

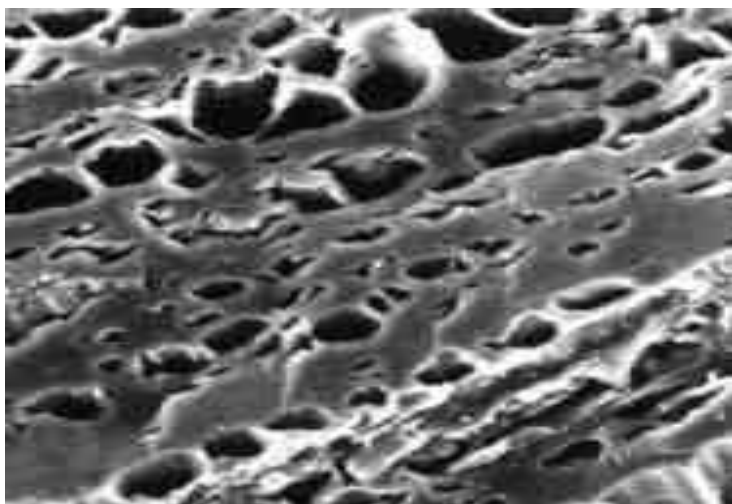
**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΓΕΝΙΚΟ ΤΜΗΜΑ**

**ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΟΙ ΕΛΛΗΝΙΚΟΙ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ ΣΤΗΝ  
ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΑ  
ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ**



**ΣΟΥΦΛΙΑΣ ΓΡΗΓΟΡΗΣ**

**A.M. 2005040141**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**N. ΚΑΛΛΙΘΡΑΚΑΣ (Επιβλεπων)**

**B. ΓΚΕΚΑΣ**

**I. ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ**

## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στους καθηγητές του Γενικού τμήματος κυρίους Νικόλαο Καλλίθρακα και Ιωάννη Γεντεκάκη και στον καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος κύριο Βασίλειο Γκέκα για το γεγονός ότι δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην εξεταστική επιτροπή στην παρουσίαση της πτυχιακής μου εργασίας.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κύριο Βασίλειο Γκέκα για τον χρόνο που αφιέρωσε στην ανάγνωση της εργασίας και την ουσιαστική συμβολή του στην πραγματοποίηση και την βελτίωσή της.

Θα ήθελα ακόμη να ευχαριστήσω τον κ. Γιώργο Τριανταφύλλου για την σημαντική βοήθειά του στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Τέλος ευχαριστώ τους φίλους μου για τη συμπαράστασή τους καθώς επίσης και τους γονείς μου για το πραγματικό ενδιαφέρον και την ουσιαστική βοήθειά τους σε όλους τους τομείς.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 6

|                |   |
|----------------|---|
| Εισαγωγή ..... | 6 |
|----------------|---|

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ 7

|                                                            |    |
|------------------------------------------------------------|----|
| 1.1 Γενικά.....                                            | 7  |
| 1.1.1 Τοξικότητα Βαρέων Μετάλλων σε Μικροοργανισμούς ..... | 8  |
| 1.1.2 Παρουσία άλλων βαρέων μετάλλων.....                  | 8  |
| 1.1.3 Προέλευση.....                                       | 9  |
| 1.2 ΧΑΛΚΟΣ (Cu).....                                       | 10 |
| 1.2.1 Ο Χαλκός στο περιβάλλον .....                        | 10 |
| 1.2.2 Τρόποι πρόσληψης του Χαλκού από τον άνθρωπο .....    | 11 |
| 1.2.3 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.....                 | 12 |
| 1.2.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον.....                       | 13 |
| 1.3 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ Zn .....                                   | 14 |
| 1.3.1 Γενικά.....                                          | 14 |
| 1.3.2 Επιπτώσεις στην υγεία.....                           | 14 |
| 1.3.3 Επιπτώσεις στο περιβάλλον.....                       | 15 |
| 1.4 ΝΙΚΕΛΙΟ (Ni).....                                      | 15 |
| 1.4.1 Γενικά.....                                          | 15 |
| 1.4.2 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία.....                 | 16 |
| 1.4.3 Επιπτώσεις στο περιβάλλον.....                       | 17 |
| 1.5 Βαρέα μέταλλα στα βιομηχανικά απόβλητα .....           | 18 |

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ 19

|                            |    |
|----------------------------|----|
| 2.1 Άνθρακας - Γενικά..... | 19 |
| 2.1.1 Προέλευση.....       | 19 |

|                                               |           |
|-----------------------------------------------|-----------|
| <b>2.2 Γαιάνθρακες.....</b>                   | <b>20</b> |
| <b>2.2.1 Ταξινόμηση των γαιανθράκων .....</b> | <b>22</b> |
| <b>2.2.2 Βαθμός ενανθράκωσης .....</b>        | <b>23</b> |
| <b>2.2.3 Κατηγορίες γαιανθράκων .....</b>     | <b>23</b> |

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ 31**

|                                                                              |           |
|------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>3.1 Γενικά.....</b>                                                       | <b>31</b> |
| <b>3.2 Προσροφητικές διεργασίες.....</b>                                     | <b>31</b> |
| <b>3.2.1 Χαρακτηριστικές Αντιδράσεις Ιοντοανταλλαγής.....</b>                | <b>33</b> |
| <b>3.2.2 Αναγέννηση των Ιοντοεναλλακτών .....</b>                            | <b>34</b> |
| <b>3.2.3 Επιλεκτικότητα.....</b>                                             | <b>35</b> |
| <b>3.2.4 Ιοντοεναλλακτική Ικανότητα .....</b>                                | <b>36</b> |
| <b>3.2.5 Εφαρμογές της Ιοντοανταλλαγής .....</b>                             | <b>37</b> |
| <b>3.3 Ισόθερμες ρόφησης.....</b>                                            | <b>38</b> |
| <b>3.4 Βιβλιογραφική μελέτη της προσροφητικής ικανότητας της τύρφης.....</b> | <b>40</b> |

### **ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 42**

|                                                                                                              |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4.1 Γενικά.....</b>                                                                                       | <b>42</b> |
| <b>4.1.1 Προέλευση Δειγμάτων .....</b>                                                                       | <b>42</b> |
| <b>4.1.2 Παράμετροι που εξετάστηκαν.....</b>                                                                 | <b>43</b> |
| <b>4.1.3 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας.....</b>                                                     | <b>44</b> |
| <b>4.1.4 Επεξεργασία – ενεργοποίηση των δειγμάτων γαιάνθρακα.....</b>                                        | <b>46</b> |
| <b>4.1.5 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα δειγμάτων .....</b>                                                      | <b>47</b> |
| <b>4.2 Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών ιοντοανταλλαγής.....</b>                                           | <b>48</b> |
| <b>4.3 Απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου (<math>Zn^{+2}</math>) .....</b>                                       | <b>49</b> |
| <b>4.3.1 Συμπεράσματα και παρατηρήσεις για την απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου <math>Zn^{+2}</math> .....</b> | <b>53</b> |
| <b>4.4 Απομάκρυνση ιόντων χαλκού (<math>Cu^{+2}</math>).....</b>                                             | <b>55</b> |

|                                                                                |           |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>4.4.1 Συμπεράσματα και παρατηρήσεις για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού</b>   |           |
| <b>Cu<sup>+2</sup> .....</b>                                                   | <b>56</b> |
| <b>4.5 Απομάκρυνση ιόντων νικελίου (Ni<sup>+2</sup>).....</b>                  | <b>57</b> |
| <b>4.5.1 Συμπεράσματα και παρατηρήσεις για την απομάκρυνση ιόντων νικελίου</b> |           |
| <b>Ni<sup>+2</sup> .....</b>                                                   | <b>58</b> |
| <br><b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>                                    | <b>59</b> |
| <br><b>ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ</b>                                                           | <b>61</b> |
| <br><b>ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ZN<sup>+2</sup> (5, 10, 20, 50 &amp; 100 PPM)</b>             | <b>62</b> |
| <br><b>ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ CU<sup>+2</sup> (5, 10, 20, 50 &amp; 100 PPM)</b>             | <b>68</b> |
| <br><b>ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ NI<sup>+2</sup> (5, 10, 20, 50 &amp; 100 PPM)</b>             | <b>74</b> |
| <br><b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>                                                        | <b>80</b> |
| <b>Ελληνική βιβλιογραφία .....</b>                                             | <b>80</b> |
| <b>Ξενόγλωσση βιβλιογραφία .....</b>                                           | <b>80</b> |
| <b>Ηλεκτρονική βιβλιογραφία .....</b>                                          | <b>82</b> |

## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### *Εισαγωγή*

Η ανίχνευση τοξικών ουσιών στα υγρά απόβλητα έχει ιδιαίτερο ερευνητικό ενδιαφέρον, γιατί τα επεξεργασμένα απόβλητα καταλήγουν συνήθως σε υδάτινους αποδέκτες με αρνητικές για το περιβάλλον επιπτώσεις. Οι τοξικές ουσίες που ανιχνεύονται συνήθως σε συστήματα βιολογικής επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων ανήκουν σε δύο κύριες κατηγορίες, τις συνθετικές οργανικές ενώσεις και τα βαρέα μέταλλα. Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στα υγρά απόβλητα θέτει το ζήτημα αν είναι εφικτή η μείωση της βιοδιαθεσιμότητάς τους, ώστε να μην αποτελούν δυνητικό παράγοντα ρύπανσης κατά τη διάθεση των επεξεργασμένων αποβλήτων. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα με τη χρήση δειγμάτων γαιάνθρακα τα οποία προέρχονται από διάφορα σημεία του ελλαδικού χώρου. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην μεγάλη προσροφητική ικανότητα των γαιανθράκων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 - ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

### 1.1 Γενικά

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν. Σε μικρή έκταση εισάγονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Τα μέταλλα δεν είναι πάντα τοξικοί ρύποι αλλά όλα τα μέταλλα είναι δυνητικά τοξικά αν η συγκέντρωσή τους είναι πολύ μεγάλη. Σαν ιχνοστοιχεία, μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, σελήνιο, ψευδάργυρος) είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος. Για κάθε ένα από τα βαρέα μέταλλα υπάρχει ένα όριο ανάμεσα στην απαραίτητη ποσότητα που πρέπει να λαμβάνεται από κάθε οργανισμό και στην υπέρβαση. Υπάρχουν μέταλλα που είναι απαραίτητα στον ανθρώπινο οργανισμό σε μεγάλες συγκεντρώσεις (Ασβέστιο, Κάλιο, Νάτριο, Μαγνήσιο). Άλλα είναι απαραίτητα σε μικρότερες ποσότητες (Σίδηρος, Ψευδάργυρος, Μαγγάνιο, Χαλκός, Νικέλιο, Σελήνιο). Για άλλα πάλι υπάρχουν κάποιες ενδείξεις ότι είναι χρήσιμα, αλλά αυτό δεν έχει αποδειχθεί (Βάριο, Αρσενικό, Στρόντιο, Βανάδιο, Κασίτερος, Κάδμιο). Τέλος άλλα δεν έχουν καμιά μεταβολική αξία για τον οργανισμό (Μόλυβδος, Υδράργυρος, Χρυσός, Αργυρός, Βισμούθιο, Αντιμόνιο, Βόριο, Βιρύλλιο, Λίθιο, Γάλλιο, Τιτάνιο κ.ά) (29).

Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα επειδή τείνουν να βιοσυσσωρεύονται. Βιοσυσσώρευση σημαίνει αύξηση στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε έναν βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου, συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Οι ενώσεις συσσωρεύονται στα έμβια όντα οποτεδήποτε λαμβάνονται, και αποθηκεύονται γρηγορότερα από ότι διασπώνται (μεταβολίζονται) ή εκκρίνονται.

Επιλέον, η τροφική δηλητηρίαση από τα βαρέα μέταλλα είναι πολύ σπάνια και στις περισσότερες περιπτώσεις εμφανίζεται μόνο μετά από περιβαλλοντική ρύπανση. Το πιο γνωστό παράδειγμα τέτοιας περιβαλλοντικής ρύπανσης εμφανίστηκε στην Ιαπωνία μεταξύ 1932-55. Από το 1932 τα λύματα που περιείχαν υδράργυρο απελευθερώνονταν από τις εργασίες χημικών ουσιών Chisso στον κόλπο Μινιμάτα στην Ιαπωνία. Το 1952, τα πρώτα κρούσματα της δηλητηρίασης υδραργύρου

εμφανίστηκαν στον πληθυσμό του κόλπου Μινιμάτα στην Ιαπωνία, προκαλούμενη από την κατανάλωση ψαριών μολυσμένων από υδράργυρο. Συνολικά 500 μοιραία περιστατικά καταγράφηκαν στη δεκαετία του '50. Από τότε, η Ιαπωνία έχει τους πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους στο βιομηχανοποιημένο κόσμο και η ασθένεια είναι γνωστή ως σύνδρομο Μινιμάτα.

### ***1.1.1 Τοξικότητα Βαρέων Μετάλλων σε Μικροοργανισμούς***

Ο μηχανισμός με τον οποίο τα βαρέα μέταλλα επηρεάζουν ένα μικροβιακό σύστημα δεν είναι μέχρι σήμερα απόλυτα κατανοητός (27). Είναι όμως ευρύτερα αποδεκτό ότι, τα απαραίτητα μέταλλα λειτουργούν ως καταλύτες των βιοχημικών αντιδράσεων, σταθεροποιούν τη δομή των πρωτεϊνών και των κυτταρικών τοιχωμάτων και συμβάλλουν στη διατήρηση της οσμωτικής ισορροπίας. Σε αντίθεση, τα τοξικά μέταλλα καταλαμβάνουν τη θέση των απαραίτητων μεταλλικών ιόντων στις θέσεις διασύνδεσης, αλλάζουν τη δομή των νουκλεϊκών οξέων και των πρωτεϊνών, παρεμποδίζουν την οξειδωτική φωσφορυλίωση και την οσμωτική ισορροπία. Σε περιπτώσεις που οι συγκεντρώσεις των μετάλλων ξεπερνούν τις τιμές που είναι απαραίτητες για τις ενζυμικές αντιδράσεις, αντίδραση των μετάλλων με τα ένζυμα είναι πιθανό να προκαλέσει αδρανοποίηση των ενζύμων (16).

### ***1.1.2 Παρουσία άλλων βαρέων μετάλλων***

Η ταυτόχρονη παρουσία και άλλων βαρέων μετάλλων επηρεάζει την τοξική επίδραση ενός υπό έρευνα μετάλλου λόγω φαινομένων ανταγωνισμού ή συνεργισμού. Κατά τον συνεργισμό η τοξική επίδραση ενός μετάλλου αυξάνεται λόγω της ύπαρξης κάποιου άλλου, ενώ το αντίθετο συμβαίνει κατά τον ανταγωνισμό. Η εμφάνιση συνεργιστικής δράσης κατά την παρουσία μίγματος βαρέων μετάλλων μπορεί να οφείλεται στη διαφοροποίηση των χημικών τους μορφών, που προκαλείται σε περιπτώσεις κοινής παρουσίας με άλλα μέταλλα.



### 1.1.3 Προέλευση

Τα βαρέα μέταλλα σχετίζονται με πλήθος ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Η χρήση τους στην χημική βιομηχανία είναι ο κανόνας: βιομηχανίες παραγωγής χρωμάτων, φωτογραφικών υλικών, ηλεκτρονικού υλικού, παρασιτοκτόνων, συσσωρευτών, πυρομαχικών, μεταλλουργεία κ.λ.π χρησιμοποιούν σε διάφορες ποσότητες ενώσεις που περιέχουν βαρέα μέταλλα είτε σαν πρώτη ύλη είτε σαν καταλύτες.

Πολλές βιομηχανίες χρησιμοποιούν χάλκινους σωλήνες για την ψήξη των μηχανημάτων τους και λόγω της διάβρωσης σημαντικές ποσότητες χαλκού οδηγούνται στη θάλασσα κατά την έξοδο του νερού από το σύστημα ψήξης.

Η χρήση μολύβδου στην βενζίνη έχει σαν αποτέλεσμα την απελευθέρωση σημαντικών ποσοτήτων ενώσεων μολύβδου στην ατμόσφαιρα που εν συνεχεία μέσω των νερών της βροχής οδηγούνται στα ποτάμια ή κατευθείαν στην θάλασσα.

Τα αστικά λύματα περιέχουν επίσης κάποιες ποσότητες βαρέων μετάλλων που προέρχονται από την κατανάλωση διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων, όπως για παράδειγμα ορισμένοι τύποι απορρυπαντικών.

Η καύση απορριμμάτων είναι ένας ακόμη παράγων εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε σωματίδια που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων και στη συνέχεια καταλήγουν με τα νερά της βροχής στα υπόγεια νερά.

Ενα μέρος των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων που βρίσκονται στα υπόγεια νερά οφείλεται και σε φυσικές πηγές. Κυρίως πρόκειται για διάβρωση πετρωμάτων που είναι πλούσια σε ορυκτά που περιέχουν βαρέα μέταλλα (30).

Διάφορες εργασίες έχουν πραγματοποιηθεί μέχρι σήμερα για να προσδιοριστούν οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα εισερχόμενα απόβλητα μονάδων επεξεργασίας υγρών αποβλήτων (Πίνακας 1.1) και να εκτιμηθεί η προέλευσή τους (17),(22). Τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων εργασιών διαφοροποιούνται μεταξύ τους εξαιτίας της διαφορετικής φυσιογνωμίας κάθε περιοχής -αποκλειστικά οικιστική χρήση ή ύπαρξη βιομηχανικών δραστηριοτήτων- των χαρακτηριστικών του νερού και

των δικτύων ύδρευσης και αποχέτευσης και των μεθόδων προεπεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων που χρησιμοποιούνται κατά περίπτωση.

Πίνακας 1.1 Συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα εισερχόμενα απόβλητα μονάδων επεξεργασίας αστικών αποβλήτων (μέσες τιμές,  $\mu\text{g l}^{-1}$ ) (6),(13),(21),(23),(24).

| Θέση               | Cd   | Cr (ολικό) | Cu  | Ni  | Zn   |
|--------------------|------|------------|-----|-----|------|
| Edmonton (Καναδάς) | 26   | 254        | 90  | 42  | 190  |
| Cincinnati (ΗΠΑ)   | 21   | 630        | 800 | 450 | 1240 |
| Madison (ΗΠΑ)      | 1.14 | 7.9        | 70  | 12  | 115  |
| Καβάλα             | 13   | 6.0        | 14  | 26  | 138  |
| Βόλος              | 0.25 | 9.0        | 18  | 2.5 | -    |
| Ψυτάλλεια (Αθήνα)  | 0.59 | 774        | 57  | 15  | -    |
| Ψυτάλλεια (Αθήνα)  | 0.71 | 268        | 75  | 30  | 1284 |

## 1.2 ΧΑΛΚΟΣ (Cu)

### 1.2.1 Ο Χαλκός στο περιβάλλον

Ο χαλκός είναι μια πολύ κοινή ουσία που εμφανίζεται φυσικά στο περιβάλλον και διαδίδεται σε αυτό μέσω των φυσικών φαινομένων. Οι άνθρωποι χρησιμοποιούν ευρέως το χαλκό. Παραδείγματος χάριν βρίσκει εφαρμογή στις βιομηχανίες και στη γεωργία. Η παραγωγή του χαλκού έχει αυξηθεί κατά τη διάρκεια των τελευταίων δεκαετιών και λόγω αυτού, οι ποσότητες του χαλκού στο περιβάλλον έχουν αυξηθεί. Η παγκόσμια παραγωγή χαλκού συνεχώς αυξάνεται. Αυτό βασικά σημαίνει ότι όλο και περισσότερος χαλκός καταλήγει στο περιβάλλον. Οι ποταμοί εναποθέτουν τη λάσπη στις όχθες τους που είναι μολυσμένη με το χαλκό, λόγω της συγκέντρωσής του στα υγρά απόβλητα. Ο χαλκός εισάγεται στον αέρα, κυρίως μέσω της απελευθέρωσης κατά τη διάρκεια της καύσης των απολιθωμένων καυσίμων. Θα παραμείνει εκεί για μια χρονική περίοδο, και όταν αρχίσει να βρέχει θα καταλήξει

στο χώμα. Κατά συνέπεια το χώμα μπορεί επίσης να περιέχει μεγάλες ποσότητες χαλκού.

Ο χαλκός μπορεί να απελευθερωθεί στο περιβάλλον και από φυσικές πηγές και από ανθρώπινες δραστηριότητες. Τα παραδείγματα των φυσικών πηγών είναι η μεταδιδόμενη μέσω του ανέμου σκόνη, η αποσυντιθειμένη βλάστηση, οι δασικές πυρκαγιές και ο ψεκασμός της θάλασσας. Επειδή ο χαλκός απελευθερώνεται και φυσικά και μέσω της ανθρώπινης δραστηριότητας είναι πολύ διαδεδομένος στο περιβάλλον. Ο χαλκός βρίσκεται συχνά κοντά στα ορυχεία, τις βιομηχανικές τοποθετήσεις, τα υλικά οδόστρωσης και τις διαθέσεις αποβλήτων.

Οι περισσότερες ενώσεις του χαλκού θα δεσμευθούν είτε στα ιζήματα στο νερό είτε σε μόρια του εδάφους. Οι διαλυτές ενώσεις του χαλκού αποτελούν τη μεγαλύτερη απειλή για την ανθρώπινη υγεία. Συνήθως οι υδατοδιαλυτές ενώσεις χαλκού εμφανίζονται στο περιβάλλον κατά την αποδέσμευσή τους κατά τη διάρκεια γεωργικών εφαρμογών.

### ***1.2.2 Τρόποι πρόσληψης του Χαλκού από τον άνθρωπο***

Ο χαλκός μπορεί να βρεθεί σε πολλά είδη τροφίμων, στο πόσιμο νερό και στον αέρα. Εξαιτίας αυτού απορροφάμε σημαντικές ποσότητες χαλκού κάθε μέρα με την κατανάλωση τροφίμων, την πόση και την αναπνοή. Η απορρόφηση του χαλκού είναι απαραίτητη, επειδή ο χαλκός είναι ένα απαραίτητο ιχνοστοιχείο για την ανθρώπινη υγεία. Αν και οι άνθρωποι μπορούν να χειριστούν αναλογικά μεγάλες συγκεντρώσεις χαλκού, υπερβολική πρόσληψη χαλκού μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα υγείας.

Οι συγκεντρώσεις χαλκού στον αέρα είναι συνήθως αρκετά χαμηλές και έτσι η έκθεση στο χαλκό μέσω της αναπνοής είναι αμελητέα. Όμως άνθρωποι που ζουν κοντά στους χύτες που επεξεργάζονται τα μεταλλεύματα χαλκού βιώνουν αυτό το είδος της έκθεσης.

Οι άνθρωποι που ζουν σε σπίτια που έχουν ακόμα υδραυλική εγκατάσταση χαλκού εκτίθενται σε υψηλότερα επίπεδα χαλκού σε σχέση με τους περισσότερους ανθρώπους, επειδή ο χαλκός απελευθερώνεται στο νερό που πίνουν μέσω της διάβρωσης των σωλήνων.

Έκθεση στο χαλκό εξαιτίας του επαγγέλματος εμφανίζεται συχνά. Στον εργασιακό χώρο, η μετάδοση του χαλκού μπορεί να οδηγήσει σε μια κατάσταση παρόμοια με τη γρίπη, γνωστή και ως πυρετός εκ μετάλλων. Αυτή η κατάσταση περνάει μετά από δύο ημέρες και προκαλείται από υπερευαισθησία.

### ***1.2.3 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία***

Μακροπρόθεσμη έκθεση σε μεγάλες συγκεντρώσεις χαλκού μπορεί να προκαλέσει ενοχλήσεις στη μύτη, στο στόμα και στα μάτια. Προκαλεί επίσης πονοκεφάλους, πόνους στο στομάχι, ίλιγγο, εμετό και διάρροια. Εσκεμμένες υψηλές λήψεις του χαλκού μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στο συκώτι και τα νεφρά, ακόμη και το θάνατο. Δεν έχει καθοριστεί ακόμα εάν ο χαλκός είναι καρκινογόνος.

Υπάρχουν επιστημονικά άρθρα που υποδεικνύουν σχέση μεταξύ της μακρόχρονης έκθεσης σε υψηλές συγκεντρώσεις χαλκού και σε μείωση του επιπέδου νοημοσύνης στους νέους εφήβους. Εάν αυτό πρέπει να θεωρηθεί ανησυχητικό είναι θέμα περαιτέρω έρευνας.

Η βιομηχανική έκθεση στον καπνό, τη σκόνη, ή τις υδρονεφώσεις του χαλκού μπορεί να οδηγήσει στον πυρετό από τον καπνό των μετάλλων με ατροφικές αλλαγές στις ρινικές βλεννώδεις μεμβράνες. Η χρόνια δηλητηρίαση από χαλκό οδηγεί στην ασθένεια Wilson, που χαρακτηρίζεται από κίρρωση του ήπατος, εγκεφαλικές βλάβες, απομυελίνωση, νεφρικές ασθένειες και την απόθεση χαλκού στον κερατοειδή χιτώνα.

### ***1.2.4 Επιπτώσεις στο περιβάλλον***

Όταν ο χαλκός καταλήγει στο χώμα συνδέεται έντονα με την οργανική ουσία και τα μεταλλεύματα. Κατά συνέπεια δεν ταξιδεύει πολύ μακριά μετά από την απελευθέρωση και μετά βιάζεισέρχεται στα υπόγεια νερά. Στα επιφανειακά νερά ο χαλκός μπορεί να ταξιδεψει μεγάλες αποστάσεις, είτε ανασταλμένος στα μόρια λάσπης είτε ως ελεύθερα ιόντα.

Ο χαλκός δεν χωρίζει στο περιβάλλον και λόγω αυτού μπορεί να συσσωρευτεί στα φυτά και τα ζώα όταν βρίσκεται στο χώμα. Στα πλούσια σε χαλκό χώματα μόνο ένας περιορισμένος αριθμός φυτών έχει μια πιθανότητα επιβίωσης. Γι αυτό δεν υπάρχει μεγάλη ποικιλία φυτών κοντά στα εργοστάσια διάθεσης χαλκού. Λόγω των επιπτώσεων στα φυτά ο χαλκός είναι μια σοβαρή απειλή στις παραγωγές των καλλιεργήσιμων εδαφών. Ο χαλκός μπορεί να επηρεάσει σοβαρά τις διεργασίες ορισμένων καλλιεργήσιμων εδαφών, ανάλογα με την οξύτητα του χώματος και την παρουσία οργανικής ουσίας. Παρ' όλα αυτά τα λιπάσματα που περιέχουν χαλκό εφαρμόζονται ακόμα.

Ο χαλκός μπορεί να διακόψει τη δραστηριότητα στο χώμα, δεδομένου ότι επηρεάζει αρνητικά τη δραστηριότητα των μικροοργανισμών και των γεωσκωλήκων. Λόγω αυτού η αποσύνθεση της οργανικής ουσίας μπορεί να επιβραδυνθεί σοβαρά.

Όταν το χώμα του καλλιεργήσιμου εδάφους μολύνεται με το χαλκό, τα ζώα θα απορροφήσουν τις συγκεντρώσεις που είναι καταστρεπτικές στην υγεία τους. Κυρίως τα πρόβατα πάσχουν από τη δηλητηρίαση από χαλκό, επειδή τα αρνητικά αποτελέσματα του χαλκού εμφανίζονται σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις (31).

### **1.3 ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΣ Zn**

#### **1.3.1 Γενικά**

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

#### **1.3.2 Επιπτώσεις στην υγεία**

Η ανεπάρκεια ψευδαργύρου προκύπτει από την ανεπαρκή πρόσληψη ψευδαργύρου, ή την ανεπαρκή απορρόφηση στο σώμα. Ενδείξεις ανεπάρκειας ψευδαργύρου περιλαμβάνουν απώλεια μαλλιών, δερματικές κακώσεις, διάρροια, αδυνάτισμα των ιστών του σώματος, και, τελικά, θάνατος. Η όραση, η γεύση, η όσφρηση και η μνήμη συνδέονται επίσης με τον ψευδάργυρο και μια ανεπάρκεια σε ψευδάργυρο μπορεί να προκαλέσει δυσλειτουργίες σε αυτές τις αισθήσεις και στα σχετικά όργανα. Συγγενείς ανωμαλίες οι οποίες προκαλούν ανεπάρκεια ψευδαργύρου μπορούν να οδηγήσουν σε μια αρρώστια η οποία καλείται Acrodermatitis enteropathica.

Παρ' όλο που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητά του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί επίσης να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου. Από την άλλη, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα είναι υψηλής τοξικότητας για τα φυτά, τα ασπόνδυλα, και ακόμα και για τα σπονδυλωτά ψάρια. Το Μοντέλο Δραστηριότητας Ελεύθερου Ιόντος (Free Ion Activity Model,

FIAM) είναι πολύ καθιερωμένο στη βιβλιογραφία, και δείχνει ότι απλές μικρομοριακές ποσότητες των ελεύθερων ιόντων θανατώνουν μερικούς οργανισμούς. Ο ψευδάργυρος μπορεί να είναι κίνδυνος στα αγέννητα και νεογέννητα παιδιά. Όταν οι μητέρες τους απορροφήσουν μεγάλες συγκεντρώσεις ψευδάργυρου τα παιδιά μπορούν να εκτεθούν μέσω του αίματος ή από το γάλα των μητέρων τους.

### ***1.3.3 Επιπτώσεις στο περιβάλλον***

Το νερό μολύνεται λόγω της παρουσίας μεγάλων ποσοτήτων ψευδάργυρου στα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών εγκαταστάσεων εφόσον δεν είναι καθαρισμένα ικανοποιητικά. Μια από τις συνέπειες είναι ότι οι ποταμοί εναποθέτουν την μολυσμένη με ψευδάργυρο λάσπη στις όχθες τους. Ο ψευδάργυρος μπορεί επίσης να αυξήσει την οξύτητα των υδάτων.

Μερικά ψάρια μπορούν να συσσωρεύσουν τον ψευδάργυρο στους οργανισμούς τους, εφόσον ζουν στις μολυσμένες από τον ψευδάργυρο υδάτινες οδούς.

Όταν τα χώματα του καλλιεργήσιμου εδάφους μολύνονται με τον ψευδάργυρο, τα ζώα θα απορροφήσουν τις συγκεντρώσεις που είναι καταστρεπτικές στην υγεία τους. Ο υδροδιαλυτός ψευδάργυρος που βρίσκεται στα χώματα μπορεί να μολύνει τα υπόγεια νερά.

## ***1.4 ΝΙΚΕΛΙΟ (Ni)***

### ***1.4.1 Γενικά***

Το νικέλιο είναι μια ένωση που εμφανίζεται στο περιβάλλον μόνο σε πολύ χαμηλά επίπεδα. Οι άνθρωποι χρησιμοποιούν το νικέλιο σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές. Η πιο κοινή εφαρμογή του νικελίου είναι η χρήση του ως συστατικό του χάλυβα και σε άλλα μεταλλικά προϊόντα. Μπορεί να βρεθεί, επίσης, σε συνήθη μεταλλικά αντικείμενα όπως τα κοσμήματα.

Τα τρόφιμα περιέχουν φυσικώς μικρές ποσότητες νικελίου. Η σοκολάτα και τα λίπη είναι γνωστό ότι περιέχουν σημαντικά υψηλές ποσότητες. Η λήψη νικελίου αυξάνεται όταν οι άνθρωποι τρώνε μεγάλες ποσότητες λαχανικών από μολυσμένο χώμα. Είναι γνωστό ότι τα φυτά συσσωρεύουν το νικέλιο και κατά συνέπεια η λήψη νικελίου από τα λαχανικά θα είναι εξέχουσα. Οι καπνιστές λαμβάνουν περισσότερο νικέλιο μέσω των πνευμόνων τους. Τέλος, το νικέλιο μπορεί να βρεθεί στα απορρυπαντικά.

#### ***1.4.2 Επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία***

Οι άνθρωποι μπορούν να εκτεθούν στο νικέλιο με την αναπνοή του αέρα, το πόσιμο νερό, την κατανάλωση των τροφίμων ή το κάπνισμα τσιγάρων. Η επαφή του δέρματος με το μολυσμένο από νικέλιο χώμα ή νερό, μπορεί επίσης να οδηγήσει στην έκθεση στο νικέλιο. Σε μικρές ποσότητες το νικέλιο είναι απαραίτητο, αλλά όταν η λήψη είναι πολύ υψηλή μπορεί να αποτελέσει κίνδυνο για την ανθρώπινη υγεία.

Πρόσληψη πάρα πολύ μεγάλων ποσοτήτων νικελίου έχει τις ακόλουθες συνέπειες:

- Υψηλότερες πιθανότητες ανάπτυξης καρκίνου των πνευμόνων, καρκίνου στη μύτη, καρκίνου στο λάρυγγα και καρκίνου του προστάτη
- Ασθένεια και ίλιγγο μετά από την έκθεση στο αέριο νικελίου
- Εμβολισμό πνευμόνων
- Αναπνευστική ανεπάρκεια
- Ανωμαλίες κατά τη γέννηση
- Άσθμα και χρόνια βρογχίτιδα
- Αλλεργικές αντιδράσεις όπως δερματικός κνησμός, κυρίως από τα κοσμήματα
- Καρδιακές ανωμαλίες

Οι καπνοί νικελίου ερεθίζουν το αναπνευστικό σύστημα και μπορεί να προκαλέσουν πνευμονία. Η έκθεση στο νικέλιο και τις ενώσεις του μπορεί να προκαλέσει την ανάπτυξη μιας δερματίτιδας γνωστής ως "κνησμός από νικέλιο" στα ευπαθή άτομα. Το πρώτο σύμπτωμα είναι, συνήθως, φαγούρα η οποία εμφανίζεται τις πρώτες 7 ημέρες προτού εμφανιστούν τα δερματικά εξανθήματα. Τα πρώτα εξανθήματα είναι



ερυθυματωειδή ή θυλακοειδή και μπορεί να ακολουθηθούν από έλκος του δέρματος. Η ευαισθησία στο νικέλιο, μόλις αποκτηθεί, φαίνεται να εμμένει κατά τρόπο αόριστο.

Καρκινογένεση - Το νικέλιο και ορισμένες ενώσεις νικελίου έχουν προσδιορισθεί ως καρκινογόνες ουσίες. Η Διεθνής Επιτροπή Έρευνας του Καρκίνου (International Agency for Research on Cancer - IARC) έχει τοποθετήσει τις ενώσεις νικελίου στην ομάδα 1 (υπάρχουν επαρκή στοιχεία για την καρκινογένεση στους ανθρώπους) και το νικέλιο στην ομάδα 2 Β (παράγοντες που είναι ενδεχομένως καρκινογόνοι στους ανθρώπους) (32).

#### ***1.4.3 Επιπτώσεις στο περιβάλλον***

Το νικέλιο απελευθερώνεται στον αέρα από τις εγκαταστάσεις παραγωγής ενέργειας και τους αποτεφρωτήρες απορριμμάτων. Έπειτα εναποτίθεται στο έδαφος με τις σταγόνες βροχής. Συνήθως χρειάζεται πολύς χρόνος για να μεταφερθεί από τον αέρα στο έδαφος. Το νικέλιο μπορεί επίσης να καταλήξει στο νερό επιφάνειας όταν περιέχεται στα υγρά απόβλητα.

Το μεγαλύτερο μέρος όλων των ενώσεων νικελίου που απελευθερώνονται στο περιβάλλον προσροφάται στα μόρια ιζημάτων ή χώματος και κατά συνέπεια γίνεται αμετακίνητο. Στο όξινο έδαφος εντούτοις, το νικέλιο γίνεται πίο ευκίνητο με αποτέλεσμα να ξεπλένεται στα υπόγεια νερά.

Οι υψηλές συγκεντρώσεις νικελίου στα αμμώδη εδάφη μπορούν σαφώς να βλάψουν τη χλωρίδα και οι υψηλές συγκεντρώσεις νικελίου στα ύδατα επιφάνειας μπορούν να ελαττώσουν τα ποσοστά αύξησης των αλγών. Η πτώση των ποσοστών αύξησης των αλγών μπορεί να επηρεάσει τους μικροοργανισμούς, οι οποίοι έπειτα από κάποιο σημείο αναπτύσσουν συνήθως αντίσταση στο νικέλιο.

Για τα ζώα η λήψη νικελίου σε μικρές ποσότητες είναι ζωτικής σημασίας. Μπορεί όμως να γίνει επικίνδυνο όταν ξεπερνιούνται τα μέγιστα ανεκτά ποσά. Αυτό μπορεί

να προκαλέσει διάφορα είδη καρκίνου στους οργανισμούς των ζώων, κυρίως σε εκείνους που ζουν κοντά στις εγκαταστάσεις καθαρισμού (33).

### ***1.5 Βαρέα μέταλλα στα βιομηχανικά απόβλητα***

Μια από τις κύριες αιτίες της βιομηχανικής ρύπανσης είναι τα αποβλήτα αποχέτευσης που περιέχουν βαρέα μέταλλα. Εκτός από τις επιπτώσεις στην υγεία, τα βαρέα μέταλλα είναι μη ανανεώσιμοι πόροι. Επομένως, η αποτελεσματική αποκατάσταση των βαρέων μετάλλων είναι τόσο σημαντική όσο και η αφαίρεσή τους από τα βιομηχανικά απόβλητα.

Η διάθεση του βιομηχανικού απόβλητου ύδατος είναι πάντα ένα σημαντικό περιβαλλοντικό ζήτημα. Οι ρύποι στα βιομηχανικά υγρά απόβλητα είναι σχεδόν αμετάβλητα τόσο τοξικοί που τα βιομηχανικά απόβλητα πρέπει να αντιμετωπιστούν πριν από την επαναχρησιμοποίηση ή τη διάθεσή του στους υδάτινους αποδέκτες. Οι βιομηχανικές διαδικασίες παράγουν υγρά απόβλητα που περιέχουν ποσότητες βαρέων μετάλλων. Δεδομένου ότι τα περισσότερα από τα βαρέα μέταλλα είναι μη-διασπάσιμα στα μη τοξικά τελικά προϊόντα, οι συγκεντρώσεις τους πρέπει να μειωθούν στα αποδεκτά επίπεδα πριν ελευθερωθούν στο περιβάλλον. Διαφορετικά αυτά θα μπορούσαν να αποτελέσουν απειλή για τη δημόσια υγεία ή/και να έχουν επιπτώσεις στην αισθητική ποιότητα του πόσιμου ύδατος. Σε όλες τις αναπτυγμένες και σε πολλές αναπτυσσόμενες χώρες έχουν επιβληθεί μέγιστα επιτρεπόμενα όρια στις συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων που περιέχονται στα επεξεργασμένα υγρά απόβλητα.

Μεγάλη σημασία έχει αποδοθεί στην επεξεργασία των βιομηχανικών αποβλήτων δεδομένου ότι οι τοπικές και διεθνείς αρχές απαιτούν να αντιμετωπίζονται τα υγρά απόβλητα από τις βιομηχανίες για να ανταποκριθούν σε καθορισμένα πρότυπα προτού να ελευθερωθούν στους υδάτινους αποδέκτες. Στην παρούσα εργασία εξετάζεται η απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που προαναφέρθηκαν, από τα υγρά απόβλητα, με τη χρήση ελληνικών γαιανθράκων μέσω προσροφητικών διεργασιών (34).

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ

### *2.1 Άνθρακας - Γενικά*

Ο Άνθρακας είναι χημικό στοιχείο μη μεταλλικό ατομικού βάρους 12.01115, ατομικού αριθμού 6, ειδικού βάρους 2.25 με σημείο τήξεως 4.000°C (γραφίτης). Το ραδιενεργό ισότοπο C- 14 χρησιμοποιείται στην χημική και βιοχημική έρευνα ως ανιχνευτικό στοιχείο προσδιορισμού ηλικίας, λόγω του μεγάλου χρόνου ημίσειας ζωής που είναι 5.730 χρόνια. Επίσης χρησιμοποιείται από την αρχαιολογία για εύρεση ημερομηνίας απολιθωμάτων.

#### *2.1.1 Προέλευση*

Ο άνθρακας τόσο ελεύθερος, όσο και κάτω από τη μορφή των πολυαρίθμων ενώσεών του, είναι ευρύτατα διαδομένος στη φύση. Ελεύθερος βρίσκεται καθαρός μέσα στον αδάμαντα και στο γραφίτη και μαζί με άλλες ορυκτές ουσίες στους γαιάνθρακες. Ενωμένος βρίσκεται στον ατμοσφαιρικό αέρα σαν διοξείδιο του άνθρακα, στα ανθρακικά ορυκτά (ασβεστίτης, μάρμαρο κλπ.), στα φυσικά αέρια και στο πετρέλαιο σαν υδρογονάνθρακας, καθώς και σ' όλες ανεξαιρέτως τις ενώσεις του φυτικού και ζωτικού βασιλείου.

Υπάρχουν πολλές ποικιλίες, κάτω από τις οποίες ο άνθρακας βρίσκεται στη φύση ή μπορεί τεχνητά να παρασκευαστεί. Από αυτές 3 μορφές αναγνωρίζονται επίσημα: ο αδάμαντας και ο γραφίτης που αντιπροσωπεύουν τις 2 κρυσταλλικές μορφές του άνθρακα και ο άμορφος άνθρακας όπως οι γαιάνθρακες, το κοκ, ο ξυλάνθρακας κ.ά., που όμως τα περισσότερα είναι μείγματα με βασικό συστατικό του άνθρακα. Σαν άμορφος δηλ. άνθρακας επικράτησε να θεωρείται η ακάθαρτη μορφή του. Οι ποικιλίες του άμορφου άνθρακα κατατάσσονται σε 2 μεγάλες κατηγορίες: σ' εκείνες που βρίσκονται στη φύση - γαιάνθρακες - και σ' εκείνες που παρασκευάζονται τεχνητά.

## 2.2 Γαϊάνθρακες

Οι γαϊάνθρακες προέρχονται από οργανισμούς του φυτικού κυρίως βασιλείου που υπέστησαν τις εξής γεωλογικές διεργασίες : δράση βακτηριδίων στην αρχή, καταβύθιση, συμπίεση και θέρμανση στη συνέχεια που αποτελούν την διαγένεση και την καταγένεση. Στους γαϊάνθρακες το κοίτασμα που σχηματίζεται από την παραπάνω διαδικασία βρίσκεται στον τόπο απόθεσης του αρχικού οργανικού υλικού σαν μία ύλη στέρεα και σχετικά καθαρή. Αντίθετα στο πετρέλαιο για παράδειγμα έχουμε μετανάστευση από το μητρικό του πέτρωμα δια μέσου πορωδών πετρωμάτων μέχρις ότου να συναντήσει γεωλογικές δομές παγίδευσης (traps).

Ο γαϊάνθρακας είναι καύσιμο, ιζηματογενές, οργανικό πέτρωμα, που αποτελείται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Η γεωλογική και χημική διαδικασία σχηματισμού του γαϊάνθρακα ξεκίνησε μετά την ανάπτυξη των φυτών στην Ντεβονιανή περίοδο (Devonian period), πριν περίπου 400 εκατομμύρια χρόνια. Σημαντικά κοιτάσματα γαϊανθράκων δημιουργήθηκαν κατά την διάρκεια της Ανθρακογενούς περιόδου (Carboniferous period: 350-280 εκατομμύρια χρόνια πριν) στο Βόρειο Ημισφαίριο, της Ανθρακογενούς/Περμιανής περιόδου (Carboniferous/Permian period: 350-225 εκατομμύρια χρόνια πριν) για το Νότιο ημισφαίριο αλλά πιο πρόσφατα, περί το τέλος της Κρητιδικής και την αρχή της Τεταρτογενούς περιόδου (Cretaceous/Tertiary period: 100-15 εκατομμύρια χρόνια πριν). Η διαδικασία αυτή οδήγησε στην μεταβολή της σύστασης του πρωτογενούς υλικού, με κύριο χαρακτηριστικό την αύξηση της περιεκτικότητας σε στοιχειακό άνθρακα. Εκτιμάται ότι απαιτείται στρώμα 2.5 m συμπιεσμένης φυτικής ύλης για την παραγωγή στρώματος γαϊάνθρακα 30cm. Τα στρώματα ποικίλλουν σε πάχος, από μερικά εκατοστά του μέτρου μέχρι και 30 μέτρα. Είναι συνήθως επίπεδα, αλλά μερικές φορές, λόγω γεωλογικών διεργασιών, παρουσιάζονται στρώματα κεκλιμένα, διπλωμένα ή ρηγματοειδή.

Σχήμα 2.1 Σχηματισμός του γαιάνθρακα



Ο γαιάνθρακας είναι ένα σύνθετο υλικό, και η χημική του δομή δεν είναι ακόμα απόλυτα κατανοητή. Αποτελείται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, υπάρχουν όμως και μικρότερες ποσότητες θείου και αζώτου, καθώς και μεταβλητές ποσότητες ιχνοστοιχείων από αλουμίνιο μέχρι και ζirkόνιο. Από τα 92 στοιχεία που βρίσκονται στην φύση, τα 76 έχουν βρεθεί μέσα σε διάφορους σχηματισμούς γαιανθράκων, ως επί το πλείστον ως ιχνοστοιχεία, σε συγκεντρώσεις κάτω του 0.1% (1000 ppm). Γαιάνθρακες της ίδιας κατηγορίας μπορεί να εμφανίζονται όμοιοι, όμως η σύστασή τους είναι δυνατόν να είναι διαφορετική, όχι μόνο από κοίτασμα σε κοίτασμα, αλλά και μέσα στο ίδιο στρώμα. Αυτό αποδίδεται σε διαφορές στο περιβάλλον των πρωταρχικών ελών και το είδος της αρχικής φυτικής ύλης. Τα στοιχεία που ανευρίσκονται μέσα στο γαιάνθρακα μπορεί να έχουν εισαχθεί σε ένα στρώμα με διαφορετικούς τρόπους: ως υλικό που ξεπλύθηκε μέσα στην περιοχή του έλους, ως βιοχημική κατακρήμνιση από τα νερά του έλους, ως συστατικό της αρχικής φυτικής ύλης, ή ως ύστερη προσθήκη μέσα στο στρώμα του γαιάνθρακα από τα υπόγεια νερά.

Οι γαιάνθρακες διακρίνονται σε χουμικούς που σχηματίζονται σε ηπειρωτικό περιβάλλον και σε σαπροπηλικούς που σχηματίζονται σε θαλάσσιο κυρίως περιβάλλον. Οι χουμικοί γαιάνθρακες περνούν από ένα σταδιο τυρφοποίησης, δηλαδή διεργασιών χουμοποίησης μετά από συσσώρευση των φυτών στους χώρους όπου αυτά αναπτύχθηκαν. Οι χουμικοί γαιάνθρακες είναι συνήθως στρωσιγενείς. Όταν στους χουμικούς γαιάνθρακες το ανόργανο υλικό υπερέχει του οργανικού, έχουμε τους ανθρακούχους σχιστόλιθους.

Από την άλλη μεριά οι σαπροπηλικοί γαιάνθρακες δεν είναι στρωσιγενείς και σχηματίζονται από σχετικά λεπτόκοκκη οργανική ύλη σε ήσυχο περιβάλλον ρηχού ύδατος ελλείψει οξυγόνου. Συνήθως δεν περνούν από το στάδιο της τυρφοποίησης αλλά ακολουθούν τις ίδιες διαγενετικές μεταβολές των πλούσιων σε οργανική ύλη ιζημάτων που αποτίθενται κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Όπως τα ιζήματα αυτά έτσι και οι σαπροπηλικοί γαιάνθρακες περικλείουν διάφορα ποσοστά αλλόχθονος οργανικού και ανόργανου υλικού, το οποίο με διάφορους τρόπους από κοντά ή από μακριά μεταφέρεται μέχρι την κλειστή υδάτινη λεκάνη, τη λιμνοθάλασσα ή το μικρό έλος. Το αλλόχθονο οργανικό κλάσμα αποτελείται κυρίως από υπολείμματα φυκιών, προϊόντα εξαλλοίωσης φυτικού υλικού γειτονικών ελών και τυρφώνων ή σπόρους από κάπως πιο απομακρυσμένα φυτά.

