



Πανεπιστήμιο Αιγαίου



Τμήμα Περιβάλλοντος

**ΘΕΟΦΡΑΣΤΕΙΟ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΣΠΟΥΔΩΝ
"ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΚΑΙ ΟΙΚΟΛΟΓΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ"**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΜΕ ΘΕΜΑ:
ΧΡΗΣΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΜΙΚΡΟΥ
ΚΟΣΤΟΥΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ Cd και Cu**

Επιβλέπων καθηγητής:

- ◆ Λέκτορας Στασινάκης Αθανάσιος

Επιμέλεια :

- ◆ Γιαννοπούλου Ευγενία (Α.Μ. 144Μ/200404)
- ◆ Εταιρίδου Κυριακή (Α.Μ. 144Μ/200406)

Μυτιλήνη Οκτώβριος 2005

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον Λέκτορα του Τμήματος Περιβάλλοντος κ. Στασινάκη Αθανάσιο για την ανάθεση, επίβλεψη και διόρθωση της μεταπτυχιακής μας διατριβής.

Επίσης ευχαριστούμε θερμά τον Κουλουσαρή Μιχάλη για το χρόνο που διέθεσε για την μέτρηση των δειγμάτων καθώς και για την συμπαράσταση καθ'όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής. Ακόμα ευχαριστούμε την Βαγή Μαρία καθώς και τον Πέτσα Ανδρέα για τις χρήσιμες πληροφορίες που μας παρείχαν.

Ευχαριστούμε επίσης θερμά, τον Καθηγητή Περιβαλλοντικής Μηχανικής του Τμήματος Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου Αιγαίου Θεμιστοκλή Λέκκα καθώς και τον Επίκουρο Καθηγητή Δημητρακόπουλο Παναγιώτη που δέχτηκαν να συμμετάσχουν στην Τριμελή Επιτροπή Αξιολόγησης της μεταπτυχιακής μας διατριβής.

Επιπλέον ευχαριστούμε πολύ πολύ θερμά τις παρακάτω κυρίες και κυρίους : Κικόνι, Μαντάμ Πολατί, Μίμα, Αντωνινή, Μουφ, Παναγιώτη και τον πειρατή Κοτταρά!!! Χωρίς την υπομονή, την στήριξη και την αγάπη τους θα ήμασταν ακόμα στο PARASOL.

Τέλος ευχαριστούμε τους γονείς μας για ακόμα ένα χρόνο για όλα τα εφόδια καθώς και για την αμέριστη υπομονή και συμπαράσταση που μας παρείχαν για την ολοκλήρωση αυτής της διατριβής και των σπουδών μας γενικότερα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΡΟΛΟΓΟΣ	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	
1.1 Εισαγωγή	4
1.2 Μακροχρόνιες επιπτώσεις ρύψης αποβλήτων που περιέχουν μέταλλα	5
1.2.1 Επιφανειακά ύδατα	5
1.2.2 Υπόγεια ύδατα	6
1.3 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων	7
1.3.1 Χημική Καθίζηση	7
1.3.2 Ιονταλλαγή	8
1.3.3 Διαχωρισμός μεμβρανών	8
1.4 Μέθοδοι απομάκρυνσης συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων	9
1.4.1 Αρσενικό	9
1.4.2 Βάριο	9
1.4.3 Κάδμιο	9
1.4.4 Χαλκός	10
1.4.5 Σίδηρος	10
1.4.6 Μόλυβδος	10
1.4.7 Υδράργυρος	11
1.4.8 Μαγνήσιο	11
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	
2.1 Εισαγωγή	12
2.2 Θεωρία προσρόφησης	13
2.2.1 Δυνάμεις αλληλεπίδρασης	14
2.2.2 Κινητική προσρόφησης	14
2.3 Ισόθερμες προσρόφησης	14
2.3.1 Ταξινόμηση των ισόθερμων προσρόφησης	15
2.4 Ζώνη μεταφοράς μάζας	18

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΦΘΗΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

3.1	Απομάκρυνση μετάλλων	20
3.1.1	Chitosan	20
3.1.2	Ζεόλιθος	22
3.1.3	Πηλός	23
3.1.4	Προϊόντα βιομηχανικών αποβλήτων	24
3.2	Πυρήνας	24
3.3	Φύκια	25
3.4	Λιγνίτης/ Τύρφη	26
3.5	Αναγέννηση προσροφητικών υλικών	27

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

4.1	Διερεύνηση προσρόφησης Cd και Cu σε λιγνίτη, πυρήνα και φύκια	29
4.1.1	Περιγραφή βασική μεθοδολογίας απομάκρυνσης Cd και Cu	29
4.2	Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε περιβαλλοντικά δείγματα	30
4.2.1	Φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS)	31
4.2.2	Αρχή φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης	32
4.2.3	Οργανολογία	34
4.2.3.1	Πηγές ακτινοβολίας	35
4.2.3.2	Σύστημα ατομοποίησης	36
4.2.3.3	Σύστημα ατομοποίησης με φλόγα	36

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ

5.1	Πείραμα διερεύνησης κινητικής μετάλλων	39
5.1.1	Πειράματα με χαλκό	40
5.1.2	Πειράματα με κάδμιο	41
5.2	Πείραμα διερεύνησης της επίδρασης του pH στη διαδικασία της προσρόφησης	43
5.2.1	Πειράματα με χαλκό	43
5.2.2	Πειράματα με κάδμιο	44
5.3	Πείραμα διερεύνησης της επίδρασης της μάζας του προσροφητικού υλικού	46
5.3.1	Πειράματα με χαλκό	46

5.3.2	Πειράματα με κάδμιο	47
5.4	Πείραμα για τον υπολογισμό των ισόθερμων προσρόφησης	49
5.4.1	Πειράματα με χαλκό	49
5.4.2	Πειράματα με κάδμιο	51
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	54
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	55
	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στα πλαίσια του «Θεοφράστειου» Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών με θέμα : "Χρήση προσροφητικών υλικών μικρού κόστους για την απομάκρυνση Cd και Cu". Στόχος της, ήταν η διερεύνηση της ικανότητας προσρόφησης των μετάλλων Cd και Cu χρησιμοποιώντας χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά (λιγνίτη, πυρήνα, φύκια). Για την ολοκλήρωσή της σχεδιάστηκαν πέντε πειράματα που πραγματοποιήθηκαν τη χρονική περίοδο από 25-7-2005 μέχρι 25-9-2005 και αναφέρονται αναλυτικά στα παρακάτω κεφάλαια.

Στο πρώτο κεφάλαιο αυτής της εργασίας αναφέρονται τα χαρακτηριστικά των βαρέων μετάλλων και οι τρόποι απομάκρυνσης τους. Είναι γνωστό ότι ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα παρουσιάζουν μεγάλο περιβαλλοντικό κίνδυνο εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης, της τοξικότητας και της ευρείας κατανομής τους. Τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται από τόπο σε τόπο μέσω του αέρα, συνήθως ως συστατικά προσροφημένα πάνω σε αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη ή από τα απόβλητα ή απορρίμματα τα οποία περιέχουν μεταλλικές ενώσεις και αποτελούν μακροπρόθεσμο κίνδυνο τόσο για τον αποδέκτη όσο και για τον άνθρωπο. Για το λόγο αυτό, έχουν εφαρμοσθεί πολυάριθμες τεχνολογίες απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα. Κυριότερες από αυτές είναι η χημική καθίζηση, η ιονανταλλαγή, ο διαχωρισμός μεμβρανών και η προσρόφηση.

Στα πλαίσια του δευτέρου κεφαλαίου περιγράφεται η θεωρία της προσρόφησης. Η προσρόφηση σε στερεούς προσροφητές έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία λόγω του ότι μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά ρυπαντές τόσο από την αέρια, όσο και από την υγρή φάση. Τέλος, λόγω της υψηλής ικανότητας απομάκρυνσης ρυπαντών που διαθέτει συχνά χρησιμοποιείται για την επεξεργασία τόσο του νερού όσο και των αποβλήτων.

Τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων καθώς και τα χαρακτηριστικά τους αναφέρονται αναλυτικά στο τρίτο κεφάλαιο. Το πιο διαδεδομένο από αυτά, στα συστήματα επεξεργασίας νερού και αποβλήτων είναι ο ενεργός άνθρακας. Το κόστος του όμως είναι ιδιαίτερα υψηλό και

αρκετές φορές απαγορευτικό για μικρές βιομηχανίες. Για το λόγο αυτό υπάρχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην έρευνα – χρήση άλλων προσροφητικών υλικών χαμηλότερου κόστους, με σκοπό την αντικατάσταση του ενεργού άνθρακα. Έτσι, εξαιτίας του χαμηλού τους κόστους και της ευρείας διαθεσιμότητάς τους έχουν αναφερθεί κατά καιρούς στη βιβλιογραφία υλικά όπως : το *chitosan*, ο ζεόλιθος, ο πηλός, προϊόντα που προκύπτουν από τις διεργασίες βιομηχανικών αποβλήτων, ο λιγνίτης, η τέφρα, τα φύκια, ο πυρήνας κ.ά. Επίσης, στο ίδιο κεφάλαιο αναφέρεται η δυνατότητα, καθώς και οι τρόποι αναγέννησης και ανάκτησης των προσροφητικών υλικών. Η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα σημαντική για προσροφητικά υψηλού κόστους αφού μειώνει κατά πολύ μεγάλο ποσοστό το κόστος προσρόφησης.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά της βασικής μεθοδολογίας που ακολουθήθηκε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων προσρόφησης καθώς επίσης περιγράφεται αναλυτικά η μέθοδος της φασματοσκοπικής ατομικής απορρόφησης (φλόγα), η οποία χρησιμοποιήθηκε για την ανάλυση των δειγμάτων που συλλέχθηκαν.

Τέλος, στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται αναλυτική περιγραφή των πέντε πειραμάτων : 1^ο) έλεγχος κινητικής της προσρόφησης, 2^ο) διερεύνηση επίδρασης του pH στη διαδικασία της προσρόφησης, 3^ο) διερεύνηση επίδρασης της μάζας του προσροφητικού υλικού, 4^ο) υπολογισμός ισόθερμων προσρόφησης και 5^ο) έλεγχος κατακρήμνισης των δύο μετάλλων , παράθεση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων.

Συμπερασματικά παρατηρήθηκε πως παρουσία λιγνίτη ο χαλκός απομακρυνόταν σε ποσοστό 94% και το κάδμιο σε ποσοστό 99%. Ακόμα από τα πειραματικά δεδομένα εξήχθη το συμπέρασμα πως παρουσία φυκών ο χαλκός και το κάδμιο απομακρύνονταν σε ποσοστό 94% και 98%, αντίστοιχα. Τέλος ο πυρήνας επιτύγχανε απομάκρυνση χαλκού και καδμίου κατά 99%.

Ακόμα πειράματα διερεύνησης του βέλτιστου pH για την απομάκρυνση των συγκεκριμένων μετάλλων έδειξαν ότι για την απομάκρυνση του χαλκού οι βέλτιστες τιμές pH ήταν 6-7, 5 και 6-10 για το λιγνίτη, τα φύκη και τον πυρήνα, αντίστοιχα. Για την απομάκρυνση του καδμίου οι βέλτιστες τιμές pH ήταν 7, 7-9 και 9-10 για το λιγνίτη, τα φύκη και τον πυρήνα, αντίστοιχα. Αύξηση της συγκέντρωσης του λιγνίτη ή των φυκών, μείωσε την υπολειμματική συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα.

Εξάιρεση αποτέλεσε ο πυρήνα για τον οποίο η υπολειμματική συγκέντρωση των μετάλλων ήταν ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού.

Ολοκληρώνοντας παρατηρήθηκε πως Η απομάκρυνση του καδμίου και του χαλκού από τα φύκια και το λιγνίτη φαίνεται να ακολουθεί τις ισόθερμες Freundlich. Αντίθετα η απομάκρυνση των μετάλλων παρουσία πυρήνα δεν ακολουθεί τη συγκεκριμένη ισόθερμη και πως ο λιγνίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τα φύκια. Σύγκριση των συγκεκριμένων υλικών με άλλα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία έδειξε ότι ο λιγνίτης και τα φύκη παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης από μία σειρά άλλων φθηνών προσροφητικών υλικών. Το συγκεκριμένο γεγονός υπαγορεύει την περαιτέρω διερεύνηση και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών προσρόφησης των στο γεγονός πως θα αποτελούσαν βέλτιστα προσροφητικά υλικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

1.1 Εισαγωγή

Ως βαρέα μέταλλα χαρακτηρίζονται στοιχεία με ειδικό βάρος ίσο ή μεγαλύτερο των 5 g cm^{-3} , δηλαδή στοιχεία των σειρών μετάπτωσης και των ομάδων ΙΙΑ, ΙΙΙΒ, ΙVΒ, VΒ και VΙΒ του περιοδικού πίνακα. Σε εργασίες που αφορούν στο περιβάλλον, συχνά στα βαρέα μέταλλα περιλαμβάνονται επίσης ελαφρύτερα στοιχεία (Al, Be) και μεταλλοειδή (As, Se, Sb). Ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα παρουσιάζουν μεγάλο περιβαλλοντικό κίνδυνο εξαιτίας της εκτεταμένης χρήσης τους (Πίνακας 1), της τοξικότητάς τους και της ευρείας κατανομής τους.

Πίνακας 1.1 Ύπαρξη βαρέων μετάλλων σε απόβλητα βιομηχανικών δραστηριοτήτων.

	As	Cd	Cr	Cu	Fe	Pb	Mn	Hg	Ni	Sn
Παραγωγή ενέργειας			×							
Μεταλλουργία	×	×	×	×	×	×	×	×	×	×
Επιμετάλλωση		×	×	×				×	×	
Υαλουργία, κεραμοποιία	×		×							
Παραγωγή πετροχημικών	×	×	×		×	×		×		×
Παραγωγή ανοργ. χημικών	×	×	×		×	×		×		×
Παραγωγή λιπασμάτων	×	×	×	×	×	×			×	
Διυλιστήρια	×	×	×	×	×	×			×	
Χαρτοβιομηχανία			×	×		×		×	×	
Βυρσοδεψεία			×							
Υφαντουργεία			×							
Ηλεκτρονική				×				×		×

(Brown., 1979)

Κανένα μέταλλο μέχρι τώρα δεν έχει διεισδύσει στο περιβάλλον σε τέτοια έκταση, ώστε να αποτελέσει εκτεταμένο κίνδυνο. Εν τούτοις, το κάθε ένα έχει ανιχνευθεί σε τοξικά επίπεδα σε συγκεκριμένα μέρη τα τελευταία χρόνια. Τα μέταλλα, σε αντίθεση με τις περισσότερες τοξικές οργανικές ενώσεις, δεν αποικοδομούνται, και γι'αυτό συσσωρεύονται στο περιβάλλον. Τελικά ένα μέρος αυτών καταλήγει με τη βιολογική τροφική αλυσίδα στον άνθρωπο. Τα βαρέα μέταλλα μεταφέρονται από τόπο σε τόπο μέσω του αέρα, συνήθως ως συστατικά προσροφημένα πάνω σε αιωρούμενη σωματιδιακή ύλη ή από τα απόβλητα ή απορρίμματα τα οποία περιέχουν μεταλλικές ενώσεις.(Κουιμτζή, 1998)

1.2 Μακροχρόνιες επιπτώσεις ρύψης αποβλήτων που περιέχουν μέταλλα

Σύμφωνα με τις καινούργιες τεχνολογίες αντιρύπανσης που εφαρμόζονται, είναι εύκολο να υπάρξει σημαντική μείωση των ποσοτήτων των μετάλλων που απορρίπτονται στο περιβάλλον από βιομηχανικές κυρίως πηγές, καθώς και να ελεγχθούν οι εκπομπές αερίων από αυτές τις πηγές. Ωστόσο οι ποσότητες των μετάλλων οι οποίες απορρίπτονται στον αποδέκτη μετά την εκάστοτε διεργασία δεν παύουν να αποτελούν μακροπρόθεσμο κίνδυνο τόσο για τον αποδέκτη όσο και για τον άνθρωπο. Τα απορρίμματα τα οποία περιέχουν μέταλλα σε μεγάλες ποσότητες προέρχονται κυρίως από ορυχεία ή από κατεργασίες που χρησιμοποιούν ως πρώτη ύλη μέταλλα. Τα απορρίμματα αυτά είναι συνήθως μεγάλα σε όγκο και συχνά υπόκεινται σε διάβρωση από τον άνεμο και την βροχή. Στην περίπτωση που τα απορρίμματα αυτά περιέχουν και θεικές ενώσεις υπάρχει πιθανότητα με τη βροχή να δημιουργηθούν όξινες απορροές οι οποίες θα διαλυτοποιήσουν τα μέταλλα τα οποία με τη σειρά τους θα διαφύγουν στο έδαφος (Merian, 1991)

1.2.1 Επιφανειακά ύδατα

Οι απορρίψεις των αποβλήτων, τα οποία περιέχουν βαρέα μέταλλα, σε επιφανειακούς αποδέκτες μπορεί να επηρεάσει τα επίπεδα των ολικών διαλυμένων στερεών καθώς και την τοξικότητα, την οξύτητα και την ποσότητα των κυανιούχων αλάτων στον αποδέκτη.

Η αύξηση των επιπέδων των διαλυμένων στερεών στους υδάτινους αποδέκτες αποτελεί άμεσο κίνδυνο για την υδρόβια ζωή και καθιστά το νερό ακατάλληλο για βιομηχανική χρήση ή πόση.

Η μεταλλική τοξικότητα είναι ένα από τα σοβαρότερα και μακροχρόνια αποτελέσματα που παρουσιάζεται στα επιφανειακά ύδατα, το οποίο επηρεάζει την ισορροπία του υδατικού συστήματος. Βιοχημικά, ο μηχανισμός της τοξικής δράσης τους οφείλεται στην ισχυρή συγγένεια των μεταλλοιδόντων με το θείο. Υπάρχουν πολλά παραδείγματα συσσώρευσης υδραργύρου σε ψάρια καθώς και μακροχρόνια προβλήματα λόγω της βιοσυσσώρευσης που παρουσιάζουν τα βαρέα μέταλλα. Λόγω αυτής τους της ιδιότητας τα βαρέα μέταλλα μπορούν να επηρεάσουν σε μεγάλο βαθμό την τροφική αλυσίδα και την ισορροπία αυτής.

Η αύξηση της οξύτητας των επιφανειακών υδάτων, η οποία είναι απόρροια της οξείδωσης των πυριτικών υλικών, συντελεί στην ευρύτερη υποβάθμιση του αποδέκτη. Λόγω της μείωσης του pH που προκαλείται παρατηρείται υποβάθμιση της χλωρίδας και πανίδας του οικοσυστήματος, παρεμπόδιση της αναπαραγωγής των ζώντων οργανισμών καθώς και θανάτωση ψαριών. Επίσης λόγω της μείωσης του pH παρατηρείται περαιτέρω διαλυτοποίηση των μετάλλων με αποτέλεσμα να γίνεται ευκολότερη η πρόσληψη των τελευταίων από τους υδρόβιους οργανισμούς και να αυξάνεται η τοξικότητα.

Η αύξηση των κυανούχων ενώσεων στα επιφανειακά νερά επιδρά με καταστροφικό τρόπο στους ζώντες οργανισμούς που υπάρχουν σε αυτά. Για παράδειγμα η φωτο-αποσύνθεση των σιδηρούχων προκαλεί υψηλή θνησιμότητα στα ψάρια. (Merian, 1991)

1.2.2 Υπόγεια ύδατα

Τα μακροχρόνια προβλήματα που παρουσιάζονται στο υπόγειο νερό λόγω της παρουσίας μεταλλικών ιόντων οφείλονται στο ότι τα μεταλλικά ιόντα επιδρούν στην τοξικότητα, στην οξύτητα και το ποσοστό των ολικών διαλυμένων στερεών στο νερό.

Όπως και και στα επιφανειακά νερά έτσι και στους υπόγειους υδροφορείς, η αύξηση των ολικών διαλυμένων στερεών μπορεί να δημιουργήσει πρόβλημα υγείας όμως αποτελεί κυρίως οικονομικό πρόβλημα γιατί το νερό θα πρέπει να υποστεί επεξεργασία πριν την κατανάλωσή του.

Η δημιουργία όξινου περιβάλλοντος ίσως είναι μία από τις σοβαρότερες και μακροχρόνιες επιπτώσεις της ύπαρξης μεταλλικών ιόντων στα υπόγεια νερά. Η ύπαρξη αυτού του όξινου περιβάλλοντος μπορεί να δημιουργηθεί πολλά χρόνια μετά την απόθεση απόβλητων που φέρουν μέταλλα στον αποδέκτη. Τα μέταλλα τα οποία είναι τοξικά (βάριο, χρώμιο, χαλκός, κάδμιο) ενεργοποιούν την τοξική τους δράση κάτω από όξινες συνθήκες. Επίσης η οξειδωση των θειούχων ενώσεων που περιέχονται στα απόβλητα κινητοποιούν τα τοξικά μέταλλα σε μεγάλες συγκεντρώσεις. (Merian, 1991)

1.3 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Υπάρχουν πολυάριθμες τεχνολογίες που εφαρμόζονται για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα. Η χημική καθίζηση είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος απομάκρυνσης. Εκτός της χημικής καθίζησης, η ιοντοανταλλαγή, ο διαχωρισμός μεμβρανών και η προσρόφηση είναι κάποιες άλλες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα.

1.3.1 Χημική καθίζηση

Η δυνατότητα προσαρμογής του pH είναι πολύ σημαντική όχι μόνο για την σταθεροποίηση των αποβλήτων, αλλά και γιατί διευκολύνει εκείνες τις χημικές διεργασίες κατά τις οποίες απομακρύνονται οι ανεπιθύμητες ουσίες. Για παράδειγμα η χημική καθίζηση εξαρτάται άμεσα από το pH των υδατικών διαλυμάτων. Αυτό συμβαίνει γιατί το pH καθορίζει τα χημικά είδη των ανεπιθύμητων ουσιών που θα υπάρξουν και επηρεάζει τη διαλυτότητα των ιζημάτων. Προσαρμόζοντας δηλαδή κατάλληλα το pH, η διαλυτότητα των τοξικών μετάλλων μειώνεται. Για να γίνει 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 τα οποία μπορούν να απομακρυνθούν με καθίζηση. Τα υδροξείδια των μετάλλων

παρουσιάζουν τη μικρότερη δυνατή διαλυτότητα σε βασικό περιβάλλον. Στην περίπτωση που τα απόβλητα περιέχουν περισσότερα από ένα μέταλλα, η χημική καθίζηση είναι καλύτερο να λάβει χώρα σε πολλαπλά στάδια έτσι ώστε να δημιουργηθούν οι κατάλληλες τιμές pH, κατά τις οποίες θα υπάρξει καλύτερη καθίζηση για το κάθε μέταλλο. (Masters,1998)

1.3.2 Ιονταλλαγή

Η ιονταλλαγή γίνεται με τη χρήση στρωμάτων συνθετικών υλικών. Στα ιονταλλακτικά στρώματα (ρητίνες) λόγω της χημικής σύνθεσής τους, ένα ιόν με το οποίο έχει προκορεστεί η ρητίνη εναλλάσσεται με το ανεπιθύμητο ιόν του νερού. Η λειτουργία των ιονταλλακτικών ρητινών είναι διακοπτόμενη και όταν η ρητίνη δεν έχει δυνατότητα περαιτέρω ιονταλλαγής, γίνεται αναγέννηση. Στην απλούστερη περίπτωση το εξαντλημένο ιονταλλακτικό στρώμα αναγεννάτε με τη χρήση περίσσειας του ιόντος προκορεσμού. Υπό ιδανικές συνθήκες δεν πρέπει να λαμβάνει χώρα μόνιμη αλλαγή στις ιονταλλακτικές ρητίνες και γενικώς άλλες αλλαγές πέρα από την αντιστρέψιμη αλλαγή του ιόντος. Βέβαια, πάντα μερικές μη αντιστρέψιμες δράσεις λαμβάνουν χώρα και το υλικό της ιονταλλακτικής ρητίνης μετά από πολλές χρήσεις πρέπει να αντικαθίστανται. (Λέκκας, 1996)

1.3.3 Διαχωρισμός μεμβρανών

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 και 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)

1.4 Μέθοδοι απομάκρυνσης συγκεκριμένων βαρέων μετάλλων

1.4.1 Αρσενικό

Το αρσενικό υπάρχει κυρίως στα απόβλητα που προέρχονται από τη μεταλλουργική βιομηχανία, την παραγωγή κεραμικών και γυαλικών καθώς και από την βυρσοδεψία. Το αρσενικό απομακρύνεται από τα απόβλητα με χημική καθίζηση. Καλύτερη απομάκρυνση παρατηρείται όταν το αρσενικό υπάρχει με την μορφή του AsO_4^{3-} παρά ως AsO_2^- . Γι αυτό το λόγο το AsO_2^- οξειδώνεται σε AsO_4^{3-} πριν την διεργασία. Με αυτή τη διαδικασία η εκροή μπορεί να είναι επιβαρημένη με αρσενικό με ποσότητες των 0,05 mg/l. Όταν οι συγκεντρώσεις του αρσενικού είναι μικρές τότε δυνατή επεξεργασία θεωρείται και η προσρόφηση με ενεργό άνθρακα. (Wesley, 2000)

1.4.2 Βάριο

Η παρουσία του βαρίου προέρχεται κυρίως από απόβλητα βιομηχανιών χρωμάτων, κεραμικών και γυάλινων ειδών. Το βάριο απομακρύνεται από το διάλυμα με χημική καθίζηση με τη μορφή του θειικού βαρίου το οποίο είναι εξαιρετικά. Μια άλλη μέθοδος που χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του βαρίου είναι η ιονταλλαγή. (Wesley, 2000)

1.4.3 Κάδμιο

Το κάδμιο εμφανίζεται σε απόβλητα που προέρχονται από την μεταλλουργία, την βιομηχανία κεραμικών, φωτογραφίας, χρωμάτων και τη χημική βιομηχανία. Το κάδμιο απομακρύνεται κυρίως με χημική καθίζηση και ιονταλλαγή. Έτσι δημιουργείται υδροξείδιο του καδμίου, το οποίο είναι αδιάλυτο σε βασικό pH. Το κάδμιο μέσα στο διάλυμα φτάνει την συγκέντρωση των 1 mg/l σε pH 8 και τα 0.05 mg/l σε pH 10 με 11. Με επεξεργασία με υδροξείδιο του σιδήρου σε pH 6.5 η συγκέντρωση μειώνεται στα 0.008mg/l, ενώ σε pH 8.5 η συγκέντρωση μειώνεται στα 0.05 mg/l. (Wesley, 2000)

1.4.4 Χαλκός

Η παρουσία του χαλκού στα βιομηχανικά απόβλητα προέρχεται κυρίως από τις διεργασίες επιμετάλλωσης και από διάφορες χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα. Συνήθως αφαιρείται με χημική καθίζηση, ιονταλλαγή, εξάτμιση, προσρόφιση και ηλεκτροδιάλυση. Η ιονταλλαγή καθώς και η προσρόφιση με ενεργό άνθρακα χρησιμοποιούνται για να επεξεργαστούν απόβλητα τα οποία περιέχουν χαλκό σε συγκεντρώσεις μικρότερες από 200 mg/l. Όταν εφαρμόζεται χημική καθίζηση για την απομάκρυνση του χαλκού, ο τελευταίος καθιζάνει με τη μορφή του υδροξειδίου του χαλκού σε βασικό pH. Στην περίπτωση που υπάρχει μεγάλη συγκέντρωση θεικών ιόντων θα καθιζήσει και θεικό ασβέστιο. Σε αυτήν την περίπτωση είναι αναγκαία η χρήση καυστικού νατρίου έτσι ώστε να απομακρυνθούν τυχόν προσμίξεις. Σύμφωνα με εργαστηριακές έρευνες με τη χημική καθίζηση οι εκροές του χαλκού φτάνουν τα 0.01 με 0.02 mg/l. (Wesley, 2000)

1.4.5 Σίδηρος

Ο σίδηρος εμφανίζεται στα απόβλητα των εργοστασίων που επεξεργάζονται πρώτες ύλες, στα απόβλητα της βιομηχανίας χρωμάτων, καθώς και στα απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία μετάλλων και χημικών διεργασιών. Ο σίδηρος εμφανίζεται με τη μορφή του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου ανάλογα με το pH και τη συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου. Σε βασικό pH και παρουσία οξυγόνου ο διαλυτός δισθενής σίδηρος οξειδώνεται σε τρισθενή σίδηρο, που υδρολύεται αμέσως σε μορφή αδιάλυτου τρισθενούς υδροξειδίου του νατρίου το οποίο καθιζάνει. Σε υψηλά pH το τρισθενές υδροξείδιο του σιδήρου διαλυτοποιείται λόγω του μετασχηματισμού του σε $\text{Fe}(\text{OH})_4^-$. Οι δύο αυτές μορφές του σιδήρου μπορούν να διαλυτοποιηθούν και στην περίπτωση που ενωθούν με κυάνιο. Η χημική οξείδωση πραγματοποιείται σε pH 7. (Wesley, 2000)

1.4.6 Μόλυβδος

Ο μόλυβδος εμφανίζεται στα απόβλητα που προέρχονται από την επεξεργασία μπαταριών. Ο μόλυβδος συνήθως καθιζάνει με τη μορφή PbCO_3 ή $\text{Pb}(\text{OH})_2$. Ο μόλυβδος καθιζάνει ικανοποιητικά ως ανθρακικός μόλυβδος και οι εκροές του

φτάνουν τα 0.01-0.03 mg/l σε pH 9.0-9.5. Η καθίζηση με ασβέστιο σε pH 11.5 δίνει συγκεντρώσεις εκροών 0.019-0.2 mg/l. (Wesley, 2000)

1.4.7 Υδράργυρος

Ο υδράργυρος εμφανίζεται σε απόβλητα που προέρχονται από την ηλεκτρική και ηλεκτρονική βιομηχανία, την βιομηχανία παρασιτοκτόνων καθώς και στην βιομηχανία εκρηκτικών. Ακόμα ο υδράργυρος χρησιμοποιείται ως καταλύτης στην χημική και πετροχημική βιομηχανία. Ο υδράργυρος μπορεί να απομακρυνθεί από τα υγρά απόβλητα με χημική καθίζηση, ