



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΡΓΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών & Επικινδύνων Αποβλήτων

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

“ Απομάκρυνση Cd^{2+} και Pb^{2+} από υδατικό διάλυμα με χρήση
συνθετικού ζεολίθου, παραγόμενο από επεξεργασμένο
αμιαντούχο υλικό ”

ΚΑΠΕΝΗΣ ΒΑΣΙΛΕΙΟΣ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Γιδαράκος Ευάγγελος, Καθηγητής (επιβλέπων)

Διαμαντόπουλος Ευάγγελος, Καθηγητής

Πεντάρη Δέσποινα, Λέκτορας

ΧΑΝΙΑ

ΙΟΥΝΙΟΣ 2013

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία ολοκληρώθηκε στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών & Επικινδύνων Αποβλήτων της Σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Για τη διεκπεραίωση της εργασίας αυτής θα ήθελα να εκφράσω τις ιδιαίτερες ευχαριστίες μου στα άτομα που συνέβαλαν στην εκπόνησή της.

Καταρχάς θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα Καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την ανάθεση αυτής της εργασίας και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον αντικείμενο.

Επίσης, ευχαριστώ την Δρ. Καλλιόπη Αναστασιάδου και την υποψήφια διδάκτορα Φραντσέσκα Πελλέρα για την πολύτιμη βοήθεια που μου πρόσφεραν κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων και κατά τη συγγραφή της διπλωματικής εργασίας.

Ακόμη ευχαριστώ τα υπόλοιπα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον Καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και την Δρ. Δέσποινα Πεντάρη για το χρόνο που διέθεσαν στην αξιολόγηση της εργασίας μου. Στην κα Πεντάρη αρμόζουν επιπλέον ευχαριστίες για την πολύτιμη βοήθειά της στις απαιτούμενες αναλύσεις μετάλλων που διεξήχθησαν στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της Σχολής Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για το φιλικό κλίμα και την άψογη συνεργασία που επικρατεί.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το κύριο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η αξιολόγηση συνθετικού ζεολίθου παραγόμενο από επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο στην προσρόφηση Pb(II) και Cd(II) από υδατικά διαλύματα.

Χρυσοτιλικός αμίαντος, προερχόμενος από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος, υπέστη λειοτρίβηση και κατάλληλη υδροθερμική επεξεργασία, με σκοπό την μετατροπή του σε ένα άμορφο και ακίνδυνο υλικό, το οποίο αποτέλεσε την πηγή πυριτίου για την σύνθεση του ζεολίθου.

Στην συνέχεια ο υπό μελέτη ζεόλιθος, χαρακτηρίστηκε ως προς το pH και την στοιχειακή του σύνθεση. Ακολούθησαν πειράματα προσρόφησης Pb(II) και Cd(II) από το ζεόλιθο, όπου μελετήθηκε η επίδραση τεσσάρων παραμέτρων στην προσρόφηση των βαρέων μετάλλων. Συγκεκριμένα μελετήθηκαν, η επίδραση του pH, της δόσης του προσροφητή, του χρόνου ανάδευσης και της αρχικής συγκέντρωσης του βαρέως μετάλλου. Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης πραγματοποιήθηκε με την χρήση τριών μοντέλων, του ψευδο-πρώτης τάξης, του ψευδο-δεύτερης τάξης και του μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης. Ακόμη με σκοπό την μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν η γραμμική ισόθερμη, η ισόθερμη Freundlich και η ισόθερμη Langmuir. Τέλος, έλαβαν χώρα πειράματα ρόφησης-εκρόφησης, για να καθοριστεί εάν το προσροφητικό μέσο μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί, και σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας του ζεολίθου με άλλα προσροφητικά υλικά όπως π.χ. ο ενεργός άνθρακας, ο κλινοπτιλόλιθος και ο πρότυπος συνθετικός ζεόλιθος τύπου A.

Όπως αποδείχτηκε από τα αποτελέσματα της συγκεκριμένης έρευνας, και οι τέσσερις παράμετροι που εξετάστηκαν επηρέασαν αρνητικά ή θετικά την διεργασία της προσρόφησης. Συγκεκριμένα οι βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης που σημειώθηκαν ήταν, pH ίσο με 5, μάζα ζεολίθου 0.1 g σε 0.2 L διαλύματος μετάλλου 5 mmol/L για χρόνο ανάδευσης 2 h. Η κινητική της προσρόφησης αποτυπώθηκε καλύτερα από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, κάτι που δηλώνει ότι λαμβάνει χώρα χημειορόφηση. Η ισορροπία της προσρόφησης περιγράφηκε ικανοποιητικά από την γραμμική ισόθερμη και την ισόθερμη Freundlich. Από τα αποτελέσματα εκρόφησης που διεξήχθησαν παρατηρήθηκε ότι με την μέθοδο που χρησιμοποιήθηκε δεν ήταν εφικτή η αναγέννηση του ζεολίθου. Τέλος, η σύγκριση του ζεολίθου με τα υπόλοιπα προσροφητικά υλικά που εξετάστηκαν, έδειξε πως αποτελεί ένα πολύ καλό προσροφητικό μέσο, αφού παρουσίασε την μέγιστη προσροφητική ικανότητα.

ABSTRACT

The main objective of this study was the evaluation of Pb(II) and Cd(II) adsorption from aqueous solutions onto synthetic zeolite, produced from treated chrysotile asbestos.

Chrysotile asbestos derived from Asbestos Mines Northern Greece was ground and hydrothermally treated, in order to transform it into an amorphous and harmless material, which was the silica source for the synthesis of zeolite.

Then the studied zeolite was characterized regarding pH and chemical composition. Subsequently, batch adsorption experiments were performed, in order to study the effect of four parameters on Pb(II) and Cd(II) adsorption. Specifically, the effect of pH, adsorbent dose, agitation period and initial metal concentration on the removal of Pb(II) and Cd(II) from aqueous solutions, was evaluated.. The study of adsorption kinetics was performed using three models, the pseudo-first order, pseudo-second order and intraparticle diffusion model. In order to study the adsorption equilibrium the linear isotherm, the Freundlich isotherm and the Langmuir isotherm were used. Finally, sorption-desorption experiments were conducted, to study the possibility of adsorbent regeneration and reuse. Moreover, the synthetic zeolite produced in this study was compared with other adsorbent materials, such as activated carbon, clinoptilolite and the standard synthetic zeolite type A.

As demonstrated by the results of this study, all four examined parameters affected negatively or positively the adsorption process. The adsorption kinetics were better described by the pseudo-second order model, indicating that chemisorption takes place. The data for adsorption equilibrium were better fitted by the linear and the Freundlich isotherms. From the results obtained from the sorption-desorption experiments, it was observed that zeolite regeneration was not possible using this specific method. Finally, the comparison of the asbestos derived zeolite with other adsorbents, showed that it is a high quality adsorbent, having the highest adsorption capacity among all materials.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	3
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	4
ABSTRACT	5
1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	9
2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	11
2.1 ΑΜΙΑΝΤΟΣ	11
2.1.1 ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΣ ΑΜΙΑΝΤΟΣ	12
2.1.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΑΜΙΑΝΤΟΥ	13
2.1.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΜΙΑΝΤΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ	14
2.1.4 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ	15
2.2 ΖΕΟΛΙΘΟΙ	16
2.2.1 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	16
2.2.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	18
2.2.3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ	21
2.3 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	23
2.3.1 ΓΕΝΙΚΑ	23
2.3.2 ΜΟΛΥΒΔΟΣ	24
2.3.3 ΚΑΔΜΙΟ	25
2.3.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ	26
2.4 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	27
2.4.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	28
2.4.2 ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	31
2.4.3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	35
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	37
3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ	37
3.1.1 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΥ ΑΜΙΑΝΤΟΥ	37
3.1.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ	38
3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ	40
3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	41
3.3.1 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ	41
3.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH	43
3.3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΟΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ	44

3.3.4	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΑΦΗΣ	44
3.3.5	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ	44
3.4	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΡΟΦΗΣΗΣ-ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ.....	45
3.5	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ	46
4.	ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ	47
5.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ	50
5.1	ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ	50
5.2	ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ	52
5.2.1	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ pH.....	52
5.2.2	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΟΣΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ	53
5.2.3	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ	55
5.2.4	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΒΑΡΕΩΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ.....	60
5.2.5	ΕΚΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΖΕΟΛΙΘΟ	65
5.2.6	ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ.....	66
6.	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	69
6.1	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	69
6.2	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	70
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	71
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	77

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 5-1. Επίδραση pH στην προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου	52
Διάγραμμα 5-2. Επίδραση του pH στην απομάκρυνση του βαρέως μετάλλου	52
Διάγραμμα 5-3: Επίδραση δόσης προσροφητή στην προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου.....	54
Διάγραμμα 5-4: Επίδραση δόσης του ζεολίθου στην απομάκρυνση του βαρέως μετάλλου.	54
Διάγραμμα 5-5. Επίδραση χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου	55
Διάγραμμα 5-6. Επίδραση χρόνου επαφής στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων	56
Διάγραμμα 5-7. Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης προσρόφησης μολύβδου-καδμίου.....	57
Διάγραμμα 5-8. Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσρόφησης μολύβδου	58
Διάγραμμα 5-9. Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσρόφησης καδμίου	58
Διάγραμμα 5-10. Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης μολύβδου-καδμίου.	59
Διάγραμμα 5-11 Προσροφητική ικανότητα συναρτήσει αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου	61
Διάγραμμα 5-12. Απομάκρυνση συναρτήσει αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου	61
Διάγραμμα 5-13. Γραμμική ισόθερμη-Μολύβδου-Καδμίου.	63
Διάγραμμα 5-14. Ισόθερμη Freundlich-Μολύβδου-Καδμίου.	63

Διάγραμμα 5-15. Ισόθερμη Langmuir-Μολύβδου- Καδμίου.	64
Διάγραμμα 5-16. Ποσοστό απομάκρυνσης Μολύβδου-Κάδμιου- συγκεντρώσεις 1,5 mM.	65
Διάγραμμα 5-17. Προσοφική ικανότητα προσροφητικών υλικών-Μόλυβδος	67
Διάγραμμα 5-18. Προσοφική ικανότητα προσροφητικών υλικών-Κάδμιο	67

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 2-1 Φυσικοί ζεόλιθοι και ο χημικός τους τύπος.....	19
Πίνακας 2-2 Τύποι συνθετικών ζεολίθων και ο χημικός τους τύπος (Gorgiev et al, 2009).	20
Πίνακας 3-1 Εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.	44
Πίνακας 5-1 Χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά χρυσοτίλη και ζεολίθου κατασκευασμένο από επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμίαντο (ZeoS).	50
Πίνακας 5-2 Παράμετροι των μοντέλων κινητικής προσρόφησης Pb(II) και Cd(II).	60
Πίνακας 5-3 Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης Pb(II) και Cd(II).....	65
Πίνακας 5-4 Συντομογραφίες προσροφητικών μέσων	67

ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΕΙΚΟΝΩΝ

Εικόνα 2-1: Δομή ίνας χρυσοτιλικού αμιάντου (Αναστασιάδου, 2012).....	12
Εικόνα 2-3:Σύγκριση του μεγέθους των πόρων ζεολίθων διαφορετικών δομικών πλεγμάτων (Auerbach. et al, 2003)	16
Εικόνα 2-4 Σχηματική αναπαράσταση του τετραέδρου SiO ₄ (Georgiev et al,2009).....	17
Εικόνα 2-5: Σχηματική αναπαράσταση των δομών των ζεολίθων SOD, LTA, X/Y όπως προκύπτουν από τη σύνδεση των β κελιών. (Georgiev et al, 2009).....	17
Εικόνα 2-6: Γραφική απεικόνιση ισόθερμων προσρόφηση	31
Εικόνα 3-1 Χρυσοτιλικός αμίαντος α) πριν και β) μετά την λειοτρίβηση.....	37
Εικόνα 3-2 Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης (manufactured by Parr Instruments Ltd.).....	39
Εικόνα 3-3 Φωτογραφία συνθετικού ζεολίθου παρασκευασμένο από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμίαντο	39
Εικόνα 3-4 Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που παρουσιάζει την δομή α) του χρυσοτιλικού αμιάντου β) του επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου και τέλος γ) του συνθετικού ζεολίθου τύπου A.	40
Εικόνα 3-5 Πεχάμετρο Crison pH 25.....	42
Εικόνα 3-6 Τράπεζα αναύδευσης	42
Εικόνα 3-7 Σχηματική περιγραφή πειράματος προσρόφησης.	43
Εικόνα 5-1 Ακτινοδιάγραμμα Ζεολίθου τύπου A κατασκευασμένο από υδροθερμική επεξεργασία.....	51

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα τελευταία χρόνια, η ρύπανση των αποθεμάτων νερού με βαρέα μέταλλα αυξάνεται σταθερά ως αποτέλεσμα του υπερπληθυσμού και της επέκτασης των βιομηχανικών δραστηριοτήτων. Η ραγδαία ανάπτυξη βιομηχανιών, όπως οι βιομηχανίες επιμετάλλωσης, εξόρυξης, λιπασμάτων, φυτοφαρμάκων, μπαταριών, βυρσοδεψίας, χαρτοβιομηχανίες κ.ά., έχει ως συνέπεια την αυξανόμενη άμεση ή έμμεση απόρριψη υγρών αποβλήτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες (Fu et al., 2011). Μεταξύ των παραπάνω βιομηχανιών, η βιομηχανία επεξεργασίας μετάλλων, ειδικότερα η ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση και το επιφανειακό φινιρίσμα των μετάλλων, η βιομηχανία ηλεκτρονικών και ανακύκλωσης χρησιμοποιημένων ηλεκτρικών συσκευών, καθώς επίσης και η εξαγωγική μεταλλουργία αποτελούν τους βασικότερους παραγωγούς υγρών αποβλήτων βαρέων μετάλλων. Οι συγκεκριμένοι τομείς ρυπαίνουν το περιβάλλον με υγρές απορροές που περιέχουν σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις (έως και μερικές εκατοντάδες $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$) μεταλλικών ιόντων, μεταξύ των οποίων τα Cr, Ni, Zn, Pb, Cu και Cd είναι κατά κανόνα σε μεγαλύτερη αφθονία (Bozic et al., 2009). Σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους, τα βαρέα μέταλλα δεν είναι βιοαποδομήσιμα και τείνουν να συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς προκαλώντας ασθένειες και δυσλειτουργίες ακόμα σε χαμηλές συγκεντρώσεις, ενώ ιόντα πολλών βαρέων μετάλλων είναι γνωστό ότι είναι τοξικά και καρκινογενή. Συνεπώς, αυτά τα τοξικά στοιχεία είναι απαραίτητο να εξαλείφονται από τα υγρά απόβλητα ώστε να προστατεύεται ο άνθρωπος και το περιβάλλον. Πολλές μέθοδοι, όπως η χημική κατακρήμνιση, η ιοντοεναλλαγή, η προσρόφηση, η διήθηση μέσω μεμβρανών, οι ηλεκτροχημικές τεχνολογίες επεξεργασίας, κ.ά., έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των ρύπων.

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις πιο ενδιαφέρουσες μεθόδους εξαιτίας της υψηλής απόδοσής της στην αφαίρεση των βαρέων μετάλλων από διάφορες απορροές. Για αυτό το λόγο, πολλές έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί ώστε να βρεθούν αποτελεσματικά οργανικά και ανόργανα προσροφητικά μέσα. Τα υλικά αυτά είναι άφθονα, φθηνά και διαθέτουν εν γένει ισχυρή έλξη και υψηλή χωρητικότητα, δύο από τις βασικές ιδιότητες των προσροφητών (Tabari et al., 2010). Τα τελευταία χρόνια έχει δοθεί ιδιαίτερη βαρύτητα στην εύρεση προσροφητικών μέσων που προέρχονται από υλικά χαμηλού κόστους, όπως ανακυκλωμένα υλικά που προκύπτουν από βιομηχανικά και τοξικά απόβλητα, όπως ο αμίαντος.

Παρά το γεγονός ότι, σύμφωνα με την ευρωπαϊκή νομοθεσία η χρήση των υλικών που περιέχουν αμίαντο είναι απαγορευμένη, πολλά ιδιωτικά και δημόσια κτήρια στην Ελλάδα εξακολουθούν να περιέχουν αμιαντούχα υλικά. Στο μεγαλύτερο μέρος τους αυτά τα υλικά περιέχουν χρυσοτιλικό αμίαντο, ο οποίος μπορεί να επεξεργαστεί και να αποτοξικοποιηθεί με διάφορες μεθόδους (Zaremba et al., 2008; Leonelli et al., 2006; Gulumian, 2005; Plescia et al., 2003).

Αρκετές μελέτες υποστηρίζουν ότι διάφορα είδη συνθετικών ζεολιθών είναι δυνατόν να παραχθούν με την χρήση επεξεργασμένων αμιαντούχων υλικών ως πηγή πυριτίου, αφού αρχικά υποστούν την κατάλληλη χημική επεξεργασία (Saada et al, 2009; Mao et al., 1991).

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας ήταν η αξιολόγηση συνθετικού ζεολίθου παραγόμενο από επεξεργασμένο αμιαντούχο υλικό, ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση Pb(II) και Cd(II) από υδατικά διαλύματα. Απώτερο σκοπό αποτέλεσε η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών προσρόφησης και των μηχανισμών που τη διέπουν.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 ΑΜΙΑΝΤΟΣ

Με τον όρο αμιάντος εννοούμε μια ομάδα ινωδών ορυκτών τα οποία από χημικής άποψης είναι ένυδρες πυριτικές ενώσεις σε κρυσταλλική κατάσταση. Απαντάται σε δύο μορφές, σερπεντινικός και αμφιβολιτικός. Ανάλογα με το είδος τους, μπορεί να περιέχουν μαγνήσιο (Mg), Σίδηρο (Fe), Ασβέστιο (Ca) Ή νάτριο (Na).

Ο αμιάντος είναι ένα υλικό που χρησιμοποιήθηκε εκτεταμένα στο παρελθόν γιατί έχει χρήσιμες φυσικές και χημικές ιδιότητες. Είναι παγκοσμίως γνωστός με τα ονόματα asbestos και amiante, στα οποία στηρίζει στις ιδιότητές του.

Είναι ένα υλικό με πολλές χρήσεις και εφαρμογές, κυρίως όμως χρησιμοποιείται σε πολλά δομικά υλικά στα οποία προσδίδει αντοχή στα οξέα, στιβαρότητα, ελαστικότητα και αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες (Αναστασιάδου, 2012).

Παρολαυτά, ο αμιάντος είναι ιδιαίτερα βλαβερός για την υγεία του ανθρώπου. Η τοξικότητά του οφείλεται αποκλειστικά στη δομή του κρυσταλλικού πλέγματός του, η οποία δημιουργεί την χαρακτηριστική ινώδη μορφή του αμιάντου. Οι ίνες αυτές, εισπνεόμενες, κατακάθονται στους πνεύμονες και προκαλούν το μεσοθελίωμα, ένα είδος καρκίνου της θωρακικής κοιλότητας, καθώς επίσης και αμιάντωση, μια ασθένεια που καθιστά αδύνατη την αναπνοή και οδηγεί στο θάνατο (Mossman, 1989). Σύμφωνα με μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί οι ίνες που θεωρούνται περισσότερο επικίνδυνες είναι αυτές με μήκος μεγαλύτερο των 5μm, πλάτος μικρότερο των 3 μm και λόγο μήκους προς πλάτος > 3 (Αναστασιάδου, 2012).

Λόγω της άγνοιας του παρελθόντος οι ίνες του αμιάντου όμως έχουν χρησιμοποιηθεί σε πολλές διαφορετικές εφαρμογές στην βιομηχανοποιημένη κοινωνία μας. Οι πιο κοινές χρήσεις του αμιάντου ήταν σε εγκαταστάσεις θερμομόνωσης, ηχομόνωσης και πυροπροστασίας, στην κλωστοϋφαντουργία, στο αμιαντοτσιμέντο, στην κατασκευή πλαστικών προϊόντων και προϊόντων χαρτιού.

Λόγω της τοξικότητας του αμιάντου στους ζωντανούς οργανισμούς, η Ευρωπαϊκή Ένωση με νομοθεσία της απαγορεύει την χρήση όλων των ειδών αμιάντου από 01/01/2005 και συνιστά την σταδιακή απομάκρυνσή του ήδη εγκατεστημένου αμιάντου χωρίς όμως να θέσει χρονικό όριο (Gidakos et al., 2008). Με το προεδρικό διάταγμα ΠΔ 70α/1988 θεσπίστηκε η νομοθεσία που υπαγόρευε την απομάκρυνση του αμιάντου από τον ελληνικό χώρο, ωστόσο το πρόβλημα εξακολουθεί να υπάρχει (Αναστασιάδου, 2012).

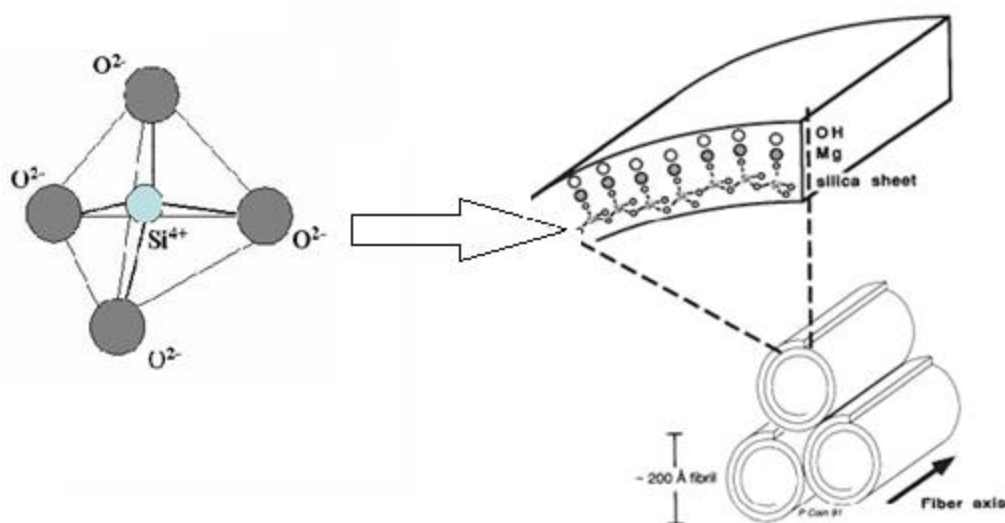
Ο αμιάντος διακρίνεται ορυκτολογικά σε δύο κατηγορίες :

- **Σερπετινικός.**
Στην κατηγορία αυτή ανήκει μόνο ο χρυσοτίλης αμιάντος
- **Αμφιβολικοί.**
Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ο κροκιδόλιθος, ο αμοσίτης, ο ανθοφυλλίτης, ο τρεμολίτης και ο ακτινόλιθος.

2.1.1 ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΣ ΑΜΙΑΝΤΟΣ

Ο χρυσοτιλικός αμιάντος είναι ο πιο κοινός εμπορικά χρησιμοποιημένος τύπος αμιάντου. Το 1976 αποτελούσε το 97% της παγκόσμιας παραγωγής (Wagner G., 2007). Έχει λευκό χρώμα και οι ίνες από τις οποίες αποτελείται είναι εξαιρετικά λεπτές, μαλακές και αρκετά ελαστικές, με μήκος από 10 έως 40 mm (Αναστασιάδου, 2012). Ο χρυσοτιλικός αμιάντος συνίσταται από ένυδρο πυριτικό ορυκτό με θεωρητικό χημικό τύπο $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ και μοριακό βάρος 277.11 gr (Roskill, 1990).

Οι ίνες από τις οποίες αποτελείται ο χρυσοτίλης αμιάντος κρυσταλλογραφικά αποτελούνται από ένα σχηματισμό κοίλων επιπέδων με σπειροειδή μορφή. Η επιφάνεια που σχηματίζουν τα επίπεδα αποτελείται από δύο στρώματα, το πρώτο στρώμα δημιουργείται από τετράεδρα πυριτίου (SiO_4) διατεταγμένα σε ένα ψεύδο-εξαγωνικό δίκτυο, το οποίο ενώνεται με το δεύτερο στρώμα αποτελούμενο από οκτάεδρα του μαγνησίου [$\text{Mg}(\text{OH})_2$]. Στην Εικόνα 2.1 παρουσιάζεται η δομή της ίνας του χρυσοτιλικού αμιάντου. Ένα ιδανικό οκτάεδρο μαγνησίου έχει πλάτος $b \approx 9.43 \text{ \AA}$, ενώ ένα ιδανικό τετράεδρο πυριτίου έχει πλάτος $b \approx 9.1 \text{ \AA}$. Η διαφορά του μικρότερου σε πλάτος στρώματος των τετραέδρων του πυριτίου, κατά μήκος των αξόνων X και Y, πιεζόμενου από το μεγαλύτερο στρώμα των οκταέδρων μαγνησίου δημιουργεί τη σπειροειδή κυλινδρική μορφή των ινών του αμιάντου (Αναστασιάδου, 2012)



Εικόνα 2-1: Δομή ίνας χρυσοτιλικού αμιάντου (Αναστασιάδου, 2012)

Ο χρυσοτίλης αμιάντος εμφανίζει διάφορες φυσικοχημικές ιδιότητες που δικαιολογούν την ευρεία χρήση του παλαιότερα. Παρουσιάζει μεγάλη αντοχή στον εφελκυσμό και στην υψηλή θερμοκρασία, για το λόγο αυτό παλαιότερα χρησιμοποιήθηκε ευρέως ως ενισχυτικό στο τσιμέντο (Αναστασιάδου, 2012). Η θερμοκρασία τήξης του ανέρχεται στους 1521°C όπως έχει διαπιστωθεί από μελέτες (Roskill, 1986). Ακόμη έχει παρατηρηθεί ότι αυτό το είδος αμιάντου δεν επηρεάζεται εύκολα από ισχυρές βάσεις, ωστόσο είναι ευάλωτος στην επίδραση ισχυρών οξέων.