### ***2.2.1 Ταξινόμηση των γαιανθράκων***

Το σύνολο των φυσικών και χημικών αλλαγών, οι οποίες, μετά το τέλος των διεργασιών σχηματισμού της τύρφης, θα οδηγήσουν στους γαιάνθρακες διαφόρων βαθμών, ονομάζεται ενανθράκωση. Η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος είναι οι παράμετροι που έχουν τον πρώτο λόγο.

Η ενανθράκωση είναι μια διεργασία συνεχής που ακολουθεί την τυρφοποίηση και οι παράγοντες που ελέγχουν τη μετατροπή της τύρφης σε λιγνίτη, κατόπιν σε βιτουμενούχο σκληρό λιθάνθρακα και τέλος σε ανθρακίτη, είναι πάντοτε οι ίδιοι.

Οι πιο σημαντικές αλλαγές που παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της ενανθράκωσης είναι η μείωση της περιεκτικότητας σε νερό, η αύξηση της πυκνότητας, η ελάττωση του πορώδους και η αύξηση του δείκτη διάθλασης (στα τελικά κυρίως στάδια). Αποτέλεσμα όλων των παραπάνω μεταβολών είναι ένας συνεχής εμπλουτισμός των γαιανθράκων σε άνθρακα με την αύξηση του βαθμού ενανθράκωσης.

### **2.2.2 Βαθμός ενανθράκωσης**

Ο βαθμός αυτής της προοδευτικής μετατροπής της οργανικής ύλης από το στάδιο της τύρφης στο στάδιο του ανθρακίτη, σε όλη δηλαδή την ακολουθία ωρίμανσης, αναφέρεται σαν στάδιο ωριμότητας ή βαθμός ενανθράκωσης. Δεν είναι ένα άμεσα μετρήσιμο μέγεθος, αλλά προσδιορίζεται με τη βοήθεια συγκεκριμένων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του κάθε γαιάνθρακα, που κατά τη διάρκεια της ενανθράκωσης συνεχώς μεταβάλλονται (9).

Οι κυριότερες φυσικές μεταβολές που συντελούνται κατά την διάρκεια της ενανθράκωσης είναι:

- Μείωση του όγκου των πόρων
- Αύξηση της θερμογόνου δύναμης
- Αύξηση της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη

Οι κυριότερες χημικές μεταβολές που λαμβάνουν χώρα είναι:

- Μείωση της περιεκτικότητας σε φυσική υγρασία
- Μείωση της περιεκτικότητας σε πτητικά συστατικά
- Μείωση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο και οξυγόνο
- Αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα

Επειδή οι διεργασίες της ενανθράκωσης δεν συντελούνται κατά ομοιόμορφο τρόπο σε όλη την έκταση μίας απόθεσης και πολύ περισσότερο σε διαφορετικές αποθέσεις, για τον προσδιορισμό του βαθμού ενανθράκωσης πρέπει να λαμβάνονται υπόψη περισσότερες της μίας από τις παραπάνω φυσικές και χημικές παραμέτρους. Ακόμη, επειδή η μεταβολή των παραμέτρων αυτών δεν είναι συνεχής, καθ' όλη την πορεία της ενανθράκωσης λαμβάνονται υπόψη οι ιδιότητες που μεταβάλλονται εντονότερα.

### **2.2.3 Κατηγορίες γαιανθράκων**

Όσο πιο πρόσφατα άρχισε η απανθράκωση των φυτικών οργανισμών, τόσο μικρότερο είναι το ποσοστό του άνθρακα στους γαιάνθρακες που σχηματίστηκαν.

Έτσι, με βάση την περιεκτικότητα των γαιανθράκων σε άνθρακα, διακρίνονται στις παρακάτω κατηγορίες:

1. Τύρφη
2. Λιγνίτης
3. Λιθάνθρακας
4. Ανθρακίτης

### 1. Τύρφη

Η τύρφη είναι ο νεότερος σε ηλικία και κατά συνέπεια, ο γαιάνθρακας με τον χαμηλότερο βαθμό ενανθράκωσης που απαντάται στη φύση. Τοποθετείται στο Τεταρτογενές και ο σχηματισμός της μπορεί να είναι και σχετικά πρόσφατος. Σημαντικές ποσότητες φυτικού υλικού πρέπει να συσσωρευτούν και να διατηρηθούν ώστε να διευκολυνθεί ο σχηματισμός της τύρφης. Το φυτικό υλικό προστατεύεται πρώτα κάτω από στρώμα νερού και κατόπιν κάτω από ιζήματα. Η συσσώρευση μεγάλων μαζών οργανικής ύλης εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα της φωτοσύνθεσης. Στην ξηρά, υψηλή πρωτογενής παραγωγικότητα είναι δυνατή μόνο όταν πρόκειται για πολύ εξελιγμένα φυτά.

Οι πλέον σημαντικοί παράγοντες σχηματισμού της τύρφης είναι το κλίμα και οι τεκτονικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή. Αύξηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας (βροχοπτώσεις) επιταχύνει την ανάπτυξη των φυτών. Τεκτονικά γεγονότα όπως μεταπτώσεις, σχηματισμός τεκτονικών βυθισμάτων κ.ά., ευνοούν επίσης το σχηματισμό τυρφώνων.

Η τύρφη προερχόμενη από βρύα, είναι ένα σύμπλοκο υλικό, έχοντας ως βασικά συστατικά τη λιγνίνη και την κυτταρίνη. Αυτά τα συστατικά, ειδικότερα η λιγνίνη και το χουμικό οξύ, φέρουν πολικές ενεργές ομάδες, όπως αλκοόλες, αλδεύδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, φαινολικά υδροξείδια και αιθέρες, οι οποίες μπορεί να συσχετίζονται με τη δημιουργία χημικών δεσμών (12). Εξαιτίας του πολικού χαρακτήρα της τύρφης, η ικανότητα ειδικής προσρόφησης για τα διαλυμένα στερεά, όπως για τα μέταλλα και τα πολικά οργανικά μόρια, είναι σχετικά ισχυρή. Συνεπώς,



αυτές οι δυνατότητες έχουν οδηγήσει στην εξέταση του δυναμικού της τύρφης ως μέσο για τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων που είναι επιβαρυνμένα με διαλυμένα μέταλλα.

Κατά τη διάρκεια σχηματισμού της τύρφης διακρίνονται δύο στάδια. Το πρώτο λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ή ακριβώς κάτω από αυτήν και χαρακτηρίζεται από γρήγορη οξειδωση. Το δεύτερο στάδιο χαρακτηρίζεται από βραδύτερες μεταβολές κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Ο βαθμός αποσύνθεσης και χουμοποίησης είναι συνάρτηση της έντασης του πρώτου σταδίου. Παράγοντες όπως η ταχύτητα καταβύθισης, το ύψος του στρώματος του νερού και το κλίμα, ελέγχουν τη διάρκεια και τις συνθήκες αυτής της πρώτης φάσεως και έτσι ελέγχουν τη σύσταση της οργανικής ύλης, η οποία είναι διαθέσιμη για τις διεργασίες ενανθράκωσης που ακολουθούν. Αυτό είναι το βιοχημικό στάδιο της μεταμόρφωσης, το οποίο συμβαίνει φυσιολογικά στα πρώτα μέτρα κάτω από τη γη, και η τύρφη συναντάται ποικιλοτρόπως με σημαντικό περιεχόμενο υγρασίας, σε βάθος μεταξύ 2 και 5 m. Αυτή η διαδικασία χρειάζεται περίπου 10.000 χρόνια για να ολοκληρωθεί.

Για την ολοκλήρωση των διεργασιών σχηματισμού της τύρφης είναι απαραίτητη η κάλυψη των συσσωρευμένων φυτικών υπολειμμάτων από λιμνάζοντα ύδατα, ώστε να αποφευχθούν οξειδώσεις και καταστροφή του φυτικού υλικού. Η αποδοτικότητα των διεργασιών σχηματισμού τύρφης είναι πολύ χαμηλή: μόνο το 10% της αρχικής φυτικής παραγωγής συσσωρεύεται ως τύρφη. Το μεγαλύτερο μέρος αποσυντίθενται κατά τη διάρκεια του σχηματισμού της ή αμέσως μετά την ταφή των ιζημάτων.

Ανάλογα με τη γεωγραφική θέση σχηματισμού της τύρφης, οι τυρφώνες διακρίνονται σε κατηγορίες όπως:

- Τυρφώνες παραλίμνιες ή έλους ή βάλτου
- Τυρφώνες παράκτιοι
- Τυρφώνες δέλτα ποταμών
- Τυρφώνες λιμνοθάλασσας ή κλειστών θαλάσσιων κόλπων κ.ά.

Υψηλή παραγωγικότητα συναντάται σήμερα σε τροπικά έλη και δάση (BA ακτή της Σουμάτρα – Νότιο τμήμα της νήσου Βόρνεο και της Νέας Γουινέα). Στα υγρά και

θερμά αυτά κλίματα οι διεργασίες αποσύνθεσης του θανόντος φυτικού υλικού είναι επίσης πιο έντονες και πιο γρήγορες.

Στον Ελλαδικό χώρο απαντούν κατά κανόνα τύρφες λιμνοτελματικού τύπου. Οι τυρφώνες στην Ελλάδα αναπτύσσονται κυρίως σε ενδοηπειρωτικές λεκάνες και σπανιότερα σε παράκτιες ή δελταϊκές.

Από τις έρευνες που έχουν γίνει και γίνονται στον Ελλαδικό χώρο, κυρίως από το Ι.Γ.Μ.Ε., έχουν εντοπισθεί σημαντικά κοιτάσματα τύρφης σε περιοχές όπως στους Φιλίππους Καβάλας, στον Άγρα Εδέσσης, στην Κορώνη Πρεβέζης, στη λίμνη Χειμαδίτισας Πτολεμαΐδας, στην Αγουλινίτσα Πύργου κ.ά. Η πρώτη συστηματική έρευνα στην Ελλάδα έγινε κατά την περίοδο 1964-65 από το τ. Ι.Γ.Ε.Υ. στον τυρφώνα Φιλίππων, όπου εντοπίστηκε το τεράστιο κοίτασμα τύρφης με βέβαια αποθέματα της τάξεως των  $4 \cdot 10^9$  κυβικών μέτρων και με ποιοτικά χαρακτηριστικά πολύ ικανοποιητικά, όπως κατώτερη θερμαντική ικανότητα 2000 Kcal/Kgr σε ποσοστό υγρασίας 35% και τέφρα επί ξηρού 25%.

Η αλματώδης αύξηση της χρησιμοποίησης της τύρφης στη γεωργία, προσανατόλισε την έρευνα στην Ελλάδα και προς αυτή την κατεύθυνση. Στον τυρφώνα Κορώνης Πρεβέζης από μελέτες που έγιναν αποδείχθηκε ότι η τύρφη της Κορώνης είναι δυνατόν να θεωρηθεί εμπορεύσιμη και κατάλληλη για γεωργικούς σκοπούς και κυρίως για οπωροκηπευτικά και σιτηρά (9).

## 2. Λιγνίτης

Ο λιγνίτης είναι γαιάνθρακας μικρού σχετικά βαθμού ενανθράκωσης, δηλαδή σχηματίζεται στα πρώτα στάδια ενανθράκωσης. Στην Ελλάδα ο όρος λιγνίτης καλύπτει ένα ευρύ φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ των γαιανθράκων προχωρημένης ενανθράκωσης σε σχέση με την τύρφη και κατά συνέπεια αναλόγων ποιοτικών και φυσικών ιδιοτήτων και χαμηλότερου βαθμού ενανθράκωσης σε σχέση με τους λιθάνθρακες. Οι λιγνίτες ανάλογα με τις μακροσκοπικές και λιθοτυπικές διαφορές που αντικατοπτρίζουν και φυσικοχημικές διαφορές, αλλά και διαφορές στη συνεκτικότητά τους, διακρίνονται σε:

- Μαλακούς γαιώδης λιγνίτες χρώματος σκούρου καστανού έως καστανόμαυρου. Είναι συχνά λεπτοστρωματώδεις, φυλλώδεις και σπάνια συμπαγείς. Στις επιφάνειες των στρωματιδίων τους παρατηρούνται συνήθως φυτικά λείψανα (υπολλείματα φύλλων, σπόροι κ.λ.π.) καθώς επίσης πολύ συχνά ανόργανη ύλη όπως λεπτόκοκκοι άμμοι, φυλλάρια μαρμαρυγία και όχι σπάνια κελύφη απολιθωμάτων.
- Σκληρούς λιγνίτες συμπαγείς αλαμπείς ή στιλπνούς χρώματος καφέ μέχρι μαύρο. Σπάνια διακρίνονται φυτικά υπολείματα και σε μερικές περιπτώσεις παρατηρείται κάποια ασθενής στρώση.
- Στον Ελλαδικό χώρο πολύ σημαντικός λόγω ποιότητας αλλά και της ποσότητας των αποθεμάτων είναι ένας ακόμη τύπος λιγνίτη ο ξυλώδης τύπος ή "ξύλιτης". Ο τύπος αυτός συνιστάται σχεδόν αποκλειστικά είτε από συστατικά δέντρων είτε από πρωτογενή σκληρά συστατικά όπως κορμοί κλαδιά και ρίζες είτε από πρωτογενή μαλακά συστατικά όπως φύλλα, μίσχοι κ.λ.π. Γενικά ο ξυλίτης είναι σκληρός, συχνά ινώδης και για την κοπή του απαιτείται η χρήση πριονιού.

Ποιοτικά οι λιγνίτες διαφέρουν πολύ από κοιτάσμα σε κοιτάσμα και αυτό είναι επόμενο, αφού οι ποιοτικές αποκλίσεις είναι πολύ συνηθισμένες ακόμα και μέσα στο ίδιο κοιτάσμα.

Η λιγνιτογένεση σημειώνεται στον Ελληνικό χώρο από το Ηώκαινο μέχρι και το Κατώτερο Πλειστόκαινο. Στους Παλαιογενείς σχηματισμούς (Ηώκαινο-Ολιγόκαινο) ανήκουν κατά κανόνα κοιτάσματα παράκτιων λεκανών, π.χ. της Αλεξανδρούπολης, του Πενταλόφου (Ν. Κοζάνης), των Γρεβενών, των Ζαγοριών (Ν. Ιωαννίνων) κ.ά. Μέσα σε θαλάσσια ιζήματα παρεμβάλλονται λιμναίες και τελματικές αποθέσεις, από τις οποίες (τελματικές) προέκυψαν φακοειδή στρώματα λιγνίτη καλής ποιότητας. Λόγω των γενικά περιορισμένων διαστάσεών τους τα κοιτάσματα αυτά δεν παρουσιάζουν ιδιαίτερο μεταλλευτικό ενδιαφέρον.

Κατά το Νεογενές και το Πλειστόκαινο σχηματίστηκαν τα περισσότερα και σημαντικότερα λιγνιτικά κοιτάσματα της χώρας μας. Δημιουργούνται πολυάριθμες ηπειρωτικές λεκάνες, που είτε δεν έχουν καμιά επικοινωνία με τη θάλασσα

(ενδοηπειρωτικές) είτε επικοινωνούν παροδικά μόνο κατά τη διάρκεια της εξέλιξής τους με αυτήν (περιηπειρωτικές).

Στις ηπειρωτικές λεκάνες πληρούνταν οι προϋποθέσεις για τον σχηματισμό εκτεταμένων κάτω-τυρφώνων και τη διατήρηση της τυρφογένεσης για μεγάλα χρονικά διαστήματα, με αποτέλεσμα να προκύψουν λιγνιτικά στρώματα με σχετικά μεγάλη εξάπλωση και πάχος, όπως αυτά της Φλώρινας, της Πτολεμαΐδας, του Αλιβερίου, της Μεγαλόπολης κ.ά. Αντίθετα οι λιγνιτικές αποθέσεις αυτών των περιόδων σε παράκτιες λεκάνες (Κατερίνη, Πρέβεζα-Ακαρνανία, Πύργος-Ολυμπία, Κρήτη) παρουσιάζουν μικρό πάχος, αν και συχνά η έκτασή τους είναι σημαντική.

Στους νεότερους λιγνίτες (Πλειστόκαινο) ανήκει ο (τυρφοειδούς μορφής) μαλακός λιγνίτης της Μεγαλόπολης. Σημειώνεται, ότι στη συντριπτική τους πλειοψηφία τα κοιτάσματα είναι αυτόχθονα.

Γενικά η ποιότητα των ελληνικών λιγνιτών είναι χαμηλή. Η θερμογόνο δύναμη κυμαίνεται από 4–4,5 MJ/kg (900-1100 kcal/kg) στις περιοχές Μεγαλόπολης, Αμυνταίου και Δράμας, από 5,2-5,6 MJ/kg (1250 - 1350 kcal/kg) στην περιοχή Πτολεμαΐδας και 7,5-9,5 MJ/kg (1800 -2300 kcal/kg) στις περιοχές Φλώρινας και Ελασσόνας. Σημαντικό συγκριτικό πλεονέκτημα των λιγνιτών της χώρας είναι η χαμηλή περιεκτικότητα σε καύσιμο θείο.

### 3. Λιθάνθρακας

Οι λιθάνθρακες είναι γαιάνθρακες υψηλού βαθμού ενανθράκωσης και αποτελούν τη σημαντικότερη κατηγορία γαιανθράκων σε παγκόσμια κλίμακα λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα, της μεγάλης θερμαντικής ικανότητάς τους και λόγω του όγκου των αποθεμάτων που υπολογίζονται σε δισεκατομμύρια τόννους. Οι λιθάνθρακες εντοπίζονται σε μεγάλες ποσότητες στα στρώματα του Λιθανθρακοφόρου και του Περμίου. Γεωλογικά τα στρώματα αυτά έχουν μεγάλη ανάπτυξη σε διάφορες περιοχές της γης όπως στις Η.Π.Α., στη Μεγάλη Βρετανία, στη Γερμανία, στη Ρωσία κ.λ.π.

Ο λιθάνθρακας περιέχει 75-92% επί ξηρού ολικό άνθρακα C, με χαμηλό ποσοστό υγρασίας 2-7%. Οι κυριότερες διαφορές στα χαρακτηριστικά του λιγνίτη και του λιθάνθρακα φαίνονται στον ακόλουθο πίνακα.

Πίνακας 2.1

|                            | Λιγνίτης                | Λιθάνθρακας               |
|----------------------------|-------------------------|---------------------------|
| Ηλικία δημιουργίας         | 40 – 60 εκατομμύρια έτη | 270 - 350 εκατομμύρια έτη |
| Περιεκτικότητα σε νερό     | 15–65 %                 | 2–7 %                     |
| Περιεκτικότητα σε τέφρα    | 1–15 %                  | 1–30 %                    |
| Περιεκτικότητα σε άνθρακα  | 60–75 %                 | 75–92 %                   |
| Περιεκτικότητα σε υδρογόνο | 5–9 %                   | 4–6 %                     |
| Περιεκτικότητα σε οξυγόνο  | 15–25 %                 | 2–10 %                    |
| Περιεκτικότητα σε θείο     | 0,2 %                   | 0,5–1,5 %                 |
| Περιεκτικότητα σε άζωτο    | 0,5–2 %                 | 1–2 %                     |
| Θερμογόνος ισχύς           | 5 – 10 MJ/kg            | 28 –35 MJ/kg              |

Ανάλογα με την περιεκτικότητά τους σε πτητικά συστατικά και τη θερμαντική τους ικανότητα οι λιθάνθρακες διακρίνονται σε: φλογάνθρακες, αεριοφλογάνθρακες, αεριάνθρακες κ.λ.π. (γερμανική ορολογία), ενώ κατά την αμερικανική ορολογία σε βιτουμενούχο γαιάνθρακα υψηλής, μέσης και χαμηλής περιεκτικότητας.

#### 4. Ανθρακίτης

Ο ανθρακίτης είναι ο γαιάνθρακας με τον μεγαλύτερο βαθμό ενανθράκωσης (περιεκτικότητα σε C 90-95%) και επομένως η πλουσιότερη μορφή άνθρακα μετά τον γραφίτη και το διαμάντι. Τα πτητικά του ανθρακίτη κυμαίνονται από 4-8%, ενώ το ποσοστό της υγρασίας δεν υπερβαίνει το 2%. Η θερμαντική του ικανότητα υπερβαίνει τις 8000Kcal/kg<sub>r</sub> και φτάνει μέχρι τις 9000Kcal/kg<sub>r</sub>.

Πίνακας 2.2 : Φυσικοχημικές παράμετροι των τεσσάρων κατηγοριών των γαιανθράκων

| Κατηγορία   | Πυκνότητα | Ολικός C<br>(επί ξηρού) | Υγρασία | Α.Θ.Ι.<br>Kcal/kg |
|-------------|-----------|-------------------------|---------|-------------------|
| Τύρφη       | 1         | 55-65                   | 65-90   | 3000-5000         |
| Λιγνίτης    | 1.1-1.3   | 65-75                   | 10-50   | 4000-6000         |
| Λιθάνθρακας | 1.2-1.5   | 75-90                   | 2-7     | 6000-8000         |
| Ανθρακίτης  | 1.4-1.7   | 90-95                   | 1-2     | > 8000            |

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

### 3.1 Γενικά

Προσρόφηση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα μόρια ή άτομα αερίου ή υγρού δεσμεύονται πάνω σε μια στερεή επιφάνεια (1). Πρόκειται για ένα φαινόμενο μεταφοράς μάζας κατά την οποία μία ουσία που είναι στην υγρή, μεταφέρεται σε στερεή φάση. Το προσρόφημα είναι η ουσία που αφαιρείται από την υγρή φάση και πηγαίνει στην διεπιφάνεια. Ο προσροφητής που μπορεί να είναι σε στερεή, υγρή ή αέρια φάση αποτελεί την επιφάνεια πάνω στην οποία συσσωρεύεται το προσρόφημα. Η προσρόφηση εφαρμόζεται τα τελευταία χρόνια, για να καλύψει τις αυξημένες ανάγκες επεξεργασίας των αστικών αποβλήτων, με έμφαση στη μείωση των τοξικών ουσιών και των θρεπτικών.

Οι προσροφητές χαρακτηρίζονται από:

1. εξαιρετικά μεγάλη τιμή ειδικής επιφάνειας που εκφράζεται και με τις μεγάλες τιμές της αναλογίας ειδική επιφάνεια προς μάζα ή όγκο
2. την τάση για εκλεκτική προσρόφηση συγκεκριμένων συστατικών του διαλύματος.

Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή αλλά και στο εσωτερικό όπου υπάρχουν οι μικρόποροι με ακτίνα μικρότερη από 1nm, οι μεσόποροι με ακτίνα από 1-25nm και οι μακρόποροι με ακτίνα μεγαλύτερη από 25nm. Η επιφάνεια των μακρόπορων και των μεσόπορων είναι μικρή συγκρινόμενη με την επιφάνεια των μικρόπορων και η ποσότητα προσροφημένης ύλης εκεί θεωρείται αμελητέα.

### 3.2 Προσροφητικές διεργασίες

Η προσρόφηση πραγματοποιείται μέσω φυσικών και χημικών διεργασιών καθώς και διεργασιών ιοντοανταλλαγής:

Η φυσική προσρόφηση στην εξωτερική επιφάνεια ενός σωματιδίου βασίζεται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις όπως οι δυνάμεις *van der-Waals*. Γενικά, οι δυνάμεις *van der*

Waals είναι περίπου 100 φορές μικρότερες από εκείνες των ιοντικών και ομοιοπολικών δεσμών και είναι συνήθως αναστρέψιμες. Υπάρχει δηλαδή η δυνατότητα να αποκολληθούν τα μόρια της προσροφώμενης ουσίας από τον προσροφητή κάτω από κατάλληλες συνθήκες (desorption). Εξαιρέση στον παραπάνω κανόνα αποτελεί ο δεσμός υδρογόνου, ο οποίος είναι αρκετά ισχυρότερος (2).

