



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ
Διπλωματική Εργασία

Θέμα: Καθαρισμός υγρών αποβλήτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα με
χρήση ενεργών υλικών



Φραγκούλης Παύλος

Εξεταστική επιτροπή

Κομνίτσας Κωνσταντίνος, Καθηγητής (επιβλέπων)

Βάμβουκα Δέσποινα, Καθηγήτρια

Κρητικάκη Άννα, ΕΔΙΠ

Χανιά, Μάιος 2015

Περίληψη

Ζούμε σε έναν αιώνα κατά τον οποίο η συνεχής τεχνολογική πρόοδος και γενικότερα η βιομηχανική ανάπτυξη, τον καθιστούν σημείο αναφοράς. Αλληλένδετα με αυτή τη ραγδαία ανάπτυξη συνδέεται, ως επακόλουθο αυτής, η καταστροφή των φυσικών πόρων, οι οποίοι παράλληλα αποτελούν μια από τις συνιστώσες αυτής της ανάπτυξης.

Κατά τις τελευταίες δεκαετίες, η φυσική ποιότητα των υδάτινων πόρων μεταβλήθηκε σημαντικά εξ' αιτίας των διαφόρων ανθρώπινων δραστηριοτήτων και χρήσεων νερού. Η μεταβολή αυτή μπορεί να έχει αρνητικές επιπτώσεις στον άνθρωπο, σε άλλους ζωικούς ή φυτικούς οργανισμούς και γενικότερα να διαταράξει την ισορροπία των οικοσυστημάτων σε μεγάλη ή μικρή γεωγραφική κλίμακα.

Η ρύπανση των εδαφών, των υδάτων (επιφανειακών και υπογείων) και του αέρα λόγω της διάθεσης λυμάτων και εκπομπών επιβλαβών αερίων από βιομηχανικές εγκαταστάσεις, είναι οι ορισμένες από τις αιτίες που ενισχύουν την περιβαλλοντική ρύπανση.

Από τα πιο σημαντικά προβλήματα αποτελούν τα βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος και το νικέλιο, τα οποία περιέχονται στα υγρά απόβλητα που προκύπτουν από μια πλειάδα βιομηχανικών εφαρμογών.

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 το νικέλιο (Ni), το κοβάλτιο (Co), ο μόλυβδος (Pb), το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu) και το κάδμιο (Cd).

Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν στο εργαστήριο «Τεχνολογίες διαχείρισης μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων και αποκατάστασης εδαφών» της Σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή κ. Κομνίτσα Κωνσταντίνο, για τη βοήθεια και καθοδήγησή που μου παρείχε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της εργασίας. Επίσης την Καθηγήτρια κ. Βάμβουκα Δέσποινα και την κ. Κρητικάκη Άννα (ΕΔΠ) για το χρόνο τον οποίο διέθεσαν για τις διορθώσεις της παρούσας εργασίας καθώς και για τις συμβουλές, τις πολύτιμες επισημάνσεις τους και τις εύστοχες παρατηρήσεις τους.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω και την Δρ. κ. Ζαχαράκη Δήμητρα για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή της κατά τη διάρκεια της εκπόνησης του πειραματικού-εργαστηριακού μέρους, καθώς επίσης και για το χρόνο τον οποίο διέθεσε, για τις συμβουλές και τις διορθώσεις της παρούσας εργασίας.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - Εισαγωγή	7
1.1 Εισαγωγικά Στοιχεία.....	7
1.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα προσρόφησης	9
1.3 Περιβαλλοντικές εφαρμογές της προσρόφησης	10
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 –Θεωρητικό Μέρος.....	11
2.1 Θεωρία της προσρόφησης	11
2.2 Ισόθερμες Καμπύλες.....	15
2.2.1 Ισόθερμη Langmuir	15
2.2.2 Ισόθερμη Freundlich.....	16
2.3 Χαρακτηριστικά των ενεργών υλικών.....	17
2.3.1 Ενεργοποιημένος άνθρακας.....	17
2.3.1.1 Διαδικασία ανθρακοποίησης	17
2.3.1.2 Διαδικασίες ενεργοποίησης	18
2.3.1.3 Εφαρμογές προσρόφησης του ενεργοποιημένου άνθρακα.....	19
2.3.1.4 Τύποι ενεργοποιημένου άνθρακα	19
2.3.2 Ζεόλιθος.....	20
2.3.3 Στοιχειακός σίδηρος	21
2.4 Χαρακτηριστικά των ρύπων	22
2.4.1 Νικέλιο.....	22
2.4.2 Κοβάλτιο.....	22
2.4.3 Μόλυβδος	23
2.4.4 Χρώμιο.....	24
2.4.5 Χαλκός.....	24
2.4.6 Κάδμιο	25
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3–Πειραματικό μέρος	26
3.1 Χαρακτηρισμός ενεργών υλικών.....	26
3.1.1 Στοιχειακός σίδηρος	26
3.1.2 Φυσικός Ζεόλιθος	26
3.1.3 Ενεργοποιημένος άνθρακας.....	26
3.2 Ρύποι.....	27
3.3 Πειραματική διαδικασία	28

3.3.1	Πρώτη φάση πειραμάτων	28
3.3.2	Δεύτερη φάση πειραμάτων	28
3.3.3	Διαδικασία πειραμάτων	28
3.3.4	Συντήρηση δειγμάτων.....	28
3.4	Εργαστηριακός εξοπλισμός	29
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4–Αποτελέσματα και συζήτηση		30
4.1	Απομάκρυνση Ni	30
4.1.1	Απομάκρυνση Ni από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο	30
4.2	Απομάκρυνση Co.....	34
4.2.1	Απομάκρυνση Co από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο	34
4.3	Απομάκρυνση Pb	38
4.3.1	Απομάκρυνση Pb από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο	38
4.4	Απομάκρυνση Cr	42
4.4.1	Απομάκρυνση Cr από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο	42
4.5	Απομάκρυνση Cu.....	46
4.5.1	Απομάκρυνση Cu από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο	46
4.5.2	Απομάκρυνση Cu από διάφορες συγκεντρώσεις ζεόλιθου.....	50
4.5.3	Απομάκρυνση Cu από διάφορες συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα	54
4.6	Απομάκρυνση Cd.....	58
4.6.1	Απομάκρυνση Cd από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο	58
4.6.2	Απομάκρυνση Cd από διάφορες συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα	62
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5–Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα		66
5.1	Ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από ζεόλιθο	66
5.1.1	Απομάκρυνση Ni, Co, Pb, Cr, Cu και Cd από ζεόλιθο	66
5.1.2	Απομάκρυνση Cu από ζεόλιθο	67
5.2	Ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από ενεργοποιημένο άνθρακα	68
5.2.1	Απομάκρυνση Ni, Co, Pb, Cr, Cu και Cd από ενεργοποιημένο άνθρακα	68
5.2.2	Απομάκρυνση Cu και Cd από διάφορες συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα	69
5.3	Ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από στοιχειακό σίδηρο	77
5.3.1	Απομάκρυνση Ni, Co, Pb, Cr, Cu και Cd από στοιχειακό σίδηρο	77

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6–Συμπεράσματα και προτάσεις.....	78
Ζεόλιθος.....	78
Ενεργοποιημένος άνθρακας.....	78
Στοιχειακός σίδηρος	79
ΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	81
ΕΛΛΗΝΙΚΗΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	83

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - Εισαγωγή

1.1 Εισαγωγικά Στοιχεία

Με τον όρο βαρέα μέταλλα νοείται οποιοδήποτε μεταλλικό χημικό στοιχείο, το οποίο έχει σχετικά υψηλή πυκνότητα και είναι τοξικό σε χαμηλές συγκεντρώσεις (π.χ. κάδμιο Cd, μόλυβδος Pb κ.α.). Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης τα οποία δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ούτε να καταστραφούν. Μπορούν να εισαχθούν σε πολύ μικρές ποσότητες στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Σαν ιχνοστοιχεία, μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, σελήνιο, ψευδάργυρος) είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί η ευεξία και ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος.

Ωστόσο, αν ληφθούν σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να προκαλέσουν δηλητηρίαση ή βλάβη σε μηχανισμούς του ανθρώπινου μεταβολισμού. Ένας ακόμα παράγοντας που καθιστά ανησυχητική τη λήψη των βαρέων μετάλλων είναι η τάση τους να βιοσυσσωρεύονται. Με τον όρο βιοσυσσώρευση εννοούμε το φαινόμενο κατά το οποίο οι μικροοργανισμοί δεσμεύουν τα διαλελυμένα μέταλλα μέσω ενεργών κυτταρικών μεταβολικών διεργασιών.

Η βιοσυσσώρευση εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι οποίοι χωρίζονται σε δύο κύριες κατηγορίες:

- Περιβαλλοντικούς: το είδος και η συγκέντρωση του ρύπου, ο χρόνος έκθεσης, κλπ
- Βιολογικούς: είδος, ηλικία, φύλο, ιστός/όργανο, βιολογικός κύκλος.

Το πιο γνωστό παράδειγμα περιβαλλοντικής ρύπανσης και βιοσυσσώρευσης εμφανίστηκε στην Ιαπωνία το 1932 έως το 1968. Από το 1932 η εταιρία OMBBO έριχνε λύματα που περιείχαν υδράργυρο στον κόλπο Μινιμάτα στην Ιαπωνία. Ο υδράργυρος συσσωρευόταν στο θαλάσσιο οικοσύστημα και τελικά οδήγησε σε δηλητηρίαση του τοπικού πληθυσμού. Το 1952, τα πρώτα κρούσματα δηλητηρίασης υδραργύρου εμφανίστηκαν στον πληθυσμό του κόλπου Μινιμάτα στην Ιαπωνία, προκαλούμενη από την κατανάλωση ψαριών μολυσμένων από υδράργυρο. Εξαιτίας αυτού του γεγονότος η Ιαπωνία καθιέρωσε πιο αυστηρή περιβαλλοντική νομοθεσία, ενώ η ασθένεια έγινε γνωστή ως σύνδρομο Μινιμάτα. (Φωτεινής, 2010)

Η επικινδυνότητα των βαρέων μετάλλων ενός συστήματος εξαρτάται από:

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

Για λόγους ασφαλείας έχουν οριστεί κάποια μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, τα οποία αν ξεπεραστούν μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία των ζώντων οργανισμών. Αν η συγκέντρωση των μετάλλων στο νερό υπερβεί τα ανώτερα επιτρεπτά όρια αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης.

Υπάρχουν όμως και τα βαρέα μέταλλα όπου αυξημένες ποσότητές τους είναι επιβλαβείς εξαιτίας της μη-βιοδιασπώμενης φύσης τους, του μεγάλου χρόνου ημιζωής τους και της δυνατότητάς τους να συσσωρεύονται σε διάφορα όργανα του σώματος όπως του χρωμίου, του καδμίου, του υδραργύρου, του μολύβδου, του αρσενικού και του αντιμονίου. Μικρές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων όπως το αντιμόνιο ($4 \cdot 10^{-4}$ mg/kg/ημέρα) και το νικέλιο ($2 \cdot 10^{-2}$ mg/kg/ημέρα) έχουν βλαβερά αποτελέσματα τόσο για τον άνθρωπο όσο και για τα ζώα (Shietal., 2009).

Βαρέα μέταλλα όπως το αντιμόνιο, το χρώμιο, ο μολύβδος, ο ψευδάργυρος, το κοβάλτιο κ.α. , μπορεί να περιέχονται και στα βιομηχανικά απόβλητα και ειδικά στα υγρά απόβλητα που παράγονται από τις μονάδες επεξεργασίας ορυκτών πρώτων υλών. Τα τοξικά μέταλλα όταν βρίσκονται σε υψηλές συγκεντρώσεις (έως και 500 mg/L) πρέπει να επεξεργάζονται αποτελεσματικά ή και να απομακρύνονται από τα απόβλητα. Όταν τα απόβλητα αυτά διοχετευτούν απευθείας σε φυσικά νερά αποτελούν μεγάλο κίνδυνο για το υδάτινο οικοσύστημα, ενώ απευθείας απόρριψη τους στο αποχετευτικό σύστημα μπορεί να επηρεάσει αρνητικά τον μελλοντικό βιολογικό καθαρισμό τους. Η απομάκρυνση ιόντων τοξικών βαρέων μετάλλων από λύματα και βιομηχανικά απόβλητα, αλλά και σε απόβλητα εξόρυξης κοιτασμάτων ορυκτών πρώτων υλών έχει μελετηθεί ευρέως τελευταία, καθώς η παρουσία τους σε ποτάμια και λιμναία περιβάλλοντα ευθύνεται για αρκετά διαπιστωμένα προβλήματα υγείας σε ανθρώπους, ζώα και φυτά (Chaoetal., 2005).

Τα μέταλλα στα υγρά απόβλητα μπορεί να βρίσκονται σε διαλυτή και σε αδιάλυτη μορφή. Αδιάλυτη μορφή εμφανίζουν όταν είναι προσκολλημένα στα αιωρούμενα στερεά μέσω επιφανειακής δέσμευσης με οργανικούς υποκαταστάτες ή δεσμευμένα σε κάποιο αδιάλυτο δομικό συστατικό (π.χ. Fe_2O_3 , $Al(OH)_3$) ή ενωμένα με ανόργανους υποκαταστάτες. Διαλυτή μορφή παρουσιάζουν όταν είναι ελεύθερα ή ενωμένα με διαλυτές οργανικές ουσίες. Η κατανομή των μετάλλων μπορεί ενδεικτικά να προσδιοριστεί από το κλάσμα των πτητικών αιωρούμενων στερεών (VSS) που σχετίζεται με τους οργανικούς υποκαταστάτες που σχηματίζουν επιφανειακούς δεσμούς, το κλάσμα των μη πτητικών αιωρούμενων στερεών (NVSS) που σχετίζεται με τα αδιάλυτα άλατα και τα ανόργανα στερεά (αδιάλυτες ουσίες), και το διαλυτό COD που περιλαμβάνει τους διαλυτούς οργανικούς υποκαταστάτες (Kemptonetal., 1987). Για παράδειγμα, ο Cu, ο Pb και ο Zn έχει βρεθεί ότι συνδέονται κυρίως με το NVSS κλάσμα των υγρών αποβλήτων, δηλαδή σχηματίζουν κυρίως αδιάλυτες μορφές, ενώ οι μορφές του Ni, του Cd και του Cr κατανέμονται ανάμεσα στα διαφορετικά κλάσματα.

Τα αδιάλυτα σύμπλοκα που σχηματίζουν τα βαρέα μέταλλα απομακρύνονται σχετικά πιο εύκολα από τα διαλυτά λόγω κατακρήμνισης τους ή δέσμευσης τους από μεμβράνες.

Η απομάκρυνση των αδιάλυτων συμπλόκων είναι ανάλογη του μεγέθους τους. Τα σωματίδια που είναι μεγαλύτερα από 35-125 μm καθιζάνουν πιο εύκολα και συνεπώς απομακρύνονται σε μεγάλο βαθμό (Ziolkoetal., 2011).

Η αύξηση του σωματιδιακού φορτίου στα υγρά απόβλητα, σημαίνει μεγαλύτερη δέσμευση των μετάλλων μέσω αδιάλυτων μορφών και συνεπώς μεγαλύτερη απομάκρυνση τους (Ziolkoetal., 2011).

Η χημική καθίζηση, η ιοντοανταλλαγή, η ηλεκτροχημική απομάκρυνση, ο διαχωρισμός μέσω μεμβρανών, η εκχύλιση με βακτήρια, η προσρόφηση κλπ, είναι κάποιες από τις μεθόδους για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα .

Βεβαίως 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.

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 (AnoopKrishnanetal., 2008). Την τελευταία δεκαετία, έχει γίνει μεγάλη προσπάθεια για την μελέτη προσροφητικών υλικών όπως ο ασβεστίτης, ο γκαιτίτης, ο βιννεσίτης, η ενεργή ιλύς, η άμμος με επικάλυψη μαγνητίτη και ο ζεόλιθος(Elouearetal., 2007).

1.2 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα προσρόφησης

Όπως κάθε διεργασία, έτσι και η προσρόφηση έχει πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.

Στα πλεονεκτήματά της περιλαμβάνονται τα ακόλουθα:

- επιτρέπει την απομάκρυνση δύσκολα απομακρυνόμενων ή/και τοξικών οργανικών ενώσεων
- υψηλή απόδοση όσον αφορά την απομάκρυνση ρύπων
- δυνατότητα ανάκτησης ενώσεων (κυρίως με ζεόλιθους)
- απλή εγκατάσταση και συντήρηση
- δυνατότητα πλήρους αυτοματοποιημένης λειτουργίας των εγκαταστάσεων μεγάλης ποικιλία διαθέσιμων προσροφητών(Inglezakisetal., 2006).

Ενώ στα μειονεκτήματα συγκαταλέγονται τα ακόλουθα:

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

1.3 Περιβαλλοντικές εφαρμογές της προσρόφησης

Είναι πολύ σημαντικό μετά τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα να αναφερθούν και οι περιβαλλοντικές εφαρμογές της προσρόφησης από τις οποίες πολλές χρησιμοποιούνται ήδη και κάποιες άλλες αναπτύσσονται.

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες και οι άργιλοι χρησιμοποιούνται συχνά για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων, 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 γαϊάνθρακες, 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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 –Θεωρητικό Μέρος

2.1 Θεωρία της προσρόφησης

Ο όρος «ρόφηση» περιλαμβάνει κάθε είδος συγκράτησης ουσιών από την εξωτερική επιφάνεια στερεών ή υγρών ή μεσόμορφων και από την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους ή υγρών. Οι ιδιότητες του μετάλλου που επηρεάζουν την προσρόφηση περιλαμβάνουν τη δυνατότητα πόλωσης, το δυναμικό ιονισμού, την ηλεκτραρνητικότητα, την ηλεκτρονιακή συγγένεια, την ελεύθερη ενέργεια ενυδάτωσης, την ενθαλπία ενυδάτωσης, τις σταθερές υδρόλυσης, την ιοντική ακτίνα και την ακτίνα του ενυδατωμένου ιόντος (Zhou&Haynes, 2010)

Η ρόφηση διακρίνεται ανάλογα με τον τύπο δεσμών που σχηματίζονται σε φυσική, χημική και ηλεκτροστατική.

Πιο συγκεκριμένα, η φυσική ρόφηση είναι άμεσα συνδεδεμένη με το φαινόμενο της υγροποίησης μιας αέριας ουσίας και σχετίζεται με το σχηματισμό πολλαπλών στοιβάδων της ροφημένης ουσίας πάνω στη στερεή επιφάνεια και για τον λόγο αυτό χαρακτηρίζεται σαν πολυστοιβαδική ρόφηση. Η ανωτέρω απαιτεί ενέργεια παραπλήσια με τη θερμότητα που απαιτείται για την εξάτμιση. Στη φυσική ρόφηση τα μόρια της ροφημένης ουσίας αναπτύσσουν με την επιφάνεια ασθενείς ελκτικές δυνάμεις τύπου 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/mol, για αυτό αυτός ο τύπος ρόφησης είναι σταθερός μόνο σε θερμοκρασίες κάτω από 150 °C.

Αντίθετα, η χημική ρόφηση προϋποθέτει την ύπαρξη χημικού δεσμού, γίνεται δηλαδή ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή ανάπτυξη ιοντικών δεσμών μεταξύ της ροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας, με αποτέλεσμα τη δημιουργία χημικού δεσμού. Στη χημική ρόφηση η θερμότητα ρόφησης είναι μεγάλη (από 10 έως 100 kcal/mol). Η ανωτέρω είναι αυστηρά μονοστοιβαδική και ειδική. Το τελευταίο σημαίνει ότι κάποιο ρευστό μπορεί να ροφηθεί χημικά μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες. Εξαιτίας αυτής της εκλεκτικότητας, η χημική ρόφηση αποτελεί ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο στις εφαρμογές των τεχνικών διαχωρισμού. 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.

Ο όρος ηλεκτροστατική ρόφηση, αναφέρεται στις ελκτικές δυνάμεις Coulomb μεταξύ ιόντων και φορτισμένων ενεργών ομάδων και συνήθως αναφέρεται ως ιοντοανταλλαγή.

Κατά την ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών, δηλαδή όταν η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης, το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία. (Νικολαΐδης, 2005).

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

Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά της χημικής και της φυσικής ρόφησης

	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.
Φύσητης προσρόφησης	Συχνά δύο κατευθύνσεων και μπορεί να είναι μη αναστρέψιμη.	Μονής κατεύθυνσης και αναστρέψιμη.
Κορεσμός	Μονοστρωματώδης	Πιθανά
Κινητικότητας προσρόφησης	Μεταβλητή.	Γρήγορη.

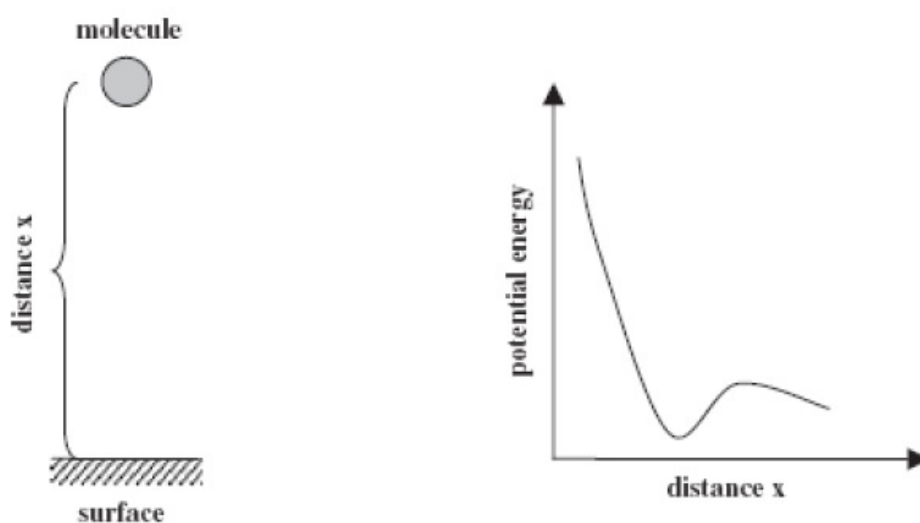
Ο όρος «προσρόφηση» περιλαμβάνει την πρόσληψη αέριων ή υγρών συστατικών από την εξωτερική ή/και την εσωτερική επιφάνεια των πορωδών στερεών. Στην χημική μηχανική, ως προσρόφηση καλείται η διεργασία διαχωρισμού κατά τη διάρκεια της οποίας συγκεκριμένα συστατικά της μίας φάσης ενός υγρού μεταφέρονται στην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

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 έλκουν άτομα ή μόρια από ένα υγρό σε κοντινή απόσταση.



Εικόνα 2.1 Δυναμική ενέργεια συναρτήσει της απόστασης (Inglezakisetal., 2006)

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, όπου τα αρχικά της σημαίνουν Διεθνής Ένωση Καθαρής και Εφαρμοσμένης Χημείας, οι πόροι ταξινομούνται όπως φαίνεται στον Πίνακα 2.2.

Πίνακας 2.2: Ταξινόμηση των πόρων κατά μέγεθος (Inglezakisetal., 2006)

Τύπος	Διάμετρος πόρωνd (nm)
Μακροπόροι	$d > 50$
Μεσοπόροι	$2 < d < 50$
Μικροπόροι	$d < 2$
Υπερμικροπόροι (Ultamicropores)	$d < 0,7$
Υπερμικροπόροι (Supermicropores)	$0,7 < d^a < 2$

d^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.

Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενοι προσροφητές φαίνονται στον Πίνακα 2.3.

Πίνακας 2.3: Οι συνηθέστεροι προσροφητές

Επεξεργασία αποβλήτων	Απομάκρυνση πτητικώνοργανικών ενώσεων
Ενεργοποιημένος άνθρακας (κυρίως κοκκώδης)	Κοκκώδης ενεργοποιημένος άνθρακας
Λιγνιτικόκωκ	Ζεόλιθος
Ενεργοποιημένο οξειδιο του αργιλίου	Μακροπορώδη σωματίδια πολυμερών
Προσροφητικέςρητίνες	Gel πυριτίου
Ζεόλιθος	Πυριτικά άλατα του νατρίου-αργιλίου

2.2 Ισόθερμες Καμπύλες

2.2.1 Ισόθερμη Langmuir

Χρησιμοποιείται ώστε να προσδιοριστεί η ποσότητα του ρύπου που μπορεί να απομακρυνθεί από υγρά απόβλητα. Η ρόφηση δεν αναμένεται συνήθως να απομακρύνει όλη την ποσότητα του ρύπου. Σε κάποια χρονική στιγμή της διεργασίας, όταν μια συγκεκριμένη ποσότητα του ρύπου 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 ρύπου.