2.1.2 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΟΥ ΑΜΙΑΝΤΟΥ

Ο αμιάντος είναι καλός μονωτής του ηλεκτρισμού και της θερμότητας και, ταυτόχρονα, έχει τέτοιες μηχανικές ιδιότητες, ώστε οι ίνες του μπορούν να υφανθούν για να παραχθούν υφάσματα, καθώς επίσης λόγω της υψηλής αντοχής του σε εφελκυσμό μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσθετο στο τσιμέντο. Επιπλέον είναι ανθεκτικός σε προσβολή από όξινα και αλκαλικά χημικά διαλύματα. Οι αξιόλογες αυτές ιδιότητες του αμιάντου σε συνδυασμό με το χαμηλό του κόστος οδήγησαν στην ευρύτατη χρήση του σε χιλιάδες προϊόντα και εφαρμογές, κυρίως όμως σε δομικά υλικά και μονώσεις (Αναστασιάδου, 2004; Αξιώτης, 2009).

Τα υλικά που περιέχουν αμιάντο μπορούν να διαιρεθούν σε τρεις βασικές κατηγορίες ανάλογα με την μορφή του αμιάντου που υπάρχει στην σύνθεσή τους (www.iaq.gr).

- **Υλικά που περιέχουν μεγάλη ποσότητα χαλαρών ινών αμιάντου**

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται τα υλικά τα οποία περιέχουν πολύ μεγάλη ποσότητα ινών αμιάντου (80-100%) σε προσμίξεις με νερό, γύψο ή τσιμέντο. Τέτοια υλικά χρησιμοποιούνται κυρίως ως μονωτικό υλικό αγωγών και λεβήτων και σε μορφή ψεκασμού (σπρέι).

- **Υλικά που τα συστατικά τους είναι συνδεδεμένα με ίνες αμιάντου**

Η κατηγορία αυτή περιλαμβάνει τα υλικά που περιέχουν αμιάντο και χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές και κατασκευαστικές εφαρμογές και στα οποία ο αμιάντος είναι αναμεμειγμένος με άλλα οργανικά και ανόργανα υλικά όπως τσιμέντο, πλαστικά και ρητίνες. Στην συγκεκριμένη κατηγορία ανήκουν τα φύλλα και οι σωλήνες αμιαντοτσιμέντου, τα φρένα των αυτοκινήτων, οι σύνδεσμοι, τα ενισχυμένα πλαστικά πλακίδια δαπέδου και οι φλάντζες.

- **Υφαντουργικά υλικά**

Στην κατηγορία αυτή περιλαμβάνονται υλικά ύφανσης που περιέχουν ίνες αμιάντου όπως μονωτικά υλικά, υφάσματα πυροπροστασίας, τσιμούχες, ηλεκτρικές μονώσεις και στολές πυροπροστασίας.

Η Υπηρεσία Περιβαλλοντολογικής Προστασίας (Environmental Protection Agency) των Ηνωμένων Πολιτειών, διαχωρίζει τα υλικά που περιέχουν αμιάντο σ' αυτά που θρυμματίζονται και είναι εύθρυπτα (friable) και στα συμπαγή (non friable). Εύθρυπτα υλικά ονομάζονται αυτά που περιέχουν περισσότερο από 1% ίνες αμιάντου και κονιοποιούνται εύκολα σε στεγνή κατάσταση όταν ασκηθεί απλή μηχανική δύναμη. Ακόμη τα υλικά αυτά απελευθερώνουν με μεγάλη ευκολία ίνες αμιάντου στο περιβάλλον. Τα συμπαγή υλικά δεν κονιοποιούνται εύκολα και οι ίνες αμιάντου διαφεύγουν στο περιβάλλον μόνο στην περίπτωση που υφίστανται ισχυρή μηχανική διαταραχή (κοπή με τροχό, έντονη θραύση, διάτρηση).

2.1.3 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΑΜΙΑΝΤΟΥ ΣΤΗΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΗ ΥΓΕΙΑ

Ο Ρωμαίος ιστορικός Πλίνιος ο Νεότερος, περιέγραφε την αρνητική επίδραση του αμιάντου στην υγεία των σκλάβων που εργάζονταν στην εξόρυξή του. Αυτή ήταν η πρώτη αναφορά για την βλαπτικότητα του αμιάντου. Χρειάστηκε να περάσουν 1.800 χρόνια για να μετατραπούν οι υπόνοιες σε πεποίθηση. Στην δεκαετία του '60 εμφανίζονται στον τύπο οι πρώτες αντιδράσεις για τη μαζική παραγωγή και χρήση του αμιάντου, μαζί με τα πρώτα επιδημιολογικά στοιχεία για τη βλαπτική επίδρασή του στην ανθρώπινη υγεία. Παρ' όλα αυτά η παγκόσμια ετήσια παραγωγή αμιάντου που το 1960 ήταν 2.200.000 τόνοι, αυξάνεται αλματωδώς στους 6.018.000 τόνους, το 1977.

Η Ελλάδα αποτέλεσε μια από τις πιο σημαντικές χώρες εξόρυξης και παραγωγής προϊόντων αμιάντου (το 1995 κάλυπτε την 7η θέση στον κατάλογο των αμιαντοπαραγωγών χωρών του κόσμου με παραγωγή 100.000 τόνους χρυσότιλο αμίαντο το χρόνο) (Νικολάου, 2009).

Η ίνα του αμιάντου εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό με την εισπνοή και την κατάποση. Η διάμετρος, το μήκος και το σχήμα της ίνας, θεωρούνται κριτικές παράμετροι για την «αναπνευσσιμότητα» και κατά συνέπεια για τη διανομή και τελική κατάληξη της ίνας, στον πνευμονικό ιστό. Επίσης, σημαντικές για τη βιολογική επίδραση στον ανθρώπινο οργανισμό θεωρούνται η ανθεκτικότητα και η αντοχή της ίνας αμιάντου (Αξιώτης, 2009).

Ο ανθρώπινος οργανισμός αδυνατεί να προστατευθεί από σωματίδια ινώδους μορφής όπως αυτά του αμιάντου, με αποτέλεσμα αυτά να εισέρχονται στους πνεύμονες. Στην συνέχεια ενεργοποιείται ο μηχανισμός καθαρισμού σκόνης, με αποτέλεσμα οι ίνες του αμιάντου να καταφέρνουν να διεισδύσουν στις πνευμονικές κυψελίδες (Αναστασιάδου, 2004).

Με την χρόνια έκθεση σε αμίαντο παρατηρείται συσσώρευση ινών στους πνεύμονες, κάτι που έχει ως συνέπεια την σκλήρυνση των ινών του πνεύμονα και αυτό με την σειρά του την αναπνευστική δυσλειτουργία. Η εισπνοή αμιάντου λοιπόν οδηγεί σε ινώσεις, οι οποίες διακρίνονται σε δύο είδη.

- Αμιάντωση (ίνωση του πνευμονικού παρεγχύματος)
- Ίνωση του υπεζώκοτα (ίνωση της επιφάνειας του υπεζώκοτα)

Οι ινώσεις είναι αδύνατο να θεραπευθούν προς το παρόν, και είναι υπεύθυνες για ασθένειες όπως η βρογχεκτασία, η υπερτροφία του δεξιού ημικαρδίου και εμφυσήματα (Αναστασιάδου, 2004).

Τέλος ο αμιάντος όντας μια ιδιαίτερα καρκινογόνα ουσία, είναι υπεύθυνος και για καρκινογένεση. Κυρίως δύο τύποι καρκίνου μπορούν να δημιουργηθούν από την επαφή με τον αμιάντο (Αξιώτης, 2009).

- Καρκίνος του πνεύμονα. (50% λόγω αμιάντωσης)
- Μεσοθηλίωμα

Παράλληλα έχει παρατηρηθεί ότι το χρόνιο κάπνισμα καταστρέφει τους μηχανισμούς άμυνας του ανθρώπινου οργανισμού, με αποτέλεσμα οι καπνιστές που εκτίθενται στον αμιάντο να εμφανίζουν 53 φορές μεγαλύτερη πιθανότητα να εμφανίσουν καρκινογένεση από άτομα που εκτίθενται και δεν καπνίζουν.

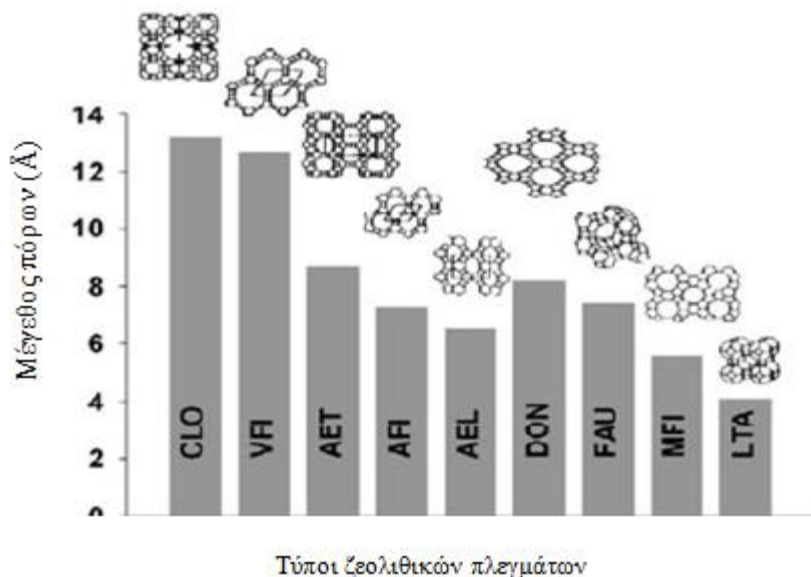
2.1.4 ΝΟΜΟΘΕΤΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ

Το Ελληνικό νομοθετικό πλαίσιο που αφορά τον αμιάντο βασίζεται κυρίως σε Οδηγίες της ευρωπαϊκής ένωσης και αποτελείται από Νόμους, Υπουργικές αποφάσεις και Προεδρικά Διατάγματα. Συγκεκριμένα η Ελλάδα εναρμόνισε την νομοθεσία της με τις κοινοτικές διατάξεις 83/477/ΕΟΚ και 91/382/ΕΟΚ που βασίζονται στα Προεδρικά Διατάγματα 70α/1988 και 175/1997. Αυτές καθορίζουν τις εμπορικές χρήσεις, την εξόρυξη, την παραγωγή και την ασφάλεια των εργαζομένων που σχετίζονται με τον αμιάντο.

Ακόμη συντάχθηκαν διατάξεις (87/217, 84/360, 91/69, κ.α) με σκοπό την εναρμόνηση της ελληνικής νομοθεσίας με την Υπουργική Απόφαση 8243/1113/1991, που αφορά την πρόληψη και την μείωση της ρύπανσης του περιβάλλοντος από αμιάντο. Μέσα από αυτές τις διατάξεις παρουσιάζονται τα αναγκαία μέτρα για βιομηχανικές εγκαταστάσεις, μεταξύ των οποίων και εγκαταστάσεις παραγωγής και τελικής επεξεργασίας προϊόντων με χρήση ακατέργαστου αμιάντου. Τέλος, ορίζεται η χρήση της καλύτερης διαθέσιμης τεχνολογίας με μη υπερβολικό κόστος και συμπεριλαμβανομένης όπου ενδείκνυται της ανακύκλωσης ή της επεξεργασίας. (Αναστασιάδου, 2004; Αξιώτης, 2009; Gidarakos, 2008).

2.2 ΖΕΟΛΙΘΟΙ

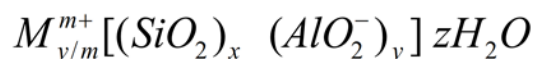
Οι ζεόλιθοι είναι οικογένεια ανόργανων κρυσταλλικών, υλικών με πόρους μοριακών διαστάσεων, οι οποίοι είτε βρίσκονται στη φύση (φυσικοί), είτε είναι προϊόν εργαστηριακής σύνθεσης (συνθετικοί). Συνίστανται από αργυλοπυριτικές δομικές μονάδες, όπως τετράεδρα AlO_4 ή SiO_4 , οι οποίες δημιουργούν ένα καλά ορισμένο πλέγμα ενός, δύο ή και τριών διαστάσεων (1D, 2D, 3D framework) με ενωμένα συστήματα καναλιών, διάκενα πόρων. Το μέγεθος των πόρων των ζεόλιθων είναι της τάξης των 3-15 Å αποτρέποντας την είσοδο σε μόρια με μεγαλύτερο μέγεθος στα κανάλια της πορώδους δομής τους. Για το λόγο αυτό οι ζεόλιθοι είναι γνωστοί και ως μοριακά κόσκινα. (D.M. Ruthven, 1984). Οι ζεόλιθοι έχουν πάρα πολλές εφαρμογές, κάτι το οποίο οφείλεται στις ιδιότητες τους, ορισμένες από τις οποίες είναι: η ανταλλαγή ιόντων, η μεγάλη ειδική επιφάνεια και η καταλυτική ενεργότητά τους (Breck, 1971).



Εικόνα 2-2: Σύγκριση του μεγέθους των πόρων ζεόλιθων διαφορετικών δομικών πλεγμάτων (Auerbach. et al, 2003)

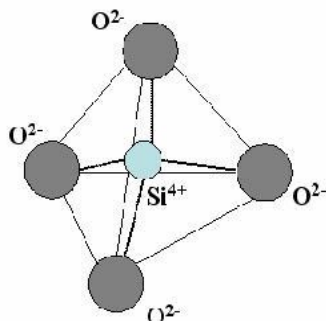
2.2.1 ΔΟΜΗ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Ο γενικός τύπος που παρουσιάζει την χημική σύσταση των ζεολίθων είναι:



όπου: Μ ένα κατιόν με φορτίο m, z ο αριθμός των μορίων του νερού, και (x+y) το άθροισμα των τετράεδρων Si και Al που υπάρχουν στην μοναδιαία κυψελίδα.

Για να χαρακτηριστεί ένα υλικό ως ζεολίθος πρέπει να διαθέτει συγκεκριμένα δομικά χαρακτηριστικά. Η μικρότερη και βασικότερη δομική μονάδα των ζεολίθων είναι το τετράεδρο SiO_4 ή AlO_4 . Στο τετράεδρο αυτό το άτομο Si ή Al είναι συνδεδεμένο με 4 άτομα οξυγόνου (Εικόνα 2.2). Η ένωση των τετραέδρων SiO_4 ή AlO_4 , τα οποία ονομάζονται και πρωτογενείς δομικές μονάδες οδηγούν στο σχηματισμό των λεγόμενων δευτερογενών δομικών μονάδων (SBUs: Secondary Building Units).

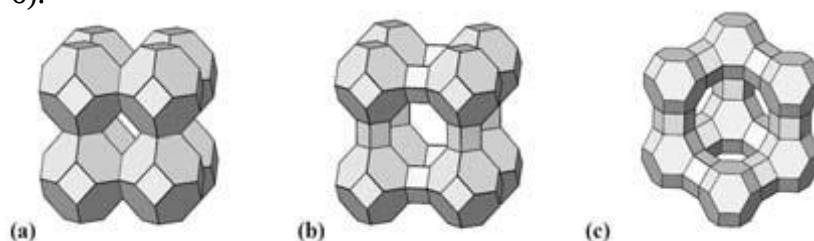


Εικόνα 2-3 Σχηματική αναπαράσταση του τετράεδρου SiO_4 (Georgiev et al, 2009)

Οι δευτερογενείς δομικές μονάδες αποτελούνται από μονούς, διπλούς και διακλαδισμένους δακτυλίους που μπορούν να διαθέτουν από τέσσερα μέχρι δεκαέξι τέτοια τετράεδρα (Georgiev et al., 2009).

Άλλοι παράγοντες όπως το μέγεθος και ο προσανατολισμός των τετραέδρων μπορούν να αλλάξουν το μέγεθος των πόρων του ζεολίθου.

Ο σοδαλίτης (SOD) είναι χαρακτηριστική δομική μονάδα, που προκύπτει από συνένωση δευτερογενών δομικών μονάδων ή συνένωση περισσότερων κελιών σολαδίτη ή β-κελιών όπως ονομάζονται, δημιουργεί ποικιλία ζεολιθικών πλεγμάτων (Εικόνα 2-6).



Εικόνα 2-4: Σχηματική αναπαράσταση των δομών των ζεολίθων SOD, LTA, X/Y όπως προκύπτουν από τη συνένωση των β κελιών. (Georgiev et al, 2009)

Εκτός από το είδος του πλέγματος κάθε ζεολίθου και η χημική του σύσταση καθορίζει το εύρος των ιδιοτήτων του. Παράλληλα σημαντικός είναι και ο λόγος των ατόμων του πυριτίου προς το αλουμίνιο ή το πυρίτιο του πλέγματος. Ο λόγος αυτός ελέγχει την ροφική εκλεκτικότητα του ζεολίθου, και μπορεί να ρυθμιστεί επηρεάζοντας σημαντικά τις ιδιότητές του. Για παράδειγμα ζεολίθοι με μεγάλο λόγο Si/Al μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την απορρόφηση οργανικών μορίων από νερό.

Οι πιο διαδεδομένες εφαρμογές των ζεόλιθων στηρίζονται σε τρεις βασικές ιδιότητες:

- **Ικανότητα να προσροφούν αέρια, ατμούς και υγρά.**

Αυτή η ιδιότητα των ζεόλιθων οφείλεται στην κρυσταλλική τους φύση. Οι ζεόλιθοι θεωρούνται ως άκαμπτοι, κρυσταλλικοί σπόγγοι ικανοί να απορροφήσουν μεγάλες ποσότητες μορίων που είναι αρκετά μικρού μεγέθους ώστε να διαπεράσουν την επιφάνεια και να εισέλθουν εντός των πόρων του κρυστάλλου.

- **Κατάλυση αντιδράσεων**

Η καταλυτική τους δραστηριότητα διαπιστώθηκε αρχικά σε διαδικασίες πυρόλυσης, όπου υπερείχαν των αρχικά χρησιμοποιούμενων αργιλοπυριτικών καταλυτών. Από το 1960 άρχισαν να χρησιμοποιούνται ως καταλύτες και στη βιομηχανία του πετρελαίου. Ακόμη σημαντική είναι και η χρήση καταλυτών ζεολιθικής δομής σε καταλυτικές αντιρρυπαντικές διαδικασίες όπως η ελάττωση της εκπομπής μονοξειδίου του άνθρακα και διοξειδίου του θείου από μονάδες πυρόλυσης πετρελαίου, και οξειδίων του αζώτου από μηχανές εσωτερικής καύσης (Smičiklas et al., 2006).

- **Ιονταλλακτική ικανότητα**

Η ιοντανταλλαγή έχει αποδειχτεί ότι παίζει σημαντικό ρόλο στην ικανότητα διήθησης των μορίων και στην εκλεκτικότητα των ζεολίθων ως προσροφητικά υλικά. Σημαντική εφαρμογή που βασίζεται στην ιοντανταλλακτική ικανότητα είναι η χρησιμοποίηση των ζεολίθων στην επεξεργασία και στην αποθήκευση πυρηνικών αποβλήτων. Για παράδειγμα ο κλινοπτιλολίτης είναι εκλεκτικός για δέσμευση καυσίου και στροντίου, παραπροϊόντα πυρηνικής σχάσης. Ακόμη χρησιμοποιούνται και σε διαδικασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων, όπως στην απομάκρυνση ιόντων NH_4^+ από υπονόμους και γεωργικά απόβλητα (Reháková, 2004).

2.2.2 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Οι ζεόλιθοι είναι υλικά τα οποία απαντώνται τόσο στη φύση, αλλά μπορούν να συντεθούν και στο εργαστήριο και σε μεγάλη κλίμακα στη βιομηχανία. Έτσι, οι ζεόλιθοι διακρίνονται σε δύο βασικές κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο που δημιουργήθηκαν, σε φυσικούς και συνθετικούς.

- **Φυσικοί ζεόλιθοι**

Οι φυσικοί ζεόλιθοι βρίσκονται σε αφθονία στην φύση και αποτελούν χαμηλού κόστους πόρους. Είναι κρυσταλλικά, ένυδρα αργιλοπυριτικά υλικά που περιέχουν αλκάλια και αλκαλικές γαίες. Βρίσκονται στην φύση ως ανόργανα ορυκτά κοντά σε ηφαιστιογενείς περιοχές. Υπάρχουν διάφορα είδη φυσικών ζεόλιθων και ο διαχωρισμός γίνεται βάση του τρόπου ένωσης των τετράεδρων που τους αποτελούν,

αλλά και των ιόντων που βρίσκονται στο πλέγμα τους. Οι φυσικοί ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από μικρού μεγέθους πόρους και κανάλια ($3 \times 10^{-4} - 4 \times 10^{-4}$ μm), και συνολική ειδική επιφάνεια της τάξης των 35-45 m²/g (Barrer, 1982).

Τα γνωστά είδη φυσικών ζεόλιθων είναι περίπου 50, ενώ μόλις 9 είναι αυτά που έχουν βρει εφαρμογή, (Πίνακας 2-1).

Πίνακας 2-1 Φυσικοί ζεόλιθοι και ο χημικός τους τύπος

Ανάκλιμο	Na[AlSi ₂ O ₆]H ₂ O	Χαμπαζίτης	Ca ₂ [A ₄ Si ₈ O ₂₄]12H ₂ O
Laumontite	(Ca ₄ [Al ₈ Si ₁₆]O ₄₈)16H ₂ O	Κλινοπτιλόλιθος	Na ₆ [Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂]20H ₂ O
Εριονίτης	(K ₂ ,Ca,Mg,Na)4.5 [Al ₈ Si ₂₇ O ₇₂]28H ₂ O	Ευλανδίτης	Ca ₄ [Al ₈ Si ₂₈ O ₇₂]24H ₂ O
Faujasite	Na ₁₃ Ca ₁₂ Mg ₁₁ [Al ₅₉ Si ₁₃₃ O ₃₈₄]235H ₂ O	Μοντερνίτης	Na ₈ [Al ₈ Si ₄₀ O ₉₆]28H ₂ O
Φιλλιπσίτης	(0.5Ca,Na,K) ₆ [Al ₆ Si ₁₀ O ₃₂]12H ₂ O		

Συγκεκριμένα, στην Ελλάδα έχουν εντοπιστεί κοιτάσματα κλινοπτιλόλιθου στην περιοχή του Έβρου, όπου γίνεται εξόρυξη και επεξεργασία του. Παρά την εγχώρια παραγωγή γίνεται και εισαγωγή του συγκεκριμένου είδους.

Έχει διαπιστωθεί ότι το συγκεκριμένο είδος φυσικού ζεολίθου, έχει τη δυνατότητα να δεσμεύει ανόργανες και οργανικές ουσίες, μέταλλα, οργανομεταλλικές ουσίες, ενώ παράλληλα εμπλουτίζει το νερό με οξυγόνο (Wang et al., 2006).

Ακόμη, ο Κλινοπτιλόλιθος βρίσκει πολλές εφαρμογές στη γεωργία και την κτηνοτροφία. Τέλος, έχει παρατηρηθεί ότι μπορεί να δεσμεύσει βαρέα μέταλλα (Erdema, 2004) και χρησιμοποιείται σαν πρόσθετο σε υλικά κατασκευών (Akkurt, 2010).

• Συνθετικοί ζεόλιθοι

Ζεόλιθοι που συντίθενται τεχνητά στο εργαστήριο χαρακτηρίζονται ως συνθετικοί ζεόλιθοι. Η απλούστερη μορφή ζεολίθου είναι ο ζεόλιθος τύπου Α στον οποίο κάθε άτομο Si αντιστοιχεί ένα άτομο Al και ένα ιόν νατρίου. Ο ζεόλιθος τύπου Α ή αλλιώς LTA (Linde Type A) όπως συμβολίζεται θα παρουσιαστεί εκτενέστερα στην συνέχεια. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία λόγω της ομοιομορφίας του μεγέθους των σωματιδίων που τους συντελούν, καθώς και της καθαρότητάς τους. Τα κύρια πλεονεκτήματά τους έναντι των φυσικών ζεολίθων είναι ότι μπορούν να κατασκευαστούν διαθέτοντας συγκεκριμένες χημικές ιδιότητες και μέγεθος πόρων, ενώ παράλληλα έχουν μεγάλη θερμική σταθερότητα (Gorgiev et al., 2009).

Συνήθως, οι συνθετικοί ζεολίθοι σχηματίζονται με τη μέθοδο της υδροθερμικής σύνθεσης, κατά την οποία πηγές πυριτίου και αλουμινίου αναμιγνύονται και συγχρόνως προστίθεται και κάποια ένωση η οποία περιέχει το κατιόν το οποίο είναι απαραίτητο για τη σταθεροποίηση του κρυσταλλικού πλέγματος του ζεολίθου. Το μείγμα, που βρίσκεται σε αλκαλικές συνθήκες, θερμαίνεται υπό συγκεκριμένη πίεση και για συγκεκριμένο χρόνο.

Ο τύπος του ζεολίθου που θα προκύψει από την διαδικασία επηρεάζεται από διάφορους παράγοντες όπως την σύνθεση του μείγματος, την φύση των αντιδρώντων, την θερμοκρασία της διαδικασίας, τον χρόνο αντίδρασης αλλά και το pH του μείγματος (Gorgiev et al, 2009).

Ανάλογα με το είδος του τρισδιάστατου πλαισίου που θα προκύψει από την διαδικασία παραγωγής, ο Διεθνής Σύνδεσμος Ζεολίθου (IZA) έχει θεσπίσει μια κωδικοποίηση τριών γραμμάτων για το κάθε είδος .

Ορισμένοι τύποι συνθετικών ζεολίθων μαζί με τον χημικό τους τύπο παρουσιάζονται στον Πίνακα 2-2.

Πίνακας 2-2 Τύποι συνθετικών ζεολίθων και ο χημικός τους τύπος (Gorgiev et al, 2009).

Τύπος Ζεολίθου	Χημικός τύπος
Zeolites A	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4,5\text{H}_2\text{O}$
Zeolites N-A	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ TMA – $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Zeolites H	$\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Zeolites L	$(\text{K}_2\text{Na}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zeolites X	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2,5\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Zeolites Y	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4,8\text{SiO}_2 \cdot 8,9\text{H}_2\text{O}$
Zeolites P	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 - 5\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$
Zeolites O	$(\text{Na}_2, \text{K}_2, \text{TMA}_2)\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}; \text{TMA} - (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Zeolites Ω	$(\text{Na}, \text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 7\text{SiO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}; \text{TMA} - (\text{CH}_3)_4\text{N}^+$
Zeolites ZK-4	$0,85\text{Na}_2\text{O} \cdot 0,15 (\text{TMA})_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3,3\text{SiO}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Έχει πιστοποιηθεί από τη βάση δεδομένων της Διεθνούς Ένωσης Ζεολίθων ότι ο αριθμός των διαφορετικών συνθετικών ζεολίθων έχει αυξηθεί από 27 που ήταν το 1970 σε 133 το 2001, ενώ σήμερα ο αριθμός αυτός έχει φτάσει τους 180 (iza-structure.org).

