



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΕΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΜΟΝΑΔΑ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ
ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

**ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΜΕ ΚΑΤΙΟΝΤΑ ΜΟΛΥΒΔΟΥ ΓΙΑ
ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ
ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**



**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΧΑΤΖΗΑΝΤΩΝΙΟΥ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ**

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΚΑΘΗΓΗΤΡΙΑ: ΑΙΚΑΤΕΡΙΝΗ ΧΑΡΑΛΑΜΠΟΥΣ

ΑΘΗΝΑ 2012

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς που συνέβαλαν στην ομαλή διεξαγωγή της.

Ειδικότερα θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την επιβλέπουσα καθηγήτρια κα Αικατερίνη Χαραλάμπους για την ανάθεση του θέματος και την σημαντική της βοήθεια στην ολοκλήρωσή της συγκεκριμένης διπλωματικής.

Σημαντικό μέρος των ευχαριστιών θα ήθελα να εκφράσω στην διδάκτορα Ε.Μ.Π. κα Εβίνα Κάτσου και τον υποψήφιο διδάκτορα Ε.Μ.Π. κ. Αθανάσιο Θάνο, για τη συνεχή καθοδήγηση, τις συμβουλές, τη συμπαράσταση, και την αμέριστη βοήθειά τους σε όλη την πορεία εκπόνησης της εργασίας μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό τη; Μονάδας Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. για το φιλικό κλίμα καθώς και για τη συνεργασία και τη συμπαράσταση τους.

Τέλος, θα ήθελα να απευθύνω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου για την ηθική και υλική συμπαράσταση που έδειξαν και την κατανόησή τους, όλα τα χρόνια των σπουδών μου, καθώς όλα αυτά ήταν πολύ σημαντικά για την υλοποίηση αυτής της διπλωματικής.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρουσία του εξασθενούς χρωμίου στο περιβάλλον οφείλεται κυρίως σε ανθρωπογενείς δραστηριότητες. Λόγω των ποικίλων βιομηχανικών εφαρμογών του η ρύπανση των εδαφών και των φυσικών υδάτων αποτελεί πλέον σημαντικό πρόβλημα παγκοσμίως. Ως εκτούτου έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές απομάκρυνσης του εξασθενούς χρωμίου από υγρά απόβλητα και φυσικά νερά όπως η χημική καταβύθιση, η χημική, ηλεκτροχημική και φωτοκαταλυτική αναγωγή, η χρήση μεμβρανών, η προσρόφηση, ιοντοεναλλαγή, βιολογικές μέθοδοι κ.ά. Μια τεχνική απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα, η οποία συγκεντρώνει το ενδιαφέρον πολλών ερευνητικών μελετών είναι η προσρόφηση με χρήση προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους. Υπάρχει πληθώρα μελετών που σχετίζονται με τη χρήση φυσικών ορυκτών, τα οποία έχουν υποστεί κάποια τροποποίηση ώστε να αποκτήσουν μεγαλύτερη ικανότητα δέσμευσης χρωμικών ανιόντων. Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της δυνατότητας προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), που περιέχεται σε υδατικά διαλύματα από τροποποιημένα με μόλυβδο φυσικά ορυκτά (ατταπουλίτη, βερμικουλίτη, ζεόλιθος, μπετονίτη και περλίτη). Το Cr(VI) συναντάται στα υδατικά διαλύματα με τη μορφή ανιόντων (CrO_4^{2-} - χρωμικό, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ - διχρωμικό και HCrO_4^- - όξινο χρωμικό ανιόν). Τα φυσικά ορυκτά, εξαιτίας της αρνητικά φορτισμένης επιφάνειάς τους, δεν εμφανίζουν έλξη προς ανιόντα γεγονός που καθιστά μη αποτελεσματική την απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων. Συγκεκριμένα, τα φυσικά ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν είναι ο ζεόλιθος, ο ατταπουλίτης, ο βερμικουλίτης, ο μπετονίτης και ο περλίτης και τροποποιήθηκαν με κατιόντα μολύβδου. Ο δεσμευμένος στο ορυκτό μόλυβδος ευνοεί τη δέσμευση των χρωμικών ανιόντων με τη δημιουργία άλατος (PbCrO_4) στο ορυκτό. Κατά την τροποποίηση μελετήθηκε αν αλλάζει η δομή του ορυκτού μετά τη δέσμευση του μολύβδου και παρατηρήθηκε ότι παραμένει αμετάβλητη. Ο χαρακτηρισμός των ορυκτών έγινε με τις τεχνικές XRD και XRF. Στη συνέχεια μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα των τροποποιημένων με μόλυβδο ορυκτών όσον αφορά τη δέσμευση χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα. Οι παράμετροι που μελετήθηκαν ήταν οι αρχικές συγκεντρώσεις των χρωμικών ανιόντων, το pH και οι ποσότητες των τροποποιημένων ορυκτών. Αναλυτικότερα, μελετήθηκε η αρχική συγκέντρωση χρωμικών ανιόντων σε τιμές 100, 200, 300, 400 και 500 mg/L. Επίσης μελετήθηκε η επίδραση του pH στην προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων και παρατηρήθηκε ότι στην τιμή pH: 4,5 επιτυγχάνεται μηδενική καταβύθιση. Έτσι σε όλη την πειραματική διαδικασία η τιμή του pH ήταν 4,5. Η τελευταία παράμετρος που μελετήθηκε ήταν η ποσότητα του τροποποιημένου ορυκτού με τιμές 10, 20 και 50g/L. Από την πειραματική διαδικασία προέκυψε ότι και τα τρία ορυκτά στη μεγαλύτερη ποσότητά τους (50g/L) απομακρύνουν σε ποσοστό μεγαλύτερο του 90% τα χρωμικά ανιόντα από τα διαλύματα. Η σειρά που ακολουθείται όσον αφορά την απομάκρυνση Cr(VI) από τα τροποποιημένα ορυκτά που μελετήθηκαν είναι η εξής:

βερμικουλίτης > περλίτης > ζεόλιθος

Επίσης, μελετήθηκε η κινητική προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά και πιο συγκεκριμένα εξετάστηκαν τα μοντέλα πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich. Παρατηρήθηκε ότι το μοντέλο που ανταποκρίνεται καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα είναι το μοντέλο Elovich.

Ακόμα μελετήθηκαν και τα μοντέλα των ισόθερων ρόφησης των χρωμικών ανιόντων (Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich) από τα τροποποιημένα ορυκτά. Το μοντέλο της ισόθερμης που ταιριάζει καλύτερα στα αποτελέσματα των πειραμάτων είναι το μοντέλο Freundlich. Τέλος, σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα βρέθηκε ότι το πιο αποτελεσματικό, στη δέσμευση χρωμικών ανιόντων, υλικό είναι ο τροποποιημένος βερμικουλίτης.

Λέξεις Κλειδιά: τροποποιημένα φυσικά ορυκτά, προσρόφηση, χρωμικά ανιόντα, ιοντοεναλλαγή

ABSTRACT

The presence of hexavalent chromium in the environment is mainly due to anthropogenic activities. Chromium is widely used in industries and pollution of soils and waters by chromium is now recognized as serious global matter. As a consequence, many processes for chromate removal have been studied and developed such as chemical precipitation, chemical, electrochemical and photocatalytic reduction, membrane separation, adsorption, ionexchange and biological methods. A technique which has been extensively studied is the adsorption of chromate using low cost adsorbents. There exist numerous studies related with the use of natural mineral which after various modifications acquire greater adsorption capacity for chromate anions. The objective of this work is the study of adsorption of hexavalent chromium Cr(VI) from aqueous solutions by use of modified with lead, minerals (attapulgite, bentonite, perlite, vermiculite and zeolite). Hexavalent chromium Cr(VI) appears in aqueous solutions by anion forms (CrO_4^{2-} - chromate, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ -dichromate και HCrO_4^- - acid chromate anion). Non modified minerals because of their negatively charged surface, do not show any affinity for anions and as a result the effective removal of chromic anions becomes impossible. The natural minerals used are zeolite, attapulgite, bentonite, perlite and vermiculite and were modified with Pb^{2+} cations. The modified with Pb^{2+} minerals removed chromate anion from solution via the formation of an insoluble chromate salt (PbCrO_4) on the mineral. During the modification, it has been studied if there was a change in minerals' structure and it has been observed that their structure remained the same. The structure of natural and modified minerals was characterized using XRD and XRF techniques. The performance of the modified with Pb^{2+} minerals in chromate removal was studied at different conditions. The parameters evaluated were initial concentration, solution pH and mineral quantities. The initial chromate concentrations studied were 100, 200, 300, 400 and 500 mg/L. Also, was studied the affection of the pH values on the adsorption of chromate anions. It has been observed that in the pH value of 4,5 we can succeed zero sinking. Thus, in the whole experimental process the pH value was 4.5. The last parameter that was studied was the quantity of the modified minerals using the values of 10, 20, 50g/L. From the experimental process occurred that all three minerals in the larger quantity (50g/L) remove, with a percentage larger than 90%, the chromate anions from solutions. Modified minerals, that were studied, adsorbed hexavalent chromium in the following order:

vermiculite>perlite>zeolite

Also, were studied the kinetics of adsorption of chromic anions from modified minerals and specifically were examined the models of first class, second class and Elovich. It was observed that the model that corresponds better in the experimental data is the Elovich model. Moreover, were studied the models of isothermic adsorption of chromic anions (Langmuir, Freundlich and Dubinin-Radushkevich) from modified minerals. The model of isothermic that suits better in the results of experiments is the Freundlich model. Finally, according to the experimental results the most effective mineral in chromium anions adsorption was modified vermiculite.

Keywords: modified natural minerals, absorption, chromate anions, ion exchange

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	2
ABSTRACT	4
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ	5
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΟΡΥΚΤΑ	8
1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ	8
1.2 Ζεόλιθος	8
1.2.1 Γενικά στοιχεία	8
1.2.2 Δομή	9
1.2.3 Ιδιότητες	9
1.2.4 Χρήσεις	10
1.3 Βερμικουλίτης	11
1.3.1 Γενικά στοιχεία	11
1.3.2 Δομή	11
1.3.3 Ιδιότητες	13
1.3.4 Χρήσεις	13
1.4 Περλίτης	13
1.4.1 Γενικά στοιχεία	13
1.4.2 Δομή	13
1.4.3 Ιδιότητες	14
1.4.4 Χρήσεις	15
1.5 Μπεντονίτης	16
1.5.1 Γενικά Στοιχεία	16
1.5.2 Δομή	17
1.5.3 Ιδιότητες	18
1.5.4 Χρήσεις	18
1.6 Ατταπουλγίτης	19
1.6.1 Γενικά στοιχεία	19
1.6.2 Δομή	19
1.6.3 Ιδιότητες	20
1.6.4 Χρήσεις	20
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	21
2.1 Εισαγωγή	21
2.2 Χρώμιο	22
2.2.1 Γενικά στοιχεία	22
2.2.2 Ιδιότητες	22
2.2.3 Χρήσεις	23
2.2.4 Χημεία Χρωμίου	23
2.2.5 Τρισθενές Χρώμιο	24
2.2.6 Εξασθενές Χρώμιο	25
2.2.7 Χρώμιο στον ανθρώπινο οργανισμό	26
2.2.8 Χρώμιο στο περιβάλλον	27
2.2.9 Νομοθεσία για το χρώμιο	29
2.3 Μόλυβδος	37
2.3.1 Γενικά στοιχεία	37
2.3.2 Ιδιότητες	37
2.3.3 Χρήσεις	38
2.3.4 Χημεία Μόλυβδου	39

2.3.5 Μόλυβδος στον ανθρώπινο οργανισμό.....	41
2.3.6 Μόλυβδος στο περιβάλλον	42
2.3.7 Νομοθεσία για τον Μόλυβδο	44
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ	45
3.1 Μέθοδοι απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων	45
3.1.1 Εισαγωγή	45
3.1.2 Ιοντοεναλλαγή	46
3.2 Τροποποίηση Ορυκτών.....	47
3.2.1 Εισαγωγή	47
3.2.2 Τροποποίηση ορυκτών με μόλυβδο.....	48
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	49
4.1 Εισαγωγή	49
4.2. Υλικά και Όργανα.....	50
4.3. Πειραματική Διαδικασία.....	51
4.3.1. Προετοιμασία ορυκτών.....	51
4.3.2. Προετοιμασία διαλυμάτων	51
4.3.3 Ανάλυση πειραματικών κύκλων	52
4.4. Βασικοί Υπολογισμοί-Θεωρητικό Υπόβαθρο	54
4.4.1. Γινόμενο διαλυτότητας	54
4.4.2 Μέθοδος Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Adsorption Spectroscopy)	55
4.4.3 Ανάλυση με ακτίνες X (X-Ray Diffraction).....	56
4.4.4 Ανάλυση με φθορισμό ακτίνων X [X-Ray Fluorescence].....	57
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ.....	61
5.1 Χαρακτηρισμός ορυκτών με XRD	61
5.1.1 Διαγράμματα XRD μη τροποποιημένων ορυκτών	61
5.1.2 Διαγράμματα XRD τροποποιημένων ορυκτών	67
5.2 Χαρακτηρισμός ορυκτών με XRF	73
5.2.1 Πίνακες XRF μη τροποποιημένων ορυκτών	73
5.2.2 Πίνακες XRF τροποποιημένων ορυκτών.....	78
5.3 Εύρεση βέλτιστου pH τροποποίησης των ορυκτών με Pb^{2+}	82
5.4 Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των ορυκτών στο διάλυμα φόρτισης με κατιόντα μολύβδου (Pb^{2+}).....	85
5.5 Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης κατιόντων μολύβδου (Pb^{2+}) από τα εξεταζόμενα ορυκτά.....	93
5.6 Μετρήσεις προσρόφησης χρωμικών ανιόντων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των τροποποιημένων ορυκτών.....	98
5.7 Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά.....	107
5.8 Μελέτη των ισόθερμων προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά.....	112
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	116
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	122

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ο στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της δυνατότητας προσρόφησης του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) από υδατικά διαλύματα με τη χρήση τροποποιημένων με μόλυβδο (Pb^{2+}) ορυκτών (βερμικουλίτη, ζεόλιθου, περλίτη, ατταπουλίτη και μπεντονίτη).

Στο πρώτο κεφάλαιο, γίνεται αναφορά στα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων από τα διαλύματα και δίνονται στοιχεία αναφορικά με τη δομή, τις ιδιότητες και τη χρήση κάθε ορυκτού.

Στο δεύτερο κεφάλαιο, γίνεται μια εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα και στη συνέχεια γίνεται αναλυτική περιγραφή για τα βαρέα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία (χρώμιο και μόλυβδος). Ειδικότερα, αναλύονται οι ιδιότητές, η χημεία, οι χρήσεις, οι επιπτώσεις τους στο περιβάλλον και στον άνθρωπο καθώς και η νομοθεσία που αφορά τα δύο αυτά βαρέα μέταλλα..

Στο τρίτο κεφάλαιο, αρχικά αναπτύσσονται οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα και στη συνέχεια γίνεται μια περιγραφή των τεχνικών τροποποίησης των φυσικών ορυκτών.

Στο τέταρτο κεφάλαιο, αναλύεται το πειραματικό μέρος και ειδικότερα, οι μέθοδοι και οι τεχνικές οι οποίες αναπτύχθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων.

Στο πέμπτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται οι μετρήσεις και τα πειραματικά αποτελέσματα της έρευνας και γίνεται αναλυτική επεξεργασία και συγκριτική αξιολόγηση των αποτελεσμάτων.

Στο έκτο κεφάλαιο γίνεται σύνοψη και συζήτηση των αποτελεσμάτων καθώς και παράθεση των συμπερασμάτων που προέκυψαν από την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας.

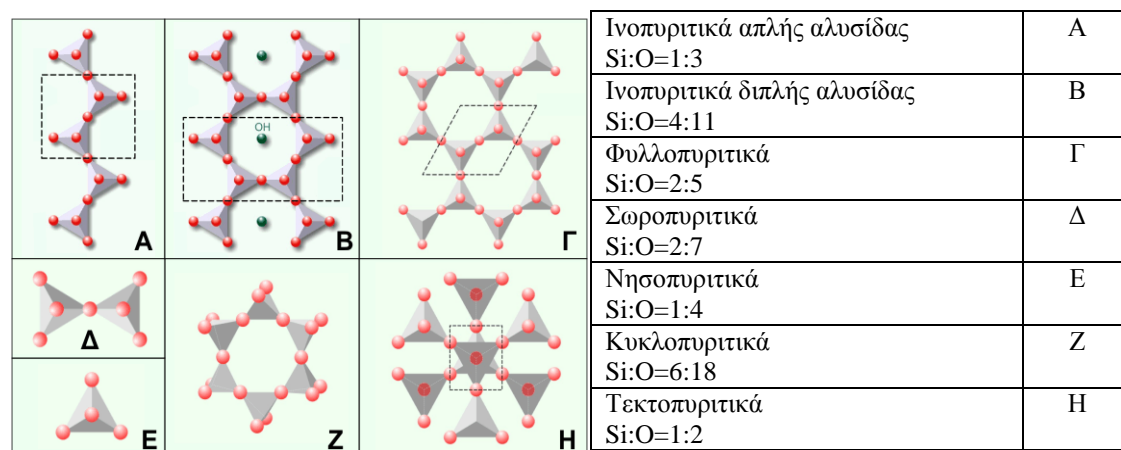
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1. ΟΡΥΚΤΑ

1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ορυκτό είναι ένα φυσικώς εμφανιζόμενο ομογενές στερεό, το οποίο συνήθως σχηματίζεται με ανόργανες διαδικασίες, χαρακτηρίζεται από υψηλό βαθμό ταξινομημένης ατομικής διατάξεως, και έχει χημική σύσταση και φυσικές ιδιότητες, οι οποίες είτε είναι σταθερές είτε κυμαίνονται εντός ορισμένων ορίων. [H1]

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκαν τα εξής ορυκτά: ατταπουλγίτης, βερμικουλίτης, ζεόλιθος, μπετονίτης και περλίτης, τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των πυριτικών ορυκτών. (Σχήμα 1.1) Τα πυριτικά ορυκτά χαρακτηρίζονται από υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής, γεγονός που τα καθιστά αποτελεσματικά για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα. [1].

Τα ορυκτά αυτά χαρακτηρίζονται ως βιομηχανικά ορυκτά, καθώς εξορύσσονται για την εμπορική τους αξία και δεν είναι καύσιμα («ορυκτά καύσιμα») ούτε πρώτες ύλες για παραλαβή μετάλλων. Χρησιμοποιούνται στη φυσική τους μορφή ή μετά από εμπλουτισμό, ως πρώτες ύλες και πρόσθετα σε μεγάλη ποικιλία εφαρμογών.



Σχήμα 1.1: Δομή πυριτικών ορυκτών. [H2]

1.2 Ζεόλιθος

1.2.1 Γενικά στοιχεία

Οι ζεόλιθοι, είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά υλικά με κρυσταλλική τετραεδρική δομή που εμφανίζει κοιλότητες, οι οποίες καταλαμβάνονται από κατιόντα και μόρια νερού. Οι ζεόλιθοι ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών και διαφέρουν από αυτά καθώς τα μόρια του νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν τη δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να αλλάζει σημαντικά η δομή του πλέγματος, προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής και της αφυδάτωσης. Τα φαινόμενα της

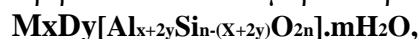
αφυδάτωσης και της ιοντοεναλλαγής στους ζεόλιθους είναι αντιστρεπτά. Στη φύση απαντώνται περισσότερα από 30 είδη ζεόλιθων από τα οποία τα 20 βρίσκονται σε ιζηματογενή αποθέματα. Οι ζεόλιθοι που εμφανίζονται συχνότερα είναι οι: κλινοπτιλόλιθος, μορδενίτης, χαβαζίτης, αναλκιμίτης, φιλλιψίτης, εριονίτης και ευλανδίτης. [2] Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε κλινοπτιλόλιθος.

1.2.2 Δομή

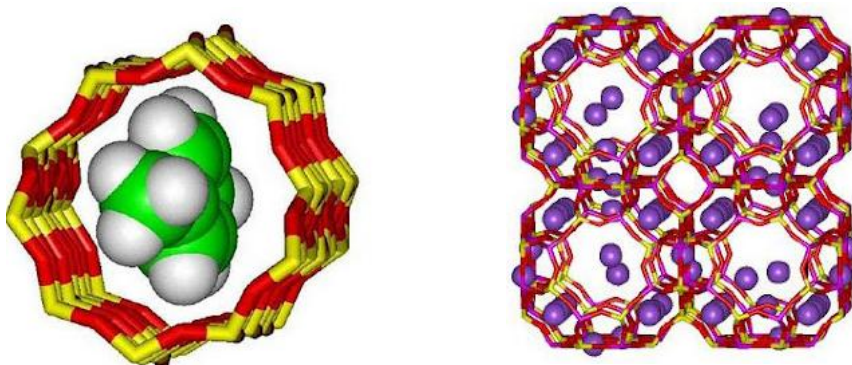
Βασική δομική μονάδα είναι το τετράεδρο [(Si,Al)O₄]-4. Τα τετράεδρα [(Si,Al)O₄]-4 ενώνονται μεταξύ τους (με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους) και σχηματίζουν πολυέδρα δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες γεμάτα αφενός με νερό και αφετέρου με κατιόντα (Ca, Na, K) υπό ανταλλάξιμη μορφή. [H3] Στο Σχήμα 1.2 φαίνεται η δομή του ζεόλιθου.

Δεδομένου ότι κάθε οξυγόνο ανήκει σε δύο γειτονικά τετράεδρα, τα ορυκτά της ομάδας των ζεολιθών χαρακτηρίζονται από την αναλογία (Si+Al)/O = 1/2.

Τα παραπάνω αρνητικά φορτία εξισορροπούνται από τα υπό ανταλλάξιμη μορφή κατιόντα, τα οποία συγκρατούνται χαλαρά εντός των κεντρικών κοιλοτήτων και συνήθως περιβάλλονται από μόρια νερού. Ο γενικός χημικός τύπος των ζεόλιθων είναι:



όπου: M= Na, K ή άλλα μονοσθενή κατιόντα,
D=Mg, Ca, Ba ή άλλα δισθενή κατιόντα.



Σχήμα 1.2: Δομή Ζεόλιθου [3]

1.2.3 Ιδιότητες

Σε αντίθεση με τα περισσότερα τεκτοπυριτικά ορυκτά η δομή των ζεόλιθων είναι αξιοσημείωτα ανοικτή, με όγκους κενών που φθάνουν το 50%. Διαθέτουν επαρκή χώρο για μεγάλου μεγέθους κατιόντα όπως το νάτριο, το κάλιο, το βάριο και το ασβέστιο, ακόμη και για μεγάλου μεγέθους μόρια και ομάδες κατιόντων όπως το νερό, τα αμμωνιακά, τα ιόντα ανθρακικού άλατος και τα ιόντα νιτρικών αλάτων. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να αποβάλλουν και να προσλαμβάνουν νερό μέσα από αντιστρεπτή διαδικασία. Το νερό αποβάλλεται συνεχώς με θέρμανση μέχρι περίπου 350°C και επαναπροσλαμβάνεται με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασία δωματίου. Τα μεγάλα κενά στη δομή τους εξηγούν τη χαμηλή πυκνότητα αυτών των μεταλλευμάτων.

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες:

1. Ικανότητα ενυδάτωσης σε υψηλό βαθμό
2. Διαθέτουν μικρή πυκνότητα και μεγάλο κενό όγκο, κατά την ενυδάτωση
3. Σταθερότητα κρυσταλλικής δομής
4. Μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα
5. Ομοιομορφία διαύλων, μοριακού μεγέθους
6. Ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών)
7. Ικανότητα κατάλυσης [H₄]

1.2.4 Χρήσεις

Οι χρήσεις των ζεόλιθων οφείλονται στις ξεχωριστές ιδιότητές τους και είναι πάρα πολλές. Ειδικότερα:

Χημεία: Μπορούν επιλεκτικά να δεσμεύσουν ιόντα μέσα στις δομικές κοιλότητές τους (μοριακά κόσκινα). Μερικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως μοριακά κόσκινα για την απομάκρυνση προσμίξεων ύδατος και νιτρικών από το φυσικό αέριο.

Βιομηχανία καταλυτών: Μπορούν να δεσμεύσουν μεγάλα μόρια και να επιτύχουν τη θραύση του σε μικρότερα τμήματα. Για παράδειγμα, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για τη διάσπαση μεγάλων οργανικών μορίων που βρίσκονται στο πετρέλαιο σε μικρότερα μόρια που αποτελούν τη βενζίνη (καταλυτική διάσπαση).

Φίλτρα: Μπορούν να αλληλεπιδράσουν με το νερό για να απορροφήσουν ή να απελευθερώσουν ιόντα (ιοντοεναλλαγή). Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως αποσκληρυντικά νερού, για να αφαιρέσουν ιόντα ασβεστίου, τα οποία αντιδρούν με το σαπούνι στον σχηματισμό αφρού. Το νερό φιλτράρεται με ζεόλιθο που περιέχει ιόντα νατρίου, ο οποίος δεσμεύει το ασβέστιο απελευθερώνοντας ιόντα νατρίου. Όταν ο ζεόλιθος δεν μπορεί να δεσμεύσει άλλο ασβέστιο, μπορεί να αναγεννηθεί μέσω έκπλυσης με κορεσμένο διάλυμα χλωριούχου νατρίου (αποβάλλοντας τα ιόντα ασβεστίου και αντικαθιστώντας τα ξανά με ιόντα νατρίου).

Περιβάλλον: Οι ζεόλιθοι συμβάλλουν σε ένα καθαρότερο και ασφαλέστερο περιβάλλον με πολλούς τρόπους. Χρησιμοποιούνται στον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο λόγω της εκλεκτικής ικανότητάς τους να προσροφούν το άζωτο από την ατμόσφαιρα. Επίσης, στα απορρυπαντικά σκόνης, οι ζεόλιθοι αντικαθιστούν τα επιβλαβή φωσφορικά άλατα. Ακόμη, χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση επιβλαβών οργανικών ουσιών που περιέχονται στο νερό, και στην απομάκρυνση των ιόντων βαρέων μετάλλων.

Στην ταφή ραδιενεργών αποβλήτων: Στις πυρηνικές εγκαταστάσεις Hanford στο Richland, της Ουάσιγκτον, ραδιενεργό στρόντιο-90 (SR 90) και καίσιο-137 (καίσιο 137) έχουν αφαιρεθεί από διαλύματα ραδιενεργών αποβλήτων μέσω της διέλευσής τους από δεξαμενές φυσικού ζεόλιθου (κλινοπτιλόλιθου). Ζεόλιθοι επίσης έχουν χρησιμοποιηθεί για την απορύπανση ραδιενεργών αποβλήτων από τις πυρηνικές εγκαταστάσεις του Three Mile Island και αλλού. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι τα αποτελεσματικότερα φίλτρα που έχουν βρεθεί για την απορρόφηση του διοξειδίου του θείου από τα αέρια αποβλήτων.

Δεδομένου ότι οι προσπάθειες να βελτιωθεί η ατμοσφαιρική ποιότητα συνεχίζονται, οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να βοηθήσουν να καθαρίσουν τα αέρια από τις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας που καίνε άνθρακα υψηλής περιεκτικότητας θείου.

Τρόφιμα: Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται επίσης στην υδρογόνωση των φυτικών ελαίων και σε πολλές άλλες βιομηχανικές διαδικασίες που περιλαμβάνουν οργανικές ενώσεις. Χρησιμοποιούνται επίσης στις ιχθυοκαλλιέργειες.

Ιατρική: Ο κλινοπτιλόλιθος ευνοεί την παραγωγή αντισωμάτων με επακόλουθη την αναστολή της εκδήλωσης ορισμένων ασθενειών. Μειώνει τα αμμωνιακά επίπεδα στο αίμα. Απομακρύνει τις τοξικές ουσίες από τον οργανισμό. Παρουσιάζει αντιβακτηριακή δράση, αντικαρκινική και αντιική δράση. Φυσικά πυριτικά ορυκτά, συμπεριλαμβανομένου του ζεόλιθου (κλινοπτιλόλιθου), έχει αποδειχθεί ότι παρουσιάζουν διάφορες βιολογικές δράσεις και έχουν χρησιμοποιηθεί επιτυχώς ως βοηθητικά εμβολίων. Μια νέα χρήση πολύ λεπτόκοκκου ζεόλιθου (κλινοπτιλόλιθου) είναι η πιθανή βοηθητική του δράση στην αντικαρκινική θεραπεία. Εργαστηριακές μελέτες σε ιστοκαλλιέργειες έδειξαν ότι ο λεπτόκοκκος κλινοπτιλόλιθος εμποδίζει την πρωτεϊνική κινάση B, προκαλεί την δράση των αντικαρκινικών πρωτεϊνών και σταματάει την αύξηση διάφορων καρκινικών κυττάρων. [H4]

1.3 Βερμικουλίτης

1.3.1 Γενικά στοιχεία

Ο βερμικουλίτης (Vermiculite) εντάσσεται στα πυριτικά ορυκτά και συγκεκριμένα στην υποομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών (phyllosilicates). Καθώς τα φυλλοπυριτικά ορυκτά κατηγοριοποιούνται, ο βερμικουλίτης κατατάσσεται στην ομάδα των αργίλων (clay minerals) με γενικότερο χημικό τύπο:



όπου $x = 1 - 1.4$ και $y =$ περίπου 8.

Σε μια πιο δομική κατάταξη των αργίλων, ο βερμικουλίτης ανήκει στους κρυσταλλικούς αργίλους με φυλλοειδή δομή, η οποία αποτελείται από δύο στρώματα τετραέδρων πυριτίου και ένα κεντρικό διοκταεδρικό ή τριοκταεδρικό στρώμα (τύπος τριών στρωμάτων) με τη διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος του βερμικουλίτη να συμβαίνει ισοδιάστατα. Ο βερμικουλίτης συναντάται παντού στον κόσμο αλλά τα σημαντικότερα σημεία εξόρυξης του σήμερα βρίσκονται στη Νότιο Αφρική, Κίνα, Ζιμπάμπουε, Βραζιλία και Η.Π.Α. [4]

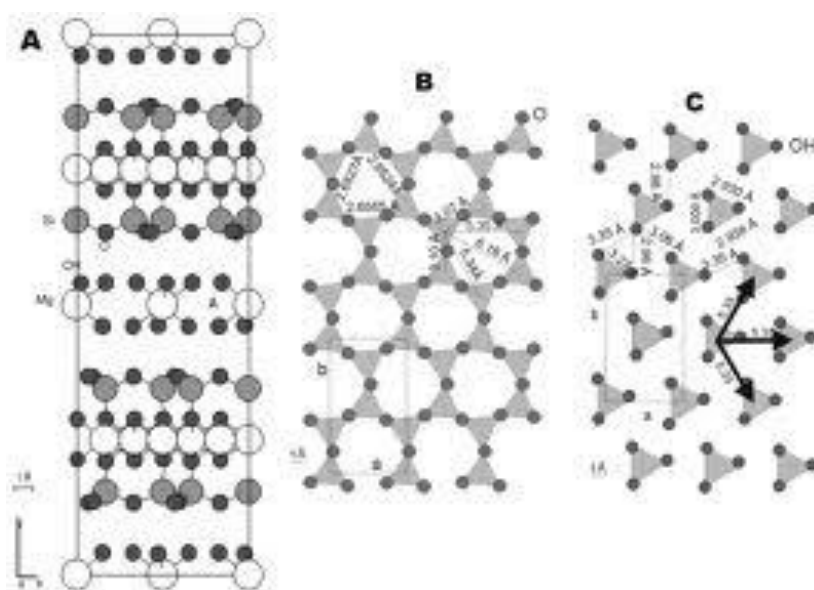
1.3.2 Δομή

Στη δομή του έχει δύο τετράεδρα Si με ένα ενδιάμεσο φύλλο οκταέδρου Al. Στα οκτάεδρα Al υπάρχει ισόμορφη αντικατάσταση του Mg^{2+} από Al ή Fe^{2+} . Χαρακτηριστικό του βερμικουλίτη είναι ότι δεσμεύει ενδοστοιβαδικό K^+ και το καθιστά μη διαθέσιμο για τη θρέψη των φυτών. Ο βερμικουλίτης αποτελείται από φύλλα τριοκταεδρικής μίκας (ή τάλκη) διαχωριζόμενα από στρώματα μορίων νερού,

τα οποία καταλαμβάνουν ένα συγκεκριμένο χώρο της τάξης των 4,98Å, που είναι περίπου το πάχος δύο μορίων νερού. Στη φυσική του μορφή, το ορυκτό αποτελείται από μια αλλοιωμένη μορφή μίκας και διπλά στρώματα νερού. Η δομή του χαρακτηρίζεται από ανεπάρκεια φορτίου και είναι ανισόρροπη λόγω των αντικαταστάσεων Si^{4+} από Al^{3+} . Η ανεπάρκεια φορτίου εξαλείφεται από κατιόντα τα οποία βρίσκονται κυρίως μεταξύ των στρωμάτων μίκας και είναι ιδιαίτερα εναλλάξιμα. Στο φυσικό ορυκτό, το κατιόν που εξισορροπεί την ανεπάρκεια φορτίου είναι το Mg^{2+} με την παρουσία, μερικές φορές μικρής ποσότητας Ca^{2+} . Με τη θέρμανση του βερμικουλίτη σε θερμοκρασία 500°C, το νερό ανάμεσα στα στρώματα μίκας απομακρύνεται, αλλά το ορυκτό ενυδατώνεται πολύ σύντομα με την έκθεση του σε υγρασία σε θερμοκρασία δωματίου. Το νερό υπάρχει σε δύο μορφές, “δεσμευμένο” και “αδέσμευτο”. Το δεσμευμένο νερό υπάρχει γύρω από το μαγνήσιο ως ένας φάκελος ενυδάτωσης από έξι μόρια νερού ανά Mg^{2+} , και το πιθανότερο παίρνει τη μορφή μιας οκταεδρικής ομάδας. Το αδέσμευτο νερό γεμίζει τα κενά μεταξύ των οκταεδρικών μονάδων νερού. Η δομή του βερμικουλίτη φαίνεται στο Σχήμα 1.3.

Η ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα του βερμικουλίτη παρουσιάζεται η υψηλότερη από όλα τα αργιλοπυριτικά ορυκτά. Η ικανότητα ιοντοεναλλαγής των αργίλων οφείλεται σε τρεις λόγους:

- η ύπαρξη σπασμένων δεσμών γύρω από τις άκρες των πυριτικών μονάδων, κάτι που δημιουργεί πλεόνασμα φορτίου το οποίο εξουδετερώνεται από κατιόντα τα οποία προσροφώνται.
- οι αντικαταστάσεις ιόντων που λαμβάνουν χώρα στο κρυσταλλικό πλέγμα και πιο συγκεκριμένα, στο τετραεδρικό στρώμα γίνεται αντικατάσταση τετρασθενούς πυριτίου με ιόντα τρισθενούς αργιλίου και στο οκταεδρικό στρώμα γίνονται αντικαταστάσεις ιόντων αργιλίου με ιόντα μικρότερου σθένους, κυρίως μαγνησίου.
- η αντικατάσταση υδρογόνων κάποιων εκτεθειμένων υδροξονίων από κατιόντα, τα οποία είναι εναλλάξιμα.



Σχήμα 1.3: Η δομή του βερμικουλίτη. [H5]

1.3.3 Ιδιότητες

Ο βερμικουλίτης χαρακτηρίζεται από υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής, ενώ ο όγκος του είναι δυνατόν να αυξηθεί ως και 100 φορές σε σχέση με τον αρχικό του, όταν το ορυκτό θερμαίνεται.

Άλλες ιδιότητες του βερμικουλίτη είναι οι ακόλουθες:

- Ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων αρκετά υψηλή (65-140meq/100g), που σημαίνει ότι μπορεί να αποθηκεύει θρεπτικά στοιχεία
- Ειδικό βάρος 0.9-1.4 g/cm³, πορώδες 96%, pH 7-7.2
- Όταν χρησιμοποιηθεί μαζί με τύρφη και άμμο στα υποστρώματα φυτικών καλλιεργειών μειώνει την απώλεια αζώτου, φωσφόρου και καλίου λόγω απορροής
- Σε μίγμα με τύρφη παρέχει την δυνατότητα συγκράτησης και απόδοσης μεγάλων ποσοτήτων νερού (μέχρι και 35% του βάρους του σε νερό). [4]

1.3.4 Χρήσεις

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

1.4 Περλίτης

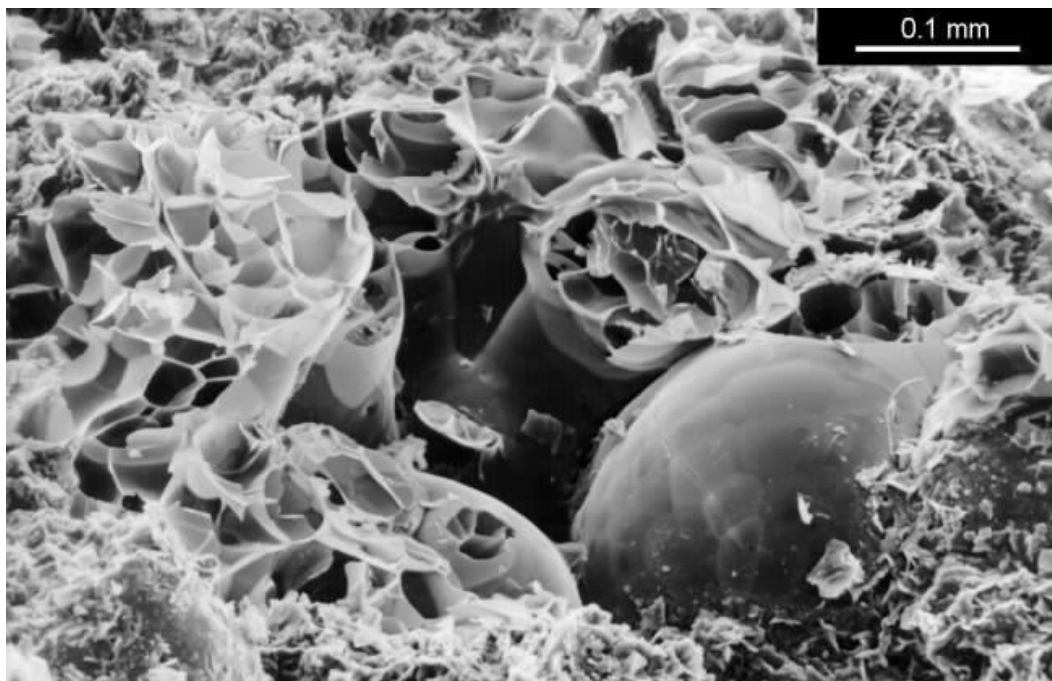
1.4.1 Γενικά στοιχεία

Ο περλίτης είναι ένα ηφαιστειογενές υαλώδες αργιλοπυριτικό πέτρωμα του οποίου η γενεσιουργός αιτία είναι η όξινη λάβα, που εγχύθηκε επιφανειακά ή υποθαλάσσια κατά την διάρκεια ηφαιστειακών δραστηριοτήτων. Η τελευταία στην συνέχεια ψύχθηκε και στερεοποιήθηκε ταχύτατα, υπό συνθήκες που δεν επέτρεψαν στα άτομα του ορυκτού να τοποθετηθούν σε σχηματισμούς κρυσταλλικού πλέγματος, γεγονός που έδωσε τελικά στον περλίτη την υαλώδη μορφή του. Ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επέδρασε για τον σχηματισμό του περλίτη ήταν η παρουσία νερού και διαφόρων αερίων που παγιδεύτηκαν στην μάζα του, την στιγμή της ψύξης και στερεοποίησης του. Το όνομα προέρχεται από την υφή του που χαρακτηρίζεται από την παρουσία κόκκων, θυμίζοντας μικρά μαργαριτάρια (πέρλες). Πετρογραφικά ο περλίτης είναι ένα ηφαιστειογενές υλικό. [H7]

1.4.2 Δομή

Ο περλίτης είναι άμορφο ηφαιστειακό γυαλί με σχετικά υψηλή περιεκτικότητα σε νερό. Η δομή του φαίνεται στο Σχήμα 1.4. Βρίσκεται στη φύση και έχει την ασυνήθιστη ιδιότητα να διογκώνεται όταν βρεθεί σε αρκετά υψηλή θερμοκρασία.

Σε θερμοκρασία από 650-900 °C ο περλίτης μαλακώνει (δεδομένου ότι είναι γυαλί) και το νερό, το οποίο είναι παγιδευμένο στην δομή του, διαφεύγει γεγονός που οδηγεί στη διόγκωση του υλικού από 7 έως 15 φορές. Ο διογκωμένος περλίτης έχει λευκό χρώμα, λόγω της ανακλαστικότητας των παγιδευμένων φυσαλίδων. Η φαινόμενη πυκνότητα του αδιόγκωτου περλίτη είναι περίπου 1100kg/m³ (1.1g/cm³). Αντίστοιχα η φαινόμενη πυκνότητα του διογκωμένου περλίτη είναι μεταξύ των τιμών 30–150 kg/m³ (0.03-0.15 g/cm³). [H6]



Σχήμα 1.4: Η δομή του περλίτη όπως φαίνεται από τη σάρωση ενός ηλεκτρονιοακού μικροσκοπίου σε ένα πυριτικό ορυκτό που περιέχει περλίτη. [H8]

1.4.3 Ιδιότητες

Η υφή του περλίτη αποτελεί ίσως το σημαντικότερο φυσικό χαρακτηριστικό του, αφού αποτελεί το κυριότερο κριτήριο αναγνώρισης και ποικίλει από ανοιχτόχρωμη αφρώδη (σαν της ελαφρόπετρας) έως λεπτόκοκκη περλιτική. Το χρώμα του φυσικού περλίτη ποικίλει από μαύρο έως λευκό με πιο συνηθισμένες τις αποχρώσεις του γκριζου. Το ειδικό βάρος του φυσικού πετρώματος ποικίλει από 2,36 g/cm³ μοιάζοντας αρκετά με αυτό του γυαλιού, έως 1,2 g/cm³ πλησιάζοντας σε τιμή το ειδικό βάρος της ελαφρόπετρας. Το ειδικό βάρος του περλίτη που εξορύσσεται στα Ελληνικά λατομεία κυμαίνεται μεταξύ 2.3 με 2,4 g/cm³. Η σκληρότητα του περλίτη παρουσιάζει διακυμάνσεις, από εξαιρετικής σκληρότητας ορυκτά μέχρι πετρώματα πολύ μαλακά και ψαθυρά. Η μεγάλη σημασία της ψαθυρότητας του περλίτη φαίνεται στο στάδιο της κονιοποίησης του πετρώματος σε μύλους, με στόχο τη δημιουργία κόκκων.

Επιπλέον ο περλίτης παρουσιάζει τα παρακάτω χαρακτηριστικά, που του προσδίδουν την ικανότητα να έχει τεράστια ποικιλία εφαρμογών :

- 1) Φυσική σταθερότητα
- 2) Χημική αδράνεια
- 3) Καθαρότητα και απουσία οσμών
- 4) Χαμηλό ειδικό βάρος
- 5) Θερμομονωτικές και ηχομονωτικές ιδιότητες
- 6) Ασφάλεια και ευκολία στη χρήση
- 7) Ουδέτερο pH
- 8) Βέλτιστος αερισμός και διατήρηση υγρασίας στις ρίζες για υπέργειες καλλιέργειες
- 9) Αποστειρωμένο υλικό

Με βάση την περιεκτικότητα του σε SiO_2 (70-75%) ο περλίτης κατατάσσεται στα όξινα πυριγενή πετρώματα. Το κυρίως πτητικό υλικό του περλίτη είναι το νερό, το οποίο βρίσκεται σε ποσοστό 3-5% και είναι παγιδευμένο στη δομή του. Το νερό του περλίτη υπάρχει σε δύο μορφές: ως μοριακό νερό και στη μορφή υδροξυλίων. Η αναλογία των δύο μορφών νερού ποικίλει και εξαρτάται από τον τρόπο δημιουργίας του περλίτη. Πιστεύεται, ότι η σύσταση του περλίτη και ιδιαίτερα το ποσοστό MgO και του CaO επηρεάζει τον ρυθμό με τον οποίο ενυδατώνεται. Η περλιτική υφή οφείλεται στη διάχυση του μοριακού νερού στην ηφαιστειακή ύαλο.

1.4.4 Χρήσεις

Το πεδίο εφαρμογών του περλίτη είναι τεράστιο και ολοένα διευρύνεται. Όλες όμως σχεδόν οι χρήσεις αφορούν τον διογκωμένο περλίτη που συνδυάζει ένα πλήθος ιδιοτήτων: μικρό μοριακό βάρος, τεράστια ειδική επιφάνεια και πορώδες, δυνατότητα κατεργασίας της επιφάνειας του περλίτη και μετατροπή της σε υδρόφοβη.

Ως υλικό χαμηλής πυκνότητας με εξαιρετικές ιδιότητες θερμομόνωσης και ηχομόνωσης, ο διογκωμένος περλίτης χρησιμοποιείται γενικά για την κατασκευή δομικών υλικών, επιχρισμάτων, καθώς και ως ελαφρύ σκυρόδεμα. Λόγω της ελεύθερης ροής του, η έγχυση περλίτη στις κοιλότητες θεωρείται εύκολη κι ως εκ τούτου, χρησιμοποιείται ευρέως ως υλικό πληρώσεως δαπέδων, ρωγμών και για τη δημιουργία ρύσεων στην οροφή. Παράλληλα, αποτελεί εξαιρετικό υλικό για την επισκευή οροφών, παρέχοντας επιπλέον μόνωση και αποστράγγιση. Επιπρόσθετα, με εξαιρετικές ιδιότητες θερμομόνωσης, ο περλίτης έχει χαμηλό κόστος, εύκολη εφαρμογή και δεν αλλάζει η μορφή του. Τέλος, μειώνει την μετάδοση του ήχου και έχει προστατευτικές ιδιότητες από την σκουριά και τους τερμίτες. Ο περλίτης είναι επίσης ιδανικός για μονώσεις χαμηλών θερμοκρασιών και κρυογενικού τύπου δοχείων. Η προσθήκη περλίτη στην γυψοκονία ή τσιμεντοκονία προσδίδει ελαφρότητα στο τελικό προϊόν, χαμηλότερο συντελεστή γραμμικής διόγκωσης, μεγαλύτερη ελαστικότητα, καλύτερη συγκόλληση στην επιφάνεια επίστρωσης και βελτιωμένες δυνατότητες κατεργασίας με σημαντική βελτίωση της θερμομόνωσης και της ηχομόνωσης του κτιρίου.

Άλλες κατασκευαστικές εφαρμογές περιλαμβάνουν υπόγειες μονώσεις, εσωτερικές κατασκευές καμινάδων, συστατικό χρώματος, κατασκευή γυψοσανίδων, καλυμμάτων οροφής και μονωτικών βάσεων.

Στις κηπευτικές εφαρμογές ο περλίτης χρησιμοποιείται παγκοσμίως ως συστατικό για ειδικά μείγματα χώματος κυρίως με τύρφη για τη δημιουργία του κατάλληλου υποστρώματος ανάπτυξης των φυλλωδών και ανθοφόρων καλλωπιστικών φυτών σε γλάστρες. Η επιτυχία του στη συγκεκριμένη περίπτωση οφείλεται στο συνδυασμό πολλαπλών ιδιοτήτων: παρέχει στα ριζικά την ιδανική αναλογία αέρα και νερού καθ' όλη τη διάρκεια του έτους και παρουσιάζει τις ιδανικότερες συνθήκες στράγγισης. Έρευνες έχουν δείξει πως τα υδροπονικά συστήματα βασισμένα σε περλίτη έχουν εξαιρετικές αποδόσεις. Άλλα πλεονεκτήματα που παρουσιάζει ο περλίτης στις κηπευτικές εφαρμογές είναι το ουδέτερο pH του και το γεγονός ότι δεν επιτρέπει την ανάπτυξη αγριόχορτων.

Όσο αφορά τις βιομηχανικές εφαρμογές του περλίτη, ο διογκωμένος περλίτης είναι ένα αποτελεσματικό και φτηνό μέσο διήθησης υγρών που χαρακτηρίζεται από μεγάλο πορώδες, χημική καθαρότητα, σταθερότητα, αδιαλυτότητα και αδράνεια. Ο διαβαθμισμένος περλίτης χρησιμοποιείται συχνά σε εργοστάσια φωσφορικού οξέως με στόχο την αύξηση της παραγωγικότητας της διεργασίας διήθησης μετά τον αντιδραστήρα καθώς επίσης και την κατακράτηση των αερίων HF με αποτέλεσμα την ελαχιστοποίηση της διάβρωσης και των περιβαλλοντικών επιπτώσεων από τις εκπομπές του HF στην ατμόσφαιρα. Ο περλίτης έχει πολλαπλές εφαρμογές υψηλής θερμοκρασίας σε χυτήρια και χαλυβουργεία, ιδίως ως μέσο πήξεως σκωρίας και κάλυψης της χοάνης. Ο διογκωμένος περλίτης χρησιμοποιείται ως μονωτικό συστατικό επιχρισμάτων για υψηλής ποιότητας χύτευση και ως συστατικό σε εξωθερμικούς δακτυλίους σωληνώσεων. [H7]

1.5 Μπεντονίτης

1.5.1 Γενικά Στοιχεία

Μπεντονίτες καλούνται οι άργιλοι που περιέχουν το ορυκτό μοντοριλλονίτη σε αναλογία άνω των 80 %. Οι μπεντονίτες χαρακτηρίζονται από πλαστικότητα και είναι κολλοειδείς, τόσο που μπορούν να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και φέρουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα της αύξησης του αρχικού τους όγκου (διόγκωσης).

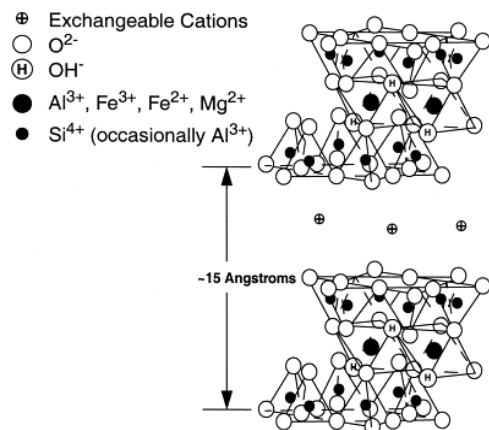
Οι μπεντονίτες διακρίνονται κυρίως σε δύο κατηγορίες:

- διογκούμενους, οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι του 20πλάσιου του αρχικού ξηρού όγκου τους ή σε περίσσεια νερού παραμένουν σε αιώρηση
- μη διογκούμενους, οι οποίοι προσροφούν μεν περισσότερο νερό σε σχέση με άλλες πλαστικές αργίλους, δεν διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν εντός του νερού πολύ γρήγορα.

