλιθου στα διαλύματα, η προσροφητική του ικανότητα για τη δέσμευση του Cu αυξάνεται με την αύξηση του pH, είτε στο διάλυμα υπάρχει υποκαταστάτης είτε όχι. Για τη δέσμευση του Zn, σε διαλύματα που περιέχουν είτε οξικό οξύ είτε γλυκόζη, η προσροφητική ικανότητα του ορυκτού δεν έχει κάποια ιδιαίτερη τάση.

Επίσης, παρατηρείται πως η προσθήκη οξικού οξέος στα διαλύματα μπορεί να επιδράσει αρνητικά στο φαινόμενο της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων στο ζεόλιθο. Αντίθετα, η προσθήκη γλυκόζης στα διαλύματα στις περισσότερες περιπτώσεις λειτουργεί ευεργετικά αυξάνοντας τη δέσμευση του μετάλλου από το ορυκτό.

4.2.5 Διερεύνηση της επίδρασης των θειικών και φωσφορικών ανιόντων στην απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα

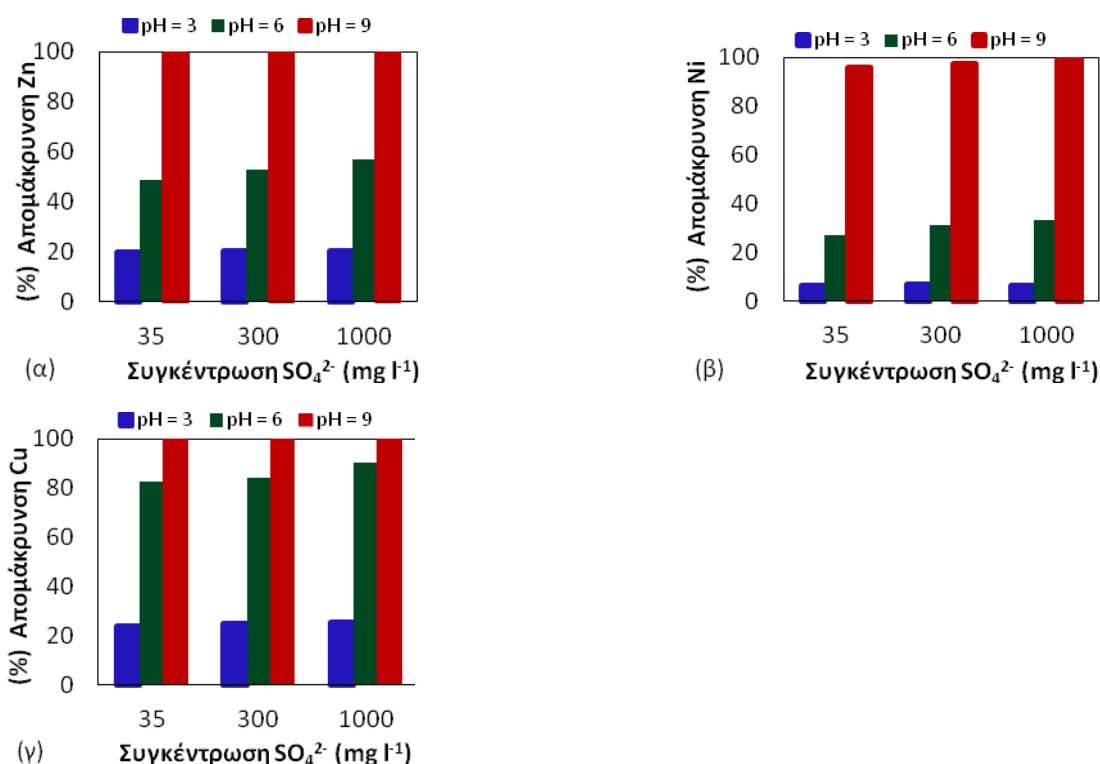
Αρχικά, γίνεται ταυτοποίηση των υγρών αποβλήτων, τα αποτελέσματα της οποίας παρατίθενται στον πίνακα 4.12. Η αρχική συγκέντρωση των SO_4^{2-} και των $\text{PO}_4\text{-P}$ είναι 35 mg l^{-1} και $11,55 \text{ mg l}^{-1}$, αντίστοιχα. Η σύσταση των υγρών αποβλήτων δείχνει ότι είναι τυπικά αστικά υγρά απόβλητα.

Πίνακας 4.12: Χαρακτηριστικά λυμάτων ύστερα από την ταυτοποίησή τους

Παράμετρος	Τιμή	Παράμετρος	Τιμή
pH	7.6	K (mg l^{-1})	19
TSS (mg l^{-1})	158	Na (mg l^{-1})	202
VSS (mg l^{-1})	121	Ca (mg l^{-1})	219
COD (mg l^{-1})	401	Mg (mg l^{-1})	42
Διαλυτό COD (mg l^{-1})	120	$\text{NH}_4\text{-N}$ (mg l^{-1})	44.1
Κολλοειδές COD (mg l^{-1})	79	$\text{NO}_3\text{-N}$ (mg l^{-1})	< 0.5
TOC (mg l^{-1})	151	$\text{NO}_2\text{-N}$ (mg l^{-1})	< 0.02
DOC (mg l^{-1})	43	$\text{N}_{\text{οργανικό}}$ (mg l^{-1})	15.8
IC (mg l^{-1})	78	$\text{PO}_4\text{-P}$ (mg l^{-1})	11.55
SO_4^{2-} (mg l^{-1})	35	TP (mg l^{-1})	14.47
Cl^- (mg l^{-1})	180	Φαινόλες (mg l^{-1})	1.54

Στη συνέχεια παρασκευάζονται δείγματα από τα υγρά απόβλητα με διαφορετικές συγκεντρώσεις SO_4^{2-} (35, 300 και 1000 mg l^{-1}) εμπλουτισμένα με 320 mg l^{-1} μετάλλου (Ni, Zn ή Cu) απουσία ορυκτού. Επίσης, επαναλαμβάνονται τα ίδια πειράματα με την προσθήκη ορυκτού ώστε να αυξηθεί η απομάκρυνση του μετάλλου λόγω προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής.

Από το σχήμα 4.11 είναι σαφές πως η αύξηση της συγκέντρωσης των SO_4^{2-} από τα 35 στα 1000 mg l^{-1} έχει αμελητέα ή μικρή επίδραση στην απομάκρυνση του Ni, του Zn και του Cu από μονοσυστατικό περιβάλλον υγρών αποβλήτων απουσία ορυκτού. Συγκεκριμένα, η αύξηση στην ποσοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων κυμαίνεται από 0–7.85%.



Σχήμα 4.11: Ποσοστιαία απομάκρυνση (α) Zn, (β) Ni και (γ) Cu από υγρά απόβλητα παρουσία θεικών ιόντων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, απουσία ορυκτού (pH = 3, 6, 9)

Η συγκέντρωση των SO_4^{2-} συνδυαστικά με το είδος του μετάλλου και το pH των διαλυμάτων επηρεάζουν την προσρόφηση του μετάλλου στο ορυκτό.

Η αύξηση των θεικών από 35 mg/l σε 300 mg/l σε pH=3 αφήνει αμετάβλητη την προσροφητική ικανότητα των ορυκτών στη δέσμευση του Zn και Ni, ενώ αυξάνει την προσροφητική ικανότητα του βερμικουλίτη στη δέσμευση του Cu. Σε pH=6 αύξηση των θεικών από 35 mg/l σε 300 mg/l επηρεάζει αρνητικά των προσροφητική ικανότητα των ορυκτών. Η περαιτέρω αύξηση των θεικών από 300 mg/l σε 1000

mg/l συντελεί σε μείωση της προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών τόσο σε pH=3 όσο και σε pH=6. Εξαιρέση αποτελεί μόνο η αύξηση της προσροφητικής ικανότητας του βερμικουλίτη στην απομάκρυνση του Cu, όταν τα θειικά ιόντα αυξάνονται από τα 300 mg/l στα 1000 mg/l σε pH=6. Η μείωση της προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών πιθανά οφείλεται στο σχηματισμό διαλυτών συμπλόκων μεταξύ των μετάλλων και των SO_4^{2-} , τα οποία δε δεσμεύονται στο ορυκτό με αποτέλεσμα να μειώνεται η προσρόφηση. Μπορεί να οφείλεται επίσης στην ανταγωνιστική δράση των SO_4^{2-} μεταξύ τους ή στην ανταγωνιστική παρουσία των κατιόντων Na^+ που εισάγονται με την προσθήκη του Na_2SO_4 στο διάλυμα. Τέλος, πρέπει τονιστεί πως για pH=9 είναι δύσκολο να υπολογιστεί η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών μιας και τα μέταλλα απομακρύνονται σχεδόν ολοκληρωτικά λόγω κατακρήμνισης, ανεξαρτήτως της παρουσίας ορυκτού. Το φαινόμενο της κατακρήμνισης των μετάλλων εξηγεί και τις πολύ χαμηλές τιμές του q στην απομάκρυνση του χαλκού από βερμικουλίτη σε pH=9.

Πίνακας 4.13: Προσροφητική ικανότητα ορυκτού στη δέσμευση του Zn, Ni και Cu από υγρά απόβλητα συναρτήσει της συγκέντρωσης θεικών ιόντων (pH=3, 6, 9)

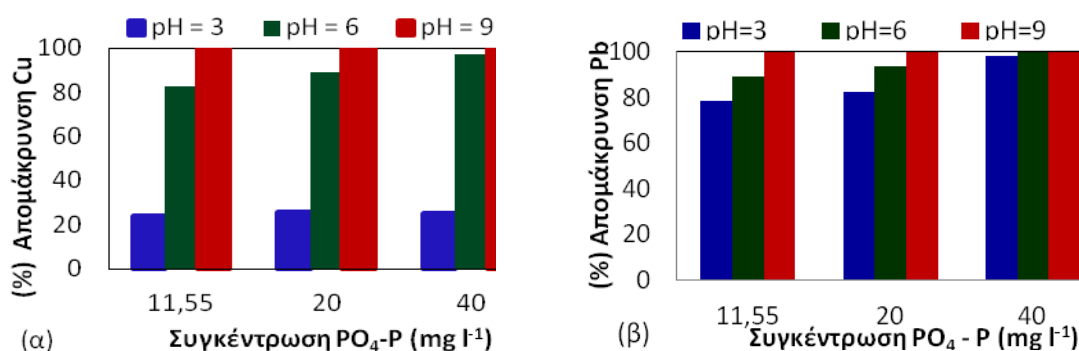
pH	Συγκέντρωση SO_4^{2-} (mg/l)	Προσροφητική ικανότητα μπεντονίτη (mg/g) στην απομάκρυνση Zn	Προσροφητική ικανότητα βερμικουλίτη (mg/g) στην απομάκρυνση Ni	Προσροφητική ικανότητα βερμικουλίτη (mg/g) στην απομάκρυνση Cu
3	35	12,79	7,46	2,70
6	35	12,19	14,41	9,99
9	35	0,24	0,98	< 0,01
3	300	12,84	7,49	3,85
6	300	11,32	11,07	4,67
9	300	0,15	0,33	< 0,01
3	1000	11,98	5,40	4,45
6	1000	9,36	10,74	5,47
9	1000	0,07	0,11	< 0,01

Για την μελέτη της επίδρασης των PO_4-P στην απομάκρυνση των Cu και Pb, παρασκευάζονται δείγματα από τα υγρά απόβλητα με διαφορετικές συγκεντρώσεις

PO₄-P (11,55 , 20 και 40 mg l⁻¹) εμπλουτισμένα με 320 mg l⁻¹ μετάλλου (Pb ή Cu) απουσία ορυκτού. Έπειτα, επαναλαμβάνονται τα ίδια πειράματα παρουσία ορυκτού, ώστε να αυξηθεί η απομάκρυνση του μετάλλου λόγω προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής.

Το σχήμα 4.12 απεικονίζει τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης του Cu και του Pb από υγρά απόβλητα σε μεταβαλλόμενη συγκέντρωση ορθοφωσφορικών ιόντων απουσία ορυκτού προσρόφησης.

Σύμφωνα με το σχήμα 4.12, σε pH=3, η απομάκρυνση του χαλκού είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων. Φαίνεται πως σε πολύ όξινο περιβάλλον ο χαλκός σχηματίζει με τα φωσφορικά ιόντα διαλυτά σύμπλοκα που δεν συγκρατούνται από τις μεμβράνες μικροδιήθησης. Όμως, η αύξηση της συγκέντρωσης των PO₄-P μορφών στα υγρά απόβλητα από 11.55 σε 40 mg l⁻¹ αυξάνει την απομάκρυνση του Cu σε pH=6 και του Pb σε pH=3 και 6. Προφανώς, στις συγκεκριμένες συνθήκες τα φωσφορικά ιόντα σχηματίζουν με το Cu και το Pb αδιάλυτες ουσίες οι οποίες κατακρατούνται από τις μεμβράνες του συστήματος. Μάλιστα, η επίδραση των PO₄-P στο σχηματισμό συμπλόκων με το μόλυβδο είναι τόσο μεγάλη που η αύξηση της συγκέντρωσης τους στα 40mg/l μπορεί να οδηγήσει σε πλήρη απομάκρυνση του Pb ακόμα και για pH=3. Τέλος, σε pH=9 τα μέταλλα απομακρύνονται λόγω κατακρήμνισης ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης των PO₄-P.



Σχήμα 4.12: Ποσοστιαία απομάκρυνση (α) Cu και (β) Pb από υγρά απόβλητα παρουσία ορθοφωσφορικών ιόντων σε διαφορετικές συγκεντρώσεις, απουσία ορυκτού (pH = 3, 6, 9)

Ο πίνακας 4.14 απεικονίζει τις τιμές της προσροφητικής ικανότητας των προστιθέμενων ορυκτών προσρόφησης.

Όσον αφορά το Cu, η παρουσία των ορθοφωσφορικών ιόντων και η αύξηση της συγκέντρωσής τους αυξάνει την προσροφητική ικανότητα του μπεντονίτη σε pH=3.

Σε pH=3 επικρατούν διαλυτές μορφές στο διάλυμα που δεσμεύονται στις ενεργές θέσεις του ορυκτού. Σε pH=6, η αύξηση της συγκέντρωσης των PO₄-P από τα 11,55 mg/l στα 20 mg/l μειώνει την προσροφητική ικανότητα του ορυκτού ενώ η περαιτέρω αύξηση των ανιόντων από τα 20 στα 40 mg/l επιδρά θετικά στην ικανότητα του προσροφητή. Τέλος, σε pH=9, δεν είναι εύκολο να κριθεί η προσροφητική ικανότητα του ορυκτού. Η απομάκρυνση του μετάλλου είναι πάρα πολύ μεγάλη, λόγω κατακρήμνισης, ανεξαρτήτως της παρουσίας του ορυκτού..

Όσον αφορά το Pb, η προσροφητική ικανότητα του μπεντονίτη, σε διαλύματα με pH=3 και 6 μειώνεται με την αύξηση της παρουσίας των φωσφορικών μορφών. Τα PO₄-P ιόντα και το μέταλλο ενώνονται με μορφή αδιάλυτων συμπλόκων. Επομένως μειώνεται η διαλυτή συγκέντρωση του μετάλλου που δύναται να προσροφηθεί στο ορυκτό. Σε pH=9 δεν είναι εύκολο να κριθεί η προσροφητική ικανότητα του ορυκτού, καθώς παρατηρείται κατακρήμνιση του Pb ανεξάρτητα από την παρουσία ορυκτού.

Πίνακας 4.14: Προσροφητική ικανότητα ορυκτού στην απομάκρυνση του Cu και Pb από υγρά απόβλητα συναρτήσει της συγκέντρωσης των φωσφορικών ιόντων (pH=3, 6, 9).

pH	Συγκέντρωση PO ₄ -P (mg l ⁻¹)	Προσροφητική ικανότητα μπεντονίτη (mg/g) στην απομάκρυνση Cu	Προσροφητική ικανότητα μπεντονίτη (mg/g) στην απομάκρυνση Pb
3	11,55	2,70	10,65
6	11,55	9,99	6,28
9	11,55	< 0,01	< 0,01
3	20	3,85	7,10
6	20	4,67	5,03
9	20	< 0,01	< 0,01
3	40	4,45	2,43
6	40	5,47	2,37
9	40	< 0,01	< 0,01

Σε γενικές γραμμές αποδεικνύεται πως η αύξηση της παρουσίας των θεικών ιόντων σε υγρά απόβλητα, απουσία ορυκτού, δεν μεταβάλλει την απομάκρυνση των

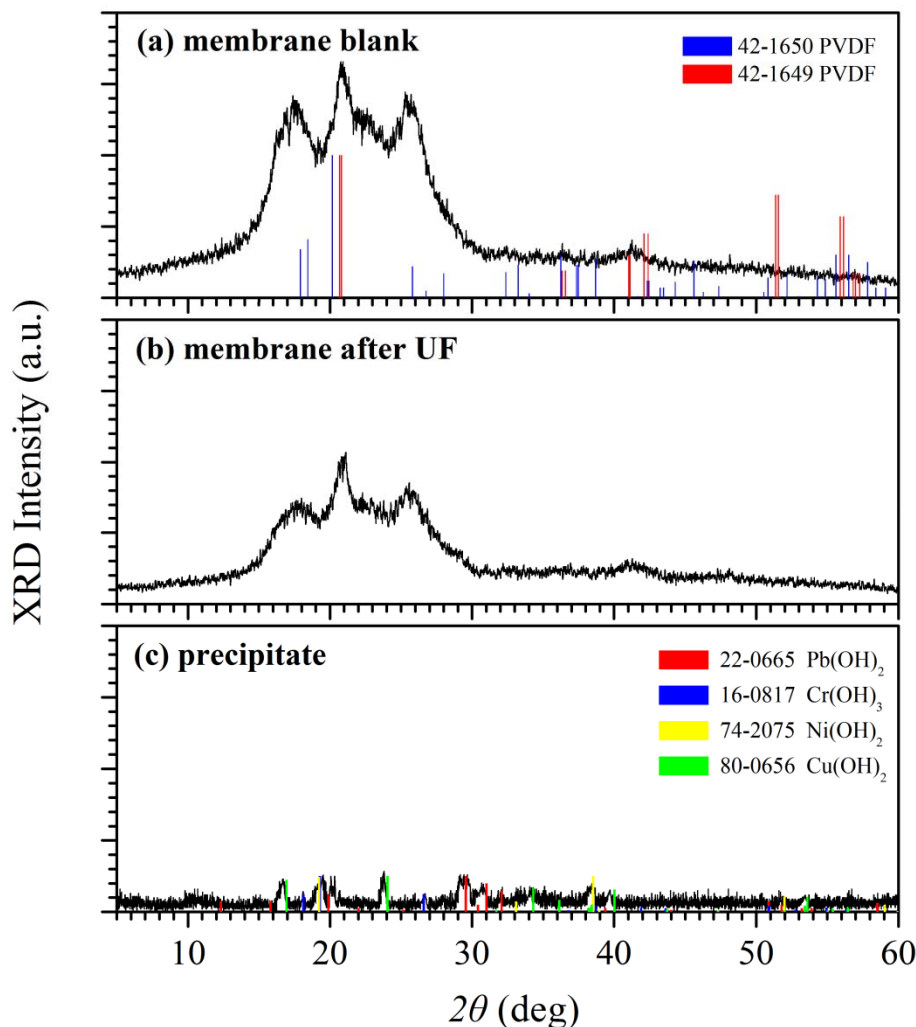
μετάλλων Zn, Ni και Cu. Παρουσία ορυκτού, τα ανιόντα SO_4^{2-} και η αύξηση της συγκέντρωσης τους ως τα 300 mg/l επηρεάζουν αμελητέα ή θετικά την προσρόφηση των μετάλλων (Zn, Ni, Cu) από υγρά απόβλητα που έχουν pH=3, ενώ σε pH=6 επηρεάζουν αρνητικά την προσρόφηση. Η μεγαλύτερη αύξηση της συγκέντρωσης των θεικών (>300mg/l) επηρεάζει αρνητικά την προσροφητική ικανότητα των ορυκτών για τη δέσμευση και των τριών μετάλλων (Zn, Ni, Cu) σε οποιοδήποτε pH. Η αύξηση της παρουσίας των φωσφορικών ιόντων σε υγρά απόβλητα αυξάνει και μάλιστα κατά πολύ την απομάκρυνση του μετάλλου Pb. Επίσης, αυξάνει την απομάκρυνση του Cu σε pH=6. Παρουσία ορυκτού, η αύξηση των $\text{PO}_4\text{-P}$ μειώνει την προσρόφηση του Pb στον μπεντονίτη σε όλα τα μελετώμενα pH. Για τον Cu, η επίδραση των $\text{PO}_4\text{-P}$ στην απομάκρυνση του με προσρόφηση εξαρτάται από τη συγκέντρωση του υποκαταστάτη και από το pH του διαλύματος. Σε όσα πειράματα έγιναν σε pH=9, παρατηρείται κατακρήμνιση των μετάλλων, ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης του υποκαταστάτη και της παρουσίας ή όχι ορυκτού.

Η ερμηνεία όλων των παραπάνω αποτελεσμάτων έγκειται στην εξής λογική παρατήρηση: Όταν η συγκέντρωση των ανιόντων αυξάνεται, σχηματίζουν με τα μέταλλα διαλυτά ή αδιάλυτα σύμπλοκα. Οι μεμβράνες μικροδιήθησης είναι διαπερατές από τα διαλυτά σύμπλοκα αλλά συγκρατούν τα αδιάλυτα σύμπλοκα. Η απόδοση του προσροφητή εξαρτάται από το κατά πόσο μπορεί να δεσμεύσει τα διαλυτά μεταλλικά σύμπλοκα. Συνεπώς, η συνολική απομάκρυνση των μετάλλων εξαρτάται από την μορφή των συμπλόκων τους στο μελετώμενο διάλυμα.