2.2.3 ΧΡΗΣΕΙΣ ΖΕΟΛΙΘΩΝ

Εμπορικές και οικιακές χρήσεις

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως ως μέσο ανταλλαγής ιόντων σε οικιακές και εμπορικές χρήσεις για τον καθαρισμό και την αποσκλήρυνση του νερού και άλλων εφαρμογών. Στη χημεία, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό μορίων (μόνο μόρια ορισμένων μεγεθών και σχημάτων), ως παγίδες για τα μόρια έτσι ώστε να μπορεί να αναλυθούν. Οι ζεόλιθοι έχουν την δυνατότητα για ακριβή και συγκεκριμένο διαχωρισμό αερίων συμπεριλαμβάνοντας την απομάκρυνση H_2O , CO_2 και SO_2 από ρεύματα χαμηλής ποιότητας φυσικού αερίου. Άλλοι διαχωρισμοί περιλαμβάνουν ευγενή αέρια, N_2 , O_2 , φρέον και φορμαλδεϋδη. Ωστόσο, προς το παρόν, η πραγματική δυνατότητα για τη βελτίωση της διαχείρισης των αερίων αυτών κατά τον τρόπο αυτό παραμένει άγνωστη.

Χρήσεις στην πυρηνική βιομηχανία

Οι ζεόλιθοι έχουν χρήσεις σε προηγμένες μεθόδους επεξεργασίας, όπου η μικροπορώδης ικανότητά τους να συλλαμβάνουν ορισμένα ιόντα ενώ επιτρέπουν σε άλλα να περάσουν ελεύθερα. Εξίσου σημαντικές είναι και οι ορυκτολογικές ιδιότητες των ζεόλιθων. Η αλουμινο-πυριτική τους κατασκευή είναι εξαιρετικά στερεή και ανθεκτική σε ακτινοβολία, ακόμα και σε πορώδη μορφή. Επιπλέον, από τη στιγμή που φορτώνονται με παγιδευμένα προϊόντα σχάσης, ο συνδυασμός ζεόλιθων και αποβλήτων μπορεί να πιεστεί σε μία εξαιρετικά ανθεκτική κεραμική μορφή, κλείνοντας τους πόρους και παγιδεύοντας τα απόβλητα σε έναν στερεό όγκο πέτρας. Αυτό αποτελεί ένα παράγοντα της μορφής των αποβλήτων που μειώνει σε μεγάλο βαθμό την επικινδυνότητά τους σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας.

Χρήσεις στην θέρμανση και στην ψύξη:

Οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλιακοί συλλέκτες θερμότητας και για προσρόφηση ψύξεως. Σ' αυτές τις εφαρμογές, η υψηλή τους θερμότητα για προσρόφηση και η ικανότητά τους να αφυδατώνουν και να ενυδατώνουν καθώς διατηρούν τη δομική τους σταθερότητα αξιοποιείται. Αυτή η υγροσκοπική τους ιδιότητα συνδυάζεται με μία εξώθερμη αντίδραση κατά τη μετάβαση από ένα αφυδατωμένο στάδιο σε ένυδρο και κάνει του φυσικούς ζεόλιθους χρήσιμους για την συγκομιδή της θερμότητας των αποβλήτων και της ηλιακής θερμικής ενέργειας.

Χρήσεις σε απορρυπαντικά:

Η μεγαλύτερη μεμονωμένη χρήση των ζεολίθων είναι στην παγκόσμια αγορά των απορρυπαντικών. Αυτό ανήλθε σε 1,44 εκατ. μετρικούς τόνους ετησίως άνυδρου ζεολίθου Α το 1992.

Οι ζεόλιθοι, με τα πολλά λειτουργικά τους οφέλη, αποτελούν σημαντικά συστατικά στη σύνθεση των απορρυπαντικών σήμερα. Οι ζεόλιθοι καθιστούν δυνατή τη δημιουργία υψηλών επιδόσεων, χαμηλού κόστους και φιλικών προς το περιβάλλον απορρυπαντικών που είναι απαλλαγμένα από φωσφορικά άλατα.

Σε γενικές γραμμές, οι ζεόλιθοι κατέχουν μια σειρά από πλεονεκτήματα έναντι άλλων πρώτων υλών κατά τη διαδικασία παραγωγής των απορρυπαντικών. Για παράδειγμα, οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν μια παραγωγή υψηλής σταθερότητας, ανεξάρτητα από τη συγκεκριμένη διαδικασία που εφαρμόζεται (διέλαση,

κοκκοποίηση). Οι ζεόλιθοι εμφανίζουν μια αδράνεια όταν εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες, μηχανικές επιδράσεις ή αλκαλικότητα. Μερική αποσύνθεση ή χημική μετατροπή, όπως μπορεί να συμβεί με τριφωσφορικό νάτριο ή με ειδικές στρώσεις πυριτίου ανάλογα με το σχεδιασμό της διαδικασίας, δεν έχουν αναφερθεί με ζεόλιθους. Το γεγονός αυτό καθιστά τους ζεολίθους ιδιαίτερα εύκαμπτα υλικά για την παραγωγή των απορρυπαντικών.

2.3 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.3.1 ΓΕΝΙΚΑ

Τα βαρέα μέταλλα είναι στοιχεία που έχουν ατομικά βάρη από 63.5 gr/mol έως και 200.6 gr/mol και ειδικό βάρος μεγαλύτερο του 5 N/m³ (Srivastava και Majumder, 2008). Καθώς η βιομηχανία αναπτύσσεται με πολύ υψηλούς ρυθμούς, τα βαρέα μέταλλα εκχέονται άμεσα ή έμμεσα στο περιβάλλον μέσω των βιομηχανικών αποβλήτων, ένα φαινόμενο που είναι εντονότερο στις αναπτυσσόμενες χώρες. Σε αντίθεση με τους οργανικούς ρύπους, τα βαρέα μέταλλα δεν είναι βιοδιασπώμενα και έχουν την τάση να συσσωρεύονται στους ζωντανούς οργανισμούς. Επιπλέον, πολλά από αυτά είναι καρκινογόνα και τοξικά (Fu, 2010). Τα βαρέα μέταλλα που χρήζουν ιδιαίτερης ανησυχίας λόγω της έντονης τοξικότητας τους είναι: το κάδμιο (Cd), το χρώμιο (Cr), ο χαλκός (Cu), ο μόλυβδος (Pb), το μαγγάνιο (Mn), το νικέλιο (Ni), ο υδράργυρος (Hg) και το αντιμόνιο (Sb).

Πολλά από τα βαρέα μέταλλα χρησιμοποιούνται σε μεγάλο αριθμό ανθρωπίνων δραστηριοτήτων. Στην χημική βιομηχανία χρησιμοποιούνται για την παραγωγή χρωμάτων, φωτογραφικών υλικών, ηλεκτρονικών υλικών, πυρομαχικών και παρασιτοκτόνων. Παράλληλα, συχνή είναι και η χρήση τους σε μεταλλουργεία, όπου είτε αποτελούν την πρώτη ύλη είτε χρησιμοποιούνται ως καταλύτες (Liao et al, 2008). Εξίσου σημαντικές πηγές ρύπανσης βαρέων μετάλλων αποτελούν και οι γεωργικές δραστηριότητες, όπου μέσω της χρήσης των λιπασμάτων και των παρασιτοκτόνων απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες. (Giuffrède et al., 1997). Τέλος η φυσική αποσάθρωση πετρωμάτων μπορεί επίσης να αποτελέσει πηγή ρύπανσης όπως φαίνεται από διάφορες μελέτες (Egli et al., 2010).

Ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα, όπως για παράδειγμα ο χαλκός, ο ψευδάργυρος και το κοβάλτιο αν και τοξικά, θεωρούνται απολύτως απαραίτητα σε μικρές ποσότητες για την λειτουργία των ζωντανών οργανισμών. Τα βαρέα μέταλλα ανήκουν στην κατηγορία των ιχνοστοιχείων, δηλαδή των στοιχείων που υπάρχουν στη φύση σε σχετικά χαμηλές συγκεντρώσεις. Ωστόσο όταν εισέρχονται σε ένα σύστημα σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μπορούν να προξενήσουν στους ζωντανούς οργανισμούς, τόσο ανθρώπους όσο και ζώα, σοβαρά προβλήματα υγείας. Μπορούν εύκολα να επιβαρύνουν την τροφική αλυσίδα και μέσω αυτής να εισέλθουν στον άνθρωπο. Ορισμένες χαρακτηριστικές επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία και τα μέταλλα που τις προκαλούν αναφέρονται στη συνέχεια.

2.3.2 ΜΟΛΥΒΔΟΣ

Ο μόλυβδος συναντάται φυσικά στο έδαφος και το νερό καθώς αποτελεί ιχνοστοιχείο. Είναι ένα μπλε-λευκό μέταλλο, πολύ μαλακό και ελατό, με πολύ μικρή ηλεκτρική αγωγιμότητα (Πελλέρα, 2011). Στην μεταλλική του μορφή ο μόλυβδος δεν διαλύεται στο νερό, αλλά μπορεί να σχηματίσει ενώσεις ως Pb^{2+} , ο σχηματισμός των οποίων εξαρτάται από την οξύτητα και τη θερμοκρασία του νερού. Λόγω της ευρύτατης χρήσης του μολύβδου στο παρελθόν, είναι ευρέως διασκορπισμένος στο περιβάλλον. Λόγω των ιδιοτήτων του, αυτό το πολύ μαλακό μέταλλο χρησιμοποιήθηκε στους σωλήνες, τους αγωγούς, και τα συγκολλητικά υλικά για πολλά έτη. Πριν το 1940, μεγάλος αριθμός κτηρίων χτίστηκε με κατασκευαστικά υλικά που περιέχουν μόλυβδο και μέσω της διάβρωσης μεγάλες συγκεντρώσεις εκλύθηκαν στο περιβάλλον. Τα αυξανόμενα ποσά μολύβδου που οφείλονται στην ατμοσφαιρική ρύπανση, προκαλούνται με την καύση των καυσίμων και την κυκλοφορία των αυτοκινήτων, τη χρήση των μπογιών, την αποτέφρωση των αποβλήτων, τη χρήση των φυτοφαρμάκων και τις γεωργικές δραστηριότητες.

Ο μόλυβδος έχει περάσει και στα φυσικά νερά με διάφορους μηχανισμούς όπως τις εναποθέσεις σκόνης μολύβδου από την ατμόσφαιρα, τα υγρά απόβλητα από τις βιομηχανίες (κυρίως χαλυβουργίες και παραγωγής μολύβδου), τις αστικές απορροές και εκροές από μεταλλεία. Η μέση τιμή σε μεγάλους ποταμούς παγκοσμίως είναι 0.079 $\mu\text{g/L}$ ενώ συγκεντρώσεις που έχουν ανιχνευθεί είναι μέχρι και 30 $\mu\text{g/L}$. Το μέγιστο επιτρεπτό όριο στα πόσιμα νερά είναι 10 $\mu\text{g/L}$ σύμφωνα με την Παγκόσμια Οργάνωση Υγείας και 50 $\mu\text{g/L}$ για την Ευρωπαϊκή Ένωση.

Η χρήση μολύβδου ξεκίνησε από την μεσαιωνική εποχή και αφορούσε κυρίως στη μεταλλουργία, στις υγρές και ξηρές μπαταρίες, στις βαφές, στην τυπογραφία, στα βερνίκια, στην υαλουργία, στην αγγειοπλαστική, στις επιμεταλλώσεις στα κουτιά κονσερβών, στα μαγειρικά σκεύη, στην κατασκευή καλλυντικών, στα εντομοκτόνα, στην επικάλυψη καλωδίων, στα βλήματα πυροβόλων όπλων, στη μη αμόλυβδη βενζίνη, στους σωλήνες παροχής, στα οικοδομικά υλικά, στις ύλες συγκολλήσεως, ως ιατρική προστασία στην ακτινοβολία καθώς και σε πολλές άλλες εφαρμογές [<http://www.lenntech.com/periodic/elements/index.htm>].

Μόνος του ο μόλυβδος βρίσκεται πολύ σπάνια στην φύση (ιχνοστοιχείο). Στις μέρες μας εξάγεται από το ορυκτό γαληνίτη (PbS), από το οποίο λαμβάνεται με φρίξη (ψήσιμο) του ορυκτού σε ρεύμα αέρα και μετατροπή των θειούχων ενώσεων σε οξείδια (Billström, 1997). Γαληνίτης εξορύσσεται στην Αυστραλία, η οποία κατέχει το 19% της ετήσιας παραγωγής μολύβδου στον κόσμο. Άλλες περιοχές απ' όπου προέρχεται ο μόλυβδος είναι οι ΗΠΑ, το Μεξικό, το Περού και η Δυτική Γερμανία.

Η οξεία δηλητηρίαση από μόλυβδο στους ανθρώπους προκαλεί σοβαρή δυσλειτουργία στα νεφρά, στο αναπαραγωγικό σύστημα, στο ύπαρ, και στο κεντρικό

νευρικό σύστημα του εγκεφάλου. Παρά την αυξανόμενη συνολική χρήση του μολύβδου από τη βιομηχανία, στοιχεία από διάφορες πηγές δείχνουν ότι τα επίπεδα του τοξικού μολύβδου έχουν μειωθεί κατά τη διάρκεια των πρόσφατων δεκαετιών.

2.3.3 ΚΑΔΜΙΟ

Το κάδμιο είναι μέταλλο, με ατομικό βάρος 112.40 gr/mol , πυκνότητα 8.642 gr/mL και σημείο τήξεως τους 320.9 °C. Ανήκει στην ομάδα Π_B του περιοδικού πίνακα και με βάση το ειδικό του βάρος κατατάσσεται στα βαρέα μέταλλα. Αποτελεί φυσικό συστατικό των επιφανειακών και των υπόγειων νερών και βρίσκεται σε κατάσταση οξειδωσης Cd⁺². Μπορεί να υπάρχει στο νερό ως ένυδρο ιόν, ως ανόργανα σύμπλοκα όπως τα ανθρακικά άλατα, τα υδροξείδια, χλωριούχα ή θειικά άλατα, ή ως οργανικά σύμπλοκα με χουμικά οξέα. Είναι σχετικά σπάνιο μέταλλο και βρίσκεται στην 67^η θέση αφθονίας μεταξύ των στοιχείων στο στερεό φλοιό της Γής (Μήτσιος, 2004).

Ρύπανση του νερού από το κάδμιο μπορεί να υπάρξει από τα βιομηχανικά απόβλητα (κυρίως βιομηχανίες - διαδικασίες επεξεργασίας μετάλλων) και τα νερά των μεταλλείων, διάβρωση και αποσάθρωση εδάφους και πετρωμάτων, ατμοσφαιρική απόθεση, διαρροές στη ξηρά από ρυπασμένες περιοχές (λιπάσματα φωσφορικού άλατος), διασπορά της χρήσης της ιλύος βιολογικών καθαρισμών και των λιπασμάτων στη γεωργία και την καύση των φυσικών καυσίμων.

Το κάδμιο και οι ενώσεις του χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές βιομηχανικών προϊόντων και διαδικασιών. Κυρίως είναι τα ακόλουθα: ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση, χρωστικές, πλαστικοί σταθεροποιητές (χημικοί) στην παραγωγή PVC, μπαταρίες. Τυπικές συγκεντρώσεις του καδμίου σε επιφανειακά νερά είναι από 0.01 έως 0.5 μg/L με 0.08 μg/L παγκόσμια μέση τιμή. Ο ανθρωπογενής παράγοντας εμπλουτισμού για τη συνολική παγκόσμια εκπομπή του Cd είναι 89% ενώ μόνο 11% προέρχεται από φυσικές πηγές.

Το κάδμιο ανήκει στα καρκινογόνα στοιχεία και είναι γνωστό ότι έχει αρνητικές επιπτώσεις στα υδατικά οικοσυστήματα και εδάφη. Δεν απαιτείται για τη φυσιολογική λειτουργία ενός οργανισμού, έχει μεγάλη βιοσυσσωρευση και συσσωρεύεται κυρίως σε βασικά όργανα ενός οργανισμού. Οι επιπτώσεις οξείας δηλητηρίασης είναι η υψηλή πίεση αίματος, η καταστροφή του ήπατος, η καταστροφή των ερυθρών κυττάρων, οστεοπόρωση και παραμόρφωση οστών σε συνδυασμό με την παγκρεατική διάρροια. Το μέγιστο επιτρεπτό όριο για πόσιμο νερό είναι 5 μg/L.

2.3.4 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΙ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

Διαφόρων ειδών τεχνολογίες υπάρχουν για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα, ή πιο συγκεκριμένα από υγρά απόβλητα. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι η χημική καθίζηση. Άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η ιονταλλαγή, ο διαχωρισμός μεμβρανών και η προσρόφηση.

Χημική καθίζηση

Η χημική καθίζηση εξαρτάται άμεσα από την δυνατότητα ρύθμισης του pH του διαλύματος, διότι είναι αυτό που επηρεάζει τις χημικές διεργασίες που μπορούν να συμβούν και είναι ικανές να απομακρύνουν τις ανεπιθύμητες ουσίες. Συγκεκριμένα το pH, προσαρμόζοντας το κατάλληλα μειώνει την διαλυτότητα των τοξικών μετάλλων και επηρεάζει την διαλυτότητα των ιζημάτων σύμφωνα με το επιθυμητό αποτέλεσμα. Για να συμβεί χημική καθίζηση χρησιμοποιείται κυρίως $\text{Ca}(\text{OH})_2$ και NaOH , δηλαδή OH^+ ή CO_3^{2-} ή S^{2-} έτσι ώστε να δημιουργηθούν αδιάλυτα κυρίως υδροξείδια των μετάλλων που μπορούν να απομακρυνθούν με καθίζηση. Εάν το διάλυμα περιέχει περισσότερα από ένα μέταλλα η διαδικασία πραγματοποιείται σε στάδια, σε καθένα από τα οποία με κατάλληλη ρύθμιση του pH απομακρύνεται συγκεκριμένο μέταλλο (Masters, 1998).

Ιονταλλαγή

Η ιονταλλαγή πραγματοποιείται με την χρήση στρωμάτων συνθετικών υλικών. Στα συνθετικά ιονταλλακτικά στρώματα ή ρητίνες όπως λέγονται αλλιώς, ένα ιόν με το οποίο έχει προκορεστεί η ρητίνη εναλλάσσεται με το επιθυμητό ιόν του διαλύματος. Όταν η ιονταλλακτική μεμβράνη δεν έχει περαιτέρω δυνατότητα ιονταλλαγής, ο μηχανισμός σταματά και γίνεται αναγέννησή της μεμβράνης. Τις περισσότερες φορές η αναγέννηση πραγματοποιείται με χρήση του ιόντος που είχε αρχικά η ρητίνη. Για το λόγο αυτό δεν πρέπει να λαμβάνουν χώρα μόνιμες αλλαγές στις ιονταλλακτικές ρητίνες και γενικά άλλες αλλαγές πέρα της προκαθορισμένης αναστρέψιμης αλλαγής του ιόντος (Λέκκας, 1996).

Διαχωρισμός με μεμβράνες

Η χρήση των ημιπερατών μεμβρανών στην τεχνολογία καθαρισμού του νερού καθιστά δυνατή την απομάκρυνση των αιωρούμενων στερεών, που δεν απομακρύνονται κατά την διήθηση στρώματος καθώς και την απομάκρυνση χημικών ενώσεων με μεγάλο μοριακό βάρος όπως τα βαρέα μέταλλα. Οι διαχωρισμοί με μεμβράνες βασίζονται στην ιδιότητα μιας ημιπερατής μεμβράνης να επιτρέπει τη διέλευση μιας ουσίας μέσα από τους πόρους της, ενώ ταυτόχρονα εμποδίζει τη διέλευση άλλων ουσιών που αποτελούσαν αρχικά ένα μίγμα. Στις περισσότερες περιπτώσεις η διεργασία στηρίζεται στη διαφορά μεγέθους των διάφορων σωματιδίων, ώστε άλλα να διαπερνούν τους πόρους και άλλα όχι. Οι διαχωρισμοί αυτοί είναι φυσικοί αφού αποτελούν διεργασίες μεταφοράς μάζας (Λέκκας, 1996).

2.4 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Η προσρόφηση είναι μια διεργασία κατά την οποία μία ουσία αυξάνει τη συγκέντρωσή της σε μία διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Οι συνδυασμοί αυτών των φάσεων μπορεί να είναι: υγρού – υγρού, υγρού – στερεού, αερίου – υγρού ή αερίου – στερεού. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσρόφημα και η φάση στην επιφάνεια της οποίας γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητής (Metcalf & Eddy, 2004). Η προσρόφηση σε στερεούς προσροφητές έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία λόγω του ότι μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά ρύπους τόσο από την αέρια, όσο και από την υγρή φάση. Λόγω της υψηλής απομάκρυνσης των ρύπων που επιτυγχάνεται η διεργασία αυτή χρησιμοποιείται συχνά στο τέλος της επεξεργασίας νερού ή αποβλήτων. Η προσρόφηση αποτελεί μία αντιστρεπτή διαδικασία, και είναι επιθυμητό το προσροφητικό μέσο είτε να είναι χαμηλού κόστους είτε να υπάρχει σε αφθονία ή να είναι δυνατή η αναγέννηση του (Πελλέρα, 2010).

Όπως περιγράφηκε από τους Metcalf & Eddy (2004) οι μηχανισμοί μέσω των οποίων τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή καθορίζουν το είδος της προσρόφησης είναι οι εξής:

- **Φυσική προσρόφηση:**

Η προσρόφηση αυτή οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals, όπου τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.

- **Χημική προσρόφηση:**

Η προσρόφηση αυτού του τύπου οφείλεται σε διάφορες χημικές δυνάμεις, όπως δεσμούς υδρογόνου και αλληλεπιδράσεις διπόλων. Η χημική αντίδραση συμβαίνει στην επιφάνεια και υπάρχει χημικός δεσμός μεταξύ του διαλυτού μορίου και των ατόμων της επιφανείας.

- **Ηλεκτροστατική προσρόφηση:**

Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξης έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του στερεού από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία.

2.4.1 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η διαδικασία της προσρόφησης πραγματοποιείται σε τέσσερα στάδια όπως παρουσιάζονται παρακάτω (Metcalf & Eddy, 2004):

- **Μεταφορά στη μάζα του υγρού**

Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω της κύριας μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας που περιβάλλει τον προσροφητή.

- **Μεταφορά με διάχυσης στο επιφανειακό στρώμα**

Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.

- **Μεταφορά μέσω των πόρων.**

Περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.

- **Ρόφηση στη στερεή επιφάνεια.**

Περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.

Η προσρόφηση μπορεί να γίνει στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων, στους μακροπόρους, στους μεσοπόρους, στους μικροπόρους και στους υπομικροπόρους.

Για να επέλθει η ισορροπία στην διαδικασία της προσρόφησης απαιτείται ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι για ένα πλήρη σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης απαιτείται η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης που περιγράφει το πως εξελίσσεται η προσροφητική ικανότητα του προσροφητικού μέσου με την πάροδο του χρόνου.

Ο έλεγχος της κινητικής της προσρόφησης έγινε με τα ακόλουθα μοντέλα:

- **Μοντέλο Ψευδο-πρώτης τάξης**

Εκφράζεται από την εξίσωση:
$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (6)$$

Όπου,

q_e και q_t : οι προσροφούμενες ποσότητες βαρέως μετάλλου ανά μονάδα μάζας προσροφητή την χρονική στιγμή της ισορροπίας, και μία οποιαδήποτε στιγμή t αντίστοιχα.

K_1 : η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης της εξίσωσης ψευδοπρώτης τάξης.

Μετά την ολοκλήρωση για οριακές συνθήκες $q_t=0$ για $t=0$ και $q_t=q_e$ για $t=t$, η εξίσωση γίνεται:

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad (7)$$

Και μετά από λογαρίθμηση της (7) προκύπτει ότι:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (8)$$

- **Μοντέλο Ψευδο-δεύτερης τάξης**

Το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης περιγράφεται από την εξίσωση:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

Όπου:

Με ολοκλήρωση της παραπάνω εξίσωσης για τις οριακές συνθήκες, προκύπτει ότι:

$$q_t = \frac{t}{\left(\frac{1}{K_2 q_e^2} \right) + \left(\frac{t}{q_e} \right)}$$

$$\text{ή αλλιώς } \frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

K₂: η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης στην ισορροπία.

K₂q_e² :ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης

Εάν τα αποτελέσματα της προσρόφησης ικανοποιούν το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, τότε ο ρυθμιστικός μηχανισμός από τον οποίο καθορίζεται η προσρόφηση είναι η χημική ρόφηση (χημειορόφηση). Κατά την χημική ρόφηση λαμβάνει χώρα η ανταλλαγή η επιμερισμός ηλεκτρονίων μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου (Uppendra, 2006)

- **Μοντέλο Διασωματιδιακής διάχυσης**

Η προσρόφηση μιας ουσίας από ένα προσροφητικό μέσο συμβαίνει κυρίως με τρεις μηχανισμούς: διάχυση μέσω της διεπιφάνειας, διάχυση μέσω των πόρων και διασωματιδιακή διάχυση. Σε διαδικασίες διαλείποντος έργου ρυθμιστικός μηχανισμός είναι η διάχυση μέσω των πόρων και η διασωματιδιακή διάχυση, ενώ σε διεργασίες συνεχούς ροής η προσρόφηση επηρεάζεται κατά ένα μεγάλο βαθμό από την διάχυση στην διεπιφάνεια (Pellera, 2012).