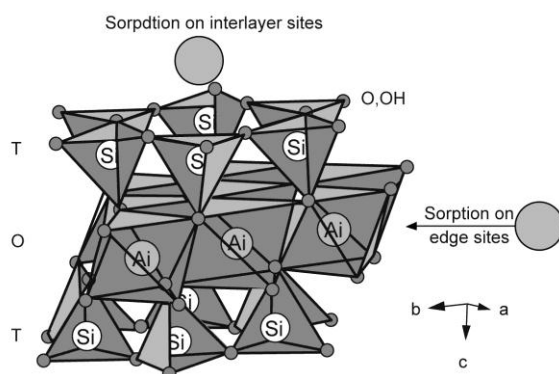
Μεταξύ αυτών των δύο κατηγοριών υπάρχουν στη φύση πολλές ενδιάμεσες μεταβατικές μορφές από τη μια κατηγορία στην άλλη. Η διαφορά τους έγκειται κυρίως στη σχέση των περιεχομένων οξειδίων του αργιλίου προς τα αλκάλια. Όσο η περιεκτικότητα των αλκαλίων αυξάνεται, με αντίστοιχη μείωση των οξειδίων αργιλίου, σιδήρου κλπ, τόσο εντονότερη γίνεται η ιδιότητα της διόγκωσης και αντιστρόφως.[5]

1.5.2 Δομή

Ο μπετονίτης συντίθεται από μονάδες αποτελούμενες από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου με ένα κεντρικό φύλλο οκταέδρων αργιλίου. Οι κορυφές όλων των τετραέδρων έχουν την ίδια διεύθυνση, προς το κέντρο της μονάδας. Τα φύλλα των τετραέδρων και οκταέδρων συνδυάζονται έτσι ώστε οι κορυφές των τετραέδρων κάθε φύλλου SiO_4 και ένα από τα στρώματα υδροξυλίων του φύλλου οκταέδρων να δημιουργούν ένα κοινό στρώμα. Τα άτομα που είναι κοινά στο στρώμα τετραέδρων και οκταέδρων μετατρέπονται σε O αντί OH. Τα στρώματα είναι συνεχόμενα προς τις -a και b κατευθύνσεις, ενώ είναι προσκολλημένα το ένα πάνω στο άλλο προς την c κατεύθυνση. Το νερό και άλλα πολικά μόρια έχουν τη δυνατότητα να διεισδύσουν μεταξύ των στρωμάτων των μονάδων προκαλώντας τη διόγκωση του πλέγματος του μοντμοριλλονίτη προς τη -c κατεύθυνση. Μεταξύ των μονάδων πυριτικών τετραέδρων εμφανίζονται εναλλάξιμα κατιόντα με αποτέλεσμα η διάσταση του -c άξονα του αφυδατωμένου μοντμοριλλονίτη να εξαρτάται από το μέγεθος του ενδιάμεσου στρώματος κατιόντων αυξανόμενη όσο αυξάνεται και το μέγεθος του κατιόντος.[7] Η δομή του μπετονίτη φαίνεται στα Σχήματα 1.5 και 1.6.



Σχήμα 1.5: Τρισδιάστατη απεικόνιση της δομής του μπετονίτη [6]



Σχήμα 1.6: Απεικόνιση των τριών φύλλων που δομούν τον μπετονίτη. [H9]

1.5.3 Ιδιότητες

Στα βαθύτερα στρώματα του υπεδάφους, ο μπεντονίτης είναι κυανοπράσινος, ενώ στην επιφάνεια του εδάφους παρουσιάζεται κιτρινοπράσινος ή τεφρός και μετά από ξήρανση αποκτά ανοιχτόχρωμα χρώματα. Οι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι πορώδεις, ενώ οι μη διογκούμενοι μοιάζουν με το δέρμα κροκόδειλου. Ο μπεντονίτης, όταν βυθίζεται σε νερό ή άλλα υγρά, διασκορπίζεται σε κολλοειδή τεμαχίδια μεγέθους 1-100 μm και διογκώνεται από 15 έως 30 φορές του αρχικού ξηρού βάρους του αυξάνοντας το ιζώδες και τη θιξοτροπία του υγρού. Έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα και η διόγκωση του είναι αναστρέψιμη. Αυτές οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται στους πολφούς γεωτρήσεων για να προκαλέσουν αιώρηση των θρυμμάτων γεώτρησης και να δημιουργήσουν αδιαπέραστο επικάλυμμα στα τοιχώματα των γεωτρήσεων, εμποδίζοντας έτσι τη μετανάστευση υγρών ή αέριων. Ο μπεντονίτης μπορεί να αποτελεί το 2-5% κ.β. ενός υδάτινου πολφού γεώτρησης που χρησιμοποιείται σε γεωτρήσεις μικρού έως μέσου βάθους. Όμως, για γεωτρήσεις μεγάλου βάθους (υψηλότερες θερμοκρασίες) και μεγάλης κλίσης, χρησιμοποιείται φυσικός ή συνθετικός μπεντονίτης σε αναλογία 1-2% κ.β. για την παρασκευή ελαιοπολφού γεώτρησης. Ο μπεντονίτης είναι το φθηνότερο από όλα τα υλικά ξήρανσης και είναι πολύ αποτελεσματικός σε θερμοκρασίες μικρότερες από 50°C προσροφώντας υδρατμούς μέχρι 40% του βάρους του σε υγρασία 100%. [7][8]

1.5.4 Χρήσεις

Οι πιο βασικές χρήσεις που έχει ο μπεντονίτης είναι:

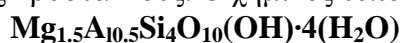
- Προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και προσροφητικό πρόσθετο σε προϊόντα
- Συνδετικό υλικό
- Καταλύτης
- Σταθεροποιητικό εδάφους και πηγή αποθήκευσης θρεπτικών συστατικών και υγρασίας
- Στεγανοποίηση των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων όσο και για την ταφή ραδιενεργών αποβλήτων
- Επεξεργασία υδάτων και βιομηχανικών αποβλήτων μέσω της δέσμευσης βαρέων μετάλλων και/η οργανικών ρυπαντών

Επίσης, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται για πολφούς γεωτρήσεων στην έρευνα και παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου, στην παρασκευή αντιόξινων δισκίων ή εκδόχων φαρμακευτικών προϊόντων, αποξεστικών καθαριστικών, υλικών ξήρανσης ή πήκτωσης και προϊόντων σωματικής περιποίησης. [8]

1.6 Ατταπουλγίτης

1.6.1 Γενικά στοιχεία

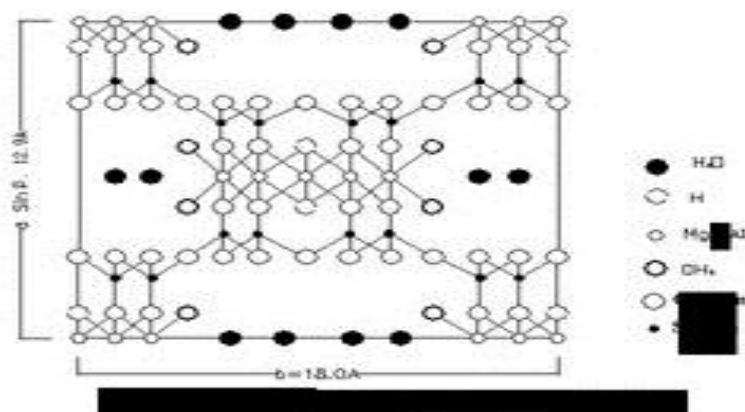
Ο ατταπουλγίτης είναι ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό ορυκτό και χαρακτηρίζεται από σύνθετη σύσταση πλούσια σε πυριτικά άλατα μαγνησίου και αργιλίου, με ιδιαίτερα ανοικτή δομή και επιμήκεις κρυστάλλους. Ο χημικός τύπος του ατταπουλγίτη είναι:



Ο ατταπουλγίτης είναι πλούσιος σε μαγνήσιο και εμφανίζεται συνήθως με ινώδη-επιμήκη μορφή. Σχηματίζεται κάτω από ειδικές συνθήκες με παρουσία διαλυμάτων πλούσιων σε μαγνήσιο όπως είναι οι πυθμένες των αλμυρών λιμνών ή από την αποσάθρωση σερπεντινικών πετρωμάτων. Σε μικρές ποσότητες βρίσκονται σε σύγχρονους θαλάσσιους πηλόλιθους που συνδέονται με ηφαιστειακή δραστηριότητα. [4]

1.6.2 Δομή

Το ορυκτό ατταπουλγίτης (ή παλιγορσκίτης) αποτελεί σημαντικό βιομηχανικό, αργιλικό ορυκτό λόγω της ιδιαίτερης κρυσταλλικής του δομής (Σχήμα 1.7). Πρόκειται για φυλλοπυριτικό ορυκτό (2:1), που παρουσιάζει ενδιάμεση διοκταεδρική και τριοκταεδρική δομή. Το πλέγμα του αποτελείται από συνεχείς, αλυσίδες τετραέδρων SiO_4 , που εκτείνονται παράλληλα στον x-άξονα (ινώδηςδομή) και ενώνονται με ανεστραμμένους δεσμούς Si-O-Si, δημιουργώντας ένα συνεχές τετραεδρικό και ένα ασυνεχές οκταεδρικό φύλλο. Οι οκταεδρικές θέσεις καταλαμβάνονται κύρια από ιόντα Mg^{2+} με μερική αντικατάσταση από Al^{3+} ή Fe^{3+} . Η ασυνεχής οκταεδρική δομή, δημιουργεί ελεύθερα κανάλια (free channels), που πληρώνονται με μόρια ζεολιθικού νερού. Ο συνδυασμός ινώδους δομής, καναλιών, μικροπόρων (διαμέτρου 200 Å) και χαμηλής κοκκομετρίας εξασφαλίζει μεγάλη ειδική επιφάνεια στο ορυκτό, καθιστώντας τον ισχυρά προσροφητικό υλικό ακόμα και στη φυσική του μορφή. [9]



Σχήμα 1.7: Η δομή του ατταπουλγίτη

1.6.3 Ιδιότητες

Ο ατταπουλγίτης είναι αργίλικό ορυκτό με δομή τύπου αλυσίδας, σχηματίζοντας βελονοειδείς ή ελασματοειδείς κρυστάλλους παρά λεπιδοειδείς (μπεντονίτης) ή πλακώδεις (καολίνης). Έτσι, όταν διασπείρεται, οι βελονοειδείς ελασματοειδείς κρύσταλλοι (1μm μήκος, 0,01μm πλάτος) είναι αδρανείς και δεν διογκώνονται, αλλά σχηματίζουν ένα τυχαίας διάταξης δικτυωτό πλέγμα παγιδεύοντας υγρά και παρέχοντας πυκνωτικές, ανασταλτικές και θιξοτροπικές (κολλοειδείς) ιδιότητες. Αντίθετα προς το νατριούχο μπεντονίτη, ο ατταπουλγίτης δεν κροκιδώνεται από ηλεκτρολύτες και είναι σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλος για χρήση ως πολφοί γεώτρησης όταν το νερό είναι πλούσιο σε άλατα ή ακόμη και σε γεωτρήσεις γεωθερμικών πηγών. Ο ατταπουλγίτης έχει μια εξαιρετική πορώδης δομή και το χαλαρά συγκροτημένο νερό του μπορεί να απομακρυνθεί μέσω θέρμανσης. Υπάρχει μία γενική σειρά για την ικανότητα προσρόφησης του ατταπουλγίτη που είναι: νερό > αλκοόλες > οξέα > αλδεΐδες > κετόνες > ολιφίνες > φυσικοί εστέρες > αρωματικές ενώσεις > κυκλοπαραφίνες > παραφίνες [αποχρωματιστικά λάδια]. [10]

1.6.4 Χρήσεις

Η πορώδης υφή και η μεγάλη περιοχή επιφάνειας του ατταπουλγίτη τον καθιστά κατάλληλο υλικό για την προσρόφηση υγρών καθώς και βαρέων μετάλλων. Επίσης λόγω της πορώδης υφής του χρησιμοποιείται ως απορρυπαντικό για την απομάκρυνση λιπών και ελαίων, όπως χρησιμοποιείται και ως αποχρωστική γαία λιπαντικών και παραφινών κάτι το οποίο το καθιστά χρήσιμο σε ραφιναρίες και σε διυλιστήρια. Χάρη στις κολλοειδείς του ιδιότητες ο ατταπουλγίτης μπορεί να σχηματίζει πηκτώματα με αποτέλεσμα να βρίσκει εφαρμογή σε βαφές ελαιοχρωματισμού, συγκολλητικά και σφραγιστικά υλικά. Χρησιμοποιείται επίσης ως πληρωτικό υλικό στην παραγωγή χαρτιού, ελαστικών και πολυμερών. [10]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2. ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.1 Εισαγωγή

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Δε μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν. Σε μικρή έκταση εισάγονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Εντούτοις, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να είναι τοξικά. Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα, επειδή τείνουν να βιοσυσσωρεύονται. Βιοσυσσώρευση σημαίνει αύξηση στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε έναν βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Οι ενώσεις συσσωρεύονται στα έμβια όντα οποτεδήποτε λαμβάνονται και αποθηκεύονται γρηγορότερα από ότι διασπώνται (μεταβολίζονται) ή εκκρίνονται. Ο όρος “βαρέα μέταλλα” συνήθως αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (Σκάνδιο, Sc) και του 84 (Πολώνιο, Po), ενώ ο όρος, συχνά αναφέρεται και για τα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου. Το αλουμίνιο (ατομικός αριθμός 13) και τα μεταλλοειδή Αρσενικό και Σελήνιο (ατομικοί αριθμοί 33 και 34) περιλαμβάνονται συχνά στη γενικευμένη τάξη των ρυπογόνων ουσιών. Τα βαρέα μέταλλα διαφέρουν από τους ανθρωπογενείς ρύπους, διότι συχνά απαντώνται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών, όπως η αποσάθρωση πετρωμάτων και ορυκτών. Είναι συντηρητικοί ρύποι, δηλαδή η συνολική τους μάζα παραμένει σταθερή παρόλο που μπορεί να αλλάξει η χημική τους μορφή. Σε αντίθεση με τις τοξικές οργανικές ενώσεις, τα βαρέα μέταλλα δεν μπορούν να μετατραπούν σε αβλαβή προϊόντα. Ακόμη τα πτητικά μέταλλα (Cd, Zn, Hg, Pb) εκπέμπονται από αέρια καπνοδόχων και οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις από As, Se και Cr, τα οποία μπορούν να κατακρημιστούν σε επιφανειακά ύδατα και εδάφη με ξηρή απόθεση. Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στους ζώντες οργανισμούς οφείλεται στη δηλητηρίαση των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό χημικών ενώσεων των μεταλλοϊόντων με τις δραστικές ομάδες των οργανικών μορίων των ενζύμων. Στο Σχήμα 2.1 φαίνεται η συμβολή των βαρέων μετάλλων στη βιοσυσσώρευση, καθώς δεσμεύονται από τα φυτά και μεταφέρονται μέσω αυτών σε άλλους οργανισμούς αφού είναι μη βιοδιασπώμενα [11].



Σχήμα 2.1: Τα βαρέα μέταλλα στο έδαφος [H10]

2.2 Χρόμιο

2.2.1 Γενικά στοιχεία

Το χρώμιο (Chromium) είναι χημικό στοιχείο με σύμβολο Cr και ατομικό αριθμό 24. Είναι αργυρόλευκο γυαλιστερό και σκληρό μέταλλο με υψηλό σημείο τήξης. Το όνομά του προέρχεται από την ελληνική λέξη «χρώμα», επειδή έχει πολλές έγχρωμες ενώσεις. Ανήκει στην ομάδα της 1^{ης} κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Το χρώμιο δεν απαντάται ελεύθερο στην φύση αλλά εξάγεται από τα ορυκτά του, κυριότερο από τα οποία είναι ο χρωμίτης (FeCr₂O₄).

Το χρώμιο είναι το 21^ο πιο συνηθισμένο στοιχείο στην επιφάνεια της γης με μέση συγκέντρωση 100 mg/L. Η συγκέντρωσή του στο χώμα είναι μεταξύ 1 και 3000 mg/kg, στο θαλασσίνο νερό 5 με 800 μg/L και στα ποτάμια και τις λίμνες από 26 μg/L έως 5,2 mg/L. Η σχέση μεταξύ του Cr⁺³ και του Cr⁺⁶ εξαρτάται άμεσα από το pH και τα οξειδωτικά στοιχεία της περιοχής, αλλά στις περισσότερες περιπτώσεις το Cr⁺³ υπερισχύει, παρόλο που σε μερικές περιοχές τα υπόγεια ύδατα μπορούν να περιέχουν έως και 39 μg χρωμίου συνολικά και τα 30 μg από αυτά να είναι Cr⁺⁶. [H11]

2.2.2 Ιδιότητες

Το χρώμιο είναι ένα λαμπερό, σκληρό μέταλλο που, όταν γυαλίζεται, δίνει μια όμορφη μεταλλική λάμψη. Γι' αυτό η βιομηχανία το χρησιμοποιεί για την παρασκευή εντυπωσιακών μεταλλικών αντικειμένων. Το χρώμιο, επίσης, είναι αξιοσημείωτο για τις μαγνητικές του ιδιότητες: είναι το μόνο στερεό στοιχείο που μπορεί να μην έλκεται μαγνητικά σε θερμοκρασία δωματίου (ή χαμηλότερη). Πάνω από τους 38°C έρχεται σε παραμαγνητική κατάσταση. [H11] Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι ιδιότητες του χρωμίου.

Πίνακας 2.1: Ιδιότητες του χρωμίου [H11]

Γενικές Ιδιότητες	
Όνομα	Χρόμιο
Σύμβολο	Cr
Μαζικός αριθμός	52
Ατομικός αριθμός	24
Κατηγορία στοιχείου	Στοιχείο μετάπτωσης
Ομάδα, Περίοδος, Τομέας	6,4,d
Ατομικό Βάρος	51.996g/mol
Φυσικές Ιδιότητες	
Φάση	στερεή
Πυκνότητα (στους 20°C)	7.19 g/cm ³
Πυκνότητα υγρού (στο σημείο τήξης)	6.3 g/cm ³
Σημείο τήξης	2180 K, 1907 °C, 3465 °F
Σημείο βρασμού	2944 K, 2671 °C, 4840 °F
Θερμότητα τήξης	21,0 kJ/mol
Θερμότητα εξάτμισης	339.5 kJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα (25°C)	23.35 kJ/mol

Ατομικές Ιδιότητες	
Αριθμοί οξείδωσης	6,5,4,3,2,1,-1,-2
Ισότοπα	26
Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)	1.66
Απόλυτη Ηλεκτραρνητικότητα (ev)	3.72
Δυναμικό (V)	-0,71
Ηλεκτρονιακή διαμόρφωση	[Ar] 3d ⁵ 4s ¹
Ηλεκτρόνια ανα στοιβάδα	2,8,13,1
Ενέργειες Ιονισμού	1 ^{ου} : 652.9 kJ/mol , 2 ^{ου} : 1590.6 kJ/mol, 3 ^{ου} :2987 kJ/mol

2.2.3 Χρήσεις

Το χρώμιο και οι ενώσεις του βρίσκουν ευρεία εφαρμογή, στη μεταλλουργία, στην παραγωγή πυρίμαχων υλικών και στη χημική βιομηχανία. Ειδικότερα ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), χρησιμοποιούνται στη χημική βιομηχανία είναι οι εξής:

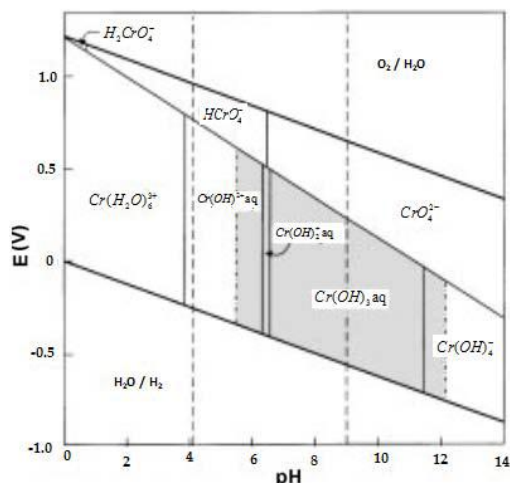
- Παραγωγή χρωμάτων και χρωστικών
- Επιμεταλλωτήρια
- Βυρσοδεψεία (κατά κύριο λόγο ενώσεις του Cr(III))
- Παρασκευή βερνικιών για τη συντήρηση του ξύλου
- Κατασκευή υλικών ηλεκτροσυγκόλλησης
- Παρασκευή αντισκωριακών των μεταλλικών επιφανειών
- Κλωστοϋφαντουργεία
- Παραγωγή μελανιού των φωτοτυπικών μηχανημάτων
- Μαγνητοταινίες
- Ως καταλύτης
- Τσιμεντοβιομηχανία

Επιπροσθέτως, το χρώμιο χρησιμοποιείται στα οδοντοτεχνικά κράματα όπως: CoCr και NiCr. Σημαντική εφαρμογή βρίσκει, επίσης, στην κατασκευή χρωμιοχαλύβων, οι οποίοι είναι ανοξείδωτοι, αλλά και στην επιχρωμίωση μετάλλων που επιθυμείται η προστασία τους από τη διάβρωση. [12]

2.2.4 Χημεία Χρωμίου

Το χρώμιο μπορεί να εμφανιστεί σε διαφορές χημικές ενώσεις, με 3 κύριες οξειδωτικές μορφές: το στοιχειακό χρώμιο (0), το τρισθενές χρώμιο(III) και το εξασθενές χρώμιο(VI). Ωστόσο στο περιβάλλον εμφανίζεται κυρίως ως τρισθενές χρώμιο Cr(III) και ως εξασθενές χρώμιο Cr(VI) που είναι πιο σταθερές. Το Cr(IV) και το Cr(V) είναι ασταθείς μορφές που μεσολαβούν στις αντιδράσεις και στις καταστάσεις οξείδωσης του τρισθενούς χρωμίου Cr(III). Το τρισθενές χρώμιο είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο στη δίαιτα του ανθρώπου για την ενεργοποίηση της ινσουλίνης. Το εξασθενές χρώμιο, (VI) είναι η δεύτερη πιο σταθερή μορφή του χρωμίου και στη φύση συναντάται στο σπάνιο ορυκτό κροκοίτη (PbCrO). Γενικότερα όμως όπου συναντάται είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενούς δραστηριότητας.

Η παρουσίαση των συνθηκών του pH και του δυναμικού οξειδώσεως, σύμφωνα με τις οποίες κάθε χημικό είδος είναι θερμοδυναμικά σταθερό, γίνεται με τη βοήθεια του διαγράμματος Pourbaix. Ένα τέτοιο διάγραμμα για το Cr σε αραιά υδατικά διαλύματα, παρουσία αέρα και απουσία οποιουδήποτε συμπλοκοποιητικού μέσου, εκτός από το H₂O ή το HO⁻, φαίνεται στο Σχήμα 2.2. [12]

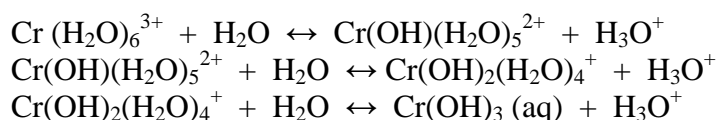


Σχήμα 2.2: Διάγραμμα Pourbaix για το Cr. [12]

Συνήθως στη φύση το χρώμιο βρίσκεται με την μορφή τρισθενούς χρωμίου και έτσι συναντάται στον αέρα, το έδαφος, το νερό, τα υπόγεια ύδατα και στη σκόνη των ηφαιστειών. Το τρισθενές χρώμιο αποτελεί χρήσιμο ιχνοστοιχείο για πολλά είδη οργανισμών και για τον άνθρωπο. Το μεγαλύτερο μέρος του τρισθενούς χρωμίου που βρίσκεται στο έδαφος δεν διαλύεται εύκολα στο νερό και μπορεί να εμπλουτίζει το έδαφος με ιχνοστοιχεία βοηθώντας τις καλλιέργειες. Όταν όμως η ποσότητα του χρωμίου στο έδαφος αυξάνεται, μπορεί να οδηγήσει σε υψηλότερες συγκεντρώσεις στις καλλιέργειες, οπότε μπορεί να προκύψουν αρνητικές επιπτώσεις. [H12]

2.2.5 Τρισθενές Χρώμιο

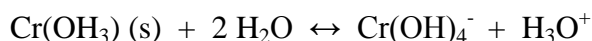
Η παρουσία του τρισθενούς χρωμίου, η συγκέντρωση και οι χημικές μορφές με τις οποίες εμφανίζεται σε ένα συγκεκριμένο περιβάλλον εξαρτώνται από διάφορες χημικές και φυσικές διεργασίες, όπως η υδρόλυση, ο σχηματισμός συμπλόκων, οι αντιδράσεις οξειδοαναγωγής και η προσρόφηση. Το Cr(H₂O)₆³⁺ είναι ένα μετρίως ισχυρό οξύ (pK~4) και οι μη πρωτονιωμένες μορφές του, οι οποίες συμβολίζονται χάριν απλότητας ως CrOH²⁺ (aq), Cr(OH)₂⁺(aq) και Cr(OH)₃(aq) κυριαρχούν διαδοχικά μεταξύ των τιμών pH 4 έως 10.



Το Cr(OH)₃ (υδροξείδιο του Cr (III)) είναι ελάχιστα διαλυτό στην περιοχή του pH από 5.5 ως 12 (ελάχιστο ανάμεσα σε pH 6.5 και 11.5) και η περιοχή αυτή συμπίπτει σε σημαντικό βαθμό με την περιοχή pH των φυσικών υδάτων. [12]

Κατά συνέπεια, τα ύδροξυ – σύμπλοκα CrOH²⁺ (aq) Cr(OH)₂⁺ (aq) αναμένονται να είναι οι κυρίαρχες μορφές του Cr(III) στο περιβάλλον.

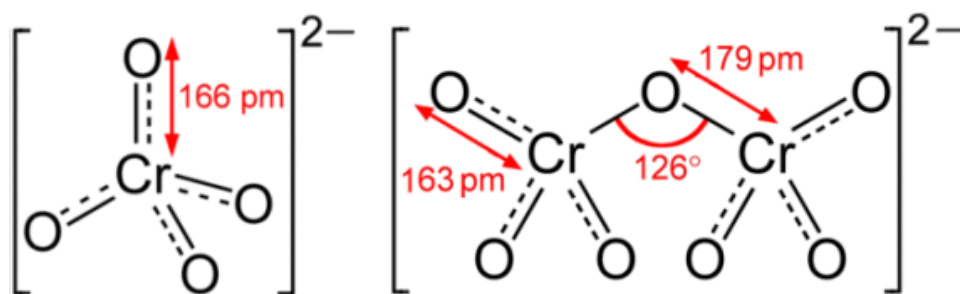
Το $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (aq) παρουσιάζει επαμφοτερίζουσα συμπεριφορά και σε υψηλότερες τιμές pH μετατρέπεται σε ευδιάλυτο τετρα - υδροξο σύμπλοκο $\text{Cr}(\text{OH})_4^-$



Στα πιο πυκνά διαλύματα $\text{Cr}(\text{III})$ (με συγκέντρωση, $C > 10^{-6}$ M) μπορεί επίσης, να εμφανιστούν και τα πολυπυρηνικά προϊόντα υδρόλυσης: $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$, $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$. Το τρισθενές χρώμιο $\text{Cr}(\text{III})$ θεωρείται σκληρό οξύ κατά Lewis και έχει την τάση να σχηματίζει σύμπλοκα με έξι υποκαταστάτες (αριθμός μοριακής σύνταξης = 6) οκταεδρικής δομής, όπως νερό, αμμωνία ουρία, αιθυλενοδιαμίνη και με φυσικές ή συνθετικές οργανικές ενώσεις. Τα σύμπλοκα που σχηματίζει το τρισθενές χρώμιο με υποκαταστάτες πλην του OH^- , όταν αυτοί είναι σε μορφή διακριτών μορίων ή ιόντων, αυξάνουν την διαλυτότητά του. Όταν, όμως, τα άτομα του δότη είναι ενωμένα σε πολυμερή συστήματα όπως τα χουμικά οξέα, τότε τα σύμπλοκα του τρισθενούς χρωμίου θεωρούνται πως έχουν μικρή κινητικότητα. Εάν όμως η συμπλοκοποίηση με τέτοιου είδους υποκαταστάτες, μπορεί να αγνοηθεί, στις οξειδοαναγωγικές συνθήκες και τιμές pH που συνήθως επικρατούν στα φυσικά συστήματα, τότε το Cr απομακρύνεται από το διάλυμα ως $\text{Cr}(\text{OH})_3$, ή αν υπάρχει $\text{Fe}(\text{III})$, με τη μορφή $\text{Cr}_x \text{Fe}_{1-x}(\text{OH})_3$ (όπου x είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του Cr). [13]

2.2.6 Εξασθενές Χρώμιο

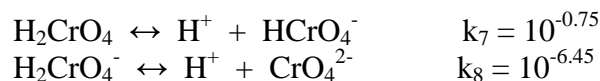
Το $\text{Cr}(\text{VI})$ απαντάται ως χρωμικό ανιόν $\text{HCrO}_4^-/\text{CrO}_4^{2-}$ ή ως διχρωμικό ανιόν $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Σχήμα 2.3)



Σχήμα 2.3: Οι μορφές του $\text{Cr}(\text{VI})$. Αριστερά φαίνεται το χρωμικό ανιόν και δεξιά το διχρωμικό ανιόν. [H13]

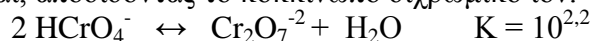
Οι μορφές αυτές είναι διαλυτές στο νερό και οι σχηματισμός κάθε μιας εξαρτάται από το pH και από την συνολική συγκέντρωση του εξασθενούς χρωμίου.

Το H_2CrO_4 ανήκει στα ισχυρά οξέα και για $\text{pH} > 1$ επικρατούν οι μη πρωτονιωμένες μορφές:



Για τιμές pH μεγαλύτερες από 7 κυρίαρχη μορφή είναι μόνο τα χρωμικά (CrO_4^{2-}) ιόντα σε όλο το εύρος της συγκέντρωσης του διαλύματος.

Στην περιοχή pH μεταξύ 1 και 6, το HCrO_4^- είναι η κυρίαρχη μορφή του εξασθενούς χρωμίου μέχρι συγκέντρωσης 10^{-2} M, όπου σε μεγαλύτερη συγκέντρωση συμπυκνώνεται, αποδίδοντας το κοκκινωπό διχρωμικό ιόν.



Αυτές οι μορφές αποτελούν πολλές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, οι οποίες είναι αρκετά διαλυτές και, επομένως, εμφανίζουν κινητικότητα στο περιβάλλον. Ωστόσο, τα οξυανιόντα του εξασθενούς χρωμίου μπορούν εύκολα να αναχθούν σε τρισθενείς μορφές από δότες ηλεκτρονίων, όπως η οργανική ύλη ή άλλες ανόργανες αναγωγικές ενώσεις, οι οποίες υπάρχουν στο έδαφος, το νερό και την ατμόσφαιρα. [12]

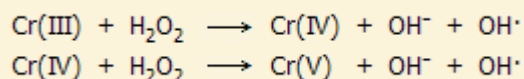
2.2.7 Χρώμιο στον ανθρώπινο οργανισμό

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). Ο παράγοντας GTF μαζί με την ινσουλίνη ρυθμίζουν την ποσότητα της γλυκόζης στο αίμα. Έλλειψη χρωμίου, όπως παρατηρήθηκε σε πειραματόζωα, προκαλεί αύξηση του σακχάρου στο αίμα και εμφάνιση γλυκόζης στα ούρα. Ενδείκνυται η πρόσληψη 30 έως 50 μg Cr(III) ημερησίως, ενώ ποσότητες μέχρι 200 μg δεν έχει αναφερθεί ότι προκαλούν προβλήματα υγείας. Αντίθετα, το εξασθενές χρώμιο έχει χαρακτηριστεί ως αποδεδειγμένα καρκινογόνο. 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. Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών μελετών έχουν επιβεβαιωθεί και σε εργαστηριακά πειράματα (σε ζώα). Υπάρχουν αρκετά πειραματικά δεδομένα ότι ενώσεις του Cr(VI) καταστρέφουν το DNA και προκαλούν μεταλλάξεις. Επίσης, εισπνοή σωματιδίων που περιέχουν σχετικά υψηλές συγκεντρώσεις Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει έλκος, αιμορραγία, κνησμό και φτέρνισμα. Κατάποση υψηλών ποσοτήτων Cr(VI) μπορεί να προκαλέσει καταστροφή των νεφρών και του ήπατος, έλκος στομάχου και γαστρεντερικό ερεθισμό, ακόμα και θάνατο. Ακόμη, 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) [14].

Το Cr(VI), ως χρωμικά ιόντα, λόγω δομικής ομοιότητας με τα θειικά και τα φωσφορικά ιόντα, εισέρχεται στα κύτταρα μέσω της κυτταρικής μεμβράνης χρησιμοποιώντας το φυσιολογικό σύστημα διακίνησης αυτών των ιόντων. Στο εσωτερικό των κυττάρων αντιδρά με τις αναγωγικές ουσίες που θα βρει εκεί και ανάγεται σε Cr(III) το οποίο φαίνεται ότι είναι και ο "πραγματικός κίνδυνος".

Αντίθετα, οι οκταεδρικής σύνταξης ενώσεις του Cr(III), λόγω του όγκου και της δυσδιαλυτότητας πολλών από αυτές, διαπερνούν την κυτταρική μεμβράνη αργά ή και καθόλου. Γι' αυτό το λόγο το Cr(VI) είναι η επικίνδυνη μορφή του χρωμίου και όχι το Cr(III). Έρευνες έδειξαν ότι με την είσοδο του Cr(VI) στο κύτταρο, αυτό ανάγεται από το πλήθος των αναγωγικών ουσιών και ενζύμων (όπως η γλουταθειόνη) κατά στάδια σε χαμηλότερο επίπεδο σθένους. Τα ενδιάμεσα προϊόντα αναγωγής του χρωμίου με το υπεροξειδίου του υδρογόνου (H_2O_2), ενός φυσικού συστατικού του κυτταροπλάσματος (σε πολύ μικρές βέβαια συγκεντρώσεις), παράγουν δραστικές οξυγονούχες ρίζες (ιδιαίτερα τη ρίζα υδροξυλίου, $\text{OH}\cdot$). Οι έρευνες έδειξαν ότι το Cr(V), Cr(IV) και Cr(III) με το H_2O_2 μπορούν να δημιουργήσουν τις ρίζες $\text{OH}\cdot$ με

αντιδράσεις (τύπου αντίδρασης Fenton, δηλ. της αντίδρασης Fe(II) με το H₂O₂) όπως:



Οι ρίζες OH[·] προκαλούν οξειδωτικές βλάβες στο DNA και συγκεκριμένα παρέχουν την οξειδωμένη μορφή της γουανοσίνης, την 8-υδροξυδεοξυ-γουανοσίνη (8-OHdG) [14].

2.2.8 Χρώμιο στο περιβάλλον

Το χρώμιο είναι ευρέως διαδεδομένο στη φύση με φυσική αφθονία στο φλοιό της Γης (μέση συγκέντρωση 100 mg/L). Τα επίπεδά του σε μη ρυπασμένα επιφανειακά ύδατα κυμαίνονται στην περιοχή 1 - 10 μg/L, ενώ στο πόσιμο νερό οι συγκεντρώσεις του βρίσκονται στην περιοχή 0,4 - 8 μg/L. Στον αέρα βρίσκεται σε συγκεντρώσεις <0,1 μg/m³. Η περιεκτικότητα των περισσότερων πετρωμάτων σε χρώμιο κυμαίνεται από 5 έως 1800 mg/kg. Στα περισσότερα εδάφη υπάρχει σε χαμηλές περιεκτικότητες (2-60 mg/kg). Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό είναι διαθέσιμο στα φυτά (μέχρι 0,19 mg/kg) και δεν έχει διευκρινιστεί επαρκώς το κατά πόσο το χρώμιο είναι γι' αυτά ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο. Σχεδόν όλο το χρώμιο στη φύση βρίσκεται στη μορφή του τρισθενούς χρωμίου. Το εξασθενές χρώμιο, που απαντάται στο περιβάλλον είναι σχεδόν αποκλειστικά ανθρωπογενούς προέλευσης. Διάφορες βιομηχανίες εκπέμπουν στον αέρα, στο νερό και στο έδαφος πλήθος ενώσεων του Cr(VI). Το Cr(VI) είναι σταθερό στον αέρα και στο καθαρό νερό, αλλά ανάγεται ταχύτατα προς Cr(III), όταν έρθει σε επαφή με οργανική ύλη στο νερό, στο έδαφος και σε ζωντανούς οργανισμούς. Το Cr(VI) θεωρείται ευκίνητο στο υδάτινο περιβάλλον, παραμένει στη διαλυτή φάση και είναι βιοδιαθέσιμο. Επίσης είναι ισχυρά τοξικό και οι τιμές τοξικότητας LC50 (LC50: Lethal Concentration 50, η συγκέντρωση που θανατώνει το 50% του πληθυσμού του εξεταζόμενου είδους) του Cr(VI) σε διάφορους μικροοργανισμούς κυμαίνονται από 0,032 - 6,4 mg/L. Αντίθετα το Cr(III) θεωρείται "μη ευκίνητο", καθώς έχει τάση να προσροφάται στα αιωρούμενα σωματίδια και στο ίζημα και για τον λόγο αυτό θεωρείται ως σχετικά αδρανές, λιγότερο βιοδιαθέσιμο και μειωμένης τοξικότητας ως προς τους υδρόβιους οργανισμούς. Στο Σχήμα 2.4 και 2.5 φαίνεται η ρύπανση υδάτινων αποδεκτών στον Ασπρόπυργο και στον Ασωπό αντίστοιχα, από την απόρριψη αποβλήτων που περιέχουν χρώμιο. [15]



Σχήμα 2.4: Μόλυνση από εξασθενές χρώμιο στον Ασπρόπυργο (αριστερά) και στον Ασωπό (δεξιά). [H14 & H 15]

Το χρώμιο που υπάρχει στην ατμόσφαιρα προέρχεται από ανθρωπογενείς πηγές, οι οποίες αντιπροσωπεύουν ποσοστό 60-70%, καθώς και από φυσικές πηγές, που αντιπροσωπεύουν ποσοστό 30-40%. Οι κύριες ανθρώπινες δραστηριότητες που συμβάλλουν στην αύξηση του χρωμίου στην ατμόσφαιρα είναι: οι μεταλλουργικές βιομηχανίες, η παραγωγή πυρίμαχων τούβλων, η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, η χρήση καυσίμων και η παραγωγή ενώσεων του χρωμίου, κυρίως τα χρωμικά και διχρωμικά άλατα, οι χρωστικές ουσίες, το τριοξείδιο του χρωμίου κ.λ.π.

Άλλες πιθανές πηγές του ατμοσφαιρικού χρωμίου οι οποίες έχουν όμως μικρότερη σημασία είναι η βιομηχανίες: τσιμέντου, η παραγωγή του φωσφορικού οξέος με θερμικές διεργασίες, και η καύση των απορριμμάτων και ιλύος. Οι κύριες φυσικές πηγές είναι οι ηφαιστειακές εκρήξεις και η διάβρωση του εδάφους και των πετρωμάτων. Οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις του χρωμίου (5-13 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) έχουν παρατηρηθεί πάνω από το νότιο Πόλο. Οι μέσες τιμές των ατμοσφαιρικών συγκεντρώσεων αυτού του μετάλλου είναι, εντούτοις, πολύ υψηλότερες και κυμαίνονται από 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ στις αγροτικές περιοχές, έως 10 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ σε ρυπασμένες αστικές περιοχές. Η συγκέντρωση του χρωμίου σε κάποια χρονική στιγμή και περιοχή, εξαρτάται από την ένταση των βιομηχανικών διεργασιών, την εγγύτητα της περιοχής στις πηγές, την ποσότητα του χρωμίου που απελευθερώνεται και τις μετεωρολογικές συνθήκες. [12] Είναι προφανές ότι ο προσδιορισμός του ολικού χρωμίου στα περιβαλλοντικά δείγματα ελάχιστες πληροφορίες μπορεί να δώσει, ενώ επιβάλλεται ο προσδιορισμός των χημικών ειδών του χρωμίου. Ιδιαίτερη σημασία έχει ο προσδιορισμός του εξασθενούς χρωμίου στα βιομηχανικά αλλά και στα αστικά απόβλητα, γιατί συχνά ανιχνεύονται υψηλές συγκεντρώσεις του. Οι υψηλές αυτές συγκεντρώσεις είναι δυνατό να επηρεάσουν και τη βιολογική επεξεργασία τους (κυρίως τη νιτροποίηση), ειδικά σήμερα όπου υπάρχει τάση συνεπεξεργασίας αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων σε μονάδες ενεργού ιλύος.[15]

2.2.9 Νομοθεσία για το χρώμιο

Στη συνέχεια παρατίθεται πίνακας όπου παρουσιάζεται το νομοθετικό πλαίσιο για το χρώμιο:

Πίνακας 2.2: Ισχύουσα νομοθεσία για το χρώμιο

Νομοθεσία	Περιγραφή
Οδηγία 96/61/EK (IPPC)	Αφορά στην πρόληψη και τον έλεγχο της ρύπανσης από βιομηχανικές δραστηριότητες.
Απόφαση 2000/479/EK (EPER)	Πρόβλεψη α) της δυνατότητας πρόσβασης του κοινού στην πληροφόρηση σε θέματα ρύπανσης του περιβάλλοντος, β) της βελτίωσης της περιβαλλοντικής επίδοσης των βιομηχανιών και γ) της αξιολόγησης της προόδου αναφορικά με την τήρηση των περιβαλλοντικών στόχων που έχουν τεθεί μέσω εθνικών και διεθνών συμφωνιών και συμβάσεων
Κανονισμός(EK) αριθ. 1907/2006/EK (Reach)	Βελτίωση της προστασίας της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος μέσα από την καλύτερη και πιο έγκαιρη ταυτοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών
Οργανισμός OSHA PEL (Occupational Safety and Health Administration)	Θέσπιση ορίου έκθεσης εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακούς χώρους
Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)	Θέσπιση ορίου έκθεσης εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο σε εργασιακούς χώρους
Οδηγία 2000/53/EK (ELV)	Καθορισμός μέγιστου ορίου του εξασθενούς χρωμίου στο 0,1 wt.% για τα οχήματα
Οδηγία 2002/95/EK (RoHs)	Περιορισμός της χρήσης των επικίνδυνων ουσιών όπως το εξασθενές χρώμιο
Οδηγία 98/83/EC	Θέσπιση του ανώτατου επιτρεπτού ορίου για τα ολικό χρώμιο στα 50 μg/l στο πόσιμο νερό
ΚΥΑ 4859/ 726	Ρύθμιση του ορίου των εκπομπών του ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη) από 0,6 έως 3 mg/l
ΚΥΑ 50388/2704/Ε103(ΦΕΚ1866/Β/03)	Θέσπιση ορίων εκπομπών ολικού και εξασθενούς χρωμίου σε ποτάμια και κατάργηση άλλων διατάξεων που αντίκεινται σε αυτήν
Οδηγία 76/464	Περί απελευθέρωσης χρωμίου σε υδρόβια περιβάλλοντα

2.2.9.1 ΟΔΗΓΙΑ 96/61 ΕΚ (IPPC)

Η νομοθετική οδηγία 96/61/ΕΚ της Ευρωπαϊκής Ένωσης, η οποία είναι γνωστή ως οδηγία IPPC (Integrated Pollution Prevention) προβλέπει στην ολοκληρωμένη πρόληψη και στον έλεγχο της ρύπανσης που προκαλούν ορισμένες επικίνδυνες βιομηχανικές δραστηριότητες με βάση την πρόγνωση και την λήψη ορισμένων αναγκαίων μέτρων, προκειμένου να επιτευχθεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας και αποκατάστασης του περιβάλλοντος από τα επικίνδυνα χημικά τοξικά προϊόντα. Μέσα από την συγκεκριμένη Οδηγία, προβλέπεται ο συνδυασμός της οικονομικής ευημερίας των επιχειρήσεων με την μείωση της σπατάλης των φυσικών πόρων και ενέργειας καθώς και τον περιορισμό της έκθεσης σε επικίνδυνες ουσίες και εκπομπές χημικού και τοξικού τύπου. Τα βασικά στοιχεία της Οδηγίας, είναι τα εξής:

- Αφορά διάφορες βιομηχανικές δραστηριότητες με υψηλό δυναμικό ρύπανσης.
- Καθορίζει τις θεμελιώδεις υποχρεώσεις των βιομηχανιών οι οποίες πρέπει να ακολουθούνται για την σωστή και νόμιμη λειτουργία τους.
- Θεσπίζει ένα σύστημα αδειοδότησης και θέτει τις ελάχιστες απαιτήσεις που πρέπει να περιλαμβάνονται σε κάθε άδεια.
- Προβλέπει τον τρόπο ανταλλαγής πληροφοριών για τις βέλτιστες διαθέσιμες τεχνικές μεταξύ της Επιτροπής, των κρατών μελών και των ενδιαφερόμενων βιομηχανικών κλάδων. Το αποτέλεσμα της διαδικασίας της ανταλλαγής πληροφοριών καταγράφεται στα κείμενα αναφοράς ώστε με αυτόν τον τρόπο να καθορίζονται οι οριακές τιμές εκπομπής. Για την τήρηση των οριακών αυτών τιμών, τα κράτη μέλη είναι υπεύθυνα για την συμμόρφωση των βιομηχανικών εγκαταστάσεων.
- Όλες οι βιομηχανικές μονάδες που επεξεργάζονται και χρησιμοποιούν το εξασθενές χρώμιο θα πρέπει να δεσμεύονται να απομακρύνουν το χρώμιο ώστε να μην υπάρχουν δυσάρεστες συνέπειες από την έκθεση ζώων οργανισμών σε εξασθενές χρώμιο. Για αυτόν το λόγο η παράβαση της νομοθεσίας αυτής μπορεί να επιφέρει ακόμα και τη διακοπή λειτουργίας της συγκεκριμένης βιομηχανικής μονάδας.

2.2.9.2 ΑΠΟΦΑΣΗ 2000/479/(ΕΚ)

Η νομοθετική απόφαση 2000/479/ΕΚ της Επιτροπής της 17ης Ιουλίου 2000, σχετίζεται με την υιοθέτηση ενός ευρωπαϊκού μητρώου ρυπογόνων εκπομπών σύμφωνα με το άρθρο 15 της οδηγίας 96/61/ΕΚ του Συμβουλίου σχετικά με την ολοκληρωμένη πρόληψη και έλεγχο ρύπανσης.

2.2.9.3 ΚΑΝΟΝΙΣΜΟΣ (ΕΚ) αριθ. 1907/2006

Ο Κανονισμός REACH αποτελεί έναν νέο ευρωπαϊκό Κανονισμό για τα χημικά και την ασφαλή χρήση τους. Ασχολείται με την δήλωση, την αποτίμηση, την αδειοδότηση και τους περιορισμούς των χημικών ουσιών. Ο νέος νόμος τέθηκε σε ισχύ την 1η Ιουνίου 2007. Σκοπός του παρόντος κανονισμού είναι να εξασφαλισθεί ένα υψηλό επίπεδο προστασίας της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος, συμπεριλαμβανομένης της προαγωγής εναλλακτικών μεθόδων αξιολόγησης των κινδύνων ουσιών, καθώς και η ελεύθερη κυκλοφορία των ουσιών εντός της

εσωτερικής αγοράς, με παράλληλη ενίσχυση της ανταγωνιστικότητας και της καινοτομίας. Ο παρών κανονισμός βασίζεται στην αρχή ότι αποτελεί ευθύνη των παραγωγών, των εισαγωγέων και των μεταγενέστερων χρηστών να εξασφαλίζουν ότι οι ουσίες που παρασκευάζουν, διαθέτουν στην αγορά, ή χρησιμοποιούν δεν βλάπτουν την υγεία του ανθρώπου ούτε το περιβάλλον. Οι διατάξεις του στηρίζονται στην αρχή της προφύλαξης. Ο στόχος του νομοθετικού Κανονισμού REACH είναι να επιτευχθεί μέσα από την καλύτερη και πιο έγκαιρη ταυτοποίηση των εγγενών ιδιοτήτων των χημικών ουσιών. Τα οφέλη του συστήματος REACH θα έρθουν σταδιακά, καθώς οι περισσότερες χημικές ουσίες θα μπου σταδιακά στο νομοθετικό Κανονισμό REACH.

Ο κανονισμός REACH δίνει μεγαλύτερη ευθύνη στη βιομηχανία σχετικά με τη διαχείριση των κινδύνων που προκύπτουν από τις χημικές ουσίες και παρέχει πληροφορίες σχετικά με την ασφαλή χρήση των χημικών ουσιών. Οι κατασκευαστές και οι εισαγωγείς θα υποχρεούνται να συλλέγουν πληροφορίες για τις ιδιότητες των χημικών ουσιών, οι οποίες θα επιτρέπουν τον ασφαλή χειρισμό τους, καθώς επίσης και να καταγράφουν τα στοιχεία σε μια κεντρική βάση δεδομένων που θα διαχειρίζεται ο Ευρωπαϊκός Οργανισμός Χημικών Προϊόντων (ECHA) στο Ελσίνκι. Ο Οργανισμός θα ενεργεί ως το κεντρικό σημείο του συστήματος REACH. Ο ρόλος αυτού του κέντρου είναι να διαχειρίζεται τις βάσεις δεδομένων που απαιτούνται για τη λειτουργία του συστήματος, να συντονίζει σε βάθος την αξιολόγηση των ύποπτων χημικών ουσιών και να διευθύνει μία δημόσια και έγκυρη βάση δεδομένων στην οποία οι καταναλωτές και οι επαγγελματίες να μπορούν να βρουν πληροφορίες για την επικινδυνότητα των τοξικών χημικών ουσιών τις οποίες πρόκειται να επεξεργασθούν. Ο κανονισμός απαιτεί, επίσης, την σταδιακή αντικατάσταση των επικίνδυνων χημικών όταν έχουν αναπτυχθεί οι κατάλληλες εναλλακτικές λύσεις.

Στο Παράρτημα XVII του Κανονισμού θέτονται οι περιορισμοί στην παραγωγή, τη διάθεση στην αγορά και τη χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών, παρασκευασμάτων και αντικειμένων. Στο σημείο 47, αναγράφεται ότι η κονία και τα παρασκευάσματα κονίας δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ή να διατίθενται στην αγορά, εάν περιέχουν, όταν ενυδατωθούν, άνω του 0,0002 % διαλυτού (VI επί του συνολικού βάρους της κονίας επί ξηρού).

Στο Προσάρτημα I του κανονισμού στο Σημείο 28 κατηγορία 1, όπου αναγράφονται όλες οι καρκινογόνες ουσίες, αναφέρεται και το τριοξείδιο του χρωμίου, ένωση στην οποία το χρώμιο κατέχει οξειδωτική βαθμίδα +6, δηλαδή είναι εξασθενές. Στο Προσάρτημα II, σημείο 28 κατηγορία 2, αναφέρονται ως καρκινογόνες όλες οι ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου, εξαιρουμένων ελάχιστων περιπτώσεων εκ των οποίων και το χρωμικό βάριο. Εν συνεχεία του ιδίου Προσαρτήματος, αναφέρονται ως καρκινογόνες ουσίες, το χρωμικό χρώμιο και το διχλωριούχο χρωμύλιοοξυχλωριούχο χρώμιο.