4.3 Μελέτη κρυσταλλικής δομής ακατέργαστης και χρησιμοποιημένης μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης

Εκτελείται ένα πείραμα υπερδιήθησης με σκοπό τη μελέτη της κρυσταλλικής δομής μιας μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης πριν και μετά την κατεργασία της. Επίσης, μελετάται το ίζημα που κατακρατείται από τη μονάδα αυτή. Στο πείραμα της υπερδιήθησης χρησιμοποιούνται υγρά απόβλητα εμπλουτισμένα με πολυσυστατικό διάλυμα Pb, Cr, Ni και Cu.

Για την εξαγωγή των αποτελεσμάτων αποκόπτεται μια ίνα της μονάδας όταν είναι καθαρή, μια μετά από την υπερδιήθηση, καθώς επίσης συλλέγεται και το ίζημα που έχει συσσωρευτεί στην επιφάνεια της μονάδας.



Σχήμα 4.13 : Φάσμα περίθλασης ακτινών X (XRD) ακατέργαστης μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης (a), χρησιμοποιημένης μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης (b) και του ιζήματος της μονάδας (c)

Τα ακτινογραφήματα για τα δείγματα από τη μονάδα και το ίζημα απεικονίζονται στο σχήμα 4.13. Οι εντάσεις και οι θέσεις των κορυφών Bragg των κρυσταλλικών φάσεων αναγνωρίζονται από τη σύγκριση τους με αυτές που είναι κατανεμημένες στη βάση πληροφοριών της Επιτροπής για Πρότυπα Περίθλασης Ακτινών X (Joint Committee on Powder Diffraction Standards, JCPDS).

Το σχήμα 4.13 δείχνει τα αποτελέσματα του XRD για την ακατέργαστη μονάδα (a) και για τη μονάδα όταν έχει χρησιμοποιηθεί στη διήθηση βιομηχανικών λυμάτων (b). Οι εντάσεις και οι θέσεις των κορυφών Bragg των κρυσταλλικών φάσεων αναγνωρίστηκαν από τη σύγκριση τους με αυτές που είναι κατανεμημένες στη βάση πληροφοριών Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS) για μονοκλινές PVDF No. 42-1650 και για με βάση το επίκεντρο ορθορομβικό PVDF No. 42-1649. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία οι αντανακλάσεις των ακτινών X είναι σε

συμφωνία με αυτές των α- και β- φάσεων του PVDF (Park et al. 2011, Satapathy et al. 2011, Gregorio et al. 1994). Οι κορυφές στις $2\theta=17.9^\circ$, 18.4° , 20.1° και 26.7° αναφέρονται στις (100), (020), (110) και (021) αντανάκλασεις (μπλε χρώμα) στην α-φάση του κρυστάλλου. Η παρουσία των κορυφών στις 20.7° (200) και 20.8° (110) στο γράφημα του XRD επιβεβαιώνει την συνύπαρξη της β- φάσης στη μεμβράνη PVDF (κόκκινο χρώμα) με την α- φάση. Επίσης, η ευρεία κορυφή κοντά στις 41° είναι σε συμφωνία με εκείνες των συνδυασμένων (201, 111) αντανάκλασεων του β-PVDF σφαιρουλίτη.

Η χρησιμοποιημένη μονάδα υπερδιήθησης δεν παρουσιάζει σημαντικές δομικές αλλαγές σε σχέση με την ακατέργαστη μονάδα, επιβεβαιώνοντας έτσι την ακεραιότητα της μονάδας υπερδιήθησης (σχήμα 4.13 a και b). Συγκρίνοντας τα γραφήματα της νέας και της χρησιμοποιημένης μονάδας, μπορεί να παρατηρηθεί πως στο γράφημα της κατεργασμένης μονάδας οι εντάσεις σε όλες τις κορυφές της περίθλασης μειώνονται. Πιθανότατα αυτό οφείλεται στην κάλυψη της επιφάνειας της με άμορφα ή κρυσταλλικά συστατικά μετά τη διήθηση.

Ορισμένα στοιχεία που αναμένεται να υπάρχουν στο ίζημα (σχήμα 4.13 c) δεν μπορούν να συμπεριληφθούν ή να αποκλειστούν εξαιτίας της αλληλοεπικάλυψης των κορυφών στο γράφημα της μεμβράνης. Επίσης, το ποσοστό της μάζας αυτών των συστατικών είναι πολύ χαμηλό για να επιβεβαιωθεί η παρουσία τους από το XRD. Στο ακτινογράφημα του ιζήματος παρουσιάζονται λίγα κρυσταλλικά συστατικά όπως υδροξείδια του χαλκού, του μολύβδου, του χρωμίου και του νικελίου.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Ο χαρακτηρισμός των ορυκτών προσρόφησης (ζεόλιθος, μπεντονίτης, βερμικουλίτης) με ενόργανες μεθόδους ανάλυσης δίνει τα ακόλουθα αποτελέσματα:

- Τα κύρια συστατικά και των τριών ορυκτών είναι το SiO_2 και το Al_2O_3 . Ο βερμικουλίτης περιέχει, επίσης, ένα μεγάλο ποσοστό MgO .
- Ο ζεόλιθος έχει τη μεγαλύτερη ενεργή χωρητικότητα από και τα τρία ορυκτά. Ακολουθεί ο βερμικουλίτης και μετά ο μπεντονίτης.
- Ο μπεντονίτης έχει μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια και πορώδες σε σχέση με τα άλλα δύο ορυκτά. Ακολουθεί ο ζεόλιθος και μετά ο βερμικουλίτης.
- Η μορφολογία του ζεόλιθου χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό χαρακτηριστικών κρυστάλλων (platy) διαφορετικών μεγεθών με ευκρινή διαχωρισμό σε μονοκλινές κρυσταλλικό σύστημα παρουσία καναλιών. Η δομή του βερμικουλίτη στηρίζεται κυρίως στο σχηματισμό κρυσταλλικών συσσωματωμάτων, και ο μπεντονίτης απαρτίζεται από μεγάλα στρώματα κρυστάλλων.