Η πιθανότητα επιρροής της προσρόφησης από την αντίσταση της διασωματιδιακής διάχυσης εξετάζεται από το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (11)$$

όπου

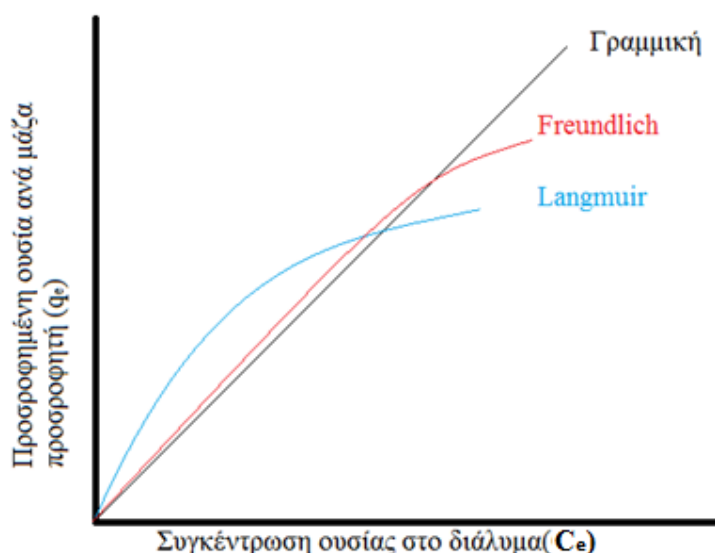
k_{id}: η σταθερά του ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης

C :μία σταθερά

2.4.2 ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή. Για συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία, η σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή, q_e , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, C_e , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης (Γιδαράκος, 2006). Η ισόθερμη προσρόφησης συνεπώς αντιπροσωπεύει την σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης και της υγρής.

Έχουν αναπτυχθεί διάφορες ισόθερμες που περιγράφουν την ισορροπία της προσρόφησης, με τις πιο σημαντικές να φαίνονται παρακάτω (Πελλέρα, 2010):



Εικόνα 2-5: Γραφική απεικόνιση ισόθερμων προσρόφησης

Γραμμική ισόθερμη

Η μαθηματική έκφραση που περιγράφει την γραμμική ισόθερμη είναι:

$$q_e = K_d \cdot C_e$$

Όπου:

- q_e είναι η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας.
- K_d Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης
- C_e Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας

Ο συντελεστής K_d παρουσιάζει την τάση της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό υλικό. Όσο μεγαλύτερος είναι ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης η γραφική παράσταση παρουσιάζει μεγαλύτερη κλίση και δηλώνει την τάση της ουσίας να προσροφηθεί στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό.

Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για την περιγραφή της προσρόφησης. Οι προϋποθέσεις που ισχύουν για την παραγωγή της εξίσωσης είναι οι εξής (Spark et al,1995):

- Η προσρόφηση λαμβάνει χώρα πάνω σε επίπεδες επιφάνειες που έχουν συγκεκριμένο αριθμό πανομοιότυπων θέσεων, οι οποίες μπορούν να προσροφήσουν μόνο ένα μόριο. Έτσι η κάλυψη της επιφάνειας γίνεται μονοστρωματικά, και εκφράζει την μέγιστη προσρόφηση.
- Η προσρόφηση μπορεί να αντιστραφεί.
- Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων.
- Όλες οι θέσεις προσρόφησης έχουν ίδια ενέργεια, η οποία εξαρτάται από την κάλυψη της επιφάνειας, ενώ δεν συμβαίνει οριζόντια μετακίνηση των προσροφημένων μορίων στην έκταση της επιφάνειας.

Όμως οι περισσότερες από τις παραδοχές αυτές δεν γίνονται δεκτές για ετερογενείς επιφάνειες όπως αυτές των εδαφών, η εξίσωση του Langmuir χρησιμοποιείται μόνο για καθαρά ποιοτικούς και περιγραφικούς σκοπούς.

Η εξίσωση Langmuir εκφράζεται από την πιο κάτω σχέση:

$$q_{eq} = \frac{K_L \cdot C_{eq} \cdot q_m}{1 + K_L \cdot C_{eq}}$$

Όπου,

q_{eq} : η προσροφούμενη ουσία ανά μονάδα μάζας προσροφητή (mg /g ή mmol/g),

C_{eq} : η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας (mg /L ή mmol/L),

K_L : η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης και

q_m : η σταθερά που αντιπροσωπεύει την μέγιστη τιμή της προσρόφησης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση στη διαλυτή φάση C_{eq} . Η τιμή αυτή αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. (Λέκκας, 1996)

Ωστόσο προκειμένου να προβλέψουμε αν η προσρόφηση προσαρμόζεται ευνοϊκά ή μη στην ισοθερμη αυτή, υπολογίζετε και ο αδιάστατος συντελεστής R_L :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L \cdot C_0}$$

Όπου,

C_0 : η μεγαλύτερη αρχική συγκέντρωση του μετάλλου (mg/L ή mmol/L) στο εύρος συγκεντρώσεων που μελετήθηκε και

K_L : ο συντελεστής της ισόθερμης Langmuir (l/mg ή 1/mmol)

Ο αδιάστατος συντελεστής R_L έχει την εξής φυσική σημασία:

$R_L > 1$, η διαδικασία της προσρόφησης δεν ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 1$, η διαδικασία της προσρόφησης είναι γραμμική

$R_L < 1$, η διαδικασία της προσρόφησης ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir

$R_L = 0$, η διαδικασία της προσρόφησης είναι αντιστρέψιμη.

Πολλοί ερευνητές έδειξαν ότι τα δεδομένα της κατακράτησης μπορούν να περιγραφούν με την προσομοίωση της προσρόφησης με την εξίσωση της ισόθερμης του Langmuir από επιμέρους γραμμικά τμήματα, αποδίδοντας τα σε διαφορετικές θέσεις προσρόφησης.

Άλλες μελέτες, έδειξαν ότι η ικανοποιητική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από την ισόθερμη αυτή, υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός απομάκρυνσης είναι η

προσρόφηση, αντίθετα οι αποκλίσεις από την ισόθερμο του Langmuir υποδεικνύουν κατακρήμνιση ή άλλους μηχανισμούς απομάκρυνσης που λαμβάνουν χώρα ταυτόχρονα με την προσρόφηση. Θα πρέπει όμως να σημειωθεί ότι δεν μπορούν να προκύψουν ασφαλή συμπεράσματα για τους μηχανισμούς απομάκρυνσης μίας ουσίας από την ισόθερμο του Langmuir, καθώς σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ισόθερμος Langmuir μπορεί να περιγράψει αρκετά καλά τόσο την προσρόφηση όσο και την κατακρήμνιση (Veith et al,1977).

Ισόθερμη Freundlich

Η εξίσωση Freundlich αν και είναι εμπειρική, περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια. Έχει χρησιμοποιηθεί σε πολλές εφαρμογές της μηχανικής περιβάλλοντος (Γιδαράκος, 2006). Το μοντέλο Freundlich έχει την μορφή εκθετικής εξίσωσης και βασίζεται στην υπόθεση ότι η συγκέντρωση της ουσίας που πρόκειται να προσροφηθεί στην επιφάνεια του προσροφητή αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας στο διάλυμα. Ωστόσο είναι πρακτικά αδύνατο να μην υπάρχει όριο στην ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας, για το λόγο αυτό το μοντέλο χρησιμοποιείται για να περιγράψει την προσρόφηση σε χαμηλές ή μεσαίες συγκεντρώσεις (Λέκκας, 1996).

Η εξίσωση freundlich έχει την ακόλουθη μορφή:

$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}$$

Όπου,

K , σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού, $(\text{m}^3/\text{kg})^{1/n}$ ή $(\text{mole})^{1-1/n} \text{ kg}^{-1} (\text{m}^3)^{1/n}$

$1/n$, η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης freundlich, που αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης.

q_e , προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή, kg/kg ή moles/kg

C_e , η συγκέντρωση της απομένουσας διαλυμένης ουσίας, kg/m^3 ή moles/m^3 .

Με βάση την τιμή του $1/n$, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσροφήσεως:

- Εάν $1/n = 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.

- Εάν $1/n = 1$, η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος A είναι ίση με τη σταθερά K του νόμου του Henry.
- Εάν $1/n < 1$, η ισόθερμος είναι ευνοϊκή (favorable).
- Εάν $1/n > 1$, η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή (unfavorable)

2.4.3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Τα προσροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται συνήθως στο σχήμα των σφαιρικών σφαιριδίων, ράβδων, καλουπιών και μονόλιθων με υδροδυναμικές διαμέτρους μεταξύ 0.5 και 10 mm. Πρέπει να έχουν υψηλή αντοχή στη διάβρωση, υψηλή θερμική σταθερότητα και μικρή διάμετρο πόρων, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερες εκτεθειμένες επιφάνειες και επομένως μεγάλη χωρητικότητα επιφάνειας για προσρόφηση.

Τα περισσότερα βιομηχανικά προσροφητικά υλικά εμπίπτουν σε μία από τις τρεις κατηγορίες:

- Οξυγονούχες ενώσεις, που είναι συνήθως υδρόφιλες και πολικές, περιλαμβάνοντας υλικά όπως είναι οι ζεόλιθοι και το silica gel.
- Ουσίες βασισμένες στον άνθρακα, που είναι συνήθως υδρόφοβες και μη πολικές, περιλαμβάνοντας υλικά όπως είναι ο ενεργός άνθρακας και ο γραφίτης.
- Ενώσεις βασισμένες στα πολυμερή, που είναι πολικές ή μη πολικές χαρακτηριστικές ομάδες σε πορώδη μήτρα πολυμερούς.

SILICA GEL

Το silica gel είναι χημικά αδρανές, μη τοξικό, πολικό και σταθερών διαστάσεων άμορφης μορφής SiO_2 . Παρασκευάζεται από την αντίδραση μεταξύ του πυριτικού νατρίου και του οξικού οξέος, που ακολουθείται από μια σειρά μετά – χρήσης διαδικασιών όπως είναι η αποσκωρίωση με διάλυμα οξέος, κ.α. Αυτές οι μέθοδοι επεξεργασίας έχουν ως αποτέλεσμα τις κατανομές πόρων διαφόρων μεγεθών. Το silica gel χρησιμοποιείται για τη διαδικασία της ξήρανσης του αέρα (π.χ. οξυγόνο, φυσικό αέριο) και για προσρόφηση βαρέων (πολικών) υδρογονανθράκων από φυσικό αέριο.

ΕΝΕΡΓΟΣ ΑΝΘΡΑΚΑΣ (Activated Carbon)

Ο ενεργός άνθρακας ένα εξαιρετικά πορώδες, άμορφο στερεό αποτελούμενο από μικροκρυσταλλίτες με ένα πλέγμα γραφίτη, συνήθως προετοιμάζεται σε μικρά σφαιρίδια ή σε σκόνη. Είναι μη πολικό και φτηνό. Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα του είναι ότι είναι εύφλεκτο.

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παρασκευαστεί από ανθρακούχα υλικά, περιλαμβάνοντας τον άνθρακα (ασφαλτούχο, υποασφαλτούχο και λιγνίτη), την τύρφη, το ξύλο ή κελύφη (όπως η καρύδα). Η διαδικασία κατασκευής αποτελείται από δύο φάσεις, την απανθράκωση και την ενεργοποίηση. Η διαδικασία της απανθράκωσης περιλαμβάνει την ξήρανση και στην συνέχεια θέρμανση για τον διαχωρισμό των υποπροϊόντων, περιλαμβάνοντας τις πίσσες και άλλους υδρογονάνθρακες από την πρώτη ύλη, καθώς και για να εκδιωχθούν τυχόν αέρια που παράγονται. Η διαδικασία της απανθράκωσης ολοκληρώνεται με τη θέρμανση του υλικού σε 400–600 °C (750–1,100 °F) σε ατμόσφαιρα ανεπαρκή σε οξυγόνο που δεν μπορεί να υποστηρίξει την καύση.

Τα ανθρακούχα σωματίδια είναι ενεργά από την έκθεσή τους σε ένα οξειδωτικό μέσο, συνήθως ατμός ή διοξείδιο του άνθρακα σε υψηλή θερμοκρασία. Αυτό το μέσο καίει τη δομή των πόρων που δημιουργήθηκαν κατά τη φάση της απανθράκωσης και έτσι αναπτύσσουν μια πορώδη, τρισδιάστατη δομή πλέγματος γραφίτη. Το μέγεθος των πόρων, που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης, είναι μια συνάρτηση του χρόνου που περνούν σε αυτό το στάδιο. Μεγαλύτεροι χρόνοι έκθεσης έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερο μέγεθος πόρων. Οι πιο δημοφιλείς υδατικές φάσεις άνθρακα είναι βασισμένες στην άσφαλτο λόγω της σκληρότητας του, της αντοχής του σε διάβρωση, της κατανομής του μεγέθους των πόρων και του χαμηλού κόστους, αλλά η αποτελεσματικότητα τους πρέπει να ελέγχεται σε κάθε εφαρμογή για τον προσδιορισμό του βελτιωμένου προϊόντος.

Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για την προσρόφηση οργανικών ουσιών και μη πολικών προσροφούμενων ουσιών και επίσης χρησιμοποιείται συνήθως για την μεταχείριση των αέριων αποβλήτων (ή αποβλήτων νερού). Είναι το πιο ευρέως διαδεδομένο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό. Η χρησιμότητα του προέρχεται κυρίως από τους μεγάλους όγκους μικροπόρων και μεσοπόρων και από τις επακόλουθες υψηλές επιφάνειες του.

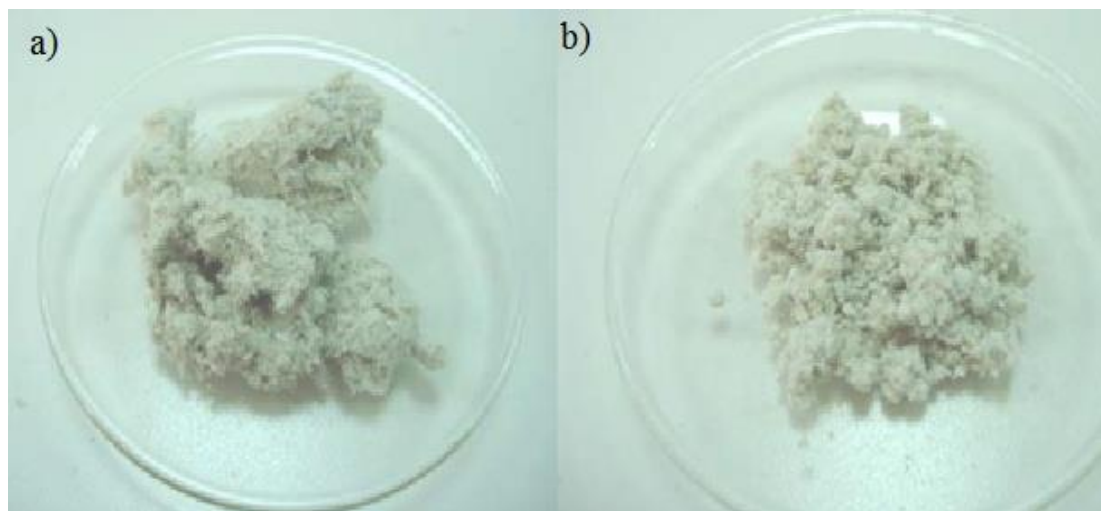
3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

3.1 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί ορισμένες τεχνολογίες επεξεργασίας αμιαντούχων υλικών, εξαιτίας του υψηλού κόστους απόθεσής τους σε ΧΥΤΕΑ, μεταξύ αυτών η θερμική και η χημική επεξεργασία. Όπως διαπιστώθηκε από μελέτες (Αναστασιάδου 2011), έχει αναπτυχθεί τρόπος σταθεροποίησης του χρυσοτιλικού αμιάντου και το άμορφο υλικό που προκύπτει από την επεξεργασία του μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην κατασκευή συνθετικού ζεολίθου τύπου Α.

3.1.1 ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΥ ΑΜΙΑΝΤΟΥ

Το δείγμα του χρυσοτιλικού αμιάντου (προερχόμενο από τα Μεταλλεία Αμιάντου Βορείου Ελλάδος, ΜΑΒΕ) που τέθηκε προς επεξεργασία αρχικά υπέστη λειοτρίβηση ώστε τα σωματίδια του να μην ξεπερνούν σε μέγεθος το 1 mm. Στην συνέχεια υπέστη υγρή λειοτρίβηση σε πλανητικό μύλο, ο οποίος είχε ταχύτητα περιστροφής 180 r.p.m. Στο Εικόνα 3-1 παρουσιάζεται το δείγμα του χρυσοτιλικού αμιάντου πριν και μετά την λειοτρίβηση.



Εικόνα 3-1 Χρυσοτιλικός αμιάντος α) πριν και β) μετά την λειοτρίβηση

Στην συνέχεια για την πραγματοποίηση της υδροθερμικής επεξεργασίας, το δείγμα του αμιάντου τοποθετήθηκε σε γυάλινη πυρίμαχη φιάλη μαζί με θειικό οξύ H_2SO_4 συγκέντρωσης 2.5 N σε αναλογία στερεού προς υγρό 1/20 g/mL. Ακολούθως το διάλυμα τοποθετήθηκε για ανάδευση σε θερμοκρασία περίπου 80 °C για 6 h.

Μετά την υδροθερμική διαδικασία το διάλυμα υποβάλλεται σε διήθηση υπό κενό με χρήση χοανών Buchner και διηθητικού χαρτιού (Whatman) για τον διαχωρισμό του στερεού και του υγρού κλάσματος. Κατά τη διήθηση του δείγματος χρησιμοποιείται επιπλέον ποσότητα απιονισμένου νερού για την καλύτερη πλύση του υλικού.

Στην συνέχεια το στερεό υπόλλειμα της διήθησης μαζί με το φίλτρο εισέρχονται σε φούρνο ξήρανσης για 24 h στους 105 °C.

Τέλος, μετά την ξήρανση ο επεξεργασμένος πλέον χρυσοτιλικός αμιάντος υποβάλλεται πάλι σε λειοτρίβηση, με σκοπό την ομογενοποίησή του καθώς έχει τελειώσει η επεξεργασία του. Στην Εικόνα 3.3 φαίνεται η αλλαγή στη δομή των ινών μετά το τέλος της επεξεργασίας με την βοήθεια ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης.

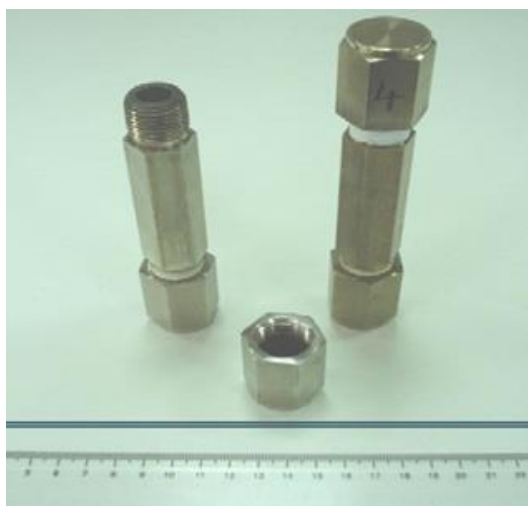
Το υλικό που προέκυψε μετά την επεξεργασία χρησιμοποιήθηκε ως πηγή άμορφου πυριτίου για την δημιουργία συνθετικού ζεολίθου τύπου A.

3.1.2 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ

Για την παρασκευή του συνθετικού ζεολίθου τύπου A με θεωρητικό χημικό $\text{Na}_{12}\{[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]\cdot 27\text{H}_2\text{O}$ απαιτείται μία πηγή άμορφου πυριτίου. Η υδροθερμική επεξεργασία του άμορφου πυριτίου με άλατα Al και Na προκαλεί την κρυσταλλωποίηση του άμορφου πυριτίου και έτσι τον σχηματισμό του ζεολίθου όπως επιβεβαιώνεται από σχετικές μελέτες. (Αναστασιάδου, 2011; Vaillancourt et al., 1991).

Αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα NaOH γνωστής συγκέντρωσης και στην συνέχεια ορισμένη ποσότητα επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου εισάγεται στο διάλυμα. Έπειτα προστίθεται κατάλληλη ποσότητα άλατος αλουμινίου (Al) προκειμένου να επιτευχθεί συγκεκριμένη αναλογία του Al / Si .Τέλος, το μείγμα αναδεύεται μέχρι την πλήρη ομογενοποίηση.

Στο επόμενο στάδιο το ομογενοποιημένο πλέον δείγμα εισάγεται σε αντιδραστήρα υψηλής πίεσης (Εικόνα 3-2) όπου και θερμαίνεται στους 100 °C, για 8 h.



Εικόνα 3-2 Αντιδραστήρας υψηλής πίεσης (manufactured by Parr Instruments Ltd.)

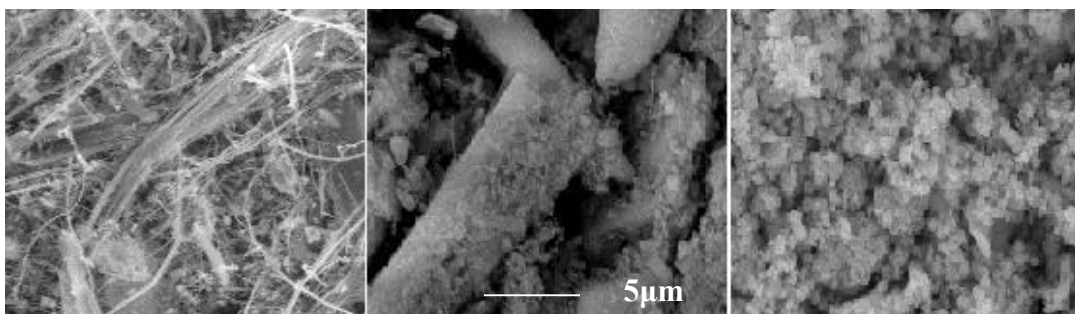
Στην συνέχεια μετά την εξοδο του αντιδραστήρα από τον φούρνο αυτό αφήνεται να ψυχθεί σε θερμοκρασία δωματίου.

Το προϊόν της επεξεργασίας φιλτράρεται χρησιμοποιώντας διηθητικό χαρτί Ø 0.45µm (Whatman) και ξεπλένεται με απιονισμένο νερό έως ότου το pH των στραγγισμάτων τις διήθησης φτάσει σε τιμή μικρότερη του 9. Το στερεό υπόλειμμα τις διήθησης στεγνώνει για 12 h στους 105 °C.

Τέλος το δείγμα ξηραίνεται συλλέγεται και λειοτριβείται. Το τελικό προϊόν είναι συνθετικός ζεόλιθος τύπου A. Στην Εικόνα 3-3 διακρίνεται η κρυσταλλική δομή του ζεολίθου μετά το τέλος της επεξεργασίας του.



Εικόνα 3-3 Φωτογραφία συνθετικού ζεολίθου παρασκευασμένο από υδροθερμικά επεξεργασμένο αμίαντο



Εικόνα 3-4 Φωτογραφία ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης που παρουσιάζει την δομή α) του χρυσοτιλικού αμιάντου β) του επεξεργασμένου χρυσοτιλικού αμιάντου και τέλος γ) του συνθετικού ζεολίθου τύπου A.

3.2 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

Για τον χαρακτηρισμό του ζεολίθου που μελετήθηκε κατά την πειραματική διαδικασία χρησιμοποιήθηκαν διάφορες μέθοδοι με σκοπό την εύρεση της χημικής και ορυκτολογικής του σύστασης, του σημείου μηδενικού φορτίου, της ειδικής επιφάνειας, και του pH του.

Ο προσδιορισμός της χημικής σύστασης του ζεολίθου έγινε με την τεχνική του φθορισμού ακτίνων X (X-ray fluorescence Analysis ή XRF). Παράλληλα έγινε και η ανάλυση της χημικής σύστασης και κάποιων άλλων προσροφητικών υλικών, τα οποία στη συνέχεια συγκρίθηκαν με το ζεόλιθο.

Ο προσδιορισμός της ορυκτολογικής σύστασης του ζεολίθου έγινε με την μέθοδο περίθλασης ακτίνων X (X-Ray Diffraction Analysis ή XRD). Ακόμη δείγμα ζεολίθου φωτογραφήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), όπου και μπορεί εύκολα να διακρίνει κανείς την κρυσταλλική του μορφή.

Το pH του ζεολίθου προσδιορίστηκε σε απιονισμένο νερό σε αναλογία στερεού προς υγρού 1/10 (g/mL). Μετά από ανάδευση για μια ώρα, έγινε μέτρηση του pH του διαλύματος με φορητή συσκευή μέτρησης pH.

Η ειδική επιφάνεια του ζεολίθου προσδιορίστηκε με την μέθοδο Brauer-Emmett-Teller (BET).

Για τον προσδιορισμό του σημείου μηδενικού φορτίου χρησιμοποιήθηκε η “pH drift method”, όπως έχει διατυπωθεί στη βιβλιογραφία (Yang et al., 2004). Για την πραγματοποίησή της αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα CaCl_2 με συγκέντρωση 0.005 M και έπειτα βράζεται με σκοπό την απομάκρυνση του CO_2 από αυτό. Στην συνέχεια γίνεται ρύθμιση του pH ορισμένου όγκου διαλύματος σε τιμές μεταξύ 2-12 με προσθήκη μικροποσοτήτων HCl 0.5 M και NaOH 0.5 M. Έπειτα 0.06 g ζεολίθου και 20 mL του ρυθμισμένου διαλύματος προστίθενται σε γυάλινα φιαλίδια με καπάκι τα

οποία τοποθετούνται για ανάδευση σε ταχύτητα 200-250 rpm για 24 h, όπου και επέρχεται ισορροπία. Αφού ολοκληρωθεί η ανάδευση, γίνεται μέτρηση του pH σε κάθε φιαλίδιο, και κατασκευάζεται διάγραμμα του αρχικού pH ($pH_{αρχ}$) συναρτήσει του τελικού pH ($pH_{τελ}$). Το σημείο όπου η σχηματιζόμενη καμπύλη τέμνει την ευθεία $pH_{τελ} = pH_{αρχ}$ αποτελεί το σημείο μηδενικού φορτίου pH_{pzc} . Η εύρεση του σημείου μηδενικού φορτίου (*point of zero charge*) είναι σημαντική αφού αποτελεί μέτρο της φόρτισης της επιφάνειας του υλικού, και δηλώνει αν αυτή φέρει ηλεκτρικά φορτία που μπορεί να είναι μόνιμα και εξαρτώμενα από την δομή των ορυκτών που συντελούν το ζεόλιθο, ή προσωρινά και εξαρτώμενα από τις συνθήκες του pH (Yanling et al., 2004)

3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Για την μελέτη του ζεολίθου ως προσροφητικό μέσο βαρέων μετάλλων έλαβαν χώρα τέσσερις σειρές πειραμάτων προσρόφησης. Στα πειράματα μελετήθηκε η επίδραση της δόσης του προσροφητή, του χρόνου επαφής, του pH και της αρχικής συγκέντρωσης του εκάστοτε μετάλλου.

3.3.1 ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για τα πειράματα της προσρόφησης παρουσιάζεται με βήματα παρακάτω.

ΒΗΜΑ 1

Παρασκευή διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης μετάλλου. Τα διαλύματα ετοιμάστηκαν διαλύοντας σε απιονισμένο νερό ορισμένη ποσότητα ευδιάλυτων αλάτων καδμίου και μολύβδου με χημικούς τύπους $CdN_2O_6 \cdot 4H_2O$ και N_2O_6Pb , αντίστοιχα, ανάλογα με το μέταλλο που μελετάται σε κάθε πείραμα.

ΒΗΜΑ 2

Γίνεται ρύθμιση του pH του διαλύματος πριν αυτό εισαχθεί στο εκάστοτε φιαλίδιο με μικρές ποσότητες HNO_3 και $NaOH$ ώστε να μην αλλάξει σημαντικά ο όγκος του διαλύματος.

ΒΗΜΑ 3

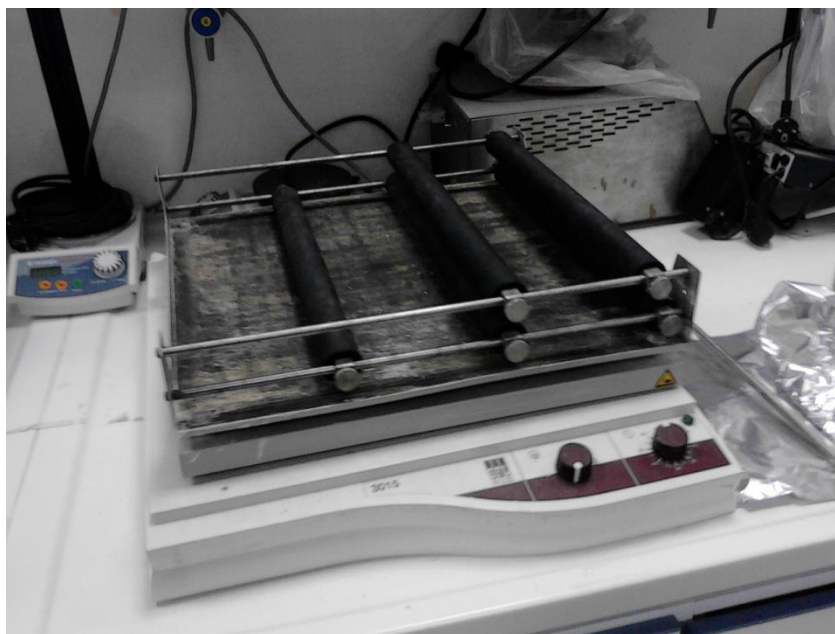
Τοποθετείται συγκεκριμένη ποσότητα προσροφητή σε πλαστικό φιαλίδιο και στη συνέχεια προστίθενται 20 mL διαλύματος γνωστής συγκέντρωσης μετάλλου.



Εικόνα 3-5 Πεχάμετρο Crison pH 25

ΒΗΜΑ 4

Το φιαλίδιο τοποθετείται σε τράπεζα ανάδευσης όπου αναδεύεται έντονα (200 rpm) για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα.



Εικόνα 3-6 Τράπεζα αναύδευσης

ΒΗΜΑ 5

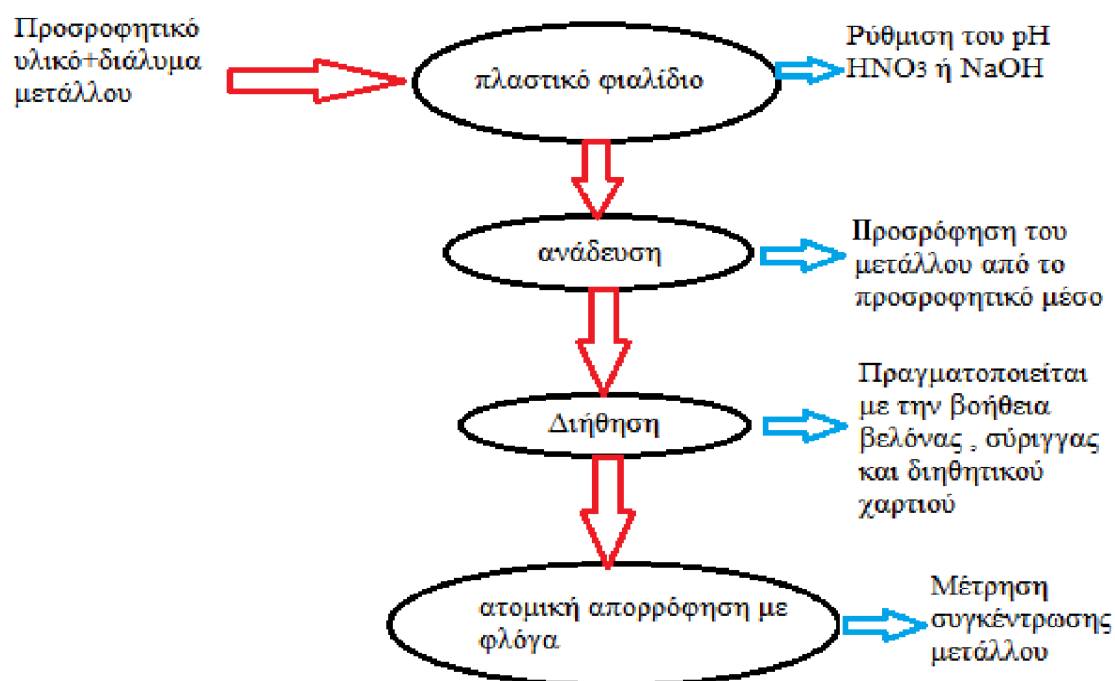
Μετά το πέρας του προκαθορισμένου χρόνου ανάδευσης το φιαλίδιο εξέρχεται από την τράπεζα ανάδευσης. Με την βοήθεια μιας σύριγγας και μίας βελόνας αποσπάται

το διάλυμα από το φιαλίδιο. Στη συνέχεια αυτό διηθείται με ένα φίλτρο στο οποίο έχει προσαρμοστεί διηθητικό χαρτί (Whatman 589/3), με σκοπό την συγκράτηση του προσροφητή.

ΒΗΜΑ 6

Συλλέγεται το διηθημένο διάλυμα σε νέο φιαλίδιο.

Στα διηθημένα δείγματα γίνεται χημική ανάλυση για τον προσδιορισμό της ποσότητας του μετάλλου που δεν προσροφήθηκε. Η ανάλυση πραγματοποιείται με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα, χρησιμοποιώντας έναν αναλυτή PERKIN-ELMER AAnalyst 100.



Εικόνα 3-7 Σχηματική περιγραφή πειράματος προσρόφησης.

3.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ pH

Αρχικά, η πρώτη σειρά πειραμάτων έγινε με σκοπό τη μελέτη της επίδρασης του pH στην προσρόφηση Pb και Cd. Εξετάστηκαν τιμές pH στο εύρος μεταξύ 2 και 8. Χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα Pb και Cd συγκέντρωσης 5 mmol/L και μάζα προσροφητή 0.1 g, ενώ ο χρόνος ανάδευσης ήταν 2 h.. Παρατηρήθηκε ότι όσον αφορά το διάλυμα του Pb δεν ήταν δυνατό να γίνει η μελέτη της προσρόφησης σε τιμές 7 και 8, αφού μέρος του μολύβδου υπέστη κατακρήμνιση επηρεάζοντας έτσι το αποτέλεσμα.

3.3.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΟΣΗΣ ΤΟΥ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ

Η δεύτερη σειρά πειραμάτων προσρόφησης έγινε με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης δόσης προσροφητικού υλικού που απαιτείται για να είναι αποτελεσματική η προσρόφηση του εκάστοτε βαρέως μετάλλου από το διάλυμα. Έτσι, παρασκευάστηκαν διαλύματα με συγκεντρώσεις 5mmol/L Cd και Pb και μελετήθηκε η απομάκρυνση των μετάλλων για εύρος μάζας προσροφητών από 0.5 έως 25 g/L διαλύματος, αναδεύοντας για 2 h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και pH ίσο με 5.

3.3.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΕΠΑΦΗΣ

Σκοπός της τρίτης σειράς πειραμάτων ήταν η ανεύρεση του βέλτιστου χρόνου επαφής του προσροφητή με το διάλυμα. Για να γίνει αυτό μελετήθηκε η επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση Pb και Cd καθώς και η κινητική της προσρόφησης. Η εκτέλεση των πειραμάτων έγινε χρησιμοποιώντας 0.1 g προσροφητή σε διαλύματα συγκέντρωσης 5mmol/L Pb και Cd ρυθμίζοντας το pH να είναι σταθερό στο 5 για χρόνους επαφής 1, 5, 10, 15, 30 min, 1, 2 και 4 h.

3.3.5 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Τέλος, στην τέταρτη σειρά πειραμάτων που διεξήχθη μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης κάθε μετάλλου στο διάλυμα, στην τελική τους απομάκρυνση. Χρησιμοποιώντας λοιπόν 0.1g προσροφητή σε κάθε διάλυμα όγκου 0.02 L με συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων 0.5, 1, 1.5, 2, 5 και 10 mmol/L για Pb και Cd, και ρυθμίζοντας το pH στο 5 για κάθε διάλυμα, έγινε ανάδευση για 2 h.

Πίνακας 3-1 Εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.

ΠΕΙΡΑΜΑ	pH	ΔΟΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ (g/L)	ΧΡΟΝΟΣ ΕΠΑΦΗΣ (min)	ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ (mM)
ΔΟΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ	5	0.5, 1.25, 2.5, 3.75, 5, 12.5, 25	120	5
pH	2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	5	120	5
ΧΡΟΝΟΣ ΕΠΑΦΗΣ	5	5	1, 5, 10, 15, 30, 60, 120, 24	5
ΑΡΧΙΚΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΜΕΤΑΛΛΟΥ	5	5	120	0.5, 1, 1.5, 2, 5, 10

3.4 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΡΟΦΗΣΗΣ-ΕΚΡΟΦΗΣΗΣ

Είναι πολύ σημαντικό ένα προσροφητικό υλικό να μπορεί να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί σε επόμενους κύκλους ρόφησης. Για το λόγο αυτό μελετήθηκε η δυνατότητα εκρόφησης των βαρέων μετάλλων από το ζεόλιθο, χρησιμοποιώντας ως μέσο εκρόφησης το νιτρικό οξύ (HNO_3) σε συγκέντρωση 0.1 M. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που εξετάστηκαν είναι 1 και 5 mmol/L, αντίστοιχα.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα βήματα που περιγράφουν την πειραματική διαδικασία ρόφησης-εκρόφησης για το κάθε δείγμα.

ΒΗΜΑ 1°

Παρασκευάζονται διαλύματα συγκέντρωσης 1 και 5 mmol/L των μετάλλων που μελετώνται, με τον τρόπο που περιγράφηκε σε προηγούμενο υποκεφάλαιο.

ΒΗΜΑ 2°

Σε πλαστικό φιαλίδιο φυγοκέντρισης τοποθετείται 0.1 g ζεολίθου και 20 mL διαλύματος συγκεκριμένης συγκέντρωσης βαρέως μετάλλου.

ΒΗΜΑ 3°

Το κάθε φιαλίδιο τοποθετείται σε τράπεζα ανάδευσης, όπου και αναδεύεται έντονα (200 rpm) για 2 h.

ΒΗΜΑ 4°

Αφού το φιαλίδιο εξέλθει από την τράπεζα ανάδευσης, γίνεται διαχωρισμός του ζεολίθου από τα διάλυμα με φυγοκέντριση.

ΒΗΜΑ 5°

Το διάλυμα συλλέγεται με σύριγγα και διηθείται σε νέο φιαλίδιο, με σκοπό να μετρηθεί η συγκέντρωση του μετάλλου που απέμεινε σε αυτό. Στον πυθμένα του φιαλιδίου όπου πραγματοποιήθηκε η ρόφηση, απομένει μόνο το προσροφητικό υλικό.

ΒΗΜΑ 6°

Στο φιαλίδιο που περιέχει το ζεόλιθο, μετά την απομάκρυνση του διαλύματος προστίθενται 20 mL διαλύματος HNO_3 . Στην συνέχεια το φιαλίδιο τοποθετείται ξανά για ανάδευση (1 h).

ΒΗΜΑ 7^ο

Μετά το πέρας της ανάδευσης του φιαλιδίου γίνεται διαχωρισμός του υγρού από το ζεόλιθο με φυγοκέντριση και συλλέγεται το διάλυμα με σκοπό να μετρηθεί η συγκεντρώση του μετάλλου που εκροφήθηκε.

Τα βήματα 6 και 7 επαναλαμβάνονται άλλες δύο φορές δεδομένου ότι πραγματοποιούνται τρεις εκπλύσεις στο προσροφητικό υλικό.

Η ανάλυση των δειγμάτων για την εύρεση των συγκεντρώσεων των μετάλλων που εκροφήθηκαν έγινε με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης με φλόγα.

3.5 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΜΕ ΑΛΛΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

Με σκοπό να εξαχθεί μια πιο ικανοποιητική εικόνα για την δυνατότητα του ζεολίθου ως προσροφητικό υλικό βαρέων μετάλλων, έγινε σύγκριση της προσροφητικής του ικανότητας με άλλα ευρέως διαδεδομένα προσροφητικά μέσα. Τα προσροφητικά υλικά με τα οποία έγινε η σύγκριση ήταν ο ενεργός άνθρακας, ο κλινοπιτιλόλιθος και ο πρότυπος συνθετικός ζεόλιθος τύπου Α.

Εκτελέστηκαν πειράματα ρόφησης σε συγκεντρώσεις 1 και 5 mmol/L, αντίστοιχα, για κάθε ένα από τα δύο μέταλλα που εξετάστηκαν, χρησιμοποιώντας 0.1 g του εκάστοτε προσροφητικού υλικού που συμμετείχε στην σύγκριση.

4. ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Προσροφητική ικανότητα και απομάκρυνση

Αφού έγινε προσδιορισμός της ποσότητας του μετάλλου που δεν προσροφήθηκε με την μέθοδο της ατομικής απορρόφησης, τα δεδομένα που εξήχθησαν συνέβαλαν στον υπολογισμό της προσροφητικής ικανότητας του προσροφητικού μέσου.

Η προσροφούμενη ποσότητα του εκάστοτε μετάλλου ανά μονάδα μάζας προσροφητή υπολογίστηκε μέσω της σχέσης (El-Ashtoukhy et al, 2008):

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Όπου,

q_e : η προσροφούμενη ποσότητα Pb ή Cd ανά μονάδα μάζας προσροφητή ή αλλιώς προσροφητική ικανότητα του προσροφητή (mmol/g).

C_o και C_e : η αρχική και τελική αντίστοιχα συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα (mmol/L)

V : ο όγκος του διαλύματος (L)

m : η μάζα του προσροφητή (g)

Στην συνέχεια έγινε υπολογισμός της απομάκρυνσης μετάλλου σε κάθε περίπτωση μετά την χρήση του προσροφητή

Η απομάκρυνση υπολογίζεται με την σχέση (Imamoglu et al.,2008)

$$\text{Απομάκρυνση } \% = \frac{C_o - C_e}{C_o} \cdot 100 \quad (2)$$

Όπου, C_o και C_e : η αρχική και τελική αντίστοιχα συγκέντρωση μετάλλου στο διάλυμα (mmol/L)

Ισορροπία της προσρόφησης.

Αφού έγινε γνωστή η προσροφητική ικανότητα του προσροφητή σε κάθε περίπτωση, μελετήθηκε το μοντέλο της ισόθερμης με το οποίο επέρχεται η στοιχειώδης ισορροπία. Έγινε εισαγωγή των αποτελεσμάτων σε τρία μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης, για να διαπιστωθεί κατά πόσο και εάν αυτές επαληθεύονται. Τα τρία μοντέλα που μελετήθηκαν καθώς και οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν για τον έλεγχο τους παρουσιάζονται παρακάτω:

Γραμμική ισόθερμη

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad (6)$$

Ισόθερμη freundlich

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (7)$$

Ισόθερμη Langmuir

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q} + \frac{C_e}{Q} \quad (8)$$

Σε καθεμία από τις παραπάνω περιπτώσεις με την μέθοδο των ελαχίστων τετραγώνων έγινε εύρεση του R^2 με σκοπό τη διαπίστωση του μοντέλου που αντιπροσωπεύει κατά τον μέγιστο βαθμό την προσρόφηση που μελετάται.

Κινητική της προσρόφησης

Οι γραμμικές μορφές των μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη της κινητικής της προσρόφησης είναι οι ακόλουθες.

Μοντέλο Ψευδο-πρώτης τάξης

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (9)$$

Μοντέλο Ψευδοδεύτερης τάξης

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (10)$$

Μοντέλο Διασωματιδιακής Διάχυσης

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (11)$$

Εκρόφηση

Για την εύρεση της ποσοστιαίας απομάκρυνσης μετάλλου από τον ζεόλιθο, μετά από κάθε έκπλυση, χρησιμοποιήθηκαν οι παρακάτω τύποι:

$$1^{\text{η}} \text{ έκπλυση: Εκρόφηση (\%)} = \frac{C_{D1}}{C_s} \cdot 100 \quad (12)$$

$$2^{\text{η}} \text{ έκπλυση: Εκρόφηση (\%)} = \frac{C_{D2}}{C_s} \cdot 100 \quad (13)$$

$$3^{\text{η}} \text{ έκπλυση: Απομάκρυνση (\%)} = \frac{C_{D3}}{C_s} \cdot 100 \quad (14)$$

Όπου,

C_s : η προσροφημένη ποσότητα βαρέως μετάλλου από τον ζεόλιθο (mmol/L).

C_{D1} , C_{D2} , C_{D3} : οι αντίστοιχες ποσότητες του μετάλλου που εκροφήθηκαν σε κάθε έκπλυση του προσροφητή με HNO_3 (mmol/L).

5. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

Ο χρυσοτιλικός αμιάντος που χρησιμοποιήθηκε σαν βάση πυριτίου για την παρασκευή του συνθετικού ζεολίθου προέρχεται από τα Μεταλλεία Βορείου Ελλάδος (MABE). Στον Πίνακα(5-1) παρουσιάζεται η χημική σύσταση του χρυσοτιλικού αμιάντου καθώς και του ζεολίθου όπως αυτή προέκυψε με την μέθοδο φθορισμού ακτίνων X (XRF).

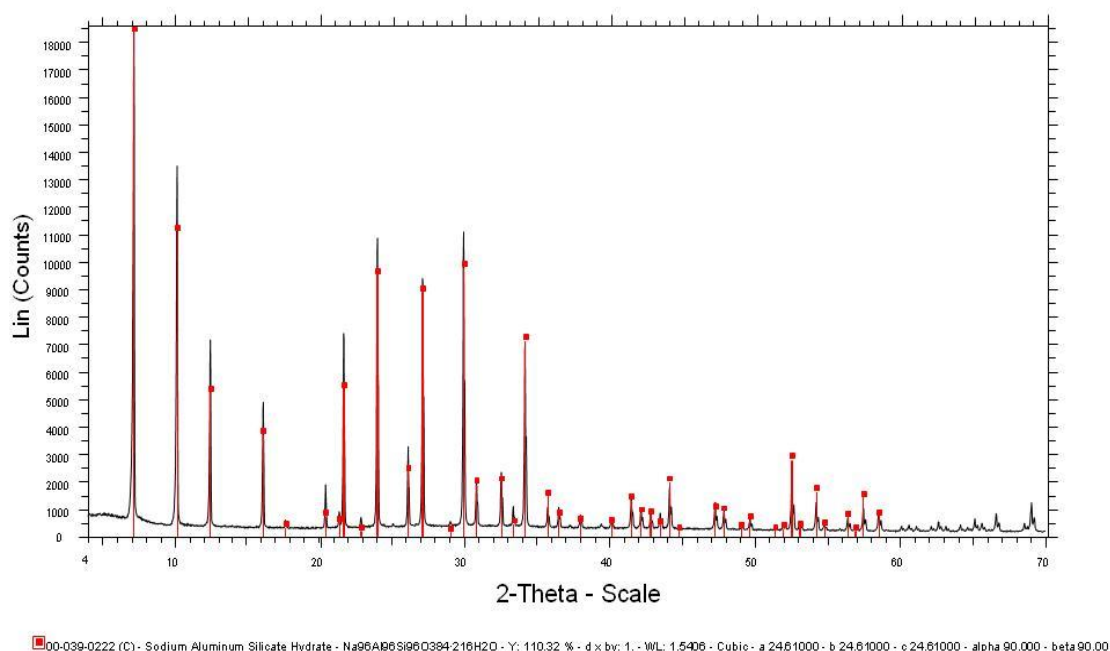
	ΧΡΥΣΟΤΙΛΙΚΟΣ ΑΜΙΑΝΤΟΣ	ZeoS
Χημική σύσταση (%)		
ΟΞΕΙΔΙΟ		
SiO ₂	41.39	32.77
MgO	38.46	0.08
Fe ₂ O ₃	5.47	-
CaO	0.43	-
Al ₂ O ₃	0.24	26.47
P ₂ O ₅	-	-
Na ₂ O	-	17.12
TiO ₂	-	-
Απώλεια πύρωσης	14	23.54
Σύνολο	99.99	99.98
SSA _{BET} (m ² /g)	16.4	21.58
pH		9.9
pH _{ZPC}		8.2

Πίνακας 5-1 Χημικά και φυσικά χαρακτηριστικά χρυσοτίλη και ζεολίθου κατασκευασμένο από επεξεργασμένο χρυσοτιλικό αμιάντο (ZeoS).

Ο ζεόλιθος αποτελείται κυρίως από SiO₂ και Al₂O₃ που είναι και βασικά συστατικά των τετράεδρων του ζεολίθου, με αναλογία SiO₂/ Al₂O₃ ~1/2. Οι περιεκτικότητες του ζεολίθου σε SiO₂ και Al₂O₃ ανέρχονται σε 32.77% και 26.47% αντίστοιχα, τιμές που είναι παραπλήσιες με αυτές που βρεθήκαν και στην βιβλιογραφία (Kugbe et al, 2009; Kazemian et al, 2009). Στον ζεόλιθο ακόμα περιέχεται και μία ποσότητα Na₂O η οποία προέκυψε από το διάλυμα NaOH που χρησιμοποιήθηκε κατά την παρασκευή του ζεολίθου.

Ακόμη με χρήση της μεθόδου περίθλασης ακτίνων -X (XRD), προσδιορίστηκε η ορυκτολογική σύσταση του ζεολίθου που προέκυψε από τον επεξεργασμένο αμιάντο (Εικόνα 5-1). Το μόνο ορυκτό που κάνει την εμφάνισή του είναι το ένυδρο

αργιλοπυριτικό νάτριο χαρακτηριστικό της κρυσταλλικής δομής όλων των τύπων ζεολίθου όπως προκύπτει και στην βιβλιογραφία (Breck et al, 1956)



Εικόνα 5-1 Ακτινοδιάγραμμα Ζεολίθου τύπου Α κατασκευασμένο από υδροθερμική επεξεργασία

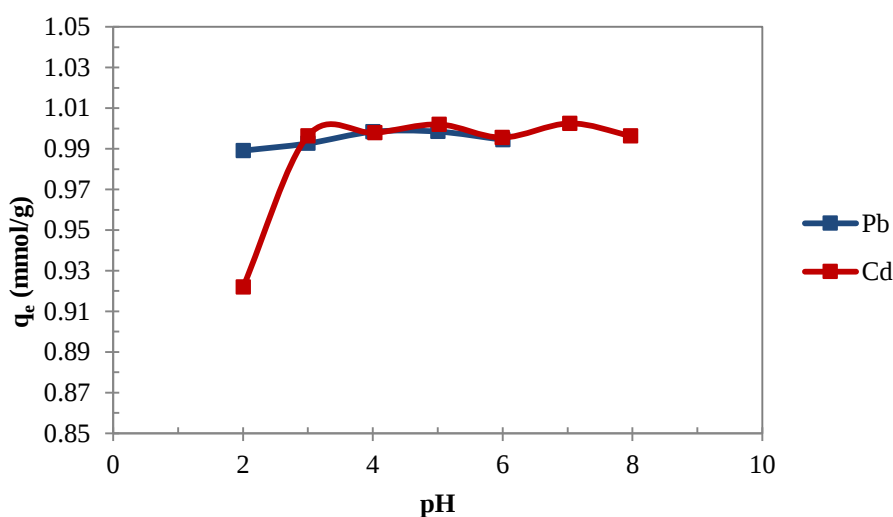
Η ειδική επιφάνεια του ζεολίθου προσδιορίστηκε με την μέθοδο Brauer-Emmet-Teller (BET) και βρέθηκε να είναι SSA_{bet} : 21.58 m²/g. Η τιμή αυτή είναι εμφανώς μικρότερη από την ειδική επιφάνεια άλλων συνθετικών ζεολιθών όπως παρουσιάζεται και σε άλλες μελέτες (Kugbe et al, 2009). Ωστόσο, η προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου που μελετήθηκε είναι ιδιαίτερα ικανοποιητική. Το γεγονός αυτό μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο ζεολίθος είναι αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό λόγω της κατιονταλλακτικής του ικανότητας και όχι λόγω της μεγάλης ειδικής επιφάνειας που διαθέτει.

Το pH του ζεολίθου υπολογίστηκε στο 9.9 και παράλληλα με την μέθοδο pH-drift method το σημείο μηδενικού φορτίου βρέθηκε να είναι 8.2.

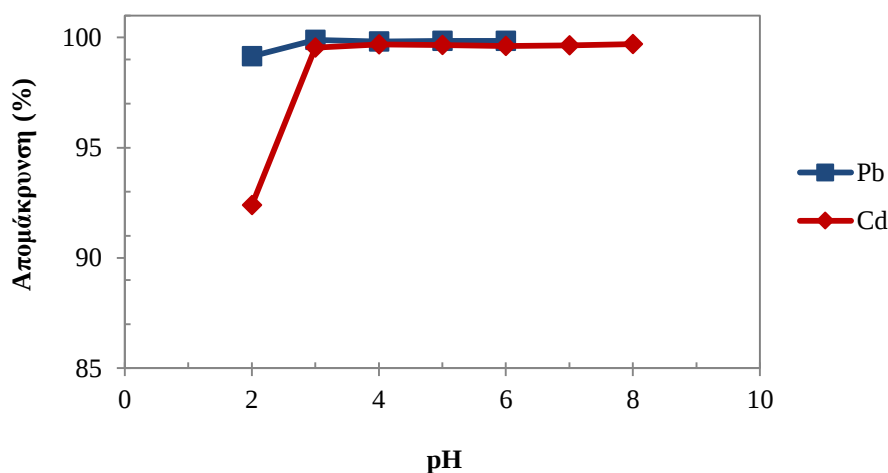
5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

5.2.1 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΟΥ pH

Η πρώτη σειρά των πειραμάτων της προσρόφησης έγινε με σκοπό την εύρεση της βέλτιστης τιμής του pH κατά την οποία μεγιστοποιείται η προσρόφηση. Το pH είναι από τους πιο καθοριστικούς παράγοντες που επηρεάζουν την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα, όπως παρουσιάζεται και από την βιβλιογραφία (El-Ashtoukhy et al., 2008; Aydin et al., 2008). Αυτό δικαιολογείται αφενός από το ότι τα ιόντα του υδρογόνου που καθορίζουν την τιμή του pH είναι ιδιαίτερα ανταγωνιστικές προσροφούμενες ουσίες, και αφετέρου διότι η τιμή του pH του διαλύματος καθορίζει τον βαθμό ιονισμού των μεταλλικών ιόντων και την επιφανειακή φόρτιση του προσροφητικού μέσου (Villaescusa et al., 2004; Imanoglu et al., 2008).



Διάγραμμα 5-1. Επίδραση pH στην προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου



Διάγραμμα 5-2. Επίδραση του pH στην απομάκρυνση του βαρέως μετάλλου

Παρατηρώντας τα Διαγράμματα 5-1 και 5-2 διαπιστώνεται ότι η προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου και για τα δύο βαρέα μέταλλα καθώς και η απομάκρυνση αυτών επηρεάζεται από την μεταβολή του pH του διαλύματος.

Αρχικά με την αύξηση του pH από το 2 στο 4 παρατηρείται μια συνεχής αύξηση στην προσροφούμενη ποσότητα των βαρέων μετάλλων, όπως και στην απομάκρυνσή τους. Η μειωμένη προσροφούμενη ποσότητα Pb(II) και Cd(II) σε χαμηλές τιμές pH, οφείλεται στην ύπαρξη ιόντων H^+ στο διάλυμα, τα οποία δρουν ανταγωνιστικά με τα ιόντα των μετάλλων, μειώνοντας έτσι την διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης του ζεολίθου (Kyung-Yub et al., 2006).

Όσο το pH αυξάνεται πάνω από 4 παρατηρείται μια σταθεροποίηση τόσο της προσροφητικής ικανότητας όσο και της απομάκρυνσης που επιτυγχάνεται. Η μέγιστη απομάκρυνση του μολύβδου προκύπτει σε pH λίγο χαμηλότερο του 4, τιμή που είναι λίγο μικρότερη αυτήν που μεγιστοποιείται η απομάκρυνση του καδμίου.

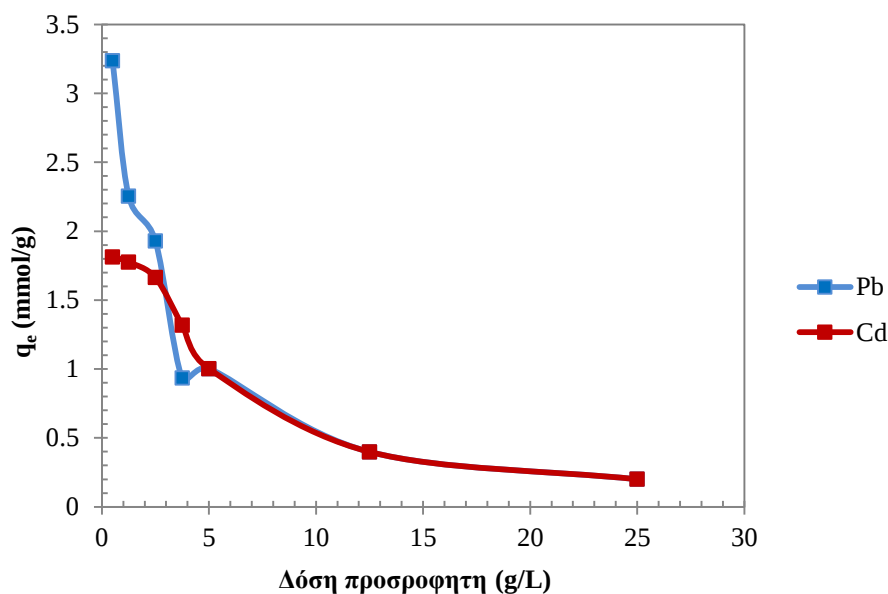
Κατά την πειραματική διαδικασία η ρύθμιση του διαλύματος που περιείχε μόλυβδο σε pH μεγαλύτερο του 6 οδήγησε στην κατακρήμνιση μέρους της αρχικής συγκέντρωσης του μολύβδου. Έτσι δεν ήταν δυνατό να προσδιοριστεί η προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου όσο αφορά το μόλυβδο για τιμές pH μεγαλύτερες του 6, για το λόγο αυτό απουσιάζουν και οι τιμές των pH αυτών από τα παραπάνω διαγράμματα.

Ως βέλτιστη τιμή pH για την αξιολόγηση και των υπόλοιπων παραμέτρων που επηρεάζουν την προσρόφηση του μολύβδου και του καδμίου από τον ζεολίθο επιλέχθηκε η τιμή 5. Στην τιμή αυτή η προσροφητική ικανότητα και η απομάκρυνση είναι σχεδόν μέγιστη και το pH του διαλύματος είναι σχετικά φιλικό με το περιβάλλον σε σχέση με μία χαμηλότερη τιμή, αφού τα απόβλητα της πειραματικής διαδικασίας δεν θα έχουν όξινο pH και δεν θα υπάρχουν ιδιαίτερες απαιτήσεις στη διάθεσή τους.

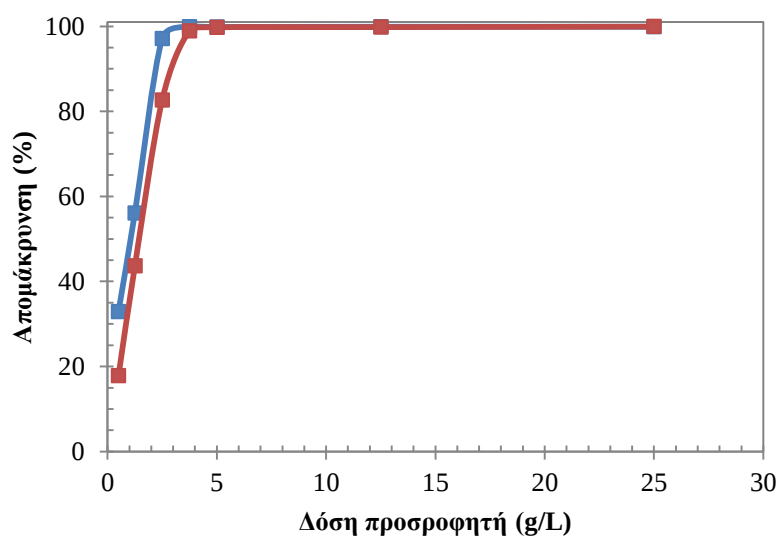
5.2.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΗΣ ΔΟΣΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΗ

Βασική παράμετρος που επηρεάζει την διεργασία της προσρόφησης είναι η χρησιμοποιούμενη ποσότητα προσροφητή, αυτή καθορίζει την ικανότητα του προσροφητή σε σχέση με την συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας που τίθεται προς προσρόφηση.

Τα διαγράμματα που ακολουθούν περιγράφουν την επίδραση της δόσης του ζεολίθου στην προσροφούμενη ποσότητα Pb(II) και Cd(II) ανά μονάδα μάζας (g) προσροφητή καθώς και στο ποσοστό απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από τα διαλύματα.



Διάγραμμα 5-3: Επίδραση δόσης προσροφητή στην προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου



Διάγραμμα 5-4: Επίδραση δόσης του ζεολίθου στην απομάκρυνση του βαρέως μετάλλου.

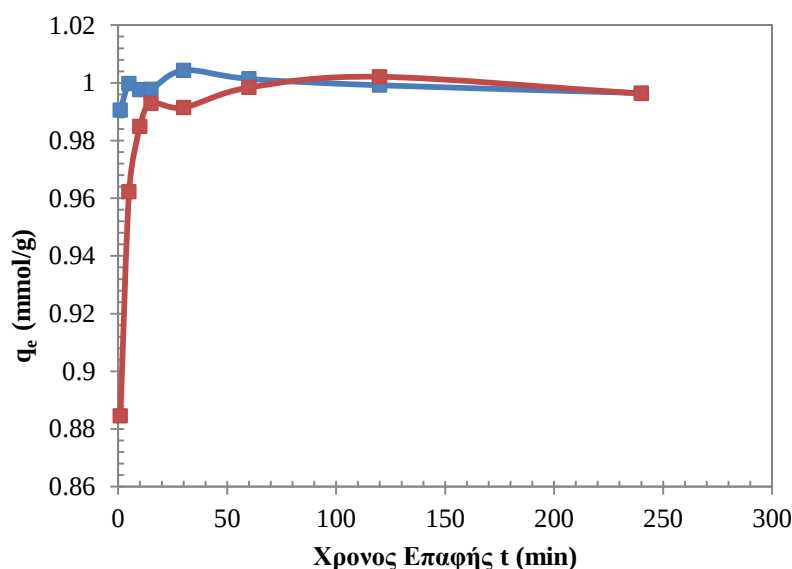
Στο Διάγραμμα 5-3 παρατηρείται ότι η προσροφούμενη ποσότητα Pb(II) ανά μονάδα μάζας (g) ζεολίθου, μειώνεται με την αύξηση της ποσότητας του ζεολίθου που εισάγεται στο διάλυμα. Ο ρυθμός της μείωσης αυτής αρχικά φαίνεται να είναι εντονότερος στην αρχή, και στην συνέχεια να μειώνεται, κάτι που οφείλεται στην ύπαρξη μη κορεσμένων ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του ζεολίθου. Ειδικότερα όταν η δόση του ζεολίθου είναι μεγαλύτερη, η ποσότητα του εκάστοτε μετάλλου που προσροφάται κατανέμεται μεταξύ περισσότερων ενεργών θέσεων, με αποτέλεσμα να επέρχεται μερικός, και όχι ολοκληρωτικός κορεσμός του ζεολίθου (Haluk et al, 2008; Zheng et al., 2008).

Η αλλαγή του ρυθμού μείωσης της προσροφητικής ικανότητας του ζεολίθου και για τα δύο μέταλλα φαίνεται να επέρχεται περίπου σε ποσότητα προσροφητή 5 g/L. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο ζεολίθος προκύπτει να είναι περισσότερο “δεκτικός” στην προσρόφηση του μολύβδου από το καδμίου, πράγμα το οποίο δικαιολογείται από την ικανότητα του να προσροφήσει μεγαλύτερη ποσότητα Pb(II) με πολύ μικρή μάζα ζεολίθου. Ωστόσο, όπως παρουσιάζεται και από άλλες ερευνητικές μελέτες ο μολύβδος είναι από τα βαρέα μέταλλα που προσροφώνται εύκολα από διαφόρων ειδών προσροφητικά υλικά (Imanoglou et. al, 2008).

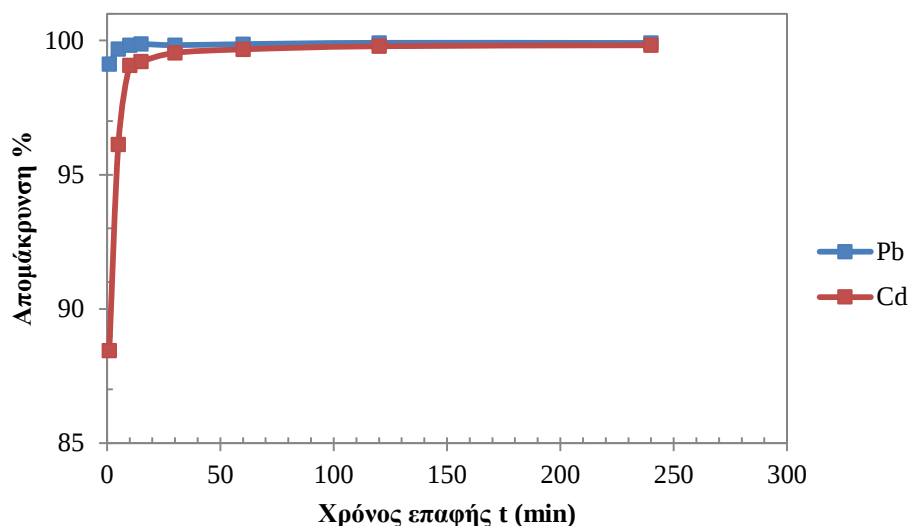
Τα δεδομένα του Διαγράμματος 5-4 , δείχνουν ότι με αύξηση της δόσης του ζεολίθου στο διάλυμα, αυξάνεται ταυτόχρονα και το ποσοστό απομάκρυνσης του εκάστοτε μετάλλου. Διαπιστώνοντας ότι για μάζα ζεολίθου 5 g/L το ποσοστό απομάκρυνσης σταθεροποιείται κοντά στο 99%, επιλέχθηκε αυτή ως η βέλτιστη ποσότητα προσροφητή που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των υπόλοιπων πειραμάτων.

5.2.3 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΧΡΟΝΟΥ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ

Στα Διαγράμματα 5-5 και 5-6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της επίδρασης του χρόνου επαφής, στην προσρόφηση Pb(II) και Cd(II) από τον ζεολίθο καθώς και στην απομάκρυνσή τους.



Διάγραμμα 5-5. Επίδραση χρόνου επαφής στην προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου



Διάγραμμα 5-6. Επίδραση χρόνου επαφής στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων

Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα είναι φανερό ότι ο ρυθμός αύξησης της προσροφητικής ικανότητας και της απομάκρυνσης είναι ταχύτατος. Μόλις μετά τα 30 πρώτα λεπτά της επαφής του υδατικού διαλύματος του μετάλλου με τον ζεολίθο, η απομάκρυνση έχει σχεδόν σταθεροποιηθεί στην μέγιστη τιμή ενώ η σταθεροποίηση της προσροφητικής ικανότητας παρατηρείται μετά τις δύο ώρες. Το γεγονός ότι ο ρυθμός αύξησης της προσροφούμενης ποσότητας τόσο του Pb(II) αλλά και του Cd(II) στο πρώτο στάδιο είναι πολύ υψηλός, δικαιολογείται από την ύπαρξη περισσότερων ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του ζεολίθου ή μεγαλύτερης ειδικής επιφάνειας. Όσο αυξάνεται ο χρόνος επαφής επέρχεται κορεσμός των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του ζεολίθου, με αποτέλεσμα ο ρυθμός αύξησης της προσροφητικής ικανότητας και της απομάκρυνσης να μειώνεται πάρα πολύ, εωσότου επέρχεται ισορροπία. Η συμπεριφορά αυτή του μολύβδου και του καδμίου στην προσρόφηση τους είναι χαρακτηριστική και παρουσιάζεται σε πολλές ερευνητικές μελέτες (Mohament et al., 2012; Monttserrat et al., 2011).

Συγκεκριμένα για τον μολύβδο για χρόνο επαφής 30 min η προσροφητική ικανότητα παίρνει την μέγιστη τιμή της 1.0043 mmol/L και μετά τον χρόνο αυτόν παρουσιάζει τιμές πολύ κοντά σε αυτήν μέχρι και τις 4 h που ήταν ο μέγιστος χρόνος διεξαγωγής των πειραμάτων. Η απομάκρυνση του μολύβδου παρουσιάζει έναν ταχύτατο ρυθμό αύξησης, χαρακτηριστικά μόλις μετά τα πρώτα 5 min επαφής, σημειώνεται απομάκρυνση 99% και μέχρι το πέρας των τεσσάρων ωρών του πειράματος αγγίζει το 99.9%.

Στην περίπτωση του μολύβδου, στα πρώτα 15 min επαφής η προσροφητική ικανότητα έχει τιμή 0.99 mmol/L και η απομάκρυνση αγγίζει το 99%. Στην συνέχεια στο δεύτερο στάδιο ο ρυθμός αύξησης των εξεταζόμενων παραμέτρων μειώνεται αισθητά μέχρι τις δύο ώρες, όπου επέρχεται και η ισορροπία με την προσροφητική

ικανότητα του ζεολίθου να διαμορφώνεται στο 1.002 mmol/L και την απομάκρυνση στο 99.8%.

Συγκρίνοντας την συμπεριφορά των δύο μετάλλων στην προσρόφησή τους από το ζεόλιθο, σημειώνεται ότι ο μόλυβδος προσροφάται ευκολότερα από το κάδμιο. Ωστόσο, ο χρόνος διεξαγωγής των πειραμάτων για την εξέταση των υπολοίπων παραμέτρων που επηρεάζουν την προσρόφηση επιλέχθηκε να είναι δύο ώρες και για τα δύο μέταλλα.

ΜΕΛΕΤΗ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

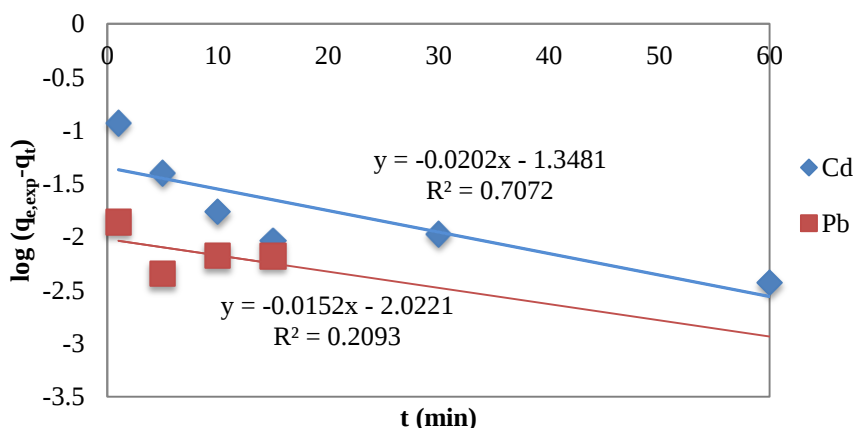
Η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης μπορεί να δώσει στοιχεία για το κατά πόσον η ταχύτητα της προσρόφησης επηρεάζεται από τη συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα, αλλά και πληροφορίες για τους μηχανισμούς από τους οποίους διέπεται.

Στα αποτελέσματα των πειραματικών δεδομένων κινητικής της προσρόφησης του Pb(II) και Cd(II) από τον ζεόλιθο εφαρμόστηκαν τα μοντέλα κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης, ψευδο-δεύτερης τάξης και το μοντέλο της διασωματιδιακής διάχυσης. Αρχικά παρουσιάζονται τα διαγράμματα που προέκυψαν από την εφαρμογή κάθε μοντέλου και στην συνέχεια παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα των κινητικών μελετών.

Η κινητική μελέτη που πραγματοποιείται στην παρούσα εργασία δεν αντιπροσωπεύει και δεν περιγράφει με πλήρη ακρίβεια την κινητική του μηχανισμού της προσρόφησης, αφού για να γίνει αυτό απαιτείται πολύ μεγαλύτερος αριθμός πειραμάτων και πιο εξειδικευμένα μοντέλα κινητικής.

❖ Μοντέλο Ψευδο-πρώτης τάξης.

Για την εφαρμογή του μοντέλου χρησιμοποιείται η εξίσωση (9). Κατασκευάζονται τα διαγράμματα $\log(q_{e,exp}-q_t)$ συναρτήσει του χρόνου. Από την κλίση κάθε ευθείας προκύπτει η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης του μοντέλου K_1 και από την τεταγμένη της η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα μετάλλου ανά μονάδα μάζας ζεολίθου.



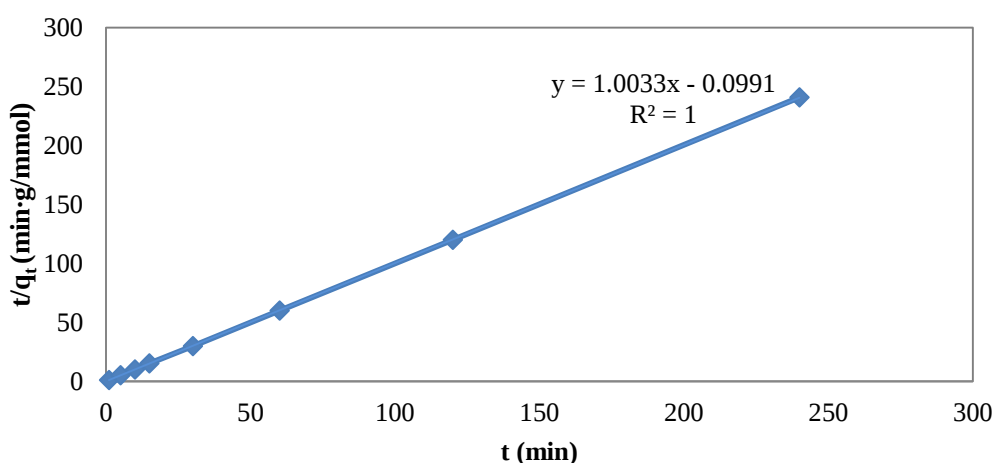
Διάγραμμα 5-7. Μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης προσρόφησης μολύβδου-καδμίου

Όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 5-7, αλλά και από τον Πίνακα 5-2, τα αποτελέσματα του μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης δεν είναι αρκετά ικανοποιητικά. Οι συντελεστές συσχέτισης έχουν τιμές $R^2 < 0.90$ και για τα δύο μέταλλα που μελετήθηκαν. Ακόμη σε κάθε περίπτωση, οι τιμές της παραμέτρου $q_{e,calc}$, που υπολογίστηκαν από τις εξισώσεις των ευθειών απέχουν κατά πολύ από των αντίστοιχων πειραματικών τιμών της παραμέτρου $q_{e,exp}$.

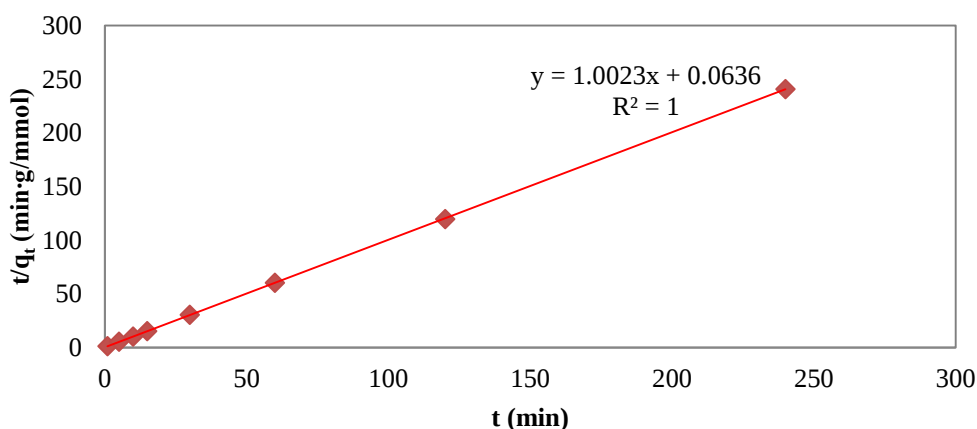
Λαμβάνοντας υπόψη τους σχετικά μικρούς συντελεστές συσχέτισης αλλά και τις μεγάλες αποκλίσεις των πειραματικών και θεωρητικών τιμών, το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης δεν μπορεί να εφαρμοστεί στην συγκεκριμένη προσρόφηση σε καμία από τις δύο περιπτώσεις μετάλλων που εξετάστηκαν.

❖ Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης

Για την εφαρμογή του μοντέλου αυτού χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση (10). Κατασκευάστηκαν διαγράμματα t/q_t συναρτήσει του χρόνου t . Από τις κλίσεις των ευθειών προκύπτουν οι μέγιστες προσροφούμενες ποσότητες Pb(II) και Cd(II) αντίστοιχα ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε κατάσταση ισορροπίας q_e και από τις τεταγμένες ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης των μετάλλων, $h = K_2 q_e^2$.



Διάγραμμα 5-8. Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσρόφησης μολύβδου

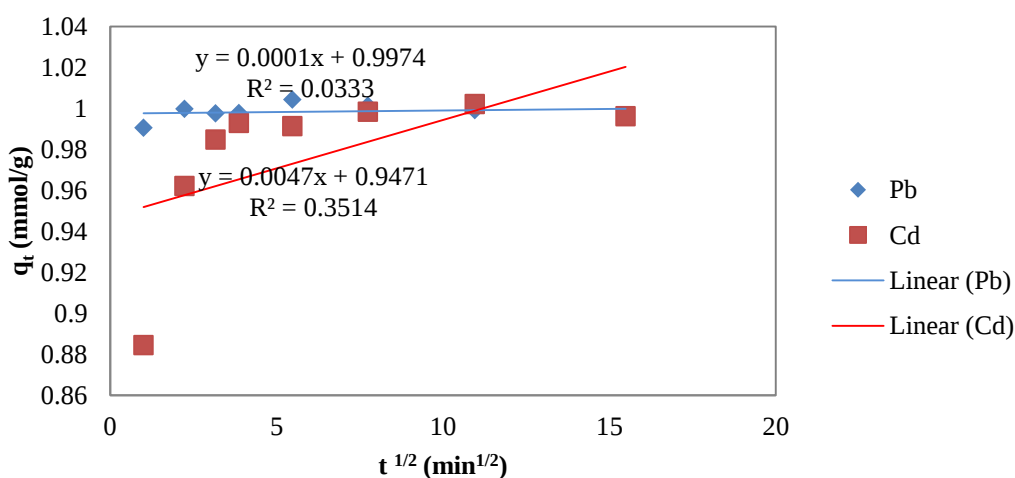


Διάγραμμα 5-9. Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης προσρόφησης καδμίου

Παρατηρώντας τα Διαγράμματα 5-8 και 5-9 καθώς και τα αποτελέσματα του Πίνακα 5-2 από την εφαρμογή του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, το μοντέλο αυτό εφαρμόζεται με το βέλτιστο δυνατό τρόπο στο εξεταζόμενο σύστημα προσρόφησης. Οι συντελεστές συσχέτισης και για τα δύο μέταλλα είναι $R^2=1$, και υπάρχει πολύ μικρή απόκλιση στις πειραματικές και θεωρητικές τιμές της προσροφητικής ικανότητας του ζεολίθου. Από τα παραπάνω προκύπτει ότι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης του Pb(II) και Cd(II) στο ζεόλιθο είναι η χημική ρόφηση (χημειορόφηση) μεταξύ των ιόντων του εκάστοτε μετάλλου στο διάλυμα και του προσροφητικού υλικού. Παρόμοια αποτελέσματα προκύπτουν και από άλλες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για την προσρόφηση των συγκεκριμένων μετάλλων σε παρόμοια προσροφητικά υλικά (Lalhruaitluanga et al., 2010; Mohamed et al., 2011).

❖ Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης

Για την εφαρμογή του μοντέλου διασωματιδιακής διάχυσης χρησιμοποιήθηκε η εξίσωση (11). Κατασκευάστηκε διάγραμμα της προσροφούμενης ποσότητας μετάλλου q_t συναρτήσει του $t^{1/2}$, και από την κλίση της κάθε ευθείας προκύπτει η σταθερά του ρυθμού διασωματιδιακής διάχυσης K_{id} .



Διάγραμμα 5-10. Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης μολύβδου-καδμίου.

Όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 5-10 αλλά και από τις τιμές των συντελεστών συσχέτισης (Πίνακας 5-2), όπου και για τα δύο μέταλλα ισχύει $R^2 < 0.90$, προκύπτει ότι το μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης δεν εφαρμόζεται απόλυτα σε κανένα από τα δύο εξεταζόμενα συστήματα προσρόφησης. Έτσι, όπως αποδείχθηκε και με την εφαρμογή του μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης, η διασωματιδιακή διάχυση δεν είναι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού προσρόφησης.

Πίνακας 5-2 Παράμετροι των μοντέλων κινητικής προσρόφησης Pb(II) και Cd(II).

Μοντέλο Ψευδο-πρώτης τάξης				
μέταλλο	$q_{e,exp}$	k_1 (min ⁻¹)	$q_{e,calc}$ (mmol/g)	R^2
<i>μόλυβδος</i>	1,004313	-0,034	0,0095	0.209
<i>κάδμιο</i>	1,002097	-0,046	0,044	0,707

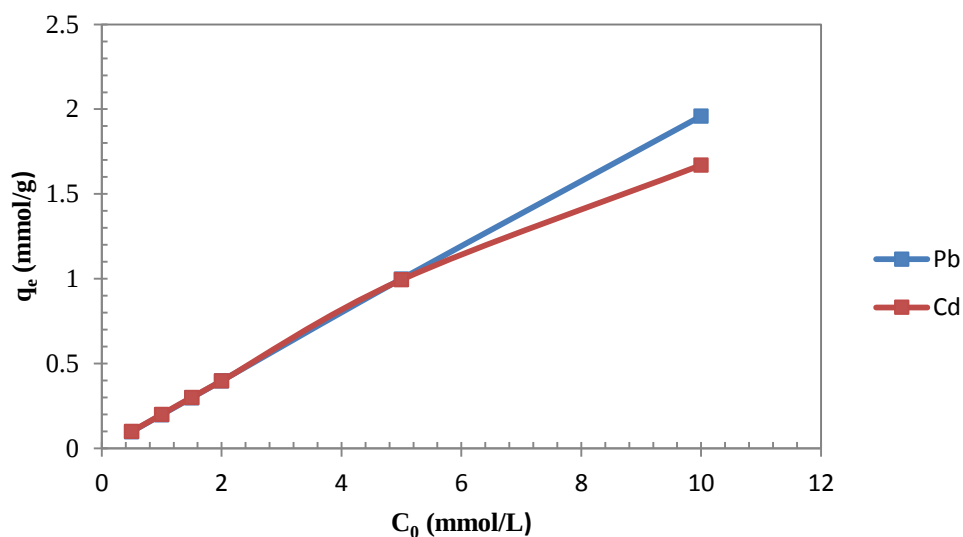
Μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης					
	$q_{e,exp}$	k_2 (g/mmol·min)	q_e (mmol/g)	$h=k_2q_e^2$	R^2
<i>μόλυβδος</i>	1,004313	-11,73	0,997	11,6597	1
<i>κάδμιο</i>	1,002097	15,94	0,998	15,8763	1

Μοντέλο διασωματιδιακής διάχυσης				
	$q_{e,exp}$	k_3 (mmol/g*min ^{1/2})	C	R^2
<i>μόλυβδος</i>	1,004313	0	0,997	0,033
<i>κάδμιο</i>	1,002097	0,004	0,947	0,351

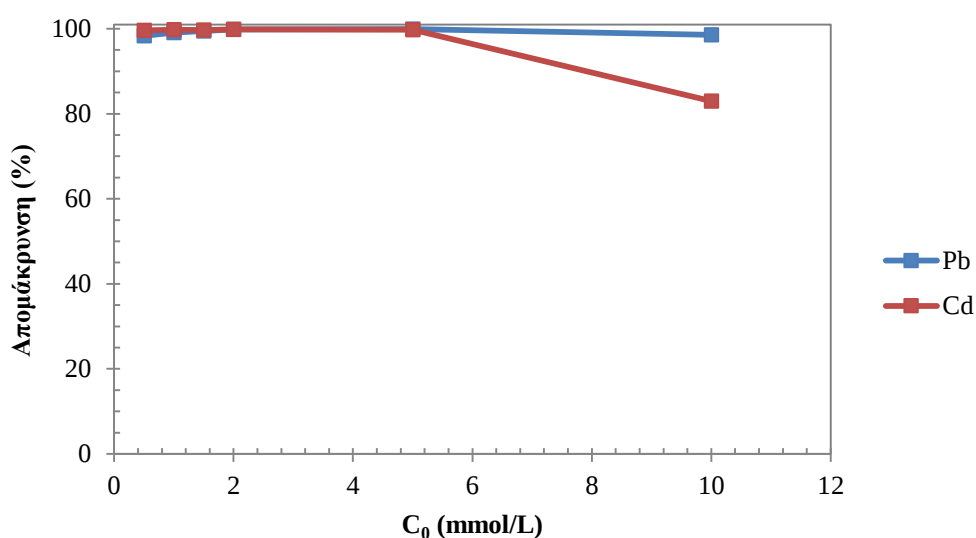
5.2.4 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΒΑΡΕΩΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Η αρχική συγκέντρωση ενός μετάλλου σε ένα υδατικό διάλυμα είναι ένας από του παράγοντες που επηρεάζουν τον μηχανισμό με τον οποίο επιτυγχάνεται η απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου από το διάλυμα (Haluk et al., 2008; El-Ashtoykhy et al., 2008).

Στην συνέχεια παρατίθενται τα Διαγράμματα 5-11 και 5-12, που περιγράφουν την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Pb(II) και Cd(II) στο διάλυμα στην προσροφούμενη ποσότητα και στην απομάκρυνσή τους.



Διάγραμμα 5-11 Προσοφορτική ικανότητα συναρτήσει αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου



Διάγραμμα 5-12. Απομάκρυνση συναρτήσει αρχικής συγκέντρωσης μετάλλου

Παρατηρώντας το Διάγραμμα 5-11 προκύπτει ξεκάθαρα ότι καθώς αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση του εκάστοτε μετάλλου στο διάλυμα, προκαλείται και αύξηση της προσροφούμενης ποσότητάς του στο ζεόλιθο. Ένας από τους κρίσιμους παράγοντες που επηρεάζουν την διεργασία της προσρόφησης είναι η διαφορά συγκέντρωσης μεταξύ της στερεής και της υγρής φάσης του διαλύματος, κάτι που δικαιολογεί το γεγονός ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων Pb(II) και Cd(II) στο διάλυμα, αυξάνεται και η προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου και για τα δύο μέταλλα.

Στο Διάγραμμα 5-12, το οποίο παρουσιάζει την απομάκρυνση κάθε μετάλλου, φαίνεται επίσης ξεκάθαρα ότι σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις μετάλλου επέρχεται

μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης. Αυτό συμβαίνει διότι με αύξηση της συγκέντρωσης οι ενεργές θέσεις που βρίσκονται στην επιφάνεια του ζεολίθου υφίστανται κορεσμό. Παρόμοια αποτελέσματα παρουσιάζονται και σε άλλες βιβλιογραφικές πηγές (Perez-Marin et al., 2007; Zhengang et al., 2009).

Η προσροφούμενη ποσότητα του Pb(II) αυξάνεται με γραμμικό ρυθμό μέχρι και την μέγιστη αρχική συγκέντρωση που εξετάστηκε, 10 mmol/L. Παράλληλα ο ρυθμός μείωσης της απομάκρυνσης του μολύβδου είναι σχεδόν αμελητέος, χαρακτηριστικά για αρχική συγκέντρωση Pb(II) 1 mmol/L, επιτυγχάνεται απομάκρυνση 98,33%, ενώ για την μέγιστη των 10 mmol/L η απομάκρυνση ανέρχεται σε 98,59%. Τα ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του μολύβδου που παρατηρούνται, καθιστούν τον ζεόλιθο πολύ αποδοτικό προσροφητικό μέσο όσο αφορά την προσρόφηση του μολύβδου.

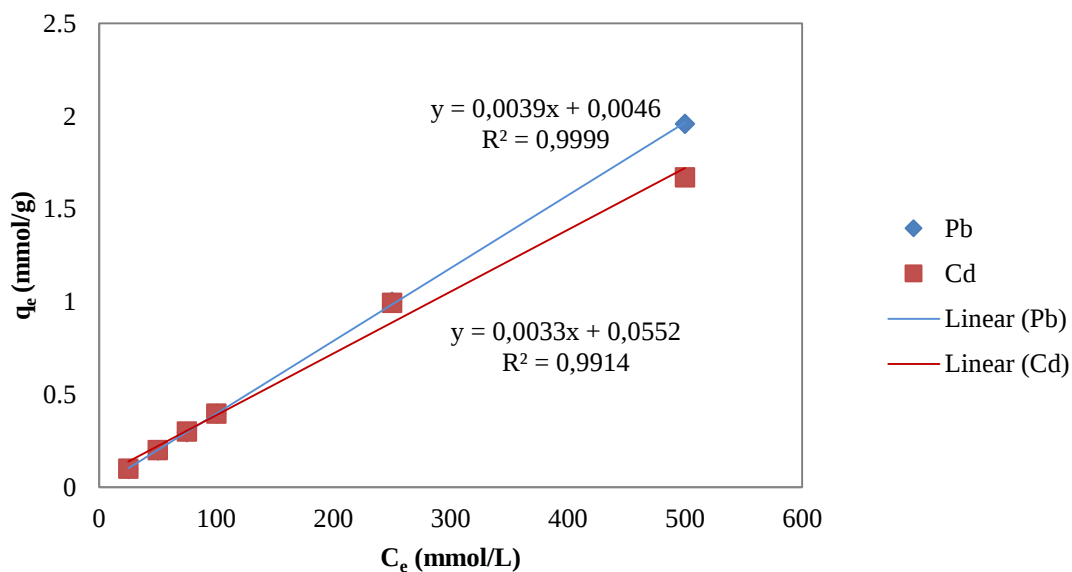
Η καμπύλη που παρουσιάζει την προσροφούμενη ποσότητα καδμίου από τον ζεόλιθο θα μπορούσε να χωριστεί σε δύο τμήματα (Διάγραμμα 5-11). Στο πρώτο τμήμα η καμπύλη έχει μεγαλύτερη σχετικά κλίση από ότι στο δεύτερο, δηλώνοντας μεγαλύτερο ρυθμό αύξησης της προσροφητικής ικανότητας του ζεολίθου, το οποίο συνεπάγεται με ικανοποιητική ύπαρξη ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του μέσου. Όταν η συγκέντρωση υπερβαίνει τα 5 mmol/L Cd(II), ο αριθμός των διαθέσιμων θέσεων δεν είναι πλέον επαρκής, με αποτέλεσμα ο ρυθμός αύξησης της προσροφούμενης ποσότητας να μειώνεται, κάτι που φαίνεται και από την αλλαγή της κλίσης της ευθείας. Όσον αφορά την απομάκρυνση του καδμίου, αυτή μέχρι και την συγκέντρωση των 5 mmol/L κυμαίνεται σε τιμές 99.5-99.7% , ενώ στην μέγιστη των 10 mmol/L μειώνεται στο 82%.

Μελέτη ισορροπίας της προσρόφησης

Στην συνέχεια παρουσιάζεται η μελέτη της ισορροπίας της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια του ζεολίθου. Οι ισόθερμες που εξετάστηκαν είναι συνολικά τρεις: η Γραμμική ισόθερμη, η ισόθερμη Freundlich και η ισόθερμη Langmuir. Τα διαγράμματα που περιγράφουν κάθε ισόθερμη καθώς και ένας συγκεντρωτικός πίνακας με τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την επεξεργασία του (Πίνακας 5-3) παρουσιάζονται στη συνέχεια.

❖ Γραμμική ισόθερμη

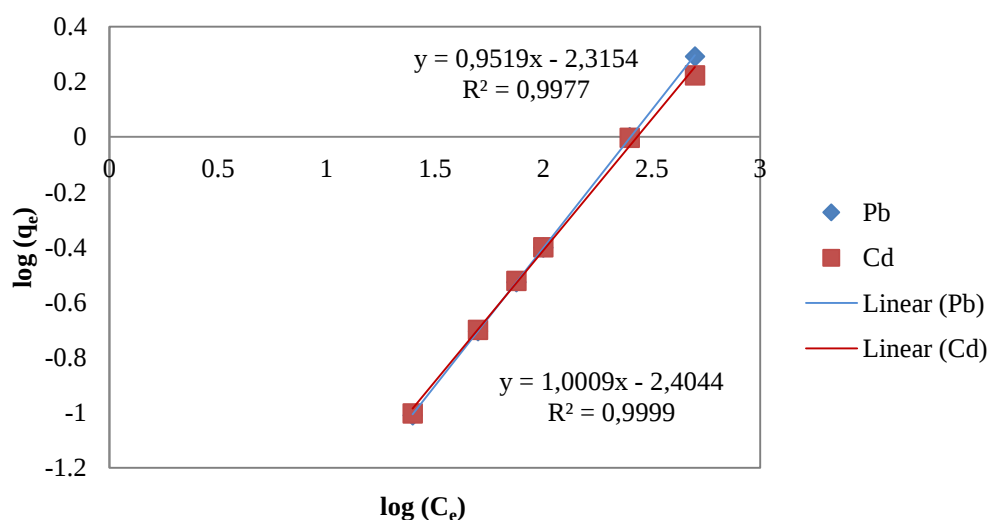
Η Γραμμική ισόθερμη περιγράφεται από την εξίσωση (6). Για την μελέτη της κατασκευάζεται το διάγραμμα της προσροφούμενης συγκέντρωσης του εκάστοτε μετάλλου ανά μονάδα g ζεολίθου q_e , συναρτήσει της τελικής συγκέντρωσης Pb(II) και Cd(II) στο διάλυμα σε κατάσταση ισορροπίας C_e . Από την κλίση κάθε ευθείας προκύπτει ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d .



Διάγραμμα 5-13. Γραμμική ισόθερμη-Μολύβδου-Καδμίου.

❖ Ισόθερμη Freundlich

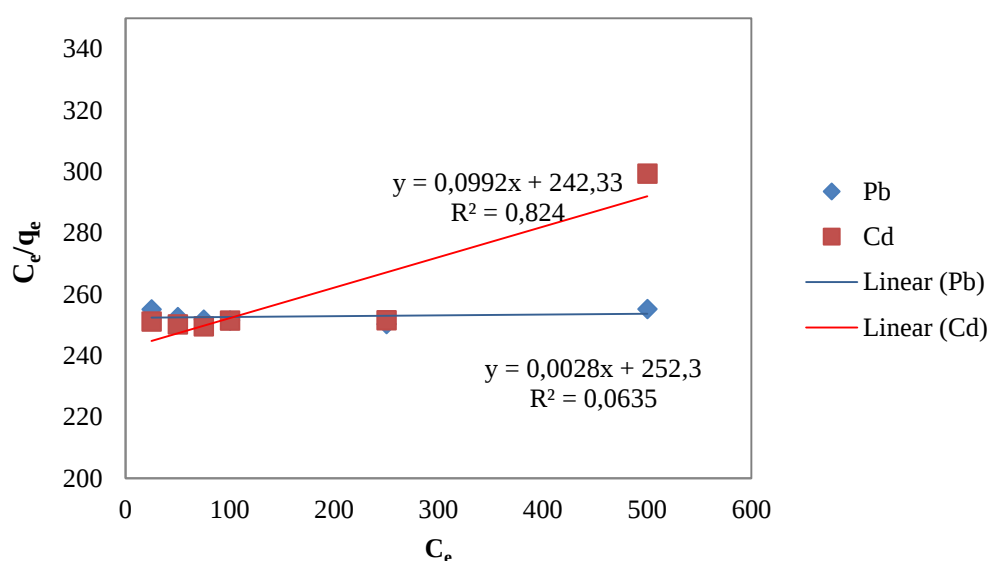
Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich περιγράφεται από την εξίσωση (7). Για την γραφική παράσταση αυτής της ισόθερμης κατασκευάζεται το διάγραμμα του $\log(q_e)$, συναρτήσει του $\log(C_e)$. Από την κλίση της ευθείας του κάθε μετάλλου προκύπτει η παράμετρος $1/n$, η οποία δηλώνει την ενέργεια της προσρόφησης, ενώ από την τεταγμένη προκύπτει ο συντελεστής κατανομής K , που αντιπροσωπεύει την μέγιστη προσροφητική ικανότητα.



Διάγραμμα 5-14. Ισόθερμη Freundlich-Μολύβδου-Καδμίου.

❖ Ισόθερμη Langmuir

Όπως προέκυψε στην επεξεργασία των αποτελεσμάτων, η γραμμική μορφή της ισόθερμης Langmuir, περιγράφεται από την εξίσωση (8). Για την γραφική αναπαράσταση αυτής της ισόθερμης κατασκευάζονται τα διαγράμματα του C_e/q_e συναρτήσει του C_e . Από τις κλίσεις των ευθειών προκύπτει η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα του κάθε μετάλλου, Q , ενώ από τις τεταγμένες προκύπτει η παράμετρος b , που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης του ζεολίθου.



Διάγραμμα 5-15. Ισόθερμη Langmuir-Μολύβδου- Καδμίου.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα του Πίνακα 5-3 και των Διαγραμμάτων 5-13 έως 5-15, προκύπτει ότι όσο αφορά το μόλυβδο οι ισόθερμες που περιγράφουν καλύτερα την προσρόφηση του είναι η γραμμική ισόθερμη και η ισόθερμη Freundlich. Και στις δύο αυτές περιπτώσεις οι συντελεστές $R^2 > 0.90$ έχουν ικανοποιητικές τιμές (Πίνακας 5-3). Ωστόσο ενδέχεται εάν γινόταν έλεγχος σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις η γραμμική ισόθερμη δεν θα ικανοποιούνταν στον ίδιο βαθμό. Επίσης, στην ισόθερμη Freundlich παρατηρείται ότι η τιμή της παραμέτρου $1/n$ είναι μικρότερη της μονάδας, πράγμα που σημαίνει ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή.

Η προσρόφηση του καδμίου προκύπτει να περιγράφεται καλύτερα από την ισόθερμη Freundlich. Ο συντελεστής R^2 , που παρουσιάζει το κατά πόσον εφαρμόζεται η ισόθερμη στην προσρόφηση του μετάλλου, παίρνει την μέγιστη τιμή του για την ισόθερμη Freundlich. Ακόμη, όπως και στην περίπτωση του μολύβδου η προσρόφηση είναι ευνοϊκή κάτι που δηλώνεται από την τιμή της παραμέτρου $1/n < 1$. Οι τιμές του συντελεστή K και της παραμέτρου n (Πίνακας 5-3) είναι σχετικά υψηλές, συνεπώς τόσο η προσροφητική ικανότητα αλλά και η ενέργεια της προσρόφησης στο ζεόλιθο θα είναι αυξημένες.

Πίνακας 5-3 Παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης Pb(II) και Cd(II)

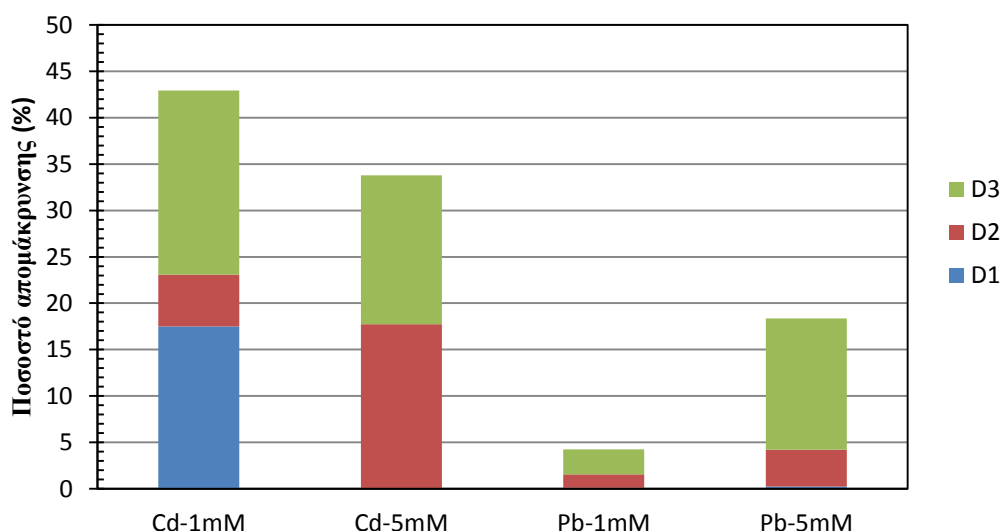
μέταλλο	Γραμμική ισόθερμη			
	K_d (L/g)	R^2		
μόλυβδος	0.0039	0.9999		
κάδμιο	0.0033	0.9914		

	Ισόθερμη Freundlich			
	K (L/g)	n	1/n	R^2
μόλυβδος	0.0048	1.05	0.9519	0.9977
κάδμιο	0.0039	0.99	10.009	0.9999

	Ισόθερμη Langmuir		
	Q (mg/g)	b (L/mmol)	R^2
μόλυβδος	357.14	$1.1 \cdot 10^{-5}$	0.0635
κάδμιο	10.08	0.0039	0.824

5.2.5 ΕΚΚΡΟΦΗΣΗ ΤΩΝ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΑΠΟ ΤΟ ΖΕΟΛΙΘΟ

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε ακόμη το κατά πόσο είναι δυνατή η αναγέννηση του ζεολίθου, αφού έχει ήδη προσροφήσει μια ανάλογη συγκέντρωση μετάλλου. Είναι μεγάλο πλεονέκτημα για ένα προσροφητικό μέσο να μπορεί να επαναχρησιμοποιηθεί, αφού αυτό είναι κάτι που θα σήμαινε σημαντική μείωση του κόστους της όλης διαδικασίας.



Διάγραμμα 5-16. Ποσοστό απομάκρυνσης Μολύβδου-Κάδμιου- συγκεντρώσεις 1,5 mM.

Η μέθοδος εκρόφησης που πραγματοποιήθηκε αποτελούνταν από πολλαπλές πλύσεις του ζεολίθου με HNO_3 συγκέντρωσης 1 M, αφού έχει προσροφήσει συγκεκριμένες ποσότητες βαρέων μετάλλων. Παρόμοια μέθοδος έχει χρησιμοποιηθεί για την εκρόφηση βαρέων μετάλλων από άλλα προσροφητικά υλικά όπως περιγράφεται και από την βιβλιογραφία (Eloh et al., 2012).

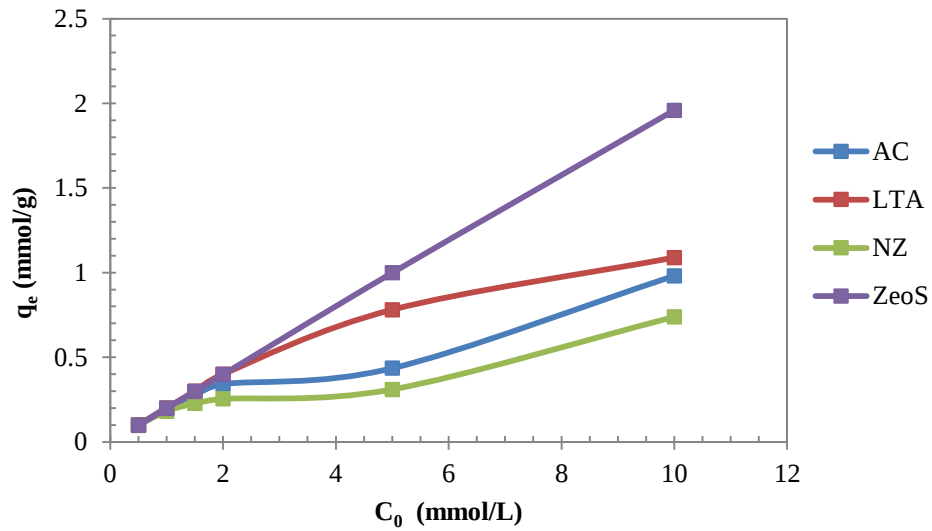
Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων στις οποίες μελετήθηκε η εκρόφηση ανέρχεται σε 1 και 5 mmol/L μόλυβδου και καδμίου, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα που εξήχθησαν ωστόσο δεν ήταν ικανοποιητικά αφού για το κάδμιο μετά και την τρίτη έκπλυση η συνολική απομάκρυνση του ήδη προσροφημένου μετάλλου που επιτεύχθηκε ήταν λίγο μεγαλύτερη του 40%, ενώ για το μόλυβδο παρατηρήθηκε εκρόφηση λίγο μικρότερη του 20%. Συγκρίνοντας τις εκροφήσεις βασιζόμενοι στην αρχική συγκέντρωση ανά μέταλλο, είναι φανερό ότι σε μικρότερες συγκεντρώσεις καδμίου επιτυγχάνεται μεγαλύτερη εκρόφηση, εν αντιθέσει με το μόλυβδο για τον οποίο συμβαίνει το αντίθετο.