2.2.9.4 Occupational Safety and Health Administration

Σύμφωνα με τον οργανισμό OSHA, ο οποίος εντάσσεται στο Υπουργείο Εργασίας των Ηνωμένων Πολιτειών, εκδόθηκε στις 28 Φλεβάρη του 2006 στην Αμερική επιτρεπόμενο όριο έκθεσης (PEL) για το εξασθενές χρώμιο. Ο οργανισμός μειώνει το ανώτατο όριο έκθεσης των εργαζομένων στο εξασθενές χρώμιο εντός εργασιακών χώρων, στα 5 μg ανά κυβικό μέτρο (m³) αέρα κατά τη διάρκεια ενός δώρου. Αυτή η δραστηκή μείωση του ανώτατου ορίου επηρεάζει κάθε βιομηχανική διαδικασία που θα μπορούσε να προκαλέσει εκπομπή εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) στον αέρα, όπως επιχρωμίωση, προσθήκη χρωμικών ως αντιδιαβρωτικό σε πάσης φύσεως επικαλύψεις επιφανειών, επιμετάλλωση επιφανειών με απόθεση χρωμικών χρήση χρωμικού οξέος,

απελευθέρωση σωματιδίων κατά τη διάρκεια της τήξης του μεταλλεύματος χρωμικού σιδήρου, συγκόλληση, καθώς και σε νέες κατεργασίες των υλικών που περιέχουν χρώμιο. Το όριο αυτό ισχύει για όλες τις μορφές του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI), συμπεριλαμβανομένων του τριοξειδίου του χρωμίου, του χρωμικού οξέος και των χρωμικών. Ο OSHA θέτει αυτό το νέο όριο για το εξασθενές χρώμιο, βασιζόμενος στο γεγονός ότι η εισπνοή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) είναι αναμφισβήτητα καρκινογόνος για τον ανθρώπινο οργανισμό. Επίσης, απαιτεί προμήθεια κατάλληλου προσωπικού ρουχισμού και γενικότερα εξοπλισμού, σε περίπτωση επικείμενης δερματικής, αναπνευστικής ή οπτικής έκθεσης σε εξασθενές χρώμιο. Τέλος, ο οργανισμός παρέχει στους εργαζομένους ιατρικές εξετάσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα όπως και στο τέλος της καριέρας τους.

2.2.9.5 Environmental Protection Agency

Σύμφωνα με τους κανονισμούς του Υπουργείου προστασίας Περιβάλλοντος έχει θεσπιστεί:

- Για τις υδατοδιαλυτές ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) , όπως ο CrO₃, το TLV είναι 50 μg/m³(ως Cr)
- Για αδιάλυτες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) το TLV είναι 10μg/m³
- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια (particulates) εξασθενούς χρωμίου δίδεται το όριο RfC 0.1 μg/m³, βασιζόμενο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.
- Για τα εισπνεόμενα σωματίδια Cr(VI) δίδεται το όριο (RfC Reference Concentration) 0.008 μg/m³, βασιζόμενο σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ανθρώπους.
- Η αναφερόμενη δόση (RfD Reference Dose) για το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) στο πόσιμο νερό είναι 0.003 mg/kg/d, βασιζόμενη ότι στην παρούσα συγκέντρωση δεν παρουσιάστηκε κάποια αρνητική συνέπεια σε πειράματα που διεξήχθησαν σε ποντίκια.

2.2.9.6 Οργανισμός NIOSH (National Institute for Occupational Safety and Health)

Ο Οργανισμός NIOSH (Εθνικό Ίδρυμα για την Επαγγελματική Ασφάλεια και Υγεία), ο οποίος εντάσσεται στο Υπουργείο Υγείας των Ηνωμένων Πολιτειών, συνέστησε ένα χρονικώς σταθμισμένο μέσο όρο για ένα διάστημα 10 ωρών για όλες τις ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI), το 1 μg/m³.

Εκτός από τη μείωση του PEL για Cr(VI), ο νέος κανόνας OSHA θέτει μια σειρά επιβαρύνσεων στους εργοδότες, οι οποίοι καλούνται σήμερα να πληρούν τις εξής προϋποθέσεις:

- Παρακολούθηση της έκθεσης των εργαζομένων σε εξασθενές χρώμιο Cr(VI)
- Καθιέρωση ξεχωριστής ρύθμισης στους τομείς, όταν τα επίπεδα του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) αναμένονται να υπερβούν τα PEL
- Πρόβλεψη αναπνευστήρων για τους εργαζομένους που εκτίθενται σε όρια ανώτερα από το PEL
- Παροχή άλλων μέσων ατομικής προστασίας, ανάλογα με τις ανάγκες προστασίας των ματιών και του δέρματος, σε συνδυασμό με την αλλαγή δωματίων και τις εγκαταστάσεις του πλυσίματος.

- Καθιέρωση και καταγραφή των οικιακών δραστηριοτήτων με σκοπό τον έλεγχο των διαρροών και των απορρίψεων του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI)
- Παροχή ιατρικής παρακολούθησης στους εργαζομένους που εκτίθενται πάνω από τα όρια του PEL, που παρουσιάζουν σημάδια ή συμπτώματα έκθεσης στο εξασθενές χρώμιο Cr(VI), ή σε περιπτώσεις έκτακτης ανάγκης.
- Επιμόρφωση των εργαζομένων για τους κινδύνους του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) καθώς και χρήση σημάτων και ετικετών για την κοινοποίηση των κινδύνων.
- Καταγραφή γεγονότων έκθεσης, επίβλεψης και εκπαίδευσης των εργαζομένων αναφορικά με το εξασθενές χρώμιο

Το επίπεδο δράσης PEL είναι το όριο που καθορίζει την συνεχή παρακολούθηση που είναι απαραίτητη, είναι το 50% του PEL ή $2,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Ωστόσο, εάν οι συγκεντρώσεις του εξασθενούς χρωμίου Cr (VI) αποδειχθεί ότι είναι μικρότερο από το όριο του $0,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ υπό όλες τις αναμενόμενες συνθήκες, τότε ο κανόνας OSHA δεν ισχύει καθόλου σε αυτήν την περίπτωση.

2.2.9.7 ΟΔΗΓΙΑ 2000/53/EK End of Life Vehicles

Η Οδηγία ELV (2000/53/EK) καλύπτει τη διάθεση των οχημάτων και των εξαρτημάτων τους στην Ευρωπαϊκή Ένωση. Η νομοθετική οδηγία ξεχωρίζει τέσσερα βαρέα μέταλλα στα οποία η χρήση τους έχει περικοπεί σημαντικά, σε όλα τα οχήματα που πωλούνται στην Ευρωπαϊκή Ένωση από την 1 Ιουλίου 2003. Τα βαρέα μέταλλα είναι ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το κάδμιο και το εξασθενές χρώμιο. Σε μεταγενέστερη τροποποίηση της οδηγίας, η μέγιστη τιμή του 0,1 wt.% για το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) καθορίστηκε για κάθε «ομοιογενές υλικό» σε ένα όχημα.

Το όριο για το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) εμποδίζει αποτελεσματικά τη χρήση την μετατροπή των επιχρισμάτων του χρωμίου με σκοπό την ενίσχυση της αντοχής στη διάβρωση για εξαρτήματα κατασκευασμένα από γαλβανισμένο ατσάλι, το οποίο είναι ένα ευρέως διαδεδομένο υλικό στην αυτοκινητοβιομηχανία. Ενώ δύο εξαιρέσεις επιτρέπουν την προσωρινή συνεχόμενη χρήση του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) για την πρόληψη της διάβρωσης στα καινούρια αυτοκίνητα, η βιομηχανία έχει αρχίσει ήδη μια σημαντική προσπάθεια αντικατάστασης του Cr(VI) από C(III). Η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές θα βοηθήσει στις επιστρώσεις του γαλβανισμένου χάλυβα και σε άλλες εφαρμογές επίστρωσης ψευδαργύρου στα οχήματα. Η νομοθετική οδηγία ELV ισχύει για κάθε όχημα στο δρόμο ή τον εξοπλισμό (συμπεριλαμβανομένων των ρυμουλκούμενων) ικανή να αναπτύξει ταχύτητα μεγαλύτερη των 25 χλμ/ώρα. Ωστόσο, εξαιρεί τα οχήματα παντός εδάφους, αυτοκινητάμαξες, οχήματα εξόρυξης και γεωργικού εξοπλισμού, καθώς και ιστορικά αυτοκίνητα. Υπάρχουν κάποιες εξαιρέσεις από την οδηγία, οι οποίες έγιναν αποδεκτές. Μερικές από αυτές είναι μόνιμες και άλλες είναι προσωρινές. Δεν έχουν ολοκληρωθεί ακόμα οι συζητήσεις και οι έρευνες σχετικά με τη βελτίωση της συγκεκριμένης οδηγίας. Η παρούσα επίσης, επιτρέπει τη χρήση εξαιρετικά χαμηλής ποσότητας (0.4% wt) χρωμίου.

2.2.9.8 ΟΔΗΓΙΑ 2002/95/EK RoHS Restriction of Hazardous substances = περιορισμοί των επικίνδυνων ουσιών)

Η οδηγία RoHS (2002/95/EK), είναι μια προσπάθεια να μειωθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις αποβλήτων που προέρχονται από τον ηλεκτρικό και ηλεκτρονικό εξοπλισμό () περιορίζοντας αυστηρά τη χρήση μολύβδου, υδραργύρου, καδμίου, του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) και δύο βρωμιούχων επιβραδυντικών πυρκαγιάς. Η οδηγία RoHS είναι η βελτιωμένη μορφή της οδηγίας . Κάθε προϊόν που περιέχει πάνω από ένα καθορισμένο ποσό από οποιαδήποτε από αυτές τις ουσίες σε ένα «ομοιογενές υλικό» απαγορεύεται η πώληση του στην Ευρωπαϊκή Ένωση μετά την 1 Ιουλίου 2006. Οι μέγιστες τιμές συγκέντρωσης (για τα ομοιογενή υλικά) είναι παρόμοιες με αυτές της προηγούμενης οδηγίας ELV. Πολλές εξαιρέσεις της οδηγίας RoHS ορίζονται στην ίδια την οδηγία. Η RoHS δεν ισχύει για ορισμένες ειδικές εξαιρέσεις που αφορούν το εξασθενές χρώμιο Cr(VI). Το εξασθενές χρώμιο Cr(VI) ως αντιδιαβρωτικό μέσο του ανθρακούχου χάλυβα σε συστήματα ψύξης στα ψυγεία απορρόφησης (που χρησιμοποιούνται ευρέως σε μίνι μπαρ ξενοδοχείου, τροχόσπιτα και αυτοκίνητα, ή σε απομακρυσμένες περιοχές όπου η ηλεκτρική ενέργεια δεν είναι διαθέσιμη). Μεταξύ των πιθανών εξαιρέσεων της οδηγίας RoHS πραγματοποιήθηκε επανεξέταση του προϊόντος είναι η μετατροπή των επιχρισμάτων του εξασθενούς χρωμίου που χρησιμοποιούνται για την αντίσταση στην διάβρωση των ηλεκτρικών συνδέσμων και στο σασί που κατασκευάζεται από γαλβανισμένο χάλυβα. Απαλλαγή ζητείται μέχρι την 1 Ιουλίου του 2007 να φέρει την ηλεκτρική και ηλεκτρονική βιομηχανία να ευθυγραμμιστεί με την αυτοκινητοβιομηχανία, η οποία έχει μια προσωρινή εξαίρεση από τις απαιτήσεις για τα ELV του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) στις αντιδιαβρωτικές επιστρώσεις σε οχήματα μέχρι την ίδια ημερομηνία. Μια άλλη πιθανή εξαίρεση της οδηγίας RoHS αλλά βρίσκεται σε συζήτηση είναι η διεργασία της επιχρωμίωσης. Η διεργασία της επιχρωμίωσης πραγματοποιείται με σκοπό την προστασία του προϊόντος από την διάβρωση των ηλεκτροχημικών φύλλων χαλκού που χρησιμοποιούνται για ελάσματα στο κύκλωμα ενός σκάφους.

2.2.9.9 ΟΔΗΓΙΑ 98/83/EK

Η παρούσα Οδηγία αφορά την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης. Ο σκοπός της είναι η προστασία της ανθρώπινης υγείας από τις δυσμενείς επιπτώσεις που οφείλονται στη μόλυνση του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, εξασφαλίζοντας την υγιεινή και την καθαρότητα. Στο πόσιμο νερό έχει θεσπιστεί ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου τα 50 µg/L. Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο.

2.2.9.10 ΚΥΑ 4859/726

Σύμφωνα με την Κοινή Υπουργική Απόφαση 4859/726, λαμβάνονται μέτρα και περιορισμούς σχετικά με την προστασία του υδατικού περιβάλλοντος από απορρίψεις και ειδικότερα καθορίζει οριακές τιμές ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο 2 της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976. Η παρούσα Απόφαση εφαρμόζεται στα εσωτερικά επιφανειακά ύδατα και στα εσωτερικά παράκτια ύδατα.

Οι οριακές τιμές πρέπει να εφαρμόζονται υποχρεωτικά από τις βιομηχανικές μονάδες της Ελλάδας, που διαχειρίζονται επικίνδυνα απόβλητα. Οι οριακές τιμές δίδονται στον πίνακα 2.3:

Πίνακας 2.3: Οριακές τιμές για τα απόβλητα στην Ελλάδα

		Τύπος Μέσης Τιμής	Συγκέντρωση (mg/L)	Πρέπει να τηρούνται από την:
Βιομηχανική Εγκατάσταση	Λίμνες	Μήνας	0,6	01.01.2004
		Μέρα	1,2	01.01.2004
Βιομηχανική Εγκατάσταση	Ποτάμια	Μήνας	1,0	01.01.2004
		Μέρα	2,0	01.01.2004
Βιομηχανική Εγκατάσταση	Παράκτια Ύδατα	Μήνας	1,5	01.01.2004
		Μέρα	3,0	01.01.2004

Ισχύουν κανονικά για την θέση που αποβάλλονται τα υγρά απόβλητα. Η Απόφαση προτείνει την πραγματοποίηση της δειγματοληψίας στον τόπο απόρριψης του μολυσμένου νερού. Αυτό ισχύει στην περίπτωση της επεξεργασίας του νερού έξω από την βιομηχανική μονάδα. Όπως προαναφέρθηκε, η νομοθετική απόφαση πρέπει να τηρείται από όλες τις βιομηχανικές μονάδες. Σε περίπτωση παραβίασης της σχετικής οδηγίας, λαμβάνονται μέτρα και κυρώσεις από το αρμόδιο Υπουργείο. Το ΥΠΕΧΩΔΕ είναι το αρμόδιο υπουργείο για τον έλεγχο και την επιτήρηση των οριακών τιμών. Επίσης, η βιομηχανική μονάδα είναι υπεύθυνη να ενημερώνει το υπουργείο για τις μεθόδους μείωσης της ρύπανσης που εφαρμόζονται στην τοποθεσία της ρύπανσης.

2.2.9.11 ΚΥΑ 50388/2704/Ε 103 (ΦΕΚ 1866/Β/03)

Η παρούσα ΚΥΑ αποτελεί τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α' 15). Η παρούσα ΚΥΑ καθορίζει ως όριο εκπομπής (ELV για το χρώμιο που υπάρχει σε υγρά απόβλητα βιομηχανικών εγκαταστάσεων στα ποτάμια το 1,0 mg/l μηνιαία και τα 2,0 mg/l ημερήσια αλλά με το όριο του ποιοτικού στόχου στο ποτάμι για ολικό χρώμιο να είναι 50 µg/l (άρθρο παρ. 4.1 πίνακας 5 της απόφασης). Άρα πρέπει όλες οι περιβαλλοντικές μελέτες να έχουν όριο εκπομπής των αποβλήτων των εργοστασίων στον Ασωπό για το χρώμιο στα 50 µg/l. Επίσης, τα αντίστοιχα όρια για λίμνες είναι 0,6 mg/l μηνιαία και 1,2 mg/l ημερήσια και για τα παράκτια νερά 1,5 mg/l μηνιαία και 3,0 mg/l ημερήσια.

2.2.9.12 ΟΔΗΓΙΑ 76/464/ΕΚ

Η Οδηγία 76/464 έχει θεσπιστεί από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Ο βασικός στόχος της Οδηγίας αυτής είναι η απομάκρυνση των επικίνδυνων και τοξικών χημικών ενώσεων από το υδατικό περιβάλλον. Η Οδηγία ταξινομεί τις χημικές ενώσεις σε δύο διαφορετικές κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ουσίες, οι οποίες βασίζονται στην τοξικότητά τους, στην βιοσυσσωρευσιμότητά τους και στην εμμονή τους να αντιδρούν με άλλες χημικές ενώσεις.

Εξαιρούνται, βέβαια, οι χημικές ενώσεις που είναι βιολογικά αβλαβείς είτε μπορούν να μετατραπούν σε χημικές ενώσεις που δεν είναι βλαβερές. Το εξασθενές χρώμιο ανήκει στη δεύτερη κατηγορία χημικών ενώσεων. Η δεύτερη κατηγορία περιλαμβάνει χημικές ενώσεις που η επίδρασή τους στο υδατικό περιβάλλον είναι δηλητηριώδη. Σύμφωνα με την Οδηγία, το χρώμιο πρέπει να περιορίζεται σε μια δεδομένη περιοχή. Ο περιορισμός του εξασθενούς χρωμίου εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και την τοποθεσία του νερού μέσα στο οποίο έχει εκφορτιστεί. Σύμφωνα με την οδηγία, όλα τα μέλη υποχρεούνται να μειώσουν την ρύπανση στα ύδατα εφαρμόζοντας οικονομικές μεθόδους και πρέπει να αναβαθμίζουν την μέθοδο μόνο αν το κόστος το επιτρέπει. Κάθε μέλος πρέπει να γνωστοποιεί στο αρμόδιο συμβούλιο, που είναι η αρμόδια Αρχή, την μέθοδο που θα ακολουθήσει. Οι τεχνικές μείωσης της ρύπανσης θα πρέπει να μην ρυπαίνουν περισσότερο το νερό. Επίσης, η αρμόδια Αρχή μπορεί να προτείνει και να παρακολουθεί τη μέθοδο περιορισμού του χρωμίου του κάθε μέλους. Η Οδηγία επιτρέπει στο κράτος μέλος να αποκρύψει κάποια δεδομένα σχετικά με τη μέθοδο που χρησιμοποιεί. Εφόσον κάποιο κράτος επιθυμεί, μπορεί να συνεχίσει να εφαρμόζει τη μέθοδο περιορισμού ώστε να μειωθεί περισσότερο η ρύπανση.

2.2.9.13 Νομοθετημένα όρια

Με την οδηγία 98/83/έχει θεσπιστεί ως ανώτατο επιτρεπτό όριο ολικού χρωμίου στο πόσιμο νερό τα 50 µg/L . Ωστόσο, δεν υπάρχει ανώτατο επιτρεπτό όριο ειδικά για το εξασθενές χρώμιο. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, η EPA έχει θεσπίσει ως ανώτατο όριο του ολικού χρωμίου στο πόσιμο και υπόγειο νερό τα 100 µg/L, θεωρώντας αυτό το επίπεδο ασφαλές για την υγεία του ανθρώπου (USEPA) Στην Ελλάδα, με την ΚΥΑ 4859/7267 ρυθμίζονται οι εκπομπές ολικού χρωμίου από απόβλητα βιομηχανιών σε υδάτινους αποδέκτες, σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται (ανάλογα με τον αποδέκτη: λίμνη, ποτάμι, παράκτια ύδατα) από 0,6 έως 3 mg. Οι εκπομπές ρύπων των βιομηχανιών στην Ελλάδα, όπως και του εξασθενούς χρωμίου, μπορούν να καθαρισθούν από τις Νομαρχιακές Αυτοδιοικήσεις, κατά περίπτωση, και κυμαίνονται για το εξασθενές χρώμιο από 0,3 έως 1 mg στα υγρά απόβλητα. Όριο για το έδαφος δεν έχει θεσπιστεί ακόμα. Η έκθεση σε εξασθενές χρώμιο από τον αέρα στον εργασιακό χώρο είναι η πιο σημαντική και επικίνδυνη. Ο OSHA και ο NIOSH των ΗΠΑ έχουν θεσπίσει επιτρεπτά όρια έκθεσης (PELs) και προτεινόμενα όρια έκθεσης (RELs) για τους εργασιακούς χώρους. Το νέο PEL για το εξασθενές χρώμιο στον αέρα εργασιακού χώρου όπου εκτελούνται συγκολλήσεις μετάλλων κατά οκταώρου (για εβδομάδα 40 ώρες) είναι 5 µg/L , ενώ υπάρχουν δεκάδες ρυθμίσεις κατά περίπτωση (OSHA). Το PEL για διάφορες καρκινογόνες ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου στον αέρα εργασιακού χώρου είναι ακόμα μικρότερο, μόλις 1 µg/L .

2.3 Μόλυβδος

2.3.1 Γενικά στοιχεία

Το χημικό στοιχείο Μόλυβδος (λατινικά: Plumbum) είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 82 και ατομικό βάρος 207,2. Το χημικό του σύμβολο είναι Pb. Ο μόλυβδος είναι ένα μέταλλο με πολλές εφαρμογές από την αρχαιότητα. Είναι ένα από τα βαρέα μέταλλα τα κοιτάσματα του οποίου είναι άφθονα. Αυτό σε συνδυασμό με τις ιδιότητες του – είναι μαλακό, εύτηκτο και δεν σκουριάζει – το κατέστησαν ευρέως χρησιμοποιούμενο είτε σε καθαρή μορφή είτε σε κράματα [H16]. Ο μόλυβδος έχει ένα υποκίτρινο-λευκό χρώμα όταν έχει κοπεί πρόσφατα, που όμως αποκτά ένα γκριζωπό χρώμα όταν εκτεθεί στον ατμοσφαιρικό αέρα. Έχει μια λαμπερή στιλπνότητα χρωμιωμένου αργύρου κατά την τήξη του σε υγρό. [16] Στο Σχήμα 2.5 φαίνεται ένα δείγμα μολύβδου.



Σχήμα 2.5: Δείγμα αυτοφυούς Μόλυβδου. [H15]

2.3.2 Ιδιότητες

Ο μόλυβδος (Pb) είναι φυσικό, στιλπνό, ελατό και όλκιμο μέταλλο. Έχει ειδικό βάρος 11.3 και τήκεται στους 327°C. Ο καθαρός μόλυβδος έχει μικρή αντοχή και είναι μαλακός. Για το λόγο αυτό χρησιμοποιούνται κυρίως τα κράματα του. Η πιο γνωστή ιδιότητα του μολύβδου είναι η αντίσταση στη διάβρωση. Η ικανότητα του αυτή επιβεβαιώνει την ιδιότητα του ως δραστικό μέταλλο. Στον Πίνακα 2.4 παρουσιάζονται συνοπτικά οι ιδιότητες του μολύβδου. [H17]

Πίνακας 2.4: Ιδιότητες Μολύβδου[H18]

Όνομα	Μόλυβδος
Σύμβολο	Pb
Ατομικός αριθμός	82
Κατηγορία στοιχείου	Μέταλλο
Ομάδα, Περίοδος, Τομέας	14, 6, p
Ατομικό Βάρος	207,2g/mol
Φυσικές Ιδιότητες	
Φάση	στερεή
Πυκνότητα (στους 20°C)	11.34 g/cm ³
Πυκνότητα υγρού (στο σημείο τήξης)	10.66 g/cm ³
Σημείο τήξης	600.61 K, 621.43 °F, 327.46 °C
Σημείο βρασμού	2022 K, 3180 °F, 1749 °C
Θερμότητα τήξης	4.77 kJ/mol
Θερμότητα εξάτμισης	179.5 kJ/mol
Ειδική θερμοχωρητικότητα (25°C)	26.650 kJ/mol
Ατομικές Ιδιότητες	
Αριθμοί οξείδωσης	4, 3, 2, 1
Ηλεκτραρνητικότητα (κλίμακα Pauling)	2.33
Ενέργειες Ιονισμού	1 ^{ov} : 715.6 kJ/mol , 2 ^{ov} : 1450.5 kJ/mol, 3 ^{ov} : 3081.5 kJ/mol

2.3.3 Χρήσεις

Παλαιότερα ο μόλυβδος χρησιμοποιείτο στις οικοδομές, σε σωλήνες, σε χρώματα, σε σκάγια, στις μπαταρίες αυτοκινήτων αλλά και ως προστατευτικό από ακτινοβολία. Τα τελευταία χρόνια όμως οι εφαρμογές του μολύβδου έχουν περιορισθεί και έχουν αντικατασταθεί από άλλα υλικά λόγω της τοξικότητας του, καθώς ο μόλυβδος και οι ενώσεις του μπορεί να προκαλέσουν σημαντικές βλάβες στην υγεία του ανθρώπου αλλά και στο περιβάλλον.[H16] Οι κύριες εφαρμογές του αναφέρονται παρακάτω:

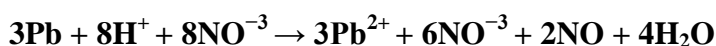
- Είναι ένα κύριο συστατικό της μπαταρίας μολύβδου-οξέως που χρησιμοποιείται ευρέως ως μπαταρία αυτοκινήτου.
- Χρησιμοποιείται ως χρωστική ουσία σε κεραμικά λούστρα, ιδιαίτερος στο κόκκινο και το κίτρινο χρώμα.
- Χρησιμοποιείται ως βλήμα για όπλα και βαρίδια ψαρέματος λόγω της πυκνότητας του και του χαμηλού κόστους σε σχέση με άλλα προϊόντα και της ευκολίας στη χρήση εξαιτίας του χαμηλού σημείου τήξεως.
- Ο μόλυβδος, ή τα φύλλα μολύβδου, χρησιμοποιούνται ως ηχομονωτικά στρώματα σε τείχους, πατώματα και οροφές σε μουσικά στούντιο όπου τα επίπεδα ήχου πρέπει να μειωθούν η ακόμη και να εξουδετερωθούν.
- Χρησιμοποιείται στην κατασκευή προστατευτικών από τη ραδιενέργεια. (π.χ. σε δωμάτια χρήσης ακτίνων X).
- Τηγμένος μόλυβδος χρησιμοποιείται ως ψυκτικό (π.χ. για αντιδραστήρες ταχείας ψύξης μολύβδου).

- Χρησιμοποιείται με τη μορφή ηλεκτροδίου σε διεργασίες ηλεκτρόλυσης.
- Χρησιμοποιείται στα καλώδια ρεύματος υψηλής τάσης ως επικαλυπτικό υλικό για την αποφυγή διάχυσης ύδατος στη μόνωση.
- Μόλυβδος προστίθεται στον ορείχαλκο για μείωση της μηχανικής φθοράς των μηχανών.
- Χρησιμοποιείται στην κατασκευαστική βιομηχανία (π.χ. φύλλα μολύβδου χρησιμοποιούνται ως μέταλλα αρχιτεκτονικής σε υλικά στέγασης, επένδυσης, στίλβωσης, σε υδρορροές και συνδέσμους υδρορροών καθώς και σε παραπέτα στέγασης
- Ο τετρα-αιθυλικός μόλυβδος χρησιμοποιείται ως πρόσθετο αντι-σπινθηρισμού στα καύσιμα αεροπλάνου σε αεροσκάφη με μηχανές πιστονιών.

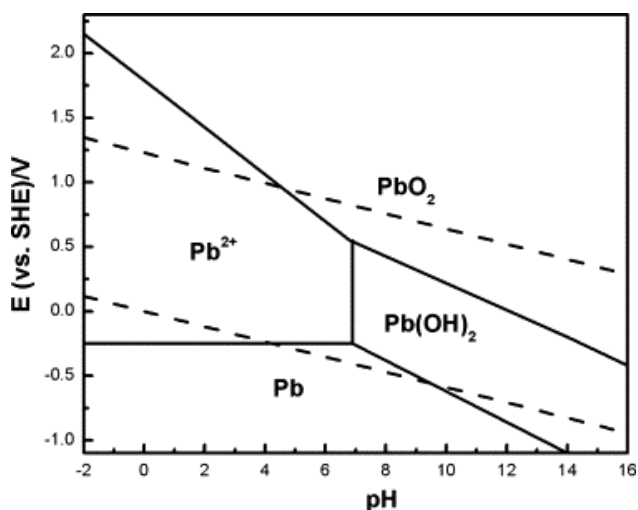
Εξαιτίας του χρόνου ημιζωής του των 22.2 ετών το ραδιενεργό ισότοπο ^{210}Pb χρησιμοποιείται ως υλικό ταυτοποίησης θαλάσσιων πυρήνων καταβύθισης με ραδιομετρικές μεθόδους. [16]

2.3.4 Χημεία Μόλυβδου

Τα ιόντα Pb^{2+} , σχηματίζουν μερικώς ομοιοπολικούς δεσμούς καθώς και σύμπλοκα ειδικά με ιόντα όπως τα αλογόνα, ενώ δεν δίνουν σταθερό σύμπλοκο με την αμμωνία. Παραδείγματα συμπλόκων είναι τα εξής: $[\text{PbCl}]^+$, $[\text{PbCl}_3]^-$ και $[\text{PbCl}_4]^{2-}$. Άλλα σταθερά σύμπλοκα του μολύβδου είναι αυτά που σχηματίζει με τα ιόντα υδροξυλίου $[\text{Pb}(\text{OH})_n]^{2-n}$, όπου $n=1$ έως 3, ειδικά σε αλκαλικό περιβάλλον [17]. Ο μεταλλικός μόλυβδος προσβάλλεται μόνο επιφανειακά από τον ατμοσφαιρικό αέρα, σχηματίζοντας ένα λεπτό στρώμα οξειδίου που τον προστατεύει από περαιτέρω οξείδωση. Το μέταλλο δεν προσβάλλεται από το θειικό ή υδροχλωρικό οξύ [18]. Αντίθετα, είναι διαλυτό, σε νιτρικό οξύ με την ανάπτυξη αερίου οξειδίου του αζώτου για τον σχηματισμό νιτρικού μολύβδου $\{\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\}$.



Όταν θερμανθεί με νιτρικά άλατα αλκαλίων, ο μεταλλικός μόλυβδος οξειδώνεται προς σχηματισμό οξειδίου του μολύβδου $\{\text{PbO}\}$ (επίσης γνωστού ως λιθάργυρου), και νιτρώδες άλας του αλκαλίου. Το PbO είναι αντιπροσωπευτικό του +2 αριθμού οξείδωσης του μολύβδου. Είναι διαλυτό σε νιτρικά και οξικά οξέα, από τα οποία διαλύματα είναι δυνατόν να κατακρημνισθούν αλογονίδια, σουλφίδια, χρωμικά άλατα, ανθρακικά άλατα $\{\text{PbCO}_3\}$, και βασικά ανθρακικά άλατα $\{\text{Pb}_3(\text{OH})_2(\text{CO}_3)_2\}$ του μολύβδου. Τα σουλφίδια μπορούν επίσης να κατακρημνισθούν από οξικά διαλύματα. Αυτά τα άλατα είναι πολύ δυσδιάλυτα σε νερό. Από τα αλογονίδια, το ιωδιούχο είναι λιγότερο διαλυτό από το βρωμιούχο, το οποίο με τη σειρά του είναι λιγότερο διαλυτό από το χλωριούχο. Στο Σχήμα 2.6 παρουσιάζεται το διάγραμμα Pourbaix για το μόλυβδο.

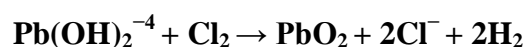


Σχήμα 2.6: Διάγραμμα Pourbaix για το μολύβδο.[20]

Το οξείδιο του μολύβδου είναι επίσης διαλυτό σε υδρόξυ αλκαλικά διαλύματα και σχηματίζει ανάλογα το υδρόξυ σύμπλοκο του μολύβδου.



Χλωρίωση των διαλυμάτων του υδρόξυ συμπλόκου του μολύβδου προκαλεί τον σχηματισμό του διοξειδίου του μολύβδου με αριθμό οξειδωσης +4.



Το διοξείδιο του μολύβδου είναι αντιπροσωπευτική ένωση των +4 κατιόντων του, και είναι ένας ισχυρός οξειδωτικός παράγοντας. Το χλωρίδιο αυτής της οξειδωτικής μορφής σχηματίζεται μόνο με μεγάλη δυσκολία και αποσυντίθεται άμεσα σε χλωρίδιο του μολύβδου και αέριο χλωρίου.

Το διοξείδιο του μολύβδου διαλύεται σε υδροξειδικά αλκαλικά διαλύματα για τον σχηματισμό των αντίστοιχων υδρόξυ συμπλόκων του μολύβδου.



Ο μολύβδος έχει επίσης ένα μικτό οξείδιο των +2 και +4 οξειδωτικών μορφών του, τον κόκκινο μολύβδο (Pb_3O_4), επίσης γνωστό και ως μίνιο. Επίσης, ο μολύβδος άμεσα σχηματίζει ένα ισομοριακό κράμα με νάτριο και αντιδρά με αλκυλαλογονίδια για το σχηματισμό οργανομεταλλικών συμπλόκων όπως ο τετρααιθυλικός μολύβδος [19].

2.3.5 Μόλυβδος στον ανθρώπινο οργανισμό

Απ' ό,τι είναι γνωστό, ο μόλυβδος δεν εκπληρώνει καμία ουσιαστική λειτουργία στο ανθρώπινο σώμα, μπορεί μόνο να προκαλέσει βλάβη μετά από τη λήψη μέσω των τροφίμων, του αέρα ή του νερού. Η είσοδος του μολύβδου και των ενώσεών του στον άνθρωπο, πραγματοποιείται:

- Με την εισπνοή: ο μόλυβδος βρίσκεται στον αέρα με τη μορφή της σκόνης, του καπνού και των ατμών. Οι σκόνες αποτελούνται από στερεά σωματίδια, το μέγεθος των οποίων έχει άμεση σχέση με το σημείο εναπόθεσης της σκόνης μέσα στο αναπνευστικό σύστημα. Τα μεγάλα σωματίδια κατακρατούμενα από τον βλεννογόνο του ρινοφάρυγγα, αποβάλλονται εν μέρει με την καταρροή ή καταπινόμενα εισέρχονται στο στομάχι. Τα μικρότερα σωματίδια εναποτίθενται στους μικρούς βρόγχους και στις κυψελίδες, απ' όπου σε μια δεύτερη φάση εισέρχονται στο αίμα. Οι καπνοί συμπεριφέρονται σαν μικρά σωματίδια και εναποτίθενται στους μικρούς βρόγχους και τις κυψελίδες. Οι ατμοί συμπεριφέρονται όπως το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και εισέρχονται απ' ευθείας στο αίμα με την εισπνοή τους.
- Με την κατάποση: ο μόλυβδος μπορεί να φτάσει στο στομάχι είτε δια μέσου της κατάποσης των μεγάλων στερεών σωματιδίων και υγρών τροφών που έχουν ρυπανθεί από μόλυβδο. Ο μόλυβδος φθάνει επίσης στο στόμα και από τα βρώμικα χέρια, τις μολυσμένες τροφές και τσιγάρα.
- Με την δερματική επαφή: είναι μικρή η ποσότητα του μολύβδου που εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό δια μέσου της δερματικής απορρόφησης, αλλά σε καμιά περίπτωση δεν πρέπει να την αγνοήσουμε.

Μετά την απορρόφηση του ο μόλυβδος θα φθάσει στο αίμα, και θα μεταφερθεί με τα ερυθρά αιμοσφαίρια σε όλο το ανθρώπινο σώμα. Κυρίως αποθηκεύεται στα οστά, αλλά και στο ήπαρ και στους νεφρούς. Ο μόλυβδος και οι ενώσεις του είναι τοξικές ουσίες για τον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς ευθύνονται για μια σειρά από συμπτώματα και επαγγελματικές ασθένειες που μπορούν σε ορισμένες περιπτώσεις να οδηγήσουν και στο θάνατο. Η χρόνια δηλητηρίαση από τον μόλυβδο ονομάζεται μολυβδίαση και είναι ιστορικά η πρώτη επαγγελματική ασθένεια που καταγράφηκε και αναγνωρίστηκε. Η ασθένεια αυτή εμφανίζει σταδιακά μια σειρά από ενοχλήσεις και συμπτώματα που αφορούν τα εξής συστήματα:

α. Γαστρεντερικό σύστημα

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

β. Καρδιο-αγγειακό σύστημα

- Υψηλή αρτηριακή πίεση (υπέρταση)

γ. Αιματοποιητικό σύστημα

- Αναιμία ήπιας μορφής
- Αναστολή σύνθεσης της αίμης

δ. Ουροποιητικό σύστημα

- Σκλήρυνση των νεφρών
- Νεφρική ανεπάρκεια
- Νεφρικό αδένωμα

ε. Νευρικό σύστημα

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

στ. Σύστημα αναπαραγωγής

- Αποβολές
- Πρόωρες γεννήσεις
- Γεννήσεις νεκρών εμβρύων [21]

2.3.6 Μόλυβδος στο περιβάλλον

Ο μόλυβδος και οι ενώσεις του εκπέμπονται στην ατμόσφαιρα κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, όπως βιομηχανικές διεργασίες και κίνηση οχημάτων. Ανάλογα με το μέγεθος των σωματιδίων, ο μόλυβδος διασκορπίζεται και τελικά κατακρημνίζεται στο έδαφος, τα φυτά και τα επιφανειακά ύδατα. Υγρές κατακρημνίσεις, βιομηχανικά υγρά απόβλητα, εκπλύσεις αυτοκινητοδρόμων με τη βροχή και αστικά απόβλητα είναι οι κύριες πηγές ρύπανσης υδατίνων συστημάτων με μόλυβδο.[22] Οι ανθρωπογενείς εκπομπές μόλυβδου στην ατμόσφαιρα είναι κυρίως αποτέλεσμα της χρήσης καυσίμων με τετρααιθυλιούχο μόλυβδο (αντικροτικό βενζίνης), καύσης απορριμμάτων, καύσης κάρβουνου, βιομηχανικές επεξεργασίες μεταλλευμάτων κλπ. Οι φυσικές εκπομπές μόλυβδου στην ατμόσφαιρα (ηφαίστεια, πυρκαγιές δασών, σταγονίδια κυμάτων θάλασσης, σκόνη εδάφους κλπ) συνεισφέρουν σε αρκετά μικρότερο ποσοστό στην ατμοσφαιρική ρύπανση από μόλυβδο.

Οι εκπομπές μόλυβδου με τα καυσαέρια των οχημάτων έχουν αρχίσει να μειώνονται σημαντικά όταν άρχισε η χρήση της αμόλυβδης βενζίνης. Σημαντικές ποσότητες αιωρούμενων σωματιδίων μόλυβδου έχουν μετρηθεί κοντά σε μεταλλεία και εργοστάσια επεξεργασίας μόλυβδου, βιοτεχνίες κατασκευής μπαταριών και καύση στερεών αστικών απορριμμάτων. Επίσης, μεγάλες ποσότητες μόλυβδου από διάφορες πηγές ρύπανσης καταλήγουν στα υδάτινα συστήματα. Πριν από την βιομηχανική επανάσταση οι εκπομπές μόλυβδου στα νερά υπολογίζονται σε 1115.000 τόνους ετησίως, ενώ τα τελευταία 200 χρόνια οι εκπομπές είναι περίπου 300.000 τόνοι ετησίως. Οι ενώσεις μόλυβδου από τα καυσαέρια οχημάτων που ρυπαίνουν τους αυτοκινητοδρόμους εκλύονται με την βροχή και καταλήγουν μέσω των ποταμών στους ωκεανούς. Ένα άλλο σημαντικό ποσοστό μόλυβδου οφείλεται στα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών. Η ρύπανση του εδάφους από μόλυβδο είναι κυρίως αποτέλεσμα είτε εναπόθεσης αποβλήτων μεταλλευμάτων, είτε εναπόθεσης υγρών αποβλήτων από κατεργασίες μεταλλευμάτων μόλυβδου. Σημαντικό ποσοστό οφείλεται στον μόλυβδο της ατμόσφαιρας που καθιζάνει στο έδαφος, και μέρος του μόλυβδου στα υδάτινα συστήματα όταν συσσωρεύεται στα ιζήματα λόγω της ισχυρής ικανότητας δέσμευσης στα συστατικά του εδάφους. [23]



Σχήμα 2.7: Μόλυνση υδάτων από μόλυβδο[H19]

Ο μόλυβδος ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι αρκετά τοξικός για πολλά είδη πανίδας και χλωρίδας. Ο μόλυβδος μπορεί να εισχωρήσει στο εσωτερικό των κυττάρων και να επιδράσει στα οργανίδια όπως στα μιτοχόνδρια, στον πυρήνα, κ.λ.π. Σε ορισμένα φυτά, όπως οι λειχήνες, υπάρχει ανεκτικότητα στην τοξική δράση του μόλυβδου, πιθανόν, λόγω της ικανότητας για ιζηματοποίηση του εξωκυτταρικού μολύβδου με οργανικές ουσίες. Έχει βρεθεί πειραματικά ότι ο μόλυβδος παρεμβαίνει κατά την μίτωση των κυττάρων των μεμβρανών, παρεμποδίζει την ανάπτυξη φυτών, την σύνθεση της ATP (τριφωσφορική αδενοσίνη) και τον σχηματισμό δομικών πρωτεϊνών ελαττώνει την φωτοσύνθεση, την απορρόφηση ύδατος και την διάρκεια ζωής σπόρων. Υπάρχει μεγάλη πιθανότητα ότι η ρύπανση από μόλυβδο να επηρεάσει την μείωση των δασών της Ευρωπαϊκής ερυθρελάτης.

Στα ζώα ο μόλυβδος επιδρά στο μοριακό επίπεδο και αναστέλλει τις δραστηριότητες πολλών ενζύμων που είναι χρήσιμα στην βιολογική του λειτουργία. Οι περισσότερες μελέτες επικεντρώθηκαν στις επιδράσεις στο αιματολογικό και νευρικό σύστημα, τον εγκέφαλο και την αναπαραγωγή. Ιδιαίτερα στα νεαρά άτομα των ζώων παρατηρήθηκαν επιδράσεις που δεν εμφανίσθηκαν σε μεγαλύτερης ηλικίας άτομα.

Εδώ και πολλά χρόνια, επιδημιολογικές έρευνες έδειξαν ότι υψηλές συγκεντρώσεις μολύβδου στο αίμα ή τα δόντια παιδιών επηρεάζουν τις μαθησιακές ικανότητες και την συμπεριφορά. Τα αποτελέσματα αυτά προέτρεψαν πολλές χώρες να καταργήσουν τα αντικροτικά μολύβδου. Οι διάφορες βιολογικές επιδράσεις στα όργανα και την λειτουργία των ζωικών οργανισμών έχουν μελετηθεί εκτενέστατα και τα αποτελέσματα έχουν ανακοινωθεί σε εργασίες και ανασκοπήσεις. Οι επιδράσεις του μολύβδου στο αίμα έχουν μελετηθεί σε σημαντικό βαθμό. Ο μόλυβδος παρεμποδίζει αρκετά ένζυμα βιοσύνθεσης της αίμης, ειδικά το d-αμινολεβουλινικό οξύ δεϋδρατάση (ALAD, d-amino-levulinic acid dehydratase) και την συνθετάση της αίμης. Υπάρχουν αρκετές έρευνες με διάφορα είδη ζώων. Σε περιπτώσεις οξείας ή χρόνιας δηλητηρίασης με μόλυβδο η αναστολή των ενζύμων βιοσύνθεσης της αίμης έχει ως αποτέλεσμα την μείωση της ολικής συγκέντρωσης της αιμογλοβίνης του αίματος και την πρόκληση αναιμίας και πρόωρης αποσύνθεσης των κυττάρων στα ζώα. Οι επιπτώσεις του μολύβδου στους υδρόβιους οργανισμούς ποικίλει ανάλογα με το είδος του οργανισμού.

Η θανατηφόρος συγκέντρωση 50% (LC50) της *Daphnia magna*, που εκτίθεται για 96 ώρες, ποικίλει μεταξύ 612 µg (Pb/L) και 1.910 µg/L ανάλογα με την σκληρότητα του νερού (CaCO₃ 54-152mg/L). Παρόμοια αποτελέσματα υπάρχουν και για άλλους υδρόβιους οργανισμούς (ψάρια). Ορισμένα συμπτώματα σε υδρόβιους οργανισμούς μπορούν να εμφανισθούν και σε χαμηλές συγκεντρώσεις 10-7 µg/L. Ορισμένα είδη ψαριών είναι πιο ευαίσθητα σε χαμηλές συγκεντρώσεις μόλυβδου και την περίοδο της ανάπτυξης λόγω της επίδρασης του μόλυβδου στο νευρικό σύστημα.

Η δηλητηρίαση πτηνών από σκάγια από μόλυβδο και άλλα μεταλλικά αντικείμενα είναι αρκετά συχνή τα τελευταία χρόνια. Τα πτηνά δεν πεθαίνουν αμέσως από την κατάποση σκαγιών μόλυβδου, αλλά ο οργανισμός τους δηλητηριάζεται αργά, καθώς ο μόλυβδος διαλύεται. Το πρόβλημα αυτό είναι διεθνές και έχουν ληφθεί διάφορα μέτρα σε ορισμένες χώρες, αφού μεγάλα ζώα και θηλαστικά εκτίθενται στον μόλυβδο του περιβάλλοντος. [22, 23]

2.3.7 Νομοθεσία για τον Μόλυβδο

Το νομοθετικό πλαίσιο για το μόλυβδο περιλαμβάνει την Κοινοτική Οδηγία 98/83/ΕΚ.

2.3.7.1 Οδηγία 98/83/ΕΚ

Η Οδηγία περιλαμβάνει τον μόλυβδο στον κατάλογο των χημικών στοιχείων που επηρεάζουν την υγεία και ορίζει σαν παραμετρική τιμή τα 10 µg/l. Ωστόσο, αναγνωρίζεται μια «περίοδος χάριτος» 15 ετών προκειμένου τα κράτη μέλη της ΕΕ να αντικαταστήσουν τα όποια εξαρτήματα μολύβδου περιλαμβάνουν στα δίκτυα του πόσιμου νερού. Για αυτή την περίοδο η παραμετρική τιμή ορίζεται στα 25 µg/l. Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας επίσης ορίζει την τιμή 10 µg/l, αναγνωρίζοντας ότι ο στόχος αυτός δεν μπορεί να επιτευχθεί στο άμεσο μέλλον. Ο νόμος για το Ασφαλές Πόσιμο Νερό των ΗΠΑ ορίζει σαν Μέγιστο Επιτρεπτό Όριο την τιμή 15 µg/l.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΧΡΩΜΙΚΩΝ ΑΝΙΟΝΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΤΡΟΠΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ

3.1 Μέθοδοι απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων

3.1.1 Εισαγωγή

Στο συγκεκριμένο Κεφάλαιο θα αναλυθούν γενικά οι μέθοδοι απομάκρυνσης των χρωμικών ανιόντων και εν συνεχεία θα αναλυθεί η μέθοδος της ιοντοεναλλαγής, που είναι και η χρησιμοποιούμενη μέθοδος στη διπλωματική εργασία. Οι κυριότερες τεχνολογίες απομάκρυνσης χρωμίου είναι: χημική καταβύθιση, προσρόφηση, ιοντοεναλλαγή, διαχωρισμός με μεμβράνες, αντίστροφη ώσμωση, ηλεκτροκινητική απομάκρυνση, αναγωγή και άλλες μέθοδοι.

Η **χημική καταβύθιση** υπήρξε ανέκαθεν η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος απομάκρυνσης εξασθενούς χρωμίου. Είναι μια φυσικοχημική διεργασία που χρησιμοποιείται στις διαδικασίες επεξεργασίας χρωμίου. Συνήθως επιτυγχάνεται η καταβύθιση του Cr(III) ως $\text{Cr}(\text{OH})_3$, $\text{FeCr}_2\text{O}_4(\text{s})$, ή $\text{Fe}_x\text{Cr}_y(\text{OH})_3(\text{s})$ ή και ως θειούχου, ανθρακικού και φωσφορικού άλατος του χρωμίου. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι η παραγωγή ιλύος, που περιέχει μεγάλο ποσοστό εξασθενούς χρωμίου.[24]

Η **προσρόφηση** είναι μια ακόμα μέθοδος που εφαρμόζεται για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου, η οποία θεωρείται ίσως και η σημαντικότερη (λόγω των μεγάλων ποσοστών απομάκρυνσης). Ο όρος προσρόφηση περιλαμβάνει τη συγκράτηση αερίων ή υγρών συστατικών μιγμάτων από την επιφάνεια ή/και την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους. Η μέθοδος της προσρόφησης, για την απομάκρυνση του Cr(VI), περιλαμβάνει τη συσσώρευση Cr(VI) σε μία επιφάνεια η οποία βρίσκεται σε επαφή με το ρυπασμένο νερό. Η μέθοδος αυτή μπορεί να χωριστεί σε δύο κατηγορίες: τη φυσική προσρόφηση και τη χημειορόφηση. Η φυσική προσρόφηση δεν περιλαμβάνει αντιδράσεις ανταλλαγής ηλεκτρονίων σε κάποια συγκεκριμένη περιοχή. Η χημειορόφηση περιλαμβάνει αντιδράσεις ανταλλαγής ηλεκτρονίων σε μια συγκεκριμένη περιοχή.[25]

Μια άλλη βασική μέθοδος η οποία παρουσιάζει συνεχή αύξηση στην εφαρμογή της για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων είναι η **διήθηση με μεμβράνες**. Η μεμβράνη είναι σε θέση να δεσμεύει τα βαρέα μέταλλα όπως το Cr (VI). Οι διάφοροι τύποι μεμβρανών όπως η ανόργανη και η πολυμερής, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την αφαίρεση του Cr (VI) από απόβλητα.[26]

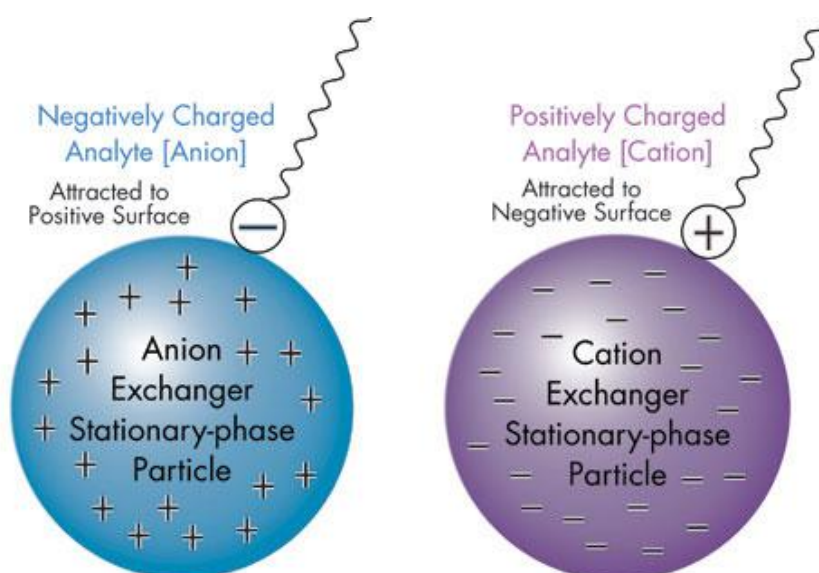
Μελέτες έχουν δείξει ότι με την **αντίστροφη ώσμωση (RO)** μπορεί να επιτευχθεί εξαιρετική απομάκρυνση του Cr(III) και του Cr(VI). Η μέθοδος της **Ηλεκτροδιάλυσης** είναι συγκρίσιμη με την αντίστροφη ώσμωση και γι' αυτό θα πρέπει να υπάρχει επίσης η κατάλληλη τεχνική για την απομάκρυνση και των δύο μορφών του χρωμίου στο πόσιμο νερό. Σε μελέτες που έγιναν παρατηρήθηκε ότι η απομάκρυνση του χρωμίου έφτανε και σε ποσοστά μέχρι 94%. Υψηλές συγκεντρώσεις χρωμίου μείωναν την αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης μόνο κατά 12%.[27]

Μια άλλη μέθοδος η οποία χρησιμοποιείται αρκετά στη βιομηχανία είναι η **αναγωγή**. Η αναγωγή είναι μια ηλεκτροχημική μέθοδος, η οποία πραγματοποιείται με σκοπό τη μετατροπή των ιόντων του εξασθενούς χρωμίου σε τρισθενές χρώμιο, το οποίο είναι πιο ασφαλές. Ένα σημαντικό μειονέκτημα, όμως, αυτής της μεθόδου είναι η μεγάλη κατανάλωση ηλεκτρικής ενέργειας (ηλεκτροχημική μέθοδος οπότε αυξάνεται το κόστος πραγματοποίησης της, αλλά και το κόστος του εξοπλισμού που χρειάζεται).[28]

3.1.2 Ιοντοεναλλαγή

Μια άλλη φυσικοχημική μέθοδος, η οποία έχει μελετηθεί τα τελευταία χρόνια για την απομάκρυνση του χρωμίου από υγρά απόβλητα, είναι η ιοντοεναλλαγή. Οι διεργασίες ιοντοεναλλαγής είναι κατά βάση μεταθετικές χημικές αντιδράσεις μεταξύ ενός ηλεκτρολύτη διαλυμένου στη ρευστή φάση και ενός αδιάλυτου ηλεκτρολύτη (στερεά φάση) με τον οποίο το διάλυμα έρχεται σε επαφή. Οι μηχανισμοί αυτών των αντιδράσεων και οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται μοιάζουν με τις διεργασίες της ρόφησης, που για τις πιο πολλές εφαρμογές της χημικής μηχανικής η ιοντοεναλλαγή μπορεί απλά να θεωρηθεί ως ειδική περίπτωση της ρόφησης. Έτσι όλες οι τεχνικές που συνήθως χρησιμοποιούνται στην προσρόφηση χρησιμοποιούνται και στην ιοντοεναλλαγή, όπως χρησιμοποιούνται ανάλογες εκφράσεις για την ισορροπία ή την κινητική των δράσεων. [29]

Στην ιοντοεναλλαγή χρησιμοποιείται μια στερεά φάση η οποία περιέχει δεσμικές ομάδες που φέρουν ιοντικό φορτίο (- ή +) συνοδευόμενο από ανταλλάξιμα ιόντα αντίθετου φορτίου. Στο Σχήμα 3.1 φαίνεται η διαδικασία της ιοντοεναλλαγής. Η στερεά φάση μπορεί να είναι συνθετική ρητίνη ή φυσικό προϊόν όπως κάποιο φυσικό ορυκτό. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα να ανταλλάξει τα ιόντα που περιέχει η στερεά φάση με κάποια διαφορετικά ιόντα που περιέχονται στην υγρή φάση. Συνεπώς η ιοντοεναλλαγή παρουσιάζει μια σημαντική διαφορά, αφού μπορεί να θεωρηθεί ως αμφίδρομη ιοντική αντίδραση. Η ιοντοεναλλαγή δεν είναι μια διαδικασία μεταφοράς μιας ουσίας από τη μια φάση στην άλλη, όπως είναι η φυσική ρόφηση και αποκατάσταση κάποιας ισορροπίας, αλλά περιλαμβάνει εναλλαγή ιόντων και την αποκατάσταση μιας ιοντικής ισορροπίας. Η ιοντοεναλλαγή είναι στοιχειομετρική, αντιστρέψιμη και επιλεκτική στην απομάκρυνση διαλυμένων ιοντικών ειδών. Τα υλικά που χρησιμοποιούνται για την διεξαγωγή της διεργασίας αυτής είναι επί το πλείστον ζεόλιθοι, ρητίνες, πολυστυρένιο και άλλα συνθετικά πολυμερή. [26]



Σχήμα 3.1: Διαδικασία ιοντοεναλλαγής [H20]

Σημαντικοί παράγοντες που παίζουν βασικό ρόλο στην ανάπτυξη της μεθόδου της ιοντοεναλλαγής είναι:

- Η δυνατότητα αναγέννησης του μέσου της ιοντοεναλλαγής
- η συγκέντρωση των διαλυμάτων
- ο ρυθμός παροχής των αποβλήτων
- ο χρόνος παραμονής στη στήλη ιοντοεναλλαγής
- η σύστασή των αποβλήτων

Η μέθοδος της ιοντοεναλλαγής, είναι πολύ χρήσιμη στην επεξεργασία επικίνδυνων αποβλήτων που περιέχουν το χρώμιο [29].