Τα ακόλουθα συμπεράσματα εξάγονται από τη μελέτη της επίδρασης επιλεγμένων υποκαταστατών (οξικού οξέος και γλυκόζης) και του pH στην απομάκρυνση του Zn και του Cu από υδατικά μονοστοιχειακά διαλύματα παρουσία ή απουσία ζεόλιθου:

- Η παρουσία της γλυκόζης και του οξικού οξέος (50-1000mg/l) σε υδατικά διαλύματα χαλκού και ψευδαργύρου, απουσία ορυκτού, φαίνεται πως δεν μεταβάλλει σημαντικά την απομάκρυνση των μετάλλων. Συνεπώς, οι συγκεκριμένοι υποκαταστάτες δεν επηρεάζουν ούτε θετικά ούτε αρνητικά τη διεργασία της μικροδιήθησης.
- Η παρουσία της γλυκόζης (50-1.000mg/l), σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν χαλκό ή ψευδάργυρο και ζεόλιθο, φαίνεται να επιδρά θετικά στην προσρόφηση του μετάλλου και να προσδίδει στο ορυκτό μια αξιόλογη προσροφητική ικανότητα. Προφανώς, η παρουσία του ζεόλιθου ευνοεί το σχηματισμό συμπλόκων μετάλλου-γλυκόζης που μπορούν να δεσμευτούν από την επιφάνεια και τους πόρους του. Αυτό αποτελεί πολύ σημαντικό εύρημα και δείχνει ότι η προσρόφηση μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς προβλήματα όταν υπάρχει σημαντική συγκέντρωση γλυκόζης σε ένα διάλυμα.
- Η παρουσία του οξικού οξέος (50-1.000mg/l) σε υδατικά διαλύματα που περιέχουν ένα από τα μελετώμενα μέταλλα και ζεόλιθο φαίνεται να επηρεάζει

αρνητικά την προσροφητική ικανότητα του ορυκτού. Τα σύμπλοκα οξικού οξέος-μετάλλου δεν προσροφώνται στο ορυκτό.

- Η προσθήκη του ζεόλιθου σε υδατικά διαλύματα όπου περιέχεται μόνο ψευδάργυρος ή χαλκός αυξάνει την ποσοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου. Τα μεταλλοκατιόντα δεσμεύονται μέσω προσρόφησης και ιοντοεναλλαγής στις ενεργές θέσεις του ορυκτού.
- Ανεξαρτήτως της ύπαρξης ή όχι υποκαταστάτη τα μέταλλα απομακρύνονται σε ικανοποιητικό βαθμό σε αλκαλικό περιβάλλον. Σε pH=8 ο ψευδάργυρος μπορεί να απομακρυνθεί σε ένα ποσοστό της τάξης του 80-90%, ενώ η μεγαλύτερη αύξηση του pH μπορεί να οδηγήσει και σε συνολική απομάκρυνση του μετάλλου. Η απομάκρυνση του Cu είναι ακόμα πιο εύκολη αφού σε pH=8 έχει απομακρυνθεί πλήρως από το διάλυμα. Σε όξινο περιβάλλον και τα δύο μέταλλα απομακρύνονται σε μικρά ποσοστά.

Η επίδραση της συγκέντρωσης των θειικών και φωσφορικών ανιόντων και του pH στην απομάκρυνση μετάλλων από υγρά απόβλητα με και χωρίς την προσθήκη ορυκτού δίνει τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η παρουσία και η αύξηση των θειικών ιόντων σε υγρά απόβλητα, απουσία ορυκτού, δεν μεταβάλλει την απομάκρυνση των μετάλλων Zn, Ni και Cu. Συνεπώς, απουσία ορυκτού, τα θειικά ιόντα σχηματίζουν με τα βαρέα μέταλλα διαλυτά σύμπλοκα που μπορούν να διαπεράσουν τις μεμβράνες μικροδιήθησης.
- Παρουσία ορυκτού προσρόφησης, τα θειικά ιόντα σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες των 300mg/l επηρεάζουν αρνητικά την προσροφητική ικανότητα των ορυκτών σε pH=3 και 6. Φαίνεται πως τα θειικά ιόντα, σε μεγάλες συγκεντρώσεις, σχηματίζουν με τα μέταλλα αδιάλυτα σταθερά σύμπλοκα που δεν δεσμεύονται από τα ορυκτά προσρόφησης.
- Η αύξηση της παρουσίας των φωσφορικών ιόντων σε υγρά απόβλητα αφήνει αμετάβλητη ή μπορεί να αυξήσει κατά πολύ την απομάκρυνση των Cu και Pb. Τα φωσφορικά ιόντα σχηματίζουν με τα μέταλλα αδιάλυτα σύμπλοκα που κατακρατούνται από τις μεμβράνες μικροδιήθησης.
- Η αύξηση των PO₄-P μειώνει την προσροφητική ικανότητα του μπεντονίτη στη δέσμευση του Pb σε υγρά απόβλητα με pH 3 και 6. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην ύπαρξη των αδιάλυτων συμπλόκων που προαναφέρθηκαν και τα οποία μέσα στο διάλυμα είναι σταθερά με αποτέλεσμα να μην προσροφώνται από τον προσροφητή.
- Η επίδραση των PO₄-P στην προσροφητική ικανότητα του μπεντονίτη για τη δέσμευση του Cu εξαρτάται από τη συγκέντρωση του υποκαταστάτη και από

το pH του διαλύματος.

- Σε pH=9, τα μέταλλα Zn, Ni, Cu και Pb υφίστανται κατακρήμνιση ανεξαρτήτως της συγκέντρωσης του υποκαταστάτη και της παρουσίας ή όχι ορυκτού. Σε αλκαλικό περιβάλλον τα βαρέα μέταλλα λαμβάνουν μορφές υδροξειδίων οι οποίες είναι δεσμεύσιμες από τις μεμβράνες μικροδιήθησης.

Η μελέτη της κρυσταλλικής δομής ακατέργαστης και χρησιμοποιημένης μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης προωθεί το ακόλουθο εξαγόμενο:

- Η χρησιμοποιημένη μονάδα υπερδιήθησης δεν παρουσιάζει σημαντικές δομικές αλλαγές σε σχέση με την ακατέργαστη μονάδα. Επιβεβαιώνεται έτσι η θεωρία περί ακεραιότητας της μονάδας μεμβρανών υπερδιήθησης.

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Abollino, O., Giacomino, A., Malandrino, M. and Mentasti, E. (2008). Interaction of metal ions with montmorillonite and vermiculite, *Appl. Clay Sci.* 38, 227-236.
- Acheampong, M. A., Meulepas, R. J. W. and Lens, P. N. L. (2010). Removal of heavymetals and cyanide from gold mine wastewater, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 85, 590-613.
- APHA, AWWA and WEF, (1998). *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*, 20 ed., American Publish Health Association, Washington, DC.
- Artioli, G., Smith, J. V., Krick, A., Pluth, J. J. and Stah, K. (1985). Zeolites: synthesis, structure, technology and application. in: B.Drazaz, S.Var and S. Pejorvic (Eds.), Elsevier, Amsterdam, p. 2.
- Baraket, M. A. (2005). Adsorption behavior of copper and cyanide ions at TiO₂ - solution interface, *J. Colloid Interface Sci.* 291 345–352.
- Barceloux, Donald G.; Barceloux, Donald (1999). Nickel. *Clinical Toxicology* 37 (2): 239–258.
- Berber-Mendoza, M. S., Leyva-Ramos, R., Alonso-Davila, P., Mendosa-Barron, J. and Diaz-Flores, P. E. (2006). Effect of pH and temperature on the ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 81, 966–973.
- Besenhard, Jürgen O. (1999). *Handbook of Battery Materials*.
- Cayllahua, J. E. B., Carvalho, R. J. and Torem, M. L. (2009). Evaluation of equilibrium, kinetic and thermodynamic parameters for biosorption of nickel(II) ions onto bacteria strain, *Rhodococcus opacus*, *Miner. Eng.* 22, 1318–1325.
- Dimirkou, A. (2007). Uptake of Zn²⁺ ions by a fully iron-exchanged clinoptilolite. Case study of heavily contaminated drinking water samples, *Water Res.* 41, 2763–2773.

- Doula, M. K. and Dimirkou, A. (2008). Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu^{2+} ions from heavily contaminated drinking water samples, *J. Hazard. Mater.* 151, 738-745.
- Dunnick, JK; Elwell, M. R.; Radovsky, A. E.; Benson, J. M.; Hahn, F. F.; Nikula, K. J.; Barr, E. B.; Hobbs, C. H. (1995). Comparative carcinogenic effects of nickel subsulfide, nickel oxide, or nickel sulfate hexahydrate chronic exposures in the lung. *Cancer Research* 55 (22): 5251–6.
- Esposito, A., Panganelli, F. and Vegliò, F. (2002). pH-related equilibria models for biosorption in single metal systems, *Chem. Eng. Sci.* 57, 307–313.
- Farooq, U., Kozinski, J. A., Khan, M. A. and Athar, M. (2010). Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents - A review of the recent literature, *Bioresour. Technol.* 101, 5043-5053.
- Gregorio Jr R., Cestari M. (1994). Effect of Crystallization Temperature on the Crystalline Phase Content and Morphology of Poly(vinylidene Fluoride), *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* 32, 859-870.
- Gupta, S. S. and Bhattacharyya, K. G. (2008). Immobilization of Pb(II), Cd(II) and Ni(II) ions on kaolinite and montmorillonite surfaces from aqueous medium, *J. Environ. Manage.* 87, 46-58.
- <http://wikipedia.qwika.com/en2el/Copper>
- http://www.uest.gr/pythagoras/downloads/Piritika_orkta.pdf
- Hui, K. S., Chao, C. Y. H. and Kot, S. C. (2005). Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *J. Hazard. Mater.* 127, 89-101.
- Ijagbemi, C. O., Baek, M.-H. and Kim, D.-S. (2010). Adsorptive performance of uncalcined sodium exchanged and acid modified montmorillonite for Ni^{2+} removal: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and regeneration studies, *J. Hazard. Mater.* 174, 746-755.
- Ingalls, Walter Renton (1902). *Production and Properties of Zinc: A Treatise on the Occurrence and Distribution of Zinc Ore, the Commercial and Technical Conditions Affecting the Production of the Spelter, Its Chemical and Physical Properties and*

Uses in the Arts, Together with a Historical and Statistical Review of the Industry.
The Engineering and Mining Journal. 142–146.

- Inglezakis, V. J. and Grigoropoulou, H. P. (2001). Applicability of simplified models for the estimation of ion exchange diffusion coefficients in zeolites, *J. Colloid Interface Sci.* 234, 434-441.
- Inglezakis, V. J., Zorpas, A. A., Loizidou, M. D. and Grigoropoulou, H. P. (2005). The effect of competitive cations and anions on ion exchange of heavy metals, *Sep. Purif. Technol.* 46, 202-207.
- Inglezakis, V. J. and Pouloupoulos, S. G. (2006). *Adsorption, Ion Exchange and Catalysis, Design of Operations and Environmental Applications*, Elsevier, UK.
- Inglezakis, V. J., Stylianou, M. and Loizidou, M. (2010). Ion exchange and adsorption equilibrium studies on clinoptilolite, bentonite and vermiculite, *J. Phys. Chem. Solids* 71, 279-284.
- Kasprzak; Sunderman Jr, F. W.; Salnikow, K. (2003). Nickel carcinogenesis. *Mutation research* 533 (1–2): 67–97.
- Kempton, S., Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1987a). Heavy metal removal in primary sedimentation. I. The influence of metal solubility, *Sci. Total Environ.* 63, 231–246.
- Kempton, S., Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1987b). Heavy metal removal in primary sedimentation. II. The influence of metal speciation and particle size distribution, *Sci. Total Environ.* 63, 247–258.
- Langella, A., Pansini, M., Cappelletti, P., B. De Gennaro, M. De Gennaro and Colella, C. (2000). NH_4^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} exchange for Na^+ in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy, *Microporous Mesoporous Mater.* 37, 337-343.
- Malandrino, M., Abollino, O., Giacomino, A., Aceto, M. and Mentasti, E. (2006). Adsorption of heavy metals on vermiculite: Influence of pH and organic ligands, *J. Colloid Interface Sci.* 299, 537-546.
- McKay, G. (1996). *Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater*, CRC Press, Tokyo.

- Mohan, D., Pittman, C. U. and Steele, P. H. (2006). Single binary and multi-component adsorption of copper and cadmium from aqueous solutions on Kraft lignin - a biosorbent, *J. Colloid Interface Sci.* 297, 489–504.
- Park, D., Yun, Y.-S. and Park, J. M. (2010). The past, present, and future trends of biosorption, *Biotechnol. Bioprocess Eng.* 15, 86-102.
- Park Y.J., Kang Y. S., Park C. (2011). Micropatterning of semicrystalline poly(vinylidene fluoride) (PVDF) solutions, *European Polymer Journal* 41, 1002–1012.
- Ruthven, D. M. (1984). *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, Wiley, New York.
- Satapathy S., Pawar S., Gupta P.K., Varma K.B.R. (2011). Effect of annealing on phase transition in poly(vinylidene fluoride) films prepared using polar solvent, *Bulletin of Materials Science* 34, 727-733.
- Schindler, P. W., Fürst, B., Dick, R. and Wolf, P. U. (1976). Ligand properties of surface silanol groups. I. Surface complex formation with Fe^{3+} , Cu^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} , *J. of Colloid Interface Sci.* 55 469–475.
- Scoffern, John (1861). *The Useful Metals and Their Alloys*. Houlston and Wright. 591–603.
- Sen, T. K. and Gomez, D. (2011). Adsorption of zinc (Zn^{2+}) from aqueous solution on natural bentonite, *Desalination* 267, 286-294.
- Stellman, Jeanne Mager (1998). *Encyclopaedia of Occupational Health and Safety: Chemical, industries and occupations*. International Labour Organization. pp. 133.
- Vásquez, T. G. P., Botero, A. E. C., de Mesquita, L. M. S. and Torem, M. L. (2007). Biosorptive removal of Cd and Zn from liquid streams with a *Rhodococcus opacus* strain, *Minerals Eng.* 20, 939-944.
- Vijayaraghavan, K. and Yun, Y.-S. (2008). Bacterial biosorbents and biosorption, *Biotechnol. Advances* 26, 266-291.
- Volesky, B. (2007). Biosorption and me, *Water Res.* 41, 4017-4029.

- Wang, J. and Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnol. Adv.* 24, 427–451.
- Wiaux, J. -P.; Waefler, J. -P. (1995). Recycling zinc batteries: an economical challenge in consumer waste management.
- Wu, X., Zhao, F., Chen, M., Zhang, Y., Zhao, C. and Zhou, H. (2008c). Factors affecting the adsorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} ions from aqueous solution onto vermiculite, *Adsorption Sci. Technol.* 26, 145-155.
- Yang, S., Li, J., Lu, Y., Chen, Y. and Wang, X. (2009). Sorption of Ni(II) on GMZ bentonite: Effects of pH, ionic strength, foreign ions, humic acid and temperature, *Appl. Radiat. Isot.* 67, 1600-1608.
- Ziolkowski, D., Martin, O. V., Scrimshaw, M. D. and Lester, J. N. (2011). An evaluation of metal removal during wastewater treatment: The potential to achieve more stringent final effluent standards, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41, 733-769.
- Zhou, Y.-F. and Haynes, R. J. (2010). Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40, 909-977.
- Θωμαΐδης Ν., Βαλαβανίδης Θ. , Ευσταθίου Κ. (2007). Η χημική ένωση του μήνα. Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη.
- Ιγγλεζάκης, Ι. Β. (2002). Σχεδιασμός κλινών ιοντοεναλλαγής με φυσικά ορυκτά ως πληρωτικό υλικό, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Κάτσου Ε. (2011). Επεξεργασία υγρών αποβλήτων με τη χρήση μεμβρανών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα.
- Νουσίου Δ. (2009). Μελέτη της ρύπανσης από μόλυβδο των εδαφών και της βλάστησης στην παλιά και νέα εθνική οδό του ν.Χανίων, Α.Τ.Ε.Ι. Κρήτης.
- Όξενκιουν Μ. (2006). Φυσικές μέθοδοι ανάλυσης – Φασματομετρικές μέθοδοι, 123-146.
- Περράκης Θ. (2007) Βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα 108-123, 160-179.

- Σαχινίδης Σ., Ζεμπεκάης Π., Κεμετζή Α. Επίδραση των βαρέων μετάλλων (μόλυβδος) στην υγεία του ανθρώπου.