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

Η ισόθερμη Langmuir περιγράφεται από την παρακάτω εξίσωση:

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

όπου:

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

M: συγκέντρωση του ενεργού υλικού (mg/L)

C_e: συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου (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 ρύπου ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

C_e:συγκέντρωση ισορροπίας του ρύπου(mg/L)

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

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

2.2.2 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 ρύπου στο διάλυμα.

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.3)$$

όπου:

q_e:προσροφημένη ποσότητα του ρύπου 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 μεταβάλλεται σε συνάρτηση με την ετερογένεια του υλικού.

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

$$\frac{x}{m} = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.4)$$

όπου:

x: ποσότητα του ρύπου που προσροφάται

m: ποσότητα ενεργού υλικού.

2.3 Χαρακτηριστικά των ενεργών υλικών

2.3.1 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.

2.3.1.1 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).

2.3.1.2 Διαδικασίες ενεργοποίησης

- **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 $\text{CO}_2 + \text{C} \rightarrow 2\text{CO}$, αλλά η συνολική κινητική της αντίδρασης περιλαμβάνει 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.

- **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 πολύπλοκότερος 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).

2.3.1.3 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 ρύποι 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. 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.

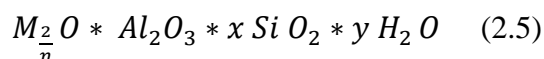
2.3.1.4 Τύποι ενεργοποιημένου άνθρακα

- Από ασφαλικά υλικά του πετρελαίου: έχουν μικρό μέγεθος πόρων, μεγάλη ειδική επιφάνεια ($900 \text{ m}^2/\text{g}$), μεγάλη φαινόμενη πυκνότητα ($0,50 \text{ g/m}^3$) 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 ($650 \text{ m}^2/\text{g}$) και μικρότερη φαινόμενη πυκνότητα. Χρησιμοποιούνται κυρίως για αποχρωματισμό.
- Από κοκκοφοίνικα κ.ά: έχουν μεγάλο ποσοστό μικροπόρων και μεγάλη ειδική επιφάνεια ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$). 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).

2.3.2 Ζεόλιθος

Είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά των αλκαλίων και αλκαλικών γαιών με απεριόριστες τρισδιάστατες κρυσταλλικές δομές. Η αναλογία (Si + Al)/O πρέπει να είναι ίση με το 1/2. Ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών ορυκτών μαζί με τον χαλαζία και τους αστρίους.

Η χημική σύσταση των ζεόλιθων περιγράφεται από το γενικό τύπο:



όπου

M :είναι μέταλλο της ομάδας των αλκαλίων ή/και των αλκαλικών γαιών

n : το σθένος του κατιόντος

x: αριθμός από 2 μέχρι περίπου 10

y: αριθμός από 2 έως 7

Σε αντίθεση με τα περισσότερα τεκτοπυριτικά ορυκτά η δομή των ζεόλιθων είναι αξιοσημείωτα ανοικτή, με όγκους κενών που φθάνουν το 50% του αφυδατωμένου μέλους. Επιτρέπουν χώρο στα μεγάλα κατιόντα όπως το νάτριο, το κάλιο, το βάριο και το ασβέστιο, ακόμη και στα σχετικά μεγάλα μόρια και στις ομάδες κατιόντων όπως το ύδωρ, η αμμωνία, τα ιόντα ανθρακικού άλατος και τα ιόντα νιτρικών αλάτων (Mumpton, 1977).

Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να αποβάλλουν και να προσλάβουν νερό αντίστροφα και να ανταλλάσσουν τα συστατικά κατιόντα τους. Το νερό αποβάλλεται συνεχώς με θέρμανση μέχρι περίπου 350 °C και επαναπροσλαμβάνεται με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας σε θερμοκρασία δωματίου. Τα μεγάλα κενά στη δομή τους εξηγούν τη χαμηλή πυκνότητα αυτών των μεταλλευμάτων.

Επιπλέον, έχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις ανταλλάξιμων ιόντων, γεγονός το οποίο τους προσδίδει υψηλή ικανότητα ιοντοανταλλαγής. 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). (Doula et al., 2007).

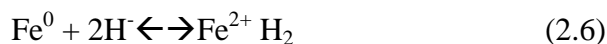
Το πλεονέκτημα των ζεόλιθων έναντι των ρητινών, εκτός του χαμηλότερου κόστους (ένας τόνος φυσικού ζεόλιθου κοστίζει περίπου €200), είναι η ιοντική εκλεκτικότητα. Επίσης, λόγω της δομής τους και των προσροφητικών τους ιδιοτήτων, έχουν χρησιμοποιηθεί και ως χημικά κόσκινα καθώς και ως αποσκληρυντικά για 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).

2.3.3 Στοιχειακός σίδηρος

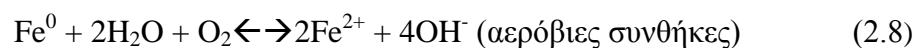
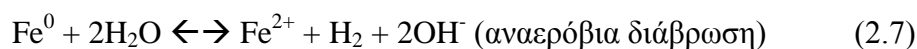
Ο στοιχειακός σίδηρος είναι ένα υλικό που χρησιμοποιείται σε πολλές περιπτώσεις καθαρισμού διαλυμάτων από διάφορους ρύπους, επειδή είναι μη τοξικός, συγκριτικά φθηνός και για τη διεργασία δεν απαιτείται πολλή ενέργεια. Ο στοιχειακός σίδηρος έχει χρησιμοποιηθεί επιτυχώς για την απομάκρυνση τριχλωροαιθυλενίων, 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 ρύπο χωρίς κανένα επιπλέον αντιδραστήριο. Εκτός του ότι είναι εξαιρετικά αναγωγικό υλικό για αρκετούς αλογονοποιημένους υδρογονάνθρακες, μπορεί να ανάγει οξυκατιόντα (UO_2^{2+}) και οξυανιόντα (CrO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , TeO_4^-) υψηλής κινητικότητας σε αδιάλυτες μορφές (Tang, 2004).

Η αναγωγή των ρύπων 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 ρύποι 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 ρύπων από στοιχειώδη σίδηρο έχει δύο μέρη. Η ανοδική αντίδραση προκαλεί διάβρωση του σιδήρου και παράγει Fe^{2+} :



Η καθοδική αντίδραση ποικίλει με την αντιδραστικότητα των διαθέσιμων δεκτών ηλεκτρονίων, όπως το H^+ και το H_2O σε υδατικά διαλύματα. Εάν οι συνθήκες είναι αερόβιες, η καθοδική αντίδραση παράγει O_2 , το οποίο είναι δέκτης ηλεκτρονίων και έτσι δεν παράγεται H_2 :



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

2.4 Χαρακτηριστικά των ρύπων

2.4.1 Νικέλιο

Το νικέλιο ανήκει στα τοξικά βαρέα μέταλλα που προκαλούν σοβαρές επιπτώσεις στη γλωρίδα και πανίδα όταν υπάρχει σε νερά στα οποία έχουν απορριφθεί βιομηχανικά απόβλητα. Παρά τους αυστηρούς κανονισμούς που απαγορεύουν την απρόσεκτη 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, λιπασμάτων κλπ. (Kocaoba et al., 2005).

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

2.4.2 Κοβάλτιο

Το κοβάλτιο είναι αργυρόλευκο, σκληρό μέταλλο με ελαφρά κυανή χροιά. Είναι μέταλλο των στοιχείων μετάπτωσης (d-block) και ανήκει στην 4η περίοδο, 9η ομάδα του περιοδικού πίνακα. Είναι λιγότερο δραστικό από το Fe, δεν αντιδρά με το O_2 εκτός αν θερμανθεί, διαλύεται αργά σε αραιό διάλυμα ανόργανου οξέος (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), τα αλκάλια δεν έχουν καμία επίδραση στο μέταλλο, ακόμα και όταν θερμαίνεται το κοβάλτιο δεν αντιδρά με το H_2 ή το N_2 , αλλά ενώνεται με B, C, P, As και S. (Λαδά, 2012)

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

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

2.4.3 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).

Ο μόλυβδος είναι κυανόλευκο μέταλλο, η πρόσφατη τομή του οποίου παρουσιάζει χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Είναι τόσο μαλακός που μπορεί να χαραχθεί με το νύχι ή να κοπεί με το μαχαίρι. Είναι ελατός εν ψυχρώ, αλλά παρουσιάζει περιορισμένη συνεκτικότητα.

Είναι το βαρύτερο από τα εν χρήσει μέταλλα και απαντάται μόνο με μια κρυσταλλική δομή μέγιστης πυκνότητας. Χαρακτηρίζεται από μικρή σχετικά ηλεκτρική αγωγιμότητα. Ο μόλυβδος παρουσιάζει εν γένει ικανοποιητική αντοχή στα χημικά αντιδραστήρια. Κατά την παραμονή του στον ατμοσφαιρικό αέρα μαυρίζει ως αποτέλεσμα του σχηματισμού στην επιφάνεια του ενός στρώματος από βασικό ανθρακικό μόλυβδο, το οποίο, όμως, προστατεύει το μέταλλο από την περαιτέρω προσβολή (Νούσιου, 2009).

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).

Η ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανίας τα τελευταία χρόνια, έχει διασκορπίσει το μόλυβδο παντού, όπως στον αέρα, στο νερό, στο έδαφος, στα φυτά και στα ζώα. Αυτός είναι και ο λόγος που αποτελεί σοβαρή πηγή έκθεσης για τα παιδιά και τους ενήλικες. Ο μεταβολισμός του μολύβδου είναι πολύπλοκος και εξαρτάται από την ηλικία του ατόμου. Το ανθρώπινο σώμα μπορεί να επηρεαστεί από τη χρόνια ή οξεία έκθεση στο μόλυβδο. Τα βιοχημικά αποτελέσματα του μολύβδου στον οργανισμό ταξινομούνται σε τρεις ομάδες: α) Ο μόλυβδος είναι θετικά φορτισμένος και ως εκ τούτου παρουσιάζει μεγάλη συγγένεια με τις αρνητικά φορτισμένες θειοϋδρικές ομάδες. Αυτό σημαίνει 26 ότι εξουδετερώνει τα ένζυμα εκείνα που εξαρτώνται από τις θειοϋδρικές ομάδες, ένζυμα σημαντικά για τη βιοσύνθεση της αίμης. β) Ο δισθενής μόλυβδος συμπεριφέρεται όπως το ασβέστιο και μιμείται τη δράση του σε διάφορα συστήματα. Οι ομοιότητες μεταξύ του ασβεστίου και του μολύβδου εξηγούν και το γεγονός γιατί ο μόλυβδος ανευρίσκεται στα οστά σε ποσοστό 90%. γ) Ο μόλυβδος επηρεάζει τα δύο νουκλεϊκά οξέα DNA και RNA με μηχανισμούς, οι οποίοι αν και δεν είναι πλήρως γνωστοί πρέπει να έχουν σχέση με το δισθενές ιόν του μολύβδου. Η δράση του μετάλλου επί των νουκλεϊκών οξέων είναι δυνατόν να έχει βιολογικές επιπτώσεις. Είναι γνωστό ότι τόσο ο ανόργανος όσο και ο οργανικός μόλυβδος έχουν καρκινογόνο δράση στα πειραματόζωα, χωρίς όμως αυτό να έχει αποδειχθεί πλήρως για τον άνθρωπο. Η πρόσληψη του μολύβδου από τον οργανισμό γίνεται με εισπνοή ή με κατάποση ή από το δέρμα. Τα παιδιά προσλαμβάνουν τον μόλυβδο ευκολότερα από τους ενήλικες. Στην περίπτωση που ο μόλυβδος εισέλθει στον οργανισμό μετά από κατάποση απορροφάται εύκολα από το αίμα.

Κυκλοφορεί με τη ροή του αίματος και διανέμεται πρωταρχικά στους μαλακούς ιστούς και τα οστά. Τα συμπτώματα δηλητηρίασης από το μόλυβδο κατανέμονται σε δύο κατηγορίες ανάλογα με τα επίπεδα του μολύβδου στο αίμα. Το χαμηλό επίπεδο δηλητηρίασης προκαλεί: ελλειμματική προσοχή, προβλήματα συμπεριφοράς, μαθησιακές δυσκολίες, μείωση του δείκτη νοημοσύνης. Το υψηλό επίπεδο δηλητηρίασης είναι υπεύθυνο για: πόνο στην κοιλιά, πονοκέφαλο, σύγχυση, εμετό, μυϊκή αδυναμία, σπασμούς και θάνατο. Το παγκοσμίως αποδεκτό επίπεδο μολύβδου στο αίμα είναι το 10μg/dL. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορούν να επιφέρουν μόνιμες βλάβες (Σαχινίδης, Ζεμπεκάκης&Κεμετζή, 2011).

2.4.4 Χρώμιο

Το χρώμιο (Cr) είναι ένα μέταλλο που χρησιμοποιείται σε πληθώρα εφαρμογών. Οι οξειδωτικές του ιδιότητες είναι αυτές που το κάνουν τόσο περιζήτητο αλλά, ταυτόχρονα, και επικίνδυνο. Τα τελευταία χρόνια έχουν αναφερθεί πολλές περιπτώσεις περιοχών που ρυπάνθηκαν από το χρώμιο και, συγκεκριμένα, το εξασθενές, το οποίο περιέχεται στα απόβλητα των βιομηχανιών. Σε αυτές τις περιοχές παρατηρείται διαταραχή του οικοσυστήματος και επιδείνωση της υγείας των κατοίκων. Το χρώμιο βρίσκεται συνήθως στα εδάφη στην τρισθενή οξειδωτική βαθμίδα, αν και αναφέρονται περιπτώσεις ανίχνευσης και Cr(VI) σε εδάφη στα οποία επικρατούν οξειδωτικές συνθήκες. Συνεπώς η αποκατάσταση εδαφών και υδάτων αλλά και η προστασία τους από την ρύπανση αποτελούν αντικείμενα με ιδιαίτερο ενδιαφέρον (Ashby&Jones, 1998).

2.4.5 Χαλκός

Ο χαλκός είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,546. Το σύμβολό του είναι το Cu και ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Είναι μέταλλο με χαρακτηριστικό χρώμα (ερυθρό του χαλκού) και χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Είναι επίσης μαλακός (σκληρότητα 2.5-3 στην Κλίμακα Mohs), δύστηκτος (σημείο τήξεως 1084,6°C, σημείο βρασμού 2562°C), ιδιαίτερα ελατός και όλκιμος και πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού. Λόγω της ιδιότητάς του όταν είναι τηγμένος να απορροφά ατμοσφαιρικό αέρα, τον οποίο αποβάλλει ψυχόμενος, δεν μπορούν να κατασκευασθούν χυτά αντικείμενα από χαλκό (Κοκκόλη, 2012).

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

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

2.4.6 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 (Alemayehuetal., 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 (Panuccioetal., 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 (Alemayehuetal., 2009).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 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 στάλθηκε 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.

Πίνακας 3.1: Χημική σύσταση και ιδιότητες των ενεργών υλικών

(% κ.β)	Στοιχειακός σίδηρος (Fe ⁰)	Ενεργοποιημένος άνθρακας	(% κ.β.)	Φυσικός ζεόλιθος
Fe	92,03		Fe ₂ O ₃	1,23
C	3,31	79,74	Na ₂ O	1,0
Si	2,04		SiO ₂	70,44
Mn	0,63		Al ₂ O 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
P	0,04		H ₂ O	6,78
H ₂ O	0,4	5,45		
pH	5,1-5,3	10,23		7,87
Φαινόμενη πυκνότητα (g/cm ³)	2,7-2,9	0,45		0,85-1,1
Κοκκομετρία (mm)	0,2-1,0	1,5-4,0		0,2-1,0
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	0,0482	900,67		15,58

3.2 Ρύποι

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

- Νί ως ένυδρο νιτρικό νικέλιο → Ni(NO₃)₂ .6H₂O
- Co ως ένυδρο νιτρικό κοβάλτιο → Co(NO₃)₂ .6H₂O
- Pb ως νιτρικός μόλυβδος → Pb(NO₃)₂
- Cr ως ένυδρο νιτρικό χρώμιο → Cr(NO₃)₃ .9H₂O
- Cu ως νιτρικός χαλκός → Cu(NO₃)₂ .3H₂O
- Cd ως ένυδρο νιτρικό κάδμιο → Cd(NO₃)₂ .4H₂O

3.3 Πειραματική διαδικασία

3.3.1 Πρώτη φάση πειραμάτων

Η πρώτη φάση των δοκιμών προσρόφησης περιλαμβάνει έξι σειρές πειραμάτων σε κωνικές φιάλες (όγκου 500 mL).

Σε κάθε σειρά πειραμάτων διερευνήθηκε η απομάκρυνση 10 mg/L από το κάθε μέταλλο (Ni,Co,Pb,Cr,Cu,Cd) με συγκέντρωση 2 g/L ενεργού υλικού (ζεόλιθος, ενεργοποιημένος άνθρακας και στοιχειακός σίδηρος).

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 Cu και Cd 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 Cu και Cd από ζεόλιθο σε συγκεντρώσεις 0,5 g/L, 1 g/L και 5 g/L.

3.3.3 Διαδικασία πειραμάτων

Η ταχύτητα ανάδευσης του κάθε διαλύματος ήταν 250 rpm και η θερμοκρασία των διαλυμάτων διατηρείται στους 25⁰C. 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 απιονισμένο νερό προσθέτονταν σε κάθε φιάλη ώστε ο όγκος να διατηρείται σταθερός.

3.3.4 Συντήρηση δειγμάτων

Μετά από τη λήψη κάθε δείγματος και τη μέτρηση του pH, του Eh και της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, προσθέτονταν 2 σταγόνες πυκνού υδροχλωρικού οξέος (HCl), για την αποφυγή καταβύθισης ιόντων.

Στη συνέχεια φυλάσσονταν στο ψυγείο έως ότου γίνει προσδιοριστεί η συγκέντρωση του κάθε μετάλλου.

3.4 Εργαστηριακός εξοπλισμός

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής Eh είναι το πεχάμετρο HANNA pH 211 pH / Eh(Εικόνα 3.1).



Εικόνα 3.1 Πεχάμετρο HANNA pH 211 pH / Eh

Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την μέτρηση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας είναι το αγωγιμόμετρο HANNAEC 215. Η ανάλυση των δειγμάτων έγινε με χρήση φλογοφωτομετρίας ατομικής απορρόφησης (JENWAY)(Εικόνα 3.2).



Εικόνα 3.2 Αγωγιμόμετρο HANNAEC 215

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

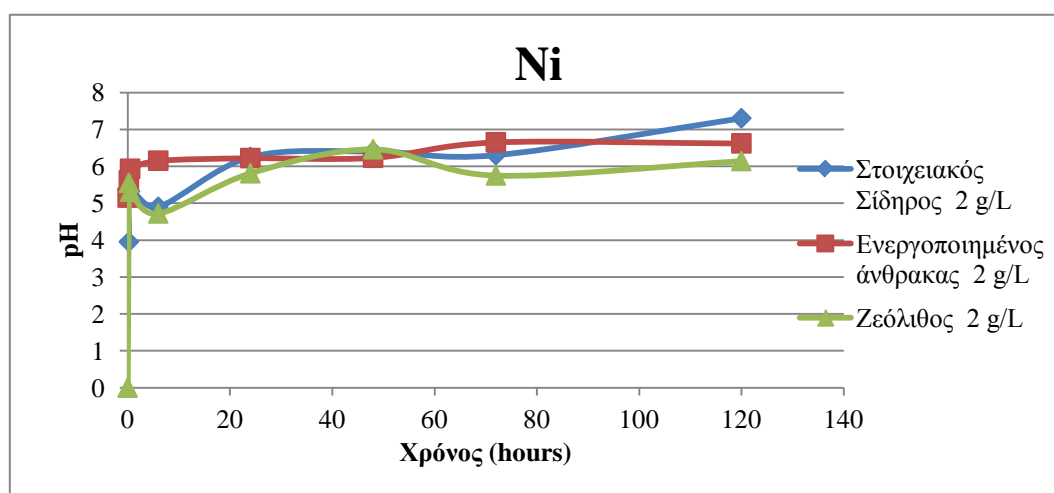
Για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων χρησιμοποιήθηκε χρωματόμετρο τύπου LaMotte SMART2.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4–Αποτελέσματα και συζήτηση

4.1 Απομάκρυνση Ni

4.1.1 Απομάκρυνση Ni από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο

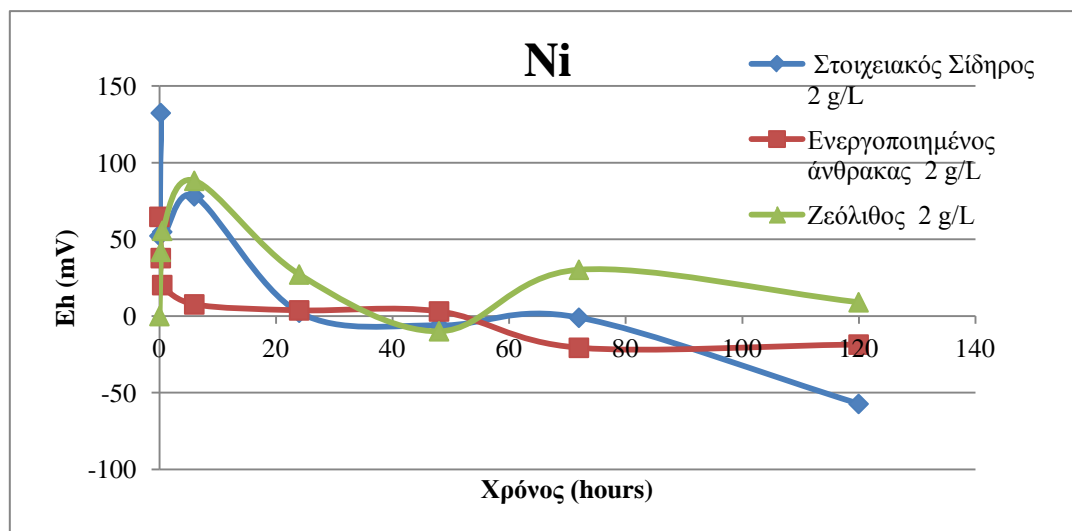
Στο παρακάτω Σχήμα (4.1) παρουσιάζεται η διακύμανση του pH, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Ni είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.1: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Ni

Από το Σχήμα 4.1 προκύπτει ότι το pH του διαλύματος που περιέχει στοιχειακό σίδηρο αυξάνεται από 6.2 σε 7.3 από τις 24 ώρες και μετά, ενώ του διαλύματος με ζεόλιθο αυξάνεται σταδιακά από 5.8 έως 6.5 μετά από 24 ώρες και στη συνέχεια κυμαίνεται γύρω στο 6.1. Στο διάλυμα που περιέχεται ενεργοποιημένος άνθρακας παρουσιάζεται μια διακύμανση του pH μεταξύ των τιμών 5,1-6,6 καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Ο ενεργοποιημένος άνθρακας χρησιμοποιήθηκε για λόγους σύγκρισης λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειάς του και της αναμενόμενης μεγάλης προσροφητικής του ικανότητας

Στο Σχήμα 4.2 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Ni είναι 10 mg/L.



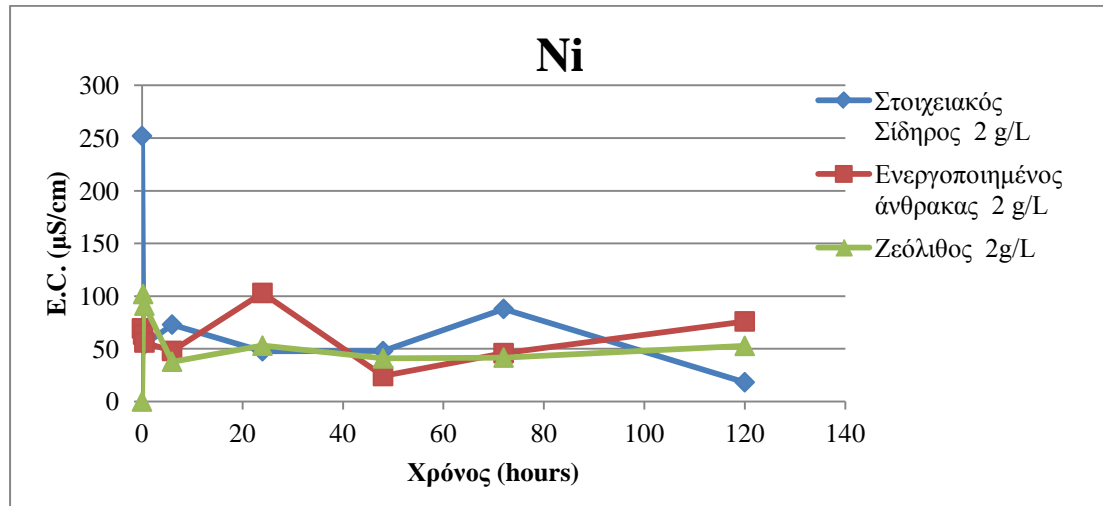
Σχήμα 4.2: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής(Eh) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Ni

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου, παρατηρείται αρχικά μια αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής και στην συνέχεια κατακόρυφη μείωση μέχρι τις 6 ώρες (78,1 mV) ενώ στη συνέχεια μειώνεται με μικρότερο ρυθμό από τα 2,2 mV έως τα – 57,3 mV.

