

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα με τη χρήση ενεργών υλικών

Διπλωματική εργασία

Βασίλειος Θ. Αγγελάκης

Εξεταστική επιτροπή

Κωνσταντίνος Κομνίτσας, Καθηγητής (επιβλέπων) Ζαχαρίας Αγιουτάντης, Καθηγητής Νικόλαος Πασαδάκης, Επίκουρος Καθηγητής

> Χανιά Ιούλιος 2009

Περίληψη

Καθώς ο 21^{ος} αιώνας βρίσκεται ακόμα στην αρχή του, γίνεται ολοένα και περισσότερο εμφανές ότι ένα από τα μεγαλύτερα πρόβληματα που απειλούν την ύπαρξη του πλανήτη υπό την τωρινή μορφή είναι η ρύπανση του περιβάλλοντος.

Οι αιτίες που προκαλούν την ρύπανση του περιβάλλοντος είναι ποικίλες. Εστιάζονται κυρίως στην ρύπανση των εδαφών, των υδάτων (επιφανειακών και υπογείων) και του αέρα λόγω της διάθεσης λυμάτων και εκπομπών επιβλαβών αερίων από βιομηχανικές εγκαταστάσεις.

Ειδικότερα, μεγάλο πρόβλημα αποτελούν τα βαρέα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος και το νικέλιο, τα οποία περιέχονται στα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από μια πλειάδα βιομηχανικών εφαρμογών. Η υπέρμετρη έκθεση του ανθρώπου σε υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων είναι υπεύθυνη για μια σειρά σοβαρών προβλημάτων υγείας.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία γίνεται διερεύνηση της αποδοτικότητας ορισμένων ενεργών υλικών όσον αφορά στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα.

Ως ενεργά υλικά χρησιμοποιήθηκαν ο ζεόλιθος, ο ενεργοποιημένος άνθρακας και ο στοιχειακός σίδηρος σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 0,5 – 5 g/L ενώ ως βαρέα μέταλλα χρησιμοποιήθηκαν ο μόλυβδος (Pb), το νικέλιο (Ni), ο χαλκός (Cu), το κοβάλτιο (Co) και το κάδμιο (Cd) σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται μεταξύ 10 – 2000 mg/L.

Συμπερασματικά, ο ζεόλιθος παρουσιάζει ικανοποιητική απόδοση όσον αφορά την απομάκρυνση μολύβδου (Pb) ενώ ο ενεργοποιημένος άνθρακας παρουσιάζει ικανοποιητική απόδοση όσον αφορά την απομάκρυνση μολύβδου (Pb), νικελίου (Ni), χαλκού (Cu) και καδμίου (Cd). Τέλος, ο στοιχειακός σίδηρος παρουσιάζει ικανοποιητική απόδοση όσον αφορά την απομάκρυνση μολύβδου (Pb), νικελίου (Ni), χαλκού (Cu) και κοβαλτίου (Co).

Ενδεικτικά, αναφέρεται ότι η απομάκρυνση του μολύβδου από τον ζεόλιθο επιτυγχάνεται σε ποσοστό 85 %, σε χρονικό διάστημα 30 λεπτών. Επίσης, η απομάκρυνση του μολύβδου, του νικελίου, του χαλκού και του καδμίου από τον ενεργοποιημένο άνθρακα επιτυγχάνεται σε ποσοστό που κυμαίνεται από 72 % – 86 %, σε χρονικό διάστημα που κυμαίνεται από 6 – 120 ώρες. Τέλος, η απομάκρυνση του μολύβδου, του χαλκού και του κοβαλτίου από τον στοιχειακό σίδηρο επιτυγχάνεται σε ποσοστό που κυμαίνεται από 6 – 97 %, σε χρονικό διάστημα που κυμαίνεται από 92 % – 97 %, σε χρονικό διάστημα που κυμαίνεται από 6 – 24 ώρες.

Τέλος αναφέρεται ότι η ισόθερμη Langmuir περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση του χαλκού και του καδμίου από ενεργοποιημένο άνθρακα.

Abstract

As the 21st century is still in its dawn, it becomes more obvious than ever before, that one of the biggest problems that threaten the existence of the earth in its current form is the environmental pollution.

Its causes may vary. They are mainly focused on the pollution of the soil, the water (surface and underground) and the air due to disposal of wastewaters and gas effluents from industrial facilities.

Heavy metals, such as lead and nickel that are present in wastewaters as a result of various industrial processes constitute a great problem. The excessive exposure of human beings in high concentrations of heavy metals is responsible for a series of health issues.

In this diploma thesis the efficiency of certain reactive materials regarding the removal of heavy metals from wastewaters is studied. Zeolite, activated carbon and zero-valent iron were used as reactive materials in dosages that vary between 0.5 - 5 g/L, whereas lead (Pb), nickel (Ni), copper (Cu), cobalt (Co) and cadmium (Cd) were used as heavy metals in concentrations that vary between 10 - 2000 mg/L.

It has been proven that zeolite, activated carbon and zero-valent iron are efficient adsorbents for the removal of lead (Pb). Furthermore, activated carbon and zero-valent iron are able to remove nickel (Ni) and copper (Cu) efficiently. Finally, activated carbon and zero-valent iron are efficient adsorbents for the removal of cadmium (Cd) and cobalt (Co), respectively.

Indicatively, the removal of lead by zeolite reached 85 % in 30 minutes. Additionally, the removal of lead, nickel, copper and cadmium by activated carbon varied between 72 % – 86 %, over a period of 6 – 120 hours. Finally, the removal of lead, nickel, copper and cobalt by zero-valent iron varied between 92 % – 97 over a period of 6 – 24 hours.

The Langmuir isotherm describes best the adsorption of copper and cadmium by activated carbon.

Πρόλογος

Αναλογιζόμενος την πορεία που έχει τελεσθεί από το ξεκίνημα της παρούσας διπλωματικής εργασίας μέχρι την ολοκλήρωσή της, δύναμαι να δηλώσω ότι η προσπάθεια που κατεβλήθηκε οδήγησε στην προσθήκη ενός μικρού «λίθου» στην αντιμετώπιση των υπέρογκων και πολυάριθμων προβλημάτων που προκαλούνται από την ρύπανση του περιβάλλοντος.

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές ευχαριστίες μου σε όλους εκείνους που συνέβαλλαν στην ολοκλήρωση των πειραματικών διαδικασιών καθώς και στην διόρθωση της εργασίας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα, καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, διευθυντή του εργαστηρίου «Τεχνολογιών διαχείρισης μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων και αποκατάστασης εδαφών» και επιβλέποντα της διπλωματικής εργασίας για την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον και πρωτότυπο θέμα, για την άριστη συνεργασία, συνεχή επίβλεψη, καθοδήγηση και συμπαράσταση καθώς και για την υπομονή του σε όλα τα απρόοπτα συμβάντα που προέκυψαν στην πορεία.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Γεώργιο Μπαζδάνη, διπλωματούχο Μηχανικό Ορυκτών Πόρων, υποψήφιο διδάκτορα και μέλος του εργαστηρίου «Τεχνολογιών διαχείρισης μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων και αποκατάστασης εδαφών» για την καθοριστική βοήθειά του στην εκτέλεση της πειραματικής διαδικασίας και την επίλυση των αποριών που προέκυπταν κατά τη διάρκειά της και την δρ. Δήμητρα Ζαχαράκη, μέλος του εργαστηρίου «Τεχνολογιών διαχείρισης μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων και αποκατάστασης εδαφών», για την βοήθεια της στην επίλυση αρκετών αποριών που προέκυπταν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, για τις διευκολύνσεις που προσέφερε σε διάφορα στάδια της πειραματική διαδικασίας καθώς και για την ετοιμότητα και την ψυχραιμία της σε στιγμές όπου απαιτούνταν μεγάλα αποθέματα αυτών.

Ευχαριστίες εκφράζονται στα παρακάτω εργαστήρια του Τμήματος Μηχ.Ο.Π.:

- Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας (Διευθυντής: Καθηγητής κ. Β. Περδικάτσης)
- Γενικής & Τεχνικής Ορυκτολογίας (Διευθυντής: Καθηγητής κ. Γ. Κωστάκης)

Ευχαριστώ επίσης την κ. Δέσποινα Πεντάρη και τον κ. Αντώνη Στρατάκη για τον χρόνο που διέθεσαν για την διεξαγωγή μετρήσεων σε διάφορα στάδια της πειραματικής διαδικασίας.

αφιερώνεται στο Ολγάκι μου, στην οικογένειά μου και στους φίλους μου

Περιεχόμενα

Περίληψη	ii
Abstract	. iii
Πρόλογος	.iv
Περιεχόμενα	.vi
Κεφάλαιο 1°	. 1
Εισαγωγή	. 1
1.1 Εισαγωγικά στοιχεία	. 1
1.2 Πλεονεκτήματα προσρόφησης	. 2
1.3 Μειονεκτήματα προσρόφησης	. 2
1.4 Ιστορικά στοιχεία	. 3
1.5 Περιβαλλοντικές εφαρμογές της προσρόφησης	. 3
Κεφάλαιο 2°	. 5
Θεωρητικό μέρος	. 5
2.1 Θεωρία της προσρόφησης	. 5
2.1.1 Ειδικές εφαρμογές	. 8
2.1.2 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης	. 9
2.2 Χαρακτηριστικά των ενεργών υλικών	11
2.2.1 Ζεόλιθος	11
2.2.2 Ενεργοποιημένος άνθρακας	12
2.2.3 Στοιχειακός σίδηρος	13
2.3 Χαρακτηριστικά των ρυπαντών	15
2.3.1 Κάδμιο	15
2.3.2 Χαλκός	15
2.3.3 Κοβάλτιο	16
2.3.4 Νικέλιο	16
2.3.5 Μόλυβδος	16
Κεφάλαιο 3°	17
Πειραματικό μέρος	17

17
17
17
17
18
18
18
18
19
21
21
23
23
23
23
27
27
31
35
35
38
42
45
54
54
58
58
61

4.5.3 Απομάκρυνση Καδμίου (Cd) από διάφορες συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα
Κεφάλαιο 5°
Συγκεντρωτικά αποτελέσματα
5.1 Ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από ζεόλιθο69
5.1.1 Απομάκρυνση Μολύβδου (Pb), Νικελίου (Ni), Χαλκού (Cu), Κοβαλτίου (Co) και Καδμίου (Co) από ζεόλιθο (2 g/L)69
5.1.2 Απομάκρυνση Χαλκού (Cu) και Καδμίου (Cd) από ζεόλιθο (0,5 – 5 g/L)
5.2 Ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από ενεργοποιημένο άνθρακα71
5.2.1 Απομάκρυνση Μολύβδου (Pb), Νικελίου (Ni), Χαλκού (Cu), Κοβαλτίου (Co) και Καδμίου (Co) από ενεργοποιημένο άνθρακα (2 g/L)
5.2.2 Απομάκρυνση πολλαπλών συγκεντρώσεων Χαλκού (Cu) και Καδμίου (Cd) από ενεργοποιημένο άνθρακα (0,5 – 5 g/L)72
5.3 Ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από στοιχειακό σίδηρο80
5.3.1 Απομάκρυνση Μολύβδου (Pb), Νικελίου (Ni), Χαλκού (Cu), Κοβαλτίου (Co) και Καδμίου (Co) από στοιχειακό σίδηρο (2 g/L)80
5.3.1 Απομάκρυνση διάφορων συγκεντρώσεων Χαλκού (Cu) και Καδμίου (Cd) από στοιχειακό σίδηρο
Κεφάλαιο 6°
Συμπεράσματα και προτάσεις
6.1 Συμπεράσματα
6.1.1 Ζεόλιθος
6.1.2 Ενεργοποιημένος άνθρακας83
6.1.3 Στοιχειακός σίδηρος
6.2 Προτάσεις
Βιβλιογραφία
Διεθνής
Ελληνική
Ιστοσελίδες

Κεφάλαιο 1º

Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγικά στοιχεία

Μικρές ποσότητες κάποιων βαρέων μετάλλων, όπως χαλκού (2,5 – 5 mg/ημέρα), σιδήρου (10 – 15 mg/ημέρα για τους άνδρες, 15 – 18 mg/ημέρα για τις γυναίκες), μαγγανίου (2,5 – 5 mg/ημέρα), ψευδαργύρου (8 – 11 mg/ημέρα) και χρωμίου (80 – 100 mg/ημέρα) είναι απαραίτητες για την υγεία του ανθρώπινου οργανισμού (bestrong.org.gr).

Παρόλα αυτά, αυξημένες ποσότητες βαρέων μετάλλων, όπως καδμίου, χρωμίου, υδραργύρου, μολύβδου, αρσενικού και αντιμονίου είναι επιβλαβείς εξαιτίας της μη-βιοδιασπώμενης φύσης τους, του μεγάλου χρόνου ημιζωής τους και της δυνατότητας να συσσωρεύονται σε διάφορα όργανα του σώματος. Ακόμα και μικρές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων όπως το αντιμόνιο και το νικέλιο συγκεντρώσεων 4·10⁻⁴ mg/kg/ημέρα και 2·10⁻² mg/kg/ημέρα αντίστοιχα (epa.gov), έχουν ζημιογόνα αποτελέσματα τόσο στον άνθρωπο όσο και τα ζώα, καθώς δεν υπάρχει ο κατάλληλος μηχανισμός για την απομάκρυνσή τους από το σώμα (Shi et al., 2009).

Τα βιομηχανικά απόβλητα, συμπεριλαμβανομένων των υγρών αποβλήτων που παράγονται από τις μονάδες επεξεργασίας ορυκτών πρώτων υλών, μπορεί να περιέχουν βαρέα μέταλλα όπως αντιμόνιο, χρώμιο, μόλυβδο, ψευδάργυρο, κοβάλτιο, νικέλιο κλπ. Τα τοξικά μέταλλα, συχνά ευρισκόμενα σε υψηλές συγκεντρώσεις (έως και 500 mg/L), πρέπει να επεξεργάζονται αποτελεσματικά ή να απομακρύνονται από τα απόβλητα. Αν τα απόβλητα διατεθούν απευθείας σε φυσικά νερά, αποτελούν μεγάλο κίνδυνο για το υδάτινο οικοσύστημα, ενώ απευθείας απόρριψη στο αποχετευτικό σύστημα μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τον μεταγενέστερο βιολογικό καθαρισμό τους.

Τα τελευταία χρόνια, έχει μελετηθεί ευρέως η απομάκρυνση ιόντων τοξικών βαρέων μετάλλων από λύματα και βιομηχανικά απόβλητα καθώς και από απόβλητα εξόρυξης κοιτασμάτων ορυκτών πρώτων υλών. Η παρουσία τους σε ποτάμια και λιμναία περιβάλλοντα είναι υπεύθυνη για αρκετά προβλήματα υγείας σε ζώα, φυτά και ανθρώπους (Chao et al., 2005).

Λόγω των παραπάνω, έχει αναπτυχθεί ένας αριθμός μεθόδων για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα. Σε αυτές συμπεριλαμβάνονται η χημική καθίζηση, η ιοντοανταλλαγή, η ηλεκτροχημική απομάκρυνση, ο διαχωρισμός μέσω μεμβρανών, η εκχύλιση με βακτήρια, η προσρόφηση, κλπ (Shi et al., 2009). Παρόλα αυτά, οι περισσότερες από αυτές τις μεθόδους έχουν κάποια μειονεκτήματα όπως υψηλό κόστος επένδυσης, υψηλό λειτουργικό κόστος και απόθεση της παραγόμενης ιλύος.

Η ιοντοανταλλαγή είναι εφικτή όταν ο ιοντοανταλλάκτης (π.χ. ρητίνη) έχει υψηλή εκλεκτικότητα για το μέταλλο που πρόκειται να απομακρυνθεί. Τότε το μέταλλο μπορεί να αποληφθεί από την καύση της κορεσμένης σε μέταλλο ρητίνης. Το κόστος μιας τέτοιας διεργασίας περιορίζει την εφαρμογή της μόνο στα πιο πολύτιμα μέταλλα. Ωστόσο, σε πολλές περιπτώσεις, από οικονομικής άποψης τα βαρέα μέταλλα δεν έχουν υψηλή αξία για να εγγυηθούν την χρήση ειδικών εκλεκτικών ιοντοανταλλακτών. Αυτό έχει ενθαρρύνει την έρευνα για την χρήση προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους για την εξυγίανση υδάτων ρυπασμένων από μέταλλα (Chao et al., 2005).

Η προσρόφηση είναι μία αποτελεσματική τεχνική η οποία μπορεί να απομακρύνει μικρές ποσότητες μετάλλων από υδατικά διαλύματα. Επιπλέον, η χρήση αποβλήτων και των παραπροϊόντων τους ως προσροφητικά υλικά για την επεξεργασία βαρέων μετάλλων, βελτιώνει την οικονομική βιωσιμότητα της προσρόφησης (Anoop Krishnan et al., 2008). Την τελευταία δεκαετία, έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια για την μελέτη προσροφητικών υλικών όπως ο ασβεστίτης, ο γκαιτίτης, ο βιρνεσσίτης, η ενεργή ιλύς, η άμμος με επικάλυψη μαγνητίτη και ο ζεόλιθος (Elouear et al., 2007).

Όπως κάθε διεργασία, η προσρόφηση έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα (Inglezakis et al., 2006).

1.2 Πλεονεκτήματα προσρόφησης

- υψηλή απόδοση όσον αφορά την απομάκρυνση ρυπαντών
- επιτρέπει την απομάκρυνση δύσκολα απομακρυνόμενων ή/και τοξικών οργανικών ενώσεων
- δυνατότητα ανάκτησης ενώσεων (κυρίως με ζεολίθους)
- απλή εγκατάσταση και συντήρηση
- δυνατότητα πλήρους αυτοματοποιημένης λειτουργίας των εγκαταστάσεων
- μεγάλη ποικιλία διαθέσιμων προσροφητών (Inglezakis et al., 2006).

1.3 Μειονεκτήματα προσρόφησης

- σταδιακή μείωση της ικανότητας των προσροφητών
- δημιουργία προβλημάτων από σωματίδια στην τροφοδοσία
- υψηλή περιεκτικότητα σε μακρομοριακές ενώσεις μειώνει την αποτελεσματικότητα και μπορεί να δημιουργήσει μη αναστρέψιμο αποκλεισμό των ενεργών θέσεων
- το χρησιμοποιημένο προσροφητικό υλικό πρέπει να αναγεννηθεί (υψηλή κατανάλωση ενέργειας) ή να απορριφθεί (δημιουργία αποβλήτων) (Inglezakis et al., 2006).

1.4 Ιστορικά στοιχεία

Γύρω στο 460 π.Χ., οι Φοίνικες χρησιμοποίησαν φίλτρα από κάρβουνο για να επεξεργαστούν το πόσιμο νερό. Έτσι, αυτή πρέπει να είναι η πρώτη χρήση της προσρόφησης για περιβαλλοντικούς σκοπούς. Το 157 π.Χ., ο Claudius Galen εισήγαγε την χρήση ανθράκων φυτικής και ζωικής προέλευσης για να θεραπεύσει μια σειρά από παθήσεις.

Αυτές οι πρώιμες εφαρμογές της προσρόφησης βασίστηκαν στην διαίσθηση και όχι σε μια συστηματική έρευνα. Ήταν το 1773 όταν ο Scheele έκανε τις πρώτες ποσοτικές παρατηρήσεις σε σχέση με την προσρόφηση, ενώ ο F. Fontana το 1777 ανέφερε τα πειράματά του πάνω στην πρόσληψη αερίων από κάρβουνο και αργίλους. Εντούτοις, η σύγχρονη εφαρμογή της προσρόφησης οφείλεται στον Lowitz. Ο Lowitz χρησιμοποίησε άνθρακα για τον αποχρωματισμό διαλυμάτων τρυγικού οξέως το 1788. Οι επόμενες συστηματικές έρευνες δημοσιεύτηκαν από τον Saussure το 1814 ο οποίος ανέφερε ότι όλοι οι τύποι αερίων μπορούν να προσληφθούν από έναν αριθμό πορωδών ουσιών και ότι αυτή η διεργασία είναι εξώθερμη.

Ο όρος «προσρόφηση» χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Η. Kayser το 1881. Ο J. W. McBain προσδιόρισε το 1909 την πρόσληψη υδρογόνου από άνθρακα.

To 1903, o Tswett ήταν ο πρώτος που μελέτησε την εκλεκτική προσρόφηση. Ερεύνησε τον διαχωρισμό της χλωροφύλλης και άλλων φυτικών χρωστικών ουσιών χρησιμοποιώντας πυριτικά υλικά. Η τεχνική που προτάθηκε από τον Tswett «χρωματογραφία στήλης στερεού-υγρού» ονομάσθηκε (χρωματογραφία προσρόφησης). Παρόλα αυτά, δεν υπήρχε καμμία θεωρία που να επιτρέπει την δημιουργία των ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης μέχρι το 1914. Παρά το γεγονός ότι χρησιμοποιείτο η εξίσωση Freundlich, δεν υπήρχε καμμία θεωρητική αιτιολόγηση για αυτή. Ήταν μια εμπειρική εξίσωση, η οποία στην ουσία προτάθηκε από τον van Bemmelen το 1888. Εντούτοις, είναι γνωστή σήμερα ως εξίσωση Freundlich διότι ο Freundlich έδωσε μεγάλη σημασία σε αυτή και έκανε ευρέως γνωστή τη χρήση της. Ο Langmuir ήταν ο πρώτος που εισήγαγε μια καθαρή έννοια της μονομοριακής προσρόφησης σε ενεργειακά ομογενείς επιφάνειες το 1918 και προσδιόρισε την ομώνυμη εξίσωση βασισμένη σε κινητικές δοκιμές.

Οι πρώτες πρακτικές εφαρμογές της προσρόφησης βασίστηκαν σε εκλεκτική απομάκρυνση διαφορετικών ρυπαντών. Τα πρώτα φίλτρα για την επεξεργασία του νερού εγκαταστάθηκαν στην Ευρώπη και τις Η.Π.Α το 1929 και το 1930, αντίστοιχα (Inglezakis et al., 2006).