3.2 Τροποποίηση Ορυκτών

3.2.1 Εισαγωγή

Στην Ενότητα αυτή εξετάζονται οι μέθοδοι τροποποίησης ορυκτών για την ενίσχυση της προσροφητικής τους ικανότητας και στη συνέχεια αναλύεται η μέθοδος που χρησιμοποιείται στην παρούσα διπλωματική εργασία, που είναι η τροποποίηση ορυκτών με μόλυβδο. Το Cr(VI) συναντάται στα υδατικά διαλύματα με τη μορφή ανιόντων, με συνέπεια να μην είναι δυνατή η αποτελεσματική απομάκρυνσή τους μέσω ιοντοεναλλαγής από φυσικά ορυκτά των οποίων το επιφανειακό φορτίο είναι και αυτό αρνητικό. Για τον λόγο αυτό τα ορυκτά που πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για την απομάκρυνση του Cr(VI) από υδατικά διαλύματα, θα πρέπει πρώτα, να υποστούν τροποποίηση του επιφανειακού τους φορτίου. Η τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των φυσικών ορυκτών, μπορεί να γίνει με την χρήση οργανικών ουσιών και με χρήση δισθενούς σιδήρου. Για να είναι δυνατή η τροποποίηση των ορυκτών με τη χρήση **οργανικών ουσιών** θα πρέπει να αποκτήσουν θετικό φορτίο στην εξωτερική τους επιφάνεια. Η τροποποίηση του επιφανειακού τους φορτίου γίνεται με την προσρόφηση ανόργανων ενώσεων όπως το $Al_2(SO_4)_3$, οργανικών τασιενεργών ενώσεων, όπως αμίνες και τα άλατα των τεταρτοταγών αμινών με αλογόνα. Όταν το οργανικό μόριο έλθει σε επαφή με το φυσικό ορυκτό, σε ποσότητα ισοδύναμη ή μικρότερη με την εξωτερική εναλλακτική ικανότητα κατιόντων του, τα κατιόντα της εξωτερικής επιφάνειας του ζεόλιθου ανταλλάσσονται με το υδρόφιλο θετικά φορτισμένο άκρο του, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος οργανικών μορίων στην επιφάνεια του ζεόλιθου και το φορτίο του ζεόλιθου από αρνητικό μετατρέπεται σε ουδέτερο. Εάν η ποσότητα του οργανικού μορίου είναι μεγαλύτερη της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητα κατιόντων του ζεόλιθου, το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός διμοριακής στοιβάδας οργανικών μορίων στην επιφάνεια του ζεόλιθου και η μετατροπή του εξωτερικού φορτίου του σε θετικό. [30] Σύμφωνα με έρευνες παρατηρήθηκε η ταυτόχρονη απομάκρυνση Cd και Cr(VI) σε ύδατα με χρήση ενός νέου υλικού που έχει ικανότητες ρόφησης και ηλεκτροχημικής αναγωγής. Το υλικό προήλθε από τροποποίηση ζεολίθου με χλωρίδιο **δισθενούς σιδήρου** Fe(II) ακολουθούμενη από αναγωγή με βορουδρίδιο του νατρίου. Από τη μελέτη διαπιστώθηκε ότι ο τροποποιημένος με Fe ζεόλιθος μπορεί να αποτελέσει έναν τρόπο ταυτόχρονης απομάκρυνσης Cd και Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα.[16]

3.2.2 Τροποποίηση ορυκτών με μόλυβδο

Η τροποποίηση ορυκτών με κατιοντική εναλλαγή με τη χρήση συγκεκριμένων κατιόντων ενισχύει την προσροφητική ικανότητα τους ως προς τα χρωμικά ανιόντα σε υδατικά διαλύματα. Για ορισμένα κατιόντα η δυνατότητα δέσμευσης χρωμικών ήταν αρκετές φορές μεγαλύτερη από εκείνη που έχει παρατηρηθεί για τροποποιημένα με τασιενεργά ορυκτά. Ιδιαίτερα η τροποποίηση με Pb(II) διαπιστώθηκε ότι ενισχύει την δεσμευτική ικανότητα του ορυκτού για χρωμικά ανιόντα πολύ περισσότερο σε σχέση με την τροποποίηση του με άλλα μεταλλικά κατιόντα.. Η δομή του ορυκτών μετά την κατιοντική εναλλαγή (ιοντεναλλαγή) και την προσρόφηση χρωμικών παρέμεινε ίδια. [31] Αυτό υποδηλώνει πως η τροποποίηση του ζεόλιθου με αυτό τον τρόπο γίνεται με τεχνική παρεμβολής και στήριξης. Παρεμβολή είναι η εισαγωγή ενός «ξένου» είδους στα εσωτερικά στρώματα ενός ορυκτού με διατήρηση της δομής του. Το ορυκτό που λαμβάνεται καλείται παρεμβλημένο ορυκτό. Μετρήσεις XRD δείχνουν ότι η παρεμβολή αυξάνει τα διαστήματα μεταξύ γειτονικών στρωμάτων της δομής του ορυκτού. Η τεχνική στήριξης των ορυκτών από διάφορα ανόργανα και οργανικά σύμπλοκα είναι αρκετά γνωστή. Η διεργασία στήριξης παρουσιάζεται γενικά ως μια μέθοδος αύξησης της προσβασιμότητας των στρωμάτων ενός ορυκτού. Μια εναλλακτική άποψη όμως είναι ότι σταθεροποιεί τα σωματίδια οξειδίων, διαστάσεων nm, που παρεμποδίζουν τη συσσώρευση από την αλληλεπίδραση με τα στρώματα του ορυκτού. Οι επιφανειακές ομάδες που εκτίθενται σε αυτά τα υπερδισπαρμένα οξείδια πιθανώς έχουν κύριο ρόλο στον καθορισμό των πολλά υποσχόμενων απορροφητικών και καταλυτικών ιδιοτήτων των τροποποιημένων με αυτή την τεχνική ορυκτών. Έχοντας ως βάση τα πολύ καλά αποτελέσματα για τη δέσμευση χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα που προέκυψαν από τη χρήση των τροποποιημένων με μόλυβδο (Pb^{2+}) ορυκτών μέσω ιοντεναλλαγής, στα πλαίσια της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας μελετήθηκε η αποτελεσματικότητα της δέσμευσης χρωμικών ανιόντων σε υδατικά διαλύματα από 5 τροποποιημένα με Pb(II) ορυκτά, συμπεριλαμβανομένου και του κλινοπτιλολίθου. Τα ορυκτά των οποίων οι απομακρύνσεις εξετάστηκαν είναι ο ατταπουλγίτης, ο βερμικουλίτης, ο ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος), ο μπεντονίτης και ο περλίτης. [32]

Τα ορυκτά αυτά καθότι έχουν αρνητικό επιφανειακό φορτίο δεν είναι δυνατόν να δεσμεύσουν ικανοποιητική ποσότητα ανιόντων χρωμίου. Άρα, τοποθετώντας σε ένα αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, ποσότητα ορυκτού και διάλυμα μολύβδου (Pb^{2+}) το ορυκτό δεσμεύει το μόλυβδο με τη μέθοδο της ιοντοεναλλαγής. Ο δεσμευμένος στο ορυκτό μόλυβδος ευνοεί την δέσμευση των χρωμικών ανιόντων και τη δημιουργία άλατος (χρωμικός μόλυβδος, $PbCrO_4$), πάνω στο ορυκτό, καθιστώντας με αυτόν τον τρόπο μη τοξικά τα χρωμικά ανιόντα. Η χρήση του μολύβδου για την τροποποίηση των ορυκτών προτιμάται από άλλα στοιχεία όπως ο άργυρος (Ag^+), το βάριο (Ba^{2+}), ο υδράργυρος (Hg^+) κ.ά. εξαιτίας της πολύ μικρής διαλυτότητας που έχει ο χρωμικός μόλυβδος σε σχέση με τα άλατα που δημιουργούν τα άλλα στοιχεία με το χρώμιο. Επίσης, μπορούν να απομακρυνθούν απομακρύνοντας το τροποποιημένο ορυκτό που τα έχει δεσμεύσει.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4.1 Εισαγωγή

Τα πειράματα της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν στη Μονάδα Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και διήρκεσαν από το Νοέμβριο 2011 έως το Μάιο 2012 και ολοκληρώθηκαν σε έξι κύκλους. Ειδικότερα:

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο έγινε διερεύνηση του ποσοστού καταβύθισης του μολύβδου σε διάλυμα νιτρικού μολύβδου $Pb(NO_3)_2$ 10000mg/L σε συνάρτηση με το pH. Η διερεύνηση αυτή έγινε με στόχο την εξάλειψη της πιθανότητας καταβύθισης έτσι ώστε να εξασφαλισθεί η βέλτιστη τροποποίηση του επιφανειακού φορτίου των εξεταζόμενων ορυκτών (ζεόλιθος, βερμικουλίτης, μπεντονίτης, ατταπουλγίτης και περλίτης). Το εύρος των τιμών pH που μελετήθηκε για το κάθε ορυκτό ήταν από 2 έως 9.

Στο δεύτερο πειραματικό κύκλο μελετήθηκε η επί τοις εκατό επίτευξη φόρτισης και η ικανότητα προσρόφησης σε κατάσταση ισορροπίας $q(mg/g)$ των ιόντων μολύβδου (Pb^{2+}) στη στερεά φάση (ορυκτό) συναρτήσει της συγκέντρωσης του κάθε ορυκτού στο διάλυμα τροποποίησης με $Pb(NO_3)_2$. Εξετάσθηκαν τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις για το κάθε ορυκτό (10g/L, 20g/L, 50g/L και 75g/L). Η τιμή του pH που έγιναν τα πειράματα σε αυτόν τον κύκλο προέκυψε από την τιμή που βρέθηκε στον πρώτο πειραματικό κύκλο. Επίσης, ελέγχθηκαν ξανά οι μεταβολές του pH των συστημάτων ορυκτού-διαλύματος νιτρικού μολύβδου κατά τη διάρκεια της εξέλιξης του πειράματος ρόφησης, ώστε να μελετηθεί εκ νέου η πιθανότητα καταβύθισης.

Στον τρίτο πειραματικό κύκλο μελετήθηκε η κινητική της διεργασίας προσρόφησης των ιόντων μολύβδου σε κάθε ένα από τα εξεταζόμενα ορυκτά. Η ρύθμιση του pH έγινε σύμφωνα με τους δύο πρώτους πειραματικούς κύκλους.

Στον τέταρτο πειραματικό κύκλο έχοντας τροποποιήσει κατάλληλα τα πέντε διαφορετικά εξεταζόμενα ορυκτά, μελετήθηκε η επί τοις εκατό προσρόφηση χρωμικών και η ικανότητα προσρόφησης $q(mg/g)$ των χρωμικών στη στερεά φάση (ορυκτό) σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της παραμέτρου της συγκέντρωσης του κάθε τροποποιημένου ορυκτού και της συγκέντρωσης των χρωμικών στο διάλυμα προσρόφησης. Οι συγκεντρώσεις του κάθε ορυκτού που μελετήθηκαν είναι 10, 20 και 50 g/L, ενώ οι διαφορετικές συγκεντρώσεις των χρωμικών που εξετάσθηκαν αντιστοιχούν στις τιμές 50, 100, 200, 300, 400 και 500 mg/L.

Στον πέμπτο πειραματικό κύκλο διεξήχθη μελέτη κινητικής της προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων του εξασθενούς χρωμίου, Cr(VI), από τα τροποποιημένα ορυκτά, σε συγκέντρωση χρωμικών 100 mg/L. Η δόση του ορυκτού ήταν σταθερή για όλες τις κινητικές (10g/L), διότι σε αυτή τη δόση η ικανότητα προσρόφησης των χρωμικών στην ισορροπία $q(mg/g)$ ήταν μέγιστη. Επίσης, πραγματοποιήθηκε εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων στις εξισώσεις-μοντέλα κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich.

Στον έκτο πειραματικό κύκλο μελετήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα τροποποιημένα ορυκτά στις καλύτερες συνθήκες που προέκυψαν από τους προηγούμενους πειραματικούς κύκλους.

Επίσης, πραγματοποιήθηκε εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων σε τρεις εξισώσεις-μοντέλα ισόθερων ρόφησης. Αναλυτικότερα, οι ισόθερμες που χρησιμοποιήθηκαν για την αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων ήταν η ισόθερμος Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich. Επίσης, κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε ποιοτική ανάλυση των ορυκτών με τη μέθοδο XRD, ποσοτική ανάλυση με τη μέθοδο XRF πριν και μετά την τροποποίηση τους με τα ιόντα μολύβδου. Ακόμα, οι στόχοι των τριών πρώτων πειραματικών κύκλων αξιολογήθηκαν μέσω μετρήσεων των ιόντων μολύβδου ανά περίπτωση, χρησιμοποιώντας τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης (AAS).

4.2. Υλικά και Όργανα

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω υλικά και όργανα:

- **Υλικά**

Ορυκτά

Τα ορυκτά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ήταν: ζεόλιθος, μπεντονίτης, ατταπουλγίτης, βερμικουλίτης και περλίτης.

Αντιδραστήρια

- $K_2Cr_2O_7$ της Merck
- $Pb(NO_3)_2$ της Riedel de Haën
- HNO_3 46% της Sigma
- NaOH της Sigma
- kit φωτομετρικής ανάλυσης χρωμικών της Merck

Επίσης χρησιμοποιήθηκαν διηθητικές μεμβράνες και διηθητικοί ηθμοί.

- **Όργανα**

Μικροεξοπλισμός και Αναλώσιμα

Τα όργανα εργαστηρίου που χρησιμοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν:

- Ποτήρια ζέσεως (50 και 500 ml)
- Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) 100 και 500 ml
- Ογκομετρικές φιάλες (1000ml)
- κωνικές φιάλες
- Σιφώνια (20, 50 και 100ml)
- Πιπέτες
- Χωνιά
- Δοκιμαστικοί σωλήνες
- Μαγνητικοί αναδευτήρες
- Βάσεις ανάδευσης
- Ξηραντήρες
- Επίσης χρησιμοποιήθηκαν διηθητικές μεμβράνες και διηθητικοί ηθμοί

Συσκευές και Όργανα Μέτρησης που Χρησιμοποιήθηκαν:

- Κόσκινο μοντέλου Retsch προς επίτευξη της επιθυμητής κοκκομετρίας των ορυκτών
- Φούρνος Carbolite της Hellamco για την απομάκρυνση της υγρασίας από τα ορυκτά
- Συσκευή διήθησης υπό κενό για τον διαχωρισμό της υγρής από τη στερεά φάση
- pH-μέτρο Mettler Toledo MPC227 της Hellamco για τον έλεγχο των τιμών του pH των διαλυμάτων
- Εργαστηριακός ζυγός Kern Als 120-4 τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων για την ακριβή ζύγιση των ορυκτών και των αντιδραστηρίων
- Φασματοφωτόμετρο μοντέλου Spectroquant NOVA 60 της Merck για τη μέτρηση των χρωμικών ανιόντων Cr(VI) σε υδατικά διαλύματα
- Περιθλασίμετρο ακτίνων X (XRD) τύπου Siemens, μοντέλου D-5000, για την ταυτοποίηση των κρυσταλλικών φάσεων των υλικών και για τον χαρακτηρισμό των δομικών χαρακτηριστικών τους
- Όργανο ανάλυσης φθορισμού ακτίνων X (XRF), μοντέλου ARL ADVANT XP, για την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση των ορυκτών και για την ποσοτική ανάλυση των οξειδίων τους.

4.3. Πειραματική Διαδικασία

4.3.1. Προετοιμασία ορυκτών

Τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν απαραίτητο να κοσκινιστούν έτσι ώστε να ληφθεί η κατάλληλη ποσότητα ορυκτού με την επιθυμητή κοκκομετρία (<180μm). Επίσης, πραγματοποιήθηκε έκπλυση των ορυκτών πριν από τη χρήση τους με απιονισμένο νερό, με σκοπό την απομάκρυνση της σκόνης και των τυχόν ακαθαρσιών από την επιφάνειά τους. Η ίδια διαδικασία έκπλυσης ακολουθήθηκε στα ορυκτά και έπειτα από την τροποποίησή τους με Pb, προς απομάκρυνση τυχόν μορίων στα οποία δεν έγινε ιοντοεναλλαγή. Στη συνέχεια, τα υλικά τοποθετήθηκαν σε φούρνο στους 105⁰C προς αεροξήρανση και στη συνέχεια σε ξηραντήρα με silica gel μέχρι την τελική χρήση τους κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

4.3.2. Προετοιμασία διαλυμάτων

Στην διπλωματική αυτή χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα νιτρικού μολύβδου με συγκέντρωση μολύβδου 10000 mg/L και διχρωμικού καλίου με συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) 50 έως 500 mg/L. Τα διαλύματα νιτρικού μολύβδου έλαβαν μέρος στη διαδικασία της φόρτισης των υλικών ενώ τα διαλύματα διχρωμικού καλίου χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματα για τη δέσμευση των χρωμικών ανιόντων. Γνωρίζοντας ότι το μοριακό βάρος (MB) του νιτρικού μολύβδου είναι ίσο με 331,2099, τα αντίστοιχα διαλύματα του άλατος προετοιμάστηκαν με διάλυση 16,5605g Pb(NO₃)₂ σε ογκομετρική φιάλη χωρητικότητας 1000ml πληρωμένη με απιονισμένο νερό ως τη χαραγή. Ο υπολογισμός της ποσότητας του αντιδραστηρίου του Pb(NO₃)₂ που απαιτείται για την δημιουργία του διαλύματος υπολογίστηκε με απλή μέθοδο των τριών.

Αντιστοίχως, γνωρίζοντας το μοριακό βάρος (MB) του διχρωμικού καλίου (MB=294), για τη δημιουργία διαλύματος εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) 50 mg/L, διαλύουμε σε απιονισμένο νερό ποσότητα αντιδραστήριου $K_2Cr_2O_7$ ίση με 141,4mg= 0.1414g. Αντίστοιχα για τις υπόλοιπες συγκεντρώσεις των χρωμικών χρησιμοποιούμε ποσότητες διχρωμικού καλίου ίσες με 282.8 mg (100 mg/L), 565.6 mg (200 mg/L), 848.4 mg (300 mg/L), 1.1312 g (400 mg/L) και τέλος 1,414 g (500 mg/L), αντίστοιχα.

4.3.3 Ανάλυση πειραματικών κύκλων

4.3.3.1. 1^{ος} πειραματικός κύκλος

Στον πρώτο πειραματικό κύκλο παρασκευάστηκε 1L διαλύματος $Pb(NO_3)_2$ συγκέντρωσης 10000 mg/L με το οποίο πληρώθηκαν ως την ένδειξη εννέα αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch) των 100ml, χωρίς την παρουσία ορυκτού. Το αρχικό pH του αρχικού διαλύματος $Pb(NO_3)_2$ συγκέντρωσης 10000 mg/L και κατά συνέπεια και των εννέα συστημάτων, μετρήθηκε ίσο με 3,83. Στη συνέχεια, με κατάλληλα διαλύματα νιτρικού οξέος HNO_3 και υδροξειδίου του νατρίου (NaOH), ρυθμίστηκε το pH των εννέα διαφορετικών συστημάτων στις αντίστοιχες τιμές 2, 3, 4, 4.5, 5, 6, 7, 8 και 9, έτσι ώστε το κάθε ένα να έχει μία διαφορετική τιμή pH. Στη συνέχεια, έπειτα από τη λήψη δείγματος από όλα τα batch και κατάλληλες αραιώσεις, πραγματοποιήθηκε μέτρηση των ιόντων μολύβδου στο κάθε διάλυμα με τη βοήθεια του οργάνου της ατομικής απορρόφησης (AAS). Επίσης, πραγματοποιήθηκε και χαρακτηρισμός του φορτίου της επιφάνειας των ορυκτών Z-potential, με το αντίστοιχο όργανο μέτρησης της τάσης του επιφανειακού φορτίου.

4.3.3.2. 2^{ος} πειραματικός κύκλος

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων του δεύτερου πειραματικού κύκλου παρασκευάστηκαν 2L διαλύματος $Pb(NO_3)_2$ συγκέντρωσης 10000 mg/L ώστε να καταναλωθούν ανά 400ml για το κάθε ορυκτό, δηλαδή 100mL για την κάθε διαφορετική συγκέντρωση ορυκτού. Συνολικά πληρώθηκαν 20 συστήματα με διάλυμα και ορυκτό, δηλαδή 4 συστήματα για κάθε ορυκτό. Εν συνεχεία, τα συστήματα τοποθετήθηκαν στην ανάδευση για 24 ώρες και στη συνέχεια δείγματά τους, αφού αραιώθηκαν κατάλληλα, μετρήθηκαν στην ατομική απορρόφηση προς διερεύνηση της συγκέντρωσης μολύβδου που απέμεινε στο διάλυμα. Από τις μετρήσεις αυτές, υπολογίστηκε η επί τοις εκατό δέσμευσή του από το κάθε ορυκτό, και η ικανότητα απορρόφησης q (mg/g) του κάθε ορυκτού μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας. Επίσης, μετρήσεις pH πραγματοποιήθηκαν κατά την έναρξη του πειράματος ($t=0$, στιγμή ανάμειξης ορυκτού με διάλυμα), μετά τη διέλευση δύο ωρών ($t=2h$) και κατά το πέρας του πειράματος ($t=24h$).

4.3.3.3. 3^{ος} πειραματικός κύκλος

Η κινητική της διεργασίας προσρόφησης των ιόντων μολύβδου πραγματοποιήθηκε ενδεικτικά για τα τρία εκ των πέντε φυσικών ορυκτών (για το ζεόλιθο, το βερμικουλίτη και τον ατταπουλγίτη). Η ποσότητα του ορυκτού που χρησιμοποιήθηκε ήταν η ποσότητα που παρουσίασε μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης του μολύβδου, δηλαδή φόρτισης του ορυκτού. Ως προς τη διεξαγωγή του πειράματος, 1000mL διαλύματος νιτρικού μολύβδου $Pb(NO_3)_2$ συγκέντρωσης 10000 mg/L τοποθετήθηκαν με τις κατάλληλες ποσότητες ορυκτού (100g/L) σε batch των 1000mL και έπειτα το σύστημα οδηγήθηκε στη συνεχή ανάδευση όπου ανά τακτά χρονικά διαστήματα και πιο συγκεκριμένα, 0, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 75, 90, 105, 120, 150, 180, 210, 240, 270, 300, 330, 360, 390, 1260, 1320, 1380 και 1440 λεπτά (min), γινόταν λήψη δείγματος 5mL σε δοκιμαστικούς σωλήνες. Τα δείγματα έπειτα από κατάλληλες αραιώσεις μετρήθηκαν στην ατομική απορρόφηση ως προς την περιεκτικότητά τους σε μόλυβδο. Για το κάθε δείγμα προκύπτει το αντίστοιχο ποσοστό απομάκρυνσης Pb (φόρτισης ορυκτού) και η ικανότητα προσρόφησης σε συνθήκες ισορροπίας, $q(mg/g)$. Με το πέρας και του τρίτου πειραματικού κύκλου έχει ολοκληρωθεί η βελτιστοποίηση των παραμέτρων του σταδίου της τροποποίησης, δηλαδή της φόρτισης των 5 διαφορετικών φυσικών ορυκτών με τα κατιόντα μολύβδου (Pb^{2+}).

4.3.3.4. 4^{ος} πειραματικός κύκλος

Τα ορυκτά τα οποία μελετήθηκαν στην πειραματική διαδικασία αυτού του κύκλου, ήταν ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης, ο περλίτης, ο μπεντονίτης και ο ατταπουλγίτης. Αρχικά σε όλα τα ορυκτά πραγματοποιήθηκε έλεγχος προσρόφησης χρωμικών, συγκέντρωσης 50 mg/L, σε τρεις διαφορετικές δόσεις, οι οποίες ήταν 10, 20 και 50 g/L. Από τα αποτελέσματα αυτού του πειράματος επιλέχθηκαν τα τρία εκ των πέντε ορυκτών για την συνέχιση της πειραματικής διαδικασίας αυτού του κύκλου, εξαιτίας του γεγονότος ότι οι επί τοις εκατό απομακρύνσεις τους σε χρωμικά ήταν εξαιρετικές σε σχέση με τις σχετικά χαμηλές του μπεντονίτη και του ατταπουλγίτη, υλικά τα οποία και απορρίφθηκαν. Συνολικά, προετοιμάστηκαν 54 αντιδραστήρες διαλείποντος έργου. Δηλαδή, για κάθε ορυκτό προετοιμάστηκαν 18 batch, και πιο συγκεκριμένα, 3 συστήματα για κάθε μία από τις έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις, δηλαδή 50, 100, 200, 300, 400 και 500 mg/L. Σε κάθε ένα batch προστέθηκαν 50 ml διαλύματος χρωμικών και η κατάλληλη δόση του κάθε ορυκτού και στη συνέχεια ακολούθησε μαγνητική ανάδευση για 2 ώρες. Μετά το πέρας της ανάδευσης, τα δείγματα υπέστησαν διαδικασία διήθησης υπό κενό διαμέσου μεμβρανών Whatman 0.45 μm και μετρήθηκε η συγκέντρωση των χρωμικών στο φασματοφωτόμετρο, έπειτα από τις κατάλληλες αραιώσεις.

4.3.3.5. 5^{ος} πειραματικός κύκλος

Όπως και στον τέταρτο πειραματικό κύκλο, έτσι και στον πέμπτο, η κινητική δέσμευσης των χρωμικών ανιόντων πραγματοποιήθηκε για τα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περλίτη για τον ίδιο λόγο που αναφέρθηκε και πιο πάνω, δηλαδή εξαιτίας του γεγονότος ότι παρουσίαζαν μεγάλα ποσοστά απομάκρυνσης χρωμικών σε σχέση με τα άλλα ορυκτά. Αρχικά, 1000mL διαλύματος χρωμικών κατάλληλης συγκέντρωσης (100 mg/L), τοποθετήθηκαν σε συστήματα ανάλογης χωρητικότητας με την αντίστοιχη ποσότητα ορυκτού (10g/L) και ακολούθησε ανάδευση (~600rpm).

Ανά τακτά χρονικά διαστήματα, ήτοι 0, 0.5, 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110 και 120 min, με τη χρήση ειδικής πιπέτας αφαιρείται μικρή ποσότητα δείγματος (5mL), η οποία διηθείται άμεσα υπό κενό με τη βοήθεια διηθητικών μεμβρανών Whatman μεγέθους πόρων 0.45 μm. Η γρήγορη διήθηση του δείγματος διακόπτει την περαιτέρω δράση του τροποποιημένου ορυκτού έως ότου πραγματοποιηθεί η μέτρηση. Το δείγμα που λαμβάνεται σε χρόνο μηδέν, πριν την προσθήκη του τροποποιημένου ορυκτού, αντιστοιχεί στην αρχική συγκέντρωση του διαλύματος χρωμικών (τυφλό). Στα πειραματικά δεδομένα έγινε εφαρμογή των μοντέλων κινητικής πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich με την εφαρμογή του υπολογιστικού προγράμματος Origin 8.

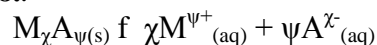
4.3.3.6. 6^{0s} πειραματικός κύκλος

Η μελέτη των ισόθερων ρόφησης πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου των 1000mL, με σταθερή δόση ορυκτού (10g/L) και διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλύματος χρωμικών, πιο συγκεκριμένα σε 50, 100, 200, 300, 400 και 500 mg/L. Μετά το πέρας ανάδευσης 2 ωρών, χρόνος ικανοποιητικός για να επέλθει ισορροπία στο σύστημα, λαμβάνεται δείγμα των 5mL από το κάθε σύστημα, διηθείται και με χρήση φασματοφωτομέτρου υπολογίζεται η συγκέντρωση των χρωμικών που απέμεινε. Όπως και στην περίπτωση των κινητικών διεργασιών, στα πειραματικά δεδομένα έγινε εφαρμογή των μοντέλων ισόθερων ρόφησης Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich με την εφαρμογή του υπολογιστικού προγράμματος Origin 8.

4.4. Βασικοί Υπολογισμοί-Θεωρητικό Υπόβαθρο

4.4.1. Γινόμενο διαλυτότητας

Γενικά, για μία δυσδιάλυτη ιοντική ένωση της μορφής M_xA_ψ σε κατάσταση δυναμικής ισορροπίας, ισχύει:



Η δυναμική ισορροπία προϋποθέτει ότι όσα ιόντα εγκαταλείπουν το κρυσταλλικό πλέγμα της M_xA_ψ σε ορισμένο χρόνο, ίσος αριθμός αυτών επιστρέφει στο κρυσταλλικό πλέγμα στο ίδιο χρονικό διάστημα. Στα διαλύματα δυσδιάλυτων ιοντικών ηλεκτρολυτών (άλατα και υδροξείδια μετάλλων) ορίζεται η σταθερά του γινομένου διαλυτότητας ή απλά γινόμενο διαλυτότητας K_s , το οποίο μέγεθος εκφράζει το γινόμενο των συγκεντρώσεων των ιόντων ενός δυσδιάλυτου ηλεκτρολύτη, υψωμένων στην κατάλληλη δύναμη, σε κορεσμένο διάλυμά του χωρίς σχηματισμό ιζήματος. Άρα, εκφράζεται η σχέση:

$$K_s = [M^{w+}]^x [A^{z-}]^\psi$$

Η τιμή της σταθεράς K_s αποτελεί μέτρο της διαλυτότητας ενός ηλεκτρολύτη σε δεδομένη θερμοκρασία. Δηλαδή, εξαρτάται από τη φύση της ιοντικής ένωσης, μεταβάλλεται με τη θερμοκρασία και όσο μεγαλύτερες τιμές λαμβάνει, τόσο πιο ευδιάλυτος είναι ο ηλεκτρολύτης. Έστω ότι κάποια δεδομένη χρονική στιγμή στο διάλυμα, μετά από την αποκατάσταση της ισορροπίας, ορίσουμε το γινόμενο ιόντων

$$Q_s = [M^{w+}]^x [A^{z-}]^\psi$$

Τότε κριτήριο για την πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος ή μη σε ένα τέτοιο διάλυμα, είναι το αποτέλεσμα της σύγκρισης των τιμών Q_s και K_s . Ειδικότερα, αναφέρονται οι τρεις ακόλουθες δυνατές περιπτώσεις στον πίνακα 4.1. [33]

Πίνακας 4.1.

Πρόβλεψη σχηματισμού ιζήματος σε διάλυμα δυσδιάλυτου ιοντικού ηλεκτρολύτη [33]

Σύγκριση Q_s και K_s	Φυσική ερμηνεία
$Q_s < K_s$	Ακόρεστο διάλυμα χωρίς σχηματισμό ιζήματος
$Q_s = K_s$	Κορεσμένο διάλυμα χωρίς σχηματισμό ιζήματος
$Q_s > K_s$	Κορεσμένο διάλυμα με σχηματισμό ιζήματος

4.4.2 Μέθοδος Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Adsorption Spectroscopy)

Η μέθοδος της ατομικής απορρόφησης (AAS) βασίζεται στην απορρόφηση της ακτινοβολίας από άτομα που βρίσκονται στη θεμελιώδη ενεργειακή κατάσταση.

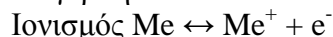
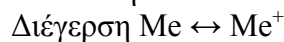
Μεταξύ των ατόμων σε διεγερμένη κατάσταση N_j και αυτών που βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση N_0 ισχύει η κατανομή κατά Boltzmann:

$$N_j / N_0 = (g_j / g_0) \exp(-E_j / kT)$$

Όπου g_j , g_0 = στατιστικά βάρη, δηλώνουν την πολλαπλότητα δηλαδή το spin των ηλεκτρονίων.

E_j = ενέργεια διέγερσης.

Από την προαναφερθείσα εξίσωση προκύπτει ότι αυξανόμενης της θερμοκρασίας και μειούμενης της ενέργειας διέγερσης των στοιχείων, αυξάνεται ο λόγος των διεγερμένων ατόμων προς αυτά που βρίσκονται σε θεμελιώδη κατάσταση (N_j / N_0). Επειδή οι μετρήσεις εκπομπής και απορρόφησης σε φλόγα γίνονται συνήθως σε θερμοκρασίες κάτω από 3000K, τα περισσότερα άτομα βρίσκονται στη θεμελιώδη κατάσταση. Για τα στοιχεία που ο λόγος (N_j / N_0) είναι μεγάλος όπως στα αλκάλια και τις αλκαλικές γαίες, προσφορότερη μέθοδος για τον ποσοτικό προσδιορισμό τους είναι η φλογοφωτομετρία η οποία είναι φασματομετρική μέθοδος εκπομπής, ενώ για τα περισσότερα άλλα στοιχεία ενδείκνυται η AAS. Όταν ένα διάλυμα του δείγματος περνάει μέσα από μια φλόγα με τη βοήθεια καταλλήλων αερίων, αφού προηγουμένως εκκενωθεί, πραγματοποιούνται μια σειρά από αλληλοσυνδεόμενες διεργασίες.



Όπου Me = μεταλλοκατιόν, X = ανιόν το μορίου $[\text{MeX}]$

Στην αρχή εξατμίζεται ο διαλύτης και προκύπτει ένα μοριακό αερόλυμα, κατόπιν δίστανται τα μόρια σε άτομα (ατομοποίηση). Ένα κλάσμα των ατόμων διεγείρεται από τη θερμότητα της φλόγας, ενώ μερικά από τα σχηματιζόμενα άτομα ιονίζονται και δίνουν κατιόντα και ηλεκτρόνια.

Στη AAS ο ιονισμός είναι ανεπιθύμητο φαινόμενο, διότι οδηγεί σε ιοντικά φάσματα που διαφέρουν από τα ατομικά.

Ο βαθμός ιονισμού x , δηλαδή ο λόγος των ιονισμένων ατόμων N^+ προς τα άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση N_0 , δίνεται κατ' εκτίμηση από την εξίσωση:

$$X = N^+/N_0 = (K_{\text{iont.}}/P)^{1/2}$$

Όπου P = μερική πίεση των ιονισμένων και μη μεταλλικών ατόμων στην φλόγα. Το μέγεθος αυτό είναι ανάλογο με τη συγκέντρωση των ατόμων στο διάλυμα.

$K_{\text{iont.}}$ = η σταθερά ισορροπίας της αντίδρασης ιονισμού, $K_{\text{iont.}} = [Me^+] \cdot [e^-] / [Me]$

Από την εξίσωση υπολογισμού του βαθμού ιονισμού προκύπτει ότι εξαρτάται από τη συγκέντρωση του στοιχείου στο διάλυμα, αυξανόμενος με την ελάττωση της συγκέντρωσης του. [35]

4.4.3 Ανάλυση με ακτίνες X (X-Ray Diffraction)

Η ανάλυση με περίθλαση ακτινών X δίνει πληροφορίες για την τρισδιάστατη διάταξη των ατόμων ή μορίων σε ένα κρυσταλλικό υλικό. Από την μέθοδο XRD προκύπτει η κρυσταλλική δομή των υλικών, η οποία συμπληρώνει τη στοιχειακή ανάλυση, με σκοπό την ταυτοποίηση μιας ουσίας. Η κρυσταλλική διάταξη που προκύπτει από μετρήσεις χρησιμοποιώντας τη μέθοδο XRD, προσδιορίζει τις ιδιότητες του υλικού. Η ανάλυση XRD χρησιμοποιείται ευρέως σε ερευνητικούς και βιομηχανικούς τομείς για τη διαπίστωση των διαφόρων κρυσταλλικών φάσεων ενός υλικού, όπως και για τη μετατροπή τους σε διάφορες θερμοκρασίες κατά την παραγωγική διαδικασία, για την διευκρίνιση της δομής πολύπλοκων φυσικών προϊόντων και γενικά για τον σχεδιασμό και χαρακτηρισμό διαφόρων υλικών. Η ανάλυση XRD βασίζεται στο φαινόμενο της περίθλασης μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών X, γνωστού μήκους κύματος λ , επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στον προσδιορισμό των διαστημάτων d των κρυσταλλικών επιπέδων, μέσω του προσδιορισμού της περιθλώμενης γωνίας θ της ακτινοβολίας X, σύμφωνα με τον νόμο του Bragg:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta$$

Με τον προσδιορισμό των κρυσταλλικών επιπέδων d που είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση, γίνεται η ποιοτική ανάλυση της εξεταζόμενης ουσίας, ενώ από τη μέτρηση της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας σε μια επιλεγμένη γωνία θ γίνεται η ποσοτική ανάλυση μιας κρυσταλλικής ένωσης.

Υπάρχουν 2 τεχνικές ανάλυσης XRD:

1. Η τεχνική της περίθλασης σε σκόνη δείγματος ή πολυκρυσταλλίτες (Powder diffraction or Polycrystalline Diffraction).
2. Η τεχνική της περίθλασης σε μεμονωμένους κρυστάλλους (Single crystal diffraction)

Στην πρώτη περίπτωση, που χρησιμοποιείται και ευρέως στην πράξη, το δείγμα βρίσκεται σε μορφή σκόνης μικροκρυσταλλικής δομής, με κρυσταλλίτες μεγέθους $0,5 \cdot 10^{-2} - 0,5 \cdot 10^{-3}$ mm και το ακτινοδιάγραμμα που προκύπτει (ένταση προς γωνία περίθλασης) χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση ουσιών, τον προσδιορισμό φυσικών ιδιοτήτων, τη μέτρηση κρυσταλλικών μεγεθών και για τη διασάφηση κρυσταλλικής δομής, ιδιαίτερα μετά την εισαγωγή της μεθόδου αξιολόγησης κατά Rietveld. Για τη δεύτερη μέθοδο απαιτούνται μεμονωμένοι μονοκρύσταλλοι μεγέθους $0,1 - 0,6$ mm και η αξιολόγηση γίνεται συνήθως με φωτογραφική καταγραφή. Τα μοντέρνα όργανα περίθλασης ακτινών X είναι συνήθως όργανα περίθλασης από σκόνη δείγματος.

Σ' ένα ακτινογράφημα περίθλασης ακτινών X η τεταγμένη αντιπροσωπεύει την ένταση των κορυφών σε παλμούς ανά δευτερόλεπτο (Cps) και η τετμημένη τη γωνία 2θ του γωνιομέτρου, ενώ σε κάθε κορυφή αναγράφεται αυτόματα η κρυσταλλική απόσταση d . Η ένταση των κορυφών κανονικοποιείται ως προς την ένταση της μεγαλύτερης κορυφής στο φάσμα.

Η ποιοτική ανάλυση του δείγματος γίνεται με τη βοήθεια ειδικών λογισμικών του οργάνου, όπου συγκρίνονται οι πειραματικές κορυφές με αποθηκευμένα φάσματα κόνεων PDF (Powder Diffraction Files).

Για την ποσοτική ανάλυση χρησιμοποιείται η μέθοδος προσθήκης του αναλυτή στο δείγμα. Σε μια καθορισμένη γωνία 2θ , που αντιπροσωπεύει ως επί το πλείστον τη μεγαλύτερη σε ένταση κορυφή της κρυσταλλικής ένωσης, σταθεροποιείται το γωνιόμετρο και μετρώνται οι παλμοί πριν και μετά την προσθήκη. Οι συγκεντρώσεις που μπορούν να προσδιορισθούν με τη μέθοδο XRD πρέπει να είναι πάνω από 1%, αν και με τους μοντέρνους ανιχνευτές στερεάς κατάστασης. Λόγω του μικρού τους θορύβου, ανιχνεύονται συγκεντρώσεις της τάξης 0,1% ανάλογα με το δείγμα.

Η ανάλυση με περίθλαση ακτινών X (XRD) είναι μια μη καταστροφική μέθοδος ανάλυσης με πολλές δυνατότητες εφαρμογής τόσο στον ερευνητικό όσο και στο βιομηχανικό χώρο, δίνοντας λεπτομερείς πληροφορίες για τη δομική και χημική σύσταση των ενώσεων. Ειδικότερα επιτυγχάνεται:

- ✓ Ταυτοποίηση (ποιοτική ανάλυση) μεμονωμένων ή πολλαπλών κρυσταλλικών φάσεων σ' ένα άγνωστο δείγμα.
- ✓ Ποσοτική ανάλυση γνωστών κρυσταλλικών φάσεων σ' ένα μίγμα.
- ✓ Κρυσταλλογραφία – εύρεση κρυσταλλικής δομής.
- ✓ Ανάλυση σε μη κανονικές συνθήκες περιβάλλοντος, όπως μεταβολές των κρυσταλλικών φάσεων με τη θερμοκρασία, πίεση ή στην αέρια φάση.
- ✓ Ανάλυση επιφανειών και λεπτών υμενίων.
- ✓ Ανάλυση υφής (texture) ενός υλικού.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία η XRD χρησιμοποιήθηκε για την ποιοτική ανάλυση των δειγμάτων.[34]

4.4.4 Ανάλυση με φθορισμό ακτινών X [X-Ray Fluorescence]

Το φάσμα εκπομπής ενός καθαρού στοιχείου που παράγεται από μια πηγή πρωτογενούς ακτινοβολίας X αποτελείται, όπως συμβαίνει στις πηγές υπερϊώδους και ορατής ακτινοβολία, από ένα συνεχές φάσμα και από ένα υπερτιθέμενο χαρακτηριστικό για το στοιχείο γραμμικό φάσμα με σχετικά λίγες φασματικές γραμμές. Το συνεχές φάσμα ακτινών X σχηματίζεται ως αποτέλεσμα της απότομης επιβράδυνσης επιταχυνόμενων ηλεκτρονίων από τα άτομα του μετάλλου της πηγής, όποτε ένα μέρος της κινητικής ενέργειας των ηλεκτρονίων αυτών μετατρέπεται σε ακτινοβολία X. Καθώς το δυναμικό επιτάχυνσης των ηλεκτρονίων που βομβαρδίζουν το μεταλλικό στόχο αυξάνει πάνω από μια κρίσιμη τιμή, που είναι χαρακτηριστική για κάθε στοιχείο, εμφανίζονται στο φάσμα εκπομπής υπερτιθέμενες έντονες φασματικές γραμμές, που οφείλονται στη διέγερση των ηλεκτρονίων των εσωτερικών στιβάδων (K, L, M) των ατόμων του μετάλλου στόχου της πηγής. Η ακτινοβολία συνεχούς φάσματος ονομάζεται λευκή ακτινοβολία ή Bremmsstrahlung, που σημαίνει ακτινοβολία παραγόμενη από επιβράδυνση σωματιδίων.

Το συνεχές φάσμα χαρακτηρίζεται από ένα ελάχιστο μήκος κύματος λ_0 , το οποίο μετατοπίζεται σε μικρότερα μήκη κύματος με αυξανόμενη την επιβαλλόμενη επιταχύνουσα τα ηλεκτρόνια τάση, αλλά παραμένει το ίδιο για κάθε άλλο στοιχείο στόχος. Το λ_0 , το οποίο είναι το όριο του μικρότερου μήκους κύματος της ακτινοβολίας που μπορεί να παραχθεί με ένα δυναμικό επιτάχυνσης V , μπορεί να υπολογισθεί σε Å από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\lambda_0 = 12,398/V$$

Η σχέση αυτή προκύπτει από το νόμο των Duane-Hunt, όπου η ενέργεια του φωτονίου ακτινών X που παράγεται με ακαριαία επιβράδυνση, ισούται με την κινητική ενέργεια όλων των ηλεκτρονίων της προσπίπτουσας δέσμης.

$$h \nu_0 = (h \cdot c / \lambda_0) = V \cdot e$$

όπου ν_0 = μέγιστη συχνότητα ακτινοβολίας, η οποία μπορεί να παραχθεί με δυναμικό επιτάχυνσης V

λ_0 = όριο μικρότερου μήκους κύματος ακτινοβολίας

$V \cdot e$ = γινόμενο επιταχύνουσας τάσης V και του φορτίου του ηλεκτρονίου e

C = ταχύτητα του φωτός

h = σταθερά Planck

Το ελάχιστο δυναμικό επιτάχυνσης V_{\min} , που απαιτείται για την εμφάνιση του γραμμικού φάσματος ενός στοιχείου, αυξάνει με τον ατομικό αριθμό.

Τα φάσματα φθορισμού ακτινών X , επειδή παράγονται από ακτίνες X υψηλής ενέργειας (πρωτογενής ακτινοβολία), αποτελούνται μόνον από το γραμμικό φάσμα των στοιχείων χωρίς το υπόστρωμα (συνεχές φάσμα), έτσι ώστε να εμφανίζουν μεγαλύτερο σήμα ως προς το ύψος του υποστρώματος και να προτιμούνται για αναλυτική εργασία.

Ο μηχανισμός διέγερσης του ατόμου στην ανάλυση με φθορισμό ακτινών X και η εκπομπή του χαρακτηριστικού για κάθε στοιχείο φάσματος φθορισμού μπορεί να περιγραφεί από τα εξής δυο στάδια:

- Στο πρώτο στάδιο ένα φωτόνιο ακτινών X της πρωτογενούς ακτινοβολίας ($h\nu$) προσκρούει πάνω σε ένα ηλεκτρόνιο μιας εσωτερικής στάθμης του ατόμου και το μετατοπίζει σε υψηλότερες ενεργειακές στάθμες του ατόμου.
- Το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται σε χρόνο 10-12 – 10-15s, όπου έχουμε την πλήρωση της κενής θέσης του μετατοπισθέντος ηλεκτρονίου από ένα άλλο ηλεκτρόνιο εξωτερικής ενεργειακής στάθμης με ταυτόχρονη εκπομπή φωτονίου ακτινών X , του οποίου η ενέργεια ($h\nu'$) είναι η διαφορά ΔE της ενέργειας που είχε το ηλεκτρόνιο στην ενεργειακή στάθμη που βρισκόταν και αυτή που έχει τώρα δηλαδή στην ενεργειακή στάθμη που μεταπήδησε.

Το αντίστροφο του μήκους κύματος της παρατηρούμενης φασματικής γραμμής είναι ανάλογο του τετραγώνου του ατομικού αριθμού Z του αντίστοιχου στοιχείου ή αυξανόμενου του ατομικού αριθμού ενός στοιχείου μειώνεται το μήκος κύματος (τετραγωνική ρίζα) της παρατηρούμενης εκπεμπόμενης ακτινοβολίας. Αυτή η βασική σχέση στην οποία στηρίζεται η φασματομετρία ακτινών X είναι ο νόμος του Moseley και επαληθεύει συγχρόνως το περιοδικό σύστημα των στοιχείων στη σημερινή του μορφή. Τα γραμμικά φάσματα εκπομπής των ακτινών X σχετίζονται με τις ενεργειακές στάθμες των εσωτερικών τροχιακών και είναι ανεξάρτητα από τη φυσική κατάσταση και τους χημικούς δεσμούς που βρίσκονται τα άτομα. Έτσι το γραμμικό φάσμα είναι μια θετική ταυτοποίηση του στοιχείου. Εκτός από τα φάσματα εκπομπής των ακτινών X που χρησιμοποιούνται στην ανάλυση με φθορισμό ακτινών X για τον χαρακτηρισμό των διαφόρων στοιχείων το περιοδικού συστήματος χρησιμοποιούνται επίσης τα φάσματα απορρόφησης ακτινών X , που παρατηρούνται κατά τη διέλευση

μιας δέσμης ακτινών X μέσω ενός λεπτού στρώματος υλικού. Από τα φάσματα αυτά εξαρτάται η αποτελεσματικότητα των πηγών διέγερσης στην ανάλυση XRF και ο ποσοτικός προσδιορισμός των στοιχείων με XRF επηρεάζεται σημαντικά από την απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας από το δείγμα.