Σε καμία από τις περιπτώσεις που μελετήθηκαν δεν προκύπτει να είναι δυνατή η αναγέννηση του ζεολίθου με την συγκεκριμένη μέθοδο εκρόφησης. Πειράματα εκρόφησης που έγιναν σε άλλες ερευνητικές μελέτες για διαφορετικά προσροφητικά υλικά παρουσίασαν αποτελέσματα εκρόφησης της τάξης του 85% των προσροφημένων μετάλλων, χρησιμοποιώντας μέθοδο έκπλυσης με HCl (Lezcano et al., 2011)..

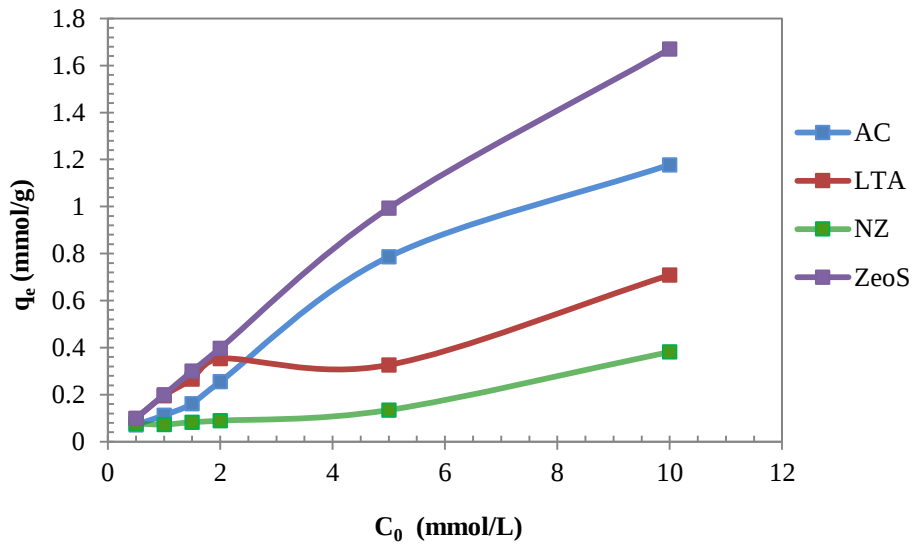
5.2.6 ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ

Παρατηρώντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν από την μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του ζεολίθου που μελετήθηκε σε μόλυβδο και κάδμιο, έγινε φανερό ότι με την χρήση του, είναι δυνατόν να επιτευχθούν ιδιαίτερα υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων.

Ωστόσο, για την πιο έγκυρη τεκμηρίωση των δυνατοτήτων του ζεολίθου που παρασκευάστηκε από επεξεργασμένο αμιαντούχο υλικό, κρίθηκε αναγκαία η σύγκριση αυτού με άλλα προσροφητικά υλικά. Τα υλικά που επιλέχθηκαν για να γίνει η σύγκριση αυτή ήταν: ο ενεργός άνθρακας, ο κλινοπτιλόλιθος (φυσικός ζεόλιθος) και ο πρότυπος συνθετικός ζεόλιθος τύπου A που κυκλοφορεί στο εμπόριο. Παρακάτω παρουσιάζονται τα Διαγράμματα 5-17 και 5-18 που δείχνουν την προσροφητική ικανότητα κάθε προσροφητικού μέσου για κάθε ένα από τα μέταλλα σε διάφορες συγκεντρώσεις.



Διάγραμμα 5-17. Προσοροφητική ικανότητα προσροφητικών υλικών-Μόλυβδος



Διάγραμμα 5-18. Προσοροφητική ικανότητα προσροφητικών υλικών-Κάδμιο

Πίνακας 5-4 Συντομογραφίες προσροφητικών μέσων

Προσοροφητικό υλικό	Συντομογραφία
Ενεργός άνθρακας	AC
Κλινοπτιλόλιθος	NZ
Πρότυπος ζεόλιθος type A	LTA
Ζεόλιθος παρασκευασμένος από αμιαντούχο υλικό	ZeoS

Από τα Διαγράμματα 5-16 και 5-17, προκύπτει ότι ο ζεόλιθος παρουσιάζει την μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα ανεξαρτήτως μετάλλου. Συγκεκριμένα για τον μόλυβδο η προσροφητική ικανότητα που σημειώνεται είναι τουλάχιστον διπλάσια από τα υπόλοιπα υλικά που μελετήθηκαν, ενώ μετά από αυτόν ακολουθεί ο πρότυπος συνθετικός ζεόλιθος τύπου Α του εμπορίου. Όσο αφορά το κάδμιο ο ενεργός άνθρακας φαίνεται να προσροφά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις καδμίου από τον πρότυπο ζεόλιθο, κάτι που δεν συνέβη στην περίπτωση του μολύβδου.

Ο συγκεκριμένος ζεόλιθος που παρασκευάστηκε και μελετήθηκε, πέραν του ότι παρασκευάστηκε από τοξικό απόβλητο, και έχει σχετικά χαμηλό κόστος (συγκριτικά με το συνθετικό ζεόλιθο του εμπορίου και τον ενεργό άνθρακα), παρουσιάζει και τα καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων που μελετήθηκαν.

6. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

6.1 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα βασικά συμπεράσματα που εξάγονται από την παρούσα διπλωματική εργασία είναι τα ακόλουθα:

- Η προσροφούμενη ποσότητα των βαρέων μετάλλων ανά μονάδα μάζας ζεολίθου και η απομάκρυνση που επιτυγχάνεται, επηρεάζεται και από τις τέσσερις παραμέτρους που εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα, με την αύξηση του pH και του χρόνου επαφής πραγματοποιείται και αύξηση και των δύο παραμέτρων. Ακόμη με την αύξηση της δόσης του ζεολίθου, το ποσοστό απομάκρυνσης Pb(II) και Cd(II) αυξάνεται, ενώ η προσροφούμενη ποσότητα του εκάστοτε μετάλλου μειώνεται. Τέλος με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων στο διάλυμα σημειώνεται αύξηση της προσροφούμενης ποσότητας μετάλλου, ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης μειώνεται. Οι βέλτιστες συνθήκες προσρόφησης που προέκυψαν για τον ζεόλιθο, όσον αφορά και τα δύο μέταλλα είναι: δόση ζεολίθου 5 g/L, pH 5 και χρόνος επαφής 2 h.
- Η κινητική της προσρόφησης των Pb(II) και Cd(II) από τον ζεόλιθο περιγράφεται από το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, κάτι το οποίο σημαίνει ότι το ρυθμιστικό στάδιο του μηχανισμού της προσρόφησης είναι η χημική ρόφηση.
- Η ισορροπία της προσρόφησης των βαρέων μετάλλων που εξετάστηκαν περιγράφονται καλύτερα από την γραμμική ισόθερμη και την ισόθερμη Freundlich.
- Ο συνθετικός ζεόλιθος από επεξεργασμένο αμιαντούχο υλικό που μελετήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία είναι πιο αποδοτικός στην προσρόφηση Pb(II) και Cd(II) από τον ενεργό άνθρακα, τον κλινοπιλόλιθο και τον πρότυπο συνθετικό ζεόλιθο τύπου A.
- Η έκπλυση του ζεολίθου με HNO₃ στις συνθήκες που εξετάστηκαν δεν είναι αποτελεσματικός τρόπος εκρόφησης των βαρέων μετάλλων από το συγκεκριμένο προσροφητικό μέσο. Έτσι ο ζεόλιθος δεν μπορεί να αναγεννηθεί με την συγκεκριμένη μέθοδο, αφού τα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων ακόμη και μετά την τρίτη πλύση δεν ξεπερνούν το 40 %.

6.2 ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Κάποιες προτάσεις για περαιτέρω μελέτη και έρευνα σχετικά με το αντικείμενο της παρούσας εργασίας αναφέρονται στη συνέχεια.

- Μία μελλοντική έρευνα θα μπορούσε να γίνει για την επίτευξη μεγαλύτερης παραγωγής του συγκεκριμένου ζεολίθου σε μεγαλύτερους αντιδραστήρες.
- Ακόμη προτείνεται η μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του ζεολίθου ως προς άλλα βαρέα μέταλλα ή οργανικούς ρύπους.
- Ενδιαφέρον θα είχε επίσης η μελέτη διαφορετικών μεθόδων εκρόφησης των βαρέων μετάλλων από το ζεόλιθο.
- Επιπλέον προτείνεται η μελέτη περισσότερων παραμέτρων που επηρεάζουν την προσρόφηση των μετάλλων από το ζεόλιθο ώστε να βελτιωθεί η διεργασία της προσρόφησης. Μερικές από αυτές θα μπορούσαν να είναι η επίδραση της θερμοκρασίας, η ταχύτητα ανάδευσης των διαλυμάτων, ο ακριβέστερος προσδιορισμός του ρυθμιστικού σταδίου και του μηχανισμού της προσρόφησης, κ.α.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική

Metcalf & Eddy, (2007), Μηχανική υγρών αποβλήτων: Επεξεργασία και επαναχρησιμοποίηση, Τόμος Β΄ 4η έκδοση.

Αξιώτης Δ., (2009) Υδροθερμική επεξεργασία αμιάντου, Προπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Αναστασιάδου Κ.,(2011) Υδροθερμική επεξεργασία αμιαντούχων υλικών σε υπο/ υπερκρίσιμες συνθήκες, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Αναστασιάδου Κ., (2004) Εκτίμηση της τοξικότητας της ευρύτερης περιοχής των ΜΑΒΕ Κοζάνης, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Αναστασιάδου Κ., Γιδάράκος Ε. (2008) Τεχνική Έκθεση του προγράμματος: Έργα αποξήλωσης αμιαντούχων υλικών στη Νομαρχία και στα Δικαστήρια Χανίων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά.

Γιδάράκος Ε., (2006) Επικίνδυνα Απόβλητα, Διαχείριση – Επεξεργασία - Διάθεση’, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη.

Λέκκας ΘΔ., (1996). Περιβαλλοντική Μηχανική Ι. Διαχείριση υδατικών πόρων, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη.

Νικολάου Α., (2009) “Η επικινδυνότητα του αμιάντου: Ιστορικό– Νομοθεσία- Διερεύνηση σε εργασιακό περιβάλλον”, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πανεπιστήμιο πατρων.

Πελλέρα Φ.-Μ., (2010) Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα (biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

Πελλέρα Φ.-Μ., (2011) Χρήση βιο-εξανθράκωματος (biochar) για την αποκατάσταση ρυπασμένων με μέταλλα εδαφών, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

- Akkurt I. (2010) Radiation shielding of concrete containing zeolite
- Anastasiadou K., Axiotis D. & Gidarakos E. (2010) Hydrothermal conversion of chrysotile asbestos using near supercritical Conditions, *J. Hazard. Mater.* 179, pp. 926 – 932.
- Anastasiadou K., Gidarakos E., Lancelloti I. & Leonelli C. (2010) Hydrothermal treated chrysotile asbestos and its recycling in refractory composition, 2nd International Conference on Hazardous and Industrial Waste Management –CRETE 2010, Chania, Crete, Greece, 5 –8 October.
- Anastasiadou K., Kalderis D., Simantiraki F, Gidarakos E. (2012) Synthesis of zeolite type A' from Greek chrysotile asbestos in subcritical water
- Auerbach S.M., Carrado K.A., and Dutta P.K., (2003) *Handbook of Zeolite Science and Technology*; Marcel Dekker Inc., New York, U.S.A.
- Aydin H., Bulut Y. & Yerlikaya C. (2008) Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents, *Journal of Environmental Management* 87, pp. 37 – 45.
- Barrer R. M (1978). *Zeolites and clay minerals*, London academic
- Barrer R.M., (1982) *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London
- Becklake M.R., (1991): *The epidemiology of asbestosis*. Florida, CRC Press, Inc.
- Billström K., Frietsch R., Perdahl J.-A. (1997), Regional variations in the Pb isotopic compositions of ore galena across the Archaean-Proterozoic border in northern Sweden Original Research Article *Precambrian Research*, Volume 81, Issues 1–2, , Pages 83-9
- Breck DW. (1971), *Zeolite molecular sieves: structure. New York: Wiley Chemistry and Uses*,
- Božića D., Stanković V., Gorgievskia M., Bogdanović G., Kovačević R. (2009) Technical Faculty Bor, University of Belgrade, 19210 Bor, Serbia b Institute of Mining & Metallurgy, Bor, Serbia Adsorption of heavy metal ions by sawdust of deciduous trees *Journal of Hazardous Materials* Volume 171, Issues 1–3, 15 November 2009, Pages 684–692.
- Egli M., Sartori G., Mirabella A., Giaccai D., Favilli F., Scherrer D., Krebs R., Delbos E. (2010) The influence of weathering and organic matter on heavy metals lability in silicatic, Alpine soils Original Research Article *Science of The Total Environment*, Volume 408, Issue 4, , Pages 931-976

- Eloh N., Schiewer S. (2012) Department of Civil and Environmental Engineering, University of Alaska Fairbanks, P.O. Box 755900, Fairbanks, AK 99775, United States Optimization and kinetic modeling of cadmium desorption from citrus peels: A process for biosorbent regeneration *Journal of Hazardous Materials* xxx xxx–xxx
- El-Ashtoukhy E.-S.Z, Amin N.K., Abdelwahab O., (2008). Removal of lead (II) and copper (II) from aqueous solution using pomegranate peel as a new adsorbent. *Desalination*, 223, 162-173
- Erdema E., Karapinarb N., Donata R. (2004) The removal of heavy metal cations by natural zeolites Department of Chemistry, Faculty of Science and Arts, Pamukkale University, 20017 Denizli, Turkey
- Fu F., Wang Q. (2011) Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review *Journal of Environmental Management*, Volume 92, Issue 3, March 2011, Pages 407-418
- Gidarakos E., Anastasiadou K., Koumantakis E., Stappas N. (2008) Investigative studies for the use of an inactive asbestos mine as a disposal site for asbestos wastes, *J. Hazard. Mater. A* 153, pp. 955-965.
- Giuffr de Lopez Carnelo L., Ratto de Miguez S., Marb n L. (1997) Heavy metals input with phosphate fertilizers used in Argentina. *Science of The Total Environment*, Volume 204, Issue 3, 1, Pages 245-250.
- Gorgiev D., Bogdan B., Krasimira A., Markovska I., Yancho H. (2009) synthetic zeolites - structure, clasifcation, current trends in zeolite synthesis
- Gualtieri A.F., Tartaglia A. (2000) ‘Thermal decomposition of asbestos and Recycling in Traditional Ceramics’, *Journal of the European Ceramic Society* Vol. 20 No 9,
- Gulumian M. (2005) An update on the detoxification processes for silica particles and asbestos fibers: successess and limitations, *J. Toxicol. Environ. Health Part B Crit. Rev.* 8, 6, pp. 453-483
- Haluk A., Bulut Y., Yerlikaya  . (2008). Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. *Journal of Environmental Management* 87, 37-45.
- Imamoglu M, Tekir O. (2008). Removal of copper (II) and lead (II) ions from aqueous solutions by adsorption on activated carbon from a new precursor hazelnut husks. *Desalination* 228, 108-113
- Kazemian H. , Modarress H. , Kazemi M., Farhadi F., (2009) Synthesis of submicron zeolite LTA particles from natural clinoptilolite and industrial grade chemicals using one stage procedure, *Powder Technology* 196 (2009) 22-25

- Kugbe J., Matsue N., Teruo H. (2009), Synthesis of Linde type A zeolite–goethite nanocomposite as an adsorbent for cationic and anionic pollutants, *Journal of Hazardous Materials* 164 (2009) 929–935.
- Kyung-Yub H., Choong J., Hong Bok .C. (2006), Removal of Pb ion from water by magnetically modified zeolite. Division of Water Environment Research Center, Korea Minerals Engineering 19 1452–1455
- Lalhruaitluanga H., Jayaram K., Prasad M.N.V., Kumar K.K. (2010), Lead(II) adsorption from aqueous solutions by raw and activated charcoals of *Melocanna baccifera* Roxburgh (bamboo)–A comparative study. *Journal of Hazardous Materials* 175 311–318
- Lasheen M.-R., Ammar N.-S., Hanan S. I. (2012). Adsorption/desorption of Cd(II), Cu(II) and Pb(II) using chemically modified orange peel: Equilibrium and kinetic studies *Solid State Sciences* 14
- Leonelli C., Veronesi P., Boccaccini D.N., Rivasi M.R., Barbieri L., Andreola F., Lancellotti I., Rabitti D., Pellacani G.C., (2006) ‘Microwave Thermal Inertisation of Asbestos Containing Waste and its Recycling in Traditional Ceramics’, *Journal of Hazardous Materials* B135.
- Lezcano J.M. , González F., Ballester A., Blázquez M.L., Muñoz J.A., García-Balboa C. (2011), *Journal of Environmental Management* 92 2666e2674 Sorption and desorption of Cd, Cu and Pb using biomass from an eutrophized habitat in monometallic and bimetallic systems.
- Liao G.-L, Liao D.-X., Li Q.-M. (2008). Heavy metals contamination characteristics in soil of different mining activity zones. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Volume 18, Issue 1, February 2008, Pages 207–211.
- Mao R.L.V., Sjiariel B. & Dunnigan J. (1991) Asbestos-derived zeolites as water-retaining materials in soils, *Zeolites* 11, pp. 804 – 809
- Mossman B.T., Gee J.B.L. (1989), Medical progress. Asbestos-related diseasesN. *Engl. J. Med.*, 320 pp. 1721–1730
- Nolan P. & Langer M., (1993) ‘Limitations of the Stanton Hypothesis’, ‘Health effects in mineral dusts, vol. 28, pp. 309 – 326.
- Pellera F.-M., Giannis A., Kalderis D., Anastasiadou K., Stegmann R., Wang J.-Y., Gidaracos E. (2012) Adsorption of Cu(II) ions from aqueous solutions using biochars prepared from agricultural byproducts, *Journal of Environmental Management* 96, pp. 35 – 42.
- Pérez-Marín A.B., V. Meseguer Zapata, J.F. Ortuño, M.Aguilar, J. Sáez, M. Lloréns, (2007). Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste. *Journal of Hazardous Materials* B139, 122-131

- Plescia P., Gizzi D., Benedetti S., Camilucci L., Fanizza C., Simone P., Paglietti F. (2003) Mechanochemical Treatment to Recycling Asbestos Containing Waste, *Waste Manage.* 23, pp. 209 - 218.
- Reháková M., Čuvanová S., Dzivák M., Rimár J., Gaval'ová Z. (2004) Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Volume 8, Issue 6, , Pages 397-404.
- Ruthven D.M., (1984). *Principles of adsorption and adsorption processes*, Wiley, New York
- Roskill, (1990) Information Services Ltd., 'The economic of asbestos', 6th edition.
- Saada M.A., Soulard A., Patarin J. & Regis R.C. (2009) Synthesis of zeolite materials from asbestos wastes: An economical approach, *Micropor. Mesopor. Mat.* 122, pp. 275 – 282.
- Scott J. (1980) *Zeolite technology and applications* New Jersey
- Smičiklas I., Dimović S. (2007) Removal of Cs^{1+} , Sr^{2+} and Co^{2+} from aqueous solutions by adsorption on natural clinoptilolite. *Applied Clay Science* Volume 35, Issues 1-2, , Pages 139-144.
- Srivastava N.K., Majumder C.B. (2008) Novel biofiltration methods for the treatment of heavymetals from industrial wastewater. *J. Hazard. Mater.*, 151 pp. 1–8
- Tabari S., Saravi S.S., Bandany G.A., Dehghan A., Shokrzadeh M. (2010) Heavy metals (Zn, Pb, Cd and Cr) in fish, water and sediments sampled form Southern Caspian Sea, Iran. *Toxicol Ind Health* vol. 26, 649 – 656.
- Upendra K., Bandyopadhyay M. (2006). Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk. *Bioresource Technology* 97, 104-109.
- Villaescusa I., Fiol N., Martínez M., Miralles N., Poch J., Serarols J. (2004). Removal of copper and nickel ions from aqueous solutions by grape stalks wastes. *Water Research* 38, 992-1002.
- Wagner G., (2007). Ecological association between asbestos-related diseases and historical asbestos consumption: an international analysis.
- Wagner J.C., Newhouse M.L., Corrin B, (1988): Correlation between fibre content of the lung and disease in east London asbestos factory workers. *British Journal of Industrial Medicine*, 45(5):305-308.
- Wang S. (2009) Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment

- Wang F.Y., Wang H. & Ma J.W. (2010) Adsorption of cadmium (II) ions from aqueous solution by a new low-cost adsorbent–Bamboo charcoal, J. Hazard. Mater. 177, pp. 300 – 306.
- Wang Y., Liu S., Xu Z., Han T., Chuan S., Zhu T. (2006) Ammonia removal from leachate solution using natural Chinese clinoptilolite. J. Hazard. Mater. 136, 735 – 40.
- Yang, Y., Chun, Y., Sheng, G., Huang, M. (2004) pH–Dependence of pesticide adsorption by wheat–residue–derived black carbon, Langmuir 20, pp. 6736 – 6741
- Yaning Y., Yuan C., Guangyao S., Minsheng H., (2004), pH-Dependence of Pesticide Adsorption by Wheat-Residue-Derived Black Carbon, University of Arkansas, Department of Crop, soil and Enviromental sciences.
- Zaremba T. Peszko M. (2008) Investigation of the Thermal Modification of Asbestos Wastes for Potential Use in Ceramic Formulation, J. Therm. Anal. Calorim. 92, pp. 873 - 877.
- Zheng W., Li X.-M., Wang F., Yang Q., Deng P., Zeng G.-M. (2008). Adsorption removal of cadmium and copper from aqueous solution by areca – A food waste. Journal of Hazardous Materials 157, 490-495.
- Zhengang Liu, Zhang F.-S. (2009). Removal of lead from water using biochars prepared from hydrothermal liquefaction of biomass. Journal of Hazardous Materials 167, 933-939.

Διαδίκτυο

<http://www.iza-structure.org/>.

EcoDonet.gr [http://www.ecodonet.gr/metals_heavy_characteristics_greek.php]
Ecosystems Database Observatory.

lenntech.com [http://www.lenntech.com/periodic/elements/index.htm].

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Πίνακας I. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενο pH.

ΜΕΤΑΛΛΟ		Pb(II) 5 mmol/L			Cd(II) 5mmol/L			
Ονομαστικό pH	Αρχικό pH ρόφησης	Τελικό pH ρόφησης	Τελική συγκέντρωση μετάλλου (mmol/L)	Απομάκρυνση (%)	Αρχικό pH ρόφησης	Τελικό pH ρόφησης	Τελική συγκέντρωση μετάλλου (mmol/L)	Απομάκρυνση (%)
2	2.01	4.88	0.04221	99.16	2	5.26	0.37986	92.40
3	3.04	6.89	0.00557	99.89	3	6.98	0.02322	99.54
4	4.03	7.18	0.00947	99.82	4.03	7.35	0.01579	99.68
5	5.04	7.19	0.00664	99.85	5.02	7.28	0.01684	99.66
6	6.02	7.19	0.00792	99.84	5.99	7.34	0.01910	99.62
7	-	-	-	-	7.03	7.40	0.01758	99.65
8	-	-	-	-	7.97	7.48	0.01480	99.70

Πίνακας II. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη δόση ζεολίθου.

ΜΕΤΑΛΛΟ		Pb(II) 5 mmol/L			Cd(II) 5mmol/L			
Δόση Ζεολίθου (g)	Αρχικό pH ρόφησης	Τελικό pH ρόφησης	Τελική συγκέντρωση μετάλλου (mmol/L)	Απομάκρυνση (%)	Αρχικό pH ρόφησης	Τελικό pH ρόφησης	Τελική συγκέντρωση μετάλλου (mmol/L)	Απομάκρυνση (%)
0.01	5	4.67	3.35457	32.91	5	6.07	4.11055	17.79
0.025	5	4.74	2.19653	56.07	5	6.30	2.81914	43.62
0.05	5	5.23	0.14430	97.11	5	6.54	0.86647	82.67
0.075	5	6.56	0.00624	99.88	5	7.18	0.05466	98.91
0.1	5	7.22	0.00744	99.85	5	7.60	0.01181	99.76
0.25	5	8.20	0.00447	99.91	5	8.53	0.00942	99.81
0.5	5	8.75	0.00513	99.90	5	9.06	0.00310	99.94

Πίνακας III. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενο χρόνο ανάδευσης.

ΜΕΤΑΛΛΟ		Pb(II) 5 mmol/L			Cd(II) 5mmol/L			
Χρόνος ανάδευσης t (min)	Αρχικό pH ρόφησης	Τελικό pH ρόφησης	Τελική συγκέντρωση μετάλλου (mmol/L)	Απομάκρυνση (%)	Αρχικό pH ρόφησης	Τελικό pH ρόφησης	Τελική συγκέντρωση μετάλλου (mmol/L)	Απομάκρυνση (%)
1	5	-	0.04409	99.12	5	6.40	0.57735	88.45
5	5	-	0.01606	99.68	5	6.42	0.19376	96.12
10	5	6.23	0.00874	99.83	5	6.86	0.04616	99.08
15	5	6.33	0.00663	99.87	5	6.96	0.03901	99.22
30	5	6.58	0.00858	99.83	5	7.00	0.02303	99.54
60	5	6.74	0.00673	99.87	5	7.23	0.01646	99.67
120	5	7.14	0.00284	99.91	5	7.37	0.01065	99.79
240	5	7.18	0.00456	99.91	5	7.36	0.00882	99.82

Πίνακας IV. Δεδομένα πειραμάτων με μεταβαλλόμενη συγκέντρωση μετάλλων.

ΜΕΤΑΛΛΟ		Pb(II)			Cd(II)			
Αρχική συγκέντρωση μετάλλου(mmol/L)	Αρχικό pH ρόφησης	Τελικό pH ρόφησης	Τελική συγκέντρωση μετάλλου (mmol/L)	Απομάκρυνση (%)	Αρχικό pH ρόφησης	Τελικό pH ρόφησης	Τελική συγκέντρωση μετάλλου (mmol/L)	Απομάκρυνση (%)
0.5	5	8.67	0.00831	98.34	5	8.85	0.00205	99.59
1	5	8.43	0.00878	99.12	5	8.51	0.00255	99.75
1.5	5	8.14	0.00825	99.45	5	8.31	0.00446	99.70
2	5	7.96	0.00309	99.85	5	8.16	0.00361	99.82
5	5	6.73	0.00452	99.91	5	7.09	0.01272	99.75
10	5	4.96	0.14047	98.60	5	5.95	1.70403	82.96