1.5 Περιβαλλοντικές εφαρμογές της προσρόφησης

Υπάρχουν πολλές περιβαλλοντικές εφαρμογές της προσρόφησης οι οποίες χρησιμοποιούνται ήδη και πολλές άλλες οι οποίες αναπτύσσονται. Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες και οι άργιλοι χρησιμοποιούνται συχνά για την απομάκρυνση οργανικών ρυπαντών, όπως οι φαινόλες και οι ανιλίνες, οι οποίες είναι διαδεδομένες στα βιομηχανικά απόβλητα και είναι γνωστές για τις σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις στην υδρόβια ζωή και την ανθρώπινη υγεία. Επιπλέον, η προσρόφηση σε φθηνά και αποτελεσματικά στερεά υλικά θεωρείται ως μια απλή και οικονομικά βιώσιμη μέθοδος για την απομάκρυνση χρωμάτων από νερά και απόβλητα. Ο ενεργοποιημένος άνθρακας, οι άργιλοι, οι γαιάνθρακες, ο βερμικουλίτης και άλλα προσροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται για αυτόν τον σκοπό. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση μπορεί να εφαρμοστεί για απομάκρυνση:

- νερού από οργανικούς διαλύτες
- οργανικών ουσιών από το νερό
- οσμών κατά την επεξεργασία αποβλήτων
- ραδονίου, σουλφιδίων και άλλων θειϊκών ενώσεων από απαέρια
- βαρέων μετάλλων με αργιλικούς φραγμούς
- αζώτου και φωσφόρου από απόβλητα
- πτητικών οργανικών ενώσεων από αέρια απόβλητα και υπόγεια νερά
- υγρασίας από απαέρια

Άλλες σημαντικές εφαρμογές της προσρόφησης είναι ο έλεγχος του αερίων του «θερμοκηπίου» (CO₂, CH₄, N₂O, O₃), η αξιοποίηση του CH₄, η επεξεργασία των καυσαερίων (απομάκρυνση SO_x, NO_x, Hg) και η ανάκτηση χλωροφθορανθράκων (CFCs) που καταστρέφουν την στοιβάδα του όζοντος. Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες και οι υδρόφοβοι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση των υδροχλωροφθορανθράκων (HCFCs).

Κεφάλαιο 2°

Θεωρητικό μέρος

2.1 Θεωρία της προσρόφησης

Ο όρος «ρόφηση» χρησιμοποιείται για να περιγράψει κάθε τύπο πρόσληψης μιας ουσίας από την εξωτερική επιφάνεια στερεών, υγρών ή μεσόμορφων καθώς και από την εσωτερική επιφάνεια πορωδών στερεών ή ρευστών. Ανάλογα με τον τύπο των δεσμών που σχηματίζονται, η ρόφηση διακρίνεται ως ακολούθως:

(α) Φυσική ρόφηση. Στην φυσική ρόφηση δεν παρατηρείται ανταλλαγή ηλεκτρονίων αλλά ενδομοριακή έλξη μεταξύ ευνοϊκών ενεργειακών θέσεων και για αυτό είναι ανεξάρτητη των ηλεκτρονιακών ιδιοτήτων των εμπλεκόμενων μορίων. Η φυσική ρόφηση απαιτεί ενέργεια παραπλήσια με τη θερμότητα που απαιτείται για την εξάτμιση. Η προσροφούμενη ουσία συγκρατείται στην επιφάνεια από σχετικά αδύναμες δυνάμεις Van der Waals και μπορεί να δημιουργηθούν πολλαπλά στρώματα με την ίδια σχετικά θερμοκρασία προσρόφησης. Για την φυσική ρόφηση, η θερμότητα της προσρόφησης είναι το πολύ μερικά kcal/mole, για αυτό αυτός ο τύπος ρόφησης είναι σταθερός μόνο σε θερμοκρασίες κάτω από 150 °C.

(β) Χημική ρόφηση. Στην χημική ρόφηση λαμβάνει χώρα ανταλλαγή ηλεκτρονίων μεταξύ ειδικών σημείων της επιφάνειας και των διαλυμένων μορίων, με αποτέλεσμα τη δημιουργία χημικού δεσμού. Η χημική ρόφηση χαρακτηρίζεται από ενεργειακή αλληλεπίδραση μεταξύ της επιφάνειας και της προσροφούμενης ουσίας η οποία μπορεί να συγκριθεί με την αντοχή των χημικών δεσμών (της τάξης των δεκάδων kcal/mol) και κατά συνέπεια είναι δυνατότερη και σταθερότερη σε υψηλές θερμοκρασίες, από την φυσική ρόφηση. Γενικά, μόνο ένα μοριακό στρώμα μπορεί να προσροφηθεί.

(γ) Ηλεκτροστατική ρόφηση. Αυτός ο όρος αναφέρεται στις ελκτικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ ιόντων και φορτισμένων ενεργών ομάδων και συνήθως αναφέρεται ως ιοντοανταλλαγή.

Τα πιο σημαντικά χαρακτηριστικά της φυσικής και χημικής ρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.1 .

	Χημική ρόφηση	Φυσική ρόφηση	
Θερμοκρασιακό εύρος στο οποίο πραγματοποιείται η προσρόφηση	Ουσιαστικά απεριόριστο. Όμως ένα δεδομένο μόριο μπορεί να προσροφηθεί αποτελεσματικά μόνο σε ένα μικρό εύρος.	Κοντά ή κάτω από το σημείο συμπύκνωσης του αερίου (π.χ. CO ₂ < 200 K).	
Ενθαλπία προσρόφησης	Μεγάλο εύρος, σχετίζεται με την αντοχή του χημικού δεσμού - τυπικά 40-800 kJ/mol.	Σχετίζεται με παράγοντες όπως η μοριακή μάζα και η πολικότητα, αλλά τυπικά 5-40 kJ/mol.	
Φύση της προσρόφησης	Συχνά δύο κατευθύνσεων και μπορεί να είναι μη αναστρέψιμη.	Μονής κατεύθυνσης και αναστρέψιμη.	
Κορεσμός	οεσμός Μονοστρωματώδης		
Κινητική της προσρόφησης	Μεταβλητή.	Γρήγορη.	

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά της χημικής και της φυσικής ρόφησης

Ο όρος «προσρόφηση» περιλαμβάνει την πρόσληψη αέριων ή υγρών συστατικών από την εξωτερική ή/και την εσωτερική επιφάνεια των πορωδών στερεών. Στην χημική μηχανική, ως προσρόφηση καλείται η διεργασία διαχωρισμού κατά τη διάρκεια της οποίας συγκεκριμένα συστατικά της μίας φάσης ενός υγρού μεταφέρονται στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητή.

Όταν τα προσροφούμενα ιόντα/μόρια μεταφέρονται εντός της μάζας των ατόμων, ιόντων ή μορίων του προσροφητή, λαμβάνει χώρα το φαινόμενο της «απορρόφησης». Αυτό διακρίνει την απορρόφηση από το κύριο φαινόμενο της προσρόφησης που συμβαίνει στην διεπιφάνεια.

Η προσρόφηση διαφόρων ουσιών από στερεά οφείλεται στην αυξημένη ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια των στερεών λόγω της εκτεταμένης επιφάνειάς τους. Σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο της θερμοδυναμικής, η ενέργεια αυτή πρέπει να μειωθεί. Αυτό επιτυγχάνεται με μείωση της επιφανειακής τάσης μέσω της πρόσληψης εξωγενών ουσιών.

Αν ένα μόριο πλησιάσει σε μια επιφάνεια, θα προκύψουν δύο ανταγωνιστικοί τύποι επίδρασης: (α) απώθηση μεταξύ του νέφους ηλεκτρονίων των ατόμων που σχηματίζουν την επιφάνεια και αυτών των μορίων και (β) ελκτική δύναμη μεταξύ των πυρήνων, τύπου Van der Waals. Η έλξη των πυρήνων έχει μικρότερη ακτίνα επίδρασης και ως συνέπεια της ισορροπίας μεταξύ των δύο δυνάμεων υπάρχει ένα «πηγάδι» στην καμπύλη δυναμικής ενέργειας σε μικρή απόσταση από την επιφάνεια, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.1 . Τα μόρια ή τα άτομα που προσεγγίζουν αυτό το πηγάδι παγιδεύονται ή «προσροφούνται» από αυτό και δεν μπορούν να ξεφύγουν, εκτός και εάν αποκτήσουν αρκετή κινητική ενέργεια ώστε να εκροφηθούν.



Εικόνα 2.1: Δυναμική ενέργεια συναρτήσει της απόστασης (Inglezakis et al., 2006)

Η επιφάνεια μπορεί να χαρακτηριστεί είτε ως εξωτερική, όταν περιλαμβάνει εξογκώματα ή κοιλώματα με πλάτος μεγαλύτερο από το βάθος, είτε ως εσωτερική όταν περιλαμβάνει πόρους και κοιλώματα με βάθος μεγαλύτερο από το πλάτος. Οι επιφάνειες δεν είναι ιδιαίτερα ομαλές και περιλαμβάνουν έγκοιλα και κορυφές, σε μικροσκοπικό επίπεδο. Αυτές οι περιοχές είναι ευαίσθητες σε δυναμικά πεδία. Σε αυτές τις περιοχές, τα άτομα του στερεού μπορούν να έλξουν άτομα ή μόρια από ένα υγρό σε κοντινή απόσταση.

Η πιο σημαντική ιδιότητα των προσροφητικών υλικών, η οποία είναι καθοριστική για την χρήση τους, είναι η δομή των πόρων. Ο συνολικός αριθμός των πόρων, το σχήμα τους και το μέγεθός τους καθορίζουν την ικανότητα και το ρυθμό προσρόφησης. Γενικά, οι πόροι διακρίνονται σε μακρο-, μεσο- και μικροπόρους. Σύμφωνα με την IUPAC, οι πόροι ταξινομούνται όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.2.

Τύπος	Διάμετρος πόρων d (nm)	
Μακροπόροι	d>50	
Μεσοπόροι	2 ≤ d ≤ 50	
Μικροπόροι	d<2	
Υπερμικροπόροι (Ultramicropores)	d<0,7	
Υπερμικροπόροι (Supermicropores)	0,7 < d ^a ₀ < 2	

Πίνακας 2.2: Ταξινόμηση των πόρων κατά μέγεθος (Inglezakis et al., 2006)

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

Το πορώδες είναι μια ιδιότητα των στερεών που χαρακτηρίζει τη δομή τους και δημιουργείται από την παρουσία πόρων μεταξύ των εσωτερικών υπερμοριακών δομών. Δεν θεωρείται ως μια εγγενής ιδιότητα των στερεών, αλλά εξαρτάται από την επεξεργασία τους. Το πορώδες μπορεί να αναπτυχθεί από την συσσωμάτωση των σωματιδίων καθώς και από την απόσπαση ενός μέρους της μάζας του στερεού. Οι πόροι που σχηματίζονται μέσω της δεύτερης διαδικασίας μπορούν να συγκριθούν σε σχήμα και μέγεθος με τα αποκολλημένα σωματίδια.

Τα προσροφούμενα μόρια «ταξιδεύουν» μέσω των μακροπόρων στους μεσοπόρους και τελικά εισέρχονται στους μικροπόρους. Οι μικροπόροι συνήθως αποτελούν το μεγαλύτερο μέρος της εσωτερικής επιφάνειας και συνεισφέρουν σε μεγάλο ποσοστό στο συνολικό πορώδες. Οι ελκτικές δυνάμεις είναι μεγαλύτερες και οι πόροι πληρώνονται σε μικρές σχετικές πιέσεις στο μικροπορώδες, για αυτό το μεγαλύτερο ποσοστό της προσρόφησης αερίων λαμβάνει χώρα σε αυτήν την περιοχή. Κατά αυτόν τον τρόπο, το συνολικό πορώδες και η κατανομή του μεγέθους των πόρων καθορίζουν την ικανότητα προσρόφησης (Inglezakis et al., 2006).

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι προσροφητές φαίνονται στον Πίνακα 2.3.

Επεξεργασία αποβλήτων	Απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων
Ενεργοποιημένος άνθρακας (κυρίως κοκκώδης)	Κοκκώδης ενεργοποιημένος άνθρακας
Λιγνιτικό κωκ	Ζεόλιθος
Ενεργοποιημένο οξείδιο του αργιλίου	Μακροπορώδη σωματίδια πολυμερών
Προσροφητικές ρητίνες	Gel πυριτίου
Ζεόλιθος	Πυριτικά άλατα του νατρίου-αργιλίου

2.1.1 Ειδικές εφαρμογές

Ο έλεγχος των εσωτερικών συνθηκών και το σύστημα διατήρησης ζωής σε ένα διαστημόπλοιο εξασφαλίζει ένα ασφαλές και άνετο περιβάλλον, στο οποίο το πλήρωμα μπορεί να ζήσει και να εργαστεί, παρέχοντας οξυγόνο και νερό και αφαιρώντας το διοξείδιο του άνθρακα, τους υδρατμούς και ιχνοστοιχεία-ρυπαντές από τον αέρα της καμπίνας. Είναι εμφανές ότι οι διαδικασίες που στοχεύουν στην ανακύκλωση του αέρα και του νερού είναι ζωτικής σημασίας για την διατήρηση της ζωής στην καμπίνα. Αυτές οι διαδικασίες ανακύκλωσης περιλαμβάνουν διαχωρισμό και αναγωγή του διοξειδίου του άνθρακα, απομάκρυνση αέριων ιχνοστοιχείωνρυπαντών, ανάκτηση και καθαρισμό της συμπυκνωμένης υγρασίας, καθαρισμό των ροών αποβλήτων και υλοποιούνται εξ ολοκλήρου ή εν μέρει με συστήματα προσρόφησης.

Μία ακόμα ειδική εφαρμογή της προσρόφησης στο διάστημα παρουσιάζεται στη συνέχεια. Το πανεπιστήμιο της Ουάσινγκτον σχεδίασε ένα in situ σύστημα χρήσης πορωδών μέσων για να παρέχει νερό στο σύστημα διατήρησης ζωής στην εργαστηριακή μονάδα της επανδρωμένης αποστολής της NASA στον Άρη. Σε αυτό το σύστημα, ο Αντιδραστήρας Προσρόφησης Υδρατμών (WAVAR) εξάγει υδρατμούς από την ατμόσφαιρα του Άρη μέσω προσρόφησης σε ένα στρώμα από μοριακά κόσκινα ζεολίθων 3Α. Χρησιμοποιώντας περιβάλλοντες ανέμους και ανεμιστήρες, το σύστημα WAVAR προσροφά υδρατμούς μέχρι το στρώμα των ζεολίθων να κορεστεί σχεδόν πλήρως και ύστερα θερμαίνει το στρώμα στο εσωτερικό ενός σφραγισμένου θαλάμου μέσω μικροκυματικής ακτινοβολίας για να συλλέξει το νερό. Οι υδρατμοί ρέουν προς ένα συμπυκνωτή όπου συμπυκνώνονται και ύστερα ρευστοποιούνται για χρήση στο σύστημα υποστήριξης ζωής (Inglezakis et al., 2006).

2.1.2 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης

2.1.2.1 Ισόθερμη Langmuir

Χρησιμοποιείται ώστε να προσδιοριστεί η ποσότητα του ρυπαντή που μπορεί να απομακρυνθεί από υγρά απόβλητα. Η ρόφηση δεν αναμένεται συνήθως να απομακρύνει όλη την ποσότητα του ρυπαντή. Σε κάποια χρονική στιγμή της διεργασίας, όταν μια συγκεκριμένη ποσότητα του ρυπαντή προσροφηθεί στην επιφάνεια ενός ενεργού υλικού, επέρχεται κατάσταση ισορροπίας (equilibrium). Στο σημείο αυτό, μεγαλύτερη διάρκεια της διεργασίας (μεγαλύτερος χρόνος παραμονής), δεν προκαλεί περισσότερη ρόφηση. Στην κατάσταση ισορροπίας προσροφάται και απομακρύνεται από την επιφάνεια του ενεργού υλικού ο ίδιος αριθμός μορίων του ρυπαντή.

Επισημαίνεται ότι η θεωρητική ισόθερμη Langmuir περιγράφει τη ρόφηση σε μοναδιαία στοιβάδα ομοιογενούς επιφάνειας ενός στερεού σωματιδίου (ενεργού υλικού) χωρίς να υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων.

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ισορροπίας ενός ρυπαντή σε ένα διάλυμα, γίνονται πειραματικές δοκιμές χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις ενεργού υλικού και προσδιορίζεται τόσο η αρχική όσο και η συγκέντρωση ισορροπίας του ρυπαντή. Με βάση την εξίσωση που προκύπτει μπορεί να προσδιοριστεί η απαιτούμενη συγκέντρωση του ενεργού υλικού, ώστε η συγκέντρωση ισορροπίας του ρυπαντή να είναι η επιθυμητή και σύμφωνη με τα περιβαλλοντικά όρια διάθεσης των υγρών αποβλήτων.

Η ισόθερμη Langmuir περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{Y}{M} = \frac{abC_e}{1+aC_e} \rightarrow \frac{M}{Y} = \frac{1}{b} + \frac{1}{ab}\frac{1}{C_e}$$
(2.1)

όπου:

Y: η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης του ρυπαντή και της συγκέντρωσης ισορροπίας (mg/L)

M: συγκέντρωση του ενεργού υλικού (mg/L)

C_e: συγκέντρωση ισορροπίας του ρυπαντή (mg/L)

a: σταθερά

b: σταθερά

Εναλλακτικά, η ισόθερμη Langmuir περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bq_{\max}} + \frac{1}{q_{\max}}C_e$$

όπου:

 q_e : προσροφημένη ποσότητα του ρυπαντή ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

C_e: συγκέντρωση ισορροπίας του ρυπαντή (mg/L)

q_{max}: μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ενεργού υλικού (mg/g)

b: σταθερά Langmuir (L/mg) που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης.

2.1.2.2 Ισόθερμη Freundlich

Περιγράφει την ρόφηση ενός ιόντος (μορίου), τη δημιουργία μοναδιαίας στοιβάδας στην επιφάνεια ενός ενεργού υλικού με ετερογενή κατανομή θέσεων ρόφησης και λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ ροφηθέντων ιόντων σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση του ρυπαντή στο διάλυμα.

Η ισόθερμη Freundlich για την κατάσταση ισορροπίας περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{2.3}$$

όπου:

 q_e : προσροφημένη ποσότητα του ρυπαντή ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

 K_{F} : συντελεστής ικανότητας ρόφησης ενεργού υλικού (L/g) και

1/n: εμπειρική παράμετρος της έντασης της ρόφησης που μεταβάλεται σε συνάρτηση με την ετερογένεια του υλικού.

Εναλλακτικά η ισόθερμη του Freundlich μπορεί να περιγραφεί από την εξίσωση:

$$\frac{x}{m} = K_F C_e^{1/n} \tag{2.4}$$

όπου: x: ποσότητα του ρυπαντή που προσροφάται m: ποσότητα ενεργού υλικού.

2.1.2.3 Γραμμική ισόθερμη

Προσδιορίζεται από την σχέση:

$$K_P = \frac{q_e}{C_e} \tag{2.5}$$

όπου:

 q_e : προσροφημένη ποσότητα του ρυπαντή ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

(2.2)

C_e: συγκέντρωση ισορροπίας του ρυπαντή (mg/L)

 K_p : ποσοτική σταθερά που χαρακτηρίζει τη συγγένεια του υλικού με τον συγκεκριμένο ρυπαντή (L/g).

2.2 Χαρακτηριστικά των ενεργών υλικών

2.2.1 Ζεόλιθος

Ο ζεόλιθος είναι κρυσταλλικό, ένυδρο αργιλοπυριτικό τεκτοπυριτικό ορυκτό που περιέχει αλκάλια και αλκαλικές γαίες. Μπορεί να χάνει και να επανακτά πλήρως το νερό του με θέρμανση και απλή έκθεση στην υγρασία του αέρα αντίστοιχα, καθώς και να ανταλλάσει ορισμένα ιόντα (γνωστά και ως ανταλλάξιμα ιόντα), χωρίς σημαντικές μεταβολές στη δομή τους. Το νερό αυτό λέγεται ζεολιθικό νερό και συνδέεται με τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Η διάταξη των πυριτικών τετραέδρων γίνεται με τέτοιο τρόπο που δημιουργεί κενούς χώρους που είναι γνωστοί και ως δίαυλοι. Το μέγεθος των διαύλων είναι συνήθως μικρό, της τάξης των 2,5-3 Å, αλλά σε ορισμένα είδη μπορεί να φτάσει και τα 8 Å. Σε αυτούς τους διαύλους, οι οποίοι δημιουργούν το λεγόμενο μικροπορώδες των ζεολίθων οφείλεται το μικρό ειδικό τους βάρος. Είναι χαρακτηριστικό, ότι ενώ το ειδικό βάρος των αστρίων και του χαλαζία, που είναι επίσης τεκτοπυριτικά ορυκτά, είναι περίπου 2,6-2,7 g/cm³, στους ζεολίθους λόγω των διαύλων κυμαίνεται μεταξύ 2,0-2,2 g/cm³.

Η χημική σύσταση των ζεολίθων περιγράφεται από το γενικό τύπο:

$\mathsf{M}_{2/n}\mathsf{O}.\mathsf{Al}_2\mathsf{O}_3.x\mathsf{SiO}_2.y\mathsf{H}_2\mathsf{O}$

όπου Μ είναι μέταλλο της ομάδας των αλκαλίων ή/και των αλκαλικών γαιών, η είναι το σθένος του κατιόντος, x αριθμός από 2 μέχρι περίπου 10 και y αριθμός από 2 έως 7. Επίσης ο λόγος M_{2/n}O: Al₂O₃ είναι ίσος με 1, ενώ ο λόγος (Al+Si):Ο είναι πάντοτε ίσος με 2. Τέλος δεν είναι γνωστοί ζεόλιθοι οι οποίοι περιέχουν περισσότερο πυρίτιο από αλουμίνιο στα τετράεδρα. Επομένως ο λόγος SiO₂:Al₂O₃ είναι πάντοτε ίσος ή μεγαλύτερος από 2:1 (κανόνας του Lownstein) (Χρηστίδης, 2006).

Ανάμεσα διάφορα ορυκτά τα οποία χαρακτηρίζονται από στα προσροφητικές ιδιότητες, ο ζεόλιθος είναι ένα από τα πιο υποσχόμενα για χρήση στον καθαρισμό υγρών αποβλήτων από βαρέα μέταλλα. Στους διαύλους των ζεολίθων τα μόρια νερού και τα ανταλλάξιμα κατιόντα αντισταθμίζουν το αρνητικό φορτίο που προκαλείται από την ισόμορφη αντικατάσταση (Chao et al., 2005). Επιπλέον, έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις ανταλλάξιμων ιόντων, γεγονός το οποίο τους προσδίδει υψηλή ικανότητα ιοντοανταλλαγής (Doula et al., 2007). Οι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί ευρέως σε εφαρμογές προσρόφησης βαρέων μετάλλων λόγω των μοναδικών φυσικών και χημικών τους ιδιοτήτων (κρυσταλλικότητα, θερμική ευστάθεια, καλώς ορισμένη δομή του μοριακού μεγέθους, ιοντοανταλλαγή, κλπ). Το πλεονέκτημα των ζεολίθων έναντι των ρητινών, εκτός του χαμηλότερου κόστους (ένας τόνος φυσικού ζεολίθου κοστίζει περίπου €200), είναι η ιοντική εκλεκτικότητα. Επίσης, λόγω της δομής τους και των προσροφητικών τους ιδιοτήτων, έχουν χρησιμοποιηθεί και ως χημικά κόσκινα καθώς και ως αποσκληρυντικά για το νερό. Μπορούν εύκολα να αναγεννηθούν αν εκπλυθούν με όξινα διαλύματα (π.χ HCl), αποκτώντας έτσι ένα ακόμα πλεονέκτημα καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλές φορές χωρίς να χάσουν την προσροφητική τους ικανότητα (Dimirkou et al., 2007).

2.2.2 Ενεργοποιημένος άνθρακας

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας είναι μέλος της οικογένειας των ανθράκων, η οποία εκτείνεται από το λιγνίτη μέχρι το γραφίτη που χρησιμοποιείται σε πυρηνικούς αντιδραστήρες και από τις ίνες άνθρακα μέχρι τα ηλεκτρόδια γραφίτη. Όλα τα υλικά προέρχονται από οργανικές ύλες αλλά από διαφορετικές διαδικασίες ανθρακοποίησης και ενεργοποίησης (Marsh et al., 2006).

2.2.2.1 Διαδικασία ανθρακοποίησης

Η ανθρακοποίηση περιλαμβάνει θέρμανση του αρχικού υλικού για απομάκρυνση παραπροϊόντων όπως πίσσες και υδρογονάνθρακες και στη συνέχεια θέρμανση απουσία οξυγόνου στους 400-600 °C. Κατά την φάση αυτή το αρχικό υλικό δεν υφίσταται καύση (Κατσίρη, 2004).

2.2.2.2 Διαδικασίες ενεργοποίησης

2.2.2.1.1 Θερμική ή φυσική ενεργοποίηση

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας δεν προκύπτει μόνος του στη φύση αλλά πρέπει να παραχθεί. Το πορώδες του άνθρακα, όπως δημιουργείται κατά το αρχικό στάδιο της ανθρακοποίησης, δεν έχει αναπτυχθεί επαρκώς ώστε να είναι κατάλληλο για τις περισσότερες εφαρμογές. Ως εκ τούτου η βελτίωσή του απαιτεί ένα ακόμα προκαταρκτικό στάδιο. Αυτό πραγματοποιείται με αρκετούς τρόπους συμπεριλαμβανομένης της δημιουργίας επιπλέον πορώδους, της διεύρυνσης του ήδη υπάρχοντος, της τροποποίησης των επιφανειών του καθώς και της τροποποίησης της ίδιας της ανθρακοποίησης.

Όλες οι αντιδράσεις ενεργοποίησης είναι ετερογενείς και χρησιμοποιείται είτε διοξείδιο του άνθρακα είτε ατμός είτε συνδυασμός τους. Τα άτομα του άνθρακα μπορεί να απομακρυνθούν από τους πορώδεις άνθρακες με αεριοποίηση χρησιμοποιώντας διοξείδιο του άνθρακα ή υδρατμούς, συνήθως στους 800-900 °C. Η εξίσωση της χημικής αντίδρασης είναι αρκετά απλή, π.χ CO₂ + άνθρακας → 2CO, αλλά η συνολική κινητική της αντίδρασης περιλαμβάνουν περισσότερες δράσεις οι οποίες είναι σχετικές με τις διαδικασίες ενεργοποίησης. Η ενεργοποίηση με διοξείδιο του άνθρακα και ατμό παράγει άνθρακες με διαφορετικό πορώδες. Τέλος, η θερμική ενεργοποίηση είναι μια διαδικασία εκλεκτικής αεριοποίησης ξεχωριστών ατόμων άνθρακα, τα οποία δεν έχουν όλα την ίδια αντιδραστικότητα (Marsh et al., 2006).

2.2.2.1.2 Χημική ενεργοποίηση

Εκτός από τις κύριες διαδικασίες της ενεργοποίησης με διοξείδιο του άνθρακα ή ατμό, χρησιμοποιούνται τρεις άλλες μέθοδοι χημικής ενεργοποίησης, συμπεριλαμβανομένης της ανθρακοποίησης με α) χλωριούχο ψευδάργυρο, β) φωσφορικό οξύ και γ) υδροξείδιο του καλίου. Ο μηχανισμός για κάθε μία από αυτές είναι διαφορετικός, με τον χλωριούχο ψευδάργυρο να προωθεί την εξαγωγή των μορίων νερού από τις λιγνοκυτταρινούχες δομές των μητρικών υλικών ενώ το φωσφορικό οξύ ενώνεται χημικά με τις λιγνοκυτταρινούχες δομές. Ο μηχανισμός με τον οποίο το υδροξείδιο του καλίου ενεργοποιεί τον άνθρακα είναι πολυπλοκότερος και περιλαμβάνει την διάσπαση (σχεδόν εκρηκτικά) της δομής, ακολουθούμενης από παρεμβολή καθώς και από κάποια αεριοποίηση από το οξυγόνο του υδροξειδίου. Η παρουσία του οξυγόνου δεν είναι ουσιαστική αλλά μπορεί να διευκολύνει την ενεργοποίηση (Marsh et al., 2006).

2.2.2.3 Εφαρμογές προσρόφησης του ενεργοποιημένου άνθρακα

Στις βιομηχανικές εφαρμογές, η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε μίγματα διαλυτών και διαλυμένων ουσιών, και είναι πιο πολύπλοκη από τις προσροφήσεις ενός συστατικού. Η προσρόφηση από την υγρή φάση (κυρίως νερό) είναι πιο συνηθισμένη από την αέρια φάση ενώ οι συνηθέστεροι ρυπαντές στο νερό είναι οι φαινόλες. Η προσρόφηση ανόργανων ενώσεων από υδατικά διαλύματα είναι αμφιλεγόμενη, όπου η παρουσία οξυγόνου είναι σημαντική σε κάποιο βαθμό, ενώ ο άνθρακας συμπεριφέρεται ως ιοντοανταλλάκτης. Υπάρχει η άποψη ότι στους πιο στενούς πόρους, το δυναμικό της προσρόφησης είναι αρκετά υψηλό ώστε να προσελκύει και να δεσμεύει ιόντα από το διάλυμα. Η προσρόφηση οργανικών μορίων από υδατικά διαλύματα είναι εξίσου πολύπλοκη. Καθώς πολλές από τις οργανικές προσροφούμενες ουσίες προκαλούν κάποιες δράσεις, το pH του διαλύματος και η φύση της επιφάνειας του άνθρακα είναι εξίσου σημαντικές παράμετροι κατά τη διεργασία (Marsh et al., 2006). Ο ενεργοποιημένος άνθρακας αναγνωρίστηκε ως ένα αποτελεσματικό υλικό για περιβαλλοντικές χρήσεις στην βιομηχανία συνθετικών χημικών τη δεκαετία του 1940. Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1960 και στις αρχές της δεκαετίας του 1970, ο ενεργοποιημένος άνθρακας χρησιμοποιείτο σε πολλές εφαρμογές για την απομάκρυνση ενός μεγάλου φάσματος συνθετικών χημικών από νερά και αέρια (Inglezakis et al., 2006).

2.2.2.4 Τύποι ενεργοποιημένου άνθρακα:

- Από ασφαλτικά υλικά του πετρελαίου: έχουν μικρό μέγεθος πόρων, μεγάλη ειδική επιφάνεια (900 m²/g), μεγάλη φαινόμενη πυκνότητα (0,50 g/m³) και μεγάλη σκληρότητα. Χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση χαμηλών συγκεντρώσεων ενώσεων μικρού μοριακού βάρους από την υγρή φάση.
- Από γαιάνθρακες: έχουν μεγαλύτερο μέγεθος πόρων, μικρότερη ειδική επιφάνεια (650 m²/g) και μικρότερη φαινόμενη πυκνότητα. Χρησιμοποιούνται κυρίως για αποχρωματισμό.
- Από κοκκοφοίνικα κ.ά: έχουν μεγάλο ποσοστό μικροπόρων και μεγάλη ειδική επιφάνεια (1000 m²/g). Χρησιμοποιούνται κυρίως για απομάκρυνση αερίων ρύπων. Έχουν υψηλότερο κόστος παραγωγής γιατί μόνο το 2% του υλικού μετατρέπεται σε ενεργοποιημένο άνθρακα έναντι 8-9% των δύο άλλων (Κατσίρη, 2004).

2.2.3 Στοιχειακός σίδηρος

Ο στοιχειακός σίδηρος είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις καθαρισμού διαλυμάτων από διάφορους ρυπαντές, επειδή είναι μη τοξικός, συγκριτικά φθηνός και για τη διεργασία δεν απαιτείται πολλή ενέργεια. Ο στοιχειακός σίδηρος έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την απομάκρυνση τριχλωροαιθυλενίων, χρωμικών αλάτων και οργανοχλωριωμένων ενώσεων και τον καθαρισμό μικτών αποβλήτων. Είναι ικανός να ανάγει και να απομακρύνει ένα ευρύ φάσμα αλογονοποιημένων υδρογονανθράκων σε ένα ευρύ πεδίο συγκεντρώσεων. Οξειδώνεται εύκολα από οργανικές ενώσεις, για αυτό ανάγει τον ρυπαντή χωρίς κανένα επιπλέον αντιδραστήριο. Εκτός του ότι είναι εξαιρετικά αναγωγικό υλικό για αρκετούς αλογονοποιημένους υδρογονάνθρακες, μπορεί να ανάγει οξυκατιόντα (UO₂²⁺) και οξυανιόντα (CrO₄²⁻, MoO₄²⁻, TcO₄⁻) υψηλής κινητικότητας σε αδιάλυτες μορφές (Tang, 2004).

Η αναγωγή των ρυπαντών που περιέχονται σε απόβλητα οφείλεται στην μεγάλη ταχύτητα διάβρωσης του σιδήρου. Αυτή η διαδικασία ενισχύεται από την χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα όταν ο σίδηρος οξειδώνεται. Ο εμπορικός και ο βιομηχανικός σίδηρος σε μορφή scrap είναι ικανοί να ανάγουν διάφορους ρυπαντές. Παρότι ο σίδηρος καταναλώνεται κατά τη διάρκεια της αντίδρασης, παραμένει αποτελεσματικός για μεγάλο χρονικό διάστημα. Για παράδειγμα, 1 kg σιδήρου μπορεί να επεξεργαστεί ικανοποιητικά 0,5 εκατομμύρια λίτρα νερό και να απομακρύνει χλωρομεθάνιο συγκέντρωσης 1 mg/L.

Η αναγωγική αντίδραση είναι αργή κάτω από αναερόβιες συνθήκες, καθώς ο σίδηρος οξειδώνεται παρουσία οξυγόνου. Οι χλωριούχοι ρυπαντές έχουν δυναμικό οξείδωσης παρόμοιο με εκείνο του οξυγόνου. Ο σίδηρος διαβρώνεται αυθόρμητα σε νερό, όταν δεν είναι παρούσες ισχυρές οξειδωτικές ενώσεις.

Η αντίδραση κατά τη διάρκεια της αναγωγής οργανικών ρυπαντών από στοιχειώδη σίδηρο έχει δύο μέρη. Η ανοδική αντίδραση προκαλεί διάβρωση του σιδήρου και παράγει Fe²⁺:

$$Fe^0 + 2H^- \leftrightarrow Fe^{2+} + H_2$$
 (2.6)

Η καθοδική αντίδραση ποικίλει με την αντιδραστικότητα των διαθέσιμων δεκτών ηλεκτρονίων, όπως το Η⁺ και το H₂O σε υδατικά διαλύματα. Εάν οι συνθήκες είναι αερόβιες, η καθοδική αντίδραση παράγει O₂, το οποίο είναι δέκτης ηλεκτρονίων και έτσι δεν παράγεται H₂:

$$Fe0 + 2H2O \leftrightarrow Fe2+ + H2 + 2OH- (αναερόβια διάβρωση)$$
(2.7)

$$Fe0 + 2H_2O + O_2 \leftrightarrow 2Fe^{2+} + 4OH^- (αερόβιες συνθήκες)$$
(2.8)

Το ζεύγος οξειδοαναγωγής που σχηματίζεται από την οξείδωση του στοιχειακού σιδήρου έχει δυναμικό αναγωγής -0,440 V. Για αυτό το λόγο, ο στοιχειακός σίδηρος μπορεί να ανάγει ιόντα υδρογόνου, ανθρακικές, θειϊκές ρίζες καθώς και αλκυλαλδεΰδες. Τόσο η εξίσωση (2.7) όσο και η (2.8) προκαλούν αύξηση του pH (Tang, 2004).

2.3 Χαρακτηριστικά των ρυπαντών

2.3.1 Κάδμιο

Το κάδμιο αποτελεί απειλή για την δημόσια υγεία παγκοσμίως καθώς εντοπίζεται ολοένα και περισσότερο σε φυσικές πηγές νερού. Έτσι, τα εργοστάσια παραγωγής νερού τα οποία αντλούν νερό από ρυπασμένες πηγές αντιμετωπίζουν αυξανόμενα προβλήματα για την παραγωγή επιθυμητής ποιότητας νερού (Alemayehu et al., 2009).

Το κάδμιο ανήκει στα εξαιρετικά επιβλαβή βαρέα μέταλλα. Είναι αρκετά κινητικό στο έδαφος και παρουσιάζεται κυρίως ως οργανικά δεσμευμένο, ανταλλάξιμο και διαλυτό στο νερό. Όσον αφορά τους γενικούς μηχανισμούς προσρόφησης, η επιφανειακή συμπλοκοποίηση με ασβεστίτη και οξείδια, όπως αυτά του αλουμινίου, του σιδήρου και του μαγγανίου, είναι ο βασικός μηχανισμός προσρόφησης καδμίου σε χαμηλές συγκεντρώσεις (<10⁻⁵ M). Ταυτόχρονα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις (>10⁻⁵ M), μια μη ειδική διεργασία προσρόφησης, όπως η ανταλλαγή κατιόντων, είναι ο πιθανότερος μηχανισμός προσρόφησης. Πολλοί παράγοντες μπορούν να τροποποιήσουν την προσρόφηση του καδμίου στο έδαφος. Για παράδειγμα, μπορεί να μειωθεί σε συνθήκες χαμηλού pH ενώ μπορεί να αυξηθεί όταν υπάρχουν διαλύματα χαμηλής ιοντικής ισχύος και σε χαμηλές συγκεντρώσεις ασβεστίου, χλωρίου και ψευδαργύρου. Για την πρόβλεψη της κινητικότητας και της διατήρησης του καδμίου σε γεωργικά και φυσικά εδάφη και για την σωστή χρήση των τεχνολογιών αποκατάστασης, είναι σημαντική η κατανόηση της κατανομής του καδμίου ανάμεσα στη στερεή φάση του εδάφους και του διαλύματος (Panuccio et al., 2007).

Η παρουσία καδμίου πάνω από τα επιτρεπτά όρια προκαλεί αρκετά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία. Υπερβολικές λήψεις καδμίου προκαλούν βλάβη στο συκώτι, τη σπλήνα και το νεφρό, ανεπάρκεια στους πνεύμονες, πνευματική διαταραχή, υπέρταση, εκφυλισμό των οστών, μυϊκές και καρδιαγγειακές δυσλειτουργίες και καρκίνο (Alemayehu et al., 2009).

2.3.2 Χαλκός

Βαρέα μέταλλα όπως ο χαλκός είναι σημαντικά για τον άνθρωπο σε μικρές ποσότητες, παίζουν ρόλο στην παραγωγή σημαντικών ενζύμων και συμμετέχουν άμεσα στον μεταβολισμού του σιδήρου διότι μέσω της σερουλοπλασμίνης μπορούν να οξειδώσουν τον σίδηρο προτού μεταφερθεί στο αίμα και από εκεί στους ιστούς του σώματος (Soylak et al., 2009). Υπερβολική λήψη χαλκού (συγκέντρωση πάνω από 1 mg/L) έχει ως αποτέλεσμα την αιμοχρωμάτωση και γαστρεντερικές παθήσεις καθώς συσσωρεύεται στο συκώτι (Sari et al., 2007).

Οι κύριες πηγές ιόντων χαλκού είναι κυρίως τα απόβλητα βιομηχανιών καθαρισμού μετάλλων και λουτρών επιμετάλλωσης, βιομηχανιών λιπασμάτων, βιομηχανιών παραγωγής χάρτου (Sari et al., 2007) και βιομηχανιών επεξεργασίας λυμάτων από αποχετεύσεις (Šljivić et al., 2008).

2.3.3 Κοβάλτιο

Το κοβάλτιο ανήκει στα τοξικά βαρέα μέταλλα (Kocaoba et al., 2005) και προέρχεται από την εξόρυξη μεταλλευμάτων, τις βιομηχανίες ηλεκτρονικών ειδών, ηλεκτροεπικάλυψης, χρωμάτων καθώς και τη μεταλλουργική βιομηχανία.

Το κοβάλτιο ως ρυπαντής προκαλεί νευροτοξικολογικές παθήσεις, νευροτοξικότητα, καρκινογένεση, καρδιομυοπάθειες και βρογχικό άσθμα.

2.3.4 Νικέλιο

Το νικέλιο ανήκει στα τοξικά βαρέα μέταλλα που προκαλούν σοβαρές επιπτώσεις στη χλωρίδα και πανίδα όταν υπάρχει σε νερά στα οποία έχουν απορριφθεί βιομηχανικά απόβλητα. Παρά τους αυστηρούς κανονισμούς που απαγορεύουν την απρόσεχτη απόρριψή τους, το νικέλιο μπορεί να περιέχεται σε απόβλητα που παράγονται από βιομηχανίες καταλυτών, ηλεκτρικών συσκευών, χρωμάτων και υλικών επικάλυψης, εξαγωγικής μεταλλουργίας, εντομοκτόνων και μυκητοκτόνων, βακτηριοκτόνων, φωτογραφίας, λιπασπάτων κλπ. (Kocaoba et al., 2005).

Οι παθήσεις που μπορεί να εμφανιστούν στον άνθρωπο είναι αλλεργίες λόγω έκθεσης σε υλικά που περιέχουν νικέλιο καθώς και καρκινογενέσεις (Bhattacharyya et al., 2007).

2.3.5 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος είναι ένα σημαντικό μέταλλο από την πλευρά της περιβαλλοντικής τοξικολογίας καθώς μεταφέρεται στον αέρα και το νερό από ένα πλήθος πηγών όπως η τήξη του μολύβδου, η βιομηχανία μπαταριών, η βιομηχανία χαρτιού, πυρομαχικών, καυσίμων πλοίων και κατασκευής πλοίων (Chen et al., 2009). Όσον αφορά το πόσιμο νερό, η ρύπανσή του με μόλυβδο προκαλείται λόγω της διάβρωσης και έκπλυσης των σωλήνων μολύβδου και των συγκολλήσεων μολύβδου/κασσιτέρου των αγωγών χαλκού που χρησιμοποιούνται στο δίκτυο ύδρευσης (Das et al., 2008).

Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος των Η.Π.Α (USEPA), το επιτρεπτό όριο μολύβδου στο πόσιμο νερό είναι 0,015 mg/L. Όταν η συγκέντρωσή του υπερβεί αυτό το όριο, μπορεί να προκαλέσει βλάβες στους ανθρώπινους και υδρόβιους οργανισμούς. Η συνεχής έκθεση σε μόλυβδο προκαλεί οίδημα, ζημιά σε όργανα συμπεριλαμβανομένων του συκωτιού, των νεφρών και της καρδιάς καθώς και διαταραχές στο ανοσοποιητικό σύστημα. Αρνητικές συνέπειες έχουν παρατηρηθεί σε συγκεντρώσεις μολύβδου 0,01-5,0 mg/L (Anoop Krishnan et al., 2008).

Κεφάλαιο 3°

Πειραματικό μέρος

3.1 Χαρακτηρισμός ενεργών υλικών

Στη συνέχεια παρατίθενται πληροφορίες για τα ενεργά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές προσρόφησης σε κωνικές φιάλες για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων.

3.1.1 Στοιχειακός σίδηρος

Ο στοιχειακός σίδηρος που χρησιμοποιήθηκε, αγοράστηκε από την εταιρία Gotthart Maier με έδρα τη Γερμανία. Η ορυκτολογική ανάλυση που έγινε με XRD και SEM, επιβεβαίωσε την ύπαρξη σιδήρου σε ποσοστό 92 % κ.β. και προσμίξεις (γραφίτης, πυρίτιο) σε ποσοστό 8% κ.β.

3.1.2 Φυσικός ζεόλιθος

Ο φυσικός ζεόλιθος αγοράστηκε από την εταιρία Αργυρομεταλλευμάτων και Βαρυτίνης Α.Ε. Σύμφωνα με την ορυκτολογική ανάλυση, αποτελείται κυρίως από κλινοπτιλόλιθο.

3.1.3 Ενεργοποιημένος άνθρακας

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας αγοράστηκε από την εταιρία Donau Chemie, με έδρα στην Αυστρία. Ανάλυση με TG, προκάλεσε απώλεια μόνο του ύδατος των πόρων. Το ποσοστό της τέφρας στο υλικό είναι μικρότερο από 12% (Μπαζδάνης, 2009).

Στον Πίνακα 3.1 παρουσιάζεται η χημική σύσταση των υλικών, καθώς και οι σημαντικότερες ιδιότητές τους.

(% к.в)	Στοιχειακός σίδηρος (Fe ⁰)	Ενεργοποιημένος άνθρακας	(% к.в.)	Φυσικός ζεόλιθος
 Fe	92.03		Fe ₂ O ₂	1.23
C	3,31	79,74	Na ₂ O	1,0
Si	2,04	,	SiO ₂	70,44
Mn	0,63		AI_2O_3	13,11
Al	0,16		CaO	4,43
S	0,09	0,36	MgO	0,93
Ni	0,06		TiO ₂	0,25
Cr	0,05		K ₂ O	1,87
Р	0,04		H₂O	6,78
H₂O	0,4	5,45		
рН	5,1-5,3	10,23		7,87
Φαινόμενη				
πυκνότητα	2,7-2,9	0,45		0,85-1,1
(g/cm³)				
Κοκκομετρία (mm)	0,2-1,0	1,5-4,0		0,2-1,0
Ειδική επιφάνεια (m²/g)	0,0482	900,67		15,58

Πίνακας 3.1: Χημική σύσταση και ιδιότητες των ενεργών υλικών

3.2 Χαρακτηρισμός των ρυπαντών

Οι ρυπαντές που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές προσρόφησης σε κωνικές φιάλες, είναι οι παρακάτω:

- Pb ως θειϊκός μόλυβδος (PbSO₄)
- Cu ως ένυδρος θειϊκός χαλκός (CuSO₄.5H₂O)
- Νί ως ένυδρο θειϊκό νικέλιο (NiSO₄.6H₂O)
- Cd ως ένυδρο θειϊκό κάδμιο (3CdSO₄.8H₂O)
- Co ως ένυδρο θειϊκό κοβάλτιο (CoSO₄.xH₂O)

3.3 Πειραματική διαδικασία

3.3.1 Πρώτη φάση πειραμάτων

Η πρώτη φάση των δοκιμών προσρόφησης σε κωνικές φιάλες (όγκου 500 mL) περιελάμβανε πέντε σειρές πειραμάτων. Κάθε σειρά πειραμάτων μελετούσε την απομάκρυνση 10 mg/L από το κάθε μέταλλο (Pb, Cu, Ni, Cd και Co) με συγκέντρωση ενεργού υλικού (ζεόλιθος, ενεργοποιημένος άνθρακας και στοιχειακός σίδηρος) 2 g/L.

3.3.2 Δεύτερη φάση πειραμάτων

Η δεύτερη φάση των δοκιμών προσρόφησης περιελάμβανε τέσσερις σειρές πειραμάτων. Στις δύο πρώτες μελετήθηκε ξεχωριστά η απομάκρυνση 10 mg/L Cd και Cu από ενεργοποιημένο άνθρακα σε συγκεντρώσεις 0,5 g/L, 1 g/L και 5 g/L. Στις δύο επόμενες μελετήθηκε ξεχωριστά η απομάκρυνση 10 mg/L Cd και Cu από ζεόλιθο σε συγκεντρώσεις 0,5 g/L, 1 g/L και 5 g/L.

3.3.3 Τρίτη φάση πειραμάτων

Η τρίτη φάση των δοκιμών προσρόφησης περιελάμβανε δύο σειρές πειραμάτων. Στην πρώτη μελετήθηκε η απομάκρυνση 1000 mg/L και 2000 mg/L Cu από στοιχειακό σίδηρο συγκέντρωσης 2 g/L, ενώ στη δεύτερη μελετήθηκε η απομάκρυνση 1000 mg/L και 2000 mg/L Ni από στοιχειακό σίδηρο συγκέντρωσης 2 g/L.

Στον Πίνακα 3.2 παρουσιάζεται συγκεντρωτικά ο πειραματικός σχεδιασμός που περιγράφηκε προηγούμενα.

Η ταχύτητα ανάδευσης του κάθε διαλύματος ήταν 250 rpm και η θερμοκρασία των διαλυμάτων διετηρείτο στους 25°C. Δείγματα όγκου 50 mL έκαστο, λαμβάνονταν μετά από 1 λεπτό, 15 λεπτά, 30 λεπτά, 6 ώρες, 24 ώρες, 48 ώρες, 72 ώρες και 120 ώρες. Μετά από κάθε δειγματοληψία προσθέτονταν στο διάλυμα απεσταγμένο νερό ώστε ο όγκος να διατηρείται σταθερός.

Η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε και στις τρεις φάσεις των πειραμάτων φαίνεται στην Εικόνα 3.1.



Εικόνα 3.1: Πειραματική διάταξη

Φάση	Ρυπαντής	Συγκέντρωση ρυπαντή (mg/L)	Ενεργό υλικό	Συγκέντρωση ενεργού υλικού (g/L)
			Ζεόλιθος	
	Pb	10	Ενεργοποιημένος άνθρακας	2
			Στοιχειακός σίδηρος	
		10	Ζεόλιθος	
	Ni		Ενεργοποιημένος άνθρακας	2
			Στοιχειακός σίδηρος	
	Cu 10	Ζεόλιθος		
1		10	Ενεργοποιημένος άνθρακας	2
			Στοιχειακός σίδηρος	
			Ζεόλιθος	
	Со	10	Ενεργοποιημένος άνθρακας	2
			Στοιχειακός σίδηρος	
	Cd	10	Ζεόλιθος	
			Ενεργοποιημένος άνθρακας	2
			Στοιχειακός σίδηρος	
	Cu	10		0,5
			Ζεόλιθος	1
				5
			Ενεργοποιημένος άνθρακας	0,5
				1
2				5
_	Cd	Cd 10		0,5
			Ζεόλιθος	1
				5
			Ενεργοποιημένος άνθρακας	0,5
				1
		1000		5
	Ni Cu	1000	Στοιχειακός σίδηρος	
3		2000		2
-		1000		
		2000		

Πίνακας 3.2: Πειραματικός σχεδιασμός

3.3.4 Συντήρηση δειγμάτων

Μετά από την λήψη κάθε δείγματος και την μέτρηση του pH, του Eh και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, προσθέτονταν 2 σταγόνες πυκνού υδροχλωρικού οξέως (HCl), για την αποφυγή καταβύθισης ιόντων, και φυλάσσονταν στο ψυγείο έως ότου γίνει η μέτρηση της συγκέντρωσης του κάθε μετάλλου στο κάθε δείγμα.

3.4 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh είναι το πεχάμετρο HANNA pH 211 pH / Eh.



Εικόνα 3.2: Πεχάμετρο ΗΑΝΝΑ pH 211 pH / Eh

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι το αγωγιμόμετρο HANNA EC 215. Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με χρήση φλογοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (JENWAY).

Επιπλέον, στα διαλύματα όπου ήταν εφικτή η συλλογή ιζήματος, πραγματοποιήθηκε ανάλυση με χρήση περίθλασης ακτίνων – X (XRD). Η ανάλυση πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας, με περιθλασίμετρο τύπου τύπου Bruker D8 Advance με χρήση λυχνίας Cu. Το φάσμα σάρωσης κυμαίνεται από 3° έως 70° 2θ, με βήμα 0.03° και χρόνο μέτρησης 4 δευτερόλεπτα/ βήμα. Η ποιοτική ανάλυση πραγματοποιήθηκε μέσω του λογισμικού Diffrac Plus (Bruker) και τη βάση δεδομένων PDF.



Εικόνα 3.3: Αγωγίμετρο HANNA EC 215

Για την ανάδευση των διαλυμάτων χρησιμοποιήθηκαν μαγνητικοί αναδευτήρες AGIMATIC – ED της εταιρείας SELECTA.

Κεφάλαιο 4°

Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1 Απομάκρυνση Μολύβδου (Pb)

4.1.1 Απομάκρυνση Μολύβδου (Pb) από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο

Στο Σχήμα 4.1 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH. Η αρχική συγκέντρωση του μολύβδου (Pb) είναι 11,3 mg/L και του κάθε ενεργού υλικού 2 g/L.



Σχήμα 4.1: Διακύμανση pH συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα (μόνο με Pb) έχει ελαφρώς όξινο pH (5,23), ενώ με την πάροδο του χρόνου οι τιμές μεταφέρονται στη βασική περιοχή. Υψηλότερες τιμές pH καταγράφονται στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα ενώ χαμηλότερες στο διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο.

Το pH στο διάλυμα του ζεολίθου παρουσιάζει αρχικά ήπια αυξητική τάση και στη συνέχεια σταθεροποιείται σε τιμές πλησίον του 7. Αυτό οφείλεται σε προσρόφηση κατιόντων υδρογόνου (Η⁺), σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$\equiv S - OH + H_{aq}^{+} \rightleftharpoons S - OH_{2}^{+}$$
(4.1)

$$\equiv S - O^- + H_{aq}^+ \rightleftharpoons S - OH \tag{4.2}$$

όπου S: το επιφανειακό κεντρικό μέταλλο (π.χ. Si και Al) (Doula et al., 2007).

Η ασθενής τάση αύξησης του pH στο διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο εκτιμάται ότι οφείλεται στην παραγωγή OH⁻, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$$Fe^{0} + 2H_{2}O \rightarrow Fe^{2+} + H_{2} + 2OH^{-}$$
 (4.3)

$$Fe^{0} + H_{2}O + \frac{1}{2}O_{2} \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^{-}$$
 (4.4)

και στην παραγωγή H^{\dagger} από πιθανές αντιδράσεις καταβύθισης.

Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh).



Σχήμα 4.2: Διάγραμμα του Eh συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι στο αρχικό διάλυμα επικρατούν ελαφρά οξειδωτικές συνθήκες (Eh = 111,9 mV).

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο το Eh μειώνεται με σταθερό ρυθμό μέχρι τις 24 ώρες και μετά σταθεροποιείται σε τιμές μεταξύ 0 – 11 mV, υποδηλώνοντας την παρουσία αναγωγικών συνθηκών στο διάλυμα.

Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα το Eh μειώνεται κατακόρυφα και μετά από 24 ώρες φθάνει στα – 100 mV, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζεται μια ελαφρά αυξητική τάση έως τα – 80 mV υποδηλώνοντας ότι οι συνθήκες στο διάλυμα είναι εξαιρετικά αναγωγικές.

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου, παρατηρείται αύξηση του Eh κατά τις πρώτες 6 ώρες υποδηλώνοντας ήπια οξειδωτικές συνθήκες, ενώ στη συνέχεια μειώνεται στη τιμή 35 mV και σταθεροποιείται έως το τέλος του πειράματος. Η αρχική αύξηση του Eh οφείλεται στην διάβρωση του σιδήρου και στην παραγωγή ιόντων Fe²⁺ στο διάλυμα. Λόγω του σχετικά χαμηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής δεν αναμένεται οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή σίδηρο, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:

$$Fe^{2+} + \frac{1}{2}H_2O + \frac{1}{4}O_2 \to Fe^{3+} + OH^-$$
 (4.5)

$$Fe^0 + 2Fe^{3+} \rightarrow 3Fe^{2+} \tag{4.6}$$

Στο Σχήμα 4.3 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.)



Σχήμα 4.3: Διάγραμμα της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου

Από το Σχήμα 4.3 προκύπτει ότι οι τιμές της αγωγιμότητας είναι σε αντιστοιχία με τις τιμές του pH και του Eh.

Στα πρώτα λεπτά όλων των πειραμάτων παρατηρείται κατακόρυφη πτώση των αγωγιμοτήτων σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 10 – 20 μS/cm. Στη συνέχεια οι τιμές της αγωγιμότητας στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου σχεδόν μηδενίζονται ενώ στα άλλα δύο διαλύματα παρουσιάζουν μικρή αυξητική τάση αλλά δεν ξεπερνούν τα 40 – 45 μS/cm.

Στο Σχήμα 4.4 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του μολύβδου (Pb).



Σχήμα 4.4: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Pb συναρτήσει του χρόνου

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4.4 στα πρώτα 30 λεπτά το ποσοστό απομάκρυνσης του Pb λόγω προσρόφησης στο ζεόλιθο φθάνει το 85,28 %. Αντίστοιχα υψηλά ποσοστά 82,34 % και 81,66 % παρατηρούνται μετά από 6 ώρες όταν χρησιμοποιούνται ενεργοποιημένος άνθρακας και στοιχειακός σίδηρος, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται σταδιακά και μετά από 120 ώρες κυμαίνεται μεταξύ 60 – 70 %. Εκτιμάται ότι μία από τις αντιδράσεις που συμβάλλουν στην απομάκρυνση του Pb από τον στοιχειακό σίδηρο, είναι η παρακάτω:

$$Fe^0 + Pb^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Pb^0 \tag{4.7}$$

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο βέλτιστος χρόνος απομάκρυνσης του Pb είναι 30 λεπτά για τον ζεόλιθο και 6 ώρες για τον ενεργοποιημένο άνθρακα και τον στοιχειακό σίδηρο, αντίστοιχα.

Επίσης, από τα Σχήματα 4.1 και 4.4 παρατηρείται ότι το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης του Pb λόγω προσρόφησης στο ζεόλιθο (85,28%) λαμβάνει χώρα σε pH 6. Στον στοιχειακό σίδηρο το αντίστοιχο ποσοστό (81,66%) λαμβάνει χώρα σε pH 6,2 και στον ενεργοποιημένο άνθρακα (82,34%) σε pH 8.

4.2 Απομάκρυνση Νικελίου (Ni)

4.2.1 Απομάκρυνση Νικελίου (Ni) από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο

Στο Σχήμα 4.5 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH. Η αρχική συγκέντρωση του νικελίου (Ni) είναι 8,9 mg/L και του κάθε ενεργού υλικού 2 g/L.



Σχήμα 4.5: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου

Το αρχικό διάλυμα (μόνο με Ni) έχει pH ίσο με 5,54. Από το Σχήμα 4.5 προκύπτει ότι τα διαλύματα που περιέχουν ζεόλιθο και ενεργοποιημένο άνθρακα παρουσιάζουν αρχικά αύξηση του pH (μέχρι τις 24 ώρες), οι τιμές των οποίων σταθεροποιούνται στη συνέχεια μεταξύ 6,5 – 7.

Η αρχική αύξηση του pH στο διάλυμα του ζεολίθου, οφείλεται σε προσρόφηση κατιόντων υδρογόνου (H⁺), σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4.1) και (4.2).

Στο διάγραμμα που περιέχεται στοιχειακός σίδηρος το pH αυξάνεται με βραδύτερο ρυθμό και μετά από 120 ώρες φτάνει την τιμή 7,7.

Στο Σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh).



Σχήμα 4.6: Διακύμανση του Eh συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι στο αρχικό διάλυμα επικρατούν ήπια αναγωγικές συνθήκες (Eh = 93,9 mV).

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο το Eh μειώνεται κατακόρυφα μέχρι τις 6 ώρες στα 9 mV όπου και σταθεροποιείται μέχρι τις 24 ώρες και μετά συνεχίζει να μειώνεται με βραδύτερο ρυθμό έως τα – 20 mV, υποδηλώνοντας ότι οι συνθήκες στο διάλυμα είναι στα όρια ήπιων – ισχυρά αναγωγικών.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα το Eh μειώνεται με γρήγορο ρυθμό και μετά από 24 ώρες φθάνει στα – 32 mV. Στη συνέχεια, μέχρι τις 72 ώρες, παρουσιάζει μια ελαφρώς αυξητική τάση έως τα – 26 mV και τέλος μειώνεται στα – 44 mV, υποδηλώνοντας ότι οι συνθήκες στο διάλυμα είναι ισχυρά αναγωγικές.

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου, παρατηρείται κατακόρυφη μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής μέχρι τις 6 ώρες (51,5 mV) ενώ στη συνέχεια μειώνεται με μικρότερο ρυθμό και φθάνει έως τα – 78,4 mV.

Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.


Σχήμα 4.7: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου

Στις πρώτες 6 ώρες όλων των πειραμάτων παρατηρείται κατακόρυφη πτώση της αγωγιμότητας σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 19 – 30 μS/cm. Στη συνέχεια, οι τιμές της αγωγιμότητας στο διάλυμα του ζεολίθου διατηρούνται σταθερές μέχρι το τέλος του πειράματος (28 μS/cm), πλην μιας αυξομείωσης που παρατηρείται στο διάστημα μεταξύ 48 – 72 ωρών όπου η αγωγιμότητα φτάνει τα 40 μS/cm.

Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα παρατηρείται αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέχρι τις 48 ώρες και μετά σταθεροποιείται σε τιμές μεταξύ 54 – 62 μS/cm.

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου παρατηρείται μείωση με μικρότερο ρυθμό έως ότου οι τιμές Ε.C. σχεδόν μηδενίζονται.

Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του νικελίου (Ni).



Σχήμα 4.8: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Νί συναρτήσει του χρόνου

Από το Σχήμα 4.8 προκύπτει ότι ο ζεόλιθος και ο ενεργοποιημένος άνθρακας παρουσιάζουν ικανοποιητική απομάκρυνση του Νi. Όσον αφορά τον ζεόλιθο η απομάκρυνση ολοκληρώνεται σχεδόν τις 6 πρώτες ώρες όπου το ποσοστό φθάνει το 58 %. Μέχρι το τέλος του πειράματος το ποσοστό της απομάκρυνσης δεν παρουσιάζει μεγάλη μεταβολή, φτάνοντας το 64 %.

Όταν χρησιμοποιείται ενεργοποιημένος άνθρακας το ποσοστό απομάκρυνσης είναι 42 % τις 6 πρώτες ώρες και στη συνέχεια αυξάνεται σταδιακά και μετά από 120 ώρες φθάνει το 72 %.

Ο στοιχειακός σίδηρος παρουσιάζει εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης η οποία φθάνει το 91 % τις 6 πρώτες ώρες. Η απομάκρυνση σταθεροποιείται μετά τις 24 ώρες σε ποσοστό 96 %. Εκτιμάται ότι μία από τις αντιδράσεις που συμβάλλουν στην απομάκρυνση του Ni είναι η:

$$Fe^{0} + Ni^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Ni^{0}$$
 (4.8)

Είναι πιθανό ένα ποσοστό του Ni να απομακρύνεται (συμπαρασύρεται) με τα προϊόντα καταβύθισης του σιδήρου με βάση την παρακάτω αντίδραση:

$$Fe^{2+} + CO_3^{2-} / OH^- \rightarrow \pi$$
ροϊόντα καταβύθισης δισθενούς σιδήρου (4.9)

Λόγω των τιμών pH και Eh που παρατηρούνται στο διάλυμα εκτιμάται, όπως προαναφέρθηκε, ότι δεν οξειδώνεται ο δισθενής σίδηρος προς τρισθενή, ώστε να λάβει χώρα η παρακάτω αντίδραση:

$$Fe^{3+} + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+$$
 (4.10)

Προϊόντα καταβύθισης μπορούν να υπάρξουν και λόγω των αντιδράσεων:

$$4Fe^{0} + SO_{4}^{2-} + 9H^{+} \rightarrow 4Fe^{2+} + HS^{-} + 4H_{2}O$$
(4.11)

$$SO_4^{2-} + 4H_2 \rightarrow HS^- + 3H_2O + OH^-$$
 (4.12)

$$4Fe^{2+} + HS^{-} + 7OH^{-} \rightarrow FeS_{(am)} + 3Fe(OH)_{2(am)} + H_2O$$
(4.13)

εκτιμάται όμως ότι αυτές λαμβάνουν χώρα σε μικρή κλίμακα.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο βέλτιστος χρόνος απομάκρυνσης του νικελίου (Ni) είναι 6 ώρες για τον ζεόλιθο, 120 ώρες για τον ενεργοποιημένο άνθρακα και 6 ώρες για τον στοιχειακό σίδηρο.

Επιπλέον, από τα Σχήματα 4.5 και 4.8 παρατηρείται ότι στο διάλυμα του ζεόλιθου το ποσοστό απομάκρυνσης του νικελίου (Ni) που επιτυγχάνεται στις 6 πρώτες ώρες (58 %) λαμβάνει χώρα σε pH 6,2. Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης (72 %) λαμβάνει χώρα σε pH 7. Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου το ποσοστό απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται στις 6 πρώτες ώρες (91 %) λαμβάνει χώρα σε pH 5,5.

4.2.2 Απομάκρυνση υψηλών συγκεντρώσεων Νικελίου (Ni) από στοιχειακό σίδηρο

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH. Οι αρχικές συγκεντρώσεις του νικελίου (Ni) είναι 1072 mg/L και 2012 mg/L ενώ του στοιχειακού σιδήρου είναι 2 g/L.



Σχήμα 4.9: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι τα αρχικά διαλύματα (μόνο με Ni) έχουν ελαφρά όξινο pH (6,25 – 6,35).

Από το Σχήμα 4.9 προκύπτει ότι και στα δύο διαλύματα το pH παρουσιάζει ελαφρά πτωτική τάση μέχρι το τέλος του πειράματος, όπου και η τιμή του σταθεροποιείται στην περιοχή του 5,5.

Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh).



Σχήμα 4.10: Διακύμανση του Eh συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι στα αρχικά διαλύματα επικρατούν ήπια αναγωγικές συνθήκες (Eh = 46 – 53 mV).

Στο διάλυμα που περιέχει Ni συγκέντρωσης 1072 mg/L το Eh αυξάνεται κατά τα πρώτα 15 λεπτά και φτάνει τα 64 mV ενώ μέχρι τα 30 λεπτά μειώνεται στα 49 mV. Στη συνέχεια και μέχρι το τέλος του πειράματος παρουσιάζει αυξητική τάση, φτάνοντας τα 112 mV, υποδηλώνοντας την ύπαρξη ήπια οξειδωτικών συνθηκών στο διάλυμα.

Στο διάλυμα που περιέχει Ni συγκέντρωσης 2012 mg/L το Eh φτάνει κατά το πρώτο λεπτό στα 80 mV ενώ μέχρι τα 30 λεπτά παρουσιάζει πτωτική τάση και φτάνει στα 49 mV. Στη συνέχεια παρουσιάζει απότομη αύξηση στα 80 mV μέχρι τις 6 ώρες και μέχρι το τέλος του πειράματος συνεχίζει να αυξάνεται έως τα 100 mV, υποδηλώνοντας την ύπαρξη ήπια οξειδωτικών συνθηκών στο διάλυμα.

Η αρχική αύξηση του Eh και στα δύο διαλύματα οφείλεται στην διάβρωση του σιδήρου και την απελευθέρωση ιόντων Fe²⁺ στο διάλυμα.

Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.).



Σχήμα 4.11: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα Ni συγκέντρωσης 1072 mg/L έχει τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας 2,37 mS/cm ενώ το αρχικό διάλυμα Ni συγκέντρωσης 2012 mg/L έχει τιμή 4,14 mS/cm.

Στο διάλυμα που περιέχει Ni συγκέντρωσης 1917 mg/L παρατηρείται μικρή αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας κατά το πρώτο λεπτό στα 2,60 mS/cm και στη συνέχεια μείωσή της και σταθεροποίηση μέχρι το τέλος του πειράματος στα 2,45 mS/cm.

Στο διάλυμα που περιέχει Ni συγκέντρωσης 2012 mg/L παρατηρείται επίσης μικρή αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα 4,30 mS/cm. Στη συνέχεια η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται και μέχρι το τέλος του πειράματος σταθεροποιείται στην περιοχή των 4,15 mS/cm.

Επιπλέον, από τα Σχήματα 4.7 και 4.11 παρατηρείται ότι η ηλεκτρική αγωγιμότητα του διαλύματος με Ni συγκέντρωσης 10 mg/L είναι μικρότερη κατά τρεις τάξεις μεγέθους από αυτήν που καταγράφεται στα διαλύματα με Ni συγκέντρωσης 1000 και 2000 mg/L.

Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του νικελίου (Ni) και στο Σχήμα 4.13 η διακύμανση της συγκέντρωσης του δισθενούς σιδήρου (Fe²⁺) στα διαλύματα.



Σχήμα 4.12: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Νί συναρτήσει του χρόνου



Σχήμα 4.13: Διακύμανση της συγκέντρωσης (mg/L) του Fe²⁺ συναρτήσει του χρόνου

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4.12 τα ποσοστά απομάκρυνσης του Ni και στις δύο περιπτώσεις είναι μικρά και κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 2 % – 10 %.

Επιπλέον, στο Σχήμα 4.13 παρατηρείται ότι με την πάροδο του χρόνου αυξάνεται η συγκέντρωση των ιόντων του δισθενούς σιδήρου και στα δύο διαλύματα. Μέχρι το τέλος του πειράματος, η συγκέντρωση του Fe²⁺ έχει φτάσει στα 85 και 183 mg/L στο διάλυμα που περιέχει Ni σε συγκέντρωση 1072 και 2012 mg/L, αντίστοιχα. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο στοιχειακός σίδηρος συγκέντρωσης 2 g/L δεν παρουσιάζει ικανοποιητική απομάκρυνση του Ni, όταν αυτό βρίσκεται σε υψηλές συγκεντρώσεις.

4.3 Απομάκρυνση Χαλκού (Cu)

4.3.1 Απομάκρυνση Χαλκού (Cu) από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο

Στο Σχήμα 4.14 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH. Η αρχική συγκέντρωση του χαλκού (Cu) είναι 10,2 mg/L και του κάθε ενεργού υλικού 2 g/L.



Σχήμα 4.14: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα (μόνο με Cu) έχει ελαφρά όξινο pH (5,59).

Το pH στο διάλυμα του ζεολίθου παρουσιάζει μια ήπια αυξητική τάση και σταθεροποιείται στην περιοχή 6 − 6,5 από τις πρώτες 6 ώρες. Αυτή οφείλεται σε προσρόφηση κατιόντων υδρογόνου (H⁺), σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4.1) και (4.2).

Το pH στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα παρουσιάζει αρχικά (μέχρι τις 48 ώρες) μεγάλη αύξηση, ενώ στη συνέχεια σταθεροποιείται στην περιοχή του 8.

Το pH στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου παρουσιάζει πτωτική τάση για να φτάσει στις 6 ώρες την τιμή 4,8, στη συνέχεια σταθεροποιείται και ακολούθως παρουσιάζει αύξηση (μετά από 48 ώρες) μέχρι την τιμή 8. Η αύξηση του pH στο διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο εκτιμάται ότι οφείλεται στην παραγωγή OH⁻, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4.3) και (4.4).

Στο Σχήμα 4.15 παρουσιάζεται η διακύμανση του Eh.



Σχήμα 4.15: Διακύμανση του Eh συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι στο αρχικό διάλυμα (μόνο με Cu) επικρατούν ήπια αναγωγικές συνθήκες (90,9 mV).

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο το Eh μειώνεται μέχρι τις 6 ώρες και σταθεροποιείται σε τιμές μεταξύ 51 – 56 mV, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζει μικρή πτωτική τάση έως τα 32 mV, υποδηλώνοντας ότι οι συνθήκες στο διάλυμα διατηρούνται ήπια αναγωγικές.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα παρατηρείται μείωση του Eh μέχρι τις 48 ώρες στα – 57 mV και στη συνέχεια σταθεροποιείται σε αυτά τα επίπεδα, υποδηλώνοντας ισχυρά αναγωγικές συνθήκες.

Το Eh στο διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο παρουσιάζει αύξηση μετά από 1 λεπτό έως την τιμή 146 mV και μείωση μέχρι τα 30 λεπτά στην τιμή 89 mV. Ev συνεχεία αυξάνεται και σταθεροποιείται σε τιμές μεταξύ 120 – 140 mV μέχρι τις 48 ώρες για να μειωθεί και να φτάσει τα – 43 mV, υποδηλώνοντας ότι οι τελικές συνθήκες στο διάλυμα είναι εξαιρετικά αναγωγικές. Η αρχική αύξηση του Eh οφείλεται στην διάβρωση του σιδήρου και στην μεταφορά ιόντων Fe²⁺ στο διάλυμα. Λόγω του χαμηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής δεν αναμένεται οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή σίδηρο, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4.5) και (4.6).

Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.)



Σχήμα 4.16: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου

Η ηλεκτρική αγωγιμότητα στο διάλυμα του ζεολίθου παρουσιάζει αύξηση μέχρι τις 6 ώρες και σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 60 – 65 μS/cm, μέχρι το τέλος του πειράματος.

Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει μείωση στα πρώτα 30 λεπτά φτάνοντας την τιμή 43 μS/cm. Μέχρι τις 48 ώρες παρατηρείται διακύμανση της αγωγιμότητας μεταξύ 40 – 50 μS/cm, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται αύξησή της στα 85 μS/cm.

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει απότομη αύξηση μετά από 1 λεπτό και φτάνει τα 88 μS/cm, στη συνέχεια παρατηρείται απότομη μείωσή της μέχρι τα 30 λεπτά στη τιμή 38 μS/cm ενώ μέχρι το τέλος του πειράματος παρουσιάζει πιο ήπια πτωτική τάση και σταθεροποίησή της σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 16 – 19 μS/cm.

Στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του χαλκού (Cu).

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4.17 τα πρώτα 15 λεπτά το ποσοστό απομάκρυνσης του Cu λόγω προσρόφησης στο ζεόλιθο φθάνει το 45 %. Στη συνέχεια το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται σταδιακά και μετά από 48 ώρες μηδενίζεται.

Αντίθετα, υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης 91,7 % και 85,8 % παρατηρούνται μετά από 24 ώρες όταν χρησιμοποιούνται στοιχειακός σίδηρος και ενεργοποιημένος άνθρακας αντίστοιχα. Στη συνέχεια το ποσοστό απομάκρυνσης στο διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο σταθεροποιείται στο 90 %, ενώ στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα μειώνεται σταδιακά και μετά από 120 ώρες φτάνει το 57,4 %.



Σχήμα 4.17: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%)του Cu συναρτήσει του χρόνου

Όπως αναφέρθηκε προηγούμενα, στο διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο παρατηρείται εξαρχής ραγδαία αύξηση της απομάκρυνσης. Η γρήγορη αυτή απομάκρυνση οφείλεται κυρίως στην αναγωγή και την επακόλουθη απόθεση του Cu⁰ στην επιφάνεια του σιδήρου, σύμφωνα με την αντίδραση (Komnitsas et al., 2007):

$$Fe^0 + Cu^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cu^0 \tag{4.14}$$

Επίσης, είναι πιθανό ένα ποσοστό του Cu να απομακρύνεται με τα προϊόντα καταβύθισης του σιδήρου, σύμφωνα με την αντίδραση (4.9).

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο βέλτιστος χρόνος απομάκρυνσης του Cu είναι 24 ώρες για τον ενεργοποιημένο άνθρακα και τον στοιχειακό σίδηρο και 30 λεπτά για τον ζεόλιθο.

Επιπλέον, από τα Σχήματα 4.14 και 4.17 παρατηρείται ότι το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης του χαλκού (Cu) λόγω προσρόφησης στο ζεόλιθο (45 %) λαμβάνει χώρα σε pH 5,9. Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα το αντίστοιχο ποσοστό (85,5 %) λαμβάνει χώρα σε pH 7,7 ενώ στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου το αντίστοιχο ποσοστό (91,7 %) λαμβάνει χώρα σε pH 4,9.

4.3.2 Απομάκρυνση Χαλκού (Cu) από διάφορες συγκεντρώσεις ζεόλιθου

Στο Σχήμα 4.18 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH. Η αρχική συγκέντρωση του χαλκού (Cu) είναι 9,9 mg/L και του ζεόλιθου 0,5 g/L, 1 g/L και 5 g/L.

Παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα (μόνο με Cu) έχει ελαφρά όξινο pH (6,02).



Σχήμα 4.18: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου

Από το Σχήμα 4.18 προκύπτει ότι το pH και στις τρεις συγκεντρώσεις ενεργών υλικών παρουσιάζει μια ήπια αυξητική τάση, καταλήγοντας σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 6,2 – 6,9. Αυτή οφείλεται σε προσρόφηση κατιόντων υδρογόνου (H⁺), σύμφωνα με τις εξισώσεις (4.1) και (4.2).

Στο Σχήμα 4.19 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh).



Σχήμα 4.19: Διακύμανση του Eh συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι στο αρχικό διάλυμα (μόνο με Cu) επικρατούν ήπια αναγωγικές συνθήκες (Eh = 66,4 mV).

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο σε συγκέντρωση 0,5 g/L, το Eh κατά το πρώτο λεπτό παρουσιάζει πτωτική τάση (60,1 mV) ενώ αυξάνεται με σταθερό ρυθμό μέχρι τις 24 ώρες και σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται στα 70 mV μέχρι τις 48 ώρες. Στη συνέχεια παρουσιάζει μια ελαφρά μείωση και σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 57 – 59 mV, υποδηλώνοντας ότι στο διάλυμα διατηρούνται οι ήπια αναγωγικές συνθήκες.

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο σε συγκέντρωση 1 g/L, το Eh παρουσιάζει αυξητική τάση (83,7 mV) κατά το πρώτο λεπτό ενώ μειώνεται και διατηρείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 60 – 69 mV μέχρι τις 24 ώρες. Στη συνέχεια μειώνεται σε τιμές που κυμαίνονται στα 50 mV και σταθεροποιείται μέχρι το τέλος του πειράματος, υποδηλώνοντας ότι διατηρούνται οι ήπια αναγωγικές συνθήκες του διαλύματος.

Το δυναμικό οξειδοαναγωγής στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο σε συγκέντρωση 5 g/L παρουσιάζει έντονη πτωτική τάση κατά τα πρώτα 30 λεπτά του πειράματος και σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται στα 47 mV μέχρι τις 24 ώρες. Στη συνέχεια παρουσιάζει ηπιότερη πτωτική τάση και σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 16 – 18 mV, μέχρι το τέλος του πειράματος, υποδηλώνοντας ότι στο διάλυμα διατηρούνται οι ήπια αναγωγικές συνθήκες.

Στο Σχήμα 4.20 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (Ε.C.) συναρτήσει του χρόνου.



Σχήμα 4.20: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.20, στα πρώτα 30 λεπτά όλων των πειραμάτων παρατηρείται μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Συγκεκριμένα, στο διάλυμα του ζεόλιθου με συγκέντρωση 0,5 g/L η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώνεται μετά από 30 λεπτά μέχρι την τιμή 33 μS/cm ενώ στη συνέχεια αυξάνεται στα 73 μS/cm μέχρι τις 48 ώρες. Μετά από μία ελαφρά μείωση στα 62 μS/cm αυξάνεται μέχρι τις 120 ώρες στα 70 μS/cm.

Στο διάλυμα του ζεόλιθου με συγκέντρωση 1 g/L η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώνεται μέχρι τα 30 λεπτά στα 33 μS/cm ενώ στη συνέχεια αυξάνεται στα 46 μS/cm και συνεχίζει ήπια αυξανόμενη μέχρι το τέλος του πειράματος φτάνοντας τα 53 μS/cm.

Στο διάλυμα του ζεόλιθου με συγκέντρωση 5 g/L η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μειώνεται έως τα 30 λεπτά μέχρι την τιμή 40 μS/cm και αυξάνεται μέχρι τις 48 ώρες σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 57 – 67 μS/cm. Στη συνέχεια παρουσιάζει εντονότερη αυξητική τάση και σταθεροποιείται έως το τέλος του πειράματος σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 87 – 90 μS/cm.

Στο Σχήμα 4.21, παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του χαλκού (Cu).



Σχήμα 4.21: Διακύμανση της απομάκρυνσης Cu (%) συναρτήσει του χρόνου

Όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.20, το ποσοστό απομάκρυνσης του Cu λόγω προσρόφησης σε ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5 g/L φτάνει το 31 % μέχρι τις 6 ώρες, όπου και σταθεροποιείται μέχρι τις 24 ώρες. Στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά και μετά από 120 ώρες φτάνει το 20 %.

Στο διάλυμα του ζεόλιθου συγκέντρωσης 1 g/L, το ποσοστό απομάκρυνσης του Cu φτάνει το 37 % μέχρι τα 15 λεπτά, όπου και σταθεροποιείται μέχρι τα 30 λεπτά. Στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά και μετά από 120 ώρες φτάνει το 8 %.

Στο διάλυμα του ζεόλιθου συγκέντρωσης 5 g/L, το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει το 66 % τα πρώτα 15 λεπτά και στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά φτάνοντας το 17 % μέχρι το τέλος του πειράματος.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο βέλτιστος χρόνος απομάκρυνσης του Cu είναι 6 ώρες για το ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5 g/L, 15 λεπτά για το ζεόλιθο συγκέντρωσης 1 g/L και επίσης 15 λεπτά για το ζεόλιθο συγκέντρωσης 5 g/L. Επιπλέον, από τα Σχήματα 4.18 και 4.21 παρατηρείται ότι το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης του Cu λόγω προσρόφησης σε ζεόλιθο ανεξαρτήτως συγκέντρωσης λαμβάνει χώρα σε pH περίπου 6,2.

4.3.3 Απομάκρυνση Χαλκού (Cu) από διάφορες συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα

Στο Σχήμα 4.22 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH. Η αρχική συγκέντρωση του χαλκού (Cu) είναι 9,6 mg/L και του ενεργοποιημένου άνθρακα 0,5 g/L, 1 g/L και 5 g/L.



Σχήμα 4.22: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα (μόνο με Cu) έχει ελαφρά όξινο pH (6,2).

Στο διάλυμα του περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L το pH αυξάνεται μέχρι τις 6 ώρες στην τιμή 6,6 ενώ μέχρι το τέλος του πειράματος σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 6,7 – 6,9.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 1 g/L το pH αυξάνεται με σταθερό ρυθμό και μέχρι το τέλος του πειράματος φτάνει την τιμή 7,7.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L το pH αυξάνεται στην τιμή 8 μέχρι τις 6 ώρες και στη συνέχεια σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 8 – 8,4 μέχρι το τέλος του πειράματος.

Στο Σχήμα 4.23 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh).



Σχήμα 4.23: Διακύμανση του Eh συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι στο αρχικό διάλυμα (μόνο με Cu) επικρατούν ήπια αναγωγικές συνθήκες (Eh = 56,3 mV).

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L το Eh παραμένει στα αρχικά επίπεδα μέχρι τα πρώτα 30 λεπτά. Στη συνέχεια μειώνεται σταδιακά, πλην μίας αύξησης στο διάστημα 6 – 24 ωρών στα 51 mV, μέχρι το τέλος του πειράματος φτάνοντας τα 17 mV. Αυτό υποδηλώνει ότι συνεχίζουν να επικρατούν ήπια αναγωγικές συνθήκες στο διάλυμα.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 1 g/L το Eh αυξάνεται κατακόρυφα μέχρι το πρώτο λεπτό στα 85 mV και στη συνέχεια μειώνεται και σταθεροποιείται μέχρι τις 72 ώρες στην περιοχή των 0 mV. Μέχρι το τέλος του πειράματος παρουσιάζει μια ελαφρά μείωση στα – 29 mV, υποδηλώνοντας ότι στο διάλυμα επικρατούν ισχυρά αναγωγικές συνθήκες.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L μειώνεται κατακόρυφα και από τις 6 ώρες μέχρι το τέλος του πειράματος σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ – 50 mV και – 73 mV, υποδηλώνοντας ότι οι συνθήκες που επικρατούν στο διάλυμα είναι ισχυρά αναγωγικές.

Στο Σχήμα 4.24 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.).

Στο Σχήμα 4.24 παρατηρείται ότι κατά το πρώτο λεπτό όλων των πειραμάτων παρατηρείται αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 44 – 56 μS/cm.



Σχήμα 4.24: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου

Στη συνέχεια στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L η αγωγιμότητα μειώνεται και μέχρι το τέλος του πειράματος σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται στα 37 μS/cm, πλην μιας αύξησης στο διάστημα των 48 ωρών στα 47 μS/cm.

Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα συγκέντρωσης 1 g/L η αγωγιμότητα μειώνεται και σταθεροποιείται μέχρι τις 48 ώρες στα 30 μS/cm ενώ στη συνέχεια παρουσιάζει αυξητική τάση και φτάνει μέχρι το τέλος του πειράματος στα 51 μS/cm.

Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L μειώνεται στα 30 μS/cm μέχρι τα πρώτα 30 λεπτά ενώ στη συνέχεια παρουσιάζει απότομη αύξηση και μέχρι το τέλος του πειράματος φτάνει στα 113,5 μS/cm.

Στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του χαλκού (Cu).

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4.25 το ποσοστό απομάκρυνσης του Cu λόγω προσρόφησης στον ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L αυξάνεται σταδιακά καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος και φτάνει το 54 %.

Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα με συγκέντρωση 1 g/L η απομάκρυνση του Cu αυξάνεται με μεγάλο ρυθμό, φτάνοντας το 72 % μέχρι τις 48 ώρες. Στη συνέχεια μειώνεται και μέχρι τις 120 ώρες φτάνει το 55 %.

Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα με συγκέντρωση 5 g/L η απομάκρυνση του Cu αυξάνεται κατακόρυφα μέχρι τις πρώτες 6 ώρες στο 87 %, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζει πτωτική τάση και μέχρι το τέλος του πειράματος φτάνει το 58 %.



Σχήμα 4.25: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Cu συναρτήσει του χρόνου

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο βέλτιστος χρόνος απομάκρυνσης του Cu είναι 120 ώρες για τον ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L, 48 ώρες για τον ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 1 g/L και 6 ώρες για τον ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L.

Επιπλέον, από τα Σχήματα 4.22 και 4.25 παρατηρείται ότι το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης του Cu, λόγω προσρόφησής του σε ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L (54 %) λαμβάνει χώρα σε pH 6,9. Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα με συγκέντρωση 1 g/L το αντίστοιχο ποσοστό (72 %) λαμβάνει χώρα σε pH 7,2 ενώ στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα με συγκέντρωση 5 g/L το αντίστοιχο ποσοστό (87 %) λαμβάνει χώρα σε pH 8.

4.3.4 Απομάκρυνση υψηλών συγκεντρώσεων Χαλκού (Cu) από στοιχειακό σίδηρο

Στο Σχήμα 4.26 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH. Οι αρχικές συγκεντρώσεις του χαλκού (Cu) είναι 991 mg/L και 1917 mg/L αντίστοιχα και του στοιχειακού σιδήρου 2 g/L.

Παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα (μόνο με Cu) έχει ελαφρά όξινο pH (5,2).

Στο Σχήμα 4.26 παρατηρείται ότι το pH και των δύο διαλυμάτων μειώνεται κατά τα πρώτα λεπτά των πειραμάτων.



Σχήμα 4.26: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου

Στο διάλυμα που περιέχει Cu συγκέντρωσης 991 mg/L παρατηρείται πτώση του pH κατά τα πρώτα 15 λεπτά στην τιμή 4,2. Στη συνέχεια παρατηρείται αύξηση και σταθεροποίησή του μέχρι το τέλος του πειράματος σε τιμές που αποκλίνουν ελάχιστα από το 5.

Στο διάλυμα που περιέχει Cu συγκέντρωσης 1917 mg/L παρατηρείται πτώση του pH κατά τα πρώτα 30 λεπτά στην τιμή 3,3. Στη συνέχεια παρατηρείται αύξηση και σταθεροποίησή του μέχρι το τέλος του πειράματος σε τιμές που αποκλίνουν ελάχιστα από το 4,8.

Στο Σχήμα 4.27 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh).

Στο διάλυμα που περιέχει Cu σε συγκέντρωση 991 mg/L το δυναμικό οξειδοαναγωγής αυξάνεται κατά τα πρώτα 15 λεπτά στα 173 mV. Στη συνέχεια μειώνεται και σταθεροποιείται μέχρι το τέλος του πειράματος σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 120 – 140 mV, υποδηλώνοντας ότι στο διάλυμα συνεχίζουν να επικρατούν ήπια οξειδωτικές συνθήκες.

Στο διάλυμα που περιέχει Cu σε συγκέντρωση 1917 mg/L το δυναμικό οξειδοαναγωγής αυξάνεται κατακόρυφα και φτάνει 223 mV μέχρι τα πρώτα 30 λεπτά, υποδηλώνοντας ότι στο διάλυμα επικρατούν ήπια οξειδωτικές συνθήκες. Στη συνέχεια, το Eh μειώνεται και μέχρι το τέλος του πειράματος σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 134 – 146 mV.



Σχήμα 4.27: Διακύμανση του Εh συναρτήσει του χρόνου

Η αρχική αύξηση του Eh και στα δύο διαλύματα οφείλεται στην διάβρωση του σιδήρου και στην μεταφορά ιόντων Fe²⁺ στο κάθε διάλυμα.

Στο Σχήμα 4.28 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.).



Σχήμα 4.28: Διακύμανση του Eh συναρτήσει του χρόνου

Στο Σχήμα 4.28 παρατηρείται ότι στα 30 πρώτα λεπτά και των δύο πειραμάτων η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται.

Στο διάλυμα του Cu με συγκέντρωση 991 mg/L παρατηρείται αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο 1,9 mS/cm κατά τα πρώτα 30 λεπτά και στη συνέχεια

μείωση και σταθεροποίησή της στην περιοχή του 1,5 mS/cm, πλην μιας αύξησης στο χρονικό διάστημα των 48 ωρών στο 1,95 mS/cm.

Στο διάλυμα του Cu με συγκέντρωση 1917 mg/L παρατηρείται αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα 4 mS/cm, η οποία μέχρι τις 6 ώρες μειώνεται στα 2,8 mS/cm. Στη συνέχεια αυξάνεται στα 3,8 mS/cm μέχρι τις 24 ώρες και μέχρι το τέλος του πειράματος μειώνεται και σταθεροποιείται στα 2,8 mS/cm.

Στο Σχήμα 4.29 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του χαλκού (Cu) και στο Σχήμα 4.30 η διακύμανση της συγκέντρωσης του δισθενούς σιδήρου (Fe²⁺) στο διάλυμα.



Σχήμα 4.29: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Cu συναρτήσει του χρόνου

Από το Σχήμα 4.29 προκύπτει ότι ο στοιχειακός σίδηρος παρουσιάζει άριστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cu, τόσο σε συγκέντρωση 991 mg/L όσο και σε 1917 mg/L στα αρχικά στάδια του πειράματος..

Όσον αφορά το διάλυμα με συγκέντρωση Cu 991 mg/L, ο στοιχειακός σίδηρος απομακρύνει το 92,3 % του Cu μέχρι τα πρώτα 30 λεπτά. Σε αυτό το διάστημα και μέχρι τις 6 ώρες παρατηρείται, όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.30, αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Fe²⁺ στο διάλυμα, η οποία φτάνει τα 856 mg/L. Το ποσοστό απομάκρυνσης του Cu σταθεροποιείται στις επόμενες 24 ώρες στο 94 %. Στη συνέχεια παρουσιάζει μείωση και σταθεροποιείται μέχρι το τέλος του πειράματος σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 40 % – 44 %. Σε αυτό το σημείο η συγκέντρωση των ιόντων Fe²⁺ έχει μηδενιστεί, γεγονός το οποίο κατά πάσα πιθανότητα σημαίνει ότι ο καταβυθιζόμενος Cu και πιθανόν οι ενώσεις του Fe καλύπτουν την επιφάνεια του ενεργού υλικού και δεν επιτρέπουν περαιτέρω διαλυτοποίηση του στοιχειακού σιδήρου. Καλύτερη εξήγηση των μηχανισμών αυτών θα μπορούσε να δοθεί με ανάλυση των φάσεων στην επιφάνεια του στοιχειακού σιδήρου με χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Αντίστοιχα, στο διάλυμα με συγκέντρωση Cu 1917 mg/L, ο στοιχειακός σίδηρος απομακρύνει το 96 % του Cu μέχρι τις πρώτες 6 ώρες. Σε αυτό το σημείο παρατηρείται αύξηση της συγκέντρωσης του δισθενούς σιδήρου στο διάλυμα (1630 mg/L), όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.30. Στην συνέχεια παρατηρείται μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης και σταθεροποίησή του μέχρι το τέλος του πειράματος σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 40 % – 42 %. Επιπλέον, η συγκέντρωση του δισθενή σιδήρου στο διάλυμα έχει μηδενιστεί όπως και στην προηγούμενη περίπτωση.



Σχήμα 4.30: Διακύμανση της συγκέντρωσης (mg/L) του Fe²⁺ συναρτήσει του χρόνου

Η γρήγορη απομάκρυνση του Cu και στα δύο πειράματα, οφείλεται κυρίως στην αναγωγή και την επακόλουθη καταβύθιση Cu⁰ στην επιφάνεια του σιδήρου, σύμφωνα με την αντίδραση (4.14). Είναι επίσης πιθανό ένα ποσοστό του Cu να απομακρύνεται με τα προϊόντα καταβύθισης του σιδήρου, σύμφωνα με την αντίδραση (4.9).

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο βέλτιστος χρόνος απομάκρυνσης του Cu σε συγκέντρωση 991 mg/L από στοιχειακό σίδηρο είναι 30 λεπτά ενώ στη περίπτωση Cu συγκέντρωσης 1917 mg/L είναι 6 ώρες. Επιπλέον, από τα Σχήματα 4.26 και 4.29, παρατηρείται ότι το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης Cu ανεξαρτήτως συγκέντρωσης λαμβάνει χώρα σε pH περίπου 5.

Στην Εικόνα 4.1 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη με διάλυμα Cu συγκέντρωσης 991 mg/L στην αρχή του πειράματος και μετά από 30 λεπτά.



Εικόνα 4.1: Διάλυμα Cu συγκέντρωσης 991 mg/L, στην αρχή του πειράματος (αριστερά) και μετά από 30 λεπτά (δεξιά)

Στην Εικόνα 4.1 παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα έχει χρώμα διάφανο έως ελαφρό μπλε, ενώ το χρώμα του διαλύματος μετά από 30 λεπτά είναι ελαφρά πράσινο.

Στην Εικόνα 4.2 παρουσιάζεται το χρώμα του διαλύματος στις 72 και τις 120 ώρες.

Παρατηρείται ότι το διάλυμα μετά από 72 ώρες έχει σκούρο καφέ έως κόκκινο χρώμα, το οποίο διατηρείται μέχρι τις 120 ώρες λόγω καταβύθισης ενώσεων του σιδήρου.

Στις Εικόνες 4.1 και 4.2 φαίνεται ότι από τα πρώτα λεπτά του πειράματος ο στοιχειακός σίδηρος υφίσταται οξείδωση, σύμφωνα με την αντίδραση (4.14). Έτσι εξηγείται το υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης του Cu (92,3 %) μέχρι τα πρώτα 30 λεπτά.



Εικόνα 4.2: Διάλυμα Cu 991 mg/L, στις 72 ώρες (αριστερά) και τις 120 ώρες (δεξιά)

Στην Εικόνα 4.3 παρουσιάζεται η πειραματική διάταξη με διάλυμα Cu συγκέντρωσης 1917 mg/L στην αρχή του πειράματος και μετά από 30 λεπτά.



Εικόνα 4.3: Διάλυμα Cu συγκέντρωσης 1917 mg/L, στην αρχή του πειράματος (αριστερά) και μετά από 30 λεπτά (δεξιά)

Στην Εικόνα 4.3 παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα έχει χρώμα διάφανο έως ελαφρό μπλε, ενώ το χρώμα του διαλύματος στα 30 λεπτά είναι ελαφρά κόκκινο.

Στην Εικόνα 4.4 παρουσιάζεται το χρώμα του διαλύματος μετά από 72 και τις 120 ώρες.

Παρατηρείται ότι το διάλυμα μετά από 72 ώρες έχει σκούρο καφέ έως κόκκινο χρώμα, το οποίο διατηρείται μέχρι τις 120 ώρες.



Εικόνα 4.4: Διάλυμα Cu 1917 mg/L, στις 72 (αριστερά) και τις 120 ώρες (δεξιά)

Από τις Εικόνες 4.3 και 4.4 φαίνεται ότι από τα πρώτα λεπτά του πειράματος ο στοιχειακός σίδηρος υφίσταται οξείδωση, σύμφωνα με την αντίδραση (4.14). Έτσι εξηγείται το υψηλό ποσοστό απομάκρυνσης του Cu (82,3 %) μέχρι τα πρώτα 30 λεπτά. Με προσεκτική παρατήρηση των Εικόνων 4.2 και 4.4 προκύπτει ότι μέχρι το τέλος του πειράματος έχει σχηματιστεί ίζημα τεφροκόκκινου χρώματος και το διάλυμα έχει αποκτήσει το αρχικό του χρώμα. Αυτό υποδηλώνει ότι μέχρι το τέλος του πειράματος έχει εκροφηθεί μεγάλο ποσοστό του Cu, σύμφωνα με τα δεδομένα που παρουσιάζονται στο Σχήμα 4.29.

Η ανάλυση που πραγματοποιήθηκε στα συγκεκριμένα ιζήματα με χρήση XRD επιβεβαιώνει αυτήν την εκδοχή. Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.31, εμφανίζονται οι ακόλουθες φάσεις:

- $Cu_4(SO)_4(OH)_6 \rightarrow [1]$
- CuO (οξείδιο του χαλκού) → [2]
- Fe₂O₃ (μαγκεμίτης) → [3]
- Fe₂(SO₄)₃(H₂O)₉ (ένυδρος θειϊκός σίδηρος) → [4]



Σχήμα 4.31: Ορυκτολογική ανάλυση ιζήματος που προέκυψε από διάλυμα Cu 991 mg/L (πάνω) και 1917 mg/L (κάτω) (1: Cu₄(SO)₄(OH)₆,2: CuO, 3: Fe₂O₃, 4: Fe₂(SO₄)₃(H₂O)₉)

Ο σχηματισμός Cu₄(SO)₄(OH)₆ οφείλεται στην καταβύθιση των εν διαλύσει ιόντων χαλκού υπό μορφή ένυδρων θειϊκών ενώσεων.

Το οξείδιο του χαλκού (CuO) σχηματίζεται μετά από καταβύθιση του χαλκού σε μορφή οξειδίου.

Ο μαγκεμίτης, γ-Fe₂O₃, σχηματίζεται σε χαμηλές θερμοκρασίες λόγω οξείδωσης του στοιχειακού σιδήρου (Gadsden, 1975). Γενικότερα, ο σχηματισμός του μαγκεμίτη οφείλεται σε οξείδωση σπινελίων (είτε με την πάροδο του χρόνου, είτε σε χαμηλή θερμοκρασία) που περιέχουν σίδηρο και κυρίως μαγνητίτη. Πληροφοριακά αναφέρεται ότι ο μαγκεμίτης μπορεί να σχηματιστεί σχετικά εύκολα από γκαιτίτη σε όξινα θειϊκά εδάφη (Grogan et al., 2003).

Ο σχηματισμός $Fe_2(SO_4)_3(H_2O)_9$ (ένυδρος θειϊκός σίδηρος) οφείλεται στην αντίδραση των ιόντων σιδήρου και των θειϊκών ιόντων στο διάλυμα.

4.4 Απομάκρυνση Κοβαλτίου (Co)

4.4.1 Απομάκρυνση Κοβαλτίου (Co) από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο

Στο Σχήμα 4.32 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH. Η αρχική συγκέντρωση του κοβαλτίου (Co) είναι 9,7 mg/L και του κάθε ενεργού υλικού 2 g/L.



Σχήμα 4.32: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα (μόνο με Co) έχει ελαφρά όξινο pH (5,33).

Στο Σχήμα 4.32 παρατηρείται ότι στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο το pH αυξάνεται μέχρι τις 6 ώρες ενώ μέχρι το τέλος του πειράματος σταθεροποιείται μεταξύ των τιμών 6 – 7. Εκτιμάται ότι η αρχική αύξηση του pH οφείλεται σε προσρόφηση κατιόντων υδρογόνου (H⁺), σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4.1) και (4.2).

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα το pH αυξάνεται κατά τα πρώτα 30 λεπτά μέχρι την τιμή 6,5. Στη συνέχεια παρατηρείται μείωσή του μέχρι τις 6 ώρες φτάνοντας την τιμή 4,4 και εκ νέου αύξηση και σταθεροποίησή του, μέχρι τις 120 ώρες, μεταξύ των τιμών 6 – 6,8.

Στο διάλυμα που περιέχεται στοιχειακός σίδηρος παρατηρείται μείωση του pH μέχρι τα 30 λεπτά στην τιμή 4,1. Στη συνέχεια παρουσιάζεται σταθεροποίηση μέχρι τις 24 ώρες μεταξύ των τιμών 4,5 – 4,8, αύξηση και σταθεροποίηση μέχρι τις 72 ώρες μεταξύ των τιμών 6,2 – 6,8 ενώ στις 120 ώρες αυξάνεται μέχρι την τιμή 8.

Στο Σχήμα 4.33 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh).



Σχήμα 4.33: Διακύμανση του Eh συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι στο αρχικό διάλυμα επικρατούν ήπια οξειδωτικές συνθήκες (Eh = 106,1 mV).

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο το Eh μειώνεται κατακόρυφα και μετά από 6 ώρες φτάνει στα 4,5 mV, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζει ελαφρά πτωτική τάση έως τα – 35 mV, υποδηλώνοντας ότι στο διάλυμα επικρατούν ήπιες – ισχυρά αναγωγικές συνθήκες.

Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα το Eh μειώνεται με μεγάλο ρυθμό κατά τα πρώτα 30 λεπτά μέχρι την τιμή – 10,1 mV. Στη συνέχεια αυξάνεται μέχρι τις 6 ώρες στα 110 mV και μειώνεται εκ νέου και σταθεροποιείται μέχρι το τέλος του πειράματος σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ – 26 mV και – 30 mV, υποδηλώνοντας την παρουσία ήπιων – ισχυρά αναγωγικών συνθηκών στο διάλυμα.

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου παρατηρείται μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής στα πρώτα 15 λεπτά μέχρι την τιμή 59,7 mV ενώ μέχρι τα 30 λεπτά αυξάνεται ξανά και φτάνει τα 127,4 mV. Η αύξηση αυτή οφείλεται στην διάβρωση του σιδήρου και στην παραγωγή ιόντων Fe²⁺ στο διάλυμα. Μέχρι τις 24 ώρες διατηρείται σε τιμές που κυμαίνονται στα 87 – 105 mV, υποδηλώνοντας ήπια οξειδωτικές συνθήκες στο διάλυμα. Στη συνέχεια μειώνεται και έως το τέλος του πειράματος φτάνει τα – 100 mV, υποδηλώνοντας έντονα αναγωγικές συνθήκες στο διάλυμα. Λόγω του χαμηλού δυναμικού δεν αναμένεται οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4.5) και (4.6).

Στο Σχήμα 4.34 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.).



Σχήμα 4.34: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.34, στα πρώτα λεπτά όλων των πειραμάτων παρατηρείται αύξηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Συγκεκριμένα, στο διάλυμα του ζεόλιθου η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται μέχρι τα 15 λεπτά και φτάνει την τιμή 312 μS/cm. Στη συνέχεια, μειώνεται κατακόρυφα και σταθεροποιείται μέχρι το τέλος του πειράματος σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 45 – 65 μS/cm.

Όσον αφορά το διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα και του στοιχειακού σιδήρου, παρατηρείται κατακόρυφη αύξηση της αγωγιμότητας το πρώτο λεπτό σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 90 – 120 μS/cm. Στη συνέχεια οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα μειώνονται και σταθεροποιούνται μέχρι τις 6 ώρες σε τιμές μεταξύ 45 – 58 μS/cm, ενώ μέχρι το τέλος του πειράματος παρατηρείται αύξησή της με βραδύ ρυθμό και σταθεροποίησή της στα 110 μS/cm. Αντίθετα, οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα μειώνονται και σταθεροποιούνται μέχρι τις 6 ώρες σε τιμές μεταξύ 45 – 58 μS/cm, ενώ μέχρι το τέλος του πειράματος παρατηρείται αύξησή της με βραδύ ρυθμό και σταθεροποίησή της στα 110 μS/cm. Αντίθετα, οι τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου παραμένουν στα ίδια επίπεδα μέχρι τα 30 λεπτά. Στη συνέχεια παρατηρείται μείωση και σταθεροποίησή της μέχρι τις 120 ώρες σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 8 – 11 μS/cm.

Στο Σχήμα 4.35 φαίνεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του κοβαλτίου (Co).

Όπως παρατηρείται, τις πρώτες 6 ώρες το ποσοστό απομάκρυνσης του Co λόγω προσρόφησης στο ζεόλιθο φθάνει το 42,2 %. Στη συνέχεια το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται σταδιακά και μετά από 120 ώρες φθάνει στο 6 %.

Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα παρατηρείται συνεχής αύξηση της απομάκρυνσης του Co, η οποία μετά από 120 ώρες φτάνει το 62,5 %.



Σχήμα 4.35: Διακύμανση της απομάκρυνσης Co (%) συναρτήσει του χρόνου

Ο στοιχειακός σίδηρος παρουσιάζει εξαιρετική ικανότητα απομάκρυνσης η οποία φτάνει το 97,4 % τις 24 πρώτες ώρες. Στη συνέχεια η απομάκρυνση σταθεροποιείται σε ποσοστό 96 %. Εκτιμάται ότι η αντίδραση που συμβάλλει στην απομάκρυνση του κοβαλτίου είναι:

$$Fe^0 + Co^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Co^0 \tag{4.15}$$

Είναι πιθανό ένα ποσοστό του κοβαλτίου να απομακρύνεται με τα προϊόντα καταβύθισης του σιδήρου, σύμφωνα με την αντίδραση (4.9).

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο βέλτιστος χρόνος απομάκρυνσης του κοβαλτίου (Co) είναι 6 ώρες για τον ζεόλιθο, 120 ώρες για τον ενεργοποιημένο άνθρακα και 24 ώρες για τον στοιχειακό σίδηρο.

Επιπλέον, από τα Σχήματα 4.32 και 4.35 παρατηρείται ότι το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης του κοβαλτίου (Co) λόγω προσρόφησης στο ζεόλιθο (42,2 %) λαμβάνει χώρα σε pH 6,2. Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα το αντίστοιχο ποσοστό (62,5 %) λαμβάνει χώρα σε pH 6,8 ενώ στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου το αντίστοιχο ποσοστό (97,4 %) λαμβάνει χώρα σε pH 4,5.

4.5 Απομάκρυνση Καδμίου (Cd)

4.5.1 Απομάκρυνση Καδμίου (Cd) από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο

Στο Σχήμα 4.36 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH. Η αρχική συγκέντρωση του καδμίου (Cd) είναι 18,8 mg/L και του κάθε ενεργού υλικού 2 g/L.



Σχήμα 4.36: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα (μόνο με Cd) έχει ελαφρά όξινο pH.

Στο Σχήμα 4.36 παρατηρείται ότι στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο το pH παρουσιάζει αυξητική τάση κατά τις πρώτες 24 ώρες και φθάνει μέχρι την τιμή 7 στην οποία σταθεροποιείται. Εκτιμάται ότι η αρχική αύξηση του pH οφείλεται σε προσρόφηση κατιόντων υδρογόνου (H⁺), σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4.1) και (4.2).

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα το pH αυξάνεται με γρήγορο ρυθμό μέχρι τις πρώτες 6 ώρες και φτάνει την τιμή 7,8. Κατά το υπόλοιπο διάστημα μέχρι το τέλος του πειράματος το pH παρουσιάζει ελαφρά πτωτική τάση και σταθεροποιείται στην τιμή 7,4.

Στο διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο παρατηρείται μείωση του pH τα πρώτα 30 λεπτά μέχρι την τιμή 4,6. Στη συνέχεια αυξάνεται με σταθερό ρυθμό και μέχρι το τέλος του πειράματος φτάνει στην τιμή 8,2.

Στο Σχήμα 4.37 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh).



Σχήμα 4.37: Διακύμανση του Eh συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι στο αρχικό διάλυμα επικρατούν ήπια αναγωγικές συνθήκες (Eh = 68,2 mV).

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο το Eh μειώνεται με σταθερό ρυθμό μέχρι τις 24 ώρες και μετά σταθεροποιείται σε τιμές μεταξύ 0 – 20 mV, υποδηλώνοντας ότι στο διάλυμα διατηρούνται οι ήπια αναγωγικές συνθήκες.

Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα το Eh αυξάνεται κατακόρυφα κατά τα πρώτα 15 λεπτά και φτάνει την τιμή 135 mV. Στη συνέχεια μειώνεται με μεγάλο ρυθμό μέχρι τις 6 ώρες, φτάνοντας την τιμή – 34,5 mV. Κατά το υπόλοιπο διάστημα το Eh υφίσταται αύξηση με μικρό ρυθμό και μέχρι τις 120 ώρες σταθεροποιείται στην περιοχή των – 10 mV. Αυτό υποδηλώνει ότι στο διάλυμα οι συνθήκες είναι ισχυρά αναγωγικές.

Στο διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο το Eh αυξάνεται με μεγάλο ρυθμό κατά τα πρώτα 30 λεπτά και φτάνει στην τιμή 147,6 mV. Στη συνέχεια και μέχρι το τέλος του πειράματος παρουσιάζει πτωτική τάση και φτάνει στα – 60,7 mV, υποδηλώνοντας την ύπαρξη ισχυρά αναγωγικών συνθηκών στο διάλυμα. Η αρχική αύξηση του Eh εκτιμάται ότι οφείλεται στην διάβρωση του σιδήρου και στην μεταφορά ιόντων Fe²⁺ στο διάλυμα. Λόγω του χαμηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής δεν αναμένεται οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή, σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4.5) και (4.6).

Στο Σχήμα 4.38 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.).



Σχήμα 4.38: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου

Από το Σχήμα 4.38 παρατηρείται ότι στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο η ηλεκτρική αγωγιμότητα παραμένει σταθερή κατά τις 6 πρώτες ώρες στις τιμές του αρχικού διαλύματος (224 μS/cm) ενώ μέχρι τις 48 ώρες μειώνεται και σταθεροποιείται μεταξύ των τιμών 160 – 166 μS/cm. Στη συνέχεια παρουσιάζει αύξηση στα 250 μS/cm, όπου και σταθεροποιείται μέχρι το τέλος του πειράματος.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει διακύμανση μεταξύ των τιμών 218 – 289 μS/cm τις πρώτες 24 ώρες. Στη συνέχεια μειώνεται και σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 150 – 160 μS/cm μέχρι τις 72 ώρες ενώ μέχρι το τέλος του πειράματος παρουσιάζει αύξηση και φτάνει στα 213 μS/cm.

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει απότομη αύξηση κατά τα πρώτα 30 λεπτά και φτάνει στα 287 μS/cm. Στη συνέχεια παρουσιάζει μείωση η οποία συνεχίζεται μέχρι τις 48 ώρες και φτάνει στα 31,5 μS/cm. Κατά το υπόλοιπο διάστημα η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται ελαφρά και φτάνει στα 14,5 μS/cm.

Στο Σχήμα 4.39 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του καδμίου (Cd).



Σχήμα 4.39: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Cd συναρτήσει του χρόνου

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4.39 η απόδοση του ζεολίθου και του ενεργοποιημένου άνθρακα ως προς την προσρόφηση του καδμίου (Cd) είναι μηδενική.

Στο διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο το ποσοστό απομάκρυνσης του Cd παραμένει μηδενικό κατά τις πρώτες 6 ώρες. Στη συνέχεια παρουσιάζει ελαφρά αυξητική τάση η οποία διατηρείται καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, με αποτέλεσμα στις 120 ώρες το ποσοστό απομάκρυνσης να έχει φτάσει στο 47 %. Εκτιμάται ότι η αντίδραση που συμβάλλει στην απομάκρυνση του Cd είναι η παρακάτω:

$$Fe^0 + Cd^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Cd^0 \tag{4.16}$$

Επίσης, από τα Σχήματα 4.36 και 4.39 παρατηρείται ότι το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης του καδμίου (Cd) για τον στοιχειακό σίδηρο (47 %) λαμβάνει χώρα σε pH 8,2.

4.5.2 Απομάκρυνση Καδμίου (Cd) από διάφορες συγκεντρώσεις ζεόλιθου

Στο Σχήμα 4.40 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH. Η αρχική συγκέντρωση του καδμίου (Cd) είναι 9,16 mg/L και του ζεολίθου 0,5 g/L, 1 g/L και 5 g/L.

Παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα (μόνο με Cd) έχει ελαφρά όξινο pH (6,4).

Από το Σχήμα 4.40 προκύπτει ότι το pH για τα διαλύματα που περιέχουν ζεόλιθο σε συγκεντρώσεις 0,5 και 1 g/L αυξάνεται ελαφρά κατά τις πρώτες 48 ώρες στην τιμή 7,2 όπου και σταθεροποιείται μέχρι το τέλος του πειράματος.



Σχήμα 4.40: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο συγκέντρωσης 5 g/L το pH αυξάνεται μέχρι τις πρώτες 24 ώρες στην τιμή 8,1 όπου και σταθεροποιείται μέχρι το τέλος του πειράματος.

Εκτιμάται ότι η αρχική αύξηση του pH όλων των διαλυμάτων οφείλεται σε προσρόφηση κατιόντων υδρογόνου (H⁺), σύμφωνα με τις αντιδράσεις (4.1) και (4.2).

Στο Σχήμα 4.41 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh).



Σχήμα 4.41: Διακύμανση του Εh συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι στο αρχικό διάλυμα επικρατούν ελαφρά αναγωγικές συνθήκες (Eh = 44,6 mV).

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5 g/L το Eh μειώνεται κατά το πρώτο λεπτό στα 24,9 mV ενώ μέχρι τα 15 λεπτά αυξάνεται στα 36,3 mV. Στη συνέχεια παρουσιάζει εκ νέου μείωση η οποία συνεχίζεται μέχρι τις 72 ώρες και φτάνει στα – 12,5 mV. Τέλος παρουσιάζει ελαφρά αύξηση και στο τέλος του πειράματος φτάνει στην τιμή 0 mV, το οποίο υποδηλώνει ότι οι συνθήκες στο διάλυμα βρίσκονται στα όρια ήπιων – ισχυρά αναγωγικών.

Στα διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο συγκέντρωσης 1 g/L το Eh εμφανίζει παρόμοια συμπεριφορά με το Eh του παραπάνω διαλύματος. Κατά το πρώτο λεπτό αυξάνεται κατά 56,6 mV ενώ στη συνέχεια και μέχρι τις 72 ώρες μειώνεται και σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ – 6 και – 8 mV έως το τέλος του πειράματος. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι στο διάλυμα επικρατούν έντονα αναγωγικές συνθήκες.

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο συγκέντρωσης 5 g/L το Eh παρουσιάζει εξαρχής πτωτική τάση η οποία συνεχίζεται μέχρι τις 24 ώρες, φτάνοντας στα – 54,5 mV. Στη συνέχεια σταθεροποιείται στα – 52 mV μέχρι το τέλος του πειράματος, υποδηλώνοντας ότι επικρατούν ισχυρά αναγωγικές συνθήκες στο διάλυμα.

Στο Σχήμα 4.42 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.).



Σχήμα 4.42: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου

Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.42 στις πρώτες 6 ώρες όλων των πειραμάτων παρατηρείται αύξηση των αγωγιμοτήτων σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 25 – 26,5 μS/cm.

Στη συνέχεια η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο διάλυμα με ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5 g/L μειώνεται μέχρι τις 48 ώρες στα 33,1 μS/cm και στη συνέχεια

παρουσιάζει αυξητική τάση και φτάνει τα 71,7 μS/cm, μέχρι το τέλος του πειράματος.

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο με συγκέντρωση 1 g/L η ηλεκτρική αγωγιμότητα σταθεροποιείται μέχρι τις 48 ώρες σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 26 – 32 μS/cm. Στη συνέχεια παρουσιάζει αύξηση μέχρι το τέλος του πειράματος, φτάνοντας στα 41,5 μS/cm.

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο με συγκέντρωση 5 g/L η ηλεκτρική αγωγιμότητα συνεχίζει να αυξάνεται μέχρι τις 24 ώρες και φτάνει στα 65,7 μS/cm. Στη συνέχεια μειώνεται στα 54 μS/cm μέχρι τις 48 ώρες. Κατά το υπόλοιπο διάστημα μέχρι το τέλος του πειράματος παρουσιάζει αυξητική τάση φτάνοντας στα 96,2 μS/cm.

Στο Σχήμα 4.43 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του καδμίου (Cd).



Σχήμα 4.43: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Cd συναρτήσει του χρόνου

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4.43, τα πρώτα 15 λεπτά το ποσοστό απομάκρυνσης του Cd λόγω προσρόφησης στο ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5 g/L φτάνει το 27,9 %. Αντίστοιχο ποσοστό (33,5 %), κατά το ίδιο χρονικό διάστημα, παρατηρείται όταν χρησιμοποιείται ζεόλιθος συγκέντρωσης 1 g/L. Στη συνέχεια, τα ποσοστά απομάκρυνσης του Cd από τις παραπάνω συγκεντρώσεις ζεολίθου παρουσιάζουν πτωτική τάση και μέχρι το τέλος του πειράματος μηδενίζονται.

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο συγκέντρωσης 5 g/L το ποσοστό απομάκρυνσης του Cd φτάνει το 56 % κατά τα πρώτα 30 λεπτά. Στη συνέχεια το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται για να μηδενιστεί μέχρι το τέλος του πειράματος.
Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο βέλτιστος χρόνος απομάκρυνσης του Cd είναι 15 λεπτά για ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5 g/L και 1 g/L και 30 λεπτά για ζεόλιθο συγκέντρωσης 5 g/L.

Επίσης, από τα Σχήματα 4.40 και 4.43 παρατηρείται ότι το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης για το ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5 g/L (27,9 %) λαμβάνει χώρα σε pH 6,5. Το pH του διαλύματος που περιέχει ζεόλιθο συγκέντρωσης 1 g/L για το αντίστοιχο ποσοστό (33,5 %) είναι ίσο με 6,6 ενώ για το διάλυμα με ζεόλιθο συγκέντρωσης 5 g/L (56 %) είναι ίσο με 7.

4.5.3 Απομάκρυνση Καδμίου (Cd) από διάφορες συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα

Στο Σχήμα 4.44 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH. Η αρχική συγκέντρωση του καδμίου (Cd) είναι 9,69 mg/L και του ενεργοποιημένου άνθρακα 0,5 g/L, 1 g/L και 5 g/L.



Σχήμα 4.44: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα (μόνο με Cd) έχει ελαφρά όξινο pH (6,1).

Στα διαλύματα που περιέχουν ενεργοποιημένο άνθρακα σε συγκέντρωση 0,5 και 1 g/L παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά του pH. Κατά τις πρώτες 24 ώρες παρατηρείται αύξηση του pH που κυμαίνεται σε τιμές πλησίον του 7,8 όπου και σταθεροποιείται μέχρι τις 72 ώρες. Στη συνέχεια παρατηρείται ελαφρά μείωσή του στην τιμή 7,4.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα σε συγκέντρωση 5 g/L παρατηρείται ραγδαία αύξηση του pH κατά τις πρώτες 6 ώρες μέχρι την τιμή 8,9. Μέχρι τις 72 ώρες το pH κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 8,5 – 9 ενώ μέχρι το τέλος του πειράματος σταθεροποιείται στην τιμή 8,5.

Στο Σχήμα 4.45 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh).



Σχήμα 4.45: Διακύμανση του Eh συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρείται ότι στο αρχικό διάλυμα επικρατούν ήπια αναγωγικές συνθήκες (Eh = 63,1 mV).

Στα διαλύματα που περιέχουν ενεργοποιημένο άνθρακα με συγκέντρωση 0,5 και 1 g/L το δυναμικό οξειδοαναγωγής παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά. Κατά τις πρώτες 24 ώρες παρατηρείται μείωσή του η οποία φτάνει μέχρι τα – 39,5 και – 31,5 mV, αντίστοιχα. Σε αυτό το εύρος τιμών σταθεροποιείται και στα δύο διαλύματα μέχρι τις 72 ώρες ενώ κατά το υπόλοιπο διάστημα μέχρι το τέλος του πειράματος παρουσιάζει αύξηση στα – 9 και – 17 mV, αντίστοιχα. Αυτό υποδηλώνει ότι στα διαλύματα επικρατούν έντονα αναγωγικές συνθήκες.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L το Eh παρουσιάζει κατακόρυφη πτώση κατά τις πρώτες 6 ώρες, φτάνοντας στα – 104,1 mV. Στη συνέχεια, για το διάστημα μεταξύ 6 – 48 ωρών το Eh αυξάνεται έως τα – 77 mV και μειώνεται εκ νέου στα – 107 mV. Κατά το υπόλοιπο διάστημα μέχρι το τέλος του πειράματος εμφανίζει εκ νέου αύξηση και φτάνει στα – 77 mV, υποδηλώνοντας ότι στο διάλυμα επικρατούν έντονα αναγωγικές συνθήκες.

Στο Σχήμα 4.46 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.).



Σχήμα 4.46: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας συναρτήσει του χρόνου

Από το Σχήμα 4.46 φαίνεται ότι στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει αύξηση κατά το πρώτο λεπτό φτάνοντας στην τιμή 38,4 μS/cm (με αρχική τιμή 27,9 μS/cm). Στη συνέχεια και μέχρι τα 30 λεπτά μειώνεται στα 30,3 μS/cm και παρουσιάζει εκ νέου αύξηση μέχρι τις 24 ώρες έως τα 67 μS/cm. Στο διάστημα μεταξύ 24 – 48 ωρών παρατηρείται ελαφρά μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα 57,5 μS/cm ενώ κατά το υπόλοιπο διάστημα παρατηρείται διακύμανσή της μεταξύ των τιμών 47 – 90 μS/cm.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 1 g/L παρατηρείται μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέχρι τις 6 πρώτες ώρες στην τιμή 23,5 μS/cm. Στη συνέχεια παρουσιάζει σταθερή αυξητική τάση και μέχρι το τέλος του πειράματος φτάνει στα 39,5 μS/cm.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L παρατηρείται μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας έως τις πρώτες 6 ώρες στην τιμή 21 μS/cm. Στη συνέχεια παρουσιάζει αυξητική τάση μέχρι τις 48 ώρες, φτάνοντας στα 61 μS/cm, όπου και σταθεροποιείται μέχρι τις 72 ώρες. Κατά το υπόλοιπο διάστημα του πειράματος αυξάνεται εκ νέου και φτάνει στα 96 μS/cm.

Στο Σχήμα 4.47 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του καδμίου (Cd).

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 4.47, το ποσοστό απομάκρυνσης του Cd λόγω προσρόφησης στον ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L παρουσιάζει σταθερή αυξητική τάση καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, φτάνοντας στο 25,7 %.

Στο διάλυμα με ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 1 g/L το ποσοστό απομάκρυνσης παρουσιάζει σταθερή αυξητική τάση καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, φτάνοντας στο 43,3 %.



Σχήμα 4.47: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Cd συναρτήσει του χρόνου

Στο διάλυμα με ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L το ποσοστό απομάκρυνσης ραγδαία αύξηση τις πρώτες 6 ώρες φτάνοντας στο 75,6 % ενώ μέχρι τις 48 ώρες σταθεροποιείται στο 84 %. Στη συνέχεια και μέχρι το τέλος του πειράματος, παρουσιάζει ελαφρά πτωτική τάση, φτάνοντας στο 74,9 %.

Συμπεραίνεται λοιπόν ότι ο βέλτιστος χρόνος απομάκρυνσης για τα διαλύματα με ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 και 1 g/L είναι οι 120 ώρες ενώ για το διάλυμα με ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L είναι οι 24 ώρες.

Επιπλέον, από τα Σχήματα 4.44 και 4.47 φαίνεται ότι στο διάλυμα με ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L το υψηλότερο ποσοστό απομάκρυνσης του Cd (25,7 %) λαμβάνει χώρα σε pH 7,3. Για το διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα συγκέντρωσης 1 g/L το αντίστοιχο ποσοστό (43,3 %) λαμβάνει χώρα σε pH 7,5 ενώ για το διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L το αντίστοιχο ποσοστό (84 %) λαμβάνει χώρα σε pH 8,5.

Σε αυτό το σημείο πρέπει να τονισθεί ότι τα αποτελέσματα που αντιστοιχούν στο διάλυμα που περιέχει Cd σε συγκέντρωση 18,8 mg/L και συγκέντρωση ενεργών υλικών 2 g/L δεν μπορούν να χαρακτηρισθούν ως αξιόπιστα καθώς μεσολάβησε μεγάλο διάστημα από την λήψη των δειγμάτων έως την μέτρησή τους και πιθανά προκλήθηκε καθίζηση των ιόντων Cd.

Κεφάλαιο 5°

Συγκεντρωτικά αποτελέσματα

5.1 Ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από ζεόλιθο

5.1.1 Απομάκρυνση Μολύβδου (Pb), Νικελίου (Ni), Χαλκού (Cu), Κοβαλτίου (Co) και Καδμίου (Co) από ζεόλιθο (2 g/L)

Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) των παραπάνω βαρέων μετάλλων, λόγω προσρόφησης σε ζεόλιθο συγκέντρωσης 2 g/L.



Σχήμα 5.1: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) των Pb, Ni, Cu, Co, Cd συναρτήσει του χρόνου

Στο Σχήμα 5.1, παρατηρείται ότι η μέγιστη απομάκρυνση των Pb και Cu επιτυγχάνεται κατά τα πρώτα 30 λεπτά, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται δραματικά. Όσον αφορά το Ni και το Co, η μέγιστη απομάκρυνσή τους επιτυγχάνεται εντός 6 ωρών. Μεγαλύτερη διάρκεια πειράματος για το Ni (120 ώρες) αυξάνει την απομάκρυνση κατά μικρό ποσοστό (6 %), ενώ στην περίπτωση του Co η απομάκρυνση μηδενίζεται. Τέλος, ο ζεόλιθος παρουσιάζει μηδενικά ποσοστά απομάκρυνσης ως προς το Cd. Για τη σύγκριση της ικανότητας απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από το ζεόλιθο, υπολογίστηκε η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου q_{max} (mg/g). Πρόκειται για τη μέγιστη προσροφημένη ποσότητα του ρυπαντή ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού. Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι τα εξής:

$$q_{max}^{Pb} > q_{max}^{Ni} > q_{max}^{Cu} > q_{max}^{Co} > q_{max}^{Cd}$$

5.1.2 Απομάκρυνση Χαλκού (Cu) και Καδμίου (Cd) από ζεόλιθο (0,5 - 5 g/L)

Στο Σχήμα 5.2 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του χαλκού (Cu) συγκέντρωσης 10 mg/L από ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5 g/L, 1 g/L, 2 g/L και 5 g/L.



Σχήμα 5.2: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Cu συναρτήσει του χρόνου

Στο Σχήμα 5.2, παρατηρείται ότι η μέγιστη απομάκρυνση του Cu από τον ζεόλιθο επιτυγχάνεται κατά τα πρώτα 15 λεπτά, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται σχεδόν γραμμικά. Εξαίρεση αποτελεί ο ζεόλιθος με συγκέντρωση 0,5 g/L, για τον οποίο η μέγιστη απομάκρυνση επιτυγχάνεται εντός 6 ωρών.

Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου διαφόρων συγκεντρώσεων, υπολογίστηκε ως εξής:

$$q_{max}^{0,5 g/L} > q_{max}^{1 g/L} > q_{max}^{2 g/L} > q_{max}^{5 g/L}$$

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του καδμίου (Cd) συγκέντρωσης 10 mg/L από ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5 g/L, 1 g/L, 2 g/L και 5 g/L.



Σχήμα 5.3: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Cd συναρτήσει του χρόνου

Στο Σχήμα 5.3 παρατηρείται ότι η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cd από ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5 και 1 g/L επιτυγχάνεται κατά τα 15 πρώτα λεπτά, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό απομάκρυνσης μηδενίζεται. Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cd από ζεόλιθο συγκέντρωσης 5 g/L επιτυγχάνεται κατά τα πρώτα 30 λεπτά, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό απομάκρυνσης μηδενίζεται.

Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου διαφόρων συγκεντρώσεων, υπολογίστηκε ως εξής:

$$q_{max}^{0,5 \ g/L} > q_{max}^{1 \ g/L} > q_{max}^{5 \ g/L} > q_{max}^{2 \ g/L}$$

5.2 Ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από ενεργοποιημένο άνθρακα

5.2.1 Απομάκρυνση Μολύβδου (Pb), Νικελίου (Ni), Χαλκού (Cu), Κοβαλτίου (Co) και Καδμίου (Co) από ενεργοποιημένο άνθρακα (2 g/L)

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) των παραπάνω βαρέων μετάλλων, λόγω προσρόφησης σε ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 2 g/L.

Από το Σχήμα 5.4 φαίνεται ότι η μέγιστη απομάκρυνση του Pb επιτυγχάνεται κατά τις πρώτες 6 ώρες, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό της απομάκρυνσης μειώνεται αισθητά. Η μέγιστη απομάκρυνσης του Cu επιτυγχάνεται κατά τις πρώτες 24 ώρες, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό της απομάκρυνσης μειώνεται. Όσον αφορά το Ni και το Co, η μέγιστη απομάκρυνση επιτυγχάνεται στο τέλος του πειράματος (120 ώρες). Τέλος, η μέγιστη απομάκρυνσης του Cd είναι μηδενική.



Σχήμα 5.4: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) των Pb, Ni, Cu, Co, Cd συναρτήσει του χρόνου

Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ενεργοποιημένου άνθρακα, υπολογίστηκε ως εξής:

$$q_{max}^{Pb} > q_{max}^{Cu} > q_{max}^{Ni} > q_{max}^{Co} > q_{max}^{Cd}$$

5.2.2 Απομάκρυνση πολλαπλών συγκεντρώσεων Χαλκού (Cu) και Καδμίου (Cd) από ενεργοποιημένο άνθρακα (0,5 - 5 g/L)

Στο Σχήμα 5.5 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του χαλκού (Cu) συγκέντρωσης 10 mg/L από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L, 1 g/L, 2 g/L και 5 g/L.

Από το Σχήμα 5.5 φαίνεται ότι η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cu από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L επιτυγχάνεται στο τέλος του πειράματος (120 ώρες). Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cu από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 1 g/L επιτυγχάνεται μετά από 48 ώρες, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται. Η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 2 g/L επιτυγχάνεται κατά τις 24 ώρες και στη συνέχεια το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται, ενώ για τον ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L η αντίστοιχη ικανότητα επιτυγχάνεται στις 6 ώρες και στη συνέχεια το ποσοστό απορακρυνσης μειώνεται επίσης.

Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ενεργοποιημένου άνθρακα, προσδιορίσθηκε ως εξής:

$$q_{max}^{0,5 g/L} > q_{max}^{1 g/L} > q_{max}^{2 g/L} > q_{max}^{5 g/L}$$



Σχήμα 5.5: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Cu συναρτήσει του χρόνου

Στη συνέχεια επιχειρείται να προσδιοριστεί εάν η προσρόφηση του Cu από τον ενεργοποιημένο άνθρακα ακολουθεί σε ικανοποιητικό βαθμό την ισόθερμη Langmuir. Στον Πίνακα 5.1 παρουσιάζονται οι τιμές C_e και M/Y:

Πίνα	κας 5.1: Τι	μές M/Y κ	<u>αι Ce</u>
_	M/Y	1/Ce	-
-	89,57	0,22	•

0,23

0,23

0,24

175,59

354,04

843,88

όπου

Y: η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης και της συγκέντρωσης ισορροπίας Cu (mg/L)

M: συγκέντρωση ενεργοποιημένου άνθρακα (mg/L)

Ce: συγκέντρωση ισορροπίας Cu (mg/L)

Βάσει των δεδομένων του Πίνακα 5.1 κατασκευάζεται η ακόλουθη γραφική παράσταση (Σχήμα 5.6), από την οποία προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cu ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir σε πολύ καλό βαθμό (R² = 0,889).



Σχήμα 5.6: Ισόθερμη Langmuir για τη προσρόφηση Cu σε συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα 0,5, 1, 2 και 5 g/L

Από το Σχήμα 5.6 παρατηρείται ότι θα προέκυπταν ακόμη περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα εάν γινόταν μια επιπλέον δοκιμή με συγκέντρωση ενεργοποιημένου άνθρακα 3 ή 4 g/L.

Από την εξίσωση της γραμμής τάσης του Σχήματος 5.6 και σύμφωνα με την εξίσωση (2.1), προκύπτει ότι η εξίσωση Langmuir είναι:

$$\frac{M}{Y} = \frac{1}{b} + \frac{1}{ab} \frac{1}{C_e} \to \frac{M}{Y} = -8558, 5 + 38225 \frac{1}{C_e}$$
(5.1)

Από την εξίσωση αυτή μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του ενεργοποιημένου άνθρακα που απαιτείται για την προσρόφηση συγκεκριμένης ποσότητας Cu από υγρά απόβλητα ώστε αυτά να πληρούν τα ασφαλή περιβαλλοντικά όρια διάθεσης.

Στη συνέχεια, επιχειρείται να προσδιοριστεί εάν η προσρόφηση του Cu από τον ενεργοποιημένο άνθρακα ακολουθεί σε ικανοποιητικό βαθμό την ισόθερμη Freundlich. Στον Πίνακα 5.2 παρουσιάζονται οι τιμές *Inge* και *InCe*:

Inqe	InCe
 2,41	1,49
1,74	1,46
1,04	1,47
 0,17	1,41

Πίνακας	5.2:	Τιμές Ι	Inqe	και	InCe
---------	------	---------	------	-----	------

όπου

qe: προσροφημένη ποσότητα του Cu ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

Ce: συγκέντρωση ισορροπίας του Cu (mg/L)

Βάσει των δεδομένων του Πίνακα 5.2 κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του Σχήματος 5.7, από την οποία προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cu ακολουθεί την ισόθερμη του Freundlich σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό (R² = 0,767).



Σχήμα 5.7: Ισόθερμη Freundlich για τη προσρόφηση Cu σε συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα 0,5, 1, 2 και 5 g/L

Από την εξίσωση της γραμμής τάσης του Σχήματος 5.7 και σύμφωνα με την εξίσωση (2.3), προκύπτει ότι η εξίσωση Freundlich είναι:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \rightarrow \ln q_e = -33,464 + 23,917 \ln C_e$$

(5.2)

Από την εξίσωση αυτή μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα που απαιτείται για την προσρόφηση συγκεκριμένης ποσότητας Cu από υγρά απόβλητα ώστε αυτά να πληρούν τα ασφαλή περιβαλλοντικά όρια διάθεσης.

Από την ανάλυση των παραπάνω δεδομένων προέκυψε ότι η προσρόφηση του Cu δεν ακολουθεί την γραμμική ισόθερμη.

Στο Σχήμα 5.8 παρουσιάζεται η απομάκρυνση (%) του καδμίου (Cd) συγκέντρωσης 10 mg/L από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L, 1 g/L, 2 g/L και 5 g/L.



Σχήμα 5.8: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Cd συναρτήσει του χρόνου

Από το Σχήμα 5.8 προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση του Cd από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 και 1 g/L επιτυγχάνεται κατά το τέλος του πειράματος (120 ώρες). Η μέγιστη απομάκρυνση του Cd από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L επιτυγχάνεται κατά τις πρώτες 24 ώρες του πειράματος, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό απομάκρυνσης ελαττώνεται. Η μέγιστη απομάκρυνση του Cd από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 2 g/L είναι μηδενική.

Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ενεργοποιημένου άνθρακα προσδιορίσθηκε ως εξής:

$$q_{max}^{0,5 g/L} > q_{max}^{1 g/L} > q_{max}^{5 g/L} > q_{max}^{2 g/L}$$

Στη συνέχεια επιχειρείται να προσδιοριστεί εάν η προσρόφηση του Cd από τον ενεργοποιημένο άνθρακα ακολουθεί σε ικανοποιητικό βαθμό την ισόθερμη Langmuir. Στον Πίνακα 5.3 παρουσιάζονται οι τιμές C_e και M/Y:

M/Y	1/Ce
178,70	0,14
221,68	0,18
660,85	0,41

Πίνακας 4.3: Τιμές Μ/Υ και Ce

όπου

Y: η διαφορά μεταξύ της αρχικής συγκέντρωσης και της συγκέντρωσης ισορροπίας Cd (mg/L)

M: συγκέντρωση ενεργοποιημένου άνθρακα (mg/L)

 C_e : συγκέντρωση ισορροπίας Cd (mg/L)

Βάσει των δεδομένων του Πίνακα 5.3 κατασκευάζεται η ακόλουθη γραφική παράσταση (Σχήμα 5.9), από την οποία προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cd ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir σε πολύ καλό βαθμό (R² = 0,995).



Σχήμα 5.9: Ισόθερμη Langmuir για τη προσρόφηση Cd σε συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα 0,5, 1, 2 και 5 g/L

Από το Σχήμα 5.6 παρατηρείται ότι θα προέκυπταν πιο αξιόπιστα αποτελέσματα εάν γινόταν μια επιπλέον δοκιμή με συγκέντρωση ενεργοποιημένου άνθρακα 3 ή 4 g/L.

Από την εξίσωση της γραμμής τάσης του Σχήματος 5.9 και σύμφωνα με την εξίσωση (2.1), προκύπτει ότι η εξίσωση Langmuir είναι:

$$\frac{M}{Y} = \frac{1}{b} + \frac{1}{ab} \frac{1}{C_e} \to \frac{M}{Y} = -90,64 + 1821 \frac{1}{C_e}$$
(5.3)

Από την εξίσωση αυτή μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του ενεργοποιημένου άνθρακα που απαιτείται για την προσρόφηση συγκεκριμένης ποσότητας Cd από υγρά απόβλητα ώστε αυτά να πληρούν τα ασφαλή περιβαλλοντικά όρια διάθεσης.

Στη συνέχεια, επιχειρείται να προσδιοριστεί εάν η προσρόφηση του Cd από τον ενεργοποιημένο άνθρακα ακολουθεί σε ικανοποιητικό βαθμό την ισόθερμη Freundlich. Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται οι τιμές *Inqe* και *InCe*:

Πίνακας 5.4	: Τιμές Ι	Inqe κα	ι InCe
-------------	------------------	---------	--------

Inqe	InCe
1,72	1,97
1,51	1,70
0,41	0,89

όπου

q_e: προσροφημένη ποσότητα του Cd ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

Ce: συγκέντρωση ισορροπίας του Cd (mg/L)

Βάσει των δεδομένων του Πίνακα 5.4 κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του Σχήματος 5.10, από την οποία προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cd ακολουθεί την ισόθερμη του Freundlich σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό (R² = 0,992).



Σχήμα 5.10: Ισόθερμη Freundlich για τη προσρόφηση Cd σε συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα 0,5, 1, 2 και 5 g/L

Από την εξίσωση της γραμμής τάσης του Σχήματος 5.10 και σύμφωνα με την εξίσωση (2.3), προκύπτει ότι η εξίσωση Freundlich είναι:

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \to \ln q_e = -0,669 + 1,237 \ln C_e$$
(5.4)

Από την εξίσωση αυτή μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα που απαιτείται για την προσρόφηση συγκεκριμένης ποσότητας Cd από υγρά απόβλητα ώστε αυτά να πληρούν τα ασφαλή περιβαλλοντικά όρια διάθεσης.

Στη συνέχεια επιχειρείται να προσδιοριστεί εάν η προσρόφηση του Cd από τον ενεργοποιημένο άνθρακα ακολουθεί σε ικανοποιητικό βαθμό την γραμμική ισόθερμη. Στον Πίνακα 5.5 παρουσιάζονται οι τιμές q_e (mg/g) και C_e (mg/L):

Πίν	ακας 5.5:	Τιμές q _e και	C _e
	q _e (mg/g)	C _e (mg/L)	
	5,60	7,20	
	4,51	5,49	
	1,51	2,43	

Βάσει των δεδομένων του Πίνακα 5.5 κατασκευάζεται η γραφική παράσταση του Σχήματος 5.11, από την οποία προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cd ακολουθεί την γραμμική ισόθερμη σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό (R² = 0,977).



Σχήμα 5.11: Γραμμική ισόθερμη για τη προσρόφηση Cd σε συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα 0,5, 1, 2 και 5 g/L

Από την εξίσωση της γραμμής τάσης του Σχήματος 5.11 και σύμφωνα με την εξίσωση (2.5), προκύπτει ότι η εξίσωση είναι:

$$K_P = \frac{q_e}{C_e} \to K_P = 0,781 \tag{5.5}$$

Από την εξίσωση αυτή μπορεί να υπολογιστεί η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα που απαιτείται για την προσρόφηση συγκεκριμένης ποσότητας Cd από υγρά απόβλητα ώστε αυτά να πληρούν τα ασφαλή περιβαλλοντικά όρια διάθεσης.

5.3 Ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από στοιχειακό σίδηρο

5.3.1 Απομάκρυνση Μολύβδου (Pb), Νικελίου (Ni), Χαλκού (Cu), Κοβαλτίου (Co) και Καδμίου (Co) από στοιχειακό σίδηρο (2 g/L)

Στο Σχήμα 5.12 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) των παραπάνω βαρέων μετάλλων από στοιχειακό σίδηρο συγκέντρωσης 2 g/L.



Σχήμα 5.12: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) των Pb, Ni, Cu, Co, Cd συναρτήσει του χρόνου

Από το Σχήμα 5.12 προκύπτει ότι η μέγιστη απομάκρυνση του Pb επιτυγχάνεται κατά τις 6 πρώτες ώρες. Η μέγιστη απομάκρυνση των Ni, Cu και Co επιτυγχάνεται κατά τις πρώτες 24 ώρες και το ποσοστό της απομάκρυνσης διατηρείται σταθερό. Τέλος, η μέγιστη απομάκρυνση του Cd επιτυγχάνεται στο τέλος του πειράματος (120 ώρες).

Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του στοιχειακού σιδήρου, υπολογίστηκε ως εξής:

$$q_{max}^{Co} > q_{max}^{Cu} > q_{max}^{Pb} > q_{max}^{Cd} > q_{max}^{Ni}$$

5.3.1 Απομάκρυνση διάφορων συγκεντρώσεων Χαλκού (Cu) και Καδμίου (Cd) από στοιχειακό σίδηρο

Στο Σχήμα 5.13 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του χαλκού (Cu) συγκέντρωσης 10, 1000 και 2000 mg/L από στοιχειακό σίδηρο συγκέντρωσης 2 g/L.



Σχήμα 5.13: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Cu συναρτήσει του χρόνου

Από το Σχήμα 5.13 φαίνεται ότι η μέγιστη απομάκρυνση του Cu επιτυγχάνεται στις 6 πρώτες ώρες, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό της απομάκρυνσης μειώνεται δραματικά. Εξαίρεση αποτελεί ο Cu με συγκέντρωση 10,2 mg/L, για τον οποίο η μέγιστη απομάκρυνση επιτυγχάνεται κατά τις πρώτες 24 ώρες, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό της απομάκρυνσης διατηρείται σταθερό.

Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του στοιχειακού σιδήρου, υπολογίστηκε ως εξής:

$$q_{max}^{1917 \ ppm} > q_{max}^{991 \ ppm} > q_{max}^{10,2 \ ppm}$$

Στο Σχήμα 5.14 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του νικελίου (Ni) συγκέντρωσης 10, 1000 και 2000 mg/L (προσεγγιστικά) από στοιχειακό σίδηρο συγκέντρωσης 2 g/L.

Από το Σχήμα 5.14 φαίνεται ότι η μέγιστη απομάκρυνση του Νi με συγκέντρωση 8,9 mg/L επιτυγχάνεται στις πρώτες 24 ώρες και το ποσοστό της απομάκρυνσης διατηρείται σταθερό. Αντίθετα, η μέγιστη απομάκρυνση του Νi συγκέντρωσης 1072 και 2012 mg/L διατηρείται σε χαμηλά επίπεδα μέχρι το τέλος του πειράματος (120 ώρες).

Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του στοιχειακού σιδήρου, υπολογίστηκε ως εξής:

$$q_{max}^{1072 \ ppm} > q_{max}^{2012 \ ppm} > q_{max}^{8,9 \ ppm}$$

Τέλος πρέπει να επισημανθεί ότι δεν πραγματοποιήθηκε ανάλυση των παραπάνω δεδομένων για να εξακριβωθεί εάν η προσρόφηση του Cu και του Ni ακολουθούν την γραμμική ισόθερμη και τις ισόθερμες Langmuir και Freundlich, καθώς η απομάκρυνσή τους λαμβάνει χώρα μέσω αντιδράσεων οξειδοαναγωγής και προσρόφησης/συγκαταβύθισης των βαρέων μετάλλων στις ενώσεις του σιδήρου που καταβυθίζονται ως υδροξείδια ή ένυδρα θειϊκά άλατα.



Σχήμα 5.14: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του Νί συναρτήσει του χρόνου

Κεφάλαιο 6°

Συμπεράσματα και προτάσεις

6.1 Συμπεράσματα

Από την ανάλυση των πειραματικών δεδομένων προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα όσον αφορά την χρήση διαφόρων ενεργών υλικών για την απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα:

6.1.1 Ζεόλιθος

- Σε συγκέντρωση 2 g/L ο ζεόλιθος απομακρύνει σε εξαιρετικό βαθμό τον Pb συγκέντρωσης 11,3 mg/L (85 %) σε σύντομο χρονικό διάστημα (30 λεπτά). Όσον αφορά το Ni συγκέντρωσης 8,9 mg/L επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση (58 %) σε 6 ώρες. Στην περίπτωση των Co, Cd και Cu με συγκέντρωση 9,8, 18,8 και 10,2 mg/L αντίστοιχα δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση.
- Αύξηση της συγκέντρωσης του ζεολίθου στα 5 g/L προκαλεί αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cu συγκέντρωσης 10 mg/L στο 66 %. Η απομάκρυνση συντελείται μετά από 15 λεπτά.
- Μείωση της συγκέντρωσης του ζεολίθου στα 0,5 g/L προκαλεί μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cu συγκέντρωσης 10 mg/L στο 31 %. Η απομάκρυνση συντελείται μετά από 15 λεπτά.
- Αύξηση της συγκέντρωσης του ζεολίθου στα 5 g/L προκαλεί αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cd συγκέντρωσης 10 mg/L στο 56 %.
- Μείωση της συγκέντρωσης του ζεολίθου στα 0,5 g/L προκαλεί μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cd συγκέντρωσης 10 mg/L στο 28 %.

6.1.2 Ενεργοποιημένος άνθρακας

- Σε συγκέντρωση 2 g/L ο ενεργοποιημένος άνθρακας απομακρύνει σε εξαιρετικό βαθμό τον Pb συγκέντρωσης 11,3 mg/L (82 %), τον Cu συγκέντρωσης 10,2 mg/L (86 %) και το Ni συγκέντρωσης 8,9 mg/L (72 %). Τα ποσοστά αυτά επιτυγχάνονται σε 6, 24 και 120 ώρες αντίστοιχα. Όσον αφορά το Co συγκέντρωσης 9,8 mg/L επιτυγχάνεται μετρίως ικανοποιητική απομάκρυνση (62 %) σε 120 ώρες. Στην περίπτωση του Cd συγκέντρωσης 18,8 mg/L δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση.
- Αύξηση της συγκέντρωσης του ενεργοποιημένου άνθρακα στα 5 g/L δεν προκαλεί μεταβολή στο ποσοστό απομάκρυνσης του Cu συγκέντρωσης 10 mg/L

(86 %) αλλά η απομάκρυνση συντελείται σε συντομότερο χρονικό διάστημα (6 ώρες).

- Μείωση της συγκέντρωσης του ενεργοποιημένου άνθρακα στα 0,5 g/L προκαλεί μείωση στο ποσοστό απομάκρυνσης του Cu συγκέντρωσης 10 mg/L στο 54 %.
- Αύξηση της συγκέντρωσης του ενεργοποιημένου άνθρακα στα 5 g/L προκαλεί αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cd συγκέντρωσης 10 mg/L στο 76 %. Η απομάκρυνση συντελείται μετά από 6 ώρες.
- Μείωση της συγκέντρωσης του ενεργοποιημένου άνθρακα στα 0,5 g/L προκαλεί μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cd συγκέντρωσης 10 mg/L στο 26 %.

6.1.3 Στοιχειακός σίδηρος

- Σε συγκέντρωση 2 g/L ο στοιχειακός σίδηρος απομακρύνει σε εξαιρετικό βαθμό τον Pb συγκέντρωσης 11,3 mg/L (82 % σε 6 ώρες), το Ni συγκέντρωσης 8,9 mg/L (91 % σε 6 ώρες), το Cu συγκέντρωσης 10,2 mg/L (84 % σε 6 ώρες) και το Co συγκέντρωσης 9,8 mg/L (87 % σε 6 ώρες). Όσον αφορά το Ni, τον Cu και το Co η απομάκρυνση (%) φτάνει το 97 %, 92 % και 97 % αντίστοιχα, μέχρι τις 24 ώρες. Στην περίπτωση του Cd συγκέντρωσης 18,8 mg/L επιτυγχάνεται μετρίως ικανοποιητική απομάκρυνση (47 %), η οποία προκύπτει σε 120 ώρες.
- Αύξηση της συγκέντρωσης του Cu στα 2000 mg/L προκαλεί αύξηση του ποσοστού της απομάκρυνσης στο 96 %. Η απομάκρυνση συντελείται μετά από 6 ώρες.
- Αύξηση της συγκέντρωσης του Ni στα 2000 mg/L προκαλεί μείωση του ποσοστού της απομάκρυνσης στο 2 %.

Από τα παραπάνω προκύπτει ότι:

- Ο ζεόλιθος δύναται να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην απομάκρυνση του Pb από υγρά απόβλητα, όταν αυτά βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις (της τάξης των 10 mg/L). Αντίθετα, στην περίπτωση των Ni, Co, Cd και Cu στις ίδιες συγκεντρώσεις, δεν παρουσιάζει την απαιτούμενη αποδοτικότητα.
- Ο ενεργοποιημένος άνθρακας δύναται να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην απομάκρυνση των Pb, Ni, Cu και Cd από υγρά απόβλητα, όταν αυτά βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις (της τάξης των 10 mg/L).
- Ο στοιχειακός σίδηρος δύναται να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην απομάκρυνση των Pb, Ni και Co από υγρά απόβλητα, όταν αυτά βρίσκονται σε χαμηλές συγκεντρώσεις (της τάξης των 10 mg/L). Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί επιτυχώς στην απομάκρυνση του Cu από υγρά απόβλητα, ακόμα και όταν αυτός βρίσκεται σε εξαιρετικά υψηλές συγκεντρώσεις (της τάξης των 2000 mg/L).

6.2 Προτάσεις

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας θα πρέπει να εξετασθούν τα ακόλουθα για να ολοκληρωθεί η διερεύνηση της αποδοτικότητας του ζεολίθου, του ενεργοποιημένου άνθρακα και του στοιχειακού σιδήρου ως ενεργά υλικά για την απομάκρυνση των ιόντων βαρέων μετάλλων που προαναφέρθηκαν, από υγρά απόβλητα:

- Μελέτη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ενεργά υλικά σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις, π.χ. 1-5 mg/L
- Μελέτη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ενεργά υλικά σε υψηλότερες συγκεντρώσεις, π.χ. 100 1000 mg/L
- Μελέτη απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από ενεργά υλικά σε όξινο (1 3) και βασικό (8 – 12) pH.
- Χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου για τη μελέτη των ιζημάτων, κυρίως στην περίπτωση του στοιχειακού σιδήρου και τον προσδιορισμό των ενώσεων που καταβυθίζονται.
- Μελέτη της σταθερότητας των καταβυθιζόμενων ενώσεων με χρήση πρότυπων τεχνικών σταδιακών εκχυλίσεων.

Βιβλιογραφία

Διεθνής

- 1. Alemayehu, E., Lennartz, B., (2009). Virgin volcanic rocks: Kinetics and equilibrium studies for the adsorption of cadmium from water, Journal of Hazardous Materials, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.109.
- 2. Anoop Krishnan, K., Anirudhan, T.S., Sreejalekshmi, K.G., (2008). Adsorption of Pb(II) and Pb(II)-citric acid on sawdust activated carbon: Kinetic and equilibrium isotherm studies, Journal of Hazardous Materials 161, 1506-1513.
- 3. Anoop Krishnan, K., Anirudhan, T.S., (2007). Kinetic ad equilibrium modeling of cobalt(II) adsorption onto bagasse pith based sulphurised activated carbon, Chemical Engineering Journal 137, 257-264.
- 4. Bhattacharyya, K.G., Gupta, S.S., (2007). Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: Kinetic and thermodynamic study, Chemical Engineering Journal 136, 1-13.
- 5. Chao, C.Y.H., Hui, K.S., Kot, S.C., (2005). Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, Journal of Hazardous Materials B127, 89-101.
- 6. Chen, Z., Jiang, M., Wang, Q., Xin, X., (2009). Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, Journal of Hazardous Materials, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.092.
- 7. Das, S.K., Bhattacharya, A.K., Mandal, S., Naiya, T.K., (2008). The sorption of lead(II) ions on rice husk ash, Journal of Hazardous Materials 163, 1254-1264.
- 8. Demirbas, A., (2008). Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review, Journal of Hazardous Materials 157, 220-229.
- 9. Dimirkou, A., Doula, M.K., (2007). Use of clinoptilolite and an Feoverexchanged clinoptilolite in Zn²⁺ and Mn²⁺ removal from drinking water, Desalination 224, 280-292.
- 10. Doula, M.K., Dimirkou, A., (2007). Use of an iron-overexchanged clinoptilolite for the removal of Cu²⁺ ions from heavily contaminated drinking water samples, Journal of Hazardous Materials 151, 738-745.

- 11. Elouear, Z., Bouzid, J., Boujelben, N., Feki, M., Jamoussi, F., Montiel, A., (2007). Heavy metal removal from aqueous solutions by activated phosphate rock, Journal of Hazardous Materials 156, 412-420.
- 12. Gasden A. (1975), Infrared spectra of minerals and related inorganic compounds, London, Butterworths.
- Ghaedi, M., Ahmadi, F., Tavakoli, Z., Montazerozohori, M., Khanmohammadi, A., Soylak, M., (2007). Three modified activated carbons by different ligands for the solid phase extraction of copper and lead, Journal of Hazardous Materials 152, 1248-1255.
- Grogan K.L., R.J. Gilkes and B.G. Lottermoser (2003). Maghemite Formation in Burnt Plant Litter at East Trinity, North Queensland, Australia, Clays and Clay Minerals 51 (7), 390-396.
- 15. Inglezakis, V.J., Poulopoulos, S.G., (2006). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier Science Ltd.
- 16. Kocaoba, S., Akyuz, T., (2005). Effects of conditioning of sepiolite prior to cobalt and nickel removal, Desalination 181, 313-318.
- 17. Komnitsas, K., Bartzas, G., Fytas, K., Paspaliaris, I., (2007). Long-term efficiency and kinetic evaluation of ZVI barriers during clean-up of copper containing solutions, Minerals Engineering 20, 1200-1209.
- 18. Marsh, H., Rodríguez-Reinoso, F., (2006). Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books.
- 19. Mohan, S., Gandhimathi, R., (2009). Removal of heavy metal ions from municipal waste leachate using coal fly ash as an adsorbent, Journal of Hazardous Materials, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.104.
- 20. Panuccio, M.R., Sorgonà, A., Rizzo, M., Cacco, G., (2007). Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies, Journal of Environmental Management 90, 364-374.
- Romão, L.P.C., Batista., A.P.S., Arguelho, M.L.P.M, Garcia, C.A.B., Alves, J.P.H., Passos, E.A., Rosa, A.H., (2008). Biosorption of Cr(III) using in natura and chemically treated tropical peats, Journal of Hazardous Materials 163, 517-523.
- 22. Sari, A., Tuzen, M., Demirhan, C., Soylak, M., (2007). Adsorption characteristics of Cu(II) and Pb(II) onto expanded perlite from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials 148, 387-394.
- Shi, T., Jia, S., Chen, Y., Wen, Y., Du, C., Guo, H., Wang, Z., (2009). Adsorption of Pb(II), Cr(III), Cu(II), Cd(II) and Ni(II) onto a vanadium mine tailing from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.04.020.
- 24. Šljivić, M., Smičiklas, I., Pejanović, S., Plećaš, I., (2008). Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia, Applied Clay Science 43, 33-40.

- 25. Soylak, M., Ercan, O., (2009). Selective separation and preconcentration of copper(II) in environmental samples by the solid phase extraction on multi-walled carbon nanotubes, Journal of Hazardous Materials, doi:10.1016/j.jhazmat.2009.03.032.
- 26. Tang, W.Z., (2004). Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes, CRC Press LLC, New York.
- 27. Wu, D., Sui, Y., He, S., Wang, X., Li, C., Kong, H., (2007). Removal of trivalent chromium from aqueous solution by zeolite synthesized from coal ash, Journal of Hazardous Materials 155, 415-423.

Ελληνική

- Κατσίρη, Α., (2004). Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, Διαχείριση βιομηχανικών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.
- 2. Κομνίτσας., Κ., (2009). Διεργασίες ρόφησης ρυπαντών, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Τμήμα Μηχ.Ο.Π., Π.Κ.
- Μπαζδάνης, Γ., (2009). Διευρεύνηση μηχανισμών απομάκρυνσης Μη από υγρά μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχ.Ο.Π., Π.Κ.
- 4. Χρηστίδης, Γ., (2006). Κοιτασματολογία ΙΙ: Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Τμήμα Μηχ.Ο.Π., Π.Κ.

Ιστοσελίδες

- 1. http://www.bestrong.org.gr
- 2. http://www.epa.gov