Κατά τη διαδικασία απορρόφησης ενός φωτονίου ακτινών X από ένα άτομο, μέρος της ενέργειας του φωτονίου καταναλώνεται για να υπερπηδήσει την ενέργεια δέσμησης του ηλεκτρονίου στην εσωτερική στοιβάδα του ατόμου και το υπόλοιπο της ενέργειας του φωτονίου μεταφέρεται στον ηλεκτρόνιο υπό τη μορφή κινητικής ενέργειας. Μετά τη σύγκρουση του φωτονίου και του ηλεκτρονίου μιας εσωτερικής στοιβάδας, το άτομο (στην πραγματικότητα ιόν) παραμένει σε μια διεγερμένη κατάσταση και σχηματίζεται ένα κενό στην εσωτερική στοιβάδα. Για να επανέρθει το άτομο άμεσα σε μια πιο σταθερή ηλεκτρονιακή κατάσταση, εκπέμπει ένα χαρακτηριστικό φωτόνιο ακτινών X. Απορρόφηση ενός φωτοηλεκτρονίου μπορεί να συμβεί μόνον όταν η ενέργεια του φωτονίου ακτινών X είναι ίση ή μεγαλύτερη από την ενέργεια δέσμησης του ηλεκτρονίου σε μια εσωτερική στοιβάδα. Οι απότομες ασυνέχειες στα φάσματα απορρόφησης ακτινών X ονομάζονται αιχμές απορρόφησης (absorption edges) και εμφανίζονται σε μήκη κύματος αμέσως μετά τα μέγιστα απορρόφησης. Στην ανάλυση με ακτίνες X μπορεί να μετρηθεί ένα στοιχείο με μεγάλη ευαισθησία, όταν η ακτινοβολία για τη διέγερση του έχει τη μέγιστη ένταση της σε μια ενέργεια λίγο μεγαλύτερη από την αιχμή απορρόφησης K του στοιχείου. Όπως αναφέρεται ισχύει για τις ακτίνες X που απορροφούνται ο νόμος του Lambert Beer στην εξής μορφή:

$$\ln (I_0 / I) = \mu_M \cdot \rho \cdot d$$

όπου I_0 , I = εντάσεις προσπίπτουσας και διερχόμενης δέσμης ακτινών X

ρ = πυκνότητα του δείγματος που διαπερνά η ακτινοβολία X ($g \cdot cm^{-3}$)

d = πάχος του δείγματος (cm)

μ_M = μαζικός συντελεστής απορρόφησης ή μαζικός συντελεστής εξασθένισης (mass attenuation coefficient) ($cm^2 \cdot g^{-1}$)

Ο μαζικός συντελεστής απορρόφησης είναι μια ασυνεχής συνάρτηση και εξαρτάται από το μήκος κύματος της ακτινοβολίας που απορροφάται ($\lambda_{\text{απορρ}}$), από τον ατομικό αριθμό του στοιχείου Z και έναν συντελεστή k , που μπορεί να πάρει διάφορες τιμές.

Γενικά ισχύει ότι στοιχεία με μικρό ατομικό αριθμό εξασθενίζουν δηλαδή απορροφούν τις ακτίνες X λιγότερο απ' ό,τι στοιχεία με μεγάλο ατομικό αριθμό. Επίσης ακτίνες X μεγάλης ενέργειας (hard X-rays) εξασθενίζουν λιγότερο απ' ό,τι ακτίνες X μικρής ενέργειας (soft X-rays) Ο μαζικός συντελεστής εξασθένισης (μ_M) ενός σύνθετου δείγματος μπορεί να υπολογισθεί προσθετικά από τους συντελεστές (μ_i) του κάθε στοιχείου του δείγματος i , σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\mu_M = \sum (\mu_i w_i)$$

όπου w_i = σταθμισμένα κλάσματα βάρους διαφόρων στοιχείων του δείγματος.

Ο μαζικός συντελεστής εξασθένισης παίζει σημαντικό ρόλο στην ποσοτική ανάλυση των στοιχείων με την τεχνική XRF και πρέπει να λαμβάνεται οπωσδήποτε υπόψη. Λόγω του ότι ο αυξάνει σημαντικά με την αύξηση του μήκους κύματος, είναι δύσκολος με την τεχνική XRF των ελαφρών στοιχείων, τα οποία έχουν τις χαρακτηριστικές φασματικές γραμμές τους σε μεγάλα μήκη κύματος ακτινών X. Η ανάλυση με φθορισμό ακτινών X ενδείκνυται για τον ποιοτικό και ποσοτικό προσδιορισμό σχεδόν όλων των στοιχείων του περιοδικού συστήματος από Be μέχρι U. Στοιχεία με $Z \geq 20$ ανιχνεύονται εύκολα με την τεχνική XRF, ενώ για τα στοιχεία με $11 < Z < 20$ απαιτείται η χρήση κενού και για τα στοιχεία Be, C, N, O, F ειδικοί κρύσταλλοι και χρήση υψηλού κενού. Η τεχνική XRF έχει τη δυνατότητα ανάλυσης

πολλών στοιχείων (Multielement analysis) και λαμβάνεται το φάσμα φθορισμού ακτινών X του δείγματος από 10° έως και 140° με τον άξονα τετμημένων βαθμονομημένο σε γωνίες 2θ . Με βάση την εξίσωση Bragg και με γνωστή την απόσταση των επιπέδων d του κρυστάλλου αναλυτή γίνεται η μετατροπή σε μήκη κύματος, τα οποία αντιστοιχούν σε συγκεκριμένα στοιχεία. Για την ταυτοποίηση των στοιχείων αναζητούνται στην αρχή στο φάσμα οι πιο έντονες φασματικές γραμμές και με τη βοήθεια πινάκων ή κατάλληλου λογισμικού προκύπτει για κάθε κρύσταλλο που χρησιμοποιήθηκε το αντίστοιχο στοιχείο. Κατόπιν αναζητούνται στο φάσμα και οι άλλες γραμμές του στοιχείου, που θα πρέπει να εμφανίζονται με την αναμενόμενη αναλογία εντάσεων.

Πολλές φορές παρουσιάζονται δυσκολίες στην ακριβή ταυτοποίηση στοιχείων, λόγω απορρόφησης της έντασης μιας γραμμής ενός στοιχείου από ένα άλλο του δείγματος. Έτσι μεταβάλλεται η αναλογία έντασης των γραμμών του αρχικού στοιχείου και δυσχεραίνεται η ταυτοποίηση του. Γενικά εξαρτάται η δυνατότητα ανίχνευσης ενός στοιχείου από τον ατομικό αριθμό του κυρίου στοιχείου του δείγματος, το οποίο παίζει μεγάλο ρόλο στην ένταση των γραμμών του αναλυτή. Επίσης μπορούν να υπερκαλύπτονται γραμμές διαφορετικής τάξης ακτινοβολίας, οι οποίες όμως λόγω του διαφορετικού τους λ διαχωρίζονται από έναν αναλυτή ύψους παλμών. Τα σύγχρονα όργανα ακτινών X είναι εφοδιασμένα με κατάλληλα λογισμικά, στα οποία είναι αποθηκευμένες οι φασματικές γραμμές ακτινών X των στοιχείων και έχουν τη δυνατότητα να αλλάζουν αυτόματα τους κρυστάλλους αναλυτές ανάλογα με την περιοχή, έτσι ώστε μπορεί να γίνει από μια σάρωση του δείγματος σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα η ανίχνευση των στοιχείων από το Be μέχρι και το U. Επίσης υπάρχει η δυνατότητα ημιποσοτικής ανάλυσης που βασίζεται σε ενσωματωμένες πολυστοιχειακές πρότυπες ουσίες γνωστής σύστασης.

Η μέθοδος XRF μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ανάλυση στερεών και υγρών δειγμάτων, κρυσταλλικών και μη, όπως για την ανάλυση κραμάτων, μεταλλευμάτων, ορυκτών, πετρελαιοειδών, κεραμικών, χρωστικών υλών, βιολογικών, και πλαστικών υλικών σε μια κλίμακα συγκεντρώσεων από 100% μέχρι 10 mg/L.

Μερικές από τις εφαρμογές της XRF στη βιομηχανική παραγωγή, όπου χρησιμοποιείται σε αυτοματοποιημένη μορφή είναι οι εξής:

- Χαλυβουργία: Προσδιορισμός της σύστασης των τηγμάτων και των προσθέτων.
- Τσιμεντοβιομηχανία: Ανάλυση της φαρίνας και των προσθέτων.
- Βιομηχανίες παραγωγής και επεξεργασίας κραμάτων: έλεγχος παραγωγής και διαλογής.
- Βιομηχανίες λιπασμάτων και ζωικών τροφών: Προσδιορισμός των κύριων στοιχείων και ιχνοστοιχείων
- Μεταλλουργία και διωλιστήρια: Αναλύσεις πρώτων υλών και τελικών προϊόντων
- Περιβαλλοντικές αναλύσεις [34]

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΚΑΙ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

5.1 Χαρακτηρισμός ορυκτών με XRD

Στην Ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι αναλύσεις που έγιναν με την τεχνική του XRD στα φυσικά και στα τροποποιημένα ορυκτά.

5.1.1 Διαγράμματα XRD μη τροποποιημένων ορυκτών

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των μη τροποποιημένων φυσικών ορυκτών τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Από τα διαγράμματα XRD λαμβάνεται μια ποιοτική ανάλυση των ορυκτών με βάση τις κορυφές που επισημαίνονται στις απεικονίσεις.

Από την επισήμανση των κορυφών στο σχήμα 5.1 για μη τροποποιημένο ατταπουλίτη προκύπτει ότι το δείγμα μας περιέχει:

- Ατταπουλίτη με χημικό τύπο: $MgAlSi_4O_{10}(OH) \cdot 4(H_2O)$
- Παλυγορσκήτη με χημικό τύπο: $(Mg,Al)_5(SiAl)_8O_{20}(OH)_2 \cdot 8(H_2O)$

Αντίστοιχα από τις κορυφές του σχήματος 5.2 για μη τροποποιημένο βερμικουλίτη προκύπτει ότι το δείγμα μας περιέχει:

- Βερμικουλίτη με χημικό τύπο: $(MgFe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
- Βερμικουλίτη με χημικό τύπο: $(MgFe^{+2},Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4(H_2O)$
- Βερμικουλίτη με χημικό τύπο: $Mg_{11}Al_5FeSi_{11}O_{42} \cdot 40H_2O$
- Βερμικουλίτη με χημικό τύπο: $22MgO \cdot 5Al_2O_3 \cdot Fe_1O_3 \cdot 22SiO_2 \cdot 40H_2O$

Από την επισήμανση των κορυφών στο σχήμα 5.3 για μη τροποποιημένο μπεντονίτη προκύπτει ότι το δείγμα μας περιέχει:

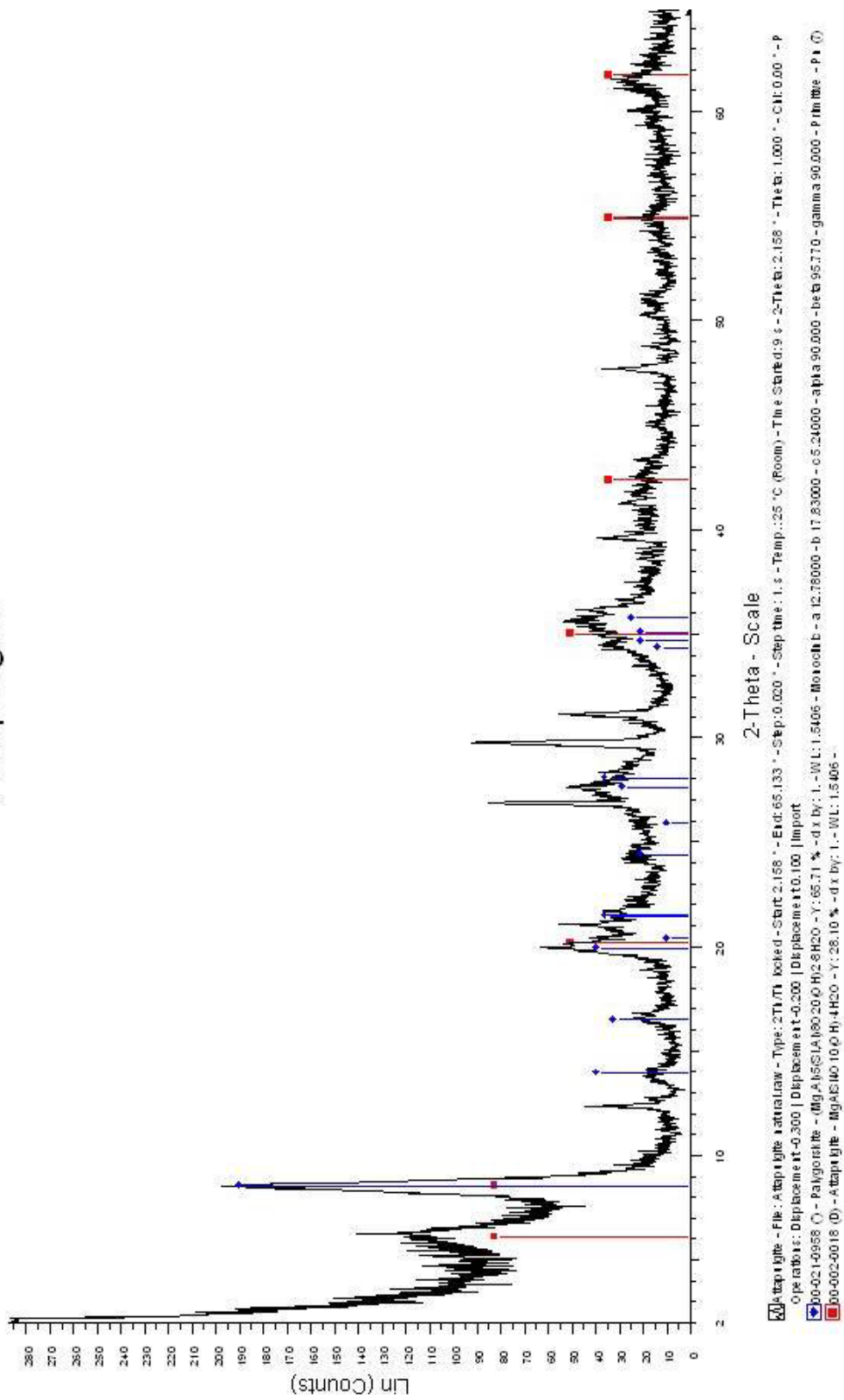
- Μπεντονίτη με χημικό τύπο: $Na-Al-Si-O-OH-H_2O$
- Μοντμοριλλονίτη με χημικό τύπο: $(Na,Ca)_{0,3}(Al,Mg)_2Si_4O_{16}(OH)_2 \cdot xH_2O$
- Μοντμοριλλονίτη με χημικό τύπο: $(Al(OH)_2)_{0,33}Al_2(Si_{3,67}Al_{0,33}O_{10})(OH)_2$
- Μοντμοριλλονίτη με χημικό τύπο: $Na-Mg-Al-Si_4O_{11}$
- Μοντμοριλλονίτη με χημικό τύπο: $AlSi_2O_6(OH)_2$
- Νεφελίτη με χημικό τύπο: $Na(AlSiO_4)$

Το σχήμα 5.4 για μη τροποποιημένο περλίτη δεν μας δίνει παρατηρήσιμες κορυφές καθώς ο περλίτης είναι άμορφο υλικό.

Τέλος από τις κορυφές του διαγράμματος στο σχήμα 5.5 για μη τροποποιημένο ζεόλιθο προκύπτει ότι το δείγμα μας περιέχει:

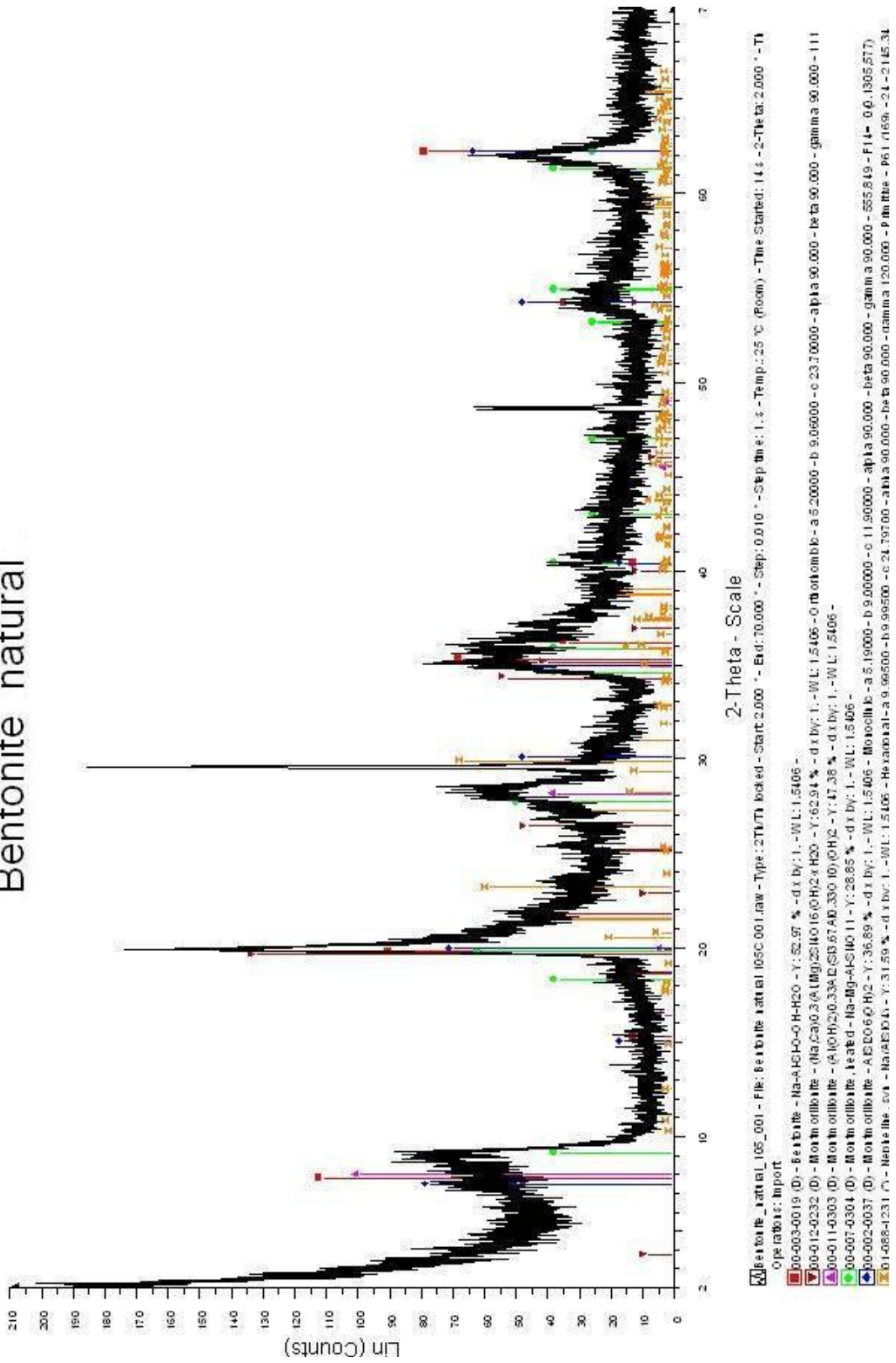
- Κλινοπιλόλιθο Na με χημικό τύπο: $(Na,K,Ca)_5Al_5Si_{30}O_{72} \cdot 18(H_2O)$.
- Άστριος (Feldspar) με χημικό τύπο: $(Rb_{0,811}Al_{0,062})(Al_{0,997}Si_{3,003}O_8)$
- Διοξείδιο του πυριτίου με χημικό τύπο: SiO_2
- Ιλλίτη με χημικό τύπο: $K(AlFe)_2AlSi_{30}O_{10}(OH)_2 \cdot (H_2O)$
- Χαβαζίτη με χημικό τύπο: $Ca_2Al_4Si_8O_{24} \cdot 12H_2O$

Attapulgite

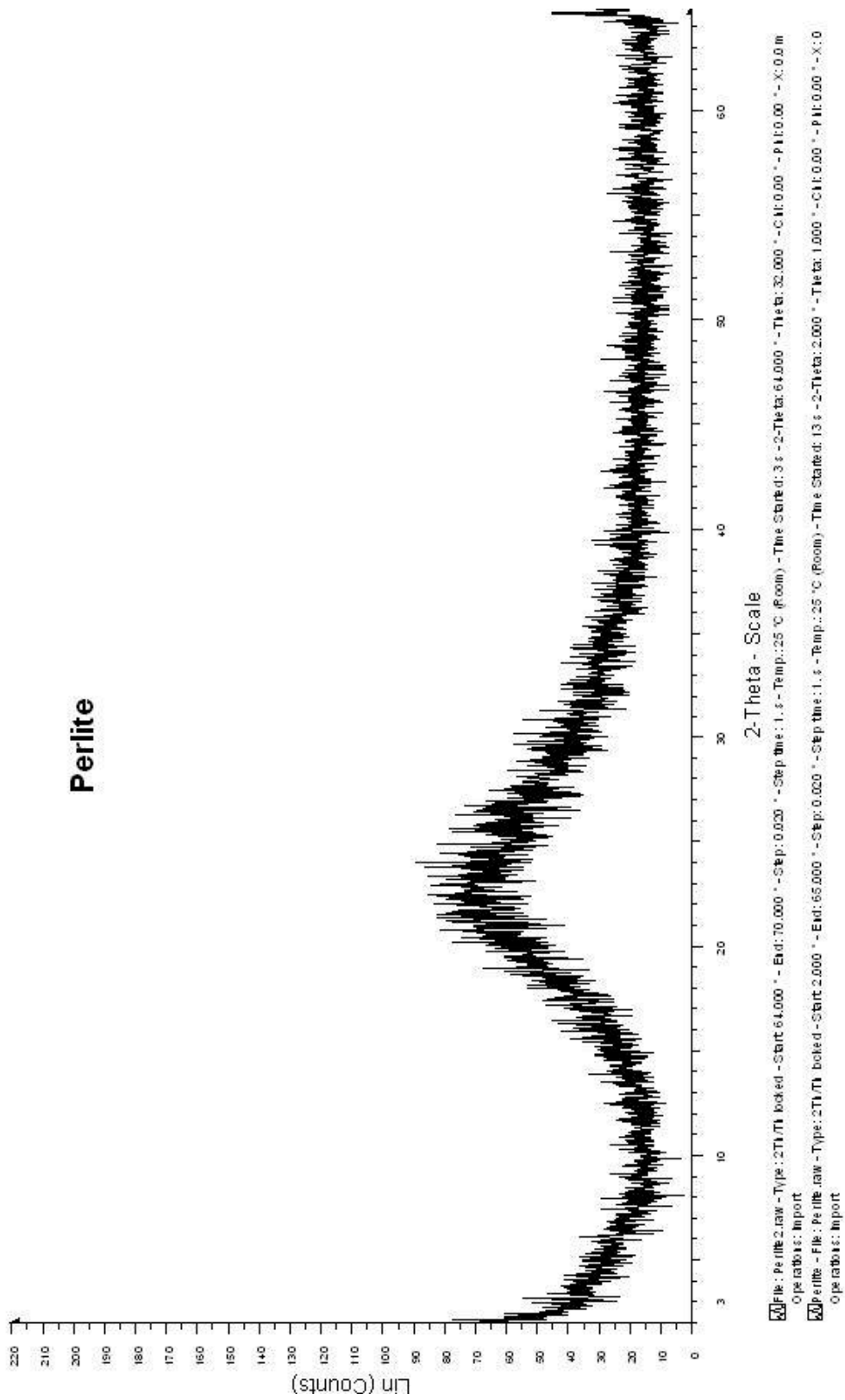


Σχήμα 5.1: Διάγραμμα XRD μη τροποποιημένου ατταπουλγίτη

Bentonite natural



Σχήμα 5.3: Διάγραμμα XRD μη τροποποιημένου μπετονίτη



Σχήμα 5.4: Διάγραμμα XRD μη τροποποιημένου περλίτη

5.1.2 Διαγράμματα XRD τροποποιημένων ορυκτών

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα διαγράμματα XRD των τροποποιημένων ορυκτών τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Από τα διαγράμματα XRD λαμβάνουμε μια ποιοτική ανάλυση των ορυκτών με βάση τις κορυφές που επισημαίνονται στις απεικονίσεις.

Από την επισήμανση των νέων κορυφών στο διάγραμμα του σχήματος 5.6 για τροποποιημένο με Pb ατταπουλίτη προκύπτει ότι το δείγμα μας περιέχει:

- Μονοξείδιο του Μολύβδου με χημικό τύπο: PbO
- Οξείδιο του πυριτικού μολύβδου με χημικό τύπο: Pb_4SiO_6

Το διάγραμμα του σχήματος 5.7 για τροποποιημένο με Pb βερμικουλίτη μας δίνει νέες κορυφές σε σχέση με τη διαγραμματική απεικόνιση XRD του φυσικού βερμικουλίτη. Το τροποποιημένο δείγμα μας περιέχει:

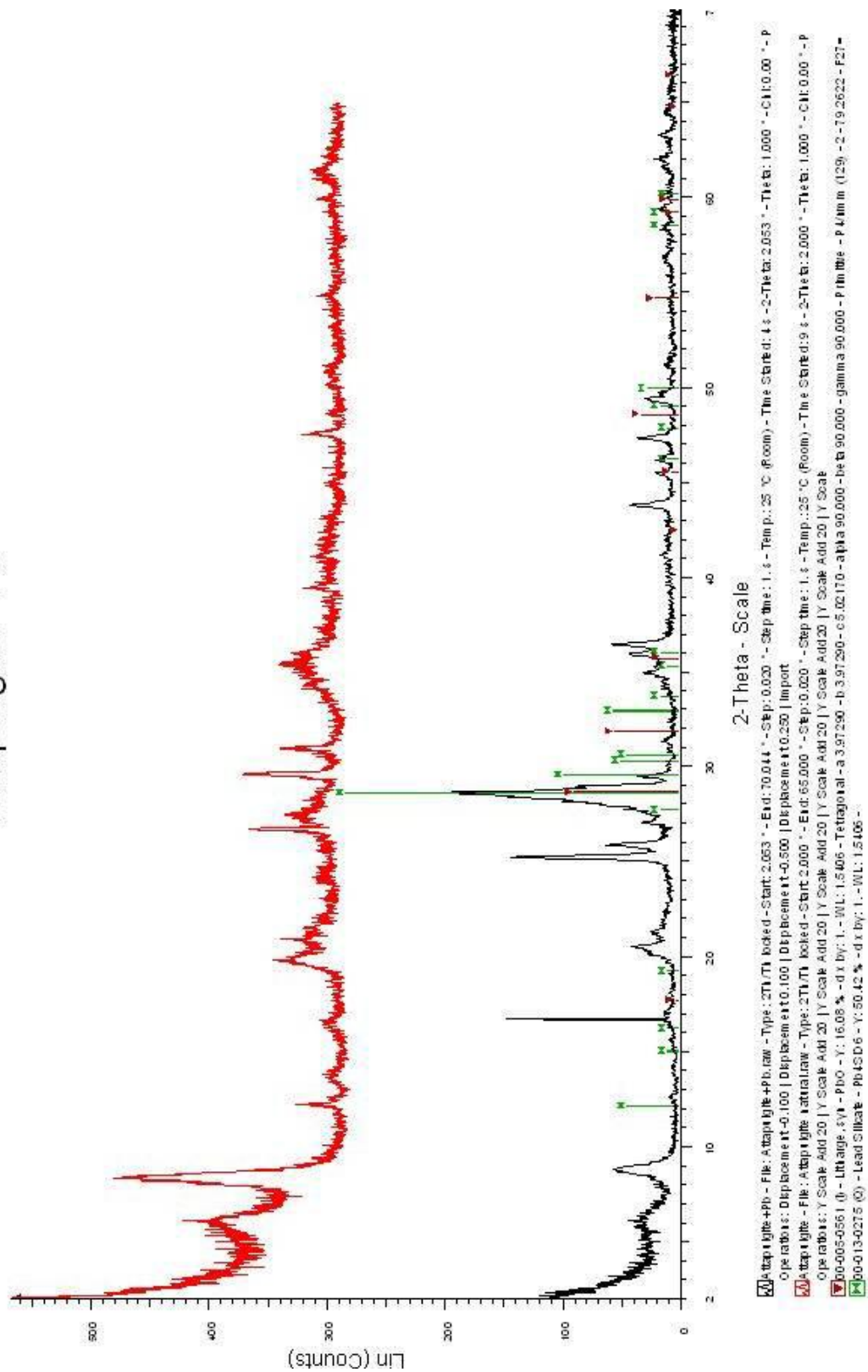
- Νιτρικό Μόλυβδο με χημικό τύπο: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
- Πυριτικό Μόλυβδο με χημικό τύπο: Pb_4SiO_6
- Μονοξείδιο του Μολύβδου με χημικό τύπο: PbO

Στο διάγραμμα του σχήματος 5.8 για τροποποιημένο με Pb μπεντονίτη δεν προέκυψαν παρατηρήσιμες νέες κορυφές στο διάγραμμα σε σχέση με την απεικόνιση XRD του φυσικού ορυκτού.

Το διάγραμμα του σχήματος 5.9 για τροποποιημένο με Pb περλίτη μας δίνει νέες κορυφές που είναι εύκολα παρατηρήσιμες καθώς ο περλίτης είναι άμορφο υλικό και η διαγραμματική απεικόνιση του φυσικού περλίτη δεν εμφανίζει κορυφές. Το τροποποιημένο δείγμα μας περιέχει: Νιτρικό Μόλυβδο με χημικό τύπο: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

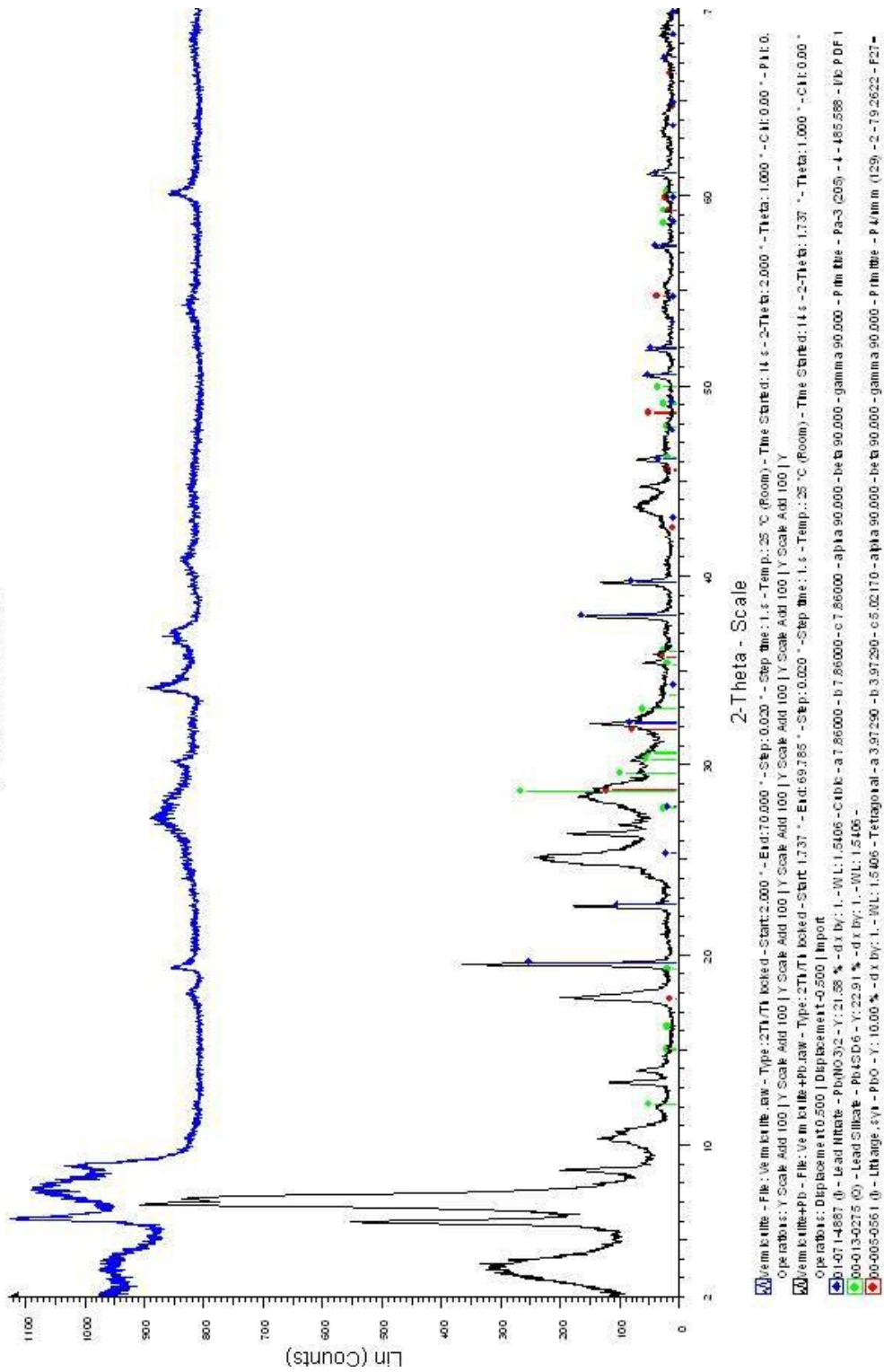
Τέλος από τις νέες κορυφές του διαγράμματος στο σχήμα 5.10 για τροποποιημένο με Pb ζεόλιθο προκύπτει ότι το δείγμα μας περιέχει: Νιτρικό Μόλυβδο με χημικό τύπο: $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

Attapulgite+Pb



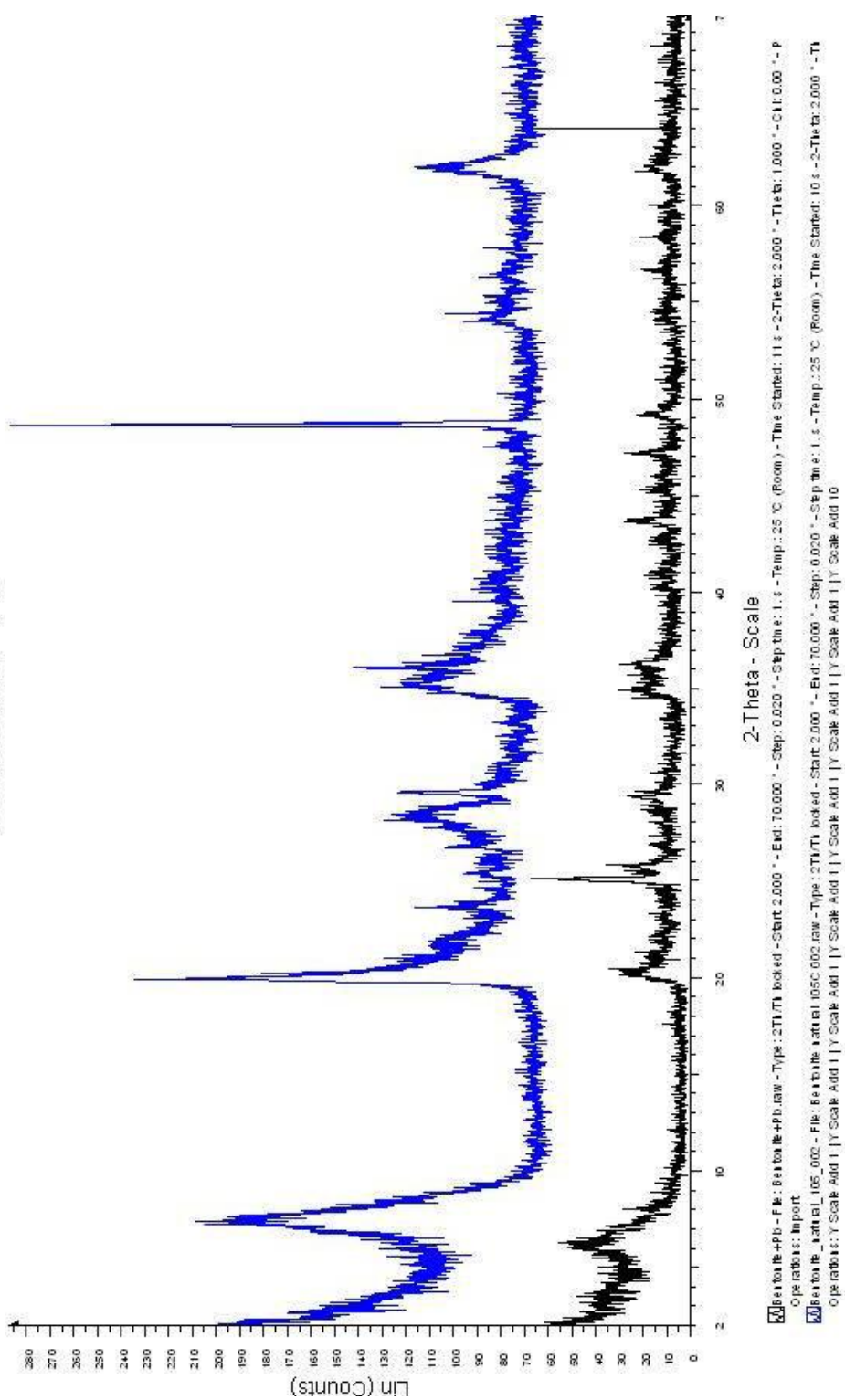
Σχήμα 5.6: Διάγραμμα XRD τροποποιημένου αταπουλίτη με μόλυβδο

Vermiculite



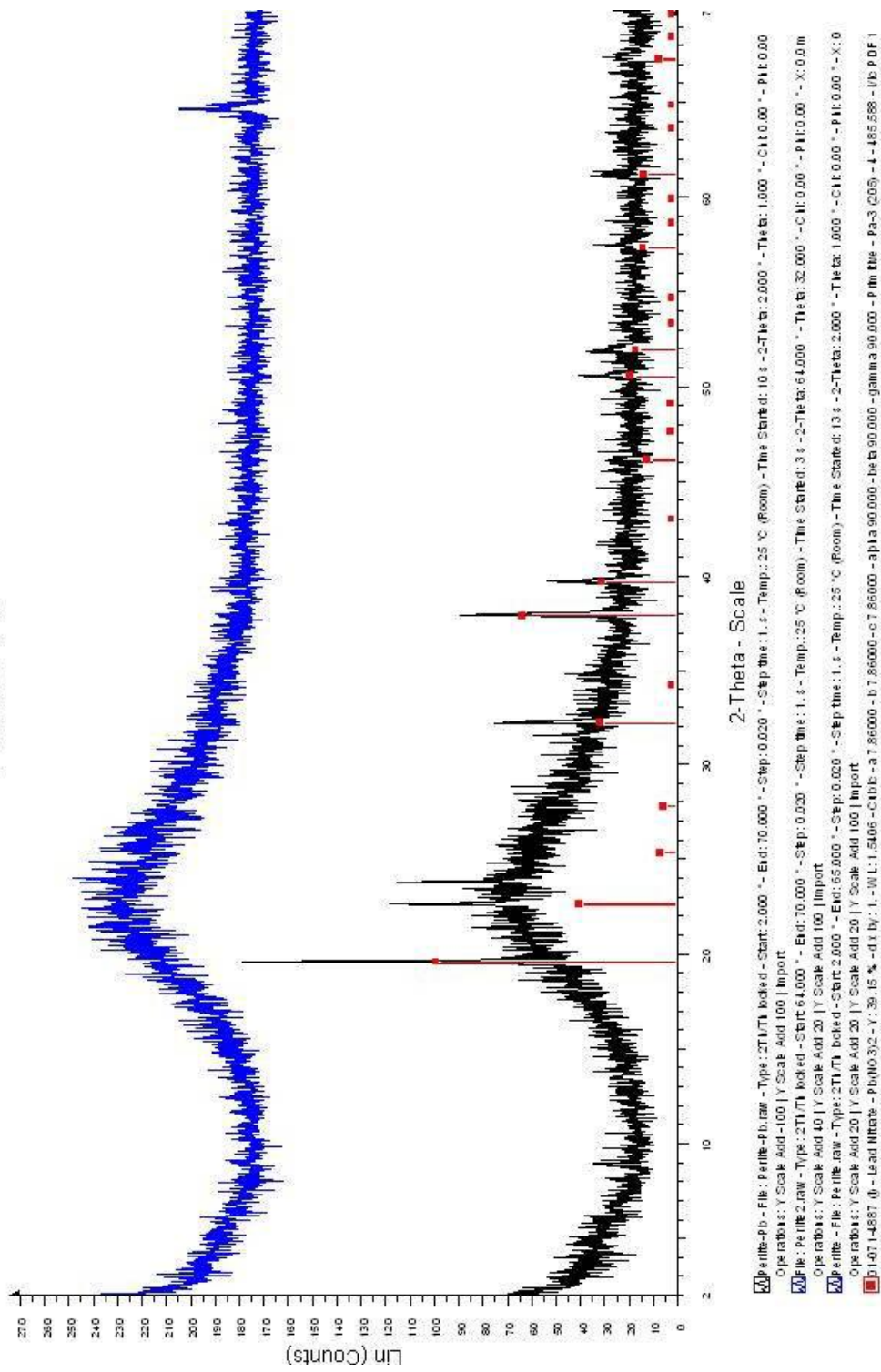
Σχήμα 5.7: Διάγραμμα XRD τροποποιημένου βερμικουλίτη με μόλυβδο

Bentonite+Pb



Σχήμα 5.8: Διάγραμμα XRD τροποποιημένου μετονίτη με μόλυβδο

Perlite-Pb



Σχήμα 5.9: Διάγραμμα XRD τροποποιημένου περλίτη με μόλυβδο

5.2 Χαρακτηρισμός ορυκτών με XRF

Στην Ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι αναλύσεις που έγιναν με την τεχνική XRF στα φυσικά και στα τροποποιημένα ορυκτά.

5.2.1 Πίνακες XRF μη τροποποιημένων ορυκτών

Στην συγκεκριμένη ενότητα παρουσιάζονται οι στοιχειακές αναλύσεις XRF και οι αναλύσεις οξειδίων XRF των μη τροποποιημένων ορυκτών υπό μορφή πινάκων.

Πίνακας 5.1: Στοιχειακή ανάλυση XRF μη τροποποιημένου ατταπουλίτη

Στοιχεία	Ένταση (kilocounts per second, Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
Si	186,340	30,00%	48,70%
Fe	436,825	16,10%	26,10%
Mg	77,867	6,75%	11,00%
Ca	33,523	3,67%	5,97%
Al	17,799	3,13%	5,08%
Ni	6,967	0,548%	0,891%
Cr	9,032	0,493%	0,801%
K	2,776	0,350%	0,569%
Ti	3,296	0,300%	0,487%
Mn	4,098	0,170%	0,276%
Zn	0,365	200ppm	330ppm
Co	0,245	170ppm	280ppm
S	0,138	170ppm	270ppm
V	0,137	110ppm	180ppm
Cu	0,168	110ppm	180ppm
Cl	0,047	79ppm	130ppm
Sr	0,258	70ppm	110ppm

Πίνακας 5.2: Ανάλυση οξειδίων XRF μη τροποποιημένου ατταπουλγίτη

Οξείδια	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
SiO ₂	186,340	58,30%	60,70%
MgO	77,867	13,30%	13,90%
Fe ₂ O ₃	436,825	12,90%	13,40%
Al ₂ O ₃	17,799	6,27%	6,52%
CaO	35,523	3,72%	3,87%
Cr ₂ O ₃	9,032	0,423%	0,440%
NiO	6,967	0,372%	0,387%
TiO ₂	3,296	0,327%	0,340%
K ₂ O	2,776	0,322%	0,335%
MnO	4,098	0,130%	0,135%
SO ₃	0,138	310ppm	320ppm
Co ₃ O ₄	0,245	130ppm	130ppm
V ₂ O ₅	0,137	120ppm	130ppm
ZnO	0,365	120ppm	120ppm
CuO	0,168	70ppm	73ppm
Cl	0,047	60ppm	62ppm
SrO	0,258	31ppm	32ppm

Πίνακας 5.3 Στοιχειακή ανάλυση XRF μη τροποποιημένου βερμικουλίτη

Στοιχεία	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
Si	124,777	21,00%	36,90%
Mg	177,870	12,40%	21,80%
Fe	197,308	7,29%	12,80%
Al	40,004	6,75%	11,80%
K	42,461	5,18%	9,08%
Ca	11,389	1,27%	2,23%
Ti	11,878	1,11%	1,94%
Na	6,186	0,959%	1,68%
Cr	7,172	0,412%	0,722%
Ba	0,919	0,385%	0,676%
Ni	1,377	930ppm	0,162%
Mn	0,888	380ppm	670ppm
Rb	1,320	340ppm	600ppm
S	0,179	200ppm	360ppm
Sr	0,693	170ppm	310ppm
Zn	0,178	82ppm	140ppm
Co	0,095	66ppm	120ppm

Πίνακας 5.4 Ανάλυση οξειδίων XRF μη τροποποιημένου βερμικουλίτη

Οξείδια	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
SiO ₂	124,777	45,30%	43,80%
MgO	177,870	27,40%	26,60%
Al ₂ O ₃	40,004	15,40%	14,90%
Fe ₂ O ₃	197,308	5,47%	5,29%
K ₂ O	42,461	4,90%	4,75%
Na ₂ O	6,186	1,60%	1,54%
CaO	11,389	1,31%	1,27%
TiO ₂	11,878	1,22%	1,18%
Cr ₂ O ₃	7,172	0,345%	0,334%
BaO	0,919	0,198%	0,192%
NiO	1,377	550ppm	530ppm
SO ₃	0,179	400ppm	390ppm
MnO	0,888	270ppm	260ppm
Rb ₂ O	1,320	99ppm	95ppm
SrO	0,693	50ppm	49ppm
Co ₃ O ₄	0,095	45ppm	43ppm
ZnO	0,178	41ppm	40ppm

Πίνακας 5.5 Στοιχειακή ανάλυση XRF μη τροποποιημένου μπεντονίτη

Στοιχεία	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
Si	194,682	29,60%	52,90%
Al	65,578	8,76%	15,70%
Fe	184,717	6,77%	12,10%
Ca	40,804	4,37%	7,80%
Na	14,367	2,18%	3,89%
Mg	22,215	1,57%	2,81%
Ti	8,258	0,793%	1,42%
K	5,959	0,765%	1,37%
S	5,941	0,713%	1,27%
P	0,459	890ppm	0,160%
Cl	0,465	790ppm	0,142%
Mn	1,487	640ppm	0,115%
Ba	0,123	530ppm	940ppm
V	0,378	320ppm	570ppm
Sr	1,234	310ppm	560ppm
Zr	0,870	220ppm	390ppm
Zn	0,302	140ppm	250ppm
Ni	0,169	110ppm	200ppm
Cu	0,181	100ppm	180ppm
Rb	0,287	75ppm	130ppm
Cr	0,108	63ppm	110ppm

Πίνακας 5.6 Ανάλυση οξειδίων XRF μη τροποποιημένου μπεντονίτη

Οξείδια	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
SiO ₂	194,682	61,60%	60,90%
Al ₂ O ₃	65,578	19,40%	19,20%
Fe ₂ O ₃	184,717	5,08%	5,02%
CaO	40,804	4,42%	4,37%
Na ₂ O	14,367	3,78%	3,73%
MgO	22,215	3,58%	3,54%
SO ₃	5,941	1,37%	1,35%
TiO ₂	8,258	0,855%	0,846%
K ₂ O	5,959	0,708%	0,700%
P ₂ O ₅	0,459	1,172%	0,170%
Cl	0,465	590ppm	580ppm
MnO	1,487	460ppm	450ppm
V ₂ O ₅	0,378	350ppm	350ppm
BaO	0,123	280ppm	270ppm
SrO	1,234	95ppm	93ppm
ZnO	0,302	69ppm	68ppm
NiO	0,169	67ppm	66ppm
ZrO ₂	0,870	65ppm	64ppm
CuO	0,181	56ppm	55ppm
Cr ₂ O ₃	0,108	52ppm	51ppm
Rb ₂ O	0,287	23ppm	22ppm

Πίνακας 5.7 Στοιχειακή ανάλυση XRF μη τροποποιημένου περλίτη

Στοιχεία	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
Si	266,948	33,90%	72,40%
Al	49,110	5,27%	11,30%
K	28,781	3,71%	7,92%
Na	14,911	1,66%	3,54%
Fe	29,686	1,08%	2,32%
Ca	7,534	0,864%	1,85%
Ba	0,238	0,108%	0,230%
Ti	0,918	880ppm	0,188%
Mn	1,637	710ppm	0,151%
Cl	0,231	400ppm	850ppm
Rb	0,572	150ppm	320ppm
Zr	0,485	130ppm	270ppm
P	0,041	79ppm	170ppm
Mg	0,116	65ppm	140ppm
Zn	0,085	34ppm	72ppm

Πίνακας 5.8 Ανάλυση οξειδίων XRF μη τροποποιημένου περλίτη

Οξείδια	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
SiO ₂	266,948	73,00%	76,90%
Al ₂ O ₃	49,110	12,90%	13,60%
Na ₂ O	14,911	3,55%	3,74%
K ₂ O	28,781	3,53%	3,72%
CaO	7,534	0,89%	0,94%
Fe ₂ O ₃	29,686	0,810%	0,853%
TiO ₂	0,918	960ppm	0,101%
BaO	0,238	590ppm	620ppm
MnO	1,637	500ppm	530ppm
Cl	0,231	300ppm	320ppm
MgO	0,116	170ppm	180ppm
P ₂ O ₅	0,041	150ppm	160ppm
Rb ₂ O	0,572	48ppm	51ppm
ZrO ₂	0,485	40ppm	42ppm
ZnO	0,085	18ppm	18ppm

Πίνακας 5.9 Στοιχειακή ανάλυση XRF μη τροποποιημένου ζεόλιθου

Στοιχεία	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
Si	268,133	33,50%	70,40%
Al	47,201	5,02%	10,50%
K	30,028	3,85%	8,07%
Ca	28,396	3,27%	6,86%
Fe	30,168	1,14%	2,40%
Mg	4,797	0,265%	0,556%
Na	1,162	0,136%	0,286%
Ti	1,260	0,128%	0,268%
Sr	3,694	960ppm	0,201%
Mn	1,433	640ppm	0,135%
Rb	2,379	630ppm	0,132%
Pb	0,268	290ppm	600ppm
Zr	0,940	250ppm	520ppm
Zn	0,263	110ppm	230ppm
Ni	0,162	98ppm	210ppm
Nb	0,223	59ppm	120ppm
S	0,023	31ppm	66ppm
P	0,015	29ppm	61ppm

Πίνακας 5.10 Ανάλυση οξειδίων XRF μη τροποποιημένου ζεόλιθου

Οξείδια	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
SiO ₂	268,133	71,30%	77,00%
Al ₂ O ₃	47,201	12,10%	13,10%
K ₂ O	30,028	3,66%	3,95%
CaO	28,396	3,38%	3,65%
Fe ₂ O ₃	30,168	0,89%	0,96%
MgO	4,797	0,684%	0,739%
Na ₂ O	1,162	0,281%	0,304%
TiO ₂	1,260	0,140%	0,152%
MnO	1,433	470ppm	510ppm
SrO	3,694	350ppm	380ppm
Rb ₂ O	2,379	230ppm	250ppm
ZrO ₂	0,940	89ppm	96ppm
PbO	0,268	83ppm	90ppm
NiO	0,162	62ppm	67ppm
SO ₃	0,026	60ppm	64ppm
ZnO	0,263	60ppm	64ppm
P ₂ O ₅	0,015	56ppm	60ppm
Nb ₂ O ₅	0,223	21ppm	23ppm

5.2.2 Πίνακες XRF τροποποιημένων ορυκτών

Κατά την ανάλυση XRF το δείγμα του τροποποιημένου με Pb, Περλίτη δεν κατέστη δυνατό να αναλυθεί.

Πίνακας 5.11 Στοιχειακή ανάλυση XRF τροποποιημένου Pb ατταπουλίτη

Στοιχεία	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
Si	161.562	34.4%	38.1%
Pb	251.250	23.3%	25.8%
Fe	265.968	13.9%	15.4%
Mg	69.978	8.66%	9.59%
Ca	23.864	4.42%	4.90%
Al	15.595	3.70%	4.09%
Cr	6.117	0.511%	0.566%
K	2.280	0.498%	0.551%
Ni	4.521	0.419%	0.464%
Ti	2.024	0.316%	0.350%
Mn	2.617	0.161%	0.178%
Co	0.234	230ppm	250ppm
V	0.121	160ppm	180ppm
Zn	0.169	120ppm	130ppm
Ga	0.169	82ppm	91ppm
Sr	0.198	77ppm	85ppm
Rb	0.038	16ppm	18ppm

Πίνακας 5.12 Ανάλυση οξειδίων XRF τροποποιημένου με Pb ατταπουλγίτη

Οξείδια	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
SiO ₂	161.562	56.8%	55.6%
MgO	69.978	13.4%	13.2%
Fe ₂ O ₃	265.968	10.6%	10.3%
PbO	251.250	10.1%	9.89%
Al ₂ O ₃	15.595	6.12%	6.00%
CaO	23.864	3.58%	3.51%
Cr ₂ O ₃	6.117	0.405%	0.397%
K ₂ O	2.280	0.362%	0.355%
TiO ₂	2.024	0.295%	0.289%
NiO	4.521	0.278%	0.273%
MnO	2.617	0.112%	0.110%
Co ₃ O ₄	0.234	160ppm	160ppm
V ₂ O ₅	0.121	160ppm	150ppm
ZnO	0.169	68ppm	67ppm
Ga ₂ O ₃	0.169	53ppm	52ppm
SrO	0.198	39ppm	38ppm
Rb ₂ O	0.038	8ppm	7ppm

Πίνακας 5.13 Στοιχειακή ανάλυση XRF τροποποιημένου με Pb βερμικουλίτη

Στοιχεία	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
Si	105.585	21.8%	29.2%
Pb	160.771	15.5%	20.8%
Mg	149.209	14.2%	19.1%
Al	33.694	7.24%	9.71%
Fe	148.496	7.07%	9.48%
K	29.479	5.39%	7.23%
Ti	8.747	1.19%	1.59%
Ca	5.956	0.992%	1.33%
Ba	0.813	0.421%	0.565%
Cr	4.932	0.384%	0.516%
Na	0.543	0.120%	0.162%
Ni	1.167	930ppm	0.124%
Rb	1.219	440ppm	600ppm
Mn	0.647	370ppm	490ppm
Sr	0.555	190ppm	250ppm
Zn	0.246	130ppm	170ppm
Co	0.112	99ppm	130ppm
Tl	0.057	70ppm	94ppm
S	0.042	54ppm	72ppm
Cu	0.073	48ppm	64ppm
V	0.008	10ppm	13ppm

Πίνακας 5.14 Ανάλυση οξειδίων XRF τροποποιημένου με Pb βερμικουλίτη

Οξείδια	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
SiO ₂	105.585	39.5%	41.1%
MgO	149.209	24.7%	25.6%
Al ₂ O ₃	33.694	13.5%	14.0%
PbO	160.771	6.21%	6.45%
Fe ₂ O ₃	148.496	5.36%	5.57%
K ₂ O	29.479	4.17%	4.34%
TiO ₂	8.747	1.14%	1.18%
CaO	5.956	0.844%	0.877%
Cr ₂ O ₃	4.932	0.307%	0.319%
BaO	0.813	0.242%	0.252%
Na ₂ O	0.543	0.150%	0.156%
NiO	1.167	600ppm	630ppm
MnO	0.647	260ppm	270ppm
Rb ₂ O	1.219	200ppm	200ppm
SO ₃	0.042	96ppm	100ppm
SrO	0.555	88ppm	92ppm
ZnO	0.246	75ppm	78ppm
Co ₃ O ₄	0.112	70ppm	73ppm
CuO	0.073	30ppm	31ppm
Ti ₂ O ₃	0.057	29ppm	30ppm
V ₂ O ₅	0.008	10ppm	10ppm

Πίνακας 5.15 Στοιχειακή ανάλυση XRF τροποποιημένου με Pb μπεντονίτη

Στοιχεία	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
Si	142.854	31.1%	35.3%
Pb	301.907	28.5%	32.4%
Al	47.342	9.98%	11.3%
Fe	106.782	5.95%	6.76%
Ca	23.788	4.90%	5.57%
Na	8.431	2.30%	2.61%
Mg	18.230	2.18%	2.47%
S	7.475	1.08%	1.22%
K	3.904	0.934%	1.06%
Ti	4.528	0.795%	0.904%
P	0.387	930ppm	0.106%
Cl	0.306	810ppm	920ppm
Mn	0.891	610ppm	690ppm
Sr	0.676	280ppm	320ppm
V	0.162	240ppm	270ppm
Ni	0.146	130ppm	150ppm
Zn	0.199	130ppm	140ppm
Zr	0.243	100ppm	120ppm

Πίνακας 5.16 Ανάλυση οξειδίων XRF τροποποιημένου με Pb μπεντονίτη

Οξείδια	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
SiO ₂	142.854	51.6%	51.8%
Al ₂ O ₃	47.342	16.7%	16.8%
PbO	301.907	13.0%	13.1%
Fe ₂ O ₃	106.782	4.58%	4.60%
CaO	23.788	3.96%	3.98%
MgO	18.230	3.46%	3.48%
Na ₂ O	8.431	2.60%	2.61%
SO ₃	7.475	1.85%	1.86%
TiO ₂	4.528	0.740%	0.743%
K ₂ O	3.904	0.676%	0.679%
P ₂ O ₅	0.387	0.151%	0.152%
Cl	0.306	510ppm	520ppm
MnO	0.891	420ppm	430ppm
V ₂ O ₅	0.162	240ppm	240ppm
SrO	0.676	150ppm	150ppm
NiO	0.146	85ppm	86ppm
ZnO	0.199	76ppm	76ppm
ZrO ₂	0.243	61ppm	61ppm

Πίνακας 5.17 Στοιχειακή ανάλυση XRF τροποποιημένου με Pb ζεόλιθου

Στοιχεία	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
Si	229.086	38.3%	54.4%
Pb	175.627	17.3%	24.5%
Al	40.238	6.20%	8.81%
K	17.952	3.58%	5.09%
Ca	18.295	3.24%	4.61%
Fe	21.169	1.04%	1.48%
Mg	3.919	0.336%	0.477%
Ti	0.800	0.119%	0.170%
Sr	2.134	740ppm	0.106%
Mn	1.203	720ppm	0.102%
Rb	1.509	560ppm	790ppm
Na	0.195	380ppm	540ppm
Zn	0.616	290ppm	420ppm
Ni	0.156	110ppm	160ppm
Zr	0.306	110ppm	160ppm
V	0.005	7ppm	9ppm

Πίνακας 5.18 Ανάλυση οξειδίων XRF τροποποιημένου με Pb ζεόλιθου

Οξείδια	Ένταση (Kcps)	Συγκέντρωση (%)	Κανονικοποιημένη Συγκέντρωση (%)
SiO ₂	229.086	67.7%	72.4%
Al ₂ O ₃	40.238	11.7%	12.5%
PbO	175.627	7.02%	7.51%
K ₂ O	17.952	2.72%	2.91%
CaO	18.295	2.71%	2.90%
Fe ₂ O ₃	21.169	0.775%	0.829%
MgO	3.919	0.624%	0.667%
TiO ₂	0.800	0.112%	0.120%
Na ₂ O	0.195	520ppm	560ppm
MnO	1.203	500ppm	530ppm
SrO	2.134	350ppm	370ppm
Rb ₂ O	1.509	250ppm	260ppm
ZnO	0.616	170ppm	180ppm
NiO	0.156	73ppm	78ppm
ZrO ₂	0.306	56ppm	60ppm
V ₂ O ₅	0.005	6ppm	7ppm

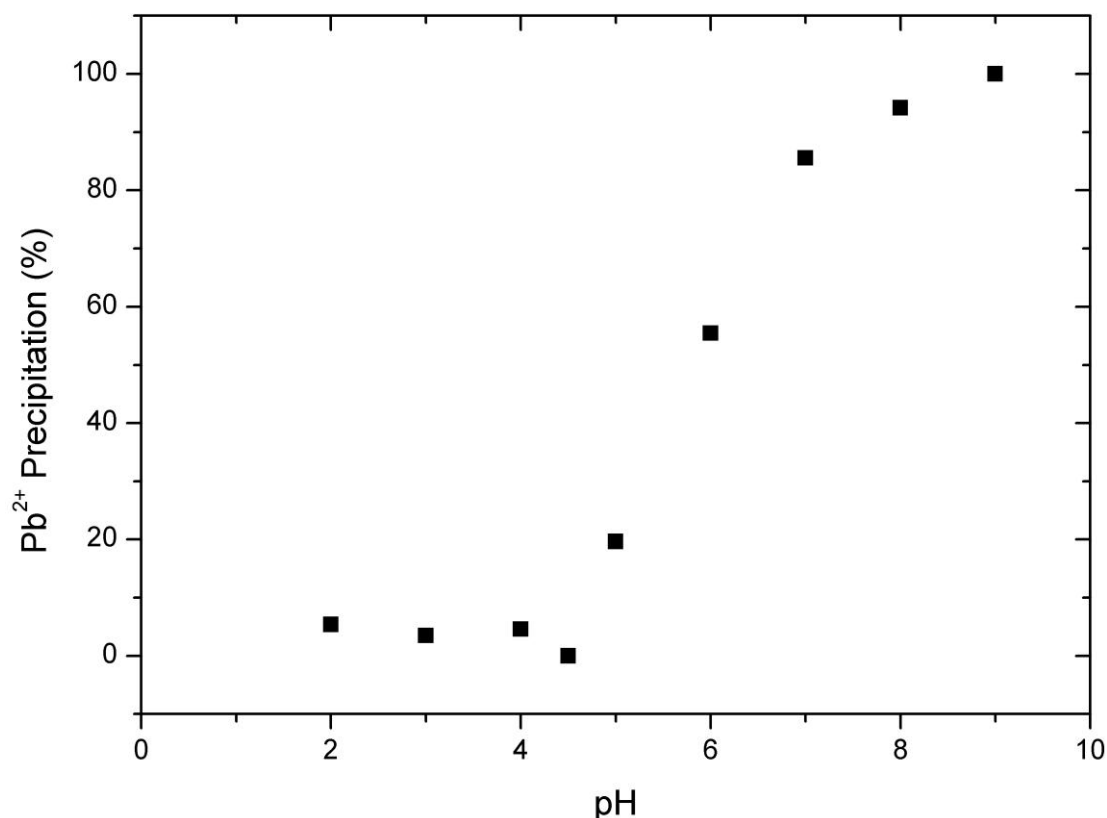
5.3 Εύρεση βέλτιστου pH τροποποίησης των ορυκτών με Pb²⁺

Στην ενότητα αυτή γίνεται αναφορά στα αποτελέσματα του πρώτου πειραματικού κύκλου. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις κατιόντων μολύβδου μέσω της ατομικής απορρόφησης σε συνάρτηση με το pH του διαλύματος, χωρίς την παρουσία ορυκτού, παρατίθενται στον πίνακα 5.19. Οι αραιώσεις που επιδέχτηκαν τα δείγματα ώστε να μετρηθούν στην ατομική απορρόφηση ήταν 1:1000. Στην τρίτη στήλη φαίνεται το ποσοστό καταβύθισης του μολύβδου στις αντίστοιχες τιμές pH. Στο Σχήμα 5.11. παρουσιάζεται η γραφική απεικόνιση των στοιχείων του Πίνακα 5.19.

Πίνακας 5.19: Ποσοστό καταβύθισης των ιόντων μολύβδου Pb²⁺ σε συνάρτηση με το pH

pH δ/τος Pb(NO ₃) ₂	Συγκέντρωση Pb ²⁺ στο δ/μα (Μέτρηση AAS)	Ποσοστό Καταβύθισης(%)
2	9800	5,4
3	10000	3,47
4	9885	4,58
4,5	10000	0
5	8326	19,63
6	4616	55,44
7	1497	85,55
8	604	94,17
9	0	100

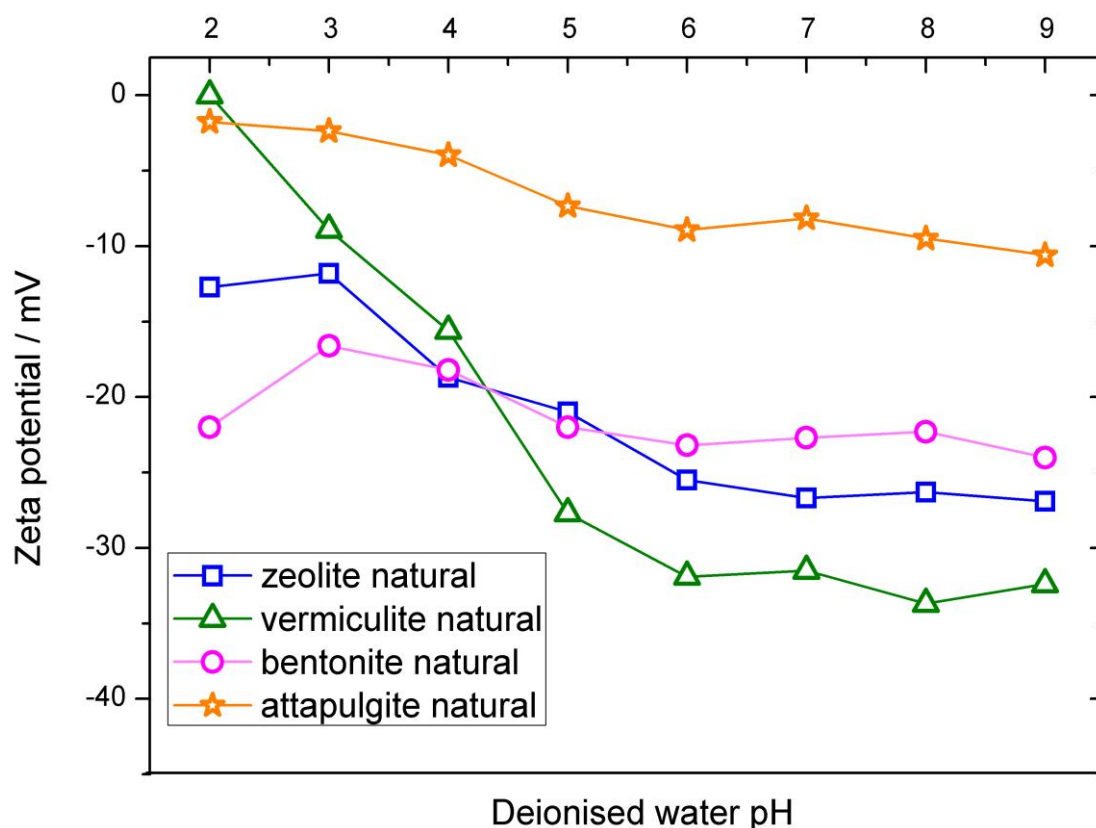
Η πρώτη παρατήρηση που προκύπτει από τα αποτελέσματα είναι ότι μέχρι την τιμή pH:4,5 δεν υπάρχει καταβύθιση ιόντων μολύβδου. Τα ποσοστά καταβύθισης μολύβδου σε pH 2 έως και 4, είναι ελάχιστα και μη αξιολογήσιμα. Όμως, από την τιμή του pH 4,5 και άνω εμφανίζονται υψηλά ποσοστά καταβύθισης. Καθώς το pH συνεχίζει να ανεβαίνει έως και την τιμή 7, η καταβύθιση αυξάνεται απότομα όπως φαίνεται και στο διάγραμμα 5.11., ενώ στις τιμές 8 και 9 ο ρυθμός αύξησης της καταβύθισης μειώνεται. Στη συνέχεια σημειώνεται το γεγονός ότι για pH:9, η καταβύθιση του μολύβδου είναι πλήρη (100%). Τέλος, η επικείμενη καταβύθιση του μολύβδου συμβαίνει πιθανώς με τη μορφή υδροξειδίων [36,37].



Σχήμα 5.11: Συσχέτιση της καταβύθισης του Pb σε δ/μα $Pb(NO_3)_2$ 10000 mg/L, με τις τιμές του pH.

Ο απώτερος σκοπός του πειράματος αυτού είναι η αποφυγή της οποιας καταβύθισης μολύβδου, ακόμη και σε μικρά ποσοστά, έτσι ώστε η απομάκρυνση των ιόντων χρωμίου από υδατικά διαλύματα που θα επιτευχθεί στη συνέχεια να οφείλεται αποκλειστικά στους μηχανισμούς δέσμευσης από τα φυσικά ορυκτά. Εφόσον λοιπόν οι τιμές του pH μεγαλύτερων του 4.5 αποκλείονται, η επιλογή του pH 4.5 ως βέλτιστο pH φόρτισης των φυσικών ορυκτών, έγινε για διάφορους λόγους. Πρώτον, διότι η καταβύθιση του μολύβδου στο παρόν pH είναι μηδέν. Δεύτερον, επειδή στα μικρότερα pH (2,3,4) εμφανίζεται το φαινόμενο της ανταγωνιστικότητας των κατιόντων μολύβδου Pb^{2+} και με τα κατιόντα υδρογόνου H^+ ή υδροξόνια (H_3O^+) [36]. Επίσης, σε ακραίες τιμές της κλίμακας του pH υπάρχει και η πιθανότητα της διαλυτοποίησης του αλουμινίου (Al) και του πυριτίου (Si) από το πλέγμα των ορυκτών [36]. Τρίτον, στην τιμή του pH=4.5, όλα τα εξεταζόμενα ορυκτά έχουν αρνητική τιμή του φορτίου επιφανείας τους όπως παρουσιάζεται και στο Σχήμα 5.12 και μάλιστα περισσότερο αρνητική από τις αντίστοιχες τιμές στα pH 3 και 4, οπότε ο μηχανισμός δέσμευσης των ιόντων μολύβδου που είναι η ιοντοεναλλαγή, εξελίσσεται

πιο αποδοτικά [38]. Στο pH:2, στο σύνολο των περιπτώσεων, εκτός ίσως από αυτή του μπεντονίτη, η τιμή του ζ-potential είναι επίσης λιγότερη αρνητική από τις αντίστοιχες των pH 3, 4 και 4,5. Όμως, για λόγους που προαναφέρθηκαν, η συγκεκριμένη τιμή pH αποτελεί ακραία περίπτωση όπου δεν ευνοείται η διαδικασία της φόρτισης.



Σχήμα 5.12: Διαγραμματική απεικόνιση της εξάρτησης των τιμών του δυναμικού του φορτίου επιφάνειας των εξεταζόμενων φυσικών ορυκτών (ζ-potential)

Η σύγκριση της πειραματικής προσέγγισης του βέλτιστου pH που βρέθηκε σε αυτόν τον πειραματικό κύκλο κρίνεται απαραίτητη, έτσι ώστε να υπάρχει μια συμφωνία και με τις άλλες πειραματικές μελέτες. Για το γινόμενο διαλυτότητας K_s των υδροξειδίων του μολύβδου $Pb(OH)_2$, δίδεται η ενδεικτική τιμή $K_s = 1,43 \cdot 10^{-20}$ [39].

Σύμφωνα με τους κατάλληλους υπολογισμούς και για αρχική συγκέντρωση μολύβδου 10000 mg/L, η μέγιστη επιτρεπόμενη τιμή του pH που προκύπτει ώστε να μην υπάρχει καταβύθιση είναι περίπου ίση με 4.7. Άρα, η τιμή 4.5, η οποία προέκυψε από το παρόν πείραμα, είναι σε συμφωνία και με άλλες μελέτες από τις οποίες προέκυψε η παρούσα τιμή της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας.

5.4 Μελέτη της επίδρασης της συγκέντρωσης των ορυκτών στο διάλυμα φόρτισης με κατιόντα μολύβδου (Pb^{2+})

Σε αυτή την ενότητα παρατίθενται τα αποτελέσματα που προκύπτουν από τον δεύτερο πειραματικό κύκλο. Η επί τοις εκατό επίτευξη φόρτισης και η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας σε κατάσταση ισορροπίας q (mg/g) των ιόντων μολύβδου (Pb^{2+}) στη στερεά φάση (ορυκτό), μελετήθηκε συναρτήσει της συγκέντρωσης του κάθε ορυκτού στο διάλυμα τροποποίησης με $Pb(NO_3)_2$. Οι μετρήσεις κατιόντων μολύβδου μέσω της ατομικής απορρόφησης που προέκυψαν από τη συγκεκριμένη πειραματική διαδικασία για κάθε ορυκτό σε τέσσερις διαφορετικές συγκεντρώσεις, παρουσιάζονται στους Πίνακες 5.20 με 5.24. Η αρχική τιμή του pH στην οποία πραγματοποιήθηκαν τα σχετικά πειράματα ήταν ίση με 4,5, σύμφωνα με την αξιολόγηση του πρώτου πειραματικού κύκλου.

Πίνακας 5.20: Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των ιόντων μολύβδου Pb^{2+} σε συνάρτηση με τη δόση του Ζεολίθου

Συγκέντρωση ορυκτού (g/L)	Συγκέντρωση Pb^{2+} στο δ/μα	Προσρόφηση Pb^{2+} (%)	q(mg/g)
10	7961	23,16	239,9
50	5214	49,67	102,92
75	2958	71,45	98,69
100	2269	78,1	80,91

Πίνακας 5.21: Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των ιόντων μολύβδου Pb^{2+} σε συνάρτηση με τη δόση του Βερμικουλίτη

Συγκέντρωση ορυκτού (g/L)	Συγκέντρωση Pb^{2+} στο δ/μα	Προσρόφηση Pb^{2+} (%)	q(mg/g)
10	9300	10,23	106
50	5760	44,40	92
75	3967	61,71	85,24
100	2343	77,38	80,17

Πίνακας 5.22: Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των ιόντων μολύβδου Pb^{2+} σε συνάρτηση με τη δόση του Μπεντονίτη

Συγκέντρωση ορυκτού (g/L)	Συγκέντρωση Pb^{2+} στο δ/μα	Προσρόφηση Pb^{2+} (%)	q(mg/g)
10	8146	21,37	221,4
50	3319	67,96	140,82
75	227	97,81	135,1
100	34	99,67	103,26

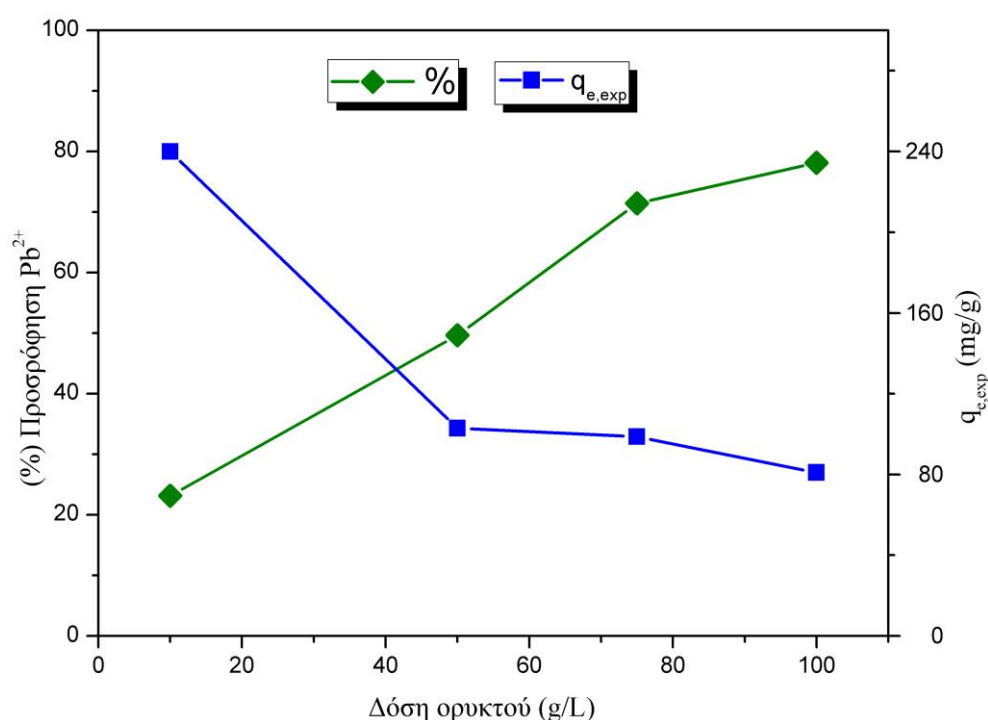
Πίνακας 5.23: Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των ιόντων μολύβδου Pb^{2+} σε συνάρτηση με τη δόση του Ατταπουλίτη

Συγκέντρωση ορυκτού (g/L)	Συγκέντρωση Pb^{2+} στο δ/μα	Προσρόφηση Pb^{2+} (%)	q(mg/g)
10	8359	19,31	200,1
50	2678	74,15	153,64
75	919	91,13	125,88
100	46	99,55	103,14

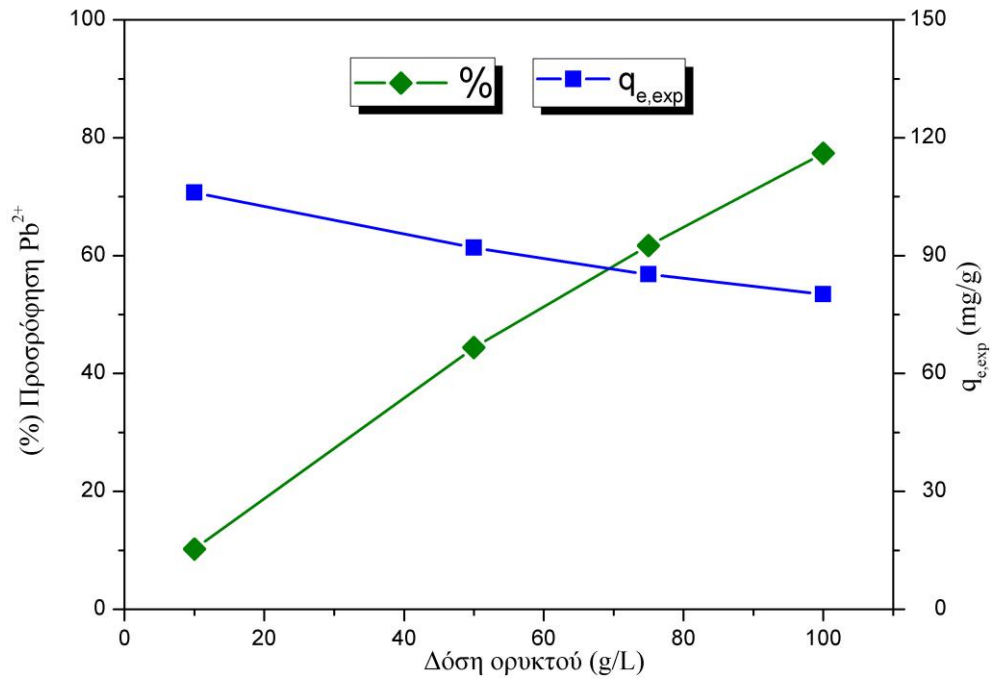
Πίνακας 5.24: Ποσοστό και ανά μονάδα μάζας ικανότητα προσρόφησης των ιόντων μολύβδου Pb^{2+} σε συνάρτηση με τη δόση του Περλίτη

Συγκέντρωση ορυκτού (g/L)	Συγκέντρωση Pb^{2+} στο δ/μα	Προσρόφηση Pb^{2+} (%)	q(mg/g)
10	9596	7,37	76,4
50	8984	13,28	27,52
75	8676	16,25	22,45
100	8269	20,18	20,91

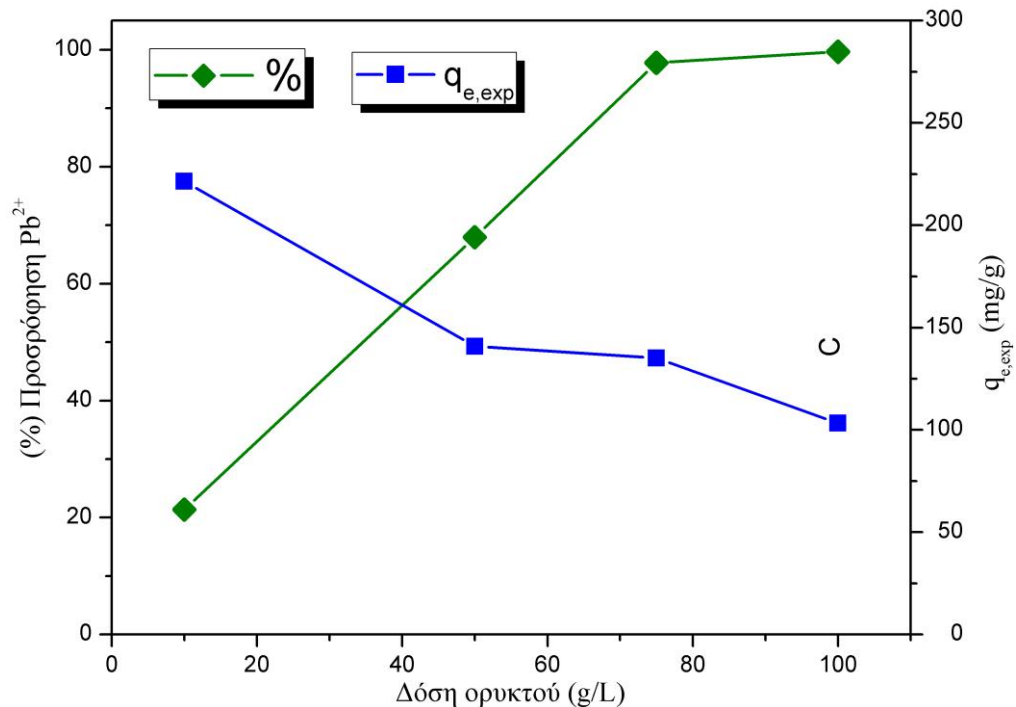
Από τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα προκύπτουν τα ακόλουθα διαγράμματα (Σχήματα 5.13-5.17), τα οποία απεικονίζουν τη μεταβολή της δέσμευσης των κατιόντων μολύβδου από τα ορυκτά και της ανά μονάδας μάζας προσροφητικής ικανότητάς τους σε συνθήκες ισορροπίας ($q_{e,exp}$) συναρτήσει της δόσης του κάθε ορυκτού σε (g/L).



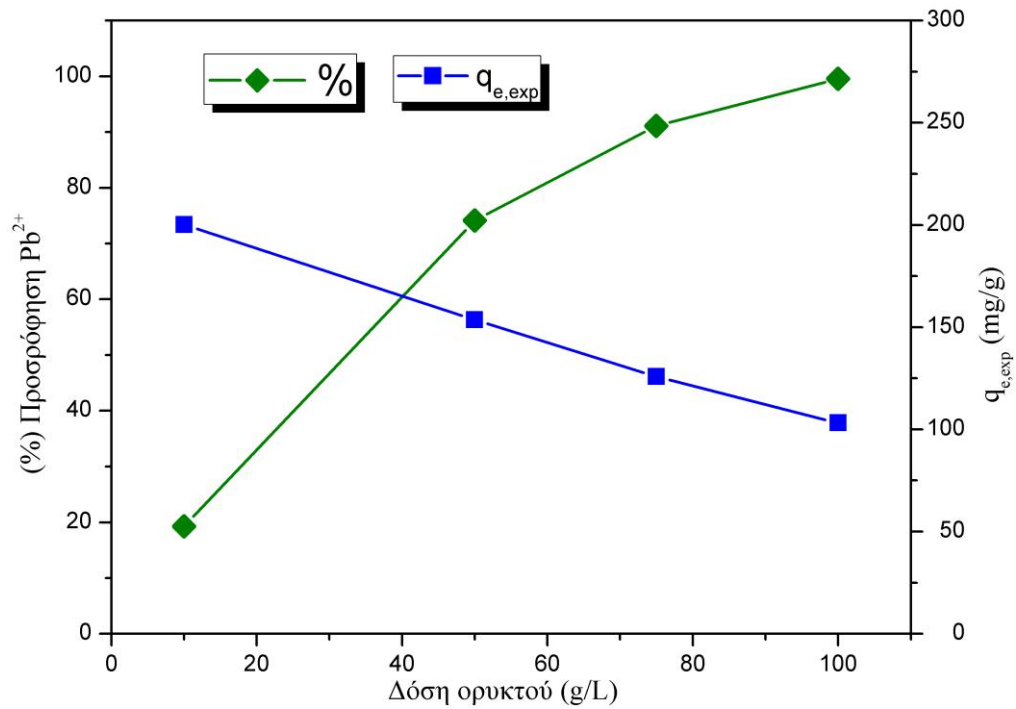
Σχήμα 5.13: Διαγραμματική απεικόνιση της ποσοστιαίας (%) μεταβολής της προσρόφησης και της ανά μονάδας μάζας προσροφητικής ικανότητας ($q_{e,exp}$) του ζεόλιθου για τα κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσής του στην υγρή φάση σε (g/L), σε χρόνο 24 h.



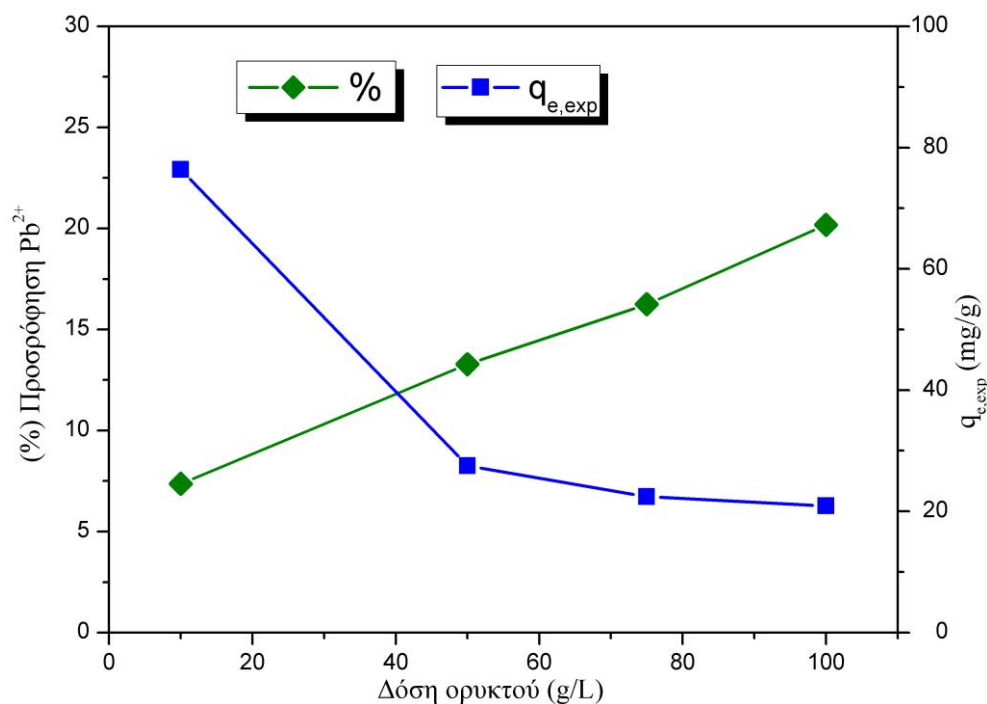
Σχήμα 5.14: Διαγραμματική απεικόνιση της ποσοστιαίας (%) μεταβολής της προσρόφησης και της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας ($q_{e,exp}$) του βερμικουλίτη για τα κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσής του στην υγρή φάση σε (g/L), σε χρόνο 24 h.



Σχήμα 5.15: Διαγραμματική απεικόνιση της ποσοστιαίας (%) μεταβολής της προσρόφησης και της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας ($q_{e,exp}$) του μπεντονίτη για τα κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσής (δόσης) του στην υγρή φάση σε (g/L), σε χρόνο 24 h.



Σχήμα 5.16: Διαγραμματική απεικόνιση της ποσοστιαίας (%) μεταβολής της προσρόφησης και της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας ($q_{e,exp}$) του ατταπουλγίτη για τα κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσής του στην υγρή φάση σε (g/L), σε χρόνο 24 h.



Σχήμα 5.17: Διαγραμματική απεικόνιση της ποσοστιαίας (%) μεταβολής της προσρόφησης και της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας ($q_{e,exp}$) του περλίτη για τα κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσει της συγκέντρωσής (δόσης) του στην υγρή φάση σε (g/L), σε χρόνο 24 h.

Από τα πειραματικά δεδομένα, παρατηρείται ότι η ποσοστιαία δέσμευση των κατιόντων μολύβδου αυξάνεται με την αύξηση της δόσης του ορυκτού. Αυτό οφείλεται στο ότι η αύξηση των στερεών σωματιδίων του ορυκτού οδηγεί σε περισσότερες διαθέσιμες θέσεις για την προσρόφηση του μολύβδου. Άμεση συνέπεια αυτού είναι η μείωση της ανταγωνιστικότητας των προσροφούμενων μορίων (Pb^{2+}) [40].

Ωστόσο, παρατηρείται αντίθετη τάση για την συμπεριφορά της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών σε συνθήκες ισορροπίας ($q_{e,exp}$) συναρτήσει της αύξησης της δόσης τους. Επομένως, συμπεραίνεται ότι μεγαλύτερο ($q_{e,exp}$) επιτυγχάνεται σε μικρότερες δόσεις ορυκτού. Η τάση αυτή του ($q_{e,exp}$) των κατιόντων μολύβδου, εξηγείται από την ύπαρξη πληθώρας διαθέσιμων ενεργών θέσεων προσρόφησης για σχετικά μικρή συγκέντρωση κατιόντων μολύβδου. Άμεσο επακόλουθο είναι η αδυναμία εκμετάλλευσης της συνολικής προσφερόμενης προσροφητικής χωρητικότητας των ορυκτών.

Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού που προστίθεται στην υγρή φάση δημιουργείται αύξηση του αριθμού των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη δέσμευση μεγαλύτερης ποσότητας μολύβδου. Ωστόσο, η συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα μάζας ορυκτού μειώνεται, γεγονός που δείχνει ότι η διεργασία της προσρόφησης σε μεγαλύτερες δόσεις ορυκτού είναι λιγότερο αποτελεσματική.

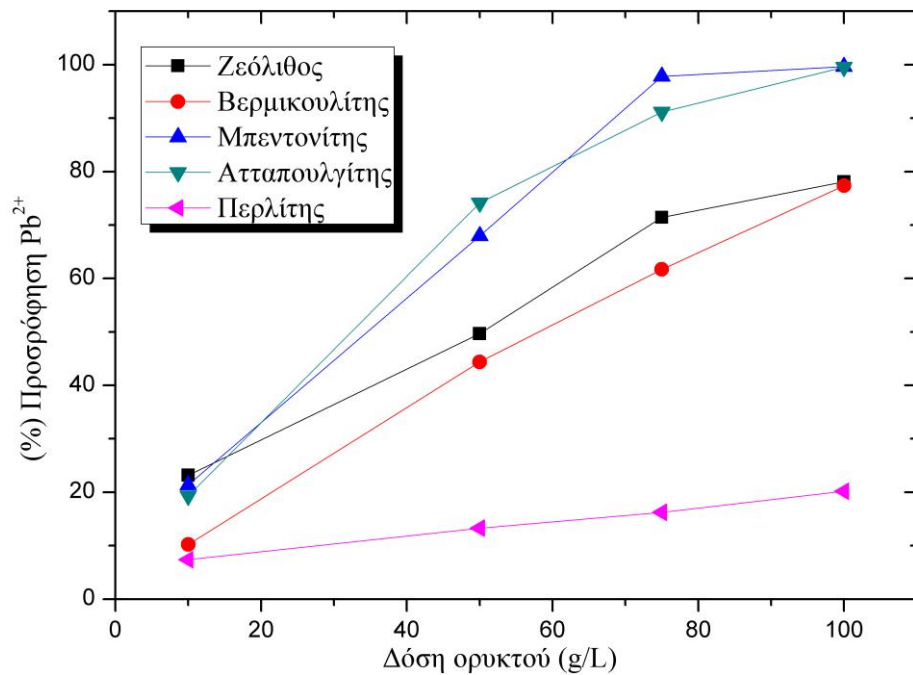
Συνοψίζοντας, δύο λόγοι είναι ικανοί να εξηγήσουν τη μείωση της προσροφητικής ικανότητας ($q_{e,exp}$) του ορυκτού, η οποία δημιουργείται εξαιτίας της αύξησης της συγκέντρωσής του στην υγρή φάση [41,42]:

- η μείωση του αριθμού των θέσεων ανά μονάδα μάζας οδηγεί σε μικρότερη προσρόφηση στις υψηλότερες συγκεντρώσεις ορυκτού, και
- η υψηλή συγκέντρωση του ορυκτού οδηγεί σε συσσωμάτωση των σωματιδίων με αποτέλεσμα τη μείωση της συνολικής επιφάνειας του στερεού και την αύξηση της αντίστασης στη διάχυση των ιόντων.

Η συγκριτική ανάλυση της συμπεριφοράς των πέντε ορυκτών σχετικά με τα δύο εξεταζόμενα μεγέθη του δεύτερου πειραματικού κύκλου, δηλαδή της ποσοστιαίας δέσμευσης των κατιόντων μολύβδου και της ανά μονάδα μάζας προσροφητικής ικανότητάς τους σε συνθήκες ισορροπίας ($q_{e,exp}$) συναρτήσει της συγκέντρωσής τους στην υγρή φάση σε (g/L) οδηγεί στις εξής πληροφορίες:

Στο Σχήμα 5.18, έπειτα από τη διέλευση διαστήματος 24 ωρών, ο μπεντονίτης και ο ατταπουλγίτης επιτυγχάνουν υψηλότερη ποσοστιαία δέσμευση μολύβδου από τα άλλα τρία ορυκτά (~20%), παρόλο που όταν η συγκέντρωσή τους είναι 10g/L οι προσροφητικές τους ικανότητες είναι παραπλήσιες και μάλιστα ελάχιστα μικρότερες από αυτή του ζεολίθου. Αντίθετα, στα ίδια επίπεδα συγκέντρωσης ορυκτού (10g/L), οι αποδόσεις του βερμικουλίτη και του περλίτη παραμένουν πιο χαμηλές (~10%), με αυτή του βερμικουλίτη να υπερτερεί ελαφρώς. Αναλυτικά, η σειρά της επί τοις εκατό φόρτισης των πέντε ορυκτών (%) στη συγκέντρωση των 10g/L, έχει ως εξής:

- % φόρτιση ζεολίθου > % φόρτιση μπεντονίτη > % φόρτιση ατταπουλγίτη > % φόρτιση βερμικουλίτη > % φόρτιση περλίτη



Διάγραμμα 5.18: Συγκριτική απεικόνιση της ποσοστιαίας (%) μεταβολής της προσρόφησης των κατιόντων μολύβδου Pb^{2+} από τα πέντε φυσικά ορυκτά συναρτήσει της συγκέντρωσής (δόσης) τους στην υγρή φάση σε (g/L), σε χρόνο 24 h.

Καθώς η συγκέντρωση των πέντε ορυκτών στην υγρή φάση αυξάνεται, οι διαφορές της αποδόσης τους σχετικά με τη δέσμευση του μολύβδου γίνονται πιο διακριτές με τη σειρά να τροποποιείται ελαφρώς στα 50g/L, εναλλάσσοντας την πρώτη και την τρίτη θέση μεταξύ του ζεόλιθου και του ατταπουλγίτη:

- % φόρτιση ατταπουλγίτη > % φόρτιση μπεντονίτη > % φόρτιση ζεολίθου > % φόρτιση βερμικουλίτη > % φόρτιση περλίτη

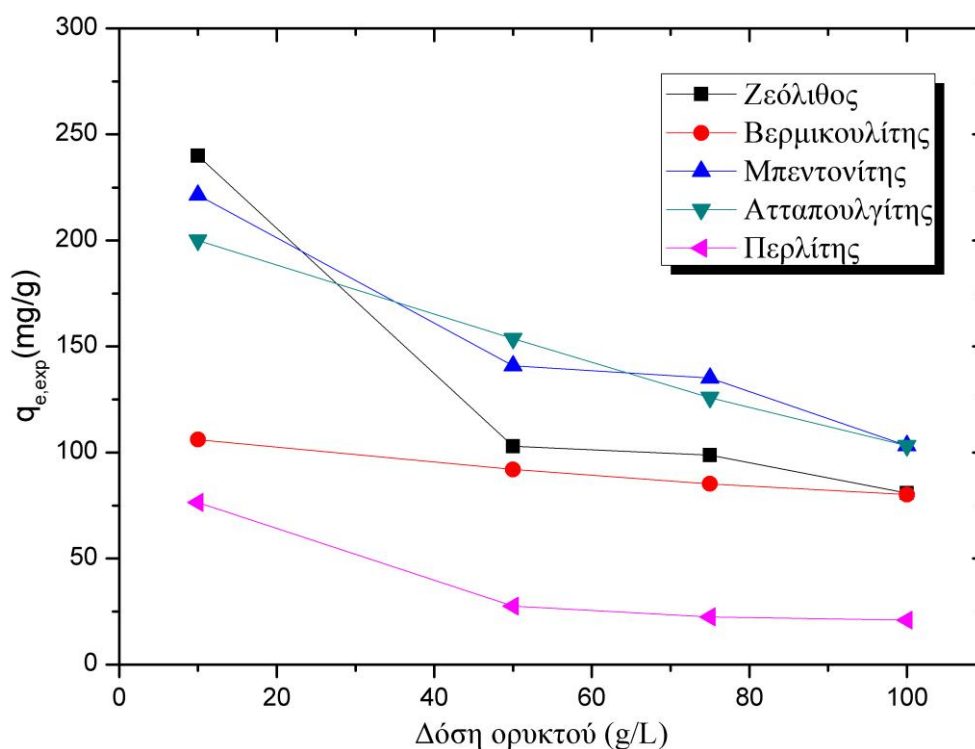
Κατά την περαιτέρω αύξηση της συγκέντρωσης των ορυκτών στα 75g/L, μόνο μία αλλαγή παρατηρείται στην πρώτη και δεύτερη θέση μεταξύ του μπεντονίτη και του ατταπουλγίτη. Η αναλυτική σειρά διάταξης της απόδοσης των ορυκτών στη συγκεκριμένη συγκέντρωσή τους είναι η εξής:

- % φόρτιση μπεντονίτη > % φόρτιση ατταπουλγίτη > % φόρτιση ζεολίθου > % φόρτιση βερμικουλίτη > % φόρτιση περλίτη

Τέλος, όταν η συγκέντρωση ανέλθει στα 100g/L ο μπεντονίτης και ο ατταπουλγίτης παρουσιάζουν τα υψηλότερα ποσοστά φόρτισης (>99%) και μάλιστα παραπλήσια. Ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης επίσης παρουσιάζουν αρκετά κοντινά ποσοστά φόρτισης μεταξύ τους (~78%), με τον περλίτη να επιτυγχάνει το μικρότερο ποσοστό φόρτισης που κυμαίνεται γύρω στο 20%. Η τελική πλήρης σειρά αποδόσεων παραμένει ίδια με αυτή των 75g/L. Μία σημαντική παρατήρηση είναι το εξαιρετικά χαμηλό ποσοστό φόρτισης του περλίτη σε σχέση με τα υπόλοιπα τέσσερα ορυκτά. Αυτό σημαίνει ότι ο μολύβδος δεσμεύεται με πολύ αργό ρυθμό από τον περλίτη και όχι ότι το στάδιο της φόρτισης είναι ανεπιτυχές. Αυτό άλλωστε θα αποδειχθεί στη συνέχεια όπου ο τροποποιημένος με κατιόντα μολύβδου περλίτης αποδεικνύεται πως είναι ένα εξαιρετικό μέσο απομάκρυνσης των χρωμικών ανιόντων – εξασθενούς χρωμίου Cr(VI).

Στο Σχήμα 5.19, μετά την πάροδο των 24 ωρών, παρατηρείται ότι η μείωση του $q_{e,exp}$ ακολουθεί αντίθετη αλλά ανάλογη τάση για τα πέντε ορυκτά με αυτήν της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των κατιόντων μολύβδου του διαγράμματος στο Σχήμα 5.18. Δηλαδή, παρατηρούμε ότι ο μπεντονίτης και ο ατταπουλγίτης παρουσιάζουν παραπλήσια αλλά και τα υψηλότερα $q_{e,exp}$ (~100mg/g) σε σχέση με τα άλλα τρία ορυκτά. Ο ζεόλιθος και ο βερμικουλίτης κατέχουν επίσης κοντινές τιμές των ($q_{e,exp}$) τους (~80mg/g). Τέλος, ο περλίτης παρουσιάζει τη μικρότερη τιμή $q_{e,exp}$ =20,91mg/g. Επίσης, παρατηρείται ότι η αύξηση της συγκέντρωσης (δόσης), επηρεάζει περισσότερο από όλα τα ορυκτά τον ζεόλιθο και λιγότερο τον βερμικουλίτη. Το γεγονός αυτό εξηγείται αν ληφθούν υπόψιν και οι αντίστοιχες τιμές των ποσοστιαίων προσροφήσεων μολύβδου για τα εξεταζόμενα ορυκτά. Δηλαδή, όπως παρατηρείται ο ρυθμός της αύξησης των τιμών των επί τοις εκατό προσροφήσεων φθίνει με την αύξηση της δόσης σε όλα τα ορυκτά εκτός από τον βερμικουλίτη, ο οποίος δείχνει ακόμα μεγάλη δυνατότητα αξιοποίησης των επιπλέον διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης που του προσφέρονται. Αυτό σημαίνει ότι καθώς η δόση αυξάνεται η διεργασία προσρόφησης μολύβδου από τον περλίτη φθίνει μεν σε αποτελεσματικότητα αλλά πολύ λιγότερο σε σχέση με τα υπόλοιπα ορυκτά.

Κατά την έναρξη του παρόντος πειράματος ($t=0$), η τιμή του pH ρυθμίστηκε με κατάλληλα διαλύματα HNO_3 και $NaOH$ στην τιμή 4,5 ή και χαμηλότερα όπου κρίθηκε απαραίτητο (περίπτωση ατταπουλγίτη και μπεντονίτη). Όμως, κατά την εξέλιξη του πειράματος ρόφησης πραγματοποιήθηκε έλεγχος του pH του διαλύματος, έτσι ώστε να εξεταστεί η περίπτωση καταβύθισης.



Σχήμα 5.19: Συγκριτική διαγραμματική απεικόνιση της ανά μονάδας μάζας προσροφητικής ικανότητας ($q_{e,exp}$) των ορυκτών για τα κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} σε συνθήκες ισορροπίας συναρτήσεως της συγκέντρωσής (δόσης) τους στην υγρή φάση σε (g/L), σε χρόνο 24 h.

Η τιμή ασφαλείας του pH ώστε να υπάρχει πιθανότητα καταβύθισης του μολύβδου είναι ίση με 4,7, δεδομένου ότι η συγκέντρωση του νιτρικού μολύβδου που χρησιμοποιούμε είναι 10000 mg/L.

Στον πίνακα 5.25 αναφέρονται οι τιμές του pH κατά την εξέλιξη του πειράματος στα αντίστοιχα χρονικά διαστήματα των δύο (2h) και των εικοσιτεσσάρων ωρών (24h).

Πίνακας 5.25: Εξέλιξη των τιμών pH κατά τη διάρκεια της διεργασίας προσρόφησης των ιόντων μολύβδου Pb^{2+} από τα ορυκτά σε συνάρτηση με τη δόση τους

Δείγμα/ Συγκέντρωση	Αρχικό pH	pH για t=2h (έπειτα από αρχική ρύθμιση $pH \approx 4-4.5$)	pH για t=24h
Τυφλό	3,83	3,83	3,83
Ζεόλιθος-Pb(II)			
10g/L	4,0	4,21	4,3
50g/L	4,10	4,49	4,51
75g/L	4,17	4,59	4,66
100g/L	4,18	4,61	4,71
Βερμικουλίτης-Pb(II)			
10g/L	4,37	4,41	4,48
50g/L	4,42	4,49	4,54
75g/L	4,52	4,54	4,61
100g/L	4,66	4,68	4,70
Περλίτης-Pb(II)			
10g/L	4,34	4,46	4,57
50g/L	4,49	4,56	4,61
75g/L	4,51	4,59	4,63
100g/L	4,64	4,67	4,75
Ατταπουλγίτης-Pb(II)			
10g/L	4,4	4,59	4,68
50g/L	4,56	4,67	4,77
75g/L	4,59	4,73	4,89
100g/L	4,7	4,79	5,06
Μπεντονίτης-Pb(II)			
10g/L	4,6	4,65	4,73
50g/L	4,75	4,73	4,81
75g/L	4,92	4,82	4,96
100g/L	4,98	4,89	5,12

Από τα δεδομένα του πίνακα 5.25, προκύπτουν πληροφορίες που μας δίνουν τη δυνατότητα να ερμηνευθεί η διεργασία της προσρόφησης των κατιόντων μολύβδου από τα εξεταζόμενα ορυκτά.

Το πρώτο συμπέρασμα είναι ότι κατά την εξέλιξη της διεργασίας οι τιμές του pH αυξάνονται με την πάροδο του χρόνου παρά την αρχική ρύθμισή τους στην τιμή 4,5. Αυτό οφείλεται στη φύση των ορυκτών τα οποία τείνουν να υψώνουν το pH των διαλυμάτων τους, δεδομένου ότι διαλύματα αυτών με υπερκάθαρο νερό σε αναλογία 1g/L έχουν τιμές pH ουδέτερες ή σχετικά βασικές.

Επιπλέον, η αύξηση του pH που παρατηρείται με την προσθήκη των ορυκτών στην υγρή φάση, επιβεβαιώνει ότι λαμβάνει χώρα ιοντοεναλλαγή [42].

Επίσης, παρατηρούμε ότι στα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περλίτη, το pH δεν ξεπερνάει τη θεωρητική τουλάχιστον τιμή ασφαλείας για την καταβύθιση του μολύβδου με τη μορφή υδροξειδίων που είναι η 4,7. Αυτό το γεγονός παρέχει τη δυνατότητα της θετικής αξιολόγησης των ορυκτών αυτών ως προς τη διεργασία της προσρόφησης του μολύβδου στις παρούσες συνθήκες.

Το δεύτερο συμπέρασμα αφορά τα ορυκτά ατταπουλγίτη και μπεντονίτη, τα οποία ανεβάζουν την τιμή του pH στην παρούσα διεργασία περισσότερο από τα υπόλοιπα και σε μερικές περιπτώσεις ξεπερνούν κατά ένα ποσοστό την τιμή του pH ασφαλείας ως προς την καταβύθιση του μολύβδου με τη μορφή υδροξειδίων. Για παράδειγμα, ο ατταπουλγίτης σε συγκέντρωση 100 g/L ανυψώνει το pH στην τιμή 5,06 σε διάστημα 24 ωρών, η οποία είναι κατά ένα ποσοστό πάνω από το όριο ασφαλείας και σύμφωνα με τα δεδομένα του πρώτου πειραματικού κύκλου προκαλεί ένα ποσοστό καταβύθισης της τάξης περίπου του 20%. Παρ'όλα αυτά ο ατταπουλγίτης ακόμα και σε αυτήν τη συγκέντρωση εκπληρώνει τη διαδικασία της ιοντοεναλλαγής κατά το 80%. Στην περίπτωση του μπεντονίτη, έπειτα από 24 ώρες διεργασίας, οι τιμές του pH ανέρχονται στις τιμές 4,96 και 5,12 για τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις των 75 και 100 g/L. Στην τελευταία περίπτωση (100 g/L) το ποσοστό καταβύθισης ξεπερνά ελάχιστα το 20%, ενώ για τη συγκέντρωση των 75 g/L η καταβύθιση κυμαίνεται σε χαμηλότερα επίπεδα.

Συμπερασματικά, παρατηρείται ότι τα ορυκτά ζεόλιθος, βερμικουλίτης και περλίτης ίσως είναι πιο αξιόπιστα για τη διεργασία της προσρόφησης του μολύβδου από την άποψη ότι είναι πιο ευέλικτα στις τιμές του pH. Ενώ, για τον μπεντονίτη και τον ατταπουλγίτη, αν και το στάδιο της τροποποίησης θεωρείται επίσης επιτυχές, η ρύθμιση του pH οφείλει να είναι πιο επιμελής. Για παράδειγμα, σε ρεύμα αποβλήτων που περιέχουν μόλυβδο και των οποίων το pH κυμαίνεται στην τιμή 4,5 μπορούν να χρησιμοποιηθούν τα τρία ορυκτά που αναφέρθηκαν χωρίς ρύθμιση του pH. Αντίθετα, για το ίδιο ρεύμα αποβλήτων, αν χρησιμοποιηθούν μπεντονίτης ή ατταπουλγίτης ή και μείγμα αυτών, τότε η ρύθμιση του pH είναι αναγκαία σε τιμές γύρω στο 4 ή και λίγο χαμηλότερα ανάλογα με τις συνθήκες διεξαγωγής της διεργασίας.

5.5 Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης κατιόντων μολύβδου (Pb²⁺) από τα εξεταζόμενα ορυκτά

Στην Ενότητα αυτή παρουσιάζονται και αξιολογούνται τα αποτελέσματα του τρίτου πειραματικού κύκλου, δηλαδή η κινητική της προσρόφησης κατιόντων από τα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη. Η συγκέντρωση του διαλύματος νιτρικού μολύβδου ήταν 10000 mg/L, η ποσότητα του ορυκτού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 100 g/L λόγω του μέγιστου ποσοστού απομάκρυνσης του μολύβδου. Οι μετρήσεις που προέκυψαν από την ατομική απορρόφηση, μετά από κατάλληλη επεξεργασία, παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.26 και στο Σχήμα 5.20.

Πίνακας 5.26: Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης κατιόντων μολύβδου από τον ζεόλιθο, τον βερμικουλίτη και τον ατταπουλγίτη ($pH_{αρχ}=4.5$, δόση ορυκτού= $100g/L$ και $C_0[Pb(NO_3)_2]= 10000 mg/L$)

α) Ζεόλιθος

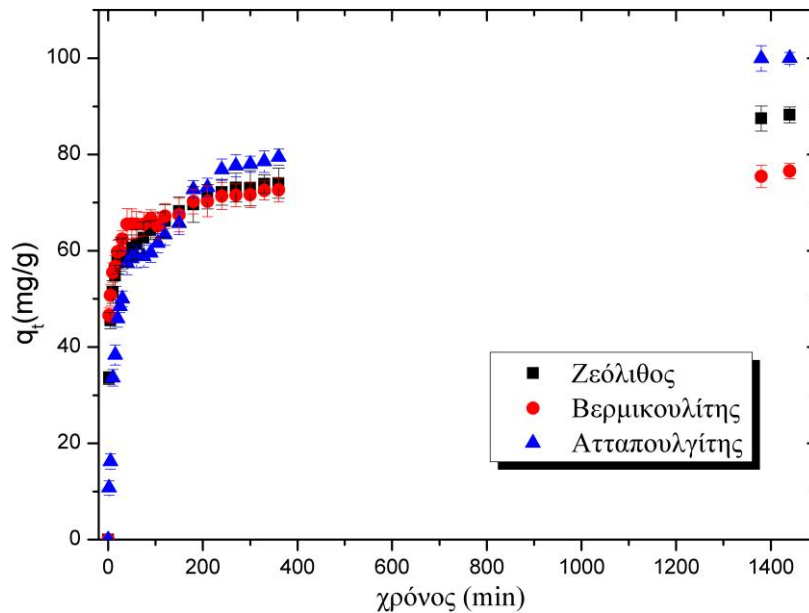
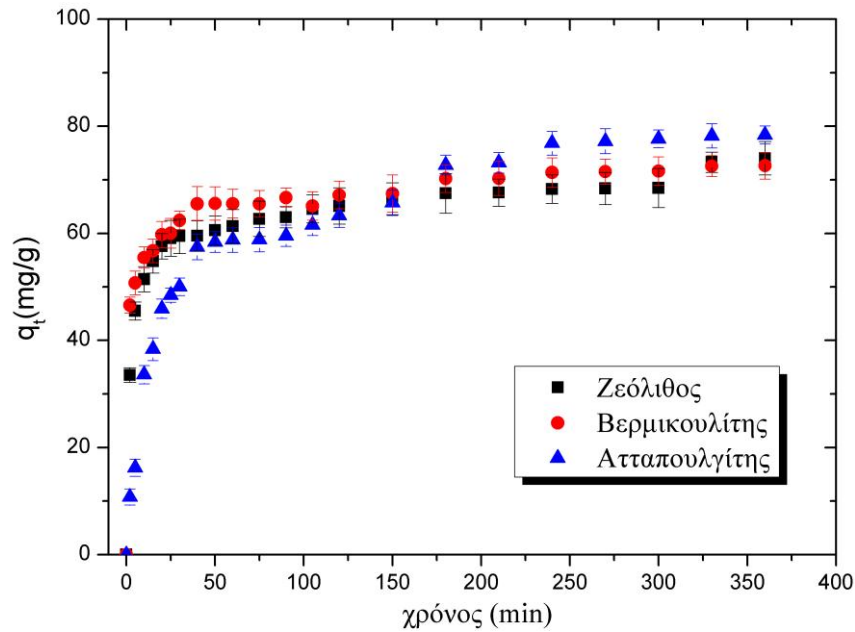
t_{eq} (min)	Ποσοστό προσρόφησης(%)	$q_t(mg/g)$
0 (τυφλό)	0	0
2	25,16	33,54
5	34,14	45,52
10	38,57	51,42
15	41,1	54,8
20	43,19	57,58
25	44,31	59,08
30	44,6	59,46
40	44,65	59,53
50	45,44	60,58
60	46	61,33
75	47,03	62,70
90	48,2	64,26
105	49,1	65,48
120	49,6	66,17
150	51,2	68,26
180	52,2	69,6
210	53,5	71,2
240	54,2	72,17
270	54,9	73,12
300	54,8	73
330	55,3	73,87
360	55,5	74,02
1260	63,9	85,23
1320	64,7	86,26
1380	65,6	87,49
1440	66,2	88,24

β) Βερμικουλίτης

Χρόνος (min)	Ποσοστό προσρόφησης(%)	q_{e,exp}(mg/g)
0 (τυφλό)	0	0
2	48,41	46,6
5	52,4	50,73
10	56,99	55,48
15	58,22	56,75
20	61,13	59,76
25	61,38	60,02
30	63,7	62,43
40	66,69	65,52
50	66,75	65,58
60	66,71	65,54
75	66,69	65,52
90	67,81	66,68
105	66,32	65,13
120	68,27	67,16
150	68,53	67,42
180	71,24	70,23
210	71,27	70,26
240	72,34	71,37
270	72,49	71,53
300	72,59	71,63
330	73,48	72,55
360	73,56	72,63
1380	76,2	75,43
1440	77,36	76,57

γ) Ατταπουλγίτης

Χρόνος (min)	Ποσοστό προσρόφησης(%)	q _{e,exp} (mg/g)
0 (τυφλό)	0	0
2	13,79	14,36
5	19,1	19,84
10	35,87	37,21
15	40,47	41,97
20	47,77	49,53
25	50,20	52,05
30	51,73	53,63
40	58,89	61,05
50	59,82	62,01
60	60,21	62,41
75	60,24	62,44
90	60,94	63,17
105	62,9	65,2
120	64,58	66,93
150	66,87	69,3
180	73,69	76,37
210	74,09	76,78
240	77,63	77,65
270	77,96	77,98
300	78,52	78,54
330	79,43	79,45
360	79,87	79,89
1380	99,94	103,54
1440	100	103,6



Σχήμα 5.20: Συγκέντρωση μολύβδου Pb^{2+} που προσροφάται στα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και ατταπουλγίτη συναρτήσεως του χρόνου σε υδατικό διάλυμα ($C_0=10000 \text{ mg/L}$, $pH=4.5$, δόση ορυκτού= 100g/L)

Γενικά, προκύπτει ότι η απομάκρυνση του $Pb(II)$ αυξάνεται σε συνάρτηση με τον χρόνο επαφής. Αρχικά, για $t=0-25 \text{ min}$, παρατηρείται ραγδαία προσρόφηση των κατιόντων μολύβδου και στα τρία ορυκτά, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην αρνητική επιφάνεια των ορυκτών. Το στάδιο αυτό ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση έως ότου επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Ο συνολικός χρόνος (t_{eq}) που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία

δίνεται στον Πίνακα 5.26 και είναι 1440 min (24 h), ενώ σε χρόνο 360 min οι κινητικές προσρόφησης του μολύβδου δεν έχουν ολοκληρωθεί. Εντούτοις, η κινητική για τον βερμικουλίτη σχεδόν ολοκληρώνεται στα 360 min (5.5h), αφού η δέσμευση του μολύβδου βρίσκεται στο 95% της αντίστοιχης στην ισορροπία. Αντίστοιχα, η κινητική για τον ζεόλιθο βρίσκεται στο 84% και για τον ατταπουλγίτη στο 80%.

Επίσης, όσο μεγαλύτερη είναι η τιμή του q_e τόσο μεγαλύτερη συγκέντρωση μετάλλου μπορεί να προσροφηθεί από το ορυκτό. Έτσι, εξάγεται το συμπέρασμα ότι το σύστημα προσρόφησης του μολύβδου σε υδατικά διαλύματα και σε pH=4.5 είναι πιο αποδοτικό στην περίπτωση του ατταπουλγίτη σε σχέση με τα άλλα δύο ορυκτά. Η σειρά διάταξης του q_e για τα τρία ορυκτά είναι η εξής:

- q_e ατταπουλγίτη > q_e ζεόλιθου > q_e βερμικουλίτη

5.6 Μετρήσεις προσρόφησης χρωμικών ανιόντων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των τροποποιημένων ορυκτών

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι μετρήσεις που προέκυψαν από τα πειράματα, αναφορικά με την επί τοις εκατό επίτευξη προσρόφησης χρωμικών συναρτήσεως της συγκέντρωσης του κάθε τροποποιημένου ορυκτού και της συγκέντρωσης των χρωμικών στο διάλυμα. Στους πίνακες 5.26 μέχρι 5.30 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα που προέκυψαν από τις μετρήσεις με χρήση του φωτομέτρου.

Πίνακας 5.26: Ένδειξη φωτομέτρου για την προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων συγκέντρωσης 100 mg/L από τα τροποποιημένα ορυκτά.

	Ποσότητα (g/L)	Αραίωση (ml δλμ/ml νερού)	1 ^η Επανάληψη (mg/L)	2 ^η Επανάληψη (mg/L)	3 ^η Επανάληψη (mg/L)
Βερμικουλίτης	Τυφλό	1/41	2,41	-	-
	10	1/41	0,89	0,93	0,95
	20	1/41	0,07	0,09	0,07
	50	1/41	0,05	0,04	0,05
Ζεόλιθος	Τυφλό	1/31	3,18	-	-
	10	1/21	0,27	0,34	0,13
	20	1/11	0,75	0,89	0,83
	50	Χωρίς Αρραίωση	1,76	1,82	1,56
Περλίτης	Τυφλό	1/41	2,43	-	-
	10	1/41	0,95	0,94	0,97
	20	1/41	0,10	0,11	0,09
	50	1/41	0,08	0,07	0,07

Πίνακας 5.27: Ένδειξη φωτομέτρου για την προσρόφιση των χρωμικών ανιόντων συγκέντρωσης 200 mg/L από τα τροποποιημένα ορυκτά.

	Ποσότητα (g/L)	Αραίωση (ml δλμ/ml νερού)	1 ^η Επανάληψη (mg/L)	2 ^η Επανάληψη (mg/L)
Βερμικουλίτης	Τυφλό	1/81	2,46	-
	10	1/81	0,41	0,40
	20	1/61	0,11	0,10
	50	1/61	0,07	0,05
Ζεόλιθος	Τυφλό	1/61	3,24	-
	10	1/61	1,78	1,83
	20	1/61	0,32	0,34
	50	1/61	0,07	0,09
Περλίτης	Τυφλό	1/41	2,45	-
	10	1/41	0,49	0,51
	20	1/41	0,12	0,10
	50	1/41	0,09	0,07

Πίνακας 5.28: Ένδειξη φωτομέτρου για την προσρόφιση των χρωμικών ανιόντων συγκέντρωσης 300 mg/L από τα τροποποιημένα ορυκτά.

	Ποσότητα (g/L)	Αραίωση (ml δλμ/ml νερού)	1 ^η Επανάληψη (mg/L)	2 ^η Επανάληψη (mg/L)
Βερμικουλίτης	Τυφλό	1/81	3,68	-
	10	1/81	1,73	1,75
	20	1/81	0,07	0,09
	50	1/11	0,09	0,07
Ζεόλιθος	Τυφλό	1/81	3,68	-
	10	1/81	1,88	1,85
	20	1/81	0,51	0,53
	50	1/21	0,13	0,17
Περλίτης	Τυφλό	1/81	3,68	-
	10	1/81	1,71	1,69
	20	1/81	0,57	0,55
	50	1/21	0,19	0,17

Πίνακας 5.29: Ένδειξη φωτομέτρου για την προσρόφιση των χρωμικών ανιόντων συγκέντρωσης 400 mg/L από τα τροποποιημένα ορυκτά.

	Ποσότητα (g/L)	Αραίωση (ml δλμ/ml νερού)	1 ^η Επανάληψη (mg/L)	2 ^η Επανάληψη (mg/L)
Βερμικουλίτης	Τυφλό	1/121	3,27	-
	10	1/121	0,96	0,93
	20	1/121	0,09	0,11
	50	Χωρίς Αρραίωση	0,07	0,08
Ζεόλιθος	Τυφλό	1/121	3,27	-
	10	1/121	1,66	1,62
	20	1/101	1,15	1,17
	50	Χωρίς Αρραίωση	0,05	0,06
Περλίτης	Τυφλό	1/121	3,27	-
	10	1/121	1,19	1,21
	20	1/101	1,07	1,11
	50	Χωρίς Αρραίωση	0,07	0,08

Πίνακας 5.30: Ένδειξη φωτομέτρου για την προσρόφιση των χρωμικών ανιόντων συγκέντρωσης 500 mg/L από τα τροποποιημένα ορυκτά.

	Ποσότητα (g/L)	Αραίωση (ml δλμ/ml νερού)	1 ^η Επανάληψη (mg/L)	2 ^η Επανάληψη (mg/L)
Βερμικουλίτης	Τυφλό	1/151	3,31	-
	10	1/151	0,87	0,84
	20	1/151	0,13	0,09
	50	Χωρίς Αρραίωση	0,1	0,09
Ζεόλιθος	Τυφλό	1/151	3,31	-
	10	1/151	1,72	1,75
	20	1/121	1,25	1,27
	50	Χωρίς Αρραίωση	0,07	0,07
Περλίτης	Τυφλό	1/151	3,31	-
	10	1/151	1,15	1,17
	20	1/121	1,24	1,28
	50	Χωρίς Αρραίωση	0,09	0,07

Στη συνέχεια (Πίνακες 5.31-5.35) παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις επί τοις εκατό για κάθε τροποποιημένο υλικό και για κάθε ποσότητα υλικού.

Πίνακας 5.31: % Απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων (αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L) από το υδατικό διάλυμα με χρήση τροποποιημένων ορυκτών.

	Ποσότητα (g/L)	Μέση Απομάκρυνση %
Βερμικουλίτης	10	61,25
	20	96,50
	50	97,64
Ζεόλιθος	10	92,80
	20	95,40
	50	98,11
Περλίτης	10	60,56
	20	95,65
	50	96,79

Πίνακας 5.32: % Απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων (αρχικής συγκέντρωσης 200 mg/L) από το υδατικό διάλυμα με χρήση τροποποιημένων ορυκτών.

	Ποσότητα (g/L)	Μέση Απομάκρυνση %
Βερμικουλίτης	10	63,67
	20	97,10
	50	98,25
Ζεόλιθος	10	44,29
	20	89,82
	50	97,53
Περλίτης	10	59,69
	20	93,32
	50	95,14

Πίνακας 5.33: % Απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων (αρχικής συγκέντρωσης 300 mg/L) από το υδατικό διάλυμα με χρήση τροποποιημένων ορυκτών.

	Ποσότητα (g/L)	Μέση Απομάκρυνση %
Βερμικουλίτης	10	52,72
	20	98,33
	50	99,71
Ζεόλιθος	10	49,32
	20	85,87
	50	99,44
Περλίτης	10	53,81
	20	84,78
	50	98,73

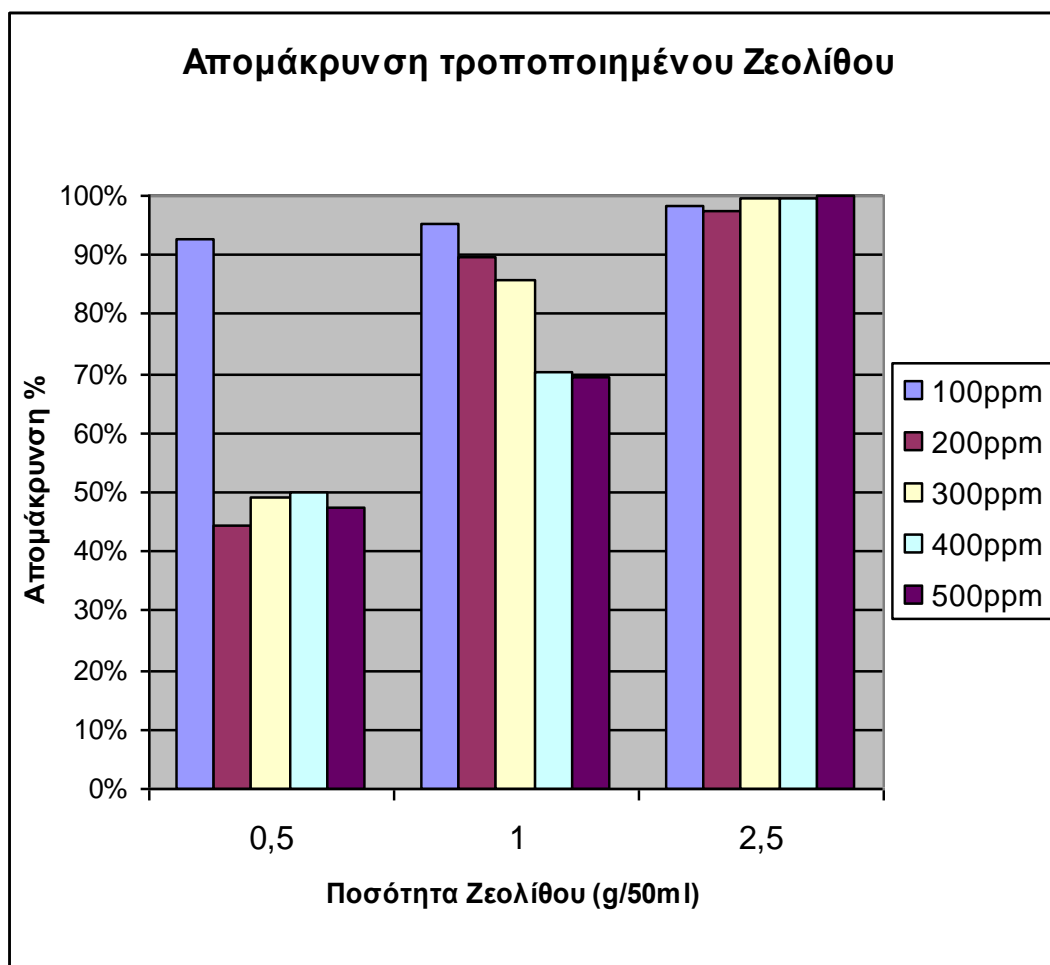
Πίνακας 5.34: % Απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων (αρχικής συγκέντρωσης 400 mg/L) από το υδατικό διάλυμα με χρήση τροποποιημένων ορυκτών.

	Ποσότητα (g/L)	Μέση Απομάκρυνση %
Βερμικουλίτης	10	71,10
	20	96,95
	50	99,98
Ζεόλιθος	10	49,85
	20	70,39
	50	99,44
Περλίτης	10	63,31
	20	72,18
	50	99,98

Πίνακας 5.35: % Απομάκρυνση των χρωμικών ανιόντων (αρχικής συγκέντρωσης 500 mg/L) από το υδατικό διάλυμα με χρήση τροποποιημένων ορυκτών.

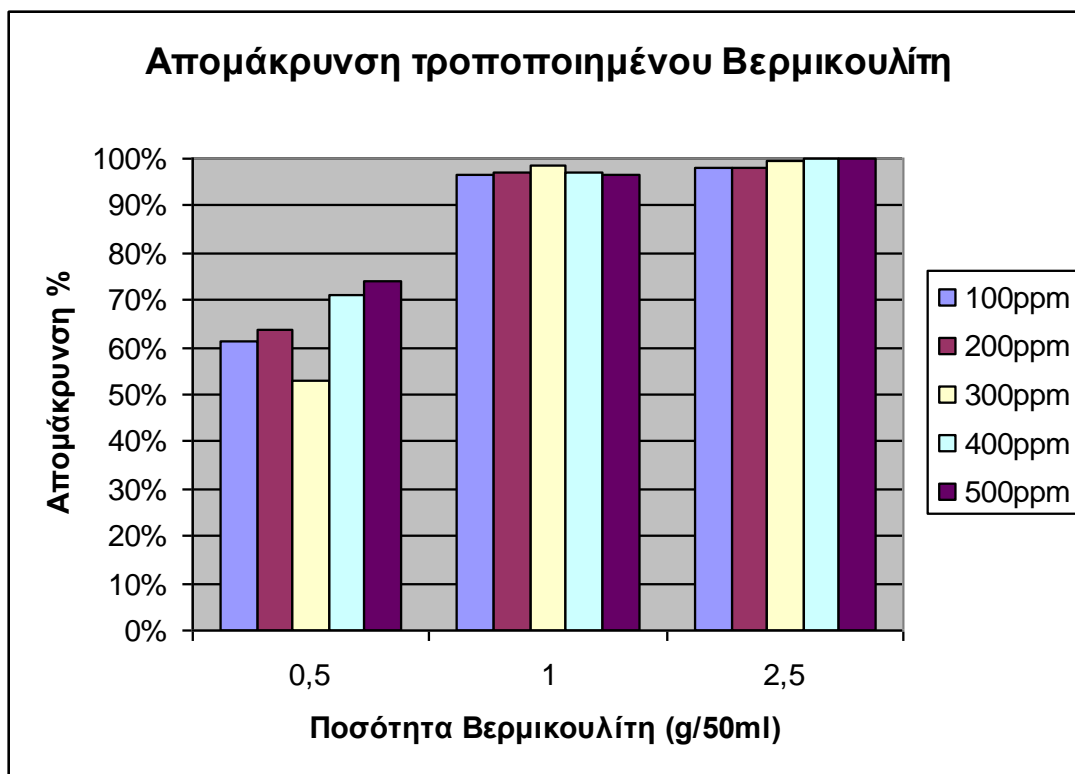
	Ποσότητα (g/L)	Μέση Απομάκρυνση %
Βερμικουλίτης	10	74,17
	20	96,68
	50	99,98
Ζεόλιθος	10	47,59
	20	69,50
	50	99,99
Περλίτης	10	64,96
	20	69,50
	50	99,99

Στη συνέχεια παρατίθενται συγκεντρωτικά διαγράμματα για την σύγκριση της αποτελεσματικότητας των τριών ορυκτών.



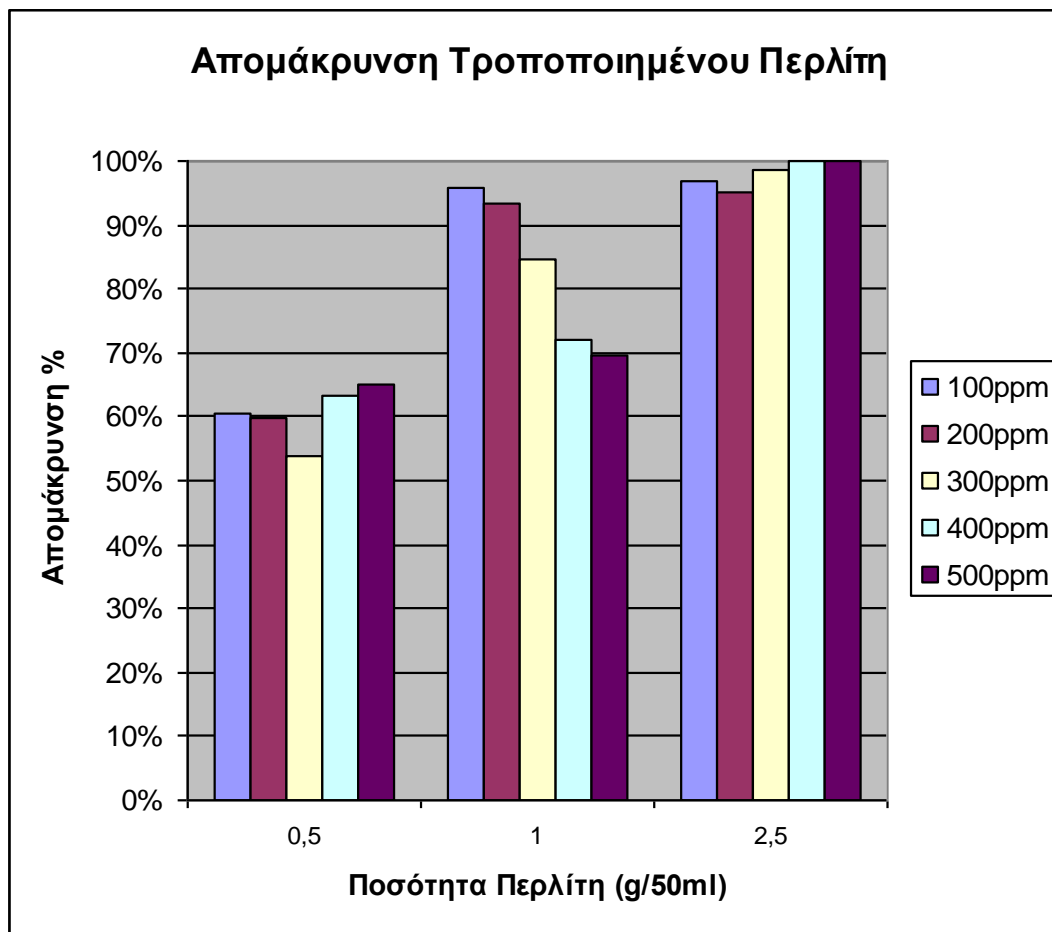
Σχήμα 5.21: Συγκεντρωτικό διάγραμμα με την απομάκρυνση ανιόντων χρωμίου (%) ως προς την ποσότητα ζεολίθου

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα του σχήματος 5.21 παρουσιάζονται συγκριτικά οι απομακρύνσεις σε όλες τις συγκεντρώσεις διαλυμάτων $K_2Cr_2O_7$ και σε όλες τις ποσότητες ζεολίθου. Όπως παρατηρείται, στα 2,5g οι απομακρύνσεις είναι πολύ υψηλές. Ειδικότερα για το διάλυμα των 500 mg/L η απομάκρυνση χρωμικών είναι σχεδόν 100%. Επίσης, στο διάγραμμα παρατηρείται ότι στα 100 mg/L η απομάκρυνση σε όλες τις ποσότητες είναι πολύ υψηλή πάνω από 90%. Παρατηρείται μια μεγάλη και απότομη μείωση των απομακρύνσεων για τις ποσότητες 0,5g και 1g σε όλες τις συγκεντρώσεις, σε σχέση με την απομάκρυνση που παρουσιάστηκε στα 100 mg/L. Κάτι το οποίο μας δείχνει ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του χρωμίου στο υδατικό διάλυμα τόσο πιο δύσκολα απομακρύνεται από μικρές ποσότητες ζεολίθου. Κάτι το οποίο είναι λογικό καθώς μικρές ποσότητες ορυκτού αδυνατούν να δεσμεύσουν μεγάλες ποσότητες χρωμίου και με χρήση μεγαλύτερης ποσότητας ορυκτού παρουσιάζονται μεγαλύτερες απομακρύνσεις, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα.



Σχήμα 5.22: Συγκεντρωτικό διάγραμμα με την απομάκρυνση ανιόντων χρωμίου (%) ως προς την ποσότητα βερμικουλίτη

Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα παρουσιάζονται συγκριτικά οι απομακρύνσεις σε όλες τις συγκεντρώσεις διαλυμάτων $K_2Cr_2O_7$ και σε όλες τις ποσότητες βερμικουλίτη. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα στα 2,5g οι απομακρύνσεις είναι πολύ υψηλές και με αποκορύφωμα τα διαλύματα των 400 mg/L και 500 mg/L όπου η απομάκρυνση είναι σχεδόν 100%. Επίσης, στο διάγραμμα παρατηρείται ότι ο βερμικουλίτης εμφανίζει πολύ υψηλές απομακρύνσεις ακόμα και σε μικρές ποσότητες όπως τα 0,5g που η συγκέντρωση είναι γύρω στο 70%. Ακόμα είναι αξιοσημείωτο, τα μεγάλα ποσοτά απομάκρυνσης που παρουσιάζει το 1g βερμικουλίτη, κάτι που κάνει τη συγκεκριμένη ποσότητα πολύ χρήσιμη στην απομάκρυνση χρωμίου από υδατικό διάλυμα. Αυτό συμβαίνει γιατί είναι μικρή η διαφορά στην απομάκρυνση από τα 2,5g άρα με λιγότερη ποσότητα επιτυγχάνεται απομάκρυνση κοντά στο 100%. Τέλος όσον αφορά την ποσότητα των 2,5g οι απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται είναι σταθερά κοντά στο 100% ακόμα και από τις αρχικές συγκεντρώσεις των 100 mg/L.



Σχήμα 5.23: Συγκεντρωτικό διάγραμμα με την απομάκρυνση ανιόντων χρωμίου (%) ως προς την ποσότητα περγλίτη

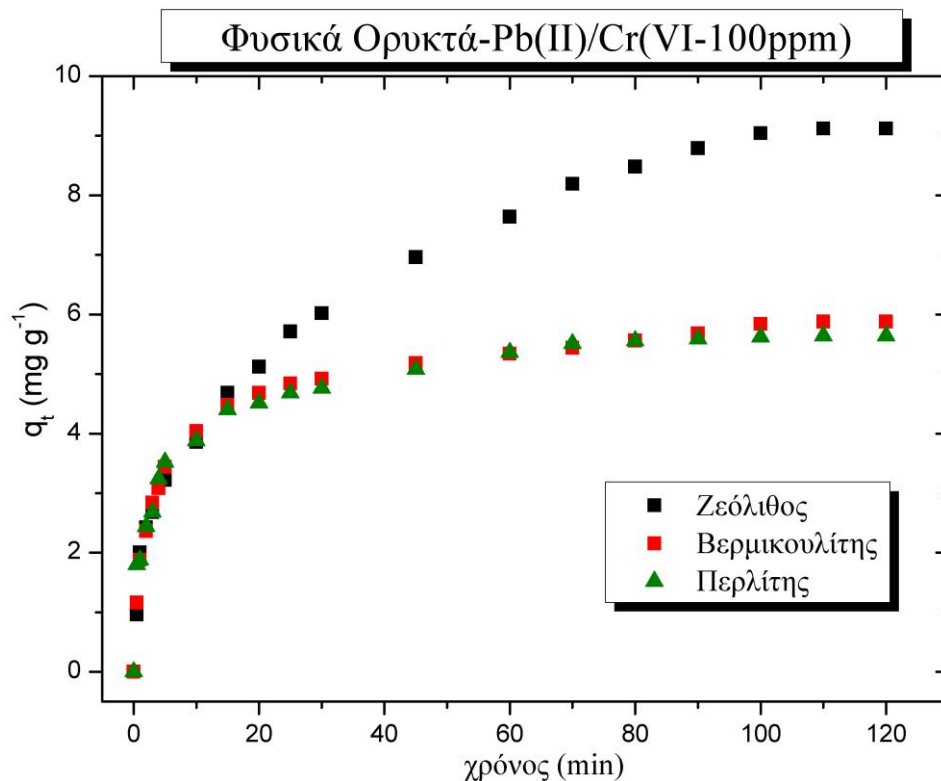
Στο συγκεντρωτικό διάγραμμα παρουσιάζονται συγκριτικά οι απομακρύνσεις σε όλες τις συγκεντρώσεις διαλυμάτων $K_2Cr_2O_7$ και σε όλες τις ποσότητες περγλίτη. Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα στα 2,5g οι απομακρύνσεις είναι πολύ υψηλές και με αποκορύφωμα των διαλυμάτων των 400 mg/L και 500 mg/L όπου η απομάκρυνση είναι σχεδόν 100%. Επίσης, στο διάγραμμα παρατηρείται ότι στα 0,5g η απομάκρυνση σε όλες τις συγκεντρώσεις είναι χαμηλή (της τάξης του 60%). Εν συνεχεία για ποσότητα 1g αυξάνεται η απομάκρυνση στα 100 mg/L και σταδιακά μειώνεται στις υπόλοιπες συγκεντρώσεις. Κάτι το οποίο μας δείχνει ότι όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του χρωμίου στο υδατικό διάλυμα τόσο πιο δύσκολα απομακρύνεται από μικρές ποσότητες περγλίτη. Κάτι το οποίο είναι λογικό καθώς μικρές ποσότητες ορυκτού αδυνατούν να δεσμεύσουν μεγάλες ποσότητες χρωμίου και με χρήση μεγαλύτερης ποσότητας ορυκτού παρουσιάζονται μεγαλύτερες απομακρύνσεις, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα από τις απομακρύνσεις που παρουσιάζονται για τα 2,5g, που πλησιάζουν το 100%.

5.7 Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά

Στο κεφάλαιο αυτό αναλύεται ο πέμπτος κύκλος της πειραματικής διαδικασίας. Η κινητική της διεργασίας προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων διεξήχθη για το ζεόλιθο, τον βερμικουλίτη και τον περλίτη σε συγκέντρωση διαλύματος εξασθενούς χρωμίου 100 mg/L. Η ποσότητα του κάθε ορυκτού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10 g/L λόγω του μέγιστου q (mg/g) που επιτεύχθηκε στην ποσότητα αυτή σε προηγούμενο πειραματικό κύκλο (βέλτιστη δόση υλικού). Από τα δεδομένα των μετρήσεων του φωτόμετρου, έπειτα από την κατάλληλη επεξεργασία τους, προέκυψαν τα αντίστοιχα q_t τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.36 και το Σχήμα 5.24.

Πίνακας 5.36: Μελέτη της κινητικής της προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από το ζεόλιθο, τον βερμικουλίτη και τον περλίτη ($pH_{αρχ}=4$, δόση ορυκτού= 10g/L, $C_0=100$ mg/L)

t_{eq} (min)	Ζεόλιθος q_t (mg/g)	Βερμικουλίτης q_t (mg/g)	Περλίτης q_t (mg/g)
0 (τυφλό)	0	0	0
0.5	0.96	1.16	1.8
1	2	1.88	1.88
2	2.42	2.36	2.44
3	2.68	2.84	2.68
4	3.08	3.08	3.24
5	3.22	3.44	3.52
10	3.86	4.04	3.88
15	4.68	4.48	4.4
20	5.12	4.68	4.51
25	5.71	4.84	4.68
30	6.02	4.92	4.76
45	6.96	5.18	5.08
60	7.64	5.34	5.36
70	8.19	5.44	5.51
80	8.48	5.56	5.56
90	8.79	5.68	5.59
100	9.04	5.84	5.62
110	9.12	5.88	5.64
120	9.12	5.88	5.64



Σχήμα 5.24 Συγκέντρωση Cr(VI) που προσροφάται στα ορυκτά ζεόλιθο, βερμικουλίτη και ατταπουλιγίτη συναρτήσει του χρόνου σε υδατικό διάλυμα ($C_0=100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=4$, δόση ορυκτού= 10g/L)

Με βάση τα στοιχεία του Πίνακα 5.36 και το διάγραμμα στο σχήμα 5.24, προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cr(VI) αυξάνεται σε συνάρτηση με τον χρόνο επαφής. Αρχικά, για $t=0-15 \text{ min}$, παρατηρείται ραγδαία προσρόφηση των χρωμικών ανιόντων και στα τρία ορυκτά, λόγω της υψηλής διαθεσιμότητας των ενεργών θέσεων προσρόφησης στην αρνητική επιφάνεια των ορυκτών. Το στάδιο αυτό ακολουθείται από μία πιο σταδιακή προσρόφηση μέχρι να επέλθει ισορροπία στο σύστημα. Ο συνολικός χρόνος (t_{eq}) που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία δίνεται στον Πίνακα 5.36 και είναι 120 min (2h).

Η αξιολόγηση της κινητικής του συστήματος πραγματοποιείται με την εξέταση των τριών ακόλουθων γνωστών μοντέλων από τη βιβλιογραφία:

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

Η εξίσωση Lagergren ψευδο-πρώτης τάξης, δίνεται από τις ακόλουθες τρεις σχέσεις, ανάλογα με τη μορφή της [44,45]:

- Διαφορική μορφή: $dq_t/dt = k_1(q_e - q_t)$
- Μη-γραμμική μορφή: $q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t})$
- Γραμμική μορφή: $\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$

όπου $q_e(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ είναι το ποσό των ιόντων του μετάλλου που προσροφώνται στην ισορροπία, $q_t(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$ είναι το ποσό των ιόντων του μετάλλου που προσροφώνται

κατά το χρόνο t και $k_1(\text{min})$ είναι ο σταθερός συντελεστής για το μοντέλο προσρόφησης της κινητικής ψευδοπρώτης τάξης.

Η σταθερά k_1 είναι ενδεικτική της ταχύτητας που το σύστημα προσρόφησης προσεγγίζει την ισορροπία και μάλιστα υψηλότερες τιμές του k_1 συνδέονται με την ταχύτερη επίτευξη ισορροπίας. Αρκετοί ερευνητές έχουν βρει πολύ υψηλή συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και της εξίσωσης πρώτης τάξης μόνο κατά τα πρώτα στάδια της διεργασίας κατά τα οποία έχει ολοκληρωθεί μόλις το 20 με 40% της προσρόφησης [45,46].

Η εξίσωση κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης, δίνεται από τις ακόλουθες τρεις σχέσεις, ανάλογα με τη μορφή της:

ο Διαφορική μορφή:
$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

ο Μη-γραμμική μορφή:
$$q_t = \frac{q_e^2 k_2 t}{1 + q_e k_2 t}$$

ο Γραμμική μορφή:
$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

όπου $k_2(\text{gm}g^{-1}\text{min}^{-1})$ είναι η σταθερά του ρυθμού της προσρόφησης της εξίσωσης δεύτερης τάξης. Ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης της διεργασίας (h_0) μπορεί να υπολογιστεί βάσει του k_2 και του q_e που προκύπτει σύμφωνα με τη σχέση [42]:

$$h_0 = k_2 q_e^2$$

Γενικά, η εξίσωση δεύτερης τάξης περιγράφει τη χημική ρόφηση και επομένως θεωρείται ότι λαμβάνει χώρα κάποια μορφής χημική αντίδραση η οποία περιλαμβάνει δυνάμεις σθένους με την ανταλλαγή ιόντων και τη δημιουργία ομοιοπολικών δεσμών. Όμως σημειώνεται ότι η πολύ καλή προσαρμογή του της μοντέλου δεύτερης τάξης με τα πειραματικά δεδομένα δεν αποκαλύπτει απαραίτητα την πραγματική φύση της διεργασίας που λαμβάνει χώρα. Σύμφωνα με διάφορες ερευνητικές εργασίες, η παράμετρος k_2 εξαρτάται από τις λειτουργικές συνθήκες του συστήματος, όπως είναι η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, το pH, η θερμοκρασία του διαλύματος και η ταχύτητα ανάδευσης [42].

Η εξίσωση Elovich χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη χημική ρόφηση. Μπορεί να εφαρμοστεί για ένα ευρύ φάσμα προσροφητών και προσροφούμενων ουσιών. Η εξίσωση εφαρμόζεται συνήθως σε ετερογενή συστήματα προσρόφησης τα οποία χαρακτηρίζονται από διαφορετικές ενέργειες ενεργοποίησης για χημική ρόφηση [47]. Η διαφορική μορφή της εξίσωσης είναι η ακόλουθη:

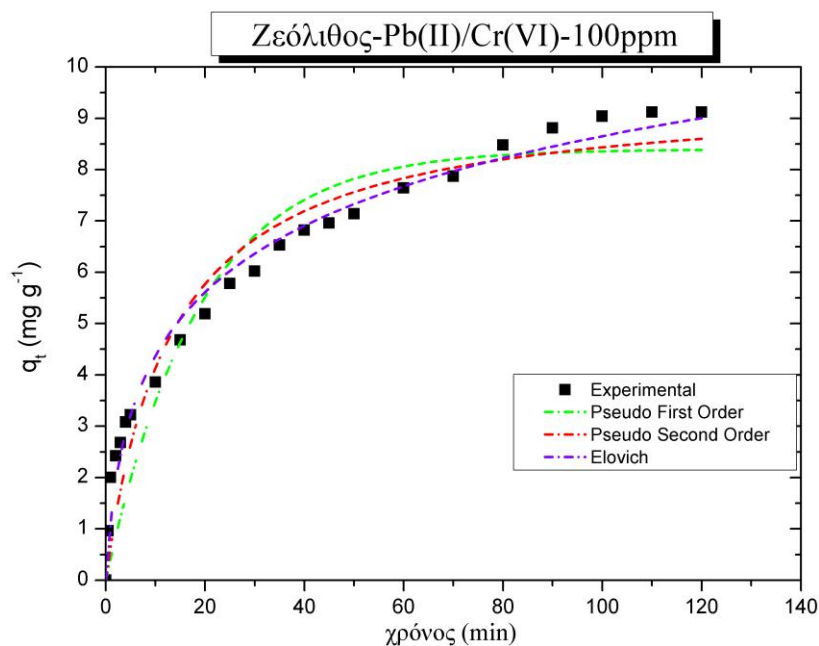
ο Διαφορική μορφή:
$$\frac{dq_t}{dt} = a \exp(-\beta' q_t)$$

ο Μη-γραμμική μορφή:
$$q_t = \frac{1}{\beta'} \ln(1 + \alpha \beta' t)$$

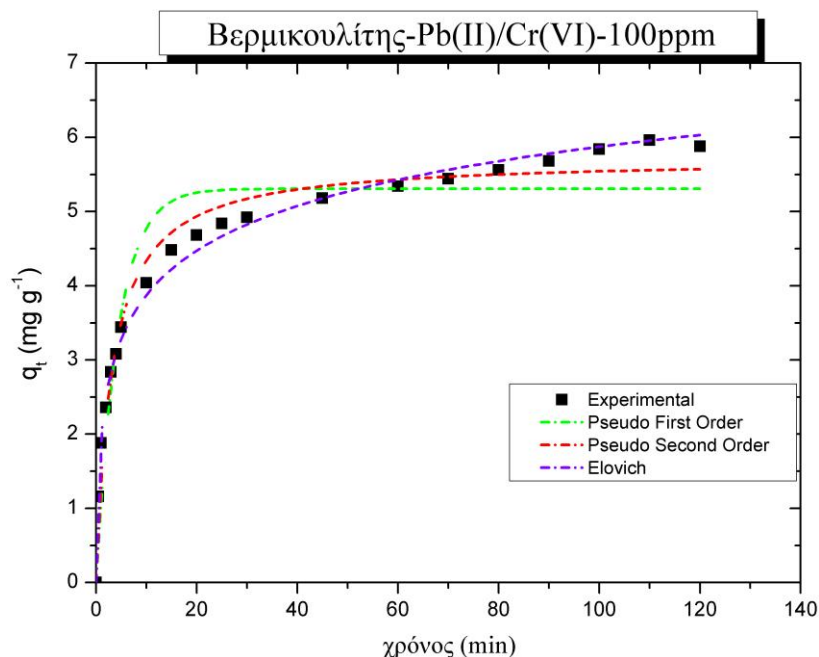
ο Γραμμική μορφή:
$$q_t = \frac{1}{\beta'} \ln(\alpha \beta') + \frac{1}{\beta'} \ln t$$

όπου a και β' σταθερές. Η σταθερά a εκφράζει το ρυθμό προσρόφησης, ενώ η σταθερά β' το ρυθμό εκρόφησης.

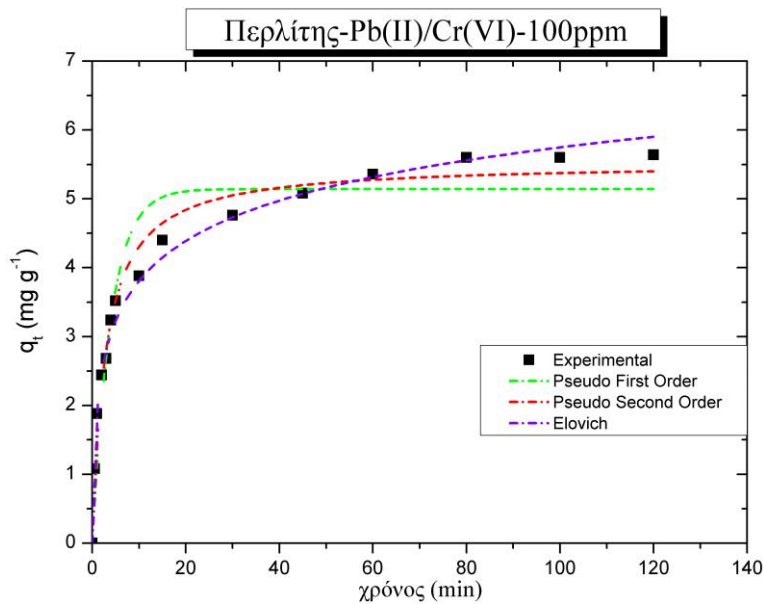
Στον Πίνακα 5.37 παρουσιάζονται συνοπτικά οι σταθερές και οι συντελεστές του R^2 που προέκυψαν από την εξέταση των τριών μοντέλων (του μοντέλου της ψευδο-πρώτης τάξης, του μοντέλου της ψευδο-δεύτερης τάξης και του μοντέλου Elovich) κινητικής. Από τη σύγκριση των συντελεστών R^2 του κάθε μοντέλου για δεδομένο ορυκτό κάθε φορά, προκύπτει το μοντέλο της κινητικής που ακολουθεί το σύστημα. Καλύτερη ταύτιση με τα πειραματικά δεδομένα έχει εκείνο το μοντέλο για το οποίο το R^2 τείνει στη μονάδα. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η προσρόφηση των χρωμικών και στα τρία ορυκτά ακολουθεί το μοντέλο Elovich (Σχήμα 5.25.), καθώς το αντίστοιχο R^2 είναι πολύ πιο υψηλό σε σχέση με τα άλλα δύο μοντέλα.



(α) Zeόλιθος



(β) Βερμικουλίτης



(γ) Περλίτης

Σχήμα 5.25: Συγκριτική ανάλυση των πειραματικών δεδομένων της κινητικής προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων HCrO_4^- , τα οποία προσροφώνται στα τροποποιημένα με κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περλίτη), σε υδατικό διάλυμα χρωμικών ($C_0=100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=4$, δόση ορυκτού= 10g/L) με τα μοντέλα της πρώτης τάξης, δεύτερης τάξης και Elovich

Πίνακας 5.37: Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση Cr(VI) στα τροποποιημένα με κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περλίτη), σε διάλυμα χρωμικών ($C_0=100 \text{ mg/L}$, $\text{pH}=4$, δόση ορυκτού= 10g/L)

Ορυκτό	Πειραματικό		Πρώτης τάξης			Δεύτερης τάξης				Elovich		
	$q_{e,exp}$ (mg g^{-1})	t_{eq} (min)	k_1 (min^{-1})	$q_{e,mod}$ (mg g^{-1})	R^2	$q_{e,mod}$ (mg g^{-1})	h_0 ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	k_2 ($\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1}$)	R^2	α ($\text{mg g}^{-1}\text{min}^{-1}$)	β' (g mg^{-1})	R^2
Ζεόλιθος	9.12	120	0.0535	8.3967	0.90348	9.5328	-	0,008	0.94784	1.6466	0.5144	0.9854
Βερμ/της	5.88	120	0.2301	5.3070	0.9232	5.7177	-	0.0552	0.9780	7.2939	1.14577	0.9930
Περλίτης	5.64	120	0.2528	5.1422	0.9283	5.5260	-	0,0639	0.9796	7.5164	1.1813	0.9894

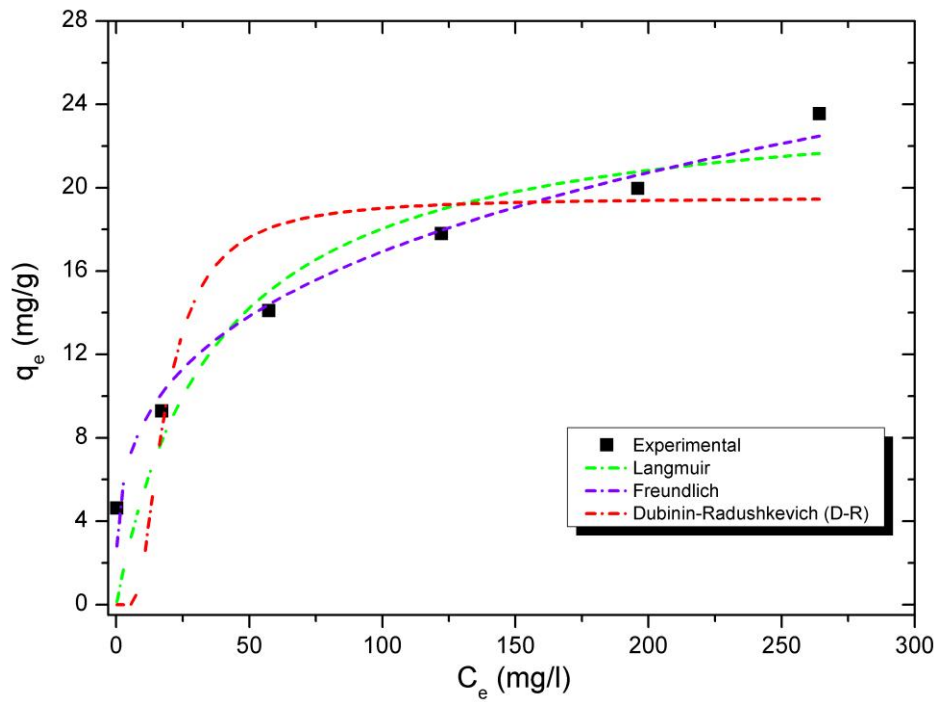
5.8 Μελέτη των ισόθερμων προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα εξεταζόμενα ορυκτά

Σε αυτή την ενότητα μελετάται ο έκτος και τελευταίος κύκλος της πειραματικής διαδικασίας και έχει σαν στόχο τον προσδιορισμό των ισόθερμων προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από τα τρία εξεταζόμενα ορυκτά (ζεόλιθος, βερμικουλίτης και περλίτης).

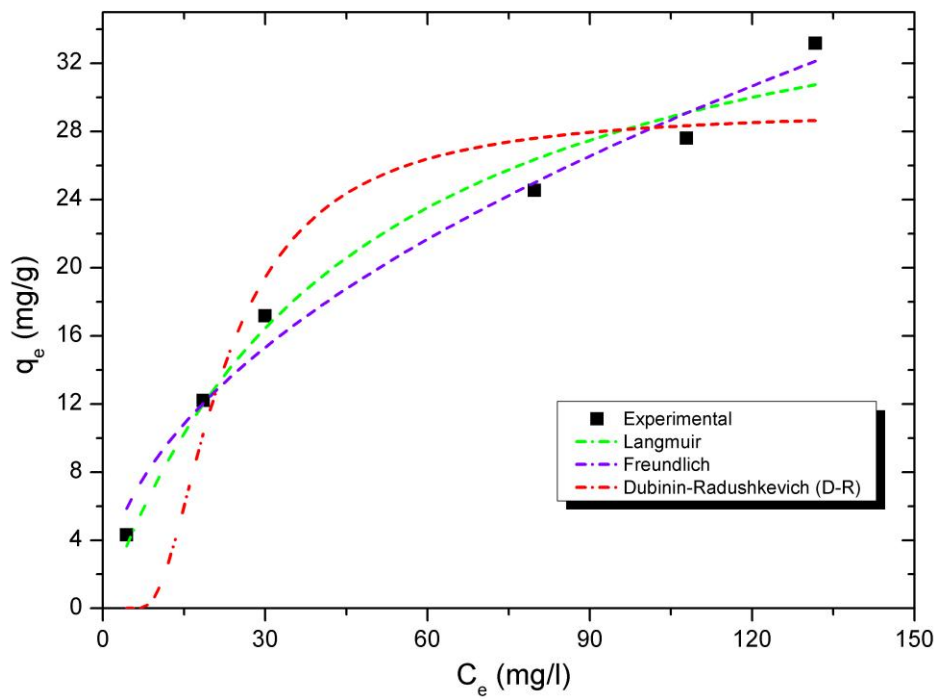
Οι ισόθερμες προσρόφησης προκύπτουν μεταβάλλοντας την αρχική διαθέσιμη συγκέντρωση των χρωμικών ανιόντων στο διάλυμα προσρόφησης με ταυτόχρονη διατήρηση των υπόλοιπων παραμέτρων της διεργασίας (pH, θερμοκρασία κλπ.). Η χρήση των εξισώσεων των ισόθερμων ισορροπίας ως προς την εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων θεωρείται εξαιρετικά σημαντική, λόγω δυνατότητας πρόβλεψης της αντίστοιχης συμπεριφοράς της διεργασίας του συστήματος που μελετάται και της βελτιστοποίησης της χρήσης του προσροφητή. Η περιγραφή της ισορροπίας της προσρόφησης συνήθως πραγματοποιείται με μία εξίσωση ισόθερμης, οι παράμετροι της οποίας εκφράζουν τις επιφανειακές ιδιότητες και την εκλεκτικότητα συγγένεια του μέσου προσρόφησης σε δεδομένες συνθήκες θερμοκρασίας και pH. Συμπερασματικά, κρίνεται απαραίτητη η ακριβής μαθηματική περιγραφή της ισόθερμης ισορροπίας, η οποία βασίζεται σε ένα σωστό μηχανισμό προσρόφησης, ούτως ώστε να προκύψει ένας αποτελεσματικός σχεδιασμός του υπό μελέτη συστήματος προσρόφησης [42].

Οι εξισώσεις ισόθερμων ισορροπίας που εφαρμόστηκαν ως προς την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, είναι οι εξισώσεις Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich (D-R), στη μη γραμμική μορφή τους, οι οποίες είναι εξισώσεις δύο παραμέτρων.

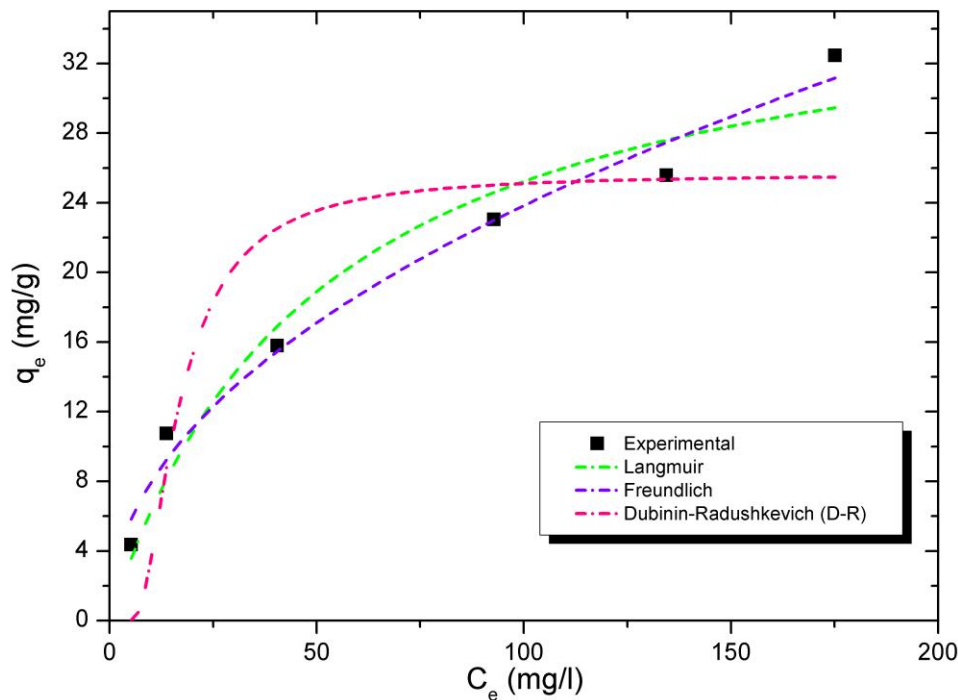
Στον Πίνακα 5.38 και στο Σχήμα 5.26 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα και η συγκριτική ανάλυση της εφαρμογής των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης στα προαναφερόμενα μοντέλα ισόθερμων, ενώ στον Πίνακα 5.39 παρουσιάζονται οι αντίστοιχοι συντελεστές που προκύπτουν από την εφαρμογή τους. Ο προσδιορισμός των τιμών των παραμέτρων των μη γραμμικών μορφών των εξισώσεων των ισόθερμων ισορροπίας δύο παραμέτρων πραγματοποιήθηκε μέσω του υπολογιστικού προγράμματος Origin 8.



(α) Ζεόλιθος



(β) Βερμικουλίτης



(γ) Περίλιθης

Σχήμα 5.26: Εφαρμογή των πειραματικών δεδομένων προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων HCrO_4^- , τα οποία προσροφώνται στα τροποποιημένα με κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περιλίτη), σε υδατικό διάλυμα χρωμικών ($C_0=100$ mg/L, $\text{pH}=4$, δόση ορυκτού=10g/L) στα μοντέλα ισόθερμων ισορροπίας Langmuir, Freundlich και Dubinin-Radushkevich (D-R).

Από τη σύγκριση των R^2 του Πίνακα 5.39 για τα τρία μοντέλα δύο παραμέτρων (Langmuir, Freundlich και Dubinin Radushkevich) εξάγεται το συμπέρασμα σχετικά με το ποια από τις τρεις περιγράφει καλύτερα το σύστημα προσρόφησης των χρωμικών ανιόντων από τα τρία εξεταζόμενα ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περιλίτη). Σε κάθε περίπτωση παρατηρείται ότι οι εξισώσεις Langmuir και Freundlich περιγράφουν με μεγαλύτερη ακρίβεια τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε σχέση με την εξίσωση Dubinin Radushkevich, η οποία αποκλίνει αρκετά από τα πειραματικά δεδομένα. Επίσης, είναι εμφανές ότι η εξίσωση Freundlich συγκλίνει περισσότερο από την εξίσωση Langmuir. Μόνο στην περίπτωση του βερμικουλίτη τα δύο μοντέλα παρουσιάζουν μικρές διαφορές ως προς την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων, λόγω ελάχιστης διαφοράς των αντίστοιχων R^2 (0.9726 για την ισόθερμο Langmuir και 0.9794 για την Freundlich). Τα συμπεράσματα αυτά επιβεβαιώνονται και από τα συγκριτικά διαγράμματα του Σχήματος 5.26.

Διάφορες ερευνητικές εργασίες αναφέρουν ότι η ισόθερμος Freundlich περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση μετάλλων σε φυσικά ορυκτά από την αντίστοιχη ισόθερμο Langmuir. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να συμβαίνει διότι η ισόθερμος Freundlich, η οποία υποδηλώνει ότι η συγγένεια του προσροφητή σχετικά με την προσρόφηση διάφορων μεταλλικών ιόντων δύναται να μειώνεται εκθετικά με αύξηση του κορεσμού του ορυκτού, ενδέχεται να βρίσκεται πιο κοντά στην πραγματικότητα σε σχέση με την υπόθεση της σταθερής ενέργειας δεσμού (constant binding energy) που συνυπάρχει στην εξίσωση Langmuir [48,49,50].

Πίνακας 5.38: Μελέτη των ισόθερμων διεργασίας της προσρόφησης χρωμικών ανιόντων από το ζεόλιθο, τον βερμικουλίτη και τον περλίτη ($pH_{αρχ}=4$, δόση ορυκτού= 10g/L, Αρχική συγκέντρωση ($HCrO_4^-$) $C_0=100$ mg/L, $C_{\delta 0}$: συγκέντρωση στην ισορροπία)

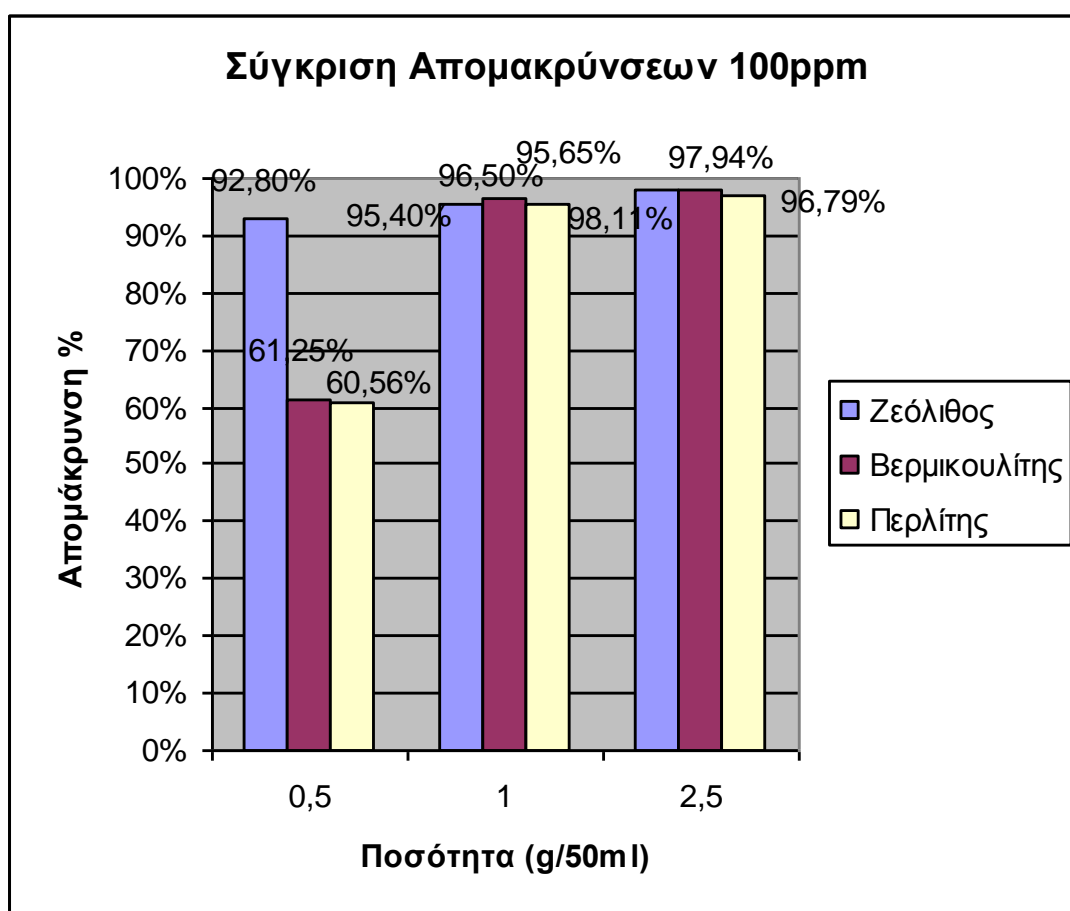
Αρχική Συγκέντρωση (C_0)	Ζεόλιθος		Βερμικουλίτης		Περλίτης	
	$C_{\delta 0}$	q_t (mg/g)	$C_{\delta 0}$	q_t (mg/g)	$C_{\delta 0}$	q_t (mg/g)
50	0.21	4.63	4.4	4.3	5.25	4.37
100	17.2	9.28	18.55	12.2	13.77	10.75
200	57.4	14.1	30	17.17	40.5	15.79
300	122.23	17.8	79.78	24.54	92.82	23.04
400	196.02	19.96	107.86	27.6	134.43	25.59
500	264.25	23.55	131.7	33.18	175.16	32.46

Πίνακας 5.39: Παράμετροι μη γραμμικών κινητικών εξισώσεων αντίδρασης για την προσρόφηση Cr(VI) στα τροποποιημένα με κατιόντα μολύβδου Pb^{2+} ορυκτά (ζεόλιθο, βερμικουλίτη και περλίτη), σε διάλυμα χρωμικών ($C_{in}=100$ mg/L, $pH=4$, δόση ορυκτού= 10g/L)

Ορυκτό	Langmuir			Freundlich			Dubinin-Radushkevich(D-R)		
	q_m ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	R^2	K_F ($mg^{1-1/n}L^{1/n}g^{-1}$)	n	R^2	q_m ($mg\ g^{-1}$)	β ($mol^2\ kJ^{-2}$)	R^2
Ζεόλιθος	24.66	0.0272	0.8548	4.4222	3.4296	0.9709	19.51	$4.65 \cdot 10^{-5}$	0.7119
Βερμικουλίτης	41.36	0.0220	0.9726	2.7923	1.9977	0.9794	29.27	$6.3 \cdot 10^{-5}$	0.8722
Περλίτης	37.93	0.0198	0.9434	2.6346	2.0907	0.9772	25.48	$3.84 \cdot 10^{-5}$	0.7124

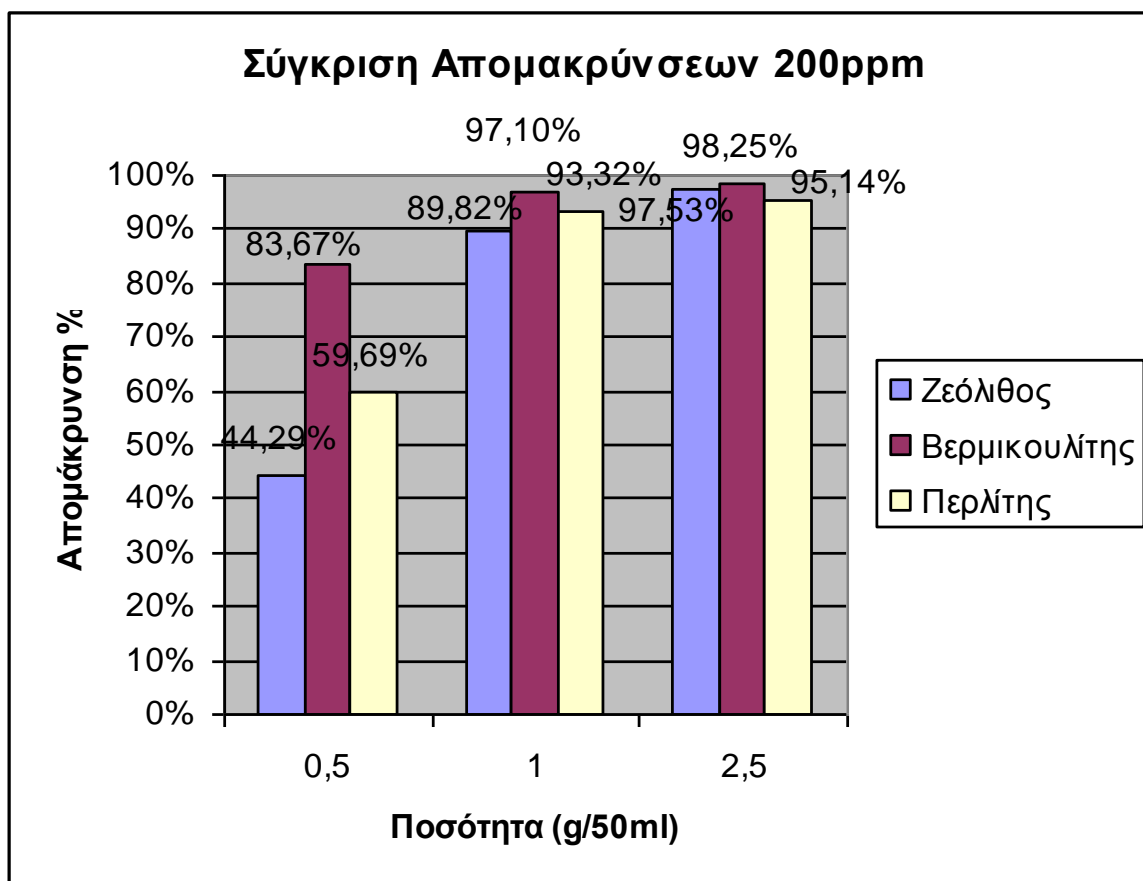
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην Ενότητα αυτή παρουσιάζονται συγκεντρωτικά τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την πειραματική διαδικασία. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν με ορυκτά που τροποποιήθηκαν με μόλυβδο σε pH:4.5, που όπως αποδείχθηκε πειραματικά είναι η βέλτιστη τιμή pH για την αποφυγή καταβύθισης των ιόντων μολύβδου. Συνεπώς η απομάκρυνση χρωμικών που προέκυψε οφείλεται εξ' ολοκλήρου στα τροποποιημένα ορυκτά.



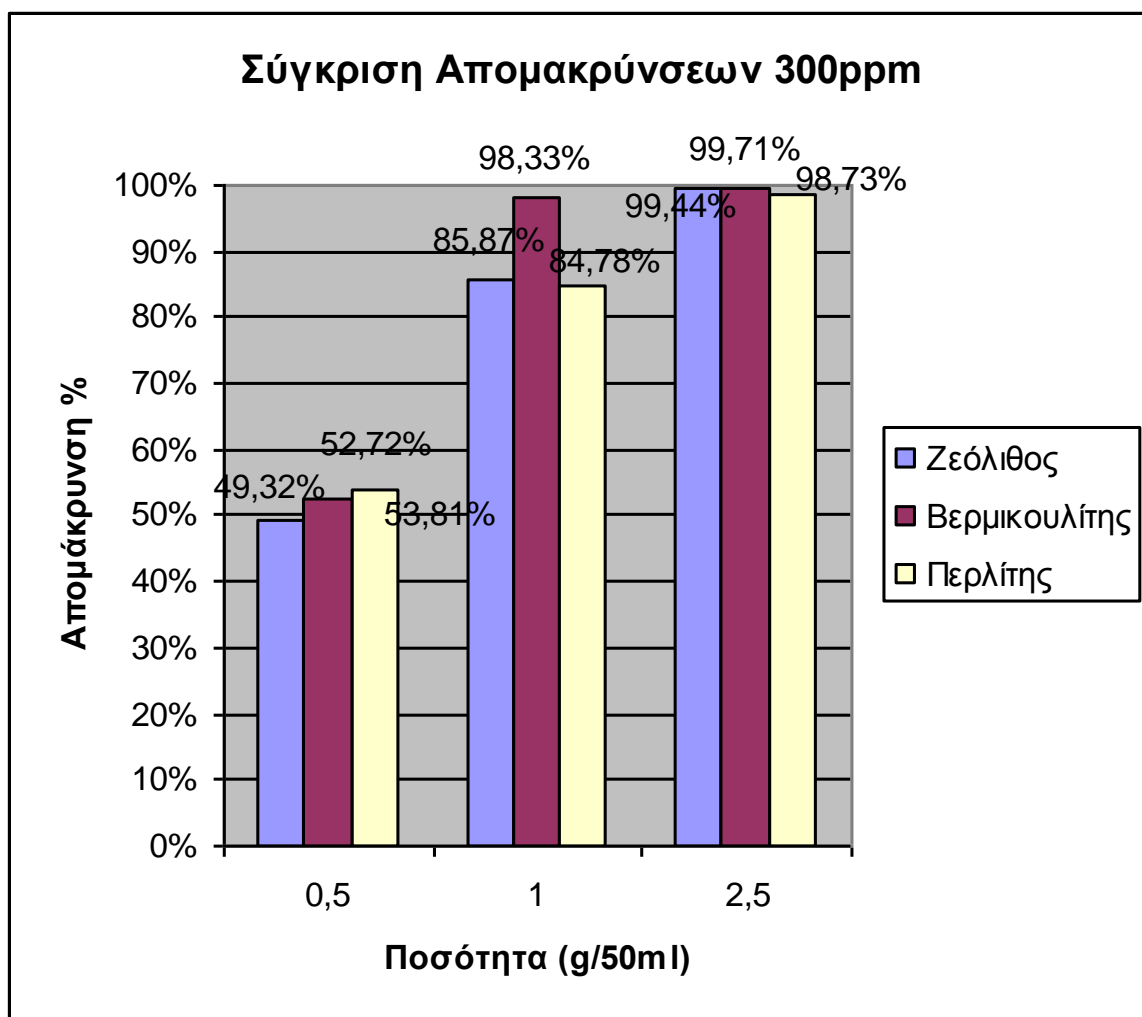
Σχήμα 5.27: Συγκριτικό διάγραμμα και των τριών ορυκτών με την (%) απομάκρυνση ανιόντων χρωμίου σε υδατικό διάλυμα 100 mg/L

Στο διάγραμμα του Σχήματος 5.27 παρουσιάζεται η % απομάκρυνση χρωμικών (σε διάλυμα 100 mg/L) σε συνάρτηση με την ποσότητα των τροποποιημένων ορυκτών. Όπως φαίνεται για ποσότητα ορυκτών ίση με 0,5g/50ml ο τροποποιημένος ζεόλιθος εμφανίζει πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων (92,80%) σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά. Στη συνέχεια στις άλλες δύο ποσότητες (1g και 2,5g) οι απομακρύνσεις χρωμικών ανιόντων και των τριών υλικών είναι σε εξαιρετικά επίπεδα, μεγαλύτερα από 95%.



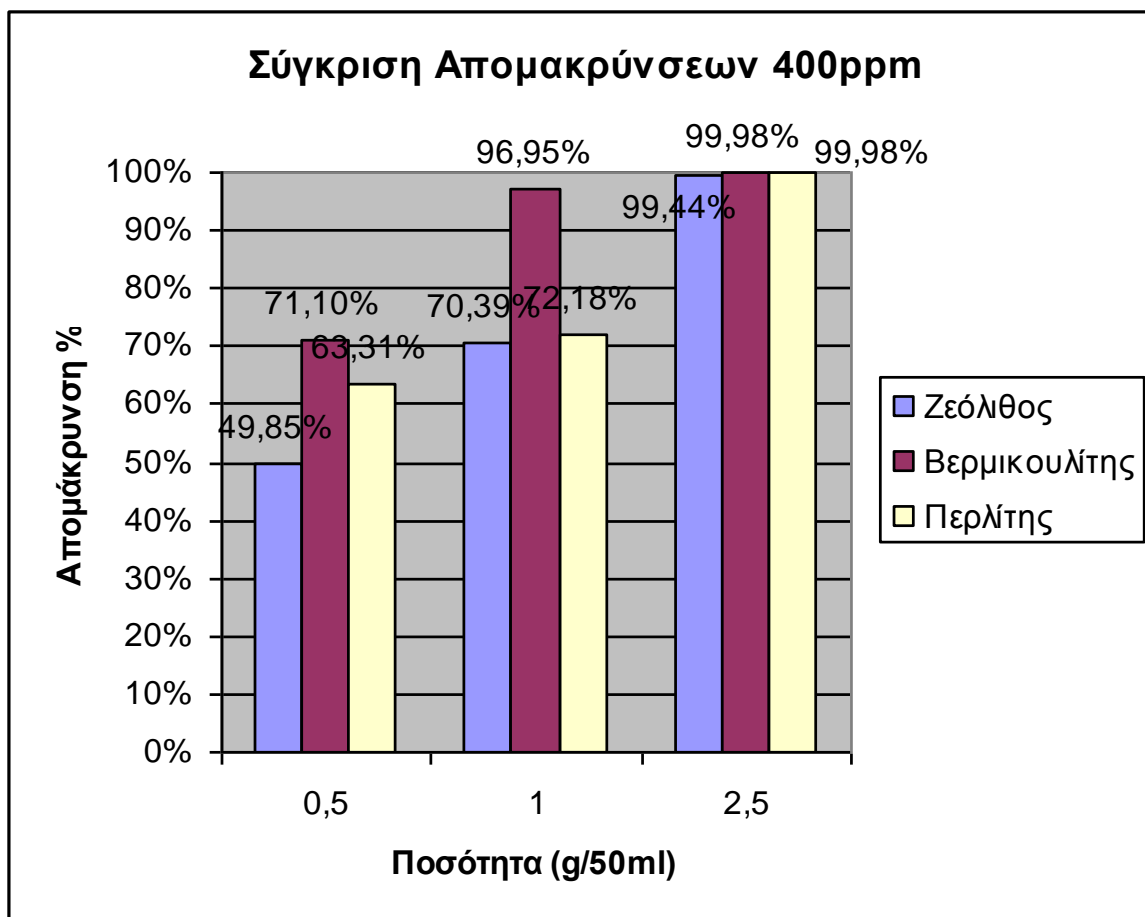
Σχήμα 5.28: Συγκριτικό διάγραμμα και των τριών ορυκτών με την (%) απομάκρυνση ανιόντων χρωμίου σε υδατικό διάλυμα 200 mg/L

Στο Σχήμα 5.28 παρατηρείται ότι σε διάλυμα συγκέντρωσης 200 mg/L σε χρωμικά ανιόντα, μειώνεται δραστικά η αποτελεσματικότητα του ζεολίθου ποσότητας 0.5g σε σχέση με το διάλυμα των 100 mg/L. Αντίθετα, ο βερμικουλίτης σε ποσότητα 0.5g απομακρύνει ένα αρκετά ικανοποιητικό ποσοστό χρωμικών ανιόντων (83.67%). Στην ίδια ποσότητα ορυκτού ο περλίτης εμφανίζεται να απομακρύνει το ίδιο ποσοστό όπως και στο διάλυμα των 100mg/L. Στις ποσότητες ορυκτών 1g και 2.5g οι απομακρύνσεις σε χρωμικά ανιόντα εμφανίζονται ελαφρώς χαμηλότερες από τις αντίστοιχες του διαλύματος των 100 mg/L αλλά και πάλι παραμένουν σε πολύ υψηλά επίπεδα και πάνω από 90%.



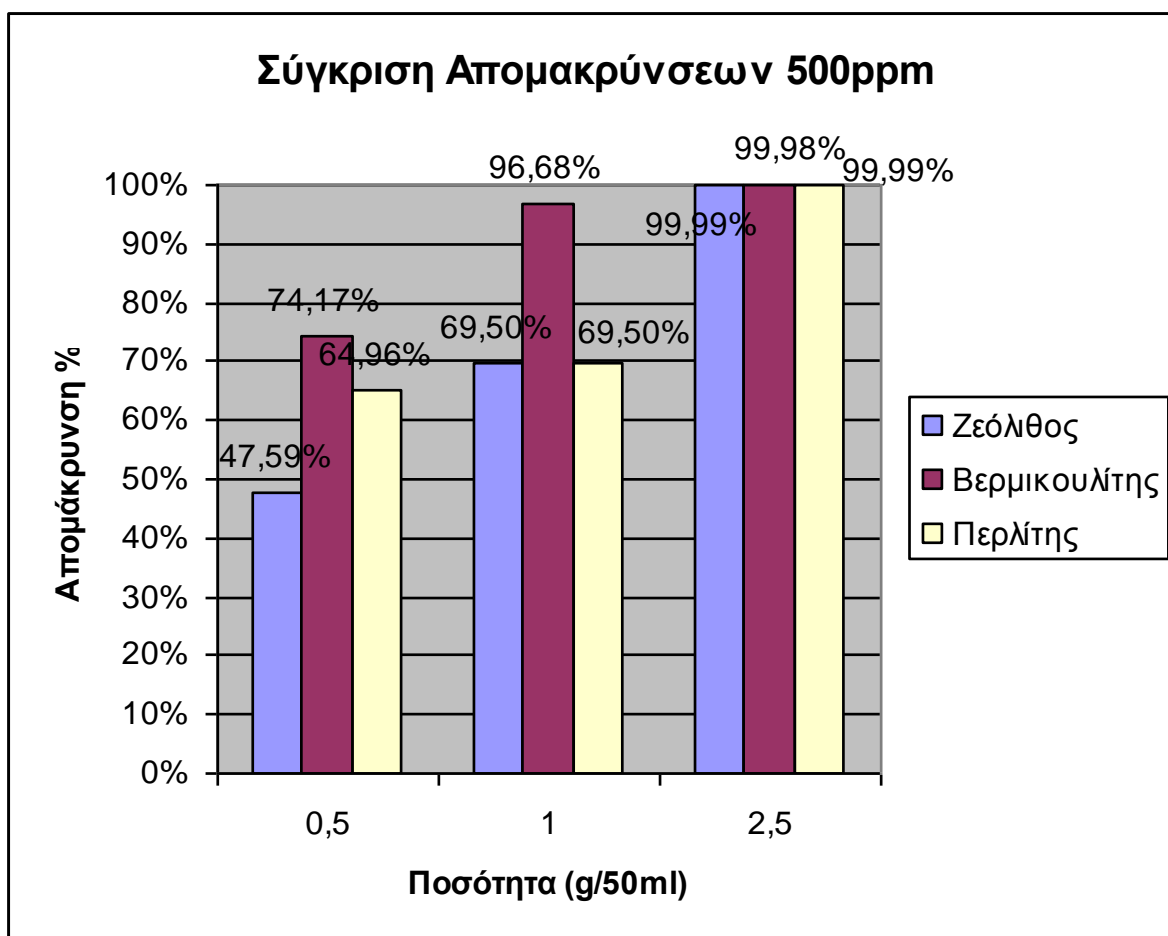
Σχήμα 5.29: Συγκριτικό διάγραμμα και των τριών ορυκτών με την (%) απομάκρυνση ανιόντων χρωμίου σε υδατικό διάλυμα 300 mg/L

Στο διάγραμμα του Σχήματος 5.29 παρουσιάζεται η % απομάκρυνση ανιόντων χρωμίου διαλύματος 300 mg/L σε σχέση με την ποσότητα των τροποποιημένων ορυκτών που χρησιμοποιήθηκαν. Όπως φαίνεται στο διάγραμμα, για ποσότητα ορυκτού ίση με 0.5g οι απομακρύνσεις χρωμικών ανιόντων και για τα τρία ορυκτά είναι στα ίδια επίπεδα. Στην ποσότητα ορυκτού 1g φαίνεται πως ο βερμικουλίτης είναι πιο αποδοτικός (98.33%) σε σχέση με τα άλλα δυο ορυκτά με μικρή διαφορά βέβαια της τάξης του 13-14%. Σε ποσότητα 2.5g και τα τρία ορυκτά εμφανίζονται να είναι αρκετά αποδοτικά με ποσοστά πάνω από 98% κάτι που δείχνει ότι απομακρύνει σχεδόν πλήρως τα χρωμικά ανιόντα από το διάλυμα.



Σχήμα 5.30: Συγκριτικό διάγραμμα και των τριών ορυκτών με την (%) απομάκρυνση ανιόντων χρωμίου σε υδατικό διάλυμα 400 mg/L

Για το διάλυμα συγκέντρωσης 400 mg/L σε χρωμικά ανιόντα που φαίνεται στο Σχήμα 5.30 παρατηρείται ότι για ποσότητα ορυκτού 0.5g το ποσοστό απομάκρυνσης του βερμικουλίτη και του περλίτη έχει αυξηθεί για 20% και 10% αντίστοιχα ενώ η απομάκρυνση του ζεόλιθου παραμένει σταθερή όπως και στο διάλυμα των 300 mg/L. Στην ποσότητα του 1g ο βερμικουλίτης εξακολουθεί να παρουσιάζει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης όπως και στα προηγούμενα διαλύματα (100, 200 και 300 mg/L). Αντίθετα το ποσοστό των άλλων δυο ορυκτών εμφανίζεται χαμηλότερο, της τάξης του 15%, σε σχέση με το διάλυμα των 300 mg/L. Για την ποσότητα των 2,5g τα ποσοστά απομάκρυνσης χρωμικών ανιόντων και για τα τρία υλικά παραμένουν σε υψηλά επίπεδα (περίπου 100%) απομακρύνοντας πλήρως τα χρωμικά ανιόντα.



Σχήμα 5.31: Συγκριτικό διάγραμμα και των τριών ορυκτών με την (%) απομάκρυνση ανιόντων χρωμίου σε υδατικό διάλυμα 500 mg/L

Στο διάγραμμα του Σχήματος 5.31 παρουσιάζεται η % απομάκρυνση χρωμικών σε διάλυμα συγκέντρωσης 500mg/L σε σχέση με την ποσότητα των τριών υλικών. Τα αποτελέσματα στην συγκεκριμένη συγκέντρωση παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα με τα αποτελέσματα της συγκέντρωσης των 400 mg/L, καθώς στη ποσότητα των 0.5g η απομακρύνσεις των τριών ορυκτών κυμαίνονται στ ίδια επίπεδα, με τον βερμικουλίτη να παρουσιάζει το μεγαλύτερο ποσοστό απομάκρυνσης και τα άλλα δυο υλικά να έχουν χαμηλότερα ποσοστά. Στην ποσότητα του 1g ο βερμικουλίτης συνεχίζει να απομακρύνει εξαιρετικά τα χρωμικά ανιόντα (96.68%), όπως και στα χαμηλότερης συγκέντρωσης διαλύματα χρωμικών ανιόντων, με τα άλλα δυο ορυκτά να έχουν αρκετά χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης (69.5%). Στα 2.5g και τα τρία υλικά εμφανίζουν εξαιρετικά ποσοστά απομακρύνοντας πλήρως τα χρωμικά ανιόντα.

Συνοψίζοντας, προκύπτει ότι:

- Ο ζεόλιθος στο διάλυμα χρωμικών ανιόντων συγκέντρωσης 100 mg/L παρουσιάζει εξαιρετικά ποσοστά απομάκρυνσης (πάνω από 92%) και στις τρεις ποσότητες.
- Στα διαλύματα χρωμικών ανιόντων συγκέντρωσης 200, 300, 400 και 500 mg/L παρουσιάζεται πιο αποδοτικός ο βερμικουλίτης καθώς και στις τρεις ποσότητες σε αυτές τις συγκεντρώσεις εμφανίζει μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης από τα άλλα δύο υλικά
- Τα τροποποιημένα ορυκτά σε ποσότητα 50g/L σε όλες τις συγκεντρώσεις χρωμικών ανιόντων εμφανίζουν πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης (πάνω από 95%), απομακρύνοντας σχεδόν πλήρως τα ανιόντα χρωμίου. Άρα προκύπτει ότι η συγκεκριμένη ποσότητα ορυκτών (50g/L) έχουν τη δυνατότητα να δεσμεύσουν μεγαλύτερες ποσότητες χρωμικών ανιόντων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Μαργαρίτα Μπεάζη Κατσιώτη, «Ειδικά Κεφάλαια Ανόργανης Χημείας», Ε.Μ.Π. Αθήνα 2007, σελ. 53-73.
2. G.Gottardi, E.Galli, Natural Zeolites, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1985
3. Καψάλη Βασιλική, Σχηματισμός Ζεολίθων και Γεωλογικά Περιβάλλοντα. Α.Π.Θ./Σχολή Θετικών Επιστημών/ Τμήμα Γεωλογίας, Θεσσαλονίκη 2005
4. Τσιραμπίδης Ε. "Ο Ορυκτός Πλούτος της Ελλάδας", Εκδόσεις Γιαχούδη, Θεσσαλονίκη 2005
5. Αντωνιάδης Π. "Η Γεωλογία και τα Κοιτάσματα του Ελλαδικού Χώρου", Τμήμα Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Τομέας Γεωλογικών Επιστημών, Αθήνα 2001
6. S. Jayson Ripke, S. Komar Kawatra. International Journal of Mineral Processing Volume 60, Issues 3–4, December 2000, Pages 181–198
7. Lagaly G., 1995. Surface and interlayer reactions: bentonites as adsorbents. P 137144
8. G.V.Tsitsishvili, In: Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, 1988, pag. 367
9. Galan, E., "Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays", Clay Minerals, vol. 31, (1996), pp. 443-453.
10. Heivilin G.F. & Murray H.H., Hormites: Palygorskite (attapulgit) and sepiolite. In: Car D. (senior ed.), Industrial Minerals and Rocks, Michigan, Braun-Brumfield, Inc., Ann Arbor, 1994, pp. 249-254.
11. Συστηματική Ορυκτολογία, Α. Κατερινόπουλος, Α. Μαγκανάς, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Ορυκτολογίας και Πετρολογίας, Αθήνα 2001
12. Kotas J., Stasicka Z., Chromium occurrence in the Environment and Methods of its Speciation, Environmental Pollution, 107, p. 263-283, 2000
13. Richard C.F., and Bourg A.C.M. (1991), "Aqueous Geochemistry of Chromium: A review", Wat. Res. 25 (7), p. 807 – 816
14. WHO, International Agency for Research on Cancer: "Monographs on the evaluation of carcinogenic risks to humans, vol. 49: chromium, nickel and welding" , 1997
15. INCHEM, International Programme on Chemical Safety: "ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA 61: CHROMIUM" (Geneva 1988)

16. Π. Πασχαλάκης «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την Απομάκρυνση Χρωμικών Ανιόντων από Υδατικά Διαλύματα», Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π.
17. Kolthoff M., Sandell E.B., Meehan E.J., Bruckenstein S., Quantitative Chemical Analysis, The Macmillian Company, London, 4th ed. (1969), Mier M.V., Callejas R.L., Gehr R., Cisneros B.E.J., Alvarez P.J.J., Water Research, 35, 373, (2001)
18. Brand R., Pulles T., Gijlswijk R.V., Fribourg-Blanc B., Courbet C., European Pollutant Emission Register (EPER) review report. European Commission., (2004)
19. Brady, James E. and Holum, John R. Descriptive Chemistry of the Elements. John Wiley and Sons, ISBN 0-471-13557-7 (1996)
20. Huanqiao Li, Guoming Weng, Chi Ying Vanessa Li, Kwong-Yu Chan, Electrochimica Acta, Volume 56, Issue 25, Pages 9420–942530, October 2011
21. Δρίβας Σ., Δοντάς Σ., “Μόλυβδος και Εργασία”
22. Hutchinson TC, Meemia KM, eds. Lead, Mercury and Arsenic in the Environment. SCOPE 31. John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1987.
23. Pain DJ. Lead in the environment. In : Hoffman DJ, Rattner BA, Burton GA, Cairns J, Jr., eds. Handbook of Ecotoxicology. Lewis Publishers, Boca Raton, FL, 1995: 356-391.
24. Dinesh Mohan, Charles U. Pittman Jr., “Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of and hexavalent chromium from water”, Journal of Hazardous Materials B137, A Review, p. 762811 (2006)
25. Z.Guangsheng, L.Xingzheng, L.Guangiu, Z.Quanchang, In: Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.529 (1988)
26. Mojdeh Oowlad, Mohamed Kheireddine Aroua, Wan Ashri Wan Daud and Saeid Baroutian, “Removal of Hexavalent Chromium Contaminated Water and Wastewater: A Review”, Water Air Soil Pollut (2009).
27. Brandhuber P, Frey M., McGuire M.J., Chao PengFei, Seidel C., Amy G., Yoon J., McNeill L., erjee K., “Low Level Hexavalent Chromium Treatment Options: Bench Scale Evaluation”, IWA Publishing, ISBN: 184339 9245, (2005)
28. G. AlmaguerBusso, G. Velascovnez, G. CarrepAguilera, S. GutiirrezGranados, E. TorresReyes, A. AlatorreOrdaz, “A comparative study of global hexavalent chromium removal by chemical and electrochemical processes”, Electrochemistry Communications 11, p. 10971100, (2009)
29. E.R.Allen, D.W.Ming, “In: Natural Zeolites’ 93”, D.W.Ming, F.A.Mumpton (editors), Brockport, New York, pag.477 (1995)

30. Ψαρράς Κ., «Απομάκρυνση χρωμικών ανιόντων από υδατικά διαλύματα με χρήση τροποποιημένων με οργανικές ουσίες φυσικών ορυκτών», Διπλωματική Εργασία Ε.Μ.Π.
31. H. Faghihian, R. S. Bowman, "Adsorption of chromate by clinoptilolite exchanged with various metal cations", *Water Research* 39 (2005) 1099-1104
32. Alberti G., Constantino U., *Comprehensive supramolecular chemistry*. In: Alberti G., Bein T., editors. *Solid-state supramolecular chemistry: Two-and-three dimensional inorganic networks*. Oxford: Pergamon-Elsevier; 1996
33. Σ. Λιοδάκης, *Αναλυτική Χημεία*, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, Αθήνα 2001
34. Guyonnet, D., Gaucher, E., Gaboriau, H., Pons C.-H., Clinard, C., Norotte, V. Didier, G. 2005. Geosynthetic clay liner interactions with leachate: correlation between permeability, microstructure and surface chemistry. *Journal of Geotechnical Engineering*, Vol. 131, page 740-749.
35. Μ. Όξενκιουν-Πετροπούλου «Φυσικές Μέθοδοι Ανάλυσης». Εκδόσεις Συμμετρία, Αθήνα 2006. ISBN: 960-266-147-X
36. X.S. Wang, L. He, H.Q. Hu, J. Wang, Effect of temperature on the Pb (II) removal from single aqueous solutions by a locally natural mordenite: Equilibrium and kinetic modeling, *Sep. Sci. Technol.* 43 (2008) 908–922.
37. I.S. Ismael, A. Melegy, T. Kratochvíl, Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated zeolites, *Geotech. Geol. Eng.* 30 (2012) 253–262
38. S.Q. Zhang, W.G. Hou, Adsorption behavior of Pb(II) on montmorillonite, *Colloids Surf. A* 320 (2008) 92-97
39. L. Pauling, *General Chemistry: An introduction to descriptive chemistry and modern chemical theory*, W.H. Freeman and Company, San Francisco, California, USA 1947
40. M. Rasouli, N. Yaghobi, M. Hafezi, M. Rasouli, Adsorption of divalent lead ions from aqueous solution using low silica nano-zeolite X, *J. Ind. Eng. Chem.* (Article in Press).
41. A. Shukla, Y.-H. Zhang, P. Dubey, J.L. Margrave, S.S. Shukla, The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *J. Hazard. Mater.* 95, 137-152, (2002).
42. Ε. Κάτσου, *Επεξεργασία Υγρών Αποβλήτων με τη Χρήση Μεμβρανών*, Διδακτορική Διατριβή Ε.Μ.Π., Αθήνα 2011
43. S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Kungl. Sv. Vetenskapsakad. Handlingar.* 24, 1-39, (1898)
44. Y.-S. Ho, Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reaction, *Scientometrics* 59 171-177, (2004)

45. E. Katsou, S. Malamis, K. Haralambous, Examination of zinc uptake in a combined system using sludge, minerals and ultrafiltration membranes, *J. Hazard. Mater.* 182, 27-38, (2010).
46. C. Gerente, V.K.C. Lee, P.L. Cloirec, G. McKay, Application of chitosan for the removal of metals from wastewaters by adsorption - Mechanisms and models review, *Critical Reviews Environ. Sci. Technol.* 37, 41-127 (2007)
47. C.W. Cheung, J.F. Porter, G. McKay, Elovich equation and modified second-order equation for adsorption of cadmium ions onto bone char, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 75, 963-970 (2000)
48. Sakadevan, K., Bavor, H.J., Phosphate adsorption characteristics of soils, slags and zeolite to be used as substrates in constructed wetland systems, *Water Res.* 32(2), 393-399,(1998)
49. Kuo, S. McNeal, B.L., Effects of pH and phosphate on cadmium adsorption by a hydrous ferric oxide, *Soil Sci. Soc. Amer. J.* 48, 1040-1044,(1984)
50. Sposito, G., *The surface chemistry of soils.* Ciarenden Press, Oxford, England, 1984.

Ηλεκτρονική (Η)

1. http://www.geo.auth.gr/106/theory/mineral_definition.htm
2. http://www.geo.auth.gr/212_lab/1_neso/pyritika_3.htm
3. <http://www.chemistryexplained.com/Va-Z/Zeolites.html>
4. <http://www.kastoria.gr/georgia/DIAFORA/Zeolite-A%20Conceptual%20Approach.pdf>
5. <http://eurjmin.geoscienceworld.org>
6. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A0%CE%B5%CF%81%CE%BB%CE%AF%CF%84%CE%B7%CF%82>
7. http://www.noylas.gr/index.php?option=com_content&view=article&id=7:2010-02-17-11-57-35&catid=2:2010-02-17-11-50-20
8. <http://www.conservationphysics.org/wallbuff/wallbuff.php>
9. <http://en.kindpac.com/index.php?module-news-view-9.html>
10. http://fe-mail.gr/pages/posts/health_nutrition/health_nutrition1937.php
11. <http://el.wikipedia.org/wiki/%CE%A7%CF%81%CF%8E%CE%BC%CE%B9%CE%BF>
12. <http://www.ergoerevmitiki.gr/chromio.htm>
13. http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_cr6.htm
14. <http://www.econews.gr/2011/03/01/exasthenes-xrwmio-aspropyrgos/>
15. <http://www.agro-help.com/2010/11/blog-post.html>
16. http://www.re-battery.gr/sub_pages/27/lead_and_recycling
17. <http://www.amekon.gr/lead.php?lang=gr>
18. <http://en.wikipedia.org/wiki/Lead>
19. <http://www.ecofinder.gr/news/%CE%9C%CE%9F%CE%9B%CE%A5%CE%9D%CE%A3%CE%97/3>
20. http://www.osmosistemi.it/index.php?option=com_content&view=article&id=90&Itemid=61&lang=en