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο το Eh αυξάνεται κατακόρυφα μέχρι τις 6 ώρες στα 88,2 mV και στη συνέχεια παρουσιάζει μια αστάθεια στις μετρήσεις καθώς αυξομειώνεται από τα -9,9 mV έως τα 30,2 mV.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα το Eh μειώνεται με γρήγορο ρυθμό και μετά από 72 ώρες φθάνει στα – 20,7 mV. Στη συνέχεια, μέχρι τις 120 ώρες, παρουσιάζει μια ελαφρώς αυξητική τάση έως τα – 18,6 mV υποδηλώνοντας ότι οι συνθήκες στο διάλυμα είναι στο όριο ήπιων - ισχυρά αναγωγικών.

Στο παρακάτω Σχήμα (4.3) παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Ni είναι 10 mg/L.



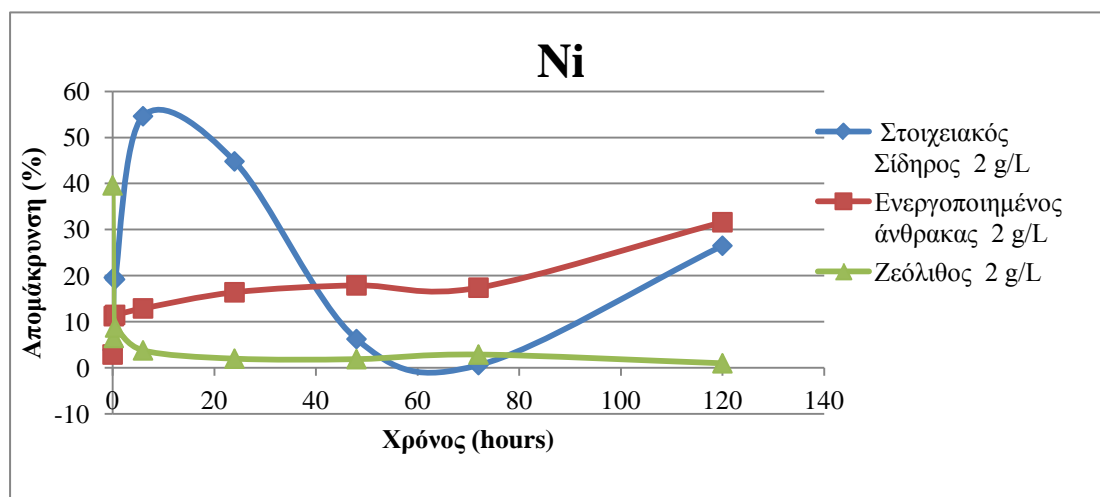
Σχήμα 4.3: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Ni

Οι τιμές της αγωγιμότητας στο διάλυμα του ζεόλιθου παρουσιάζουν μεγάλη αύξηση την πρώτη μισή ώρα μέχρι 102 mS/cm. Στις επόμενες 6 ώρες υπάρχει μία μείωση στα 37,9 mS/cm και μετά διατηρούνται σχεδόν σταθερές μέχρι το τέλος του πειράματος (52,8 mS/cm).

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου παρατηρείται κατακόρυφη μείωση στη πρώτη μισή ώρα των μετρήσεων από τα 252 mS/cm έως τα 54 mS/cm. Στη συνέχεια παρουσιάζεται μια σταθεροποίηση των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέχρι τις 72 ώρες όπου εκεί βλέπουμε μια αύξηση στα 87,9 mS/cm και το πείραμα ολοκληρώνεται με μείωση μέχρι τα 18,3 mS/cm των τιμών E.C.

Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα παρατηρείται πτώση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέχρι τις 6 ώρες από τα 69,4 mS/cm στα 48 mS/cm. Μέχρι τις 24 ώρες παρουσιάζει μια κατακόρυφη άνοδο με τιμή 103 mS/cm, κατά την διάρκεια της επόμενης ημέρας παρατηρείται πτώση μέχρι τα 24,2 mS/cm και τέλος μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος μια σταθερή άνοδο.

Στο παρακάτω Σχήμα (4.4) παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Ni είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.4: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Ni

Στο Σχήμα 4.4 παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του νικελίου λόγω προσρόφησης στο στοιχειακό σίδηρο αυξάνεται συνεχώς έως τις πρώτες 6 ώρες, όπου παρατηρείται και η μέγιστη τιμή (54,6 %). Μετά από 24 ώρες παρατηρείται μικρή πτώση στα 44,8 %, ενώ από εκείνο το χρονικό διάστημα και μέχρι τις 72 ώρες παρατηρείται κατακόρυφη πτώση στο 0,6 %. Μετά από 120 ώρες, το ποσοστό απομάκρυνσης του Ni αυξάνεται έως 26,5 %.

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο το ποσοστό της απομάκρυνσης παρουσιάζει την μέγιστη τιμή του στο 1^ο λεπτό του πειράματος, η οποία φτάνει στο 39,6 %. Στη συνέχεια όμως διακρίνεται κατακόρυφη πτώση κατά την διάρκεια των πρώτων 24 ωρών των μετρήσεων που φτάνει στο 2 %.

Τις επόμενες ώρες του πειράματος και μέχρι την ολοκλήρωση του τα ποσοστά απομάκρυνσης του νικελίου λόγω προσρόφησης στον ζεόλιθο διατηρούνται σχεδόν σταθερά, τείνοντας να μηδενίσουν.

Όσον αφορά το ποσοστό του νικελίου λόγω προσρόφησης στον ενεργοποιημένο άνθρακα παρατηρείται σταδιακή άνοδος καθ' όλη την διάρκεια του πειράματος.

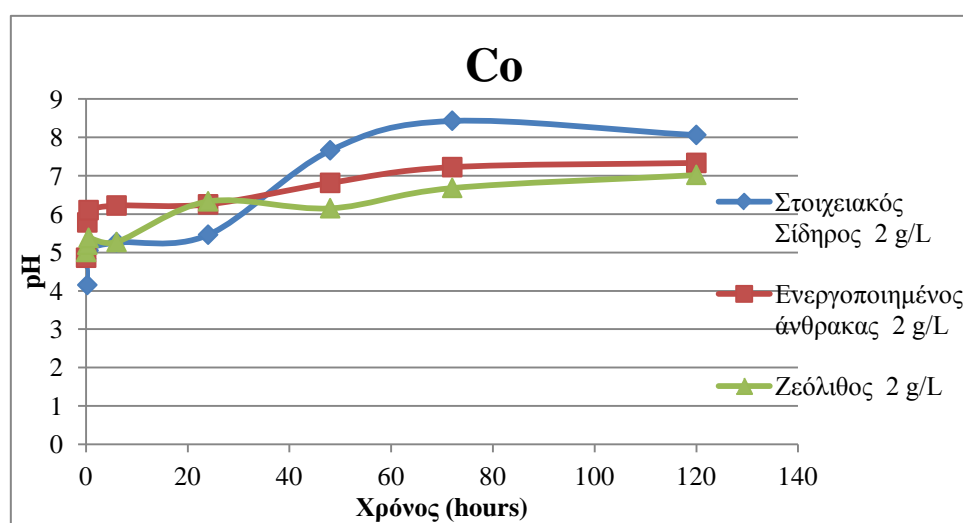
Συγκεκριμένα, στα πρώτα 15 λεπτά το ποσοστό της απομάκρυνσης είναι 11,2 %.

Κατά την ολοκλήρωση των 24 ωρών του πειράματος η τιμή φτάνει στο 16,4 %, καθώς επίσης και τις επόμενες 24 ώρες (48 ώρες) η τιμή της απομάκρυνσης συνεχίζει να διαγράφει ανοδική πορεία φτάνοντας στο 17,9 %. Τέλος, το ποσοστό απομάκρυνσης του νικελίου λόγω προσρόφησης στον ενεργοποιημένο άνθρακα παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή του (31,6 %).

4.2 Απομάκρυνση Co

4.2.1 Απομάκρυνση Co από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο

Στο παρακάτω Σχήμα (4.5) παρουσιάζεται η διακύμανση του pH, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Co είναι 10 mg/L.



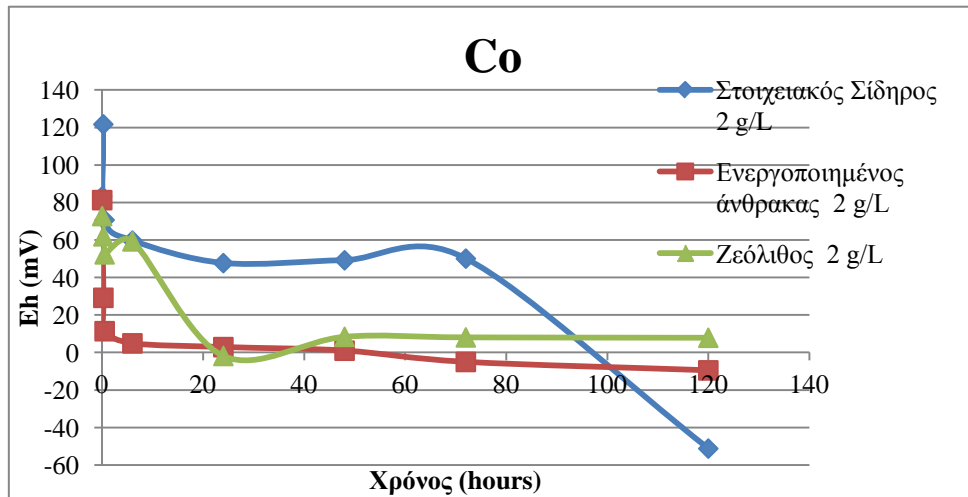
Σχήμα 4.5: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Co

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 - 7.

Στα δύο αυτά διαλύματα παρατηρείται ότι η ελάχιστη τιμή του pH εμφανίζεται στο 1^ο λεπτό του πειράματος (5,01 και 4,86 αντίστοιχα) και η μέγιστη τιμή pH κατά τη διάρκεια της ολοκλήρωσης της πειραματικής διαδικασίας (7,02 και 7,33 αντίστοιχα).

Στο διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο, παρατηρείται μία κατακόρυφη αύξηση του pH μέχρι τις 48 ώρες και στη συνέχεια και μέχρι το πέρας του πειράματος παρουσιάζεται μία σταθερότητα μεταξύ 8 - 8,5.

Στο παρακάτω Σχήμα (4.6) παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Co είναι 10 mg/L.



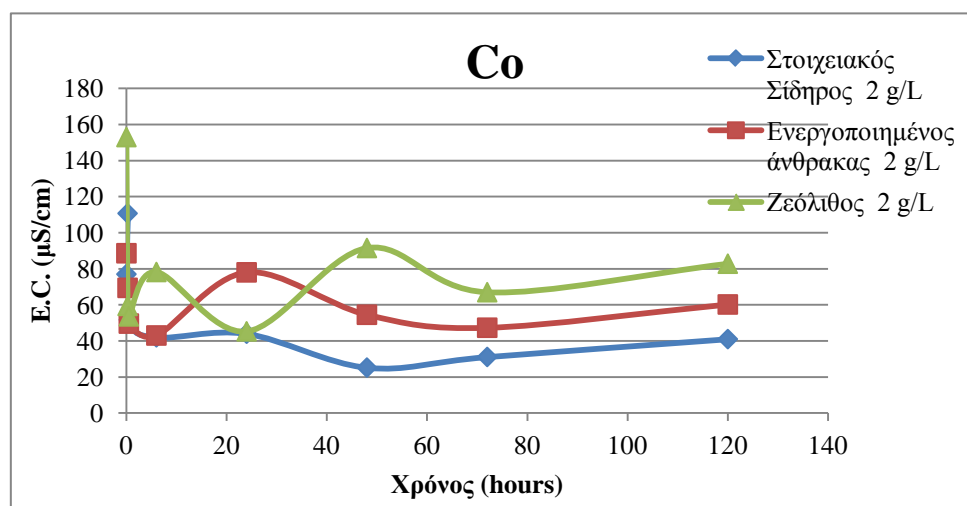
Σχήμα 4.6: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής(Eh) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Co

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο η τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής στο 1^ο λεπτό είναι 72,8 mV, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζεται μια σταδιακή πτώση στις επόμενες 6 ώρες του πειράματος που φτάνει στα 52,4 mV. Κατά την ολοκλήρωση των 24 ωρών παρατηρείται κατακόρυφη πτώση, όπου και έχουμε την ελάχιστη τιμή(-1,8 mV). Στις 48 ώρες του πειράματος παρατηρείται μικρή άνοδος του Eh στα 8,4 mV και μέχρι την ολοκλήρωση των μετρήσεων οι τιμές παραμένουν σταθερές.

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου η τιμή του Eh στη πρώτη μέτρηση είναι 83,3 mV, στα επόμενα 15 λεπτά του πειράματος παρουσιάζεται αύξηση (121,7mV). Από τη μισή ώρα και μέχρι την ολοκλήρωση του πρώτου 24ώρου του πειράματος παρατηρείται σταδιακή πτώση με την τιμή να φτάνει στα 47,7 mV. Στη συνέχεια και μέχρι τις 72 ώρες έχουμε σταθεροποίηση των τιμών. Από εκείνο το χρονικό διάστημα και μέχρι την ολοκλήρωση των μετρήσεων διακρίνεται κατακόρυφη πτώση που φτάνει μέχρι τα -51,2 mV υποδηλώνοντας ότι οι συνθήκες στο διάλυμα είναι στα όρια ήπιων – ισχυρά αναγωγικών.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα η τιμή του Eh στο 1^ο λεπτό είναι 81,3 mV, ενώ στη συνέχεια παρατηρούμε κατακόρυφη πτώση καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, όπου στις 120 ώρες παρατηρείται και η ελάχιστη τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής (-9,5 mV).

Στο παρακάτω Σχήμα (4.7) παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Co είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.7: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Co

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στο 1^ο λεπτό είναι 77 μS/cm. Στα επόμενα 15 λεπτά παρατηρείται άνοδος που φτάνει στα 110,7 μS/cm. Μέχρι την ολοκλήρωση των 48 ωρών του πειράματος παρατηρείται σταδιακή πτώση που φτάνει στα 25,2 μS/cm. Τέλος, από εκείνο το χρονικό διάστημα και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος παρατηρείται σταθεροποίηση των τιμών. Στο διάλυμα του ζεόλιθου, παρατηρείται μεγάλη πτώση από τα 153 μS/cm στα 53,6 μS/cm (30 λεπτά).

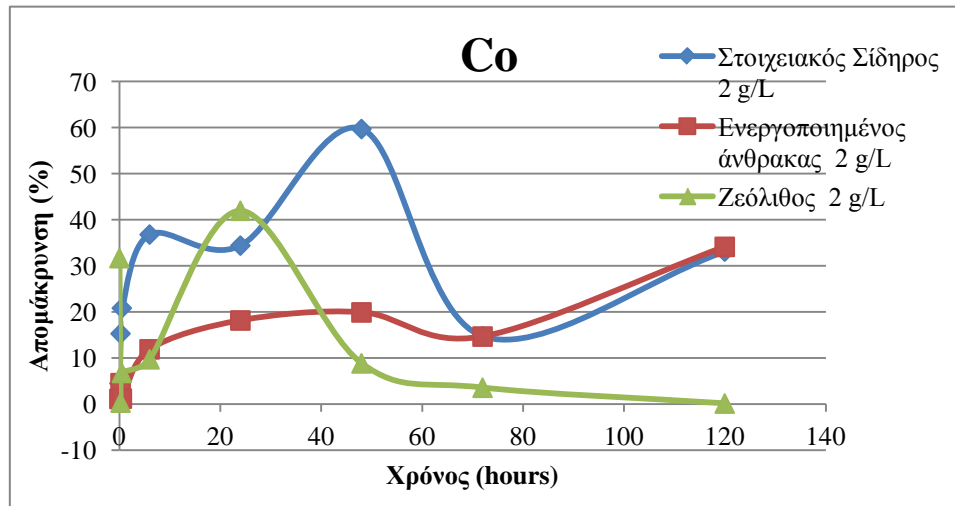
Από εκείνο το χρονικό διάστημα και μέχρι το τέλος του πειράματος παρουσιάζεται μία συνεχής αυξομείωση στις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Όσον αφορά τέλος, το διάλυμα που περιέχεται ο ενεργοποιημένος άνθρακας διακρίνεται σταδιακή πτώση των τιμών στις πρώτες 6 ώρες του πειράματος (43 μS/cm), ενώ στη συνέχεια και μέχρι την ολοκλήρωση του πρώτου 24ώρου παρατηρείται άνοδος (78 μS/cm).

Στις 48 ώρες παρατηρείται πτώση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα 54,5 μS/cm.

Από αυτό το χρονικό σημείο και μέχρι την τελευταία ημέρα επικρατεί μια σταθερότητα των μετρήσεων.

Στο Σχήμα 4.8 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Co είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.8: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Co

Στο ανωτέρω Σχήμα 4.8 παρατηρούμε ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του κοβαλτίου λόγω προσρόφησης στον στοιχειακό σίδηρο παρουσιάζει συνεχή αύξηση στις πρώτες 6 ώρες, με την τιμή της να φτάνει στο 36,8 % και εν συνεχεία παρατηρείται σταθερότητα μέχρι την ολοκλήρωση των πρώτων 24 ωρών του πειράματος.

Στη συνέχεια (48 ώρες) παρατηρείται αύξηση όπου και λαμβάνει την μέγιστη τιμή (59,7%). Στις 72 ώρες παρουσιάζεται σημαντική πτώση 14,7 % και κατά την διάρκεια της ολοκλήρωσης του πειράματος η τιμή της απομάκρυνσης του κοβαλτίου παρουσιάζει άνοδο και φτάνει στο 33,1 %.

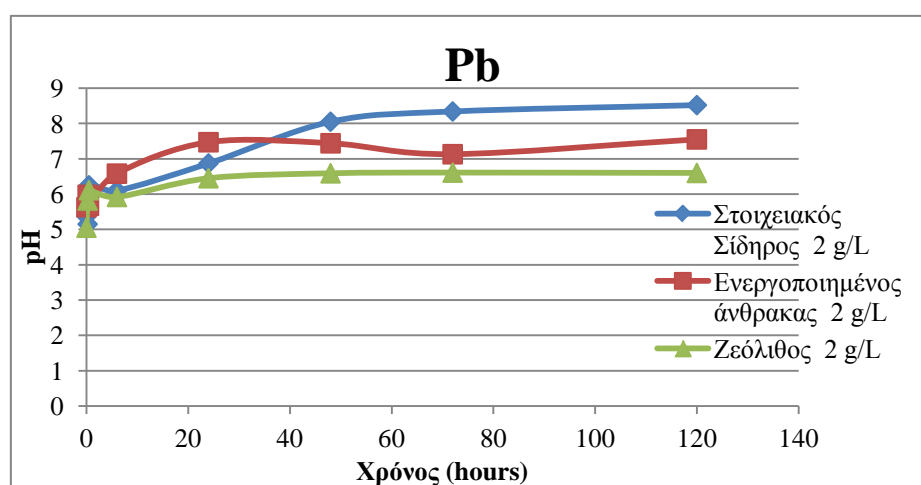
Όσον αφορά, το ποσοστό της απομάκρυνσης στο ζεόλιθο στο 1^ο λεπτό του πειράματος είναι 31,7 %. Μέχρι τις 6 ώρες παρατηρείται κατακόρυφη πτώση που φτάνει μέχρι και το 6,7 %. Εν συνεχεία παρουσιάζει μία στιγμιαία κατακόρυφη άνοδο μέχρι την ολοκλήρωση των 24 ωρών (41,9 %). Στις 48 ώρες η πτώση είναι σημαντική (8,8 %) και οι τιμές τείνουν να σταθεροποιηθούν μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος.

Τέλος, οι τιμές της απομάκρυνσης του κοβαλτίου λόγω προσρόφησης στον ενεργοποιημένο άνθρακα, παρατηρείται ότι κατά τη διάρκεια των πρώτων 30 λεπτών είναι πολύ χαμηλές. Στη συνέχεια και μέχρι τις 48 ώρες του πειράματος παρουσιάζεται σταθερή άνοδος με το ποσοστό να φτάνει στο 19,9 % .Κατά τη διάρκεια της επόμενης μέτρησης μειώνεται στο 14,7 %, ενώ μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος το ποσοστό αυξάνεται και παίρνει τη μέγιστη τιμή του που είναι 34,1 % .

4.3 Απομάκρυνση Pb

4.3.1 Απομάκρυνση Pb από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο

Στο Σχήμα 4.9 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Pb είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.9: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Pb

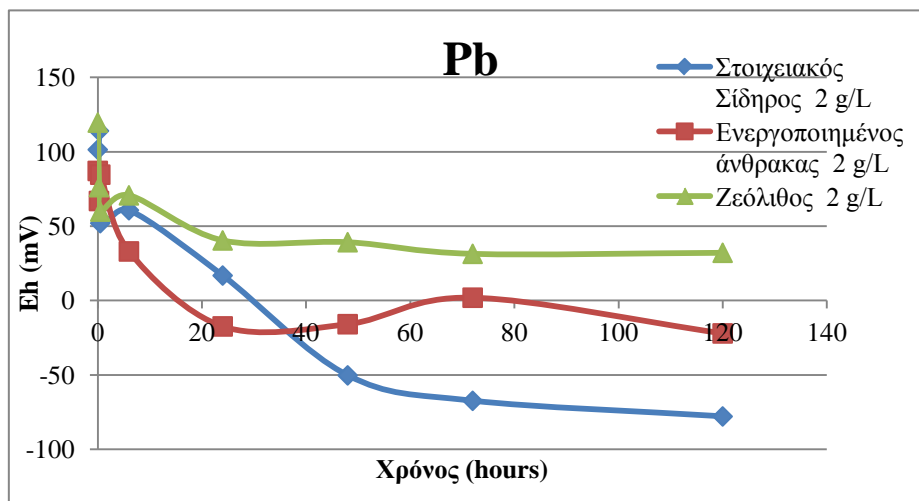
Παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα και με τα τρία ενεργά υλικά είναι ελαφρώς όξινο.

Το διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο παρουσιάζει μία σταθερότητα μετά τις 24 ώρες μεταξύ των τιμών 6,45 - 6,61.

Όσον αφορά το διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο παρατηρείται όξινη διάθεση την πρώτη μισή ώρα και στη συνέχεια έχουμε αύξηση όπου στο τέλος (120 ώρες) του πειράματος έχουμε τη μέγιστη τιμή στο 8,52.

Τέλος, το διάλυμα με τον ενεργοποιημένο άνθρακα παρουσιάζει μια σταθερά αυξητική τάση καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος με εξαίρεση μίας μικρής μείωσης κατά τη διάρκεια των 72 ωρών του πειράματος του πειράματος.

Στο Σχήμα 4.10 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Pb είναι 10 mg/L.



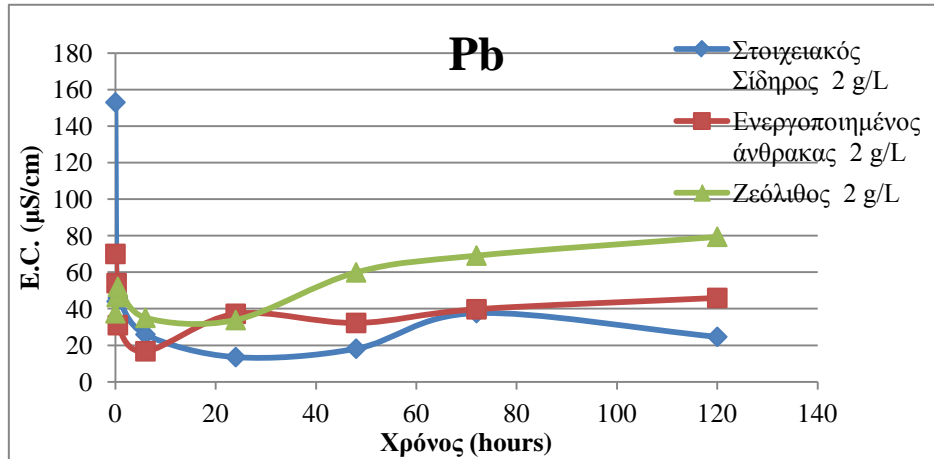
Σχήμα 4.10: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής(Eh) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Pb

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο η τιμή του 1^{ου} λεπτού είναι 119,6 mV. Παρουσιάζεται μια σταθερή μείωση του δυναμικού οξειδοαναγωγής καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος, και το χρονικό διάστημα μεταξύ 72 και 120 ωρών των μετρήσεων οι τιμές τείνουν να σταθεροποιηθούν στο διάστημα 31 mV έως 39 mV.

Οι μετρήσεις του δυναμικού οξειδοαναγωγής στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου παρουσιάζουν αύξηση στα πρώτα 15 λεπτά διεξαγωγής του πειράματος (114 mV). Εν συνεχεία παρατηρείται κατακόρυφη πτώση η οποία συνεχίζεται μέχρι και την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας όπου και εμφανίζεται η χαμηλότερη τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής (-77,9 mV).

Τέλος, στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα η τιμή του Eh στο 1^ο λεπτό των μετρήσεων είναι 87,1 mV. Στη συνέχεια, παρατηρείται σταθερή μείωση των τιμών μέχρι τις 6 ώρες του πειράματος, που φτάνουν μέχρι τα 33 mV. Μέχρι την ολοκλήρωση του πρώτου 24ώρου διακρίνεται σημαντική πτώση στα -17,4 mV. Από το χρονικό διάστημα αυτό και μέχρι την ολοκλήρωση των μετρήσεων οι τιμές παρουσιάζουν σταθερότητα (-15,9 mV έως -22,1 mV), πλην μίας αύξησης στις 72 ώρες στα 1,9 mV.

Στο Σχήμα 4.11 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Pb είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.11: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Pb

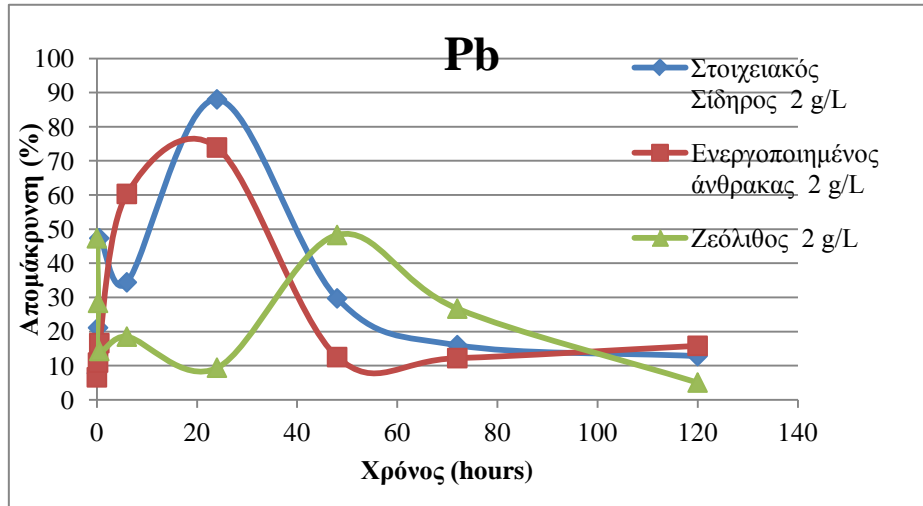
Όπως φαίνεται από το Σχήμα 4.11 στο 1^ολεπτό των μετρήσεων το διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου έχει τη μέγιστη τιμή (153 μS/cm). Από εκείνο το χρονικό σημείο και μέχρι την ολοκλήρωση των 24 ωρών του πειράματος παρουσιάζεται κατακόρυφη πτώση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας που φτάνει μέχρι και τα 13,5 μS/cm. Στις επόμενες δύο μετρήσεις έχουμε αυξητική τάση μέχρι τα 37,6 μS/cm. Κατά τη διάρκεια της ολοκλήρωσης του πειράματος η τιμή μειώνεται στα 24,6 μS/cm.

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο παρατηρείται αρχική αύξηση στα πρώτα 30 λεπτά (52 μS/cm). Στη συνέχεια και μέχρι τις 24 ώρες διεξαγωγής του πειράματος παρατηρούμε τις τιμές της αγωγιμότητας να δέχονται τις μικρότερες τιμές τους (35 μS/cm και 33,8 μS/cm).

Από εκείνο το σημείο και μέχρι την ολοκλήρωσή του, παρουσιάζεται μεγάλη άνοδος των τιμών με χαρακτηριστικό ότι στην τελευταία μέτρηση του πειράματος εμφανίζεται η μεγαλύτερη που είναι τα 79,4 μS/cm.

Τέλος, στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα από τα 70 μS/cm φτάνει μέχρι τα 16,7 μS/cm στις πρώτες 6 ώρες διεξαγωγής του πειράματος. Από το χρονικό σημείο αυτό και μέχρι την ολοκλήρωση των μετρήσεων έχουμε σταδιακή άνοδο στις τιμές της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Στο Σχήμα 4.12 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Pb είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.12: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Pb

Στο Σχήμα 4.12 παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης στο ζεόλιθο στο 1^ο λεπτό είναι 47,3%. Από αυτό το χρονικό σημείο και καθ' όλη τη διάρκεια των 24 ωρών παρατηρείται σταδιακή μείωση που φτάνει στο 9,4%. Στις 48 ώρες παρουσιάζεται το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης (48,3 %). Στη συνέχεια και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος παρατηρείται μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του μολύβδου λόγω προσρόφησης στο ζεόλιθο.

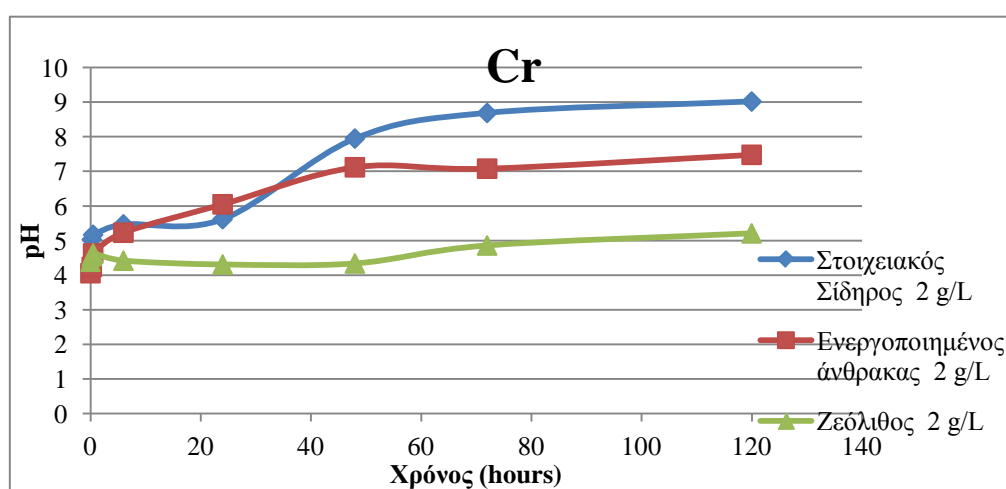
Όσον αφορά το ποσοστό απομάκρυνσης λόγω της προσρόφησης στον στοιχειακό σίδηρο στο 1^ο λεπτό είναι 7,8 %. Στα πρώτα 30 λεπτά του πειράματος παρουσιάζεται αύξηση του ποσοστού στο 47,3 %. Στις επόμενες 6 ώρες υπάρχει μικρή πτώση στο 34,4 %. Στις 24 ώρες παρατηρείται η μέγιστη τιμή (88 %). Μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος παρατηρείται μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του μολύβδου.

Τέλος, παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του μολύβδου λόγω προσρόφησης στον ενεργοποιημένο άνθρακα παρουσιάζει σταθερή ανοδική τάση στα πρώτα 30 λεπτά, από εκείνο το σημείο και μέχρι την ολοκλήρωση του πρώτου 24ώρου κατακόρυφη άνοδο όπου παίρνει και τη μέγιστη τιμή η οποία είναι 73,9 %. Εν συνεχεία διαγράφεται κατακόρυφη πτώση κατά τη διάρκεια των 48 ωρών. Οι τιμές τείνουν να σταθεροποιηθούν μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος.

4.4 Απομάκρυνση Cr

4.4.1 Απομάκρυνση Cr από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο

Στο Σχήμα 4.13 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Cr είναι 10 mg/L.



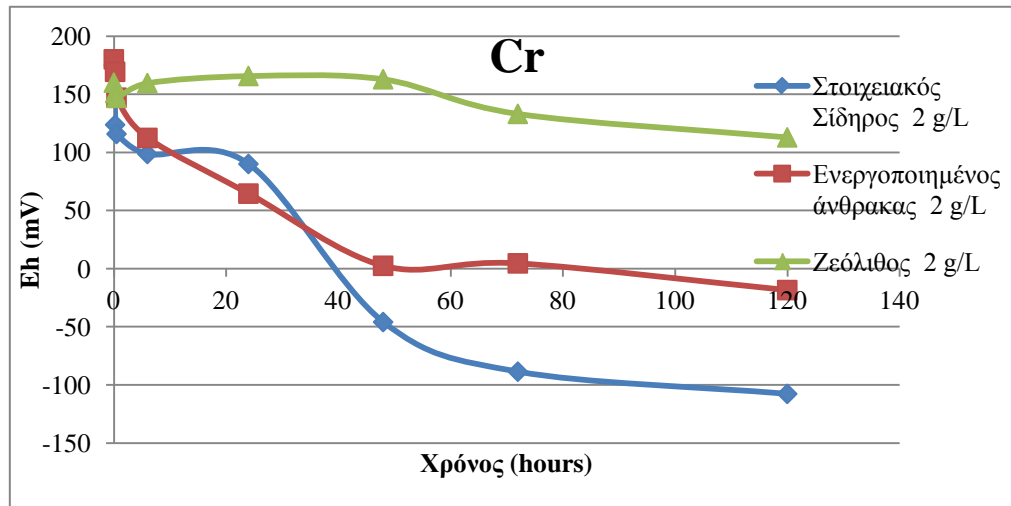
Σχήμα 4.13: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cr

Από το ανωτέρω σχήμα παρατηρείται ότι το pH στο διάλυμα του ζεόλιθου παρουσιάζει μια ήπια αυξητική τάση σε όξινο περιβάλλον καθώς η μέγιστη τιμή της εμφανίζεται την τελευταία μέρα του πειράματος και είναι 5,21.

Όσον αφορά το διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο παρατηρείται ότι οι τιμές του pH παρουσιάζουν μία συνεχόμενη αυξητική τάση καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος με αρχική τιμή 4,14 στο 1^ο λεπτό των μετρήσεων και τελική τιμή 9,02.

Τέλος, στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα το pH παρουσιάζει αυξητική τάση το πρώτο 24ώρο των μετρήσεων και στη συνέχεια σταθεροποιείται στην περιοχή 7,1 – 7,5 μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος.

Στο Σχήμα 4.14 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Cr είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.14: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cr

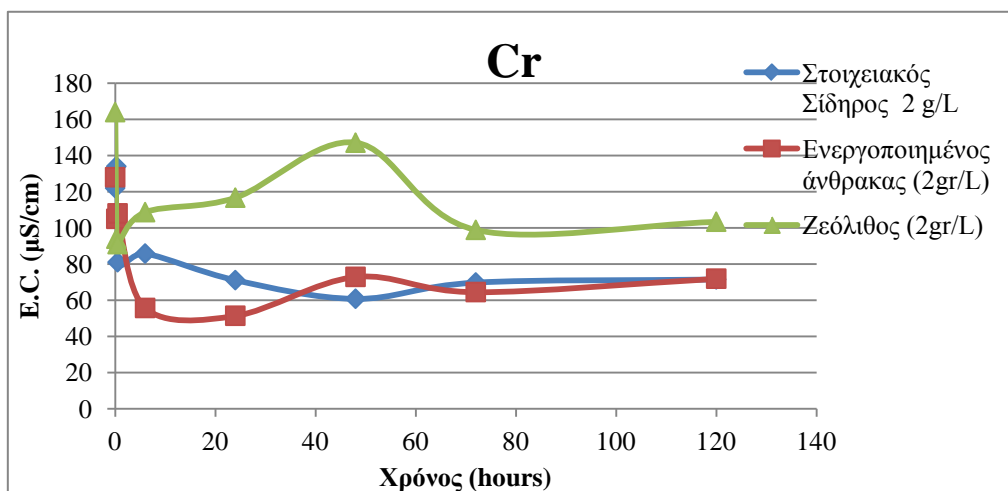
Στο διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο εμφανίζεται κατακόρυφη πτώση των τιμών του δυναμικού οξειδοαναγωγής καθώς η αρχική είναι 175,1 mV και μέχρι την ολοκλήρωση των μετρήσεων έχει φτάσει στα -107,8 mV υποδηλώνοντας ότι επικρατούν ήπιες- ισχυρά αναγωγικές συνθήκες.

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο παρουσιάζεται σταδιακή πτώση των μετρήσεων τα πρώτα 30 λεπτά. Στη συνέχεια και μέχρι την ολοκλήρωση των 24 ωρών παρατηρείται αύξηση των τιμών του δυναμικού οξειδοαναγωγής (165,7 mV), ενώ από το σημείο εκείνο και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος έχουμε ξανά μείωση όπου την τελευταία μέρα φτάνει στα 112,9 mV.

Παρατηρείται ότι στο διάλυμα του ζεόλιθου επικρατεί αστάθεια-αυξομείωση στις τιμές του δυναμικού οξειδοαναγωγής, υποδηλώνοντας ότι οι συνθήκες στο συγκεκριμένο διάλυμα είναι ισχυρά αναγωγικές.

Τέλος, στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα παρατηρείται ομαλή πτώση από το 1^ο λεπτό (180mV) έως και τις 6 ώρες διεξαγωγής του πειράματος. Από αυτό το χρονικό σημείο και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος διακρίνεται κατακόρυφη μείωση των τιμών, όπου και την τελευταία ημέρα έχουμε την ελάχιστη, η οποία είναι -18,5 mV.

Στο Σχήμα 4.15 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Cr είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.15: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cr

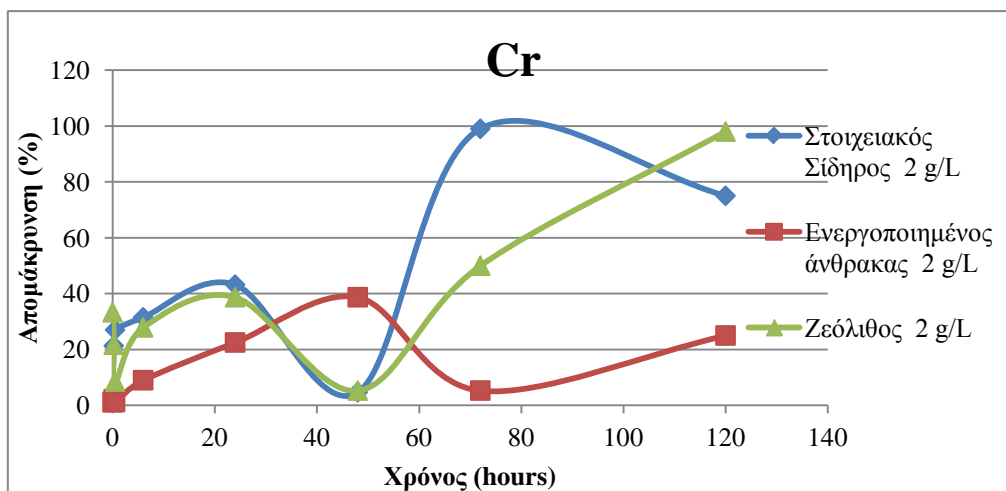
Σ' όλα τα πειράματα παρατηρείται αστάθεια, συνεχόμενες αυξομειώσεις των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου παρατηρείται αύξηση τα πρώτα 15 λεπτά του πειράματος. Ενώ στη συνέχεια και μέχρι την ολοκλήρωση των 48 ωρών παρατηρείται μείωση η οποία φτάνει μέχρι τα 60,8 μS/cm. Το χρονικό διάστημα μεταξύ 72-120 ωρών εμφανίζεται μία σταθερότητα στην περιοχή των 69 – 71,5 μS/cm.

Στο διάλυμα του ζεόλιθου παρατηρείται μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα πρώτα 30 λεπτά όπου από τα 164 μS/cm (μέγιστη τιμή) φτάνει στα 91 μS/cm. Έπειτα έχουμε αύξηση μέχρι τις 48 ώρες και το πείραμα ολοκληρώνεται με μία αυξομείωση.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα παρατηρείται η μέγιστη τιμή στο 1^ο λεπτό των μετρήσεων (128 μS/cm). Εν συνεχεία σταδιακή μείωση στα επόμενα 30 λεπτά που φτάνει στα 108 μS/cm. Στις 24 ώρες παρατηρείται κατακόρυφη πτώση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, η οποία φτάνει τα 51,4 μS/cm. Από αυτό το χρονικό διάστημα και μέχρι την ολοκλήρωση της διεξαγωγής του πειράματος σταθεροποιείται σε τιμές μεταξύ 65-73 μS/cm.

Στο Σχήμα 4.16 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Cr είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.16: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cr

Το ποσοστό απομάκρυνσης λόγω του στοιχειακού σιδήρου παρατηρείται ανοδική τάση κατά τη διάρκεια των 24 ωρών του πειράματος όπου από το 4,4 % σταδιακά αυξάνεται στο 43,2 %. Στις 48 ώρες παρατηρείται σημαντική πτώση του ποσοστού στο 4,7 %. Στις 72 ώρες διαγράφεται η μέγιστη άνοδος της τιμής φτάνοντας το ποσοστό απομάκρυνσης του χρωμίου στο 99 %. Το πείραμα ολοκληρώνεται με μία ήπια μείωση στο 75 %.

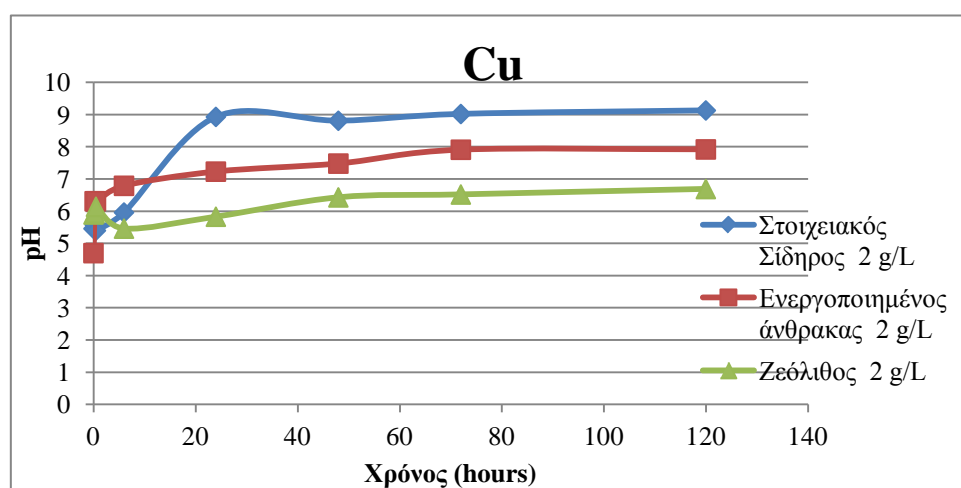
Όσον αφορά το ποσοστό απομάκρυνσης του χρωμίου λόγω προσρόφησης στο ζεόλιθο στο 1^ο λεπτό είναι 33,3 %. Για τα επόμενα 30 λεπτά παρατηρείται μείωση του ποσοστού φτάνοντας στο 8,5 %. Μέχρι την ολοκλήρωση του πρώτου 24ώρου το ποσοστό αυξάνεται 38,7 %, ενώ κατά τη διάρκεια της επόμενης μέτρησης παρατηρείται μείωση της τιμής. Το χρονικό διάστημα 72-120 ώρες παρουσιάζεται κατακόρυφη άνοδος, φτάνοντας το ποσοστό στη μέγιστη τιμή του (98 %).

Τέλος, το ποσοστό απομάκρυνσης του χρωμίου λόγω προσρόφησης στον ενεργοποιημένο άνθρακα αυξάνεται σταδιακά μέχρι και την ολοκλήρωση των 48 ωρών διεξαγωγής των πειραματικών μετρήσεων, όπου και εμφανίζεται η μέγιστη τιμή που είναι το 38,7 %. Στις 72 ώρες του πειράματος το ποσοστό απομάκρυνσης φτάνει το 5,3 % και το πείραμα ολοκληρώνεται με αύξηση του ποσοστού στο 25%.

4.5 Απομάκρυνση Cu

4.5.1 Απομάκρυνση Cu από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο

Στο Σχήμα 4.17 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Cu είναι 10 mg/L.



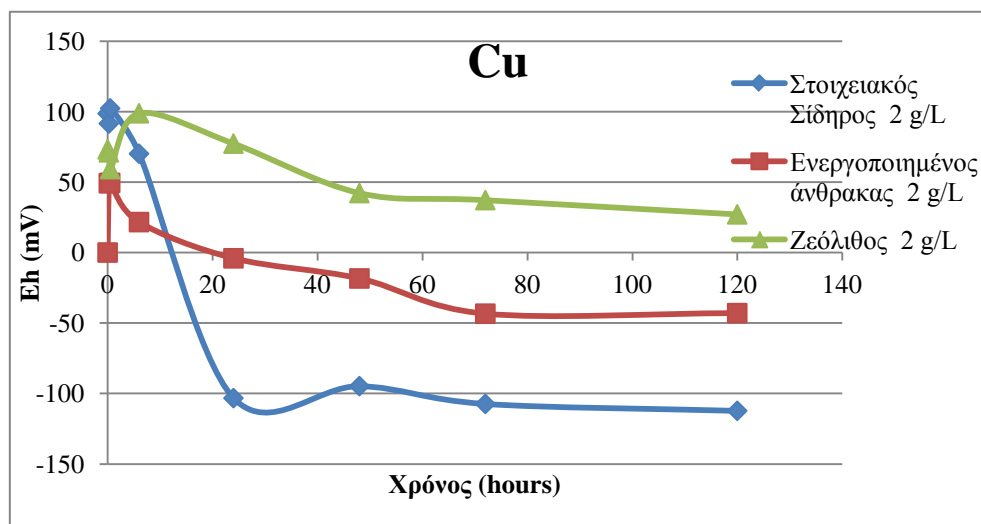
Σχήμα 4.17: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

Το pH στο διάλυμα του ζεόλιθου παρουσιάζει μια ήπια αυξητική τάση και σταθεροποιείται στην περιοχή 6,5 - 6,7 μετά το πέρας των 48 ωρών του πειράματος.

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου παρατηρείται αύξηση του pH έως τις πρώτες 6 ώρες. Στη συνέχεια σημαντική αύξηση (24 ώρες) και από το χρονικό σημείο αυτό και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος παρουσιάζεται μια σταθεροποίηση του pH στην περιοχή 8,8 - 9,2 .

Όσον αφορά το διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα παρουσιάζεται σταθερή αύξηση του pH από το 1^ο λεπτό (4,7) μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος, όπου μετράται η μέγιστη τιμή (7,9).

Στο παρακάτω Σχήμα (4.18) παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Cu είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.18: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής(Eh) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

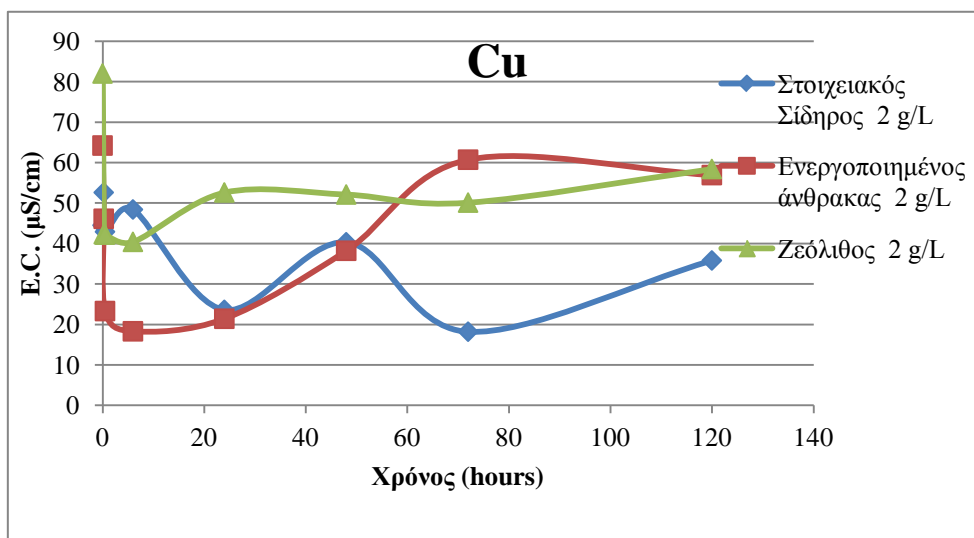
Στο διάλυμα που περιέχεται ο στοιχειακός σίδηρος η τιμή του Eh στο 1^ο λεπτό είναι 98,6 mV, ενώ μετά από 15 λεπτά παρατηρείται μικρή μείωση στα 91,5 mV. Στα πρώτα 30 λεπτά μετρήθηκε η μέγιστη τιμή (102,3 mV). Από τις 6 ώρες και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος παρατηρείται κατακόρυφη μείωση των μετρήσεων η οποία μετά από 120 ώρες φτάνει στα -112,3 mV.

Στο διάλυμα του ζεόλιθου παρουσιάζεται σταδιακή μείωση του Eh στα πρώτα 30 λεπτά, όπου από τα 73,2mV φτάνει στα 59,2 mV.

Στις 6 ώρες παρουσιάζει σημαντική άνοδο του Eh στα 98,8 mV. Από εκείνο το σημείο και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος, παρατηρείται μείωση η οποία και την τελευταία μέρα έχει και τη μικρότερη τιμή (27,1 mV).

Τέλος, στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα παρουσιάζεται κατακόρυφη μείωση της τιμής του δυναμικού οξειδοαναγωγής, όπου από τα 143 mV που σημειώνεται στο 1^ο λεπτό φτάνει στα 21,6 mV κατά την 6^η ώρα του πειράματος. Εν συνεχεία και μέχρι και την ολοκλήρωση των μετρήσεων, παρατηρείται σταδιακή μείωση , η οποία φτάνει στην κατώτερη τιμή της την τελευταία ημέρα στο -43,4 mV.

Στο Σχήμα 4.19 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Cu είναι 10 mg/L.



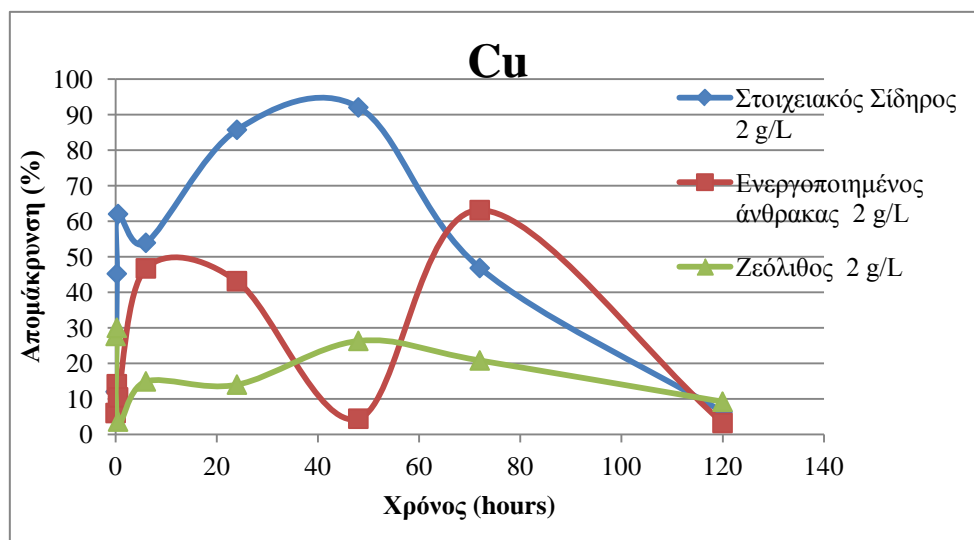
Σχήμα 4.19: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου παρατηρείται αστάθεια (συνεχόμενες αυξομειώσεις) των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Συγκεκριμένα, η τιμή στο 1^ο λεπτό του πειράματος είναι 44,5 μS/cm και η μέγιστη τιμή σημειώνεται στα πρώτα 15 λεπτά όπου φτάνει στα 52,6 μS/cm. Η ελάχιστη τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας διαγράφεται στις 72 ώρες του πειράματος (18,2 μS/cm).

Όσον αφορά στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο εμφανίζεται κατακόρυφη πτώση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας με την κατώτερη τιμή (40,4 μS/cm) να παρουσιάζεται κατά την 6 ώρα διεξαγωγής του πειράματος. Από αυτή τη χρονική στιγμή και μέχρι την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας σημειώνεται σταδιακή αύξηση των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας.

Τέλος, το διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα η μέγιστη τιμή του παρουσιάζεται στο 1^ο λεπτό και είναι 64,2 μS/cm. Στη συνέχεια και μέχρι την ολοκλήρωση των πρώτων 6 ωρών, παρατηρείται σταδιακή μείωση του E.C. μέχρι τα 18,3 μS/cm. Έπειτα και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος διαγράφεται σταδιακή άνοδος των μετρήσεων του πειράματος.

Στο Σχήμα 4.20 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Cu είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.20: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

Στο Σχήμα 4.20 παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του χαλκού λόγω του στοιχειακού σιδήρου στο 1^ο λεπτό των μετρήσεων είναι 12 %. Στη συνέχεια και μέχρι την πάροδο των πρώτων 30 λεπτών παρουσιάζεται σημαντική αύξηση που φτάνει στο 62 %. Με το πέρας των 48 ωρών σημειώνεται η μέγιστη τιμή του ποσοστού στο 92 %. Από εκείνο το σημείο και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος, διαγράφεται σημαντική μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης.

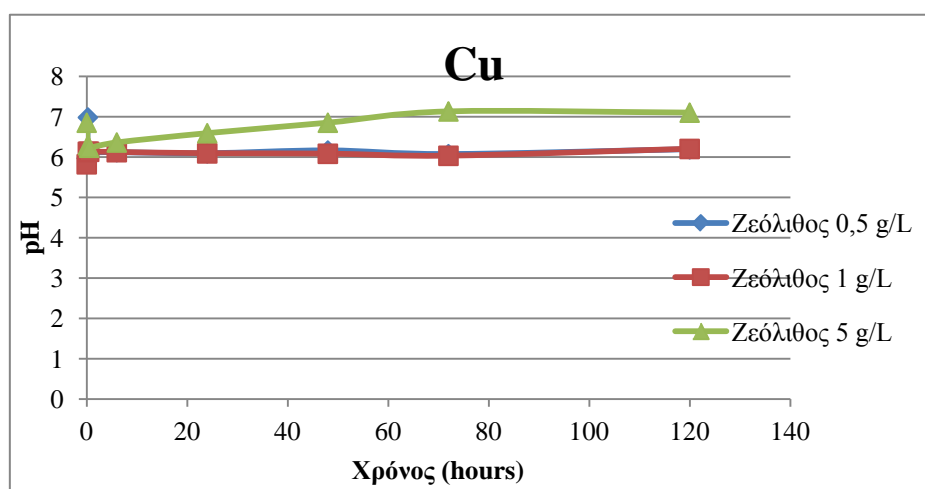
Όσον αφορά το ποσοστό απομάκρυνσης του χαλκού λόγω προσρόφησης στο ζεόλιθο παρατηρούμε ότι η μέγιστη τιμή του εμφανίζεται στα πρώτα 15 λεπτά του πειράματος και είναι 30 %. Στα επόμενα 15 λεπτά διαγράφεται σημαντική μείωση φτάνοντας στο κατώτερο ποσοστό (3,6 %). Από εκείνο το χρονικό διάστημα και μέχρι τις 48 ώρες διεξαγωγής του πειράματος παρατηρείται σταδιακή αύξηση μέχρι το 26,3 %. Το πείραμα ολοκληρώνεται παρουσιάζοντας μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του χαλκού.

Τέλος, παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του χαλκού, λόγω προσρόφησης στον ενεργοποιημένο άνθρακα παρουσιάζει αύξηση φτάνοντας στο 46,7 % στις πρώτες 6 ώρες. Από εκείνο το χρονικό σημείο και μέχρι τις 48 ώρες σημειώνεται σημαντική μείωση έως 4,4 %, ενώ στις 72 ώρες το ποσοστό απομάκρυνσης του χαλκού αυξάνεται ξανά έως 63,1 % και μειώνεται και πάλι στο τέλος του πειράματος στο 3,2 %.

4.5.2 Απομάκρυνση Cu από διάφορες συγκεντρώσεις ζεόλιθου

Στο Σχήμα 4.21 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH του χαλκού (Cu) συγκέντρωσης 10 mg/L από ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5, 1 και 5 g/L.

Παρατηρείται ότι το αρχικό διάλυμα έχει ελαφρά όξινο pH.



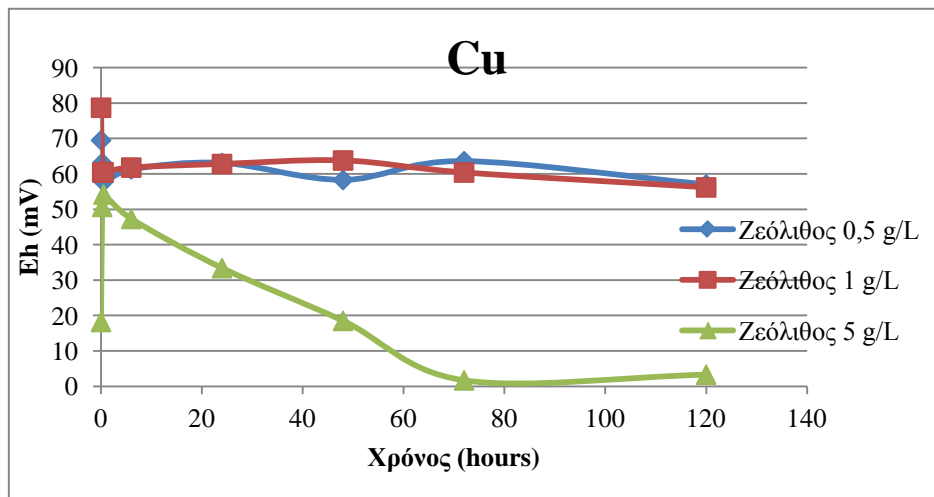
Σχήμα 4.21: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ζεόλιθο (συγκεντρώσεων 0,5g/L, 1 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

Από το σχήμα 4.21 προκύπτει ότι το pH και στις τρεις συγκεντρώσεις ενεργών υλικών παρουσιάζει μια ήπια αυξητική τάση (με ελάχιστες διακυμάνσεις) καταλήγοντας σε τιμές 6,1-7,1.

Πιο συγκεκριμένα, για το ζεόλιθο με συγκεντρώσεις 0,5 g/L και 1 g/L παρατηρείται ότι υπάρχει ταύτιση στις τιμές του pH. Το διάλυμα του ζεόλιθου συγκέντρωσης 0,5 g/L στο 1^ο λεπτό των μετρήσεων έχει τη χαμηλότερη τιμή του (5,97) και το pH έχει τη μέγιστη τιμή στα πρώτα 15 λεπτά του πειράματος, η οποία είναι 6,98, υποδηλώνοντάς μας ότι το διάλυμα από ελαφρώς όξινο τείνει να αποκτήσει ουδέτερο pH. Στο διάλυμα του ζεόλιθου συγκέντρωσης 1g/L, παρατηρείται ότι και σ' αυτό η ελάχιστη τιμή εμφανίζεται στο 1^ο λεπτό, ενώ η μέγιστη τιμή του pH εμφανίζεται κατά την ολοκλήρωση των μετρήσεων και φτάνει στο 6,2, δείχνοντας ότι το διάλυμα βρίσκεται σε ελαφρώς όξινο περιβάλλον.

Αντίθετα, παρατηρείται ότι ο ζεόλιθος συγκέντρωσης 5 g/L αυξάνεται με σταθερό ρυθμό, με την τιμή του pH να φτάνει μέχρι 7,13 κατά την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας.

Στο Σχήμα 4.22 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) του χαλκού (Cu) συγκέντρωσης 10 mg/L από ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5, 1 και 5 g/L.



Σχήμα 4.22: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής(Eh) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ζεόλιθο (συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

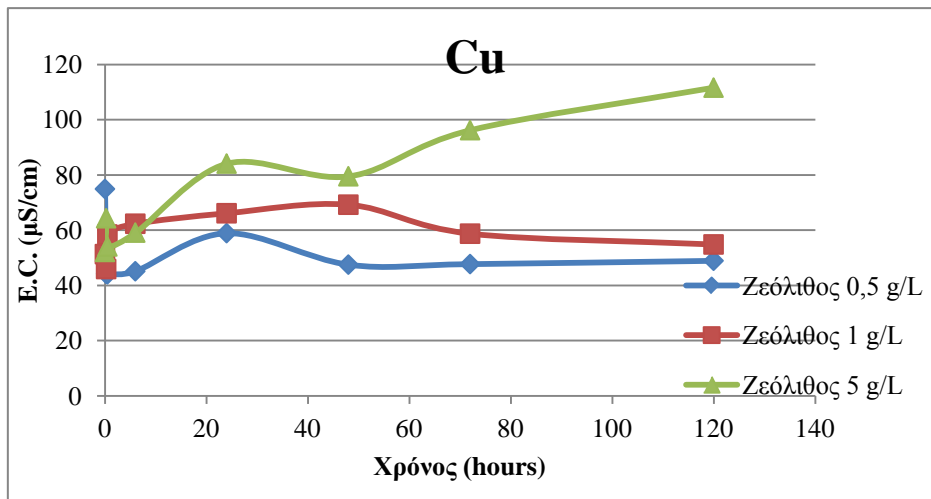
Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο με συγκέντρωση 0,5 g/L το Eh παρουσιάζει αστάθεια καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος.

Στα πρώτα 30 λεπτά παρουσιάζει πτώση, από τη μέγιστη τιμή του 69,5 mV στα 57,8 mV. Στη συνέχεια και μέχρι τις 24 ώρες παρουσιάζεται αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής, με την τιμή του να φτάνει στα 63,1mV. Η αυξομείωση των μετρήσεων συνεχίζεται και στις 48 ώρες όπου έχουμε μείωση στα 58,3 mV. Στις 72 ώρες το Eh αυξάνεται στα 63,6 mV και το πείραμα ολοκληρώνεται στα 57 mV.

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο με συγκέντρωση 1 g/L το Eh εμφανίζει τη μέγιστη τιμή (78,7 mV) του στο 1^ο λεπτό του πειράματος. Έπειτα, μειώνεται σταδιακά τα πρώτα 15 λεπτά στα 60,4 mV. Εν συνεχεία και μέχρι τις 72 ώρες σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 60-64 mV. Την τελευταία ημέρα του πειράματος παρατηρείται μία μικρή πτώση στα 56,2 mV, υποδηλώνοντας ότι στο διάλυμα διατηρούνται ήπια αναγωγικές συνθήκες.

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο με συγκέντρωση 5 g/L παρατηρείται μεγάλη αύξηση των μετρήσεων του δυναμικού οξειδοαναγωγής στα πρώτα 30 λεπτά, όπου από 18,2 mV φτάνει στη μέγιστη τιμή του, η οποία είναι 54,2 mV. Στη συνέχεια και μέχρι την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας παρουσιάζεται σταδιακή πτώση των τιμών του Eh, καθώς στις 2 τελευταίες μετρήσεις εμφανίζει τις κατώτερες τιμές του.

Στο Σχήμα 4.23 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) του χαλκού (Cu) συγκέντρωσης 10 mg/L από ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5, 1 και 5 g/L.



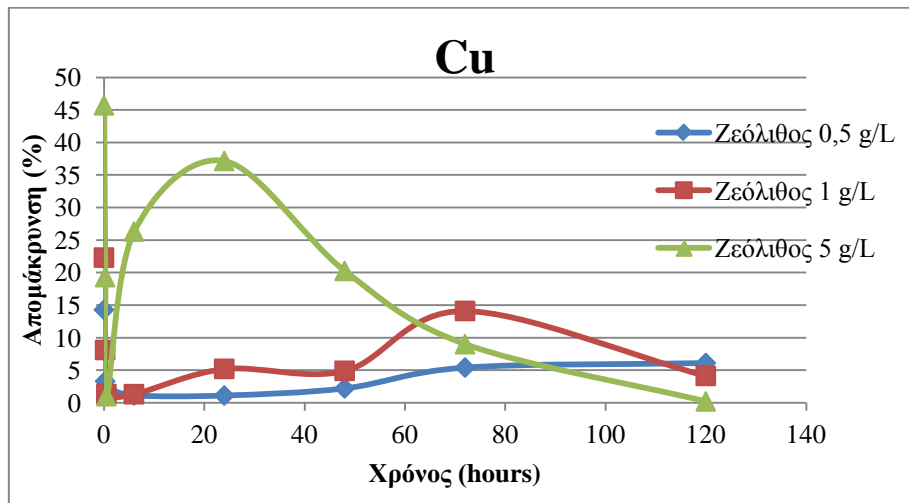
Σχήμα 4.23: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ζεόλιθο (συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα στο διάλυμα ζεόλιθου με συγκέντρωση 0,5 g/L η τιμή της ηλεκτρικής αγωγιμότητας παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή της στο 1^ο λεπτό (74,9 $\mu\text{S/cm}$), ενώ μειώνεται απότομα στα πρώτα 15 λεπτά και στη συνέχεια σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 44-45 $\mu\text{S/cm}$ μέχρι τις 6 ώρες. Έπειτα παρατηρείται άνοδος στις 24 ώρες στα 58,9 $\mu\text{S/cm}$. Από εκείνο το χρονικό σημείο μειώνεται και σταθεροποιείται μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος σε τιμές μεταξύ 47-49 $\mu\text{S/cm}$.

Στο διάλυμα με συγκέντρωση 1 g/L η τιμή αρχικά μειώνεται. Από τα 30 λεπτά και μέχρι τις 48 ώρες του πειράματος αυξάνεται σταδιακά φτάνοντας μέχρι τα 69,2 $\mu\text{S/cm}$, όπου είναι και η μέγιστη τιμή της. Στη συνέχεια παρατηρείται ήπια μείωση των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος.

Όσον αφορά το διάλυμα ζεόλιθου με συγκέντρωση 5 g/L παρατηρείται ότι στα πρώτα 30 λεπτά του πειράματος οι τιμές αυξομειώνονται. Από εκείνο το χρονικό διάστημα και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος παρατηρείται συνεχόμενη αύξηση όπου στις 120 ώρες του πειράματος καταγράφεται η μεγαλύτερη τιμή ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα 111,6 $\mu\text{S/cm}$.

Στο Σχήμα 4.24 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του χαλκού (Cu) συγκέντρωσης 10 mg/L από ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5, 1 και 5 g/L.



Σχήμα 4.24: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ζεόλιθο (συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

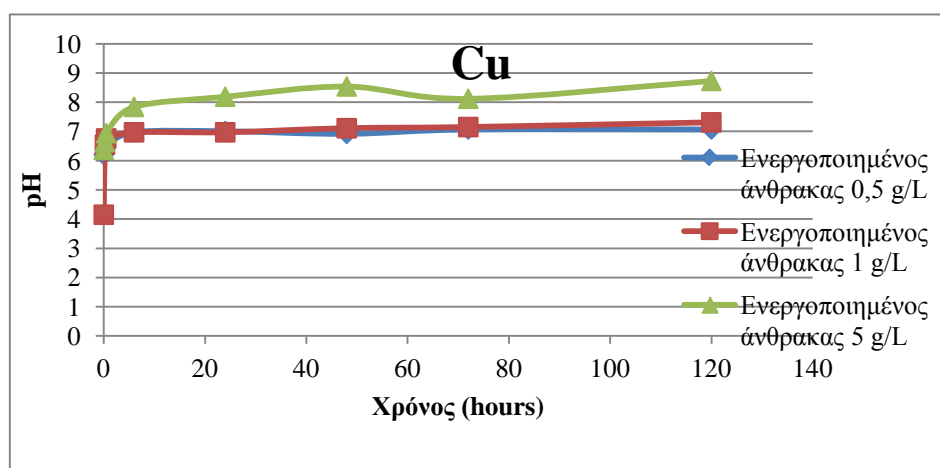
Στο Σχήμα 4.24 παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του χαλκού λόγω προσρόφησης στο ζεόλιθο συγκέντρωσης 0,5 g/L λαμβάνει τη μέγιστη τιμή στο 1^ο λεπτό της μέτρησης, η οποία είναι 14,3 %. Από εκείνο το χρονικό σημείο και μέχρι την ολοκλήρωση του πρώτου 24ώρου παρουσιάζεται μείωση, όπου εμφανίζεται και το μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης. Εν συνεχεία και μέχρι την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας παρατηρείται ήπια αυξητική τάση.

Στο διάλυμα ζεόλιθου με συγκέντρωση 1 g/L, διακρίνεται πτώση του ποσοστού απομάκρυνσης από το 1^ο λεπτό της μέτρησης έως και τη συμπλήρωση των 6 πρώτων ωρών. Εν συνεχεία και μέχρι τις 72 ώρες του πειράματος παρουσιάζεται σταδιακή αύξηση του ποσοστού στο 14,1 %. Το εν λόγω πείραμα ολοκληρώνεται με μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του χαλκού.

Όσον αφορά το διάλυμα ζεόλιθου συγκέντρωσης 5 g/L, παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του χαλκού στο 1^ο λεπτό έχει τη μέγιστη τιμή του στο 45,7 % και εν συνεχεία μειώνεται μέχρι την ολοκλήρωση των πρώτων 30 λεπτών. Έπειτα, παρουσιάζεται κατακόρυφη άνοδος μέχρι τις 24 ώρες του πειράματος. Τέλος, καταγράφεται μία σταδιακή πτώση του ποσοστού απομάκρυνσης, σημειώνοντας στις 120 ώρες τη χαμηλότερη τιμή του με διάθεση να μηδενίσει.

4.5.3 Απομάκρυνση Cu από διάφορες συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα

Στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH του χαλκού (Cu) συγκέντρωσης 10 mg/L από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5, 1 και 5 g/L.



Σχήμα 4.25: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ενεργοποιημένο άνθρακα(συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

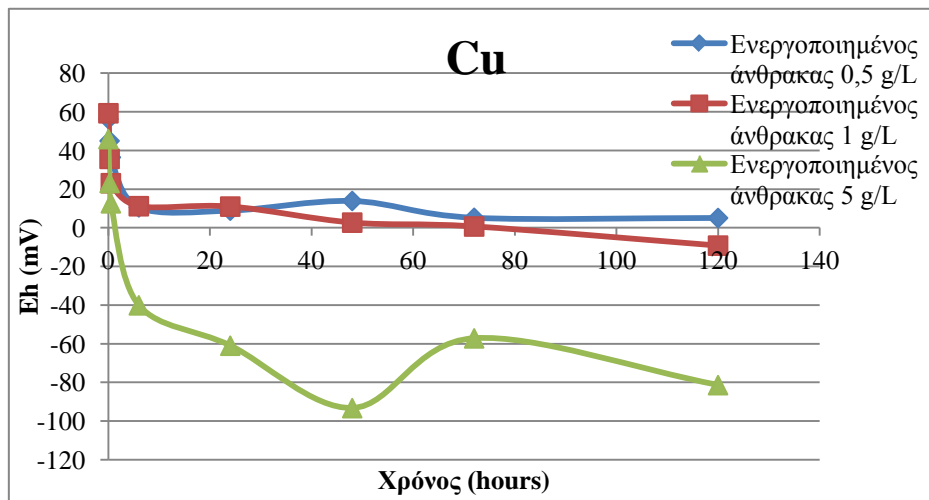
Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L παρατηρείται σταδιακή αύξηση των τιμών του pH μέχρι τις 6 ώρες λειτουργίας του πειράματος. Από εκείνο το χρονικό σημείο και μέχρι την ολοκλήρωσή του, παρατηρείται σταθεροποίηση των τιμών που κυμαίνονται μεταξύ 6,9-7,1.

Όσον αφορά το διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 1 g/L παρατηρείται κατακόρυφη αύξηση των τιμών του pH από το 4,15 στο 6,55. Στη συνέχεια παρουσιάζεται μία πιο ήπια αυξητική τάση, όπου μεταξύ 72-120 ώρες το pH σταθεροποιείται σε τιμές μεταξύ 7-7,3.

Από τις μετρήσεις του εν λόγω πειράματος διαπιστώνουμε ότι το διάλυμα βρίσκεται σε όξινο περιβάλλον και τείνει στο να βρεθεί σε βασικό περιβάλλον.

Τέλος, το διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L, όπως παρατηρείται στο Σχήμα 4.25 παρουσιάζει συνεχής αυξητική τάση καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, όπου η τιμή του pH από 6,37(1^ο λεπτό) φτάνει μέχρι 8,73 (120 ώρες).

Στο Σχήμα 4.26 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) του χαλκού (Cu) συγκέντρωσης 10 mg/L από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5, 1 και 5 g/L.



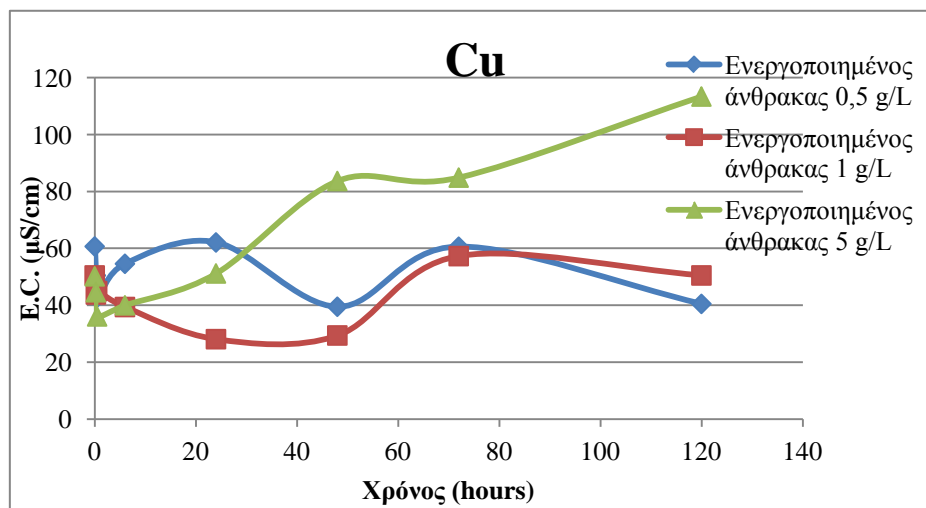
Σχήμα 4.26: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής(Eh) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ενεργοποιημένο άνθρακα (συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L παρατηρείται στο 1^ο λεπτό των μετρήσεων η μέγιστη τιμή του δυναμικού οξειδοαναγωγής, η οποία είναι 56,3 mV και εν συνεχεία παρουσιάζει σταδιακή μείωση μέχρι και την ολοκλήρωση των 24 ωρών της πειραματικής διαδικασίας, η οποία φτάνει στα 8,9 mV. Στις 48 ώρες παρατηρείται αύξηση στα 13,9 mV. Στη συνέχεια όμως μειώνεται στα 5,2 mV και σταθεροποιείται μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος.

Για το διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 1 g/L παρατηρείται ότι το 1^ο λεπτό εμφανίζεται η μέγιστη τιμή 59,3 mV, ενώ έπειτα παρουσιάζει μείωση των τιμών του δυναμικού οξειδοαναγωγής καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Στις 120 ώρες διαγράφεται και η χαμηλότερη τιμή (-9,2 mV).

Τέλος, όσον αφορά το διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L το Eh στο 1^ο λεπτό του πειράματος παρουσιάζει τη μέγιστη τιμή του 45,9 mV και μειώνεται απότομα μέχρι τις 48 ώρες φτάνοντας μέχρι τα -93,3 mV, που είναι και η χαμηλότερη τιμή. Στη συνέχεια αυξάνεται στα -57,2 mV και το πείραμα ολοκληρώνεται με μείωση της τιμής του Eh στα -81,4 mV.

Στο Σχήμα 4.27 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) του χαλκού (Cu) συγκέντρωσης 10 mg/L από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5, 1 και 5 g/L.



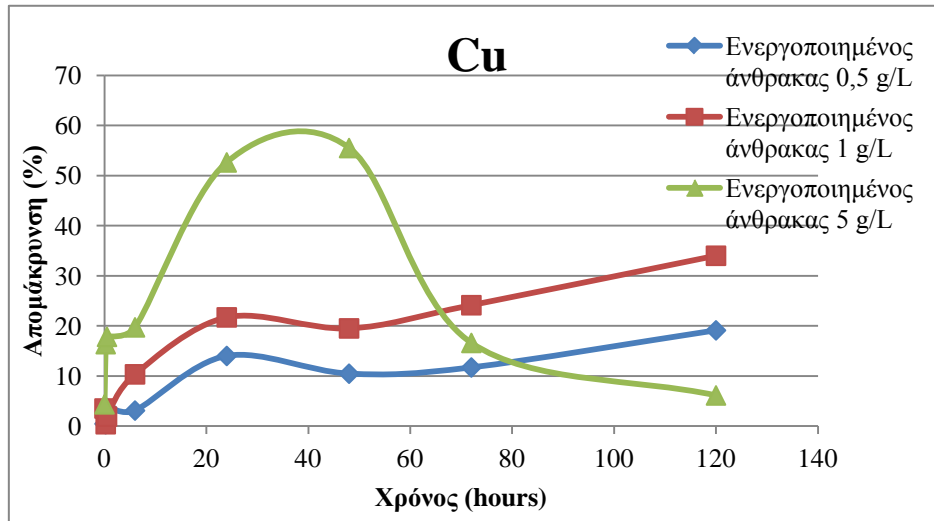
Σχήμα 4.27: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ενεργοποιημένο άνθρακα (συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L παρατηρούνται συνεχόμενες αυξομειώσεις καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Αρχικά, παρατηρείται μείωση στα πρώτα 30 λεπτά των μετρήσεων μέχρι την τιμή 42,7 μS/cm. Από εκείνο το χρονικό σημείο και μέχρι τις 24 ώρες του πειράματος διαγράφεται αύξηση στα 62,1 μS/cm. Στις 48 ώρες η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται στα 39,5 μS/cm και στις 72 ώρες αυξάνεται στα 60,6 μS/cm. Κατά τη διάρκεια της ολοκλήρωσης του πειράματος διαγράφεται μείωση της τιμής της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στα 40,5 μS/cm.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 1g/L παρατηρείται μείωση των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέχρι τις 48 ώρες του πειράματος, όπου από τα 50,5 μS/cm φτάνει στα 29,4 μS/cm. Στις 72 ώρες παρουσιάζεται αύξηση στα 57,3 μS/cm, η οποία είναι και η μέγιστη τιμή. Κατά την ολοκλήρωση του πειράματος μειώνεται εκ νέου, φτάνοντας στα 50,5 μS/cm.

Τέλος στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L η ηλεκτρική αγωγιμότητα μειώνεται μέχρι τα 30 λεπτά στα 36,1 μS/cm. Από εκείνο το χρονικό διάστημα και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος αυξάνεται συνεχώς, όπου στις 120 ώρες καταγράφεται η μεγαλύτερη τιμή της (113,4 μS/cm).

Στο Σχήμα 4.28 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του χαλκού (Cu) συγκέντρωσης 10 mg/L από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5, 1 και 5 g/L.



Σχήμα 4.28: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ενεργοποιημένο άνθρακα (συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

Στο Σχήμα 4.28 παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του χαλκού λόγω προσρόφησης στον ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L αυξάνεται σταδιακά καθ' όλη τη διάρκεια των πρώτων 24 ωρών του πειράματος, φτάνοντας στο 14 %. Μετέπειτα παρατηρείται ήπια μείωση του ποσοστού μέχρι και τις 72 ώρες. Το πείραμα ολοκληρώνεται με αύξηση στο 19,1 %.

Στο διάλυμα ενεργοποιημένου άνθρακα με συγκέντρωση 1 g/L διακρίνεται αυξομείωση των μετρήσεων καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Συγκεκριμένα κατά τα πρώτα 30 λεπτά, η τιμή του ποσοστού μειώνεται. Από εκείνο το χρονικό σημείο και μέχρι τις 24 ώρες στο 21,7 %. Στις 48 ώρες του πειράματος οι τιμές σταθεροποιούνται στα ίδια επίπεδα. Εν συνεχεία και μέχρι την ολοκλήρωση των μετρήσεων παρουσιάζεται σταδιακή αύξηση στο ποσοστό απομάκρυνσης.

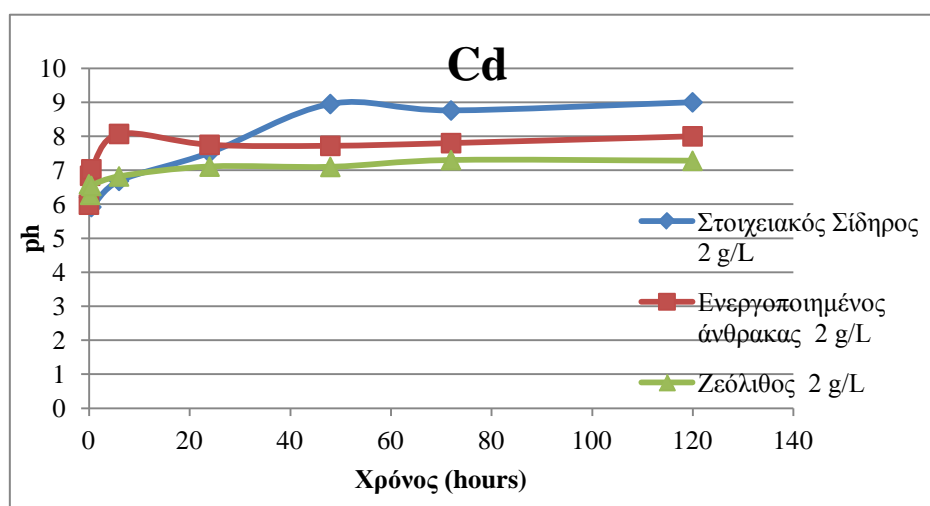
Τέλος, όσον αφορά το διάλυμα με συγκέντρωση 5 g/L παρατηρείται κατακόρυφη άνοδος του ποσοστού απομάκρυνσης από το 1^ο λεπτό μέχρι και την ολοκλήρωση των 48 ωρών που φτάνει στο 55,5 %. Έπειτα παρατηρείται σημαντική μείωση του ποσοστού μέχρι την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας (6,1 %).

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

4.6 Απομάκρυνση Cd

4.6.1 Απομάκρυνση Cd από ζεόλιθο, ενεργοποιημένο άνθρακα και στοιχειακό σίδηρο

Στο Σχήμα 4.29 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Cd είναι 10 mg/L.



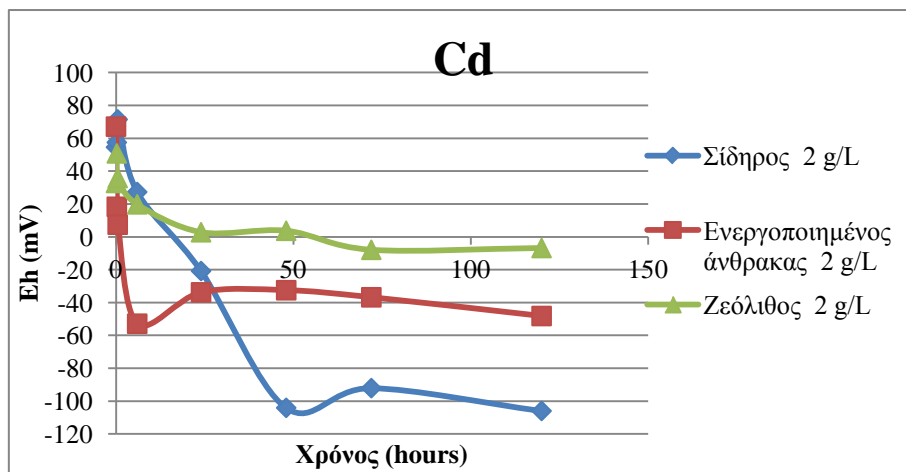
Σχήμα 4.29: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cd

Στο Σχήμα 4.29 παρατηρείται ότι το διάλυμα του ζεόλιθου εμφανίζει μία ήπια αυξητική τάση κατά τις πρώτες 24 ώρες, όπου από το 6,59 φτάνει μέχρι την τιμή 7,1. Από εκείνο το χρονικό διάστημα και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος οι τιμές σταθεροποιούνται σ' αυτά περίπου τα επίπεδα.

Στο διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου αρχικά υπάρχει μικρή μείωση των τιμών για 30 λεπτά, δίνοντας την κατώτερη τιμή 5,92. Στη συνέχεια παρατηρείται έντονη αυξητική τάση μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος όπου και στις 120 ώρες καταγράφεται και η μεγαλύτερη τιμή στο 9.

Τέλος, στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα παρουσιάζεται αύξηση των τιμών του pH τις πρώτες 6 ώρες του πειράματος. Στις 24 ώρες καταγράφεται σταδιακή μείωση των τιμών. Από εκείνο το σημείο και μέχρι την ολοκλήρωση των μετρήσεων, οι τιμές σταθεροποιούνται στη περιοχή 7,7 – 8.

Στο Σχήμα 4.30 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Cd είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.30: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cd

Στο διάλυμα του ζεόλιθου τα πρώτα 15 λεπτά υπάρχει αύξηση από το 32,8mV φτάνει στο 50,8 mV σημειώνοντας και την ανώτερη τιμή του. Από εκείνο το σημείο και μέχρι την ολοκλήρωση των μετρήσεων το Eh μειώνεται σταδιακά υποδηλώνοντας ότι στο διάλυμα οι συνθήκες είναι ήπια αναγωγικές.

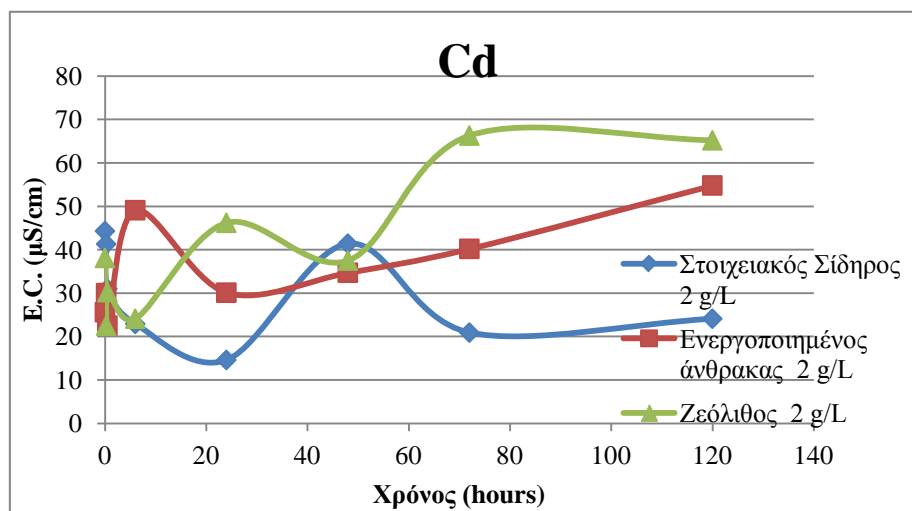
Στο διάλυμα που περιέχει στοιχειακό σίδηρο παρουσιάζεται άνοδος των τιμών του Eh στα πρώτα 30 λεπτά. Εν συνεχεία υπάρχει κατακόρυφη πτώση των τιμών μέχρι και τις 48 ώρες, όπου η τιμή του Eh φτάνει στο -104,1 mV. Από εκείνο το χρονικό διάστημα και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος οι τιμές σταθεροποιούνται στη περιοχή -92 έως -106 mV (κατώτερη τιμή), υποδηλώνοντας την ύπαρξη ισχυρά αναγωγικών συνθηκών στο διάλυμα.

Η αρχική αύξηση του Eh οφείλεται στην διάβρωση του σιδήρου και στην παραγωγή ιόντων Fe^{2+} στο διάλυμα. Λόγω του σχετικά χαμηλού δυναμικού οξειδοαναγωγής δεν αναμένεται οξείδωση του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή σίδηρο, σύμφωνα με τις αντιδράσεις:



Στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα παρατηρείται κατακόρυφη μείωση της τιμής τις πρώτες 6 ώρες, όπου συναντάμε και την κατώτερη τιμή στο -52,9 mV. Στη συνέχεια και μέχρι την ολοκλήρωση των 72 ωρών του πειράματος, οι τιμές κινούνται στα ίδια επίπεδα, παρουσιάζοντας όμως ήπια αύξηση. Στις 120 ώρες παρατηρείται μικρή μείωση στα -48,2 mV. Αυτό υποδηλώνει ότι στο διάλυμα οι συνθήκες είναι ισχυρά αναγωγικές.

Στο Σχήμα 4.31 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Cd είναι 10 mg/L.



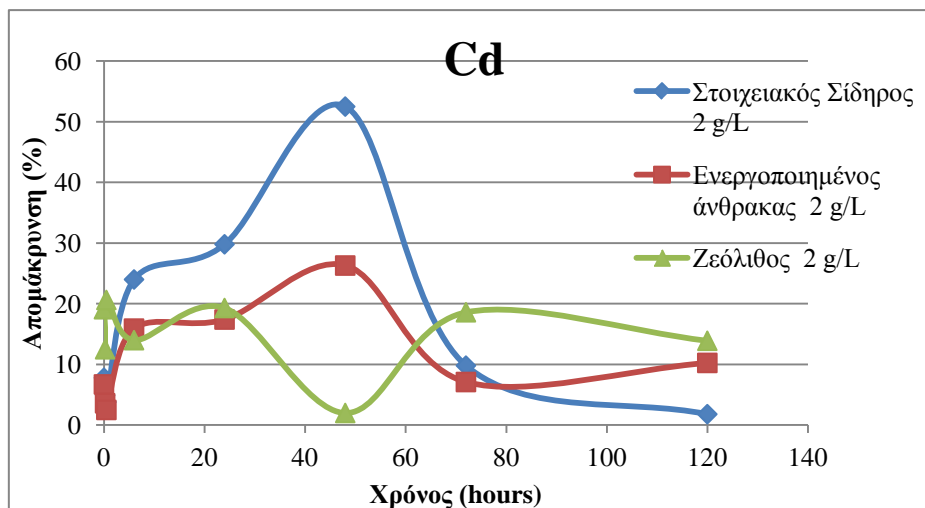
Σχήμα 4.31: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cd

Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο παρατηρούνται συνεχόμενες αυξομειώσεις των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέχρι τις 48 ώρες της πειραματικής διαδικασίας. Στις 72 ώρες διαγράφει την μέγιστη τιμή της, η οποία είναι 66,3 μS/cm. Μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος παρατηρείται σταθεροποίηση των τιμών.

Όσον αφορά το διάλυμα του στοιχειακού σιδήρου παρουσιάζει την μέγιστη τιμή του στο 1^ο λεπτό (44,3 μS/cm), έπειτα όμως παρατηρείται σταδιακή μείωση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας στις πρώτες 24 ώρες. Στις 48 ώρες του πειράματος παρουσιάζεται σημαντική αύξηση στα 41,4 μS/cm. Στη συνέχεια και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος μειώνεται και σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 20 – 25 μS/cm.

Τέλος, στο διάλυμα του ενεργοποιημένου άνθρακα παρατηρείται η ίδια αστάθεια των τιμών της ηλεκτρικής αγωγιμότητας μέχρι την ολοκλήρωση των 24 ωρών. Από εκείνο το χρονικό σημείο και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος παρατηρείται σταθερή άνοδος της E.C., όπου την τελευταία ημέρα εμφανίζεται και η μέγιστη τιμή της στα 54,8 μS/cm.

Στο Σχήμα 4.32 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%), στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο σε συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό, ενώ η αρχική συγκέντρωση σε Cd είναι 10 mg/L.



Σχήμα 4.32: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν στοιχειακό σίδηρο, ενεργοποιημένο άνθρακα και ζεόλιθο (συγκέντρωση 2 g/L από το κάθε υλικό) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cd

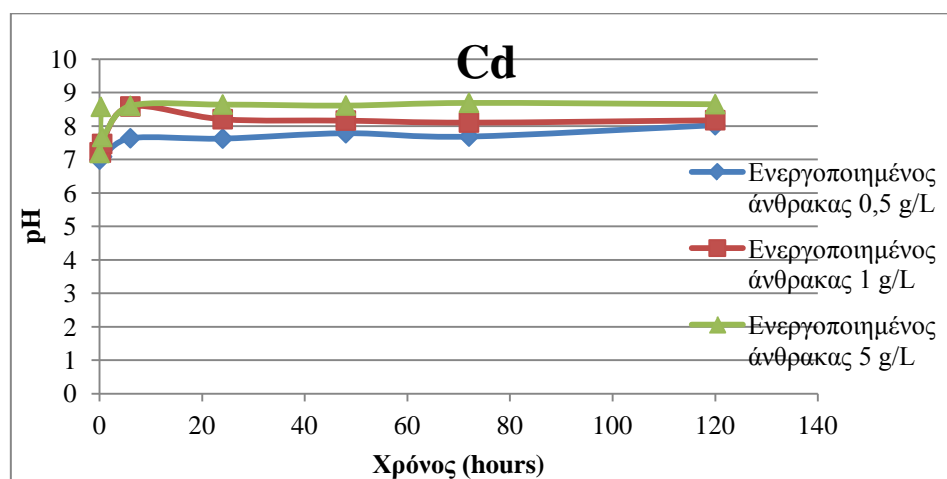
Στο διάλυμα που περιέχει ζεόλιθο παρατηρείται διακύμανση του ποσοστού απομάκρυνσης καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας. Παρατηρείται ότι η ελάχιστη τιμή του ποσοστού σημειώνεται στις 48 ώρες (2 %), ενώ ο βέλτιστος χρόνος απομάκρυνσης του καδμίου είναι τα 30 λεπτά.

Όσον αφορά το ποσοστό απομάκρυνσης λόγω προσρόφησης στο στοιχειακό σίδηρο, παρουσιάζει ελάχιστη μείωση στα πρώτα 30 λεπτά του πειράματος. Στη συνέχεια και μέχρι την ολοκλήρωση των 48 ωρών της πειραματικής διαδικασίας καταγράφεται σημαντική αύξηση του ποσοστού, όπου φτάνει στο 52,5 % (μέγιστη τιμή). Από εκείνο το σημείο και μέχρι τις 120 ώρες το ποσοστό μειώνεται κατακόρυφα σημειώνοντας και την χαμηλότερη τιμή του.

Τέλος, παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του καδμίου λόγω προσρόφησης στον ενεργοποιημένο άνθρακα, παρουσιάζει ήπια μείωση στα πρώτα 30 λεπτά. Στη συνέχεια και μέχρι τις 48 ώρες, σημειώνεται σημαντική άνοδος, όπου καταγράφεται και το μεγαλύτερο ποσοστό το οποίο είναι 26,3 %. Από εκείνο το χρονικό διάστημα και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος παρατηρείται μείωση του ποσοστού.

4.6.2 Απομάκρυνση Cd από διάφορες συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα

Στο Σχήμα 4.33 παρουσιάζεται η διακύμανση του pH του καδμίου (Cd) συγκέντρωσης 10 mg/L από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5, 1 και 5 g/L.



Σχήμα 4.33: Διακύμανση του pH συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ενεργοποιημένο άνθρακα (συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cd

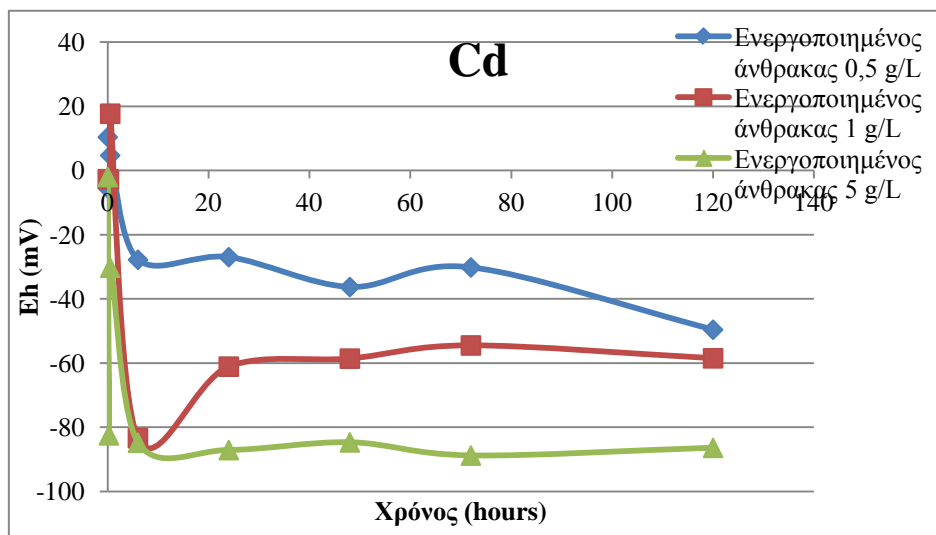
Από το παραπάνω Σχήμα παρατηρείται ότι και στα τρία πειράματα υπάρχει μία σταθερότητα των τιμών.

Συγκεκριμένα στο διάλυμα με συγκέντρωση 0,5 g/L το pH παρουσιάζει σταδιακή αύξηση μέχρι τις 6 ώρες. Στη συνέχεια και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 7,6 – 8.

Όσον αφορά, το διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 1 g/L παρατηρείται αύξηση του pH τις πρώτες 6 ώρες της πειραματικής διαδικασίας. Έπειτα και μέχρι τις 120 ώρες μειώνεται και σταθεροποιείται σε τιμές 8,1- 8,2.

Τέλος, το διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L το pH αυξάνεται στα πρώτα 15 λεπτά. Στη συνέχεια παρουσιάζει μείωση μέχρι τα 30 λεπτά. Από εκείνο το χρονικό διάστημα αυξάνεται και σταθεροποιείται μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος σε τιμές 8,6- 8,7 .

Στο Σχήμα 4.34 παρουσιάζεται η διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) του καδμίου (Cd) συγκέντρωσης 10 mg/L από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5, 1 και 5 g/L.



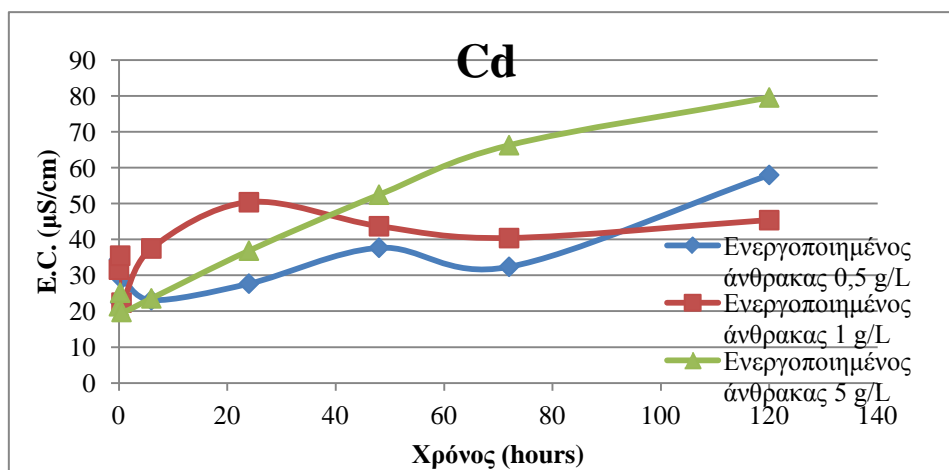
Σχήμα 4.34: Διακύμανση του δυναμικού οξειδοαναγωγής (Eh) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ενεργοποιημένο άνθρακα (συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cd

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L παρατηρείται σημαντική μείωση τα πρώτα 15 λεπτά (-5,9 mV). Στη συνέχεια αυξάνεται στα 4,7 mV. Από εκείνο το χρονικό διάστημα το Eh μειώνεται κατακόρυφα και αυτή η μείωση συνεχίζεται μέχρι την ολοκλήρωση των μετρήσεων. Στις 120 ώρες καταγράφεται η μικρότερη τιμή στα -49,6 mV.

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 1 g/L παρατηρείται σημαντική αύξηση στα 30 λεπτά του πειράματος, όπου από τα 2,7 mV φτάνει στα 17,7 mV. Στις 6 ώρες το Eh παρουσιάζει κατακόρυφη μείωση στα -83,4 mV. Από εκείνο το χρονικό σημείο και μέχρι την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας αυξάνεται και σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται από -55 έως -61 mV.

Όσον αφορά το διάλυμα ενεργοποιημένου άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L παρατηρείται ότι το Eh μειώνεται κατακόρυφα στα πρώτα 15 λεπτά (-82,5 mV). Στα 30 λεπτά παρατηρείται αύξηση στα -30,3 mV. Στη συνέχεια και μέχρι την ολοκλήρωση της πειραματικής διαδικασίας μειώνεται και σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται από -84 έως -89 mV.

Στο Σχήμα 4.35 παρουσιάζεται η διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) του καδμίου (Cd) συγκέντρωσης 10 mg/L από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5, 1 και 5 g/L.



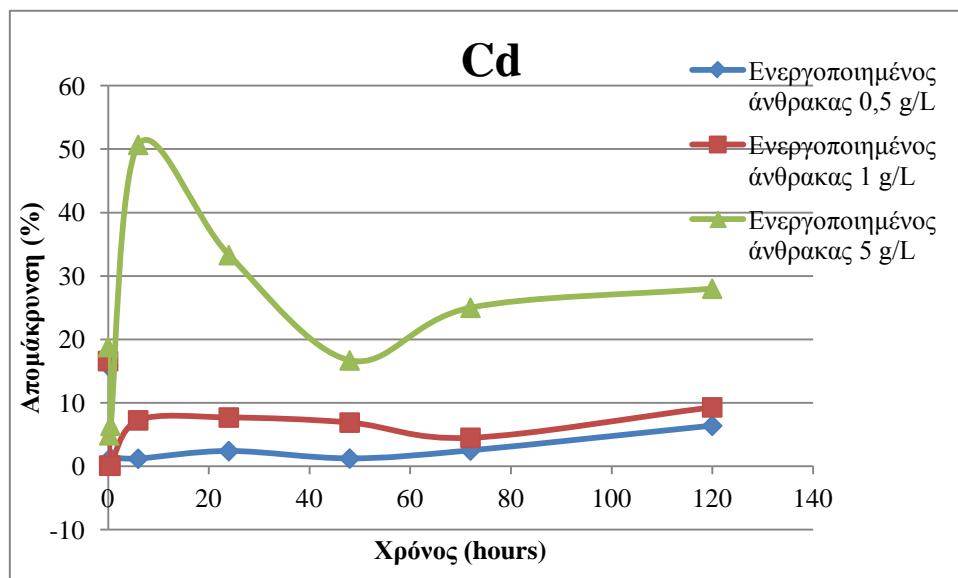
Σχήμα 4.35: Διακύμανση της ηλεκτρικής αγωγιμότητας (E.C.) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ενεργοποιημένο άνθρακα (συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cd

Στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L παρατηρείται μείωση στα πρώτα 15 λεπτά (22,5 μS/cm). Στα επόμενα 15 λεπτά αυξάνεται στα 29 μS/cm. Στη συνέχεια και μέχρι την ολοκλήρωση των πρώτων 6 ωρών παρατηρείται μείωση με τιμή 23,1 μS/cm. Από εκείνο το σημείο η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται μέχρι τις 120 ώρες του πειράματος, πλην μιας μικρής μείωσης που καταγράφεται στις 72 ώρες.

Στο διάλυμα με συγκέντρωση 1 g/L η ηλεκτρική αγωγιμότητα αυξάνεται τα πρώτα 15 λεπτά (από 31,6 μS/cm σε 35,5 μS/cm) , στα 30 λεπτά μειώνεται στα 22,4 μS/cm. Μέχρι την ολοκλήρωση των 24 ωρών παρατηρείται αύξηση με τιμή 50,4 μS/cm. Στις 48 ώρες μειώνεται στα 43,7 μS/cm και στη συνέχεια σταθεροποιείται σε τιμές που κυμαίνονται μεταξύ 40- 45 μS/cm.

Τέλος στο διάλυμα που περιέχει ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L παρατηρείται αύξηση στα πρώτα 15 λεπτά. Στα επόμενα 15 λεπτά (30 λεπτά) μειώνεται στα 19,8 μS/cm. Από τις 6 ώρες και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος η ηλεκτρική αγωγιμότητα παρουσιάζει σταδιακή αύξηση και στις 120 ώρες δέχεται την μεγαλύτερη τιμή της (79,6 μS/cm).

Στο Σχήμα 4.36 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του καδμίου (Cd) συγκέντρωσης 10 mg/L από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5, 1 και 5 g/L.



Σχήμα 4.36: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ενεργοποιημένο άνθρακα (συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cd

Στο Σχήμα 4.36 παρατηρείται ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του καδμίου λόγω προσρόφησης στον ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L στο 1^ο λεπτό των μετρήσεων έχει την μέγιστη τιμή του (15,9 %). Εν συνεχεία παρουσιάζει κατακόρυφη πτώση μέχρι και την ολοκλήρωση των 72 ωρών της πειραματικής διαδικασίας, όπου οι τιμές του ποσοστού απομάκρυνσης τείνουν προς σταθεροποίηση μεταξύ 1-2,5 %. Το πείραμα ολοκληρώνεται με σταδιακή αύξηση του ποσοστού.

Όσον αφορά το ποσοστό απομάκρυνσης λόγω προσρόφησης στον ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 1 g/L παρατηρείται ότι από την μέγιστη τιμή του (16,6 %) που διαγράφεται το 1^ο λεπτό παρουσιάζει κατακόρυφη πτώση τα επόμενα 30 λεπτά. Στη συνέχεια παρουσιάζει σταδιακή άνοδος μέχρι την ολοκλήρωση των 48 ωρών. Από εκείνο το χρονικό διάστημα και μέχρι την ολοκλήρωση του πειράματος σημειώνεται ανεπαίσθητη αυξομείωση του ποσοστού.

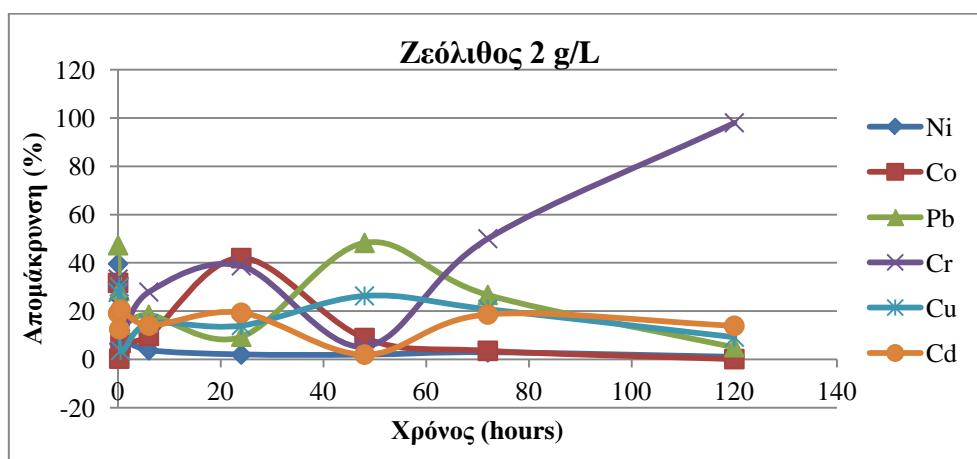
Τέλος, για το διάλυμα ενεργοποιημένου άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L παρατηρείται ότι τα πρώτα 30 λεπτά το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται από το 18,8 % στο 6,4 %. Κατά την συμπλήρωση των πρώτων 6 ωρών σημειώνεται η μέγιστη τιμή του, η οποία είναι 50,68 %. Από εκείνο το χρονικό διάστημα και μέχρι την ολοκλήρωση των 48 ωρών παρουσιάζεται σταδιακή πτώση των τιμών (33,3 % και 16,7 %). Τέλος, το ποσοστό αυξάνεται και σταθεροποιείται σε τιμές 25-28 %.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5–Συγκεντρωτικά Αποτελέσματα

5.1 Ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από ζεόλιθο

5.1.1 Απομάκρυνση Ni, Co, Pb, Cr, Cu και Cd από ζεόλιθο

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



Σχήμα 5.1: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) των βαρέων μετάλλων (Ni, Co, Pb, Cr, Cu, Cd) λόγω προσρόφησης σε ζεόλιθο συγκέντρωσης 2 g/L συναρτήσει του χρόνου

Παρατηρούμε ότι η μέγιστη απομάκρυνση του νικελίου (Ni) επιτυγχάνεται στο 1^ο λεπτό της πειραματικής διαδικασίας. Όσον αφορά το κοβάλτιο (Co), η μέγιστη απομάκρυνση επιτυγχάνεται κατά την ολοκλήρωση των πρώτων 24 ωρών, ενώ την τελευταία ημέρα του πειράματος το ποσοστό απομάκρυνσης τείνει να μηδενιστεί. Το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης του μολύβδου (Pb) παρατηρείται στις 48 ώρες, το οποίο είναι 48,3 %, ενώ του χρωμίου (Cr) την τελευταία ημέρα που φτάνει στο 98 %. Ο χαλκός (Cu) παρουσιάζει το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης στα πρώτα 15 λεπτά. Τέλος το κάδμιο (Cd) επιτυγχάνει τη μέγιστη απομάκρυνση κατά τη διάρκεια των πρώτων 30 λεπτών.

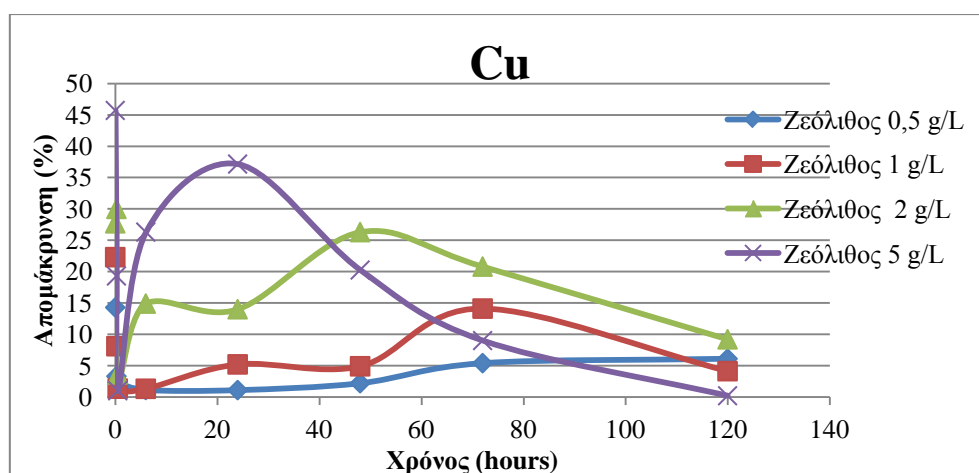
Για τη σύγκριση της ικανότητας απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από το ζεόλιθο, υπολογίστηκε η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου q_{\max} (mg/g). Πρόκειται για τη μέγιστη προσροφημένη ποσότητα του ρύπου ανά μονάδα βάρους του ενεργού υλικού.

Τα αποτελέσματα που προκύπτουν είναι τα εξής:

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

5.1.2 Απομάκρυνση Cu από ζεόλιθο

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



Σχήμα 5.2 Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ζεόλιθο (συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

Στο ανωτέρω Σχήμα παρατηρείται ότι η μέγιστη απομάκρυνση του χαλκού από το ζεόλιθο επιτυγχάνεται το 1^ο λεπτό, ενώ στη συνέχεια το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται σταδιακά. Εξαιρέση αποτελεί ο ζεόλιθος συγκέντρωσης 2 g/L, στο οποίο η μέγιστη απομάκρυνση επιτυγχάνεται στα πρώτα 15 λεπτά και στη συνέχεια παρουσιάζει αυξομειώσεις.

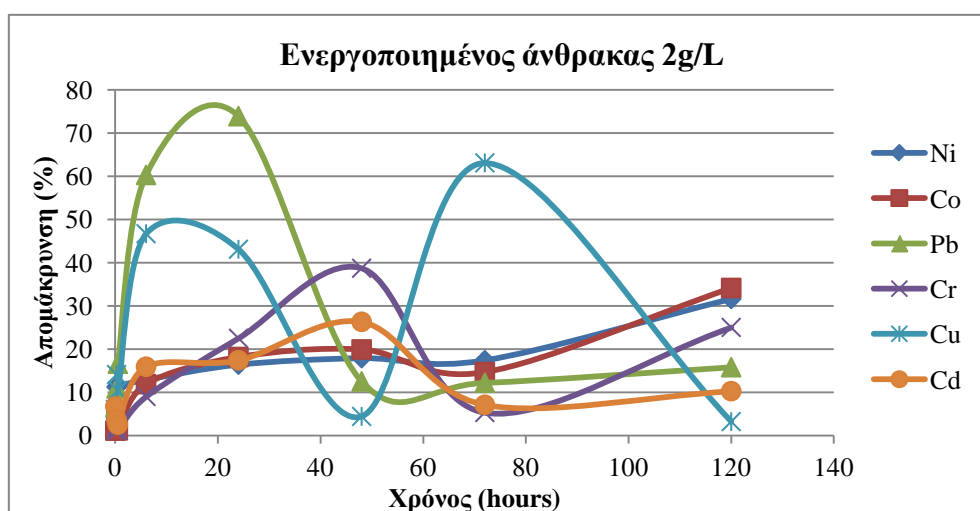
Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου διαφόρων συγκεντρώσεων, υπολογίστηκε ως εξής :

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

5.2 Ικανότητα απομάκρυνσης ιόντων βαρέων μετάλλων από ενεργοποιημένο άνθρακα

5.2.1 Απομάκρυνση Ni, Co, Pb, Cr, Cu και Cd από ενεργοποιημένο άνθρακα

Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) των παραπάνω βαρέων μετάλλων (Ni, Co, Pb, Cr, Cu, Cd), λόγω προσρόφησης σε ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 2 g/L.



Σχήμα 5.3: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) των βαρέων μετάλλων (Ni, Co, Pb, Cr, Cu, Cd) λόγω προσρόφησης σε ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 2 g/L συναρτήσει του χρόνου

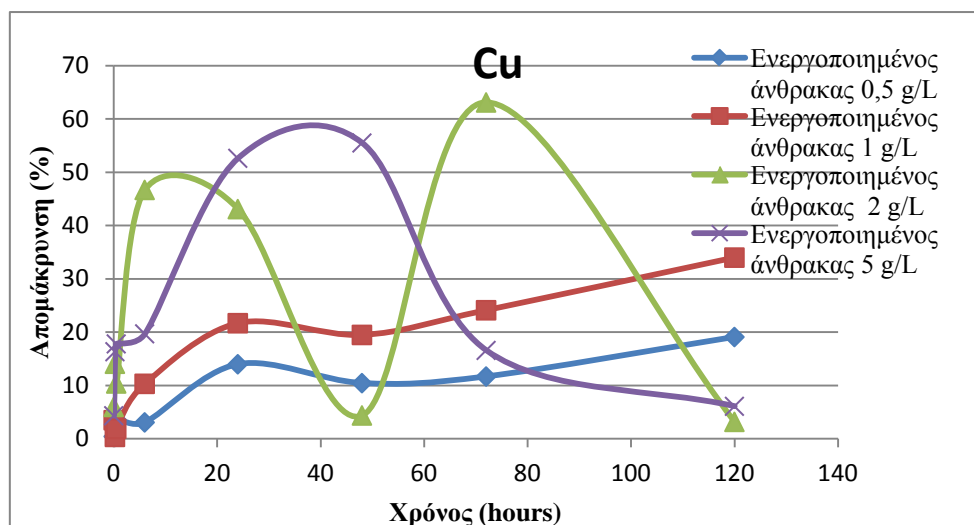
Από το Σχήμα 5.3 παρατηρείται ότι η μέγιστη απομάκρυνση των νικελίου (Ni) και κοβαλτίου (Co) επιτυγχάνεται στις 120 ώρες των μετρήσεων. Η μέγιστη απομάκρυνση του μολύβδου (Pb) επιτυγχάνεται κατά τις πρώτες 24 ώρες. Όσον αφορά το χρώμιο (Cr) και το κάδμιο (Cd), η μέγιστη απομάκρυνση επιτυγχάνεται κατά τη διάρκεια των 48 ωρών του πειράματος. Τέλος, η μέγιστη απομάκρυνση του χαλκού (Cu) επιτυγχάνεται στις 72 ώρες της πειραματικής διαδικασίας.

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

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

5.2.2 Απομάκρυνση Cu και Cd από διάφορες συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα

Στο Σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του χαλκού (Cu) συγκέντρωσης 10 mg/L από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5, 1, 2 και 5 g/L.



Σχήμα 5.4: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ενεργοποιημένο άνθρακα (συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cu

Από το ανωτέρω Σχήμα παρατηρείται ότι η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cu από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L και 1 g/L επιτυγχάνεται μετά από 120 ώρες. Όσον αφορά τη μέγιστη απομάκρυνση του Cu από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 2 g/L, επιτυγχάνεται στις 72 ώρες, ενώ για τον ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης επιτυγχάνεται κατά την ολοκλήρωση των πρώτων 48 ωρών.

Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ενεργοποιημένου άνθρακα προσδιορίστηκε ως εξής :

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

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 $1/C_e$ και M/Y .

Πίνακας 5.1: Τιμές M/Y και Ce

1/Ce	M/Y
0,12	27,7
0,13	34,5
0,18	76,9
0,22	80,1

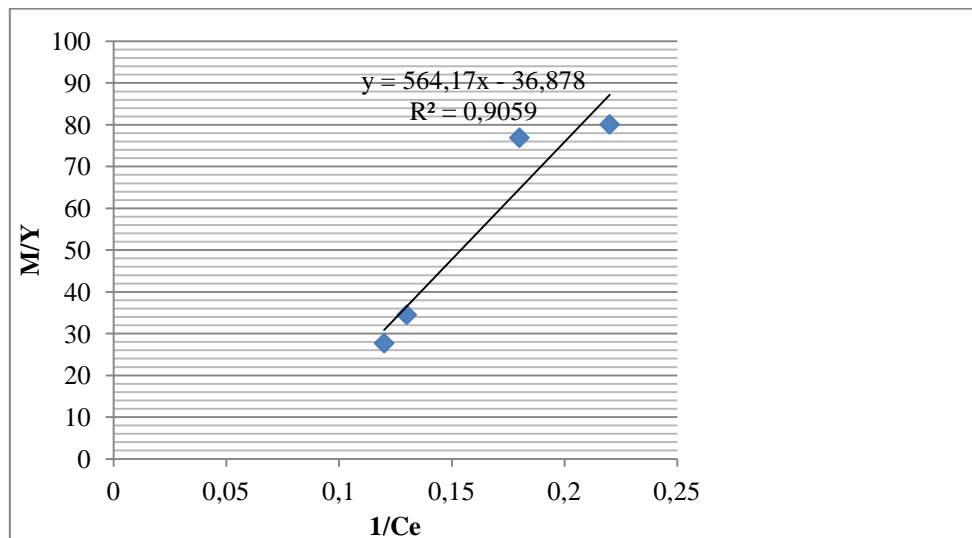
όπου

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 δημιουργείται η ακόλουθη γραφική παράσταση (Σχήμα 5.5), από την οποία προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cu ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir σε πολύ καλό βαθμό ($R^2 = 0,905$).



Σχήμα 5.5: Ισόθερμη Langmuir για τη προσρόφηση Cu σε συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα 0,5 ,1, 2 και 5 g/L

Από το Σχήμα 5.5 παρατηρείται ότι θα προέκυπταν ακόμηπερισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα εάν γινόταν επιπλέον δοκιμή με συγκέντρωση ενεργοποιημένου άνθρακα 3 ή 4 g/L.

Από την εξίσωση της γραμμής τάσης του Σχήματος 5.5 και σύμφωνα με την εξίσωση (2.1), προκύπτει ότι η εξίσωση Langmuir είναι:

$$\frac{M}{Y} = \left(\frac{1}{b}\right) + \left[\left(\frac{1}{a * b}\right) * \left(\frac{1}{C * e}\right)\right] \Rightarrow \frac{M}{Y} = -36,87 + \left[564,1 * \left(\frac{1}{C * e}\right)\right] \quad (5.1)$$

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 lnqe και lnCe:

Πίνακας 5.2: Τιμές lnCe και lnqe

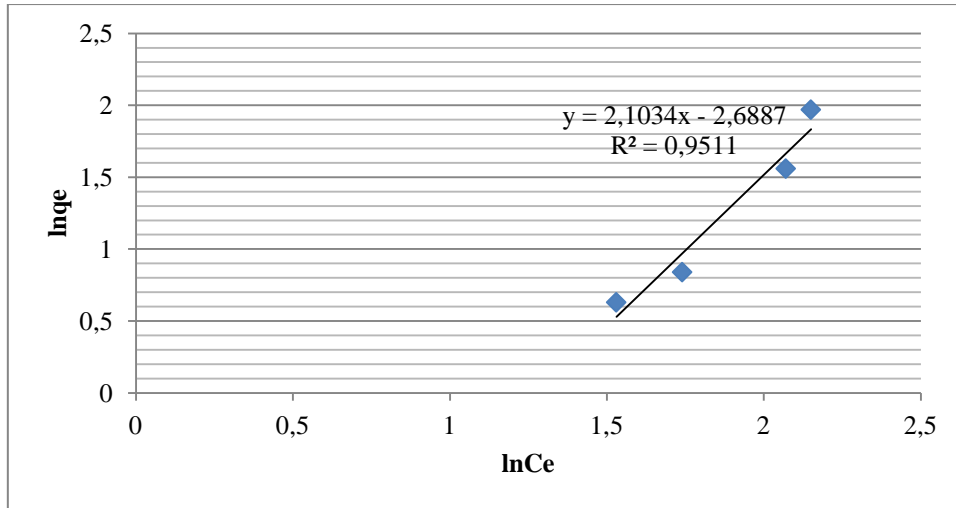
lnCe	lnqe
2,15	1,97
2,07	1,56
1,74	0,84
1,53	0,63

όπου

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

C_e:συγκέντρωση ισορροπίας του Cu (mg/L)

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 5.2 δημιουργείται η παρακάτω γραφική παράσταση του Σχήματος 5.6, από την οποία προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cu ακολουθεί την ισόθερμη του Freundlich σε αρκετά ικανοποιητικό βαθμό (R²=0,951).



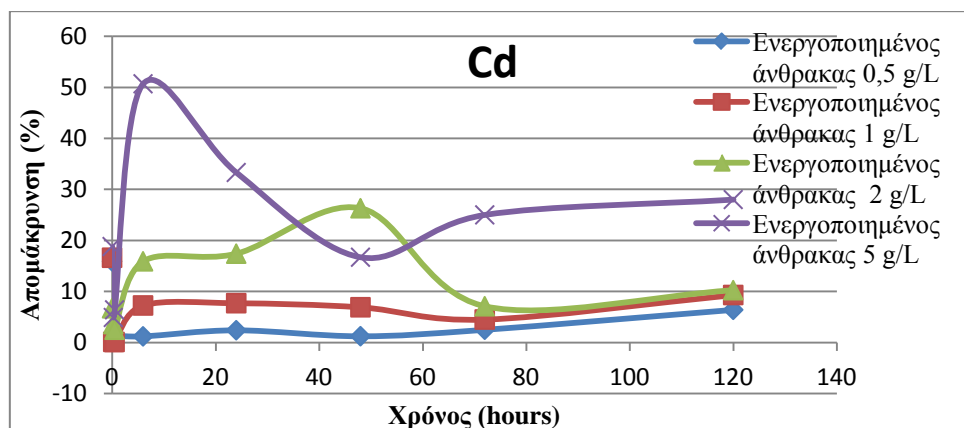
Σχήμα 5.6: Ισόθερμη Freundlich για τη προσρόφηση Cu σε συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα 0,5 ,1, 2 και 5 g/L

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

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \rightarrow \ln q_e = -2,688 + 2,103 \ln C_e \quad (5.2)$$

Από την παραπάνω εξίσωση 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.

Στο Σχήμα 5.7 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) του καδμίου (Cd) συγκέντρωσης 10 mg/L από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L, 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L.



Σχήμα 5.7: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) συναρτήσει του χρόνου, στα διαλύματα που περιέχουν ενεργοποιημένο άνθρακα (συγκεντρώσεων 0,5 g/L, 1 g/L, 2 g/L, 5 g/L) και αρχική συγκέντρωση 10 mg/L Cd

Από το Σχήμα 5.7 παρατηρείται ότι η μέγιστη ικανότητα απομάκρυνσης του Cd από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 0,5 g/L και 1 g/L επιτυγχάνεται κατά την διάρκεια των 120 ωρών των μετρήσεων. Όσον αφορά τη μέγιστη απομάκρυνση του Cu από ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 2 g/L, επιτυγχάνεται στις 48 ώρες, ενώ για τον ενεργοποιημένο άνθρακα συγκέντρωσης 5 g/L το μέγιστο ποσοστό απομάκρυνσης επιτυγχάνεται κατά την ολοκλήρωση των πρώτων 6 ωρών.

Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ενεργοποιημένου άνθρακα προσδιορίστηκε ως εξής :

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

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 1/Ce και M/Y:

Πίνακας 5.3: Τιμές M/Y και Ce

1/Ce	M/Y
0,11	38,5
0,11	111,1
0,14	133,3
0,15	147,1

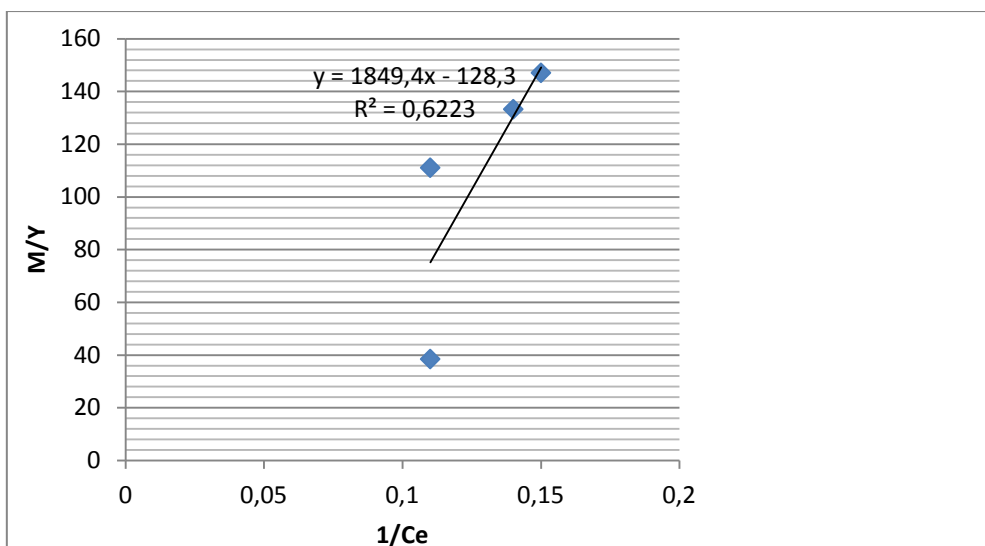
όπου

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

M : συγκέντρωση ενεργοποιημένου άνθρακα (mg/L)

Ce: συγκέντρωση ισορροπίας Cd (mg/L)

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 5.3 κατασκευάζεται η παρακάτω γραφική παράσταση του Σχήματος 5.8, από την οποία προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cd ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir σε σχετικά ικανοποιητικό βαθμό ($R^2=0,622$).



Σχήμα 5.8: Ισόθερμη Langmuir για τη προσρόφηση Cd σε συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα 0,5 ,1, 2 και 5 g/L

Από το παραπάνω Σχήμα 5.8 παρατηρείται ότι θα προέκυπταν ακόμη περισσότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα εάν γινόταν επιπλέον δοκιμή με συγκέντρωση ενεργοποιημένου άνθρακα 3 ή 4 g/L.

Από την εξίσωση της γραμμής τάσης του Σχήματος 5.8 και σύμφωνα με την εξίσωση (2.1), προκύπτει ότι η εξίσωση Langmuir είναι:

$$\frac{M}{Y} = \left(\frac{1}{b}\right) + \left[\left(\frac{1}{ab}\right)\left(\frac{1}{C_e}\right)\right] \rightarrow \frac{M}{Y} = -128,3 + \left[1849\left(\frac{1}{C_e}\right)\right] \quad (5.3)$$

Από την εξίσωση (5.3) 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 $\ln q_e$ και $\ln C_e$:

Πίνακας 5.4: Τιμές lnCe και lnqe

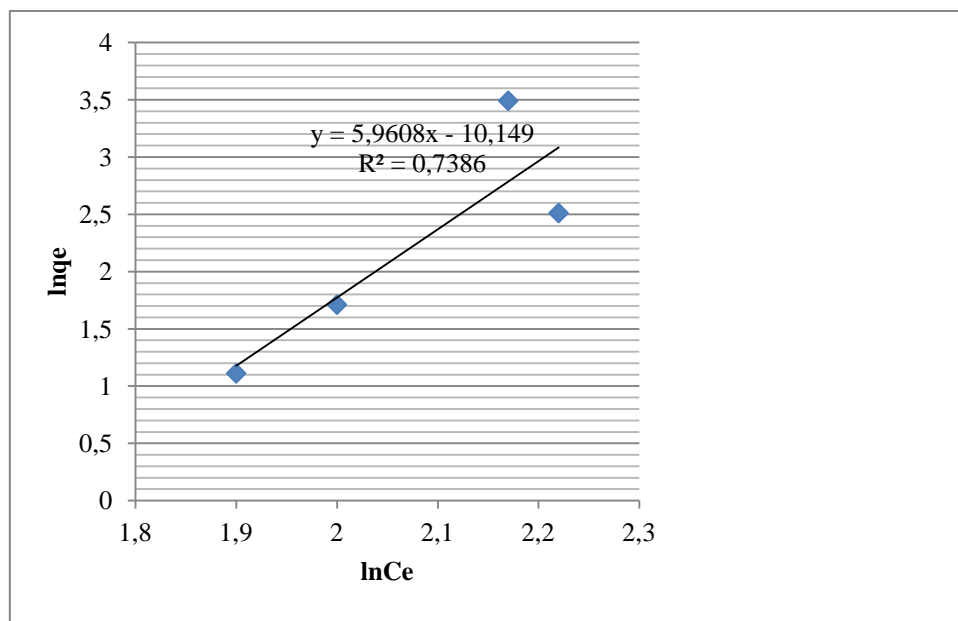
lnCe	lnqe
2,17	3,49
2,22	2,51
2	1,71
1,9	1,11

όπου

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

C_e :συγκέντρωση ισορροπίας του Cd (mg/L)

Βάσει των δεδομένων του Πίνακα 5.4 δημιουργείται η παρακάτω γραφική παράσταση του Σχήματος 5.9, από την οποία προκύπτει ότι η απομάκρυνση του Cd ακολουθεί την ισόθερμη του Freundlich σε ικανοποιητικό βαθμό ($R^2=0,738$).



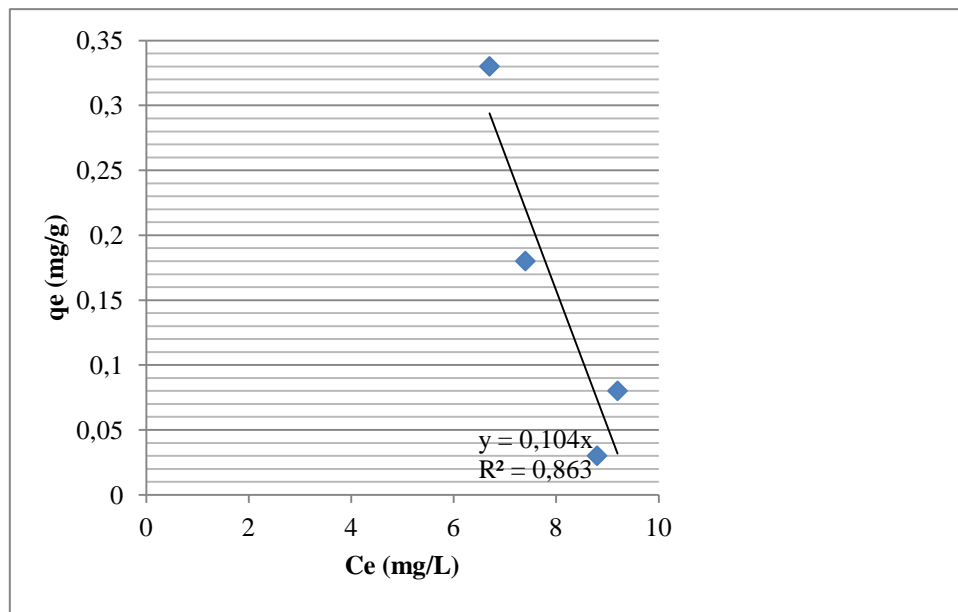
Σχήμα 5.9: Ισόθερμη Freundlich για τη προσρόφηση Cd σε συγκεντρώσεις ενεργοποιημένου άνθρακα 0,5 ,1, 2 και 5 g/L

Από την εξίσωση της γραμμής τάσης του Σχήματος 5.9 και σύμφωνα με την εξίσωση (2.3), προκύπτει ότι η εξίσωση Freundlich είναι:

$$\ln q_e = \ln K_F + \left(\frac{1}{n}\right) \ln C_e \rightarrow \ln q_e = -10,14 + 5,960 \ln C_e \quad (5.4)$$

Από την εξίσωση 5.4 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 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) :



Σχήμα 5.10: 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 5.10 και σύμφωνα με την εξίσωση (2.5), προκύπτει ότι η εξίσωση είναι:

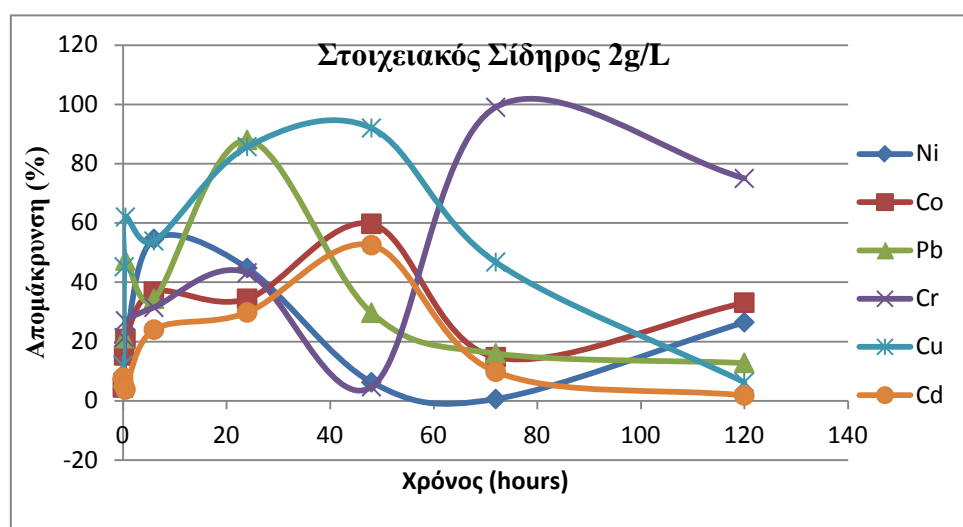
$$K_p = \frac{q_e}{C_e} \rightarrow K_p = 0,104 \quad (5.5)$$

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 Ni, Co, Pb, Cr, Cu και Cd από στοιχειακό σίδηρο

Στο Σχήμα 5.11 παρουσιάζεται η διακύμανση της απομάκρυνσης (%) των παραπάνω βαρέων μετάλλων, λόγω προσρόφησης σε στοιχειακό σίδηρο συγκέντρωσης 2 g/L.



Σχήμα 5.11: Διακύμανση της απομάκρυνσης (%) των βαρέων μετάλλων (Ni, Co, Pb, Cr, Cu, Cd) λόγω προσρόφησης σε στοιχειακό σίδηρο συγκέντρωσης 2 g/L συναρτήσει του χρόνου

Από το Σχήμα 5.11 παρατηρείται ότι η μέγιστη απομάκρυνση του νικελίου (Ni) επιτυγχάνεται κατά την ολοκλήρωση των πρώτων 6 ωρών, ενώ του κοβαλτίου (Co) επιτυγχάνεται στις 48 ώρες των μετρήσεων. Η μέγιστη απομάκρυνση του μολύβδου (Pb) επιτυγχάνεται κατά τις πρώτες 24 ώρες. Όσον αφορά το χρώμιο (Cr) η μέγιστη απομάκρυνση επιτυγχάνεται κατά τη διάρκεια των 72 ωρών του πειράματος. Τέλος η μέγιστη απομάκρυνση του χαλκού (Cu) και του καδμίου (Cd) επιτυγχάνεται στις 48 ώρες της πειραματικής διαδικασίας.

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

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6–Συμπεράσματα και προτάσεις

Ζεόλιθος

- ❖ Σε συγκέντρωση 2g/L ο ζεόλιθος απομακρύνει σε εξαιρετικό βαθμό το Cr συγκέντρωσης 0,9 mg/L (98 %) σε 5 ημέρες. Όσον αφορά τον Pb με συγκέντρωση 16,7 mg/L, το Co με συγκέντρωση 8,9 mg/L και το Ni με συγκέντρωση 10,1 mg/L επιτυγχάνεται μετρίως ικανοποιητική απομάκρυνση (48,3 % σε 48 ώρες, 42% σε 24 ώρες και 40% στο 1^ο λεπτό, αντίστοιχα). Τέλος στις περιπτώσεις των Cu και Cd με συγκέντρωση 8,3 και 8,9 mg/L, αντίστοιχα, δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση.
- ❖ Στην περίπτωση που χρησιμοποιείται ζεόλιθος σε μικρότερη συγκέντρωση (0,5 g/L), το ποσοστό απομάκρυνσης του Cu μειώνεται στα 14,3 %. Η απομάκρυνση λαμβάνει χώρα στο 1^ο λεπτό.
- ❖ Αύξηση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου στο 1g/L προκαλεί αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cu συγκέντρωσης 10,5 mg/L στο 22,3 %. Η απομάκρυνση πραγματοποιείται στο 1^ο λεπτό.
- ❖ Αύξηση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου στα 5g/L προκαλεί αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cu συγκέντρωσης 10,5 mg/L στο 45,7 %. Η απομάκρυνση συντελείται στο 1^ο λεπτό.

Ενεργοποιημένος άνθρακας

- ❖ Σε συγκέντρωση 2g/L ο ενεργοποιημένος άνθρακας απομακρύνει σε εξαιρετικό βαθμό τον Pb συγκέντρωσης 16,7 mg/L (73,9 %) σε 24 ώρες. Όσον αφορά τον Cu συγκέντρωσης 8,3mg/L επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση (63,1 %) σε 3 ημέρες. Τέλος στις περιπτώσεις των Ni,Co,Cr και Cd με συγκέντρωση 10,1 , 8,9 , 0,9 και 8,9 mg/L αντίστοιχα δεν επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση.
- ❖ Μείωση της συγκέντρωσης του ενεργοποιημένου άνθρακα στα 0,5 g/L προκαλεί μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cd και του Cu συγκέντρωσης 10,1mg/L και 10,8 mg/L στο 15,9 % (1^ο λεπτό) και 19,1% (σε 5 ημέρες) αντίστοιχα.
- ❖ Αύξηση της συγκέντρωσης του ενεργοποιημένου άνθρακα στο 1 g/L προκαλεί αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cd και του Cu συγκέντρωσης 10,1mg/L και 10,8 mg/L στο 16,6 % (1^ο λεπτό) και 34% (σε 5 ημέρες) αντίστοιχα.
- ❖ Αύξηση της συγκέντρωσης του ενεργοποιημένου άνθρακα στα 5 g/L προκαλεί αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cd και του Cu συγκέντρωσης 10,1mg/L και 10,8 mg/L στο 50,7 % (6 ώρες) και 55,5 % (6 ώρες) αντίστοιχα.

Στοιχειακός σίδηρος

- ❖ Σε συγκέντρωση 2 g/Lο στοιχειακός σίδηρος απομακρύνει σε εξαιρετικό βαθμό το Cr συγκέντρωσης 0,9 mg/L (99 %) και τον Cu συγκέντρωσης 8,3 mg/L (92 %). Τα ποσοστά αυτά επιτυγχάνονται σε 3 και 2 ημέρες αντίστοιχα. Όσον αφορά το Co συγκέντρωσης 8,9mg/L επιτυγχάνεται ικανοποιητική απομάκρυνση (59,7 %) σε 120 ώρες. Τέλος στις περιπτώσεις του Ni συγκέντρωσης 10,1 mg/L, του Pb συγκέντρωσης 16,7mg/Lκαι του Cd συγκέντρωσης 8,9 mg/L επιτυγχάνεται μετρίως ικανοποιητική απομάκρυνση με ποσοστά 54,6% (σε 6 ώρες), 47,3% (30 λεπτά) και 52,5% (48 ώρες) αντίστοιχα.

Συμπερασματικά, προκύπτει ότι:

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

Λαμβάνοντας υπόψη τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας θα πρέπει να εξετασθούν τα ακόλουθα για να ολοκληρωθεί η διερεύνηση της αποδοτικότητας του ζεόλιθου, 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 ή 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 αναλυτικών τεχνικών, όπως 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

ΕΞΕΝΟΓΛΩΣΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

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. Ashby MF, Jones DRH, (1998). An introduction to microstructures, processing and design, Oxford, Pergamon Press.
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. 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.
6. 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.
7. Dimirkou, A., Doula, M.K., (2007). Use of clinoptilolite and an Fe-overexchangedclinoptilolite in Zn²⁺ and Mn²⁺ removal from drinking water, *Desalination* 224, 280-292.
8. Doula, M.K., Dimirkou, A., (2007). Use of an iron-overexchangedclinoptilolite for the removal of Cu²⁺ ions from heavily contaminated drinking water samples, *Journal of Hazardous Materials* 151, 738-745.
9. 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.
10. Hui, K. S., Chao, C. Y. H. and Kot, S. C. (2005). Removal of mixed heavy metal ions in wastewater by zeolite 4A and residual products from recycled coal fly ash, *J. Hazard. Mater.* 127, 89-101.
10. Inglezakis, V.J., Pouloupoulos, S.G., (2006). Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental Applications, Elsevier Science Ltd.
11. Kempton, S., Sterritt, R. M. and Lester, J. N. (1987). Heavy metal removal in primary sedimentation. I. The influence of metal solubility, *Sci. Total Environ.* 63, 231-246.
12. Kocaoba, S., Akyuz, T., (2005). Effects of conditioning of sepiolite prior to cobalt and nickel removal, *Desalination* 181, 313-318.

13. Mumpton, F.A., (1977). Mineralogy and geology of natural zeolites, Mineralogical Society of America.
14. Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., (2006). Activated Carbon, Elsevier Science & Technology Books.
15. Panuccio, M.R., Sorgona, A., Rizzo, M., Cacco, G., (2007). Cadmium adsorption on vermiculite, zeolite and pumice: Batch experimental studies, *Journal of Environmental Management* 90, 364-374.
16. 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.
17. 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.
18. Sljivic, M., Smiciklas, I., Pejanovic, S., Plecas, I., (2008). Comparative study of Cu²⁺ adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia, *Applied Clay Science* 43, 33-40.
19. 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.
20. Tang, W.Z., (2004). *Physicochemical Treatment of Hazardous Wastes*, CRC Press LLC, New York.
21. Wang, J. and Chen, C. (2006). Biosorption of heavy metals by *Saccharomyces cerevisiae*: A review, *Biotechnol. Adv.* 24, 427–451.
22. Zhou, Y.-F. and Haynes, R. J. (2010). Sorption of heavy metals by inorganic and organic components of solid wastes: Significance to use of wastes as low-cost adsorbents and immobilizing agents, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 40, 909-977
23. Ziolkowski, D., Martin, O. V., Scrimshaw, M. D. and Lester, J. N. (2011). An evaluation of metal removal during wastewater treatment: The potential to achieve more stringent final effluent standards, *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 41, 733-769

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Κασώλη-Φουρναράκη Αν., (2005). Σχηματισμός ζεόλιθων και γεωλογικά περιβάλλοντα, Σχολή Θετικών Επιστημών, Τμήμα Γεωλογίας, Α.Π.Θ.
2. Κασίρη, Α., (2004). Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, Διαχείριση βιομηχανικών αποβλήτων, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π.
3. Κοκκόλη Α., (2012). Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα και επίδραση υποκαταστατών σε συνδυασμένες διεργασίες προσρόφησης και διήθησης, Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, Ε.Μ.Π
4. Κομνίτσας, Κ., (2009). Διεργασίες ρόφησης ρύπων, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Τμήμα Μηχ.Ο.Π., Π.Κ.
5. Λαδά Ζ., (2012). Το γενικό σύστημα αντίδρασης νιτρικό δυσπρόσιο(III)/ Υπερχλωρικόκοβάλτιο(II)/ 2- Πυριδυλοαλδόξιμη ή φαίνυλο 2- πυριδυλοκετονόξιμη, Διπλωματική εργασία, Τμήμα Χημείας, Τομέας φυσικοχημείας, ανόργανης και πυρηνικής χημείας, Πανεπιστήμιο Πατρών
6. Μακρίδου Ολ., (2011). Σύνθεση, χαρακτηρισμός και μελέτη της προσροφητικής ικανότητας νέων υβριδικών οργανικών-ανόργανων πορωδών πυριτικών υλικών, Μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία, Εργαστήριο Γενικής και Ανόργανης Χημικής Τεχνολογίας, Τμήμα Χημείας, Σχολή Θετικών Επιστημών, Α.Π.Θ
7. Μπαζδάνης, Γ., (2009). Διευρέυνση μηχανισμών απομάκρυνσης Μπ από υγρά μεταλλευτικά και μεταλλουργικά απόβλητα, Μεταπτυχιακή διατριβή, Τμήμα Μηχ.Ο.Π., Π.Κ.
8. Νικολαΐδης, Π. Ν., (2005). Υδατική Χημεία, Εκδόσεις ΖΗΤΗ
9. Νούσιου Δ., (2009). Μελέτη της ρύπανσης από μόλυβδο των εδαφών και της βλάστησης στην παλιά και νέα εθνική οδό του Ν. Χανίων, Α.Τ.Ε.Ι Κρήτης
10. Σαχινίδης Σ., Ζεμπεκάκης Π., Κεμετζή Α., (2011). Επίδραση των βαρέων μετάλλων (μόλυβδος) στην υγεία του ανθρώπου, Επιστημονικό άρθρο Ιατρικής, Εκδοτικός Οίκος VIPAPHARM
11. Φωτεινής Σπ., (2010). Ρύπανση από βαρέα μέταλλα σε ιζήματα βυθού του νομού Χανίων, Διπλωματική διατριβή μεταπτυχιακού διπλώματος ειδίκευσης κατεύθυνσης «Ενεργειακές και Περιβαλλοντικές Χημικές Τεχνολογίες», Πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών-Εφαρμοσμένες Επιστήμες και Τεχνολογία, Γενικό Τμήμα, Π.Κ.