Η χημική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ των ιόντων ή των μορίων του διαλύματος και της επιφάνειας των σωματιδίων. Στη χημική προσρόφηση (ή χημειορόφηση) οι δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ προσροφητή και προσροφήματος είναι ισχυροί χημικοί δεσμοί με ενέργεια της τάξεως των 200-400 kJ/mol. Η χημική προσρόφηση έχει συνήθως ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μονοστοιβάδας και λαμβάνει χώρα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και υψηλότερες πιέσεις από τη φυσική, ενώ είναι λιγότερο εύκολα αντιστρέψιμη. Μερικά παραδείγματα αποτελούν οι διαδικασίες απορρόφησης διαχωρισμού που απαντώνται σε επιφανειακά οξείδια μετάλλων και η δημιουργία υμενίου υβριδίου, όπου στις επιφάνειες αυτές το νερό δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς (5).

Τέλος, η προσρόφηση που βασίζεται στην ανταλλαγή ιόντων είναι μία χημική διεργασία, στην οποία το θετικό ή αρνητικό φορτίο της επιφάνειας των σωματιδίων εξουδετερώνεται από ιόντα ετερόνυμου φορτίου και συνήθως ιόντα με μεγαλύτερο σθένος αντικαθιστούν ιόντα με μικρότερο σθένος. Για ιόντα με το ίδιο σθένος σημαντικό ρόλο παίζει η ενυδατωμένη ακτίνα (8). Πολλοί φυσικοί άργιλοι μπορούν να δράσουν σαν ιοντοεναλλάκτες, επειδή είναι αδιάλυτα πολυμερή υλικά με χαλαρή δομή και με πολλά μεταλλικά ιόντα, που μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα. Επειδή τα εναλλασσόμενα ιόντα υφίστανται αλλαγή φάσης, καθώς μεταβαίνουν από το διάλυμα πάνω στην επιφάνεια του στερεού ή αντίστροφα, η ιοντοανταλλαγή τυπικά μπορεί να ταξινομηθεί ως μια διεργασία ρόφησης.

Οι αρχές της ιοντοανταλλαγής μελετήθηκαν για πρώτη φορά στα μέσα του 1800 με την ανακάλυψη φυσικών υλικών, όπως είναι η πράσινη άμμος, η άργιλος, ο βωξίτης κ.ά., τα οποία παρουσίαζαν ιοντοεναλλακτικές ιδιότητες. Από τα ορυκτά της αργίλου, οι φυσικοί ζεόλιθοι ήταν τα πρώτα υλικά ιοντοανταλλαγής, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για την αποσκλήρυνση του νερού σε βιομηχανική κλίμακα. Οι ζεόλιθοι που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό ήταν σύμπλοκα αργιλοπυριτικά ορυκτά έχοντας ως



ευκίνητο ιόν το νάτριο. Τα συνθετικά αργιλοπυριτικά ορυκτά παρασκευάζονται, αλλά τα περισσότερα συνθετικά μέσα ιοντοανταλλαγής είναι ρητίνες ή πολυμερή φαινολών. Σήμερα, σχεδόν όλες οι εφαρμογές της ιοντοανταλλαγής βασίζονται αποκλειστικά στη χρήση των συνθετικών ρητινών, εξαιτίας των υψηλών αποδόσεων και των ελεγχόμενων ιδιοτήτων τους (7).

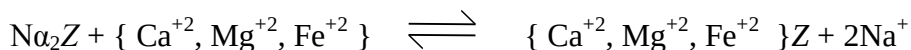
Η χρήση των συνθετικών ρητινών ιοντοανταλλαγής σε ευρεία κλίμακα οφείλεται στην ικανότητα προσδιορισμού της συμπεριφοράς εναλλαγής με βάση τη σύνθεσή τους. Κατά τη χρήση τους όμως πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και άλλοι παράγοντες, όπως είναι η ικανότητα αντίστασης της δομής της ρητίνης σε φυσικούς και χημικούς παράγοντες, η οποία και θα της εξασφαλίσει μεγάλη διάρκεια ζωής. Επίσης, η ποιότητα της ρητίνης θα πρέπει να είναι τέτοια, ώστε τυχόν οξειδωτικοί ή θερμικοί παράγοντες να μην επιταχύνουν την καταστροφή της.

Τέσσερις τύποι ιοντοανταλλακτικών ρητινών χρησιμοποιούνται: (1) οι ισχυρώς κατιονικές ρητίνες (SAC), έχοντας μια ισχυρή όξινη ενεργή ομάδα, (2) οι ασθενώς κατιονικές ρητίνες (WAC), έχοντας μια ασθενή όξινη ενεργή ομάδα, (3) οι ισχυρώς ανιονικές ρητίνες (SBA), έχοντας ισχυρές βασικές ενεργές ομάδες, και (4) οι ασθενώς ανιονικές ρητίνες (WBA), έχοντας ασθενείς βασικές ενεργές ομάδες (26).

### 3.2.1 Χαρακτηριστικές Αντιδράσεις Ιοντοανταλλαγής

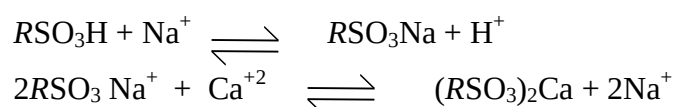
Κάποια τυπικά παραδείγματα αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής για τα φυσικά και τα συνθετικά μέσα ιοντοανταλλαγής δίδονται παρακάτω.

- Για τους φυσικούς ζεόλιθους (Z):

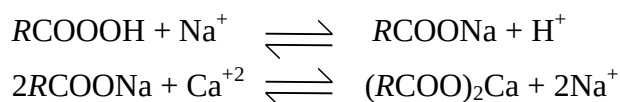


- Για τις συνθετικές ρητίνες (R):

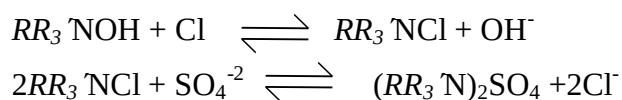
- Ισχυρώς κατιονικές ρητίνες:



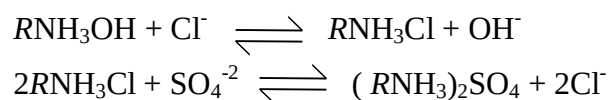
- *Ασθενώς κατιονικές ρητίνες:*



- *Ισχυρώς ανιονικές ρητίνες:*



- *Ασθενώς ανιονικές ρητίνες:*

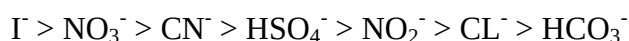
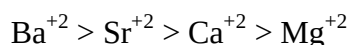
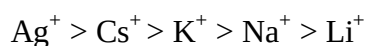


### 3.2.2 Αναγέννηση των Ιοντοεναλλακτών

Μετά από κάποια περίοδο λειτουργίας, τα συστήματα ιοντοανταλλαγής έχουν κορεστεί, πράγμα το οποίο συμβαίνει διότι προσεγγίζουν την ισορροπία με το διάλυμα τροφοδοσίας. Η διαδικασία της αναγέννησης είναι σχετικά απλή. Ένα πυκνό υδατικό διάλυμα του αρχικού ευκίνητου ιόντος έρχεται σε επαφή με την ρητίνη, και η ισορροπία μετατοπίζεται σε εκείνο το οποίο ευνοεί την αρχική κατάσταση. Κατά την αποσκλήρυνση του νερού και στις περισσότερες εφαρμογές της ιοντοανταλλαγής, χρησιμοποιείται ένα πυκνό υδατικό διάλυμα NaCl. Αν θα πρέπει να μετακινηθούν όλα τα κατιόντα, χρησιμοποιείται ένα σκληρό οξειδωτικό για την αναγέννηση, όπως το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Το πυκνό υδατικό διάλυμα που χρησιμοποιείται μπορεί να παρουσιάζει ένα δύσκολο πρόβλημα διάθεσης. Οι κοινωνίες στις οποίες χρησιμοποιείται ένας μεγάλος αριθμός οικιακών αποσκληρυντών νερού, συνήθως επιτρέπουν την εκροή αυτών των πυκνών υδατικών διαλυμάτων στα υγειονομικά αποχετευτικά δίκτυα. Μια αύξηση στα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) του νερού, σε μια τέτοια κοινωνία, προβλέπεται να είναι ακριβώς διπλάσια, σε σύγκριση με μια κοινωνία όπου δεν χρησιμοποιούνται αποσκληρυντές νερού (26).

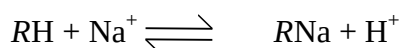
### 3.2.3 Επιλεκτικότητα

Η χημική συγγένεια των ιόντων για τις ενεργές ομάδες είναι συνάρτηση του φορτίου και του μεγέθους. Ιόντα με μεγαλύτερο ιοντικό φορτίο (το  $\text{Ca}^{+2}$  σε σύγκριση με το  $\text{Na}^+$ ) παρουσιάζουν μεγαλύτερη χημική συγγένεια, και συνεπώς, η ισορροπία θα ευνοεί τα περισσότερα φορτισμένα ιόντα στη στερεή φάση. Η χημική συγγένεια είναι αντιστρόφως ανάλογη του ισοδύναμου μεγέθους. Γι' αυτό και τα ιόντα τα οποία είναι ισχυρώς υδρογονωμένα, και συνεπώς έχουν ένα μεγαλύτερο ισοδύναμο μέγεθος, έχουν σχετικά χαμηλότερη χημική συγγένεια για τις ενεργές ομάδες. Οι σχετικές χημικές συγγένειες των κοινών ιόντων δίνονται παρακάτω:



Υπάρχουν ρητίνες των οποίων οι ενεργές ομάδες παρουσιάζουν μεγαλύτερη χημική συγγένεια προς ορισμένα καθιζάνοντα ιόντα, όπως για παράδειγμα μια φωσφορική ρητίνη και το ιόν του  $\text{Ca}^{+2}$ , όπου σε αυτές τις περιπτώσεις η χημική συγγένεια αυξάνει. Η αποδοτικότητα των ασθενώς ανιονικών και των ασθενώς κατιονικών ιοντοεναλλακτικών ρητινών σχετίζεται με το pH του διαλύματος, διότι ο ιονισμός των ενεργών ομάδων είναι ουσιαστικά πλήρης μόνο για συγκεκριμένες περιοχές του pH. Για παράδειγμα, μια ασθενώς κατιονική ρητίνη ( $\text{RCOOH}$ ) ιονίζεται πλήρως μόνο σε τιμές pH πάνω από 4, και γι' αυτό μια τέτοια ρητίνη δεν θα έπρεπε να χρησιμοποιηθεί όταν το pH είναι κοντά ή κάτω από 7.

Η χημική συγγένεια μπορεί να περιγραφεί ποσοτικά με τον συντελεστή επιλεκτικότητας. Η αντίδραση ιοντοανταλλαγής ανάμεσα στο ευκίνητο ιόν του  $\text{H}^+$  και στο διαλυτό ιόν του  $\text{Na}^+$ , έχει ως αποτέλεσμα την παρακάτω έκφραση:



Η ισορροπία εκφράζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

$$\frac{X_{RNa}[H^+]}{X_{RH}[Na^+]} = K_{H \rightarrow Na}$$

όπου

$X_{RNa}$  = τα γραμμομόρια του κλάσματος των ιόντων  $Na^+$  στην ιοντοεναλλακτική ρητίνη, εκφρασμένα σε προσροφημένα είδη

$X_{RH}$  = τα γραμμομόρια του κλάσματος των ιόντων  $H^+$  στην ιοντοεναλλακτική ρητίνη, εκφρασμένα σε προσροφημένα είδη

$[H^+]$  = η συγκέντρωση των ιόντων  $H^+$  στο διάλυμα

$[Na^+]$  = η συγκέντρωση των ιόντων  $Na^+$  στο διάλυμα

$K_{H \rightarrow Na}$  = ο συντελεστής επιλεκτικότητας

Ο συντελεστής επιλεκτικότητας εξαρτάται από τη φύση και το σθένος των ιόντων, καθώς και από τη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα. Στην πράξη, οι συντελεστές επιλεκτικότητας προσδιορίζονται με εργαστηριακές μετρήσεις και συνήθως είναι έγκυροι μόνο στις συνθήκες στις οποίες έχουν γίνει οι μετρήσεις.

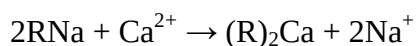
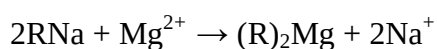
### 3.2.4 Ιοντοεναλλακτική Ικανότητα

Οι ζεόλιθοι και οι ρητίνες κατατάσσονται σύμφωνα με την ιοντοεναλλακτική τους ικανότητα, τα ισοδύναμα των κατιόντων ή ανιόντων που μπορούν να εναλλαχθούν ανά μονάδα μάζας. Τυπικές τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των ρητινών κυμαίνονται μεταξύ 2 έως 10 eq/kg. Οι ζεόλιθοι έχουν ιοντοεναλλακτική ικανότητα που κυμαίνεται από 0,05 έως 0,1 eq/kg. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα μετράται μετατρέποντας τη ρητίνη σε μια γνωστή μορφή. Μια κατιονική ρητίνη μπορεί να εκπλυθεί με ένα ισχυρό οξειδωτικό έτσι ώστε να μετατραπούν όλες οι περιοχές ιοντοανταλλαγής στη μορφή των  $H^+$ , ή μπορεί να εκπλυθεί με ένα ισχυρό πυκνό υδατικό διάλυμα  $NaCl$  έτσι ώστε να μετατραπούν όλες οι περιοχές στη μορφή  $Na^+$ . Ένα διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης ενός εναλλάξιμου ιόντος (π.χ.  $Ca^{+2}$ ) μπορεί τότε να προστεθεί έως ότου να ολοκληρωθεί η ιοντοανταλλαγή, και η τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας μπορεί να μετρηθεί, ή στην περίπτωση που έχουμε μια ανιονική ρητίνη, η ρητίνη τιτλοδοτείται με μια ισχυρή βάση (26).

### 3.2.5 Εφαρμογές της Ιοντοανταλλαγής

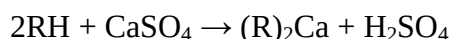
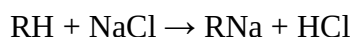
- *Αποσκλήρυνση*

Αποσκλήρυνση είναι η διεργασία απομάκρυνσης των ιόντων  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Mg}^{2+}$  από το νερό, τα οποία είναι ανεπιθύμητα σε πολλές βιομηχανικές εφαρμογές επειδή δημιουργούν επικαθίσεις. Η απομάκρυνση της σκληρότητας γίνεται με τη χρήση ισχυρώς κατιονικών ρητινών σε κύκλο νατρίου, όπου κατά τη διαδικασία αποσκλήρυνσης η ρητίνη δεσμεύει το ασβέστιο και το μαγνήσιο του νερού τροφοδοσίας, εναλλάσσοντάς τα με νάτριο. Η διεργασία αποσκλήρυνσης περιγράφεται από τις αντιδράσεις:



- *Απιονισμός*

Απιονισμός είναι η διεργασία πλήρους απομάκρυνσης όλων των διαλυμένων ιόντων με τη συνδυασμένη χρήση κατιονικών και ανιονικών ρητινών. Στα απλά συστήματα χρησιμοποιείται μια ισχυρώς κατιονική ρητίνη σε κύκλο υδρογόνου, επιτυγχάνοντας με τον τρόπο αυτό εναλλαγή όλων των κατιόντων με ιόντα υδρογόνου, ενώ το παραγόμενο νερό περιλαμβάνει τα οξέα των αλάτων που περιείχε αρχικά.



Στη συνέχεια, χρησιμοποιώντας μια ανιονική ρητίνη σε κύκλο υδροξυλίου, επιτυγχάνεται εναλλαγή των ανιόντων των οξέων από ιόντα υδροξυλίου εξασφαλίζοντας την καθαρότητα του παραγόμενου νερού.

- *Απαλκαλίωση*

Απαλκαλίωση είναι η διεργασία απομάκρυνσης από το νερό των ανθρακικών και όξινων ανθρακικών ιόντων. Επιτυγχάνεται είτε με τη χρήση ισχυρώς ανιονικής ρητίνης σε κύκλο χλωρίου, είτε με τη χρήση ασθενώς κατιονικής ρητίνης σε κύκλο υδρογόνου.

- *Άλλες Εφαρμογές*

Υπάρχει ένα πλήθος άλλων χρήσεων των μέσων ιοντοανταλλαγής, μερικές από τις οποίες είναι:

- ο Απομάκρυνση νιτρικών από το νερό.
- ο Ανάκτηση μετάλλων από τα απόβλητα επιμετάλλωσης.
- ο Ανάκτηση αργύρου από τα απόβλητα της κινηματογραφικής βιομηχανίας.
- ο Ανάκτηση νικοτίνης από τα απόβλητα των ξηραντηρίων καπνού.
- ο Ανάκτηση του  $\text{Cr}^{6+}$  από τα απόβλητα επιμετάλλωσης.
- ο Απομάκρυνση  $\text{NH}_4^+$  από τα απόβλητα μονάδων αμμωνίας (Μήτρακας Μ., 2001).

### 3.3 Ισόθερμες ρόφησης

Η ισορροπία που παρατηρείται μεταξύ προσροφητικού μέσου (ενεργός ιλύς) και προσροφημένης ουσίας (βαρέα μέταλλα) συχνά αναπαρίσταται με τη βοήθεια των ισόθερμων προσρόφησης *Lagmuir* και *Freundlich* (Brown and Lester, 1982; Rudd *et al.*, 1983). Η ισόθερμη *Lagmuir* στηρίζεται στο πρότυπο ενός μονομοριακού στρώματος προσροφημένων μορίων, εντοπισμένων σε ορισμένες θέσεις της επιφάνειας του στερεού, χωρίς παράπλευρες μεταξύ τους επιδράσεις και δίνεται από την εξίσωση 1.8 (Aksu *et al.*, 2002).

$$q_e = \frac{Q^0 \times b \times C_e}{(1 + b \times C_e)} \quad (1.8)$$

Όπου

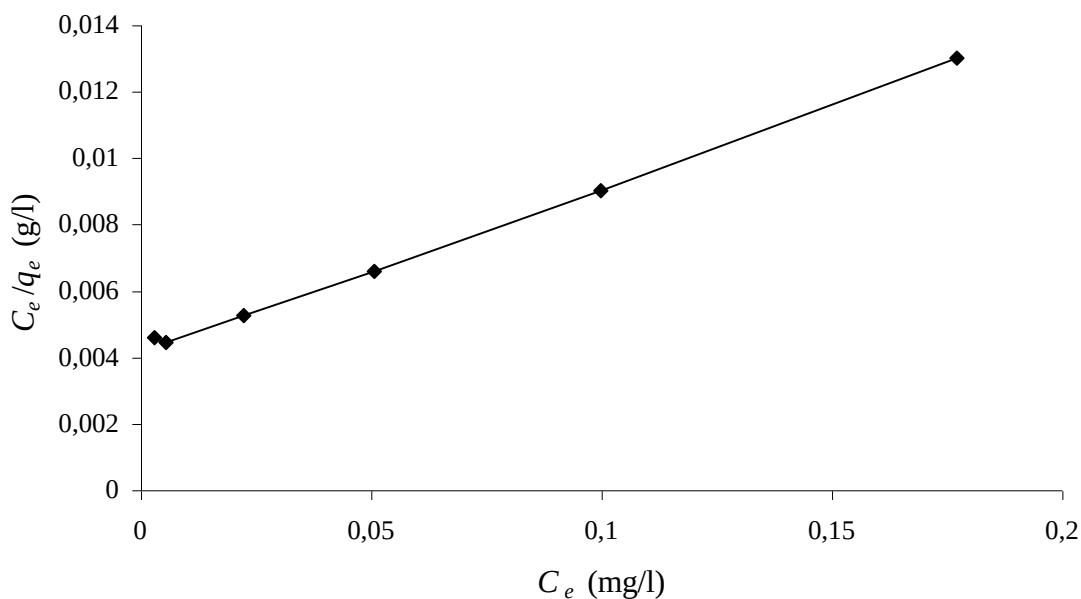
$q_e$  = η ποσότητα του μετάλλου που προσροφήθηκε ανά μονάδα βάρους του προσροφητικού μέσου στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

$C_e$  = η υπολειμματική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας (mg/l)

$Q^0$  = η μέγιστη ποσότητα του μετάλλου ανά μονάδα βάρους προσροφητικού μέσου για το σχηματισμό ενός πλήρους μονομοριακού στρώματος στο προσροφητικό μέσο ( $\text{mg g}^{-1}$ )

$b$  = σταθερά που συνδέεται με τη συγγένεια του μετάλλου με τις θέσεις διασύνδεσης ( $\text{l mg}^{-1}$ ).

Οι τιμές των  $Q^0$ ,  $b$  μπορούν να προσδιοριστούν μετά από γραφική απεικόνιση των παραγόντων  $C_e/q_e$  και  $C_e$  (Σχήμα 1.6).



Σχήμα 3.1 : Παράδειγμα υπολογισμού σταθερών *Lagmuir*,  $Q^0$  και  $b$ .

Η συνηθέστερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμος είναι η ισόθερμος *Freundlich*. Η εξίσωση *Freundlich* αποτελεί μία εμπειρική εξίσωση που περιγράφει την προσρόφηση σε μία ετερογενή επιφάνεια, θεωρώντας ότι οι θέσεις προσρόφησης δεν είναι ισοδύναμες και/ή ανεξάρτητες (10).

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (1.9)$$

Όπου

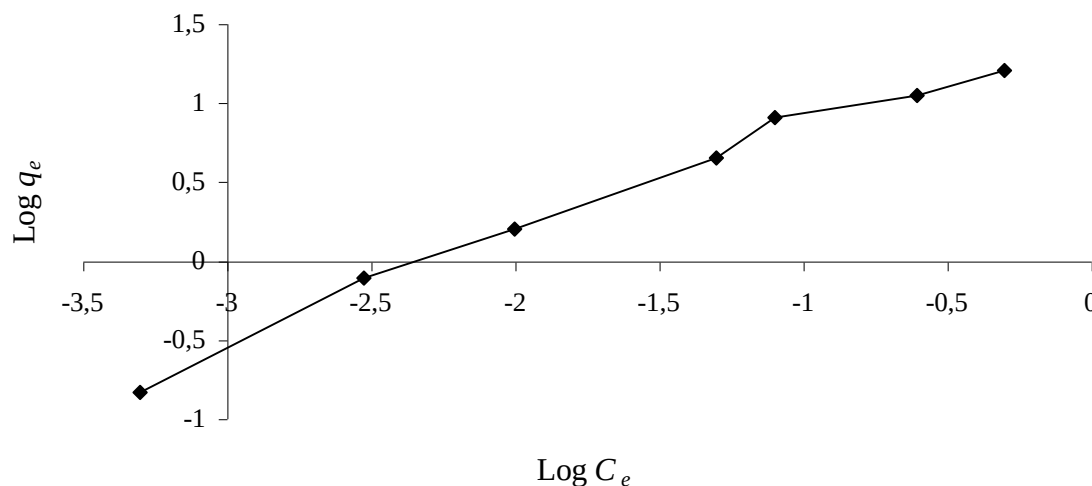
$q_e$  = η ποσότητα του μετάλλου που προσροφήθηκε ανά μονάδα βάρους του προσροφητικού μέσου στην κατάσταση ισορροπίας (mg/g)

$C_e$  = η υπολειμματική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα στην κατάσταση ισορροπίας (mg/l)

$K_F$  = σταθερά που συνδέεται με την ικανότητα προσρόφησης του μετάλλου στο προσροφητικό μέσο ((mg g<sup>-1</sup>) (mg l<sup>-1</sup>)<sup>n</sup>)

$1/n$  = σταθερά που συνδέεται με την τάση προσρόφησης του μετάλλου στο προσροφητικό μέσο.

Ο προσδιορισμός των σταθερών  $K_F$  και  $n$  πραγματοποιείται μετά από λογαρίθμιση της εξίσωσης 1.9 (Σχήμα 1.7).



Σχήμα 3.2: Παράδειγμα υπολογισμού σταθερών *Freundlich*,  $K_F$  και  $n$ .

### 3.4 Βιβλιογραφική μελέτη της προσροφητικής ικανότητας της τύρφης

Ποικίλες έρευνες έχουν δημοσιευτεί για την ικανότητα της τύρφης να δεσμεύει διαλυμένα μέταλλα, θρεπτικά, αιωρούμενα στερεά, οργανικό φορτίο, πετρέλαια και οσμές από τις οικιακές και βιομηχανικές εκροές (19). Οι Lalancette και Coupal (20) βρήκαν ότι η τύρφη είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση Hg από το νερό, κάνοντας και πειράματα στήλης και πειράματα κατά παρτίδες. Συμπέραναν ότι η τύρφη θα μπορούσε να είναι επίσης αποτελεσματική για την απομάκρυνση άλλων μετάλλων, όπως των Cd, Zn, Pb και Cu, έχοντας σουλφίδια χαμηλής διαλυτότητας. Αυτό επαληθεύτηκε σε μια επόμενη έρευνα, αποδεικνύοντας ότι τα Hg, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Cr(VI), Cr(III), Ag, Pb και Sb μπορούν να επεξεργαστούν αποτελεσματικά, φέρνοντας σε επαφή τα υγρά απόβλητα με την προερχόμενη από βρύα τύρφη (peat moss), και στη συνέχεια ακολουθώντας μια συγκεκριμένη διαδικασία. Βρήκαν ότι η ρόφηση ήταν ελαφρώς υψηλή, γεγονός το οποίο οφειλόταν στον πολικό χαρακτήρα των ενεργών ομάδων της τύρφης. Οι Chaney και Hundemann (1979) ανέφεραν ότι η προερχόμενη από σφάγνα τύρφη (sphagnum peat) ήταν αποτελεσματική στην απομάκρυνση του Cd από υποχλωριώδη-οξειδωμένα απόβλητα επιμετάλλωσης που περιείχαν κυανιούχο κάδμιο. Βρήκαν ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου Cd είχε μειωθεί, περίπου από 560  $\mu\text{g/l}$  σε



συγκεντρώσεις μικρότερες των 3  $\mu\text{g/l}$ . Οι Sharma και Forster (1993) βρήκαν ότι η προερχόμενη από σφάγνα τύρφη (sphagnum peat) ήταν αποτελεσματική για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα. Οι Gardea-Torresdey *et al.* (1996) βρήκαν ότι η προερχόμενη από βρύα και σφάγνα τύρφη (sphagnum peat moss) μπορούσε να προσροφήσει  $16.1 \pm 1.40 \text{ mg Cu(II)}$  ανά γραμμάριο τύρφης (peat moss), σε τιμή του pH ίση με 4.0. Οι Zhipei *et al.* (1984) επεξεργάστηκαν υγρά απόβλητα με διαφορετικές τύρφες από την Κίνα και βρήκαν τις ακόλουθες ικανότητες απομάκρυνσης: 35-100% του Pb, 34-98% του Cd, 21.3-96.4% του Ni, και 17-96.9% του Zn. Οι Coupal και Lalancette (1976) συμπέραναν ότι η τύρφη μπορεί να προσροφήσει τα περισσότερα μέταλλα πολύ αποτελεσματικά, πάνω από 4% του ξηρού βάρους της τύρφης. Βρήκαν ότι για διαλύματα με συγκεντρώσεις μετάλλων μικρότερες από 10 ppm, 1.5 lb τύρφης μπορεί να καθαρίσει μέχρι και 250 gal υγρών αποβλήτων.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 4.1 Γενικά

Η φάση αυτή των εργαστηριακών δοκιμών αποτελεί και το πιο αναλυτικό κομμάτι της μελέτης της ιοντοεναλλαγής. Στις δοκιμές αυτές εξετάσθηκε μεγάλος αριθμός δειγμάτων γαιάνθρακα καθώς και μεγάλος αριθμός συγκεντρώσεων για κάθε μέταλλο. Πραγματοποιήθηκαν συνολικά πάνω από 400 εργαστηριακές δοκιμές μέτρησης, αριθμός που φανερώνει τη λεπτομέρεια και την πληρότητα του πειραματικού μέρους της μελέτης. Τα διαλύματα βαρέων μετάλλων που εξετάσθηκαν ήταν διαλύματα χαλκού ( $\text{Cu}^{+2}$ ), ψευδαργύρου ( $\text{Zn}^{+2}$ ) και νικελίου ( $\text{Ni}^{+2}$ ). Στη φάση αυτή των δοκιμών έγιναν πειράματα μόνο σε δείγματα στα οποία είχε προηγηθεί κατάλληλη επεξεργασία – ενεργοποίηση, μιας και η απόδοση αυτών ήταν σαφώς καλύτερη σε σχέση με τα μη ενεργοποιημένα, όπως προέκυψε από προηγούμενη μελέτη (πτυχιακή Άννας Πατσιούρα). Επίσης στην περίπτωση των διαλυμάτων ψευδαργύρου ( $\text{Zn}^{+2}$ ), που ήταν και τα πρώτα που εξετάστηκαν, έγιναν πειράματα και σε κάποια μη ενεργοποιημένα δείγματα (πρωταρχικές δοκιμές – σύγκριση – επιβεβαίωση).

#### 4.1.1 Προέλευση Δειγμάτων

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προηγούμενων πειραματικών δοκιμών (δείγματα που παρουσίασαν την καλύτερη συμπεριφορά και απόδοση), αλλά και με στόχο την εξέταση όσο το δυνατό μεγαλύτερης γκάμας δειγμάτων (διαφορετικοί λιθότυποι – διαφορετική προέλευση) επιλέχθηκαν τα παρακάτω δείγματα στα οποία έγιναν οι εργαστηριακές δοκιμές στη διεργασία της ιοντοεναλλαγής:

1. Τύρφη TH3 από την Ξυνιάδα
2. Λιγνίτης TH4 από τον Αλμυρό
3. Ξυλιτικός λιγνίτης TH7 από το Δομένικο της Ελασσόνας

4. Τύρφη MT3 από τη Δράμα
5. Λιγνίτης MT5 από τις Σάπες
6. Λιγνίτης MT7 από την Ορεστιάδα
7. Λιγνίτης ΚΠΙ από τον Πλακιά
8. Λιγνίτης ΠΠ1 από την Πελλάνα
9. Λιγνίτης ΠΜ1 από τη Μαγούλα
10. Λιγνίτης Ι1 από τα Ιωάννινα

#### ***4.1.2 Παράμετροι που εξετάσθηκαν***

Οι παράμετροι που εξετάσθηκαν στην παρούσα φάση ήταν η μεταβολή του pH του αρχικού διαλύματος του υπο εξέταση βαρέος μετάλλου, η επίδραση της συγκέντρωσης του διαλύματος, ο χρόνος (διάστημα κατά το οποίο επέρχεται ισορροπία) και φυσικά υπολογίστηκε σε κάθε βήμα της πειραματικής διαδικασίας η τιμή του αδιάστατου συντελεστή  $q$ . Η τελευταία αποτελεί και σαφή ένδειξη της προσροφητικής ικανότητας των υπό εξέταση δειγμάτων.

Τα αποτελέσματα της αρχικής βιβλιογραφικής μελέτης που είχε προηγηθεί, καθόρισαν στο τμήμα αυτό των δοκιμών τις ακριβείς αρχικές τιμές του pH των διαλυμάτων των μετάλλων. Το pH θεωρείται καθοριστικός παράγοντας σε πειράματα ιοντοεναλλαγής, όπως έχει αποδειχθεί και από προηγούμενες μελέτες. Οι τιμές αυτές εξασφαλίζουν την αποφυγή της εμφάνισης του φαινομένου της κατακρήμνισης των ιόντων των βαρέων μετάλλων στο εκάστοτε διάλυμα, λόγω συμπλοκοποίησης.

Έτσι στην περίπτωση των διαλυμάτων ψευδαργύρου ( $Zn^{+2}$ ) η αρχική τιμή του pH των διαλυμάτων σε κάθε συγκέντρωση ήταν περίπου 7 (ουδέτερη περιοχή), στα διαλύματα του χαλκού ( $Cu^{+2}$ ) περίπου 4 (όξινη περιοχή) και τέλος του νικελίου ( $Ni^{+2}$ ) από 7 έως 8. Όπου ήταν επιβεβλημένο η ρύθμιση αυτή γινόταν πάντα με την

προσθήκη μικρής ποσότητας NaOH 1M, με χρήση μικροπιπέτας (τύπου erppendorf Research, 20-200  $\mu$ l).

Τέλος, ιδιαίτερη μνεία πρέπει να γίνει και στην επιλογή της πραγματοποίησης πειραμάτων σε περισσότερες από μια συγκεντρώσεις, που σε συνάρτηση με το χρόνο διεξαγωγής έδωσαν μια σαφέστερη εικόνα τόσο της δυνατότητας χρησιμοποίησης των ελληνικών δειγμάτων γαιάνθρακα σε τέτοιες διεργασίες (δείγματα με την βέλτιστη απόδοση), όσο και του χρόνου όπου επέρχεται η ισορροπία στη διεργασία της ιοντοεναλλαγής. Αναλυτικά, οι συγκεντρώσεις που εξετάσθηκαν για τα τρία στοιχεία, ήταν των 5, 10, 20, 50 και 100 ppm, ενώ οι χρόνοι κατά τους οποίους γινόταν μέτρηση της μεταβολής της συγκέντρωσης και του pH στο διάλυμα ήταν μετά από την πάροδο 15, 30, 60 και 120 λεπτών για τις δύο πρώτες συγκεντρώσεις και μετά την πάροδο 120 λεπτών για τις υπόλοιπες.

#### ***4.1.3 Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας***

Εκτελέστηκαν σε αυτή τη φάση πειράματα διαλείποντος έργου, ή πειράματα τύπου batch, όπως απαντώνται στη βιβλιογραφία. Το πρώτο βήμα κατά την εκτέλεση των πειραμάτων διαλείποντος έργου ήταν η ρύθμιση της τιμής του pH. Αρχικά λαμβανόταν ποσότητα 200ml από κάθε διάλυμα μετάλλου, σε ποτήρια ζέσεως των 500ml, και ρυθμιζόταν η τιμή του pH, με προσθήκη NaOH 1M, όπως προαναφέρθηκε. Για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις κάθε διαλύματος μετάλλου, γινόταν μέτρηση της αρχικής τιμής του pH, και ρυθμιζόταν ανάλογα στα επιθυμητά επίπεδα.

Κατόπιν της ρύθμισης του pH στα επιθυμητά επίπεδα, γινόταν η προσθήκη της ποσότητας του δείγματος γαιάνθρακα. Χρησιμοποιήθηκαν δέκα διαφορετικά δείγματα από πέντε διαφορετικές περιοχές της Ελλάδος. Εξετάσθηκε μέρος των δειγμάτων ως είχαν, χωρίς καμία προηγούμενη επεξεργασία (μη ενεργοποιημένα δείγματα) και τα δείγματα που προέκυψαν έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία των αρχικών δειγμάτων, που είχε ως στόχο την αύξηση της ιοντοεναλλακτικής τους ικανότητας (ενεργοποιημένα δείγματα). Η ποσότητα του δείγματος ήταν πάντα σταθερή, 0.1gr γαιάνθρακα σε ποσότητα 200ml διαλύματος του κάθε μετάλλου.

Μετά την προσθήκη αυτής της ποσότητας σε κάθε διαφορετική συγκέντρωση του κάθε μετάλλου, ακολουθούσε ανάδευση.

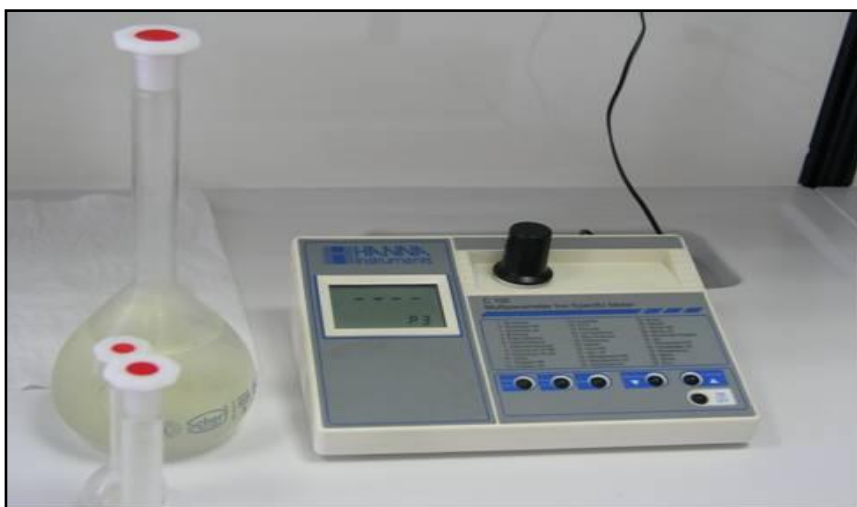


Εικόνα 4.1: Διάταξη ανάδευσης με περιστροφή των διαλυμάτων βαρέων μετάλλων, στα οποία έχει προστεθεί ποσότητα γαιάνθρακα.

Η ανάδευση γινόταν σε μεταλλικούς αναδευτήρες (εικ. 1) σε σταθερή ταχύτητα 300U/min. Καθ' όλη τη διάρκεια της ανάδευσης γινόταν έλεγχος ώστε να έχουμε πλήρη ανάδευση και να μην προσκολλάται ποσότητα δείγματος στα τοιχώματα των ποτηριών ζέσεων. Γινόταν λήψη ποσότητας διαλύματος 15ml μετά από χρονικό διάστημα 15, 30, 60 και 120 λεπτών, ενώ μετά από κάθε λήψη γινόταν μέτρηση της τιμής του pH και η ποσότητα αυτή του δείγματος τοποθετούνταν σε πλαστικά φιαλίδια των 50ml (FALCON-BLUE MAX<sup>TM</sup> 50ml Polypropylene Conical Tube), όπου στη συνέχεια ακολουθούσε φυγοκέντρηση για 15min σε ταχύτητα 3000 rpm. Μετά το πέρας της φυγοκέντρησης λαμβανόταν ποσότητα 10ml (από το υπερκείμενο στρώμα του διηθήματος), για να πραγματοποιηθούν οι μετρήσεις της μεταβολής της συγκέντρωσης.

Το τελικό βήμα κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν οι μετρήσεις της μεταβολής των αρχικών συγκέντρωσεων (5, 10, 20, 50 και 100 ppm) των διαλυμάτων των μετάλλων ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Zn}^{+2}$  και  $\text{Ni}^{+2}$ ). Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις

ήταν ένα σπεκτροφωτόμετρο (C100 Multiparameter Ion Specific Meter, HANNA INSTRUMENTS – εικ.2). Το εύρος συγκεντρώσεων στο οποίο γινόταν οι μετρήσεις στη συγκεκριμένη συσκευή ήταν πολύ χαμηλότερο από τις αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων των μετάλλων, οπότε έπρεπε να γίνουν κάποιες αραιώσεις. Μετά το πέρας των μετρήσεων οι τιμές του οργάνου πολλαπλασιάζονταν με κάποιο συντελεστή, ώστε να έχουμε τις τιμές της πραγματικής πτώσης της συγκέντρωσης, λόγω των αραιώσεων που προηγήθηκαν για να γίνουν οι μετρήσεις στο εύρος τιμών μέτρησης του οργάνου.



Εικόνα 4.2: Συσκευή μέτρησης των συγκεντρώσεων των διαλυμάτων βαρέων μετάλλων (Spectrophotometer).

#### **4.1.4 Επεξεργασία – ενεργοποίηση των δειγμάτων γαιάνθρακα**

Τα δείγματα υπέστησαν κάποιας μορφής ενεργοποίηση προκειμένου να ενισχυθεί η ιοντοεναλλακτική τους ικανότητα. Η διαδικασία είναι σχετικά απλή και έχει ως εξής: Αρχικά τα δείγματα κοκκομετρικού κλάσματος ( $-63\mu\text{m}$ ) εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό, ώστε να απομακρυνθεί τελείως η περιεχόμενη ποσότητα εδάφους, που πιθανότατα υπήρχε στα αρχικά δείγματα. Ενεργοποιήθηκαν 40gr από κάθε δείγμα με καυστικοποίηση των δειγμάτων με HCl 1N. Για κάθε 10gr δειγματος χρειάστηκαν 20meq=20ml HCL. Επομένως στα 40gr κάθε δειγματος προστέθηκαν 80ml HCL. Τα δείγματα μείνανε για 24 ώρες και έπειτα ξεκινήσαμε εκπλύσεις με απιονισμένο νερό και ενδιάμεσες φυγοκεντρήσεις (9 με 10 για κάθε δείγμα), ώστε να απομακρυνθούν τα ανεπιθύμητα ιόντα Ca, Mg, Na, K και να βελτιωθεί με αυτόν τον τρόπο η

ιοντοεναλλακτική ικανότητα των δειγμάτων. Οι φυγοκεντρήσεις ρυθμίστηκαν στις 3500r/min για 20min η κάθε μία.

Για να διαπιστώσουμε αν οι εκπλύσεις ολοκληρώθηκαν επιτυχώς, γίνεται προσθήκη μικρής ποσότητας  $\text{AgNO}_3$  στο απιονισμένο νερό της πιθανής τελευταίας φυγοκέντρωσης και παρατηρούμε αν το χρώμα του διαλύματος γίνει ασπρο. Εάν το χρώμα του διαλύματος δεν επηρεαστεί, αυτό σημαίνει ότι τα ανεπιθύμητα ιόντα απομακρύνθηκαν, δημιουργώντας με αυτόν τον τρόπο ενεργές θέσεις για τη δέσμευση ιόντων μετάλλων. Μετά το πέρας των εκπλύσεων και την αφαίρεση και του τελευταίου υπερκείμενου στρώματος απιονισμένου νερού, το εναπομένον δείγμα υπέστη ξήρανση σε φούρνο στους  $70^\circ\text{C}$  για 24 h. Μετά την ξήρανση, τα δείγματα ήταν πολύ συμπαγή και σκληρά, οπότε λειοτριβήθηκαν ώστε να έχουμε ένα αρκετά λεπτόκοκκο κλάσμα ( $-63\mu\text{m}$ ). Μετά την ξήρανση τα δείγματα έχασαν βάρος, ενώ η τελική ποσότητά τους μειώθηκε σε σχέση με την αρχική. Η φάση της επεξεργασίας των δειγμάτων ολοκληρώθηκε σ' αυτό το σημείο.

#### ***4.1.5 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα δειγμάτων***

Η μέτρηση των τιμών της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας που προέκυψαν μετά την ενεργοποίηση των δειγμάτων με τον παραπάνω τρόπο, έγινε εκ νέου με τη μέθοδο Kjeldahl. Τόσο οι αρχικές τιμές, όσο και αυτές που προέκυψαν μετά την επεξεργασία των δειγμάτων, παρουσιάζονται στον πίνακα 51 που ακολουθεί. Σε όλα τα δείγματα παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της τιμής της ιοντοεναλλακτικής τους ικανότητας μετά την επεξεργασία (ενεργοποίηση) που έγινε με  $\text{HCl}$ .

Πίνακας 4.1: Τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των δειγμάτων πριν και μετά την ενεργοποίησή τους.

| ΔΕΙΓΜΑΤΑ | ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ<br>(CEC – meq/100gr) |                         |
|----------|-------------------------------------------------|-------------------------|
|          | Μη Ενεργοποιημένα<br>Δείγματα                   | Ενεργοποιημένα Δείγματα |
| TH3      | 91.1                                            | 136                     |
| TH4      | 109.8                                           | 186                     |
| TH7      | 103                                             | 154                     |
| MT3      | 38.7                                            | 132                     |
| MT5      | 5.5                                             | 110                     |
| MT7      | 38.8                                            | 99                      |
| KΠ1      | 64                                              | 101                     |
| ΠΠ1      | 101.2                                           | 162                     |
| ΠΜ1      | 102.1                                           | 107                     |
| Π1       | 81.7                                            | 130                     |

#### 4.2 Αποτελέσματα εργαστηριακών δοκιμών ιοντοανταλλαγής

Τα αναλυτικά αποτελέσματα των εργαστηριακών δοκιμών από την επεξεργασία των διαλυμάτων των μετάλλων  $Zn^{+2}$ ,  $Cu^{+2}$  και  $Ni^{+2}$  κατά σειρά, με τη χρήση των δέκα δειγμάτων λιγνίτη και τύρφης, ως μέσα προσρόφησης, παρατίθενται στο παράρτημα της εργασίας. Παρουσιάζονται οι μεταβολές στην τιμή της συγκέντρωσης μετά την πάροδο 15, 30, 60 και 120 λεπτών ανάδευσης και επίσης καταγράφεται η μεταβολή της τιμής του pH. Επίσης, έχει υπολογιστεί και ο συντελεστής q, ο αδιάστατος συντελεστής απομάκρυνσης, που αποτελεί άμεση ένδειξη της προσροφητικής ικανότητας του κάθε δείγματος. Τα αποτελέσματα έδωσαν την δυνατότητα να μελετηθεί τόσο η κινητική της αντίδρασης ιοντοεναλλαγής για κάθε δείγμα, όσο και



να κατασκευαστούν οι ισόθερμες καμπύλες της προσρόφησης για κάθε δείγμα γαιάνθρακα στην επεξεργασία των διαφορετικών διαλυμάτων βαρέων μετάλλων. Στις παραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται τα γραφήματα αυτά καθώς και διαγράμματα συγκριτικής απόδοσης των ενεργοποιημένων δειγμάτων λιγνίτη στην ιοντοεναλλαγή των διαλυμάτων των βαρέων μετάλλων ξεχωριστά, στις συγκεντρώσεις εκείνες όπου παρατηρήθηκε η μέγιστη απόδοση (υψηλότερος συντελεστής απομάκρυνσης  $q$ ).

### ***4.3 Απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου ( $Zn^{+2}$ )***

Αρχικά έγιναν κάποια προκαταρκτικά πειράματα (μόνο σε διαλύματα αυτού του μετάλλου) σε μέρος μη ενεργοποιημένων δειγμάτων από τη Θεσσαλία, τη Μακεδονία και την Κρήτη. Τα αποτελέσματα για τις δυο διαφορετικές συγκεντρώσεις των 5 και 10 ppm που εξετάστηκαν παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες. Παρουσιάζεται η μεταβολή των τιμών της συγκέντρωσης και του pH μετά από 1 και 2 ώρες επεξεργασίας καθώς και οι τιμές του συντελεστή  $q$ . Η αρχική τιμή pH του διαλύματος ήταν περίπου 7.

ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ  $Zn^{+2}$  5 ppm

| ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ<br>/ΔΕΙΓΜΑ | ΜΕΤΑΒΟΛΗ C  |             | ΜΕΤΑΒΟΛΗ pH |             |             | q           |             |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                       | 1H          | 2H          | ΑΡΧΙΚΟ      | 1H          | 2H          | 1H          | 2H          |
| <b>TH1</b>            | <b>1,68</b> | <b>1,15</b> | <b>7,07</b> | <b>5,78</b> | <b>5,73</b> | <b>6,65</b> | <b>7,70</b> |
| <b>TH2</b>            | <b>2,55</b> | <b>1,34</b> | <b>6,67</b> | <b>4,76</b> | <b>4,72</b> | <b>4,90</b> | <b>7,32</b> |
| <b>TH3</b>            | <b>2,73</b> | <b>1,12</b> | <b>6,60</b> | <b>4,68</b> | <b>4,67</b> | <b>4,55</b> | <b>7,76</b> |
| <b>TH4</b>            | <b>1,40</b> | <b>0,95</b> | <b>6,47</b> | <b>5,97</b> | <b>5,86</b> | <b>7,20</b> | <b>8,10</b> |
| <b>TH5</b>            | <b>1,38</b> | <b>0,65</b> | <b>7,04</b> | <b>6,84</b> | <b>7,02</b> | <b>7,25</b> | <b>8,70</b> |
| <b>TH7</b>            | <b>1,33</b> | <b>0,87</b> | <b>6,81</b> | <b>6,51</b> | <b>6,60</b> | <b>7,35</b> | <b>8,27</b> |

| ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ<br>/ΔΕΙΓΜΑ | ΜΕΤΑΒΟΛΗ C  |             | ΜΕΤΑΒΟΛΗ pH |             |             | q           |             |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                       | 1H          | 2H          | ΑΡΧΙΚΟ      | 1H          | 2H          | 1H          | 2H          |
| <b>MT1</b>            | <b>2,53</b> | <b>2,04</b> | <b>6,76</b> | <b>5,53</b> | <b>5,50</b> | <b>4,95</b> | <b>5,92</b> |
| <b>MT2</b>            | <b>2,80</b> | <b>2,10</b> | <b>6,43</b> | <b>5,02</b> | <b>4,98</b> | <b>4,40</b> | <b>5,80</b> |
| <b>MT3</b>            | <b>1,98</b> | <b>1,37</b> | <b>6,72</b> | <b>5,75</b> | <b>5,64</b> | <b>6,05</b> | <b>7,26</b> |
| <b>MT4</b>            | <b>3,75</b> | <b>3,70</b> | <b>6,67</b> | <b>4,82</b> | <b>4,65</b> | <b>2,50</b> | <b>2,60</b> |
| <b>MT5</b>            | <b>1,53</b> | <b>1,23</b> | <b>7,09</b> | <b>6,31</b> | <b>6,34</b> | <b>6,95</b> | <b>7,55</b> |
| <b>MT7</b>            | <b>1,33</b> | <b>1,00</b> | <b>6,84</b> | <b>6,09</b> | <b>6,34</b> | <b>7,35</b> | <b>8,00</b> |

| ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ<br>/ΔΕΙΓΜΑ | ΜΕΤΑΒΟΛΗ C  |             | ΜΕΤΑΒΟΛΗ pH |             |             | q           |             |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                       | 1H          | 2H          | ΑΡΧΙΚΟ      | 1H          | 2H          | 1H          | 2H          |
| <b>ΚΠ1</b>            | <b>4,05</b> | <b>3,15</b> | <b>6,36</b> | <b>6,88</b> | <b>6,98</b> | <b>1,90</b> | <b>3,70</b> |
| <b>ΚΠ2</b>            | <b>4,08</b> | <b>3,48</b> | <b>6,63</b> | <b>6,47</b> | <b>6,16</b> | <b>1,85</b> | <b>3,05</b> |
| <b>ΚΠ3</b>            | <b>4,23</b> | <b>3,52</b> | <b>6,66</b> | <b>5,54</b> | <b>5,43</b> | <b>1,55</b> | <b>2,96</b> |
| <b>ΚΠ4</b>            | <b>3,18</b> | <b>2,91</b> | <b>6,81</b> | <b>6,40</b> | <b>6,31</b> | <b>3,65</b> | <b>4,18</b> |

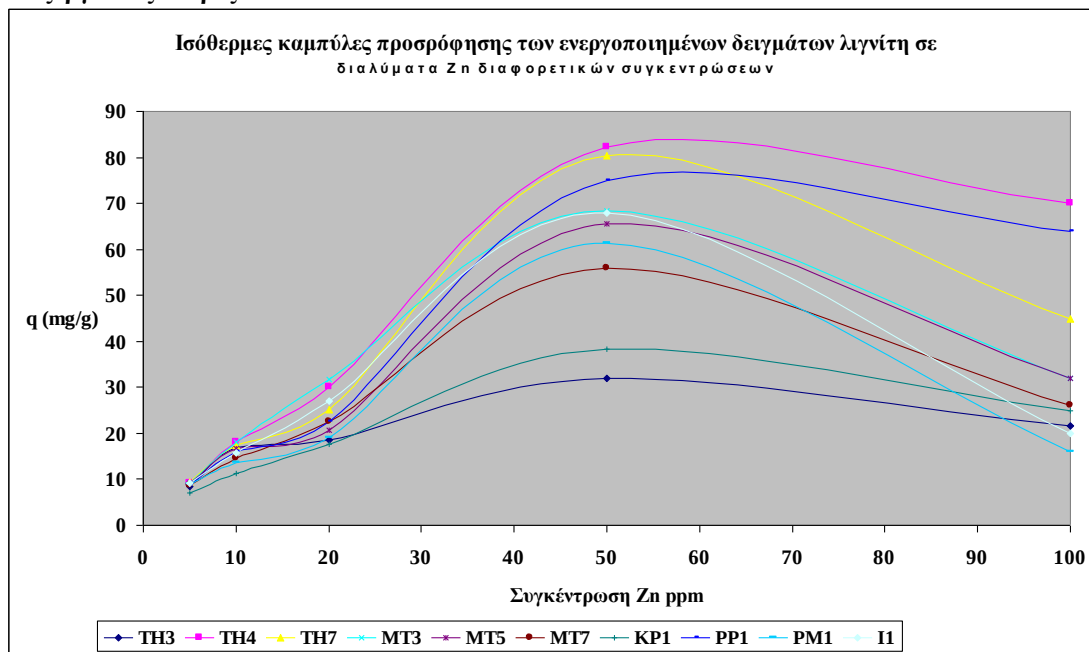
ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ  $Zn^{+2}$  10 ppm

| ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ<br>/ΔΕΙΓΜΑ | ΜΕΤΑΒΟΛΗ C  |             | ΜΕΤΑΒΟΛΗ pH |             |             | q            |              |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
|                       | 1H          | 2H          | ΑΡΧΙΚΟ      | 1H          | 2H          | 1H           | 2H           |
| <b>TH1</b>            | <b>4,60</b> | <b>4,32</b> | <b>6,85</b> | <b>5,68</b> | <b>5,57</b> | <b>10,80</b> | <b>11,36</b> |
| <b>TH2</b>            | <b>6,05</b> | <b>5,12</b> | <b>6,73</b> | <b>4,63</b> | <b>4,52</b> | <b>7,90</b>  | <b>9,76</b>  |
| <b>TH3</b>            | <b>6,25</b> | <b>4,05</b> | <b>6,65</b> | <b>4,77</b> | <b>4,66</b> | <b>7,50</b>  | <b>11,90</b> |
| <b>TH4</b>            | <b>4,10</b> | <b>3,50</b> | <b>7,06</b> | <b>5,36</b> | <b>5,27</b> | <b>11,80</b> | <b>13,00</b> |
| <b>TH5</b>            | <b>3,65</b> | <b>2,20</b> | <b>6,69</b> | <b>6,64</b> | <b>6,68</b> | <b>12,70</b> | <b>15,60</b> |
| <b>TH7</b>            | <b>4,50</b> | <b>2,50</b> | <b>6,70</b> | <b>6,68</b> | <b>6,65</b> | <b>11,00</b> | <b>15,00</b> |

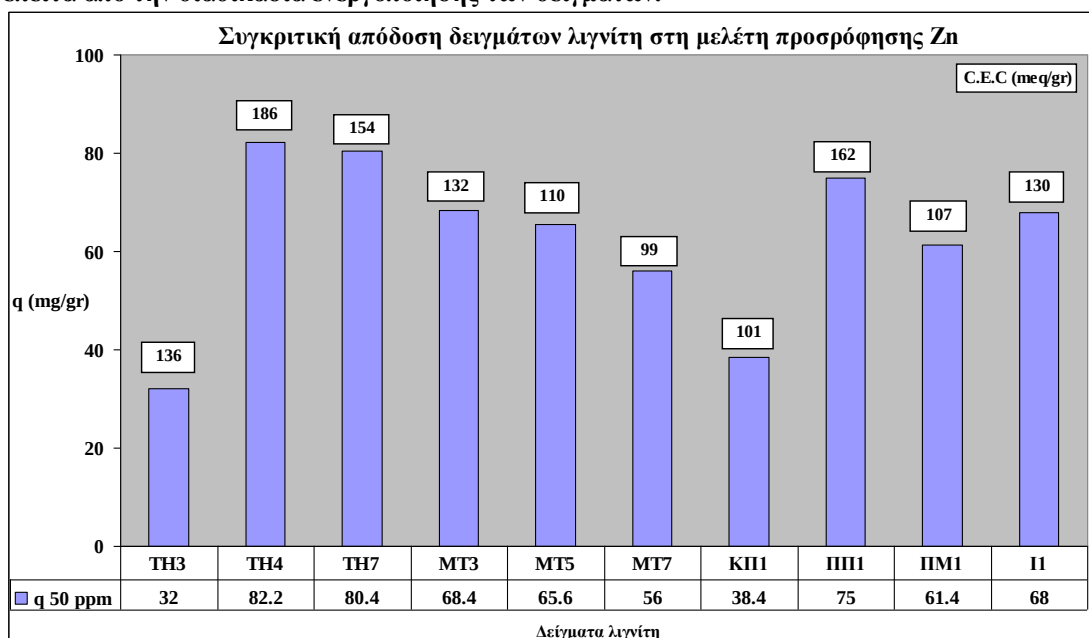
| ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ<br>/ΔΕΙΓΜΑ | ΜΕΤΑΒΟΛΗ C  |             | ΜΕΤΑΒΟΛΗ pH |             |             | q            |              |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
|                       | 1H          | 2H          | ΑΡΧΙΚΟ      | 1H          | 2H          | 1H           | 2H           |
| <b>MT1</b>            | <b>7,30</b> | <b>5,73</b> | <b>6,55</b> | <b>5,36</b> | <b>5,12</b> | <b>5,40</b>  | <b>8,54</b>  |
| <b>MT2</b>            | <b>6,50</b> | <b>5,41</b> | <b>6,60</b> | <b>4,95</b> | <b>5,02</b> | <b>7,00</b>  | <b>9,18</b>  |
| <b>MT3</b>            | <b>5,65</b> | <b>4,75</b> | <b>6,65</b> | <b>5,32</b> | <b>5,27</b> | <b>8,70</b>  | <b>10,50</b> |
| <b>MT4</b>            | <b>3,55</b> | <b>3,25</b> | <b>7,01</b> | <b>6,36</b> | <b>6,31</b> | <b>12,90</b> | <b>13,50</b> |
| <b>MT5</b>            | <b>4,65</b> | <b>3,85</b> | <b>6,57</b> | <b>6,44</b> | <b>6,49</b> | <b>10,70</b> | <b>12,30</b> |
| <b>MT7</b>            | <b>3,85</b> | <b>3,15</b> | <b>6,24</b> | <b>6,33</b> | <b>6,40</b> | <b>12,30</b> | <b>13,70</b> |

| ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ<br>/ΔΕΙΓΜΑ | ΜΕΤΑΒΟΛΗ C  |             | ΜΕΤΑΒΟΛΗ pH |             |             | q           |             |
|-----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
|                       | 1H          | 2H          | ΑΡΧΙΚΟ      | 1H          | 2H          | 1H          | 2H          |
| <b>ΚΠ1</b>            | <b>8,35</b> | <b>7,15</b> | <b>6,58</b> | <b>6,62</b> | <b>6,49</b> | <b>3,30</b> | <b>5,70</b> |
| <b>ΚΠ2</b>            | <b>8,20</b> | <b>7,05</b> | <b>7,01</b> | <b>6,56</b> | <b>6,60</b> | <b>3,60</b> | <b>5,90</b> |
| <b>ΚΠ3</b>            | <b>7,25</b> | <b>6,45</b> | <b>6,61</b> | <b>6,04</b> | <b>6,01</b> | <b>5,50</b> | <b>7,10</b> |
| <b>ΚΠ4</b>            | <b>7,80</b> | <b>6,86</b> | <b>6,69</b> | <b>6,32</b> | <b>6,35</b> | <b>4,40</b> | <b>6,28</b> |

**Γράφημα 4.3.1. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης σε διαλύματα ιόντων  $Zn^{+2}$  5, 10, 20, 50 και 100 ppm με χρήση ως ιοντοεναλλακτικών μέσων, ενεργοποιημένα δείγματα γαιάνθρακα. Χρόνος επεξεργασίας 2 ώρες.**



**Γράφημα 4.3.2. Συγκριτική απόδοση των δειγμάτων λιγνίτη που εξετάσθηκαν σε διαλύματα ιόντων  $Zn^{+2}$  αρχικής συγκέντρωσης 50 ppm. Διακρίνονται οι τιμές του συντελεστή προσρόφησης  $q$  καθώς και οι τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας κάθε δείγματος, όπως αυτές προέκυψαν έπειτα από την διαδικασία ενεργοποίησης των δειγμάτων.**



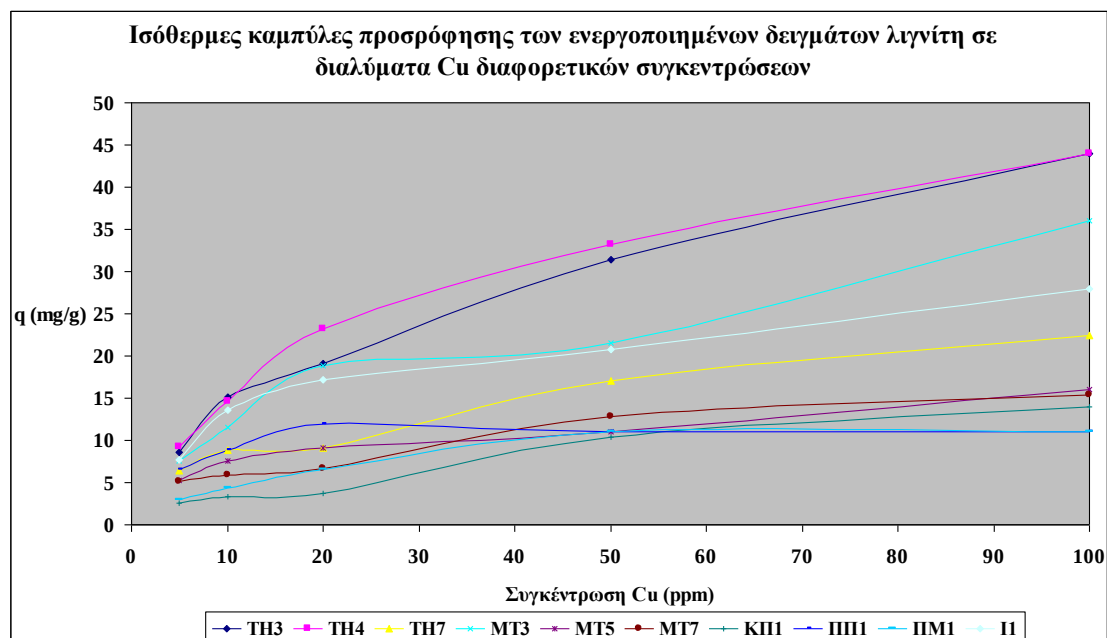
#### 4.3.1 Συμπεράσματα και παρατηρήσεις για την απομακρυνση ιόντων ψευδαργύρου $Zn^{+2}$

1. Στην προκαταρκτική μελέτη ιοντοεναλλαγής με τη χρήση μη ενεργοποιημένων δειγμάτων τύρφης και λιγνίτη, την καλύτερη απόδοση είχαν από τη Θεσσαλία τα δείγματα TH4 και TH7, από την Μακεδονία τα δείγματα MT3, MT5 και MT7 και από την Κρήτη οι λιγνίτες ΚΠ1 και ΚΠ4. Ωστόσο, η απόδοση όλων των ενεργοποιημένων δειγμάτων ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή των μη ενεργοποιημένων, στις συγκεντρώσεις τόσο των 5 όσο και των 10 ppm. Οι τιμές του συντελεστή  $q$  ήταν μεγαλύτερες για όλα τα ενεργοποιημένα δείγματα τόσο μετά την πάροδο μίας όσο και δύο ωρών επεξεργασίας του διαλύματος.
2. Η σύγκριση των αποτελεσμάτων της προκαταρκτικής μελέτης στα διαλύματα  $Zn^{+2}$ , με αυτά των ανάλογων δειγμάτων λιγνίτη μετά την ενεργοποίησή τους, επιβεβαίωσε και σε αυτήν την φάση των εργαστηριακών δοκιμών την αναγκαιότητα για επεξεργασία των αρχικών δειγμάτων με στόχο την βελτιστοποίηση της απόδοσής τους.
3. Η αρχική τιμή του PH των διαλυμάτων ήταν κοντά στην ουδέτερη περιοχή τιμών (περίπου 7) και στα περισσότερα δείγματα η μεταβολή του ήταν πολύ μικρή, με μέγιστη απόκλιση αυτή της μίας μονάδας προς την όξινη περιοχή, σε μερικά δείγματα (TH3, ΚΠ1, ΠΠ1 & Ι1).
4. Σε όλα τα ενεργοποιημένα δείγματα τυρφολιγνιτών η μέγιστη τιμή του συντελεστή προσρόφησης των ιόντων  $Zn^{+2}$  ανά μονάδα μάζας ( $q$ ), παρουσιάστηκε στη συγκέντρωση των 50 ppm. Το γεγονός αυτό απεικονίζεται χαρακτηριστικά στο γράφημα 4.3.1, που παρουσιάζει τις ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης στα διαλύματα  $Zn^{+2}$  διαφορετικών συγκεντρώσεων.
5. Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων (βλ. Παράρτημα) γίνεται αντιληπτό ότι σε όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν επέρχεται σχεδόν πλήρης ισορροπία στην κινητική της αντίδρασης ιοντοεναλλαγής – προσρόφησης μετά από πάροδο δύο ωρών επεξεργασίας του διαλύματος. Σε αρκετές περιπτώσεις δειγμάτων, στις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων 5 και 10 ppm η ισορροπία αυτή επέρχεται σαφέστατα ταχύτερα. Χαρακτηριστικά στα δείγματα TH4, TH7, MT3, MT5 και ΠΠ1 μετά και από επεξεργασία μόλις τριάντα λεπτών του διαλύματος.

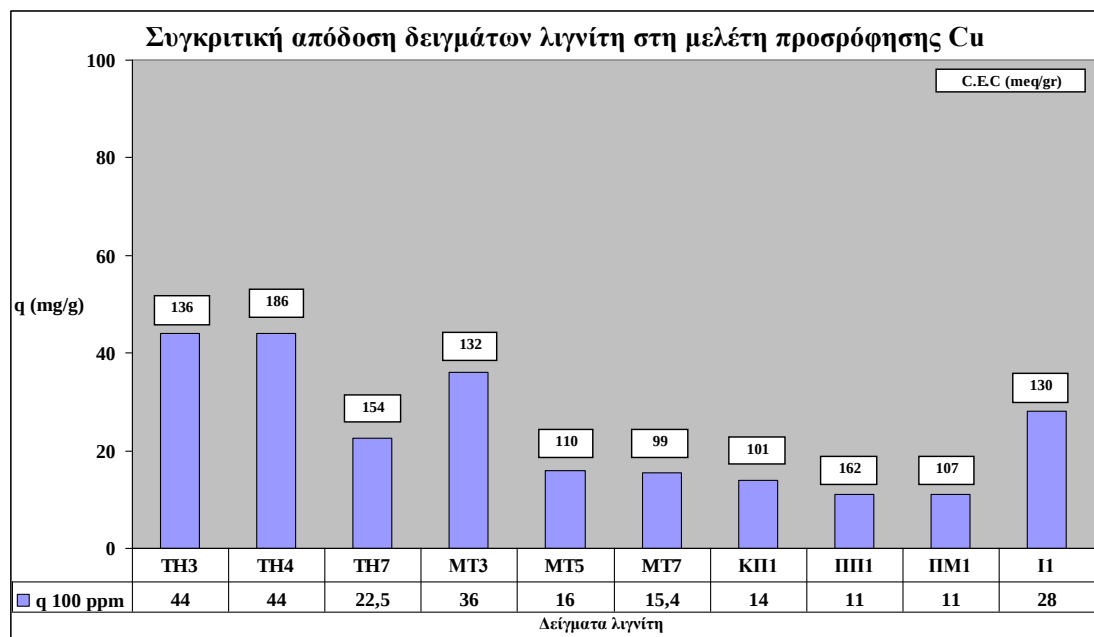
Την καλύτερη απόδοση συγκριτικά με όλα τα δείγματα ως προς την απομάκρυνση ιόντων  $Zn^{+2}$  από τα διαλύματα των διαφορετικών συγκεντρώσεων παρουσιάζουν οι λιγνίτες TH4, TH7, ΠΠ1, η τύρφη MT3 και οι λιγνίτες I1 και MT5 (Γράφημα 4.3.2). Παρουσιάζεται επίσης μία σχεδόν γραμμική τάση συσχέτισης της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των ανωτέρω δειγμάτων σε σχέση με την τιμή του συντελεστή q. Χαρακτηριστικά το δείγμα με τη βέλτιστη απόδοση (TH4, q=82.2 mg/gr στα 50 ppm) έχει και την υψηλότερη τιμή ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (186 meq/gr).

#### 4.4 Απομάκρυνση ιόντων χαλκού ( $\text{Cu}^{+2}$ )

Γράφημα 4.4.1. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης σε διαλύματα ιόντων  $\text{Cu}^{+2}$  5, 10, 20, 50 και 100 ppm με χρήση ως ιοντοεναλλακτικών μέσων, ενεργοποιημένα δείγματα γαιάνθρακα. Χρόνος επεξεργασίας 2 ώρες.



Γράφημα 4.4.2. Συγκριτική απόδοση των δειγμάτων λιγνίτη που εξετάστηκαν σε διαλύματα ιόντων  $\text{Cu}^{+2}$  αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm. Διακρίνονται οι τιμές του συντελεστή προσρόφησης  $q$  καθώς και οι τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας κάθε δείγματος, όπως αυτές προέκυψαν έπειτα από την διαδικασία ενεργοποίησης των δειγμάτων.



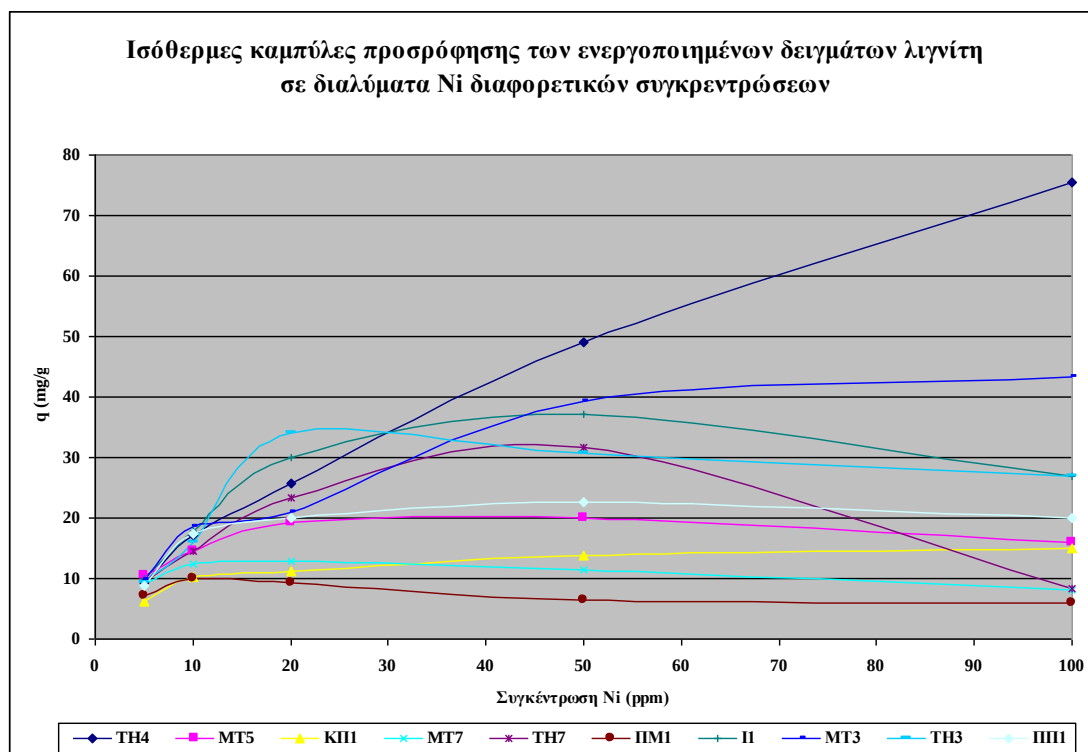
#### 4.4.1 Συμπεράσματα και παρατηρήσεις για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού $\text{Cu}^{+2}$

1. Η αρχική τιμή του pH, για όλες τις συγκεντρώσεις που μελετήθηκαν ήταν περίπου 4. Καθ' όλη τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας και για όλα τα δείγματα δεν παρουσιάστηκε ουσιαστική μεταβολή της τιμής αυτής του pH, γεγονός που ενισχύει την αξιοπιστία και την ακρίβεια των αποτελεσμάτων. Σε περίπτωση εμφάνισης φαινομένων κατακρύμνισης η τιμή του PH δεν θα έμενε σταθερή.
2. Σε όλα τα ενεργοποιημένα δείγματα η μέγιστη τιμή του συντελεστή προσρόφησης των ιόντων  $\text{Cu}^{+2}$  ανά μονάδα μάζας γαιάνθρακα (q), παρουσιάστηκε στη συγκέντρωση των 100 ppm. Το γεγονός αυτό απεικονίζεται χαρακτηριστικά στο γράφημα 4.4.1, που παρουσιάζει τις ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης στα διαλύματα  $\text{Cu}^{+2}$  διαφορετικών συγκεντρώσεων.
3. Από τη μελέτη των αποτελεσμάτων (βλ. Παράρτημα) γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχουν τρεις κατηγορίες δειγμάτων όσο αφορά την ισορροπία στην κινητική της αντίδρασης ιοντοεναλλαγής των ιόντων χαλκού μετά από πάροδο δύο ωρών επεξεργασίας των διαλυμάτων. Στα δείγματα λιγνίτη MT5, MT7, ΚΠ1, ΠΠ1 και ΠΜ1 έχει επέλθει σχεδόν ισορροπία έπειτα από μία ώρα επεξεργασίας. Στα δείγματα τύρφης MT3 και λιγνιτών Ι1 και TH7 το φαινόμενο φαίνεται να ολοκληρώνεται έπειτα από 2 ώρες, ενώ στην περίπτωση των δειγμάτων τύρφης TH3 και λιγνίτη TH4 πιθανότητα και μετά από 2 ώρες επεξεργασίας να είχαμε απομάκρυνση ποσότητας ιόντων χαλκού από το διάλυμα. Η παραπάνω αυτή διαφοροποίηση των δειγμάτων γαιάνθρακα σε τρεις κατηγορίες ως προς τον χρόνο όπου ολοκληρώνεται η διεργασία της προσρόφησης είναι ορατή και στο γράφημα 4.4.1 και χαρακτηρίζει και την απόδοση των δειγμάτων.
4. Την καλύτερη απόδοση συγκριτικά με όλα τα δείγματα ως προς την απομάκρυνση ιόντων  $\text{Cu}^{+2}$  από τα διαλύματα των διαφορετικών συγκεντρώσεων παρουσιάζουν η τύρφη TH3, και ο λιγνίτης TH4 και ακολουθούν η τύρφη MT3 και ο λιγνίτης Ι1. Στα υπόλοιπα δείγματα η απόδοση κρίνεται μέτρια, χωρίς ωστόσο να μην είναι ικανοποιητική, αν κρίνουμε από το ύψος των συγκεντρώσεων και την ποσότητα του προστιθέμενου δείγματος λιγνίτη στο διάλυμα (γράφημα 4.4.2). Δεν παρουσιάζεται κάποια τάση συσχέτισης της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των ανωτέρω δειγμάτων σε σχέση με την τιμή του συντελεστή q που έχουν.

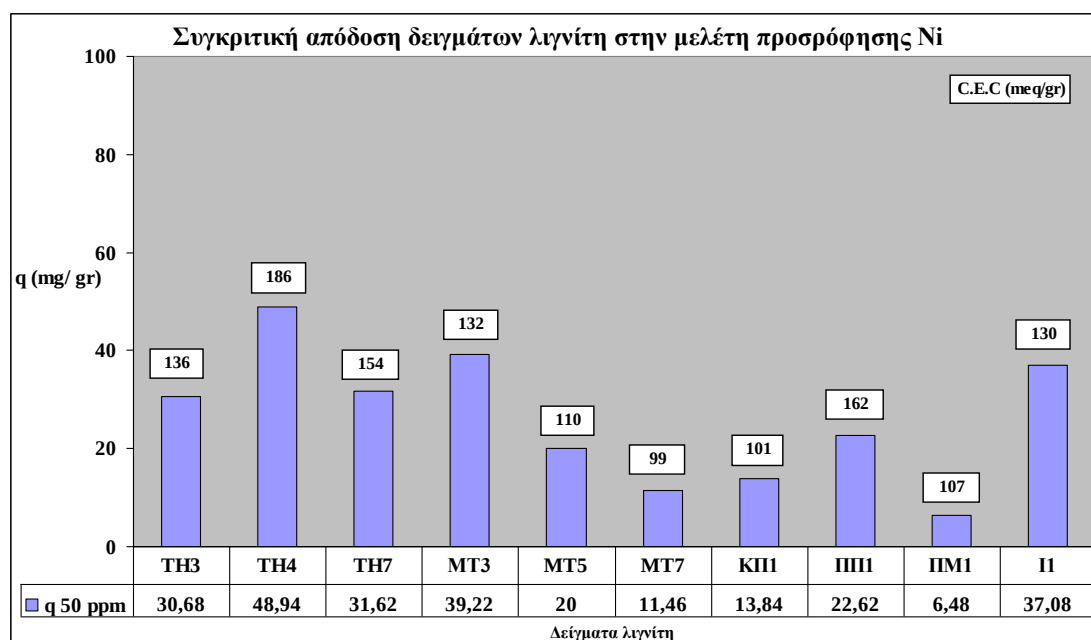


#### 4.5 Απομάκρυνση ιόντων νικελίου ( $\text{Ni}^{+2}$ )

Γράφημα 4.5.1. Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης σε διαλύματα ιόντων  $\text{Ni}^{+2}$  5, 10, 20, 50 και 100 ppm με χρήση ως ιοντοεναλλακτικών μέσων, ενεργοποιημένα δείγματα γαιάνθρακα. Χρόνος επεξεργασίας 2 ώρες.



Γράφημα 4.5.2. Συγκριτική απόδοση των δειγμάτων λιγνίτη που εξετάσθηκαν σε διαλύματα ιόντων  $\text{Ni}^{+2}$  αρχικής συγκέντρωσης 50 ppm. Διακρίνονται οι τιμές του συντελεστή προσρόφησης q καθώς και οι τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας κάθε δείγματος, όπως αυτές προέκυψαν έπειτα από την διαδικασία ενεργοποίησης των δειγμάτων.



#### 4.5.1 Συμπεράσματα και παρατηρήσεις για την απομάκρυνση ιόντων νικελίου $\text{Ni}^{+2}$

1. Η απόδοση των περισσότερων ενεργοποιημένων δειγμάτων τύρφης και λιγνίτη στη μελέτη απομάκρυνσης ιόντων νικελίου  $\text{Ni}^{+2}$  σε διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων, κρίνεται ιδιαίτερα ικανοποιητική.
2. Η μέγιστη τιμή του συντελεστή προσρόφησης των ιόντων  $\text{Ni}^{+2}$  ανά μονάδα μάζας γαιάνθρακα (q), παρουσιάστηκε στη συγκέντρωση των 50 ppm, για όλα τα δείγματα εκτός από τους λιγνίτες TH4 και KΠΙ και την τύρφη MT3, όπου η μέγιστη τιμή ήταν στη συγκέντρωση των 100 ppm. Το γεγονός αυτό απεικονίζεται χαρακτηριστικά και στο γράφημα 4.5.1, που παρουσιάζει τις ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης στα διαλύματα  $\text{Ni}^{+2}$  διαφορετικών συγκεντρώσεων. Χαρακτηριστική επίσης είναι και η ραγδαία πτώση της απόδοσης από τα 50 ppm, σε σύγκριση με εκείνη των 100, των δειγμάτων TH7 και ΙΙ.
3. Όσον αφορά την κινητική της αντίδρασης τη ιοντοεναλλαγής στις διάφορες συγκεντρώσεις που εξετάστηκαν, μετά από τη μελέτη των αποτελεσμάτων (βλ. Παράρτημα) γίνεται αντιληπτό ότι στα περισσότερα από τα ενεργοποιημένα δείγματα και ειδικά στις χαμηλές συγκεντρώσεις των 5 και 10 ppm, πλήρης ισορροπία επέρχεται έπειτα από μία ώρα επεξεργασίας του διαλύματος.
4. Την καλύτερη απόδοση συγκριτικά με όλα τα δείγματα ως προς την απομάκρυνση ιόντων  $\text{Ni}^{+2}$  από τα διαλύματα των διαφορετικών συγκεντρώσεων παρουσιάζουν αρχικά ο λιγνίτης TH4, ακολουθούμενος από την τύρφη MT3, τους λιγνίτες ΙΙ και TH7 και την τύρφη TH3, (Γράφημα 4.5.2). Παρουσιάζεται επίσης μία τάση συσχέτισης της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των περισσότερων από τα ανωτέρω δείγματα, σε σχέση με την τιμή του συντελεστή q. Χαρακτηριστικά το δείγμα με τη βέλτιστη απόδοση (TH4, q=48.94 mg/gr στα 50 ppm) έχει και την υψηλότερη τιμή ιοντοεναλλακτικής ικανότητας (186 meq/gr), ενώ και τα υπόλοιπα ακολουθούν.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΤΕΛΙΚΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

1. Η απόδοση των ενεργοποιημένων δειγμάτων είναι σαφώς βελτιωμένη σε σχέση με αυτή των αρχικών δειγμάτων. Η χημική επεξεργασία με τη χρήση μόνο HCl που τους έγινε προκάλεσε σημαντική αύξηση της ιοντοεναλλακτικής τους ικανότητας και βελτιστοποίησε την απόδοσή τους, ακόμα σε διαλύματα υψηλών συγκεντρώσεων (100 ppm).

2. Η απόδοση όλων των δειγμάτων κρίνεται ικανοποιητική, αλλά οι ενεργοποιημένοι γαιάνθρακες που παρουσίασαν την καλύτερη συμπεριφορά είναι οι παρακάτω:

- ο λιγνίτης TH4
- η τύρφη MT3
- ο λιγνίτης I1
- ο ξυλιτικός λιγνίτης TH7
- ο λιγνίτης ΠΠ1
- η τύρφη TH3
- ο λιγνίτης ΚΠ1
- ο λιγνίτης MT5

3. Κατά κανόνα, στην ιοντοεναλλακτική διεργασία, παρατηρήθηκε εκλεκτικότητα ως προς τον  $Zn^{+2}$  σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα που εξετάστηκαν. Τα ενεργοποιημένα δείγματα είναι επιλεκτικά ως προς τα ιόντα των βαρέων μετάλλων που εξετάστηκαν με την ακόλουθη σειρά:  $Zn^{+2} > Ni^{+2} > Cu^{+2}$ .

4. Η φυσική ικανότητα της τύρφης και του λιγνίτη να συγκρατούν τα κατιόντα των μετάλλων σχετίζεται άμεσα με το pH του διαλύματος. Το pH σε όλες τις περιπτώσεις βρέθηκε ότι πρέπει να είναι χαμηλότερο του 8, απαραίτητα, έτσι ώστε να υπάρχει σημαντική ρόφηση. Επίσης, απαιτείται το pH να είναι μεγαλύτερο ή ίσο του 4 για να εμποδίσουν τα ιόντα μετάλλων να εναλλαχθούν από τα υδρογονωμένα ιόντα, το οποίο έχει ως αποτέλεσμα την εκχύλιση και κατακρήμνιση των μετάλλων στο διάλυμα.

5. Τα αποτελέσματα είναι αναγκαίο να συσχετισθούν άμεσα με τον χημισμό των δειγμάτων τύρφης και λιγνίτη, καθώς ένας βασικός παράγοντας που επηρεάζει τη διαδικασία είναι και η χημική συγγένεια του κάθε μετάλλου με κάθε δείγμα χωριστά.

**6.** Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα τα ελληνικά κοιτάσματα τύρφης και λιγνίτη, δείγματα των οποίων εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μέσα ιοντοεναλλαγής σε περιβαλλοντικές εφαρμογές.

## ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΛΕΤΗΣ  
ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗΣ ΣΕ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΒΑΡΕΩΝ  
ΜΕΤΑΛΛΩΝ (Zn, Cu & Ni) ΜΕ ΧΡΗΣΗ  
ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΔΕΙΓΜΑΤΩΝ ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΑ

**ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ  $\text{Zn}^{+2}$  (5, 10, 20, 50 & 100 ppm)**

| Δείγμα TH3            |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |      |      |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|------|------|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |      |      |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |      |      |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C    | q    |
| 0                     | 6,98  | 5,00 | 0    | 6,86   | 10,00 | 0     | 7,09   | 20,00 | 0     | 6,70   | 50,00 | 0     | 7,02    | 100  | -    |
| 15                    | 5,74  | 1,25 | 7,50 | 6,09   | 2,55  | 14,90 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -    | -    |
| 30                    | 5,52  | 1,08 | 7,85 | 5,82   | 2,20  | 15,60 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -    | -    |
| 60                    | 5,38  | 0,88 | 8,25 | 5,63   | 1,70  | 16,60 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -    | -    |
| 120                   | 5,30  | 0,78 | 8,45 | 5,61   | 1,55  | 16,90 | 5,06   | 10,70 | 18,60 | 5,00   | 34,00 | 32,00 | 5,07    | 89,2 | 21,6 |

| Δείγμα TH4            |       |      |      |        |      |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|-----------------------|-------|------|------|--------|------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |      |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |      |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |       |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C    | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C     | q     |
| 0                     | 6,87  | 5,00 | 0    | 6,86   | 10   | 0     | 6,51   | 20,00 | 0     | 6,61   | 50,00 | 0     | 6,69    | 100   | 0     |
| 15                    | 6,09  | 0,48 | 9,05 | 6,01   | 1,20 | 17,60 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 30                    | 5,80  | 0,45 | 9,10 | 6,01   | 1,10 | 17,80 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 60                    | 5,79  | 0,43 | 9,15 | 5,69   | 1,00 | 18,00 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 120                   | 5,65  | 0,38 | 9,25 | 5,54   | 1,00 | 18,00 | 6,50   | 5,00  | 30,00 | 6,50   | 8,90  | 82,20 | 4,61    | 65,00 | 70,00 |

| Δείγμα TH7            |       |      |      |        |       |      |        |       |       |        |       |      |         |       |      |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|------|--------|-------|-------|--------|-------|------|---------|-------|------|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |      |        |       |       |        |       |      |         |       |      |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |      | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |      | 100 ppm |       |      |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q    | pH      | C     | q    |
| 0                     | 6,87  | 5,00 | 0    | 7,05   | 10,00 | 0    | 6,72   | 20,00 | 0     | 7,06   | 50,00 | 0    | 6,85    | 100   | 0    |
| 15                    | -     | -    | -    | 5,75   | 1,65  | 16,7 | -      | -     | -     | -      | -     | -    | -       | -     | -    |
| 30                    | 6,08  | 0,40 | 9,20 | 5,53   | 1,6   | 16,8 | -      | -     | -     | -      | -     | -    | -       | -     | -    |
| 60                    | 5,90  | 0,33 | 9,35 | 5,37   | 1,45  | 17,1 | -      | -     | -     | -      | -     | -    | -       | -     | -    |
| 120                   | 5,77  | 0,25 | 9,50 | 5,32   | 1,35  | 17,3 | 6,68   | 7,40  | 25,20 | 7,09   | 9,08  | 80,4 | 5,05    | 77,60 | 44,8 |

| Δείγμα MT3            |       |      |      |        |       |      |        |       |       |        |       |      |         |     |    |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|------|--------|-------|-------|--------|-------|------|---------|-----|----|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |      |        |       |       |        |       |      |         |     |    |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |      | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |      | 100 ppm |     |    |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q    | pH      | C   | q  |
| 0                     | 6,86  | 5,00 | 0    | 6,90   | 10,00 | 0    | 6,94   | 20,00 | 0     | 6,68   | 50,00 | 0    | 7,05    | 100 | 0  |
| 15                    | -     | -    | -    | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -      | -     | -    | -       | -   | -  |
| 30                    | 6,08  | 0,45 | 9,10 | 6,30   | 1,15  | 17,7 | -      | -     | -     | -      | -     | -    | -       | -   | -  |
| 60                    | 5,75  | 0,43 | 9,15 | 6,23   | 1,05  | 17,9 | -      | -     | -     | -      | -     | -    | -       | -   | -  |
| 120                   | 5,69  | 0,40 | 9,20 | 6,15   | 0,90  | 18,2 | 6,83   | 4,10  | 31,80 | 6,71   | 15,80 | 68,4 | 6,79    | 84  | 32 |



## Δείγμα MT5

## Συγκεντρώσεις C (ppm)

|        | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |      | 20 ppm |       |      | 50 ppm |       |      | 100 ppm |     |    |
|--------|-------|------|------|--------|-------|------|--------|-------|------|--------|-------|------|---------|-----|----|
| t(min) | pH    | C    | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q    | pH      | C   | q  |
| 0      | 6,95  | 5,00 | 0    | 6,95   | 10,00 | 0    | 6,65   | 20,00 | 0    | 6,74   | 50,00 | 0    | 6,81    | 100 | 0  |
| 15     | 6,70  | 0,85 | 8,30 | 6,55   | 3,35  | 13,3 | -      | -     | -    | -      | -     | -    | -       | -   | -  |
| 30     | 6,50  | 0,53 | 8,95 | 6,42   | 2,80  | 14,4 | -      | -     | -    | -      | -     | -    | -       | -   | -  |
| 60     | 6,15  | 0,52 | 8,96 | 6,41   | 1,85  | 16,3 | -      | -     | -    | -      | -     | -    | -       | -   | -  |
| 120    | 6,16  | 0,48 | 9,05 | 6,36   | 1,65  | 16,7 | 6,97   | 9,70  | 20,6 | 6,85   | 17,2  | 65,6 | 5,87    | 84  | 32 |

## Δείγμα MT7

## Συγκεντρώσεις C (ppm)

|        | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |      | 20 ppm |       |      | 50 ppm |       |       | 100 ppm |     |    |
|--------|-------|------|------|--------|-------|------|--------|-------|------|--------|-------|-------|---------|-----|----|
| t(min) | pH    | C    | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q     | pH      | C   | q  |
| 0      | 6,86  | 5,00 | 0    | 6,90   | 10,00 | 0    | 6,76   | 20,00 | 0    | 6,70   | 50,00 | 0     | 6,78    | 100 | 0  |
| 15     | -     | -    | -    | -      | -     | -    | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -   | -  |
| 30     | 6,25  | 0,95 | 8,10 | 6,15   | 3,65  | 12,7 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -   | -  |
| 60     | 5,99  | 0,73 | 8,55 | 5,94   | 3,30  | 13,4 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -   | -  |
| 120    | 5,80  | 0,60 | 8,80 | 5,65   | 2,70  | 14,6 | 6,51   | 8,7   | 22,6 | 6,67   | 22,00 | 56,00 | 6,28    | 87  | 26 |

## Δείγμα ΚΠ1

## Συγκεντρώσεις C (ppm)

|        | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |      | 50 ppm |       |       | 100 ppm |      |       |
|--------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|------|--------|-------|-------|---------|------|-------|
| t(min) | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q    | pH     | C     | q     | pH      | C    | q     |
| 0      | 6,91  | 5,00 | 0    | 6,90   | 10,00 | 0     | 6,92   | 20,00 | 0    | 7,05   | 50,00 | 0     | 7,03    | 100  | 0     |
| 15     | 6,59  | 2,43 | 5,15 | 6,45   | 6,35  | 7,30  | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -    | -     |
| 30     | 6,08  | 2,23 | 5,55 | 6,39   | 6,10  | 7,80  | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -    | -     |
| 60     | 6,03  | 1,98 | 6,05 | 6,26   | 4,55  | 10,90 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -    | -     |
| 120    | 5,60  | 1,50 | 7,00 | 6,10   | 4,40  | 11,20 | 6,72   | 11,20 | 17,6 | 6,91   | 30,80 | 38,40 | 6,14    | 87,6 | 24,80 |

## Δείγμα ΠΠ1

## Συγκεντρώσεις C (ppm)

|        | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |      | 50 ppm |       |       | 100 ppm |     |       |
|--------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|------|--------|-------|-------|---------|-----|-------|
| t(min) | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q    | pH     | C     | q     | pH      | C   | q     |
| 0      | 6,87  | 5,00 | 0    | 6,96   | 10,00 | 0     | 6,95   | 20,00 | 0    | 7,10   | 50,00 | 0     | 6,90    | 100 | 0     |
| 15     | 6,42  | 1,30 | 7,40 | 6,30   | 3,65  | 12,7  | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -   | -     |
| 30     | 5,93  | 0,75 | 8,50 | 6,06   | 3,00  | 14,00 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -   | -     |
| 60     | 5,60  | 0,75 | 8,50 | 5,64   | 2,15  | 15,7  | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -   | -     |
| 120    | 5,30  | 0,65 | 8,70 | 5,34   | 2,00  | 16,00 | 6,01   | 8,70  | 22,6 | 7,01   | 12,5  | 75,00 | 6,13    | 68  | 64,00 |

## Δείγμα ΠΜ1

## Συγκεντρώσεις C (ppm)

|        | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |     |       |
|--------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-----|-------|
| t(min) | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C   | q     |
| 0      | 6,98  | 5,00 | 0    | 6,85   | 10,00 | 0     | 6,92   | 20,00 | 0     | 6,82   | 50,00 | 0     | 6,80    | 100 | 0     |
| 15     | 6,60  | 1,23 | 7,55 | 6,57   | 6,00  | 8,00  | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -   | -     |
| 30     | 6,63  | 1,15 | 7,70 | 6,56   | 5,65  | 8,70  | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -   | -     |
| 60     | 6,42  | 0,73 | 8,55 | 6,67   | 3,80  | 12,40 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -   | -     |
| 120    | 6,65  | 0,58 | 8,85 | 6,54   | 3,15  | 13,70 | 6,87   | 10,50 | 19,00 | 6,99   | 19,3  | 61,40 | 6,11    | 92  | 16,00 |

## Δείγμα ΙΙ

## Συγκεντρώσεις C (ppm)

|        | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |      | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |     |    |
|--------|-------|------|------|--------|-------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-----|----|
| t(min) | pH    | C    | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C   | q  |
| 0      | 6,84  | 5,00 | 0    | 6,87   | 10,00 | 0    | 6,96   | 20,00 | 0     | 6,84   | 50,00 | 0     | 6,94    | 100 | 0  |
| 15     | 5,99  | 0,65 | 8,70 | 6,04   | 3,25  | 13,5 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -   | -  |
| 30     | 5,80  | 0,68 | 8,65 | 5,73   | 2,85  | 14,3 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -   | -  |
| 60     | 5,58  | 0,50 | 9,00 | 5,52   | 2,20  | 15,6 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -   | -  |
| 120    | 5,41  | 0,38 | 9,25 | 5,30   | 2,10  | 15,8 | 4,94   | 14,7  | 27,00 | 5,08   | 16,00 | 68,00 | 5,12    | 90  | 20 |

**ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ  $\text{Cu}^{+2}$  (5, 10, 20, 50 & 100 ppm)**

| Δείγμα ΤΗ3            |       |      |      |        |       |      |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |      |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |      | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |       |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C     | q     |
| 0                     | 4,02  | 5,27 | 0    | 4,00   | 10,25 | 0    | 4,15   | 20,00 | 0     | 4,02   | 50,00 | 0     | 4,00    | 100   | -     |
| 15                    | 4,06  | 2,37 | 5,80 | 4,03   | 5,90  | 8,70 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 30                    | 4,16  | 1,22 | 8,10 | 4,07   | 4,55  | 11,4 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 60                    | 4,23  | 1,20 | 8,14 | 4,13   | 3,80  | 12,9 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 120                   | 4,38  | 0,97 | 8,60 | 4,14   | 2,70  | 15,1 | 3,90   | 10,45 | 19,10 | 3,61   | 34,30 | 31,40 | 3,75    | 78,00 | 44,00 |

| Δείγμα ΤΗ4            |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |     |    |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-----|----|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |     |    |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |     |    |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C   | q  |
| 0                     | 4,00  | 5,27 | 0    | 4,00   | 10,25 | 0     | 4,13   | 20,00 | 0     | 4,08   | 50,00 | 0     | 3,99    | 100 | 0  |
| 15                    | 4,28  | 1,40 | 7,74 | 3,85   | 5,05  | 10,40 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -   | -  |
| 30                    | 4,12  | 1,10 | 8,34 | 3,86   | 4,20  | 12,10 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -   | -  |
| 60                    | 4,23  | 1,12 | 8,30 | 3,86   | 3,90  | 12,70 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -   | -  |
| 120                   | 4,06  | 0,67 | 9,20 | 3,82   | 2,95  | 14,60 | 3,74   | 8,35  | 23,20 | 3,65   | 33,40 | 33,20 | 3,52    | 78  | 44 |

| Δείγμα TH7            |       |      |      |        |       |      |        |       |      |        |       |       |         |       |       |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|------|--------|-------|------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |      |        |       |      |        |       |       |         |       |       |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |      | 20 ppm |       |      | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |       |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q     | pH      | C     | q     |
| 0                     | 4,09  | 5,25 | 0    | 4,10   | 10,25 | 0    | 4,12   | 20,00 | 0    | 3,94   | 50,00 | 0     | 4,00    | 100   | 0     |
| 15                    | 3,98  | 3,82 | 2,86 | 4,01   | 8,25  | 4,00 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 30                    | 4,04  | 3,30 | 3,90 | 4,04   | 7,55  | 5,40 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 60                    | 3,95  | 2,70 | 5,10 | 3,90   | 6,45  | 7,60 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 120                   | 3,93  | 2,02 | 6,46 | 3,85   | 5,80  | 8,90 | 3,93   | 15,45 | 9,10 | 3,64   | 41,50 | 17,00 | 3,64    | 88,75 | 22,50 |

| Δείγμα MT3            |       |      |      |        |      |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|-----------------------|-------|------|------|--------|------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |      |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |      |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |       |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C    | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C     | q     |
| 0                     | 3,99  | 5,25 | 0    | 4,05   | 9,75 | 0     | 3,97   | 20,00 | 0     | 4,00   | 50,00 | 0     | 4,00    | 100   | 0     |
| 15                    | 3,93  | 2,70 | 5,10 | 3,86   | 5,70 | 8,10  | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 30                    | 3,88  | 2,00 | 6,50 | 3,85   | 5,00 | 9,50  | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 60                    | 3,83  | 1,45 | 7,60 | 3,77   | 4,20 | 11,10 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 120                   | 3,82  | 1,45 | 7,60 | 3,75   | 4,00 | 11,50 | 3,68   | 10,55 | 18,90 | 3,77   | 39,25 | 21,50 | 3,55    | 82,00 | 36,00 |

| Δείγμα ΜΤ5            |       |      |      |        |       |      |        |       |      |        |       |       |         |     |       |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|------|--------|-------|------|--------|-------|-------|---------|-----|-------|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |      |        |       |      |        |       |       |         |     |       |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |      | 20 ppm |       |      | 50 ppm |       |       | 100 ppm |     |       |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q     | pH      | C   | q     |
| 0                     | 4,02  | 5,25 | 0    | 3,99   | 10,25 | 0    | 3,93   | 20,00 | 0    | 4,20   | 50,00 | 0     | 4,01    | 100 | 0     |
| 15                    | 3,92  | 3,22 | 4,06 | 3,94   | 7,95  | 4,60 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -   | -     |
| 30                    | 3,90  | 3,07 | 4,36 | 3,91   | 7,00  | 6,50 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -   | -     |
| 60                    | 3,93  | 2,77 | 4,96 | 3,99   | 6,75  | 7,00 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -   | -     |
| 120                   | 3,93  | 3,93 | 5,26 | 3,88   | 6,45  | 7,60 | 3,74   | 15,45 | 9,10 | 3,98   | 44,50 | 11,00 | 3,86    | 92  | 16,00 |

| Δείγμα ΜΤ7            |       |      |      |        |      |      |        |       |      |        |       |       |         |       |       |
|-----------------------|-------|------|------|--------|------|------|--------|-------|------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |      |      |        |       |      |        |       |       |         |       |       |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |      |      | 20 ppm |       |      | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |       |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C    | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q     | pH      | C     | q     |
| 0                     | 4,04  | 5,12 | 0    | 4,02   | 9,75 | 0    | 3,79   | 20,00 | 0    | 3,98   | 50,00 | 0     | 4,02    | 100   | 0     |
| 15                    | 4,02  | 3,17 | 3,90 | 3,98   | 7,55 | 4,40 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 30                    | 4,06  | 3,07 | 4,10 | 3,98   | 7,50 | 4,50 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 60                    | 4,02  | 2,72 | 4,80 | 3,97   | 7,35 | 4,80 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 120                   | 3,97  | 2,55 | 5,14 | 3,96   | 6,80 | 5,90 | 3,77   | 16,65 | 6,70 | 3,79   | 43,60 | 12,80 | 3,97    | 92,30 | 15,40 |

## Δείγμα ΚΠ1

## Συγκεντρώσεις C (ppm)

|        | 5 ppm |      |      | 10 ppm |      |      | 20 ppm |       |      | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |       |
|--------|-------|------|------|--------|------|------|--------|-------|------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| t(min) | pH    | C    | q    | pH     | C    | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q     | pH      | C     | q     |
| 0      | 4,00  | 5,12 | 0    | 4,08   | 9,75 | 0    | 3,99   | 20,00 | 0    | 4,04   | 50,00 | 0     | 3,97    | 100   | 0     |
| 15     | 3,94  | 4,47 | 1,30 | 4,03   | 8,80 | 1,90 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 30     | 3,92  | 4,22 | 1,80 | 4,05   | 8,75 | 2,00 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 60     | 4,01  | 3,95 | 2,34 | 3,96   | 8,60 | 2,30 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 120    | 3,97  | 3,82 | 2,60 | 4,07   | 8,10 | 3,30 | 3,78   | 18,15 | 3,70 | 3,95   | 44,8  | 10,40 | 3,82    | 93,00 | 14,00 |

## Δείγμα ΠΠ1

## Συγκεντρώσεις C (ppm)

|        | 5 ppm |      |      | 10 ppm |      |      | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |   |   |
|--------|-------|------|------|--------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|---|---|
| t(min) | pH    | C    | q    | pH     | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C | q |
| 0      | 4,03  | 5,12 | 0    | 4,06   | 9,75 | 0    | 4,10   | 20,00 | 0     | 4,09   | 50,00 | 0     |         |   |   |
| 15     | 3,86  | 3,35 | 3,54 | 3,90   | 7,65 | 4,20 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | - | - |
| 30     | 3,83  | 2,80 | 4,64 | 3,88   | 7,00 | 5,50 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | - | - |
| 60     | 3,77  | 2,17 | 5,90 | 3,79   | 6,05 | 7,40 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | - | - |
| 120    | 3,82  | 1,85 | 6,54 | 3,78   | 5,30 | 8,90 | 3,48   | 14,05 | 11,90 | 3,76   | 44,50 | 11,00 | -       | - | - |



| Δείγμα ΠΜ1            |       |      |      |        |       |      |        |       |      |        |       |       |         |   |   |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|------|--------|-------|------|--------|-------|-------|---------|---|---|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |      |        |       |      |        |       |       |         |   |   |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |      | 20 ppm |       |      | 50 ppm |       |       | 100 ppm |   |   |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q    | pH     | C     | q     | pH      | C | q |
| 0                     | 4,00  | 5,25 | 0    | 4,00   | 10,25 | 0    | 4,07   | 20,00 | 0    | 4,06   | 50,00 | 0     | -       | - | - |
| 15                    | 3,94  | 4,37 | 1,76 | 3,97   | 8,65  | 3,20 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | - | - |
| 30                    | 4,12  | 4,02 | 2,46 | 4,16   | 8,60  | 3,30 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | - | - |
| 60                    | 4,09  | 3,97 | 2,56 | 4,11   | 8,55  | 3,40 | -      | -     | -    | -      | -     | -     | -       | - | - |
| 120                   | 4,04  | 3,75 | 3,00 | 4,07   | 8,05  | 4,40 | 3,91   | 16,75 | 6,50 | 3,87   | 44,50 | 11,00 | -       | - | - |

| Δείγμα ΙΙ             |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |       |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C     | q     |
| 0                     | 3,96  | 5,27 | 0    | 3,98   | 10,25 | 0     | 4,24   | 20,00 | 0     | 3,92   | 50,00 | 0     | 4,07    | 100   | 0     |
| 15                    | 3,92  | 2,62 | 5,30 | 3,81   | 5,70  | 9,10  | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 30                    | 3,83  | 1,80 | 6,94 | 3,79   | 4,60  | 11,30 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 60                    | 3,83  | 1,45 | 7,64 | 3,79   | 4,15  | 12,20 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 120                   | 3,85  | 1,45 | 7,64 | 3,76   | 3,45  | 13,60 | 3,80   | 11,40 | 17,20 | 3,63   | 39,60 | 20,80 | 3,58    | 86,00 | 28,00 |

**ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ  $\text{Ni}^{+2}$  (5, 10, 20, 50 & 100 ppm)**

| Δείγμα TH3            |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |       |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C     | q     |
| 0                     | 7,80  | 5,30 | 0    | 7,59   | 10,30 | 0     | 7,40   | 20,00 | 0     | 7,60   | 50,00 | 0     | 7,62    | 100   | 0     |
| 15                    | 6,36  | 1,74 | 7,12 | 6,60   | 3,43  | 13,72 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 30                    | 6,44  | 1,29 | 8,02 | 6,74   | 2,91  | 14,78 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 60                    | 6,20  | 1,05 | 8,50 | 6,23   | 2,72  | 15,16 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 120                   | 6,04  | 0,67 | 9,26 | 6,28   | 2,29  | 16,02 | 6,85   | 3,00  | 34,00 | 6,51   | 34,66 | 30,68 | 6,46    | 36,56 | 26,88 |

| Δείγμα TH4            |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |       |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C     | q     |
| 0                     | 7,77  | 5,30 | 0    | 7,59   | 10,30 | 0     | 7,98   | 20,00 | 0     | 7,50   | 50,00 | 0     | 7,80    | 100   | 0     |
| 15                    | 6,75  | 1,67 | 7,26 | 6,75   | 3,56  | 13,48 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 30                    | 6,52  | 1,01 | 8,58 | 6,75   | 2,75  | 15,10 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 60                    | 6,27  | 0,77 | 9,06 | 6,79   | 2,18  | 16,24 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 120                   | 6,28  | 0,60 | 9,40 | 6,55   | 1,73  | 17,14 | 6,37   | 7,12  | 25,76 | 7,05   | 25,53 | 48,94 | 7,65    | 62,21 | 75,58 |

| Δείγμα TH7            |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |      |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|------|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |      |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |      |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C     | q    |
| 0                     | 7,77  | 5,30 | 0    | 7,74   | 10,30 | 0     | 7,80   | 20,00 | 0     | 7,78   | 50,00 | 0     | 7,68    | 100   | 0    |
| 15                    | 6,61  | 2,45 | 5,70 | 6,62   | 6,38  | 7,84  | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -    |
| 30                    | 6,15  | 1,55 | 7,60 | 6,57   | 5,27  | 10,06 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -    |
| 60                    | 6,03  | 0,91 | 8,78 | 6,34   | 4,03  | 12,54 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -    |
| 120                   | 6,01  | 0,48 | 9,64 | 6,27   | 3,01  | 14,58 | 6,65   | 8,31  | 23,38 | 7,32   | 34,19 | 31,62 | 6,51    | 95,89 | 8,22 |

| Δείγμα MT3            |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |       |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |       |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C     | q     |
| 0                     | 7,60  | 5,30 | 0    | 7,63   | 10,30 | 0     | 7,78   | 20,00 | 0     | 7,46   | 50,00 | 0     | 7,84    | 100   | 0     |
| 15                    | 6,29  | 0,83 | 8,94 | 6,37   | 2,33  | 15,94 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 30                    | 6,20  | 0,36 | 9,88 | 6,23   | 2,10  | 16,40 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 60                    | 6,12  | 0,36 | 9,88 | 6,22   | 1,53  | 17,54 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 120                   | 6,09  | 0,33 | 9,84 | 6,17   | 1,05  | 18,50 | 6,07   | 9,50  | 21,00 | 7,18   | 30,39 | 39,22 | 7,06    | 78,34 | 43,32 |

## Δείγμα MT5

## Συγκεντρώσεις C (ppm)

|        | 5 ppm |      |       | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |       |
|--------|-------|------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| t(min) | pH    | C    | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C     | q     |
| 0      | 7,50  | 5,30 | 0     | 7,45   | 10,30 | 0     | 7,65   | 20,00 | 0     | 7,55   | 50,00 | 0     | 7,58    | 100   | 0     |
| 15     | 6,54  | 0,69 | 9,22  | 6,80   | 5,19  | 10,22 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 30     | 6,72  | 0,46 | 9,68  | 6,48   | 4,62  | 11,36 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 60     | 6,47  | 0,36 | 9,88  | 6,40   | 4,33  | 11,94 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 120    | 6,15  | 0,01 | 10,58 | 6,27   | 3,05  | 14,50 | 7,09   | 10,30 | 19,40 | 7,57   | 40,00 | 20,00 | 6,80    | 98,50 | 16,00 |

## Δείγμα MT7

## Συγκεντρώσεις C (ppm)

|        | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |      |
|--------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|------|
| t(min) | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C     | q    |
| 0      | 7,61  | 5,30 | 0    | 7,70   | 10,30 | 0     | 7,66   | 20,00 | 0     | 7,69   | 50,00 | 0     | 7,60    | 100   | 0    |
| 15     | 6,81  | 1,69 | 7,22 | 6,80   | 5,50  | 9,60  | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -    |
| 30     | 6,73  | 1,53 | 7,54 | 6,60   | 5,48  | 9,64  | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -    |
| 60     | 6,25  | 1,17 | 8,26 | 6,50   | 4,96  | 10,68 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -    |
| 120    | 6,17  | 0,82 | 8,96 | 6,40   | 4,08  | 12,44 | 6,15   | 13,54 | 12,92 | 6,50   | 44,27 | 11,46 | 6,72    | 96,00 | 8,00 |

| Δείγμα ΚΠ1            |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |    |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|----|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |       |        |       |       |        |       |       |         |       |    |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |    |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C     | q  |
| 0                     | 7,60  | 5,30 | 0    | 7,62   | 10,30 | 0     | 7,68   | 20,00 | 0     | 7,58   | 50,00 | 0     | 7,65    | 100   | 0  |
| 15                    | 6,88  | 3,25 | 4,10 | 6,90   | 6,70  | 7,20  | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -  |
| 30                    | 6,75  | 3,06 | 4,48 | 6,84   | 6,51  | 7,58  | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -  |
| 60                    | 6,71  | 2,75 | 5,10 | 6,64   | 6,28  | 8,04  | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -  |
| 120                   | 6,51  | 2,18 | 6,24 | 6,61   | 5,23  | 10,14 | 6,75   | 14,38 | 11,24 | 6,56   | 43,08 | 13,84 | 6,78    | 92,50 | 15 |

| Δείγμα ΠΜ1            |       |      |      |        |       |       |        |       |      |        |       |      |         |       |   |
|-----------------------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|------|--------|-------|------|---------|-------|---|
| Συγκεντρώσεις C (ppm) |       |      |      |        |       |       |        |       |      |        |       |      |         |       |   |
|                       | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |      | 50 ppm |       |      | 100 ppm |       |   |
| t(min)                | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q    | pH     | C     | q    | pH      | C     | q |
| 0                     | 7,62  | 5,30 | 0    | 7,62   | 10,30 | 0     | 7,51   | 20,00 | 0    | 7,59   | 50,00 | 0    | 7,70    | 100   | 0 |
| 15                    | 6,94  | 2,09 | 6,42 | 6,94   | 6,90  | 6,80  | -      | -     | -    | -      | -     | -    | -       | -     | - |
| 30                    | 6,66  | 2,00 | 6,60 | 6,72   | 6,34  | 7,92  | -      | -     | -    | -      | -     | -    | -       | -     | - |
| 60                    | 6,44  | 1,88 | 6,84 | 6,62   | 6,19  | 8,22  | -      | -     | -    | -      | -     | -    | -       | -     | - |
| 120                   | 6,25  | 1,69 | 7,22 | 6,60   | 5,27  | 10,06 | 6,35   | 15,33 | 9,34 | 6,51   | 46,76 | 6,48 | 6,67    | 97,00 | 6 |

## Δείγμα ΠΠ1

## Συγκεντρώσεις C (ppm)

|        | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |       |
|--------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| t(min) | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH      | C     | q     |
| 0      | 7,95  | 5,30 | 0    | 7,60   | 10,30 | 0     | 7,60   | 20,00 | 0     | 7,58   | 50,00 | 0     | 7,57    | 100   | 0     |
| 15     | 60,87 | 2,59 | 5,42 | 6,82   | 4,14  | 12,32 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 30     | 6,46  | 1,88 | 6,84 | 6,55   | 3,90  | 12,80 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 60     | 6,30  | 1,41 | 7,78 | 6,55   | 2,72  | 15,16 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 120    | 6,08  | 0,88 | 8,84 | 6,29   | 1,63  | 17,34 | 6,16   | 10,00 | 20,10 | 6,80   | 38,69 | 22,62 | 6,67    | 90,00 | 19,90 |

## Δείγμα Ι1

## Συγκεντρώσεις C (ppm)

|        | 5 ppm |      |      | 10 ppm |       |       | 20 ppm |       |       | 50 ppm |       |       | 100 ppm |       |       |
|--------|-------|------|------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|
| t(min) | pH    | C    | q    | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | pH     | C     | q     | Ph      | C     | q     |
| 0      | 7,61  | 5,30 | 0    | 7,64   | 10,30 | 0     | 7,70   | 20,00 | 0     | 7,44   | 50,00 | 0     | 7,59    | 100   | 0     |
| 15     | 6,45  | 1,03 | 8,54 | 6,77   | 2,92  | 14,76 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 30     | 6,31  | 0,77 | 9,06 | 6,30   | 2,26  | 16,08 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 60     | 6,12  | 0,54 | 9,52 | 6,57   | 1,90  | 16,80 | -      | -     | -     | -      | -     | -     | -       | -     | -     |
| 120    | 5,86  | 0,33 | 9,94 | 6,14   | 1,43  | 17,74 | 7,00   | 4,99  | 30,02 | 7,41   | 31,46 | 37,08 | 6,65    | 86,50 | 27,00 |

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### *Ελληνική βιβλιογραφία*

1. Α. Θ. Σδούκος, Φ. Ι. Πομώνης, "Χημικές Διεργασίες της Χημικής Τεχνολογίας", Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1998
2. Ασημακόπουλος Βασίλης "Μελέτη της προσρόφησης πρωτεϊνών σε στρώματα τριοξειδίου του Βολφραμίου ( $WO_3$ )" μεταπτυχιακή εργασία, Μάιος 2005.
3. Γκέκας Β., Φραντζεσκάκη Ν., Κατσίβελα Ε., 2002. *Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών – Επικίνδυνων Αποβλήτων*, Εκδόσεις Τζιόλα.
4. Γκέκας Β., Πρωιμάκη Σ., 2002. *Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμού*, Εκδόσεις Τζιόλα.
5. Κιτσάρα Μαρία, "Μελέτη ρόφησης πολυμερικής συστοιχίας παρουσία ατμών οργανικών ενώσεων και εφαρμογή σε χημικούς αισθητήρες", ρτυχιακή εργασία, 2006
6. Μη δημοσιευμένα δεδομένα Εργ. Ποιότητας Υδάτων και Αέρα, Παν. Αιγαίου (1999)
7. Μήτρακας Μ., 2001. *Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού*, 2<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα.
8. Νικολαΐδης, 2005
9. Παπανικολάου Κ., 2003. Σημειώσεις στο Μάθημα: «Κοιτασματολογία Ενεργειακών Πόρων», ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

### *Ξενόγλωσση βιβλιογραφία*

10. Aksu, A.E., Hiscott, R.N., Mudie, P.J., Rochon, A., Kaminski, M.A., Abrajano, T., Yaşar, D., 2002, *Persistent Holocene outflow from the Black Sea to the eastern Mediterranean contradicts Noah's Flood Hypothesis*
11. Brown and Lester, 1982, *The use of extraction methods for the quantification of extracellular polymer production by Klebsiella aerogenes under varying cultural conditions*



12. Chaney, R.L. and Hundemann, P.T., 1979. *Use of peat moss columns to remove cadmium from wastewaters*. Journal of the Water Pollution Control Federation **51** 1, pp. 17–21.
13. Christoulas *et al.*, 1997, *Investigation of Cr(VI) reduction in continuous-flow activated sludge systems*
14. Coupal, B. and Lalancette, J.M., 1976. *The treatment of waste waters with peat moss*. Water Research **10**, pp. 1071–1076. Abstract
15. Gardea-Torresdey, J.L., Tang, L. and Salvador, J.M., 1996. *Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphagnum peat moss and its different humic substances*. Journal of Hazardous Materials **48**, pp. 191–206.
16. Hughes and Poole, 1989, *Metal and microorganism*
17. Klein *et al.*, 1974, *Effect of strong electromagnetic fields on dilute-gas spectra: The three-level system*
18. Lalancette, J.M. and Coupal, B., 1972, *Recovery of mercury from polluted water through peat treatment*. In: Proceedings of the Fourth International Peat Congress, Otaniemi, Finland, pp. 213–218.
19. Malterer, T., McCarthy, B. and Adams, R., 1996. *Use of peat in waste treatment*. Mining Engineering **48**, pp. 53–56.
20. McLellan, J.K. and Rock, C.A., 1988. *Pretreating landfill leachate with peat to remove metals*. Water, Air and Soil Pollution **37**, pp. 203–215.
21. Nielsen and Hrudey (1983), *"Metal Loadings and Removal at a Municipal Activated Sludge Plant"*, Water Res., 17:1041-1052
22. Oliver and Cosgrove, 1975, "The disinfection of sewage treatment plant effluents using ultraviolet light"
23. Pavlogeorgatos *et al.*, 1997, *Operational parameters of the activated sludge pilot plant*
24. Petrasek and Kugelman, 1983, *"Metals removals and partitioning in conventional wastewater treatment plants"*.
25. Sharma, D.C. and Forster, C.F., 1993. *Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat*. Water Research **27** 7, pp. 1201–1208. Abstract
26. Tchobanoglous G., Schroeder E., 1985, *Water Quality*, Reading, MA: Addison Wesley.
27. Wakatsuki, 1995, *"Metal oxidoreduction by microbial cells"*.

28. Zhipei, Z., Junlu, Y., Zenghui, W. and Piya, C., 1984. *A preliminary study of the removal of Pb(2+), Cd(2+), Zn(2+), Ni(2+), and Cr(2+) from wastewaters with several Chinese peats*. In: Proceedings of the Seventh International Peat Congress, Dublin, pp. 147–152.

*Ηλεκτρονική βιβλιογραφία*

29. [http://www.itia.ntua.gr/nikos/ydatiko/diafaneies\\_ripansi\\_2.doc](http://www.itia.ntua.gr/nikos/ydatiko/diafaneies_ripansi_2.doc))
30. [http://www.aqualex.org/elearning/marine\\_environment/greek/chap5/categories.html](http://www.aqualex.org/elearning/marine_environment/greek/chap5/categories.html)
31. <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Cu-en.htm>
32. <http://www.food-info.net/gr/metal/nickel.htm>
33. <http://www.lenntech.com/Periodic-chart-elements/Ni-en.htm>
34. <http://www.academicjournals.org/AJB/PDF/pdf2007/5Feb/Badmus%20et%20al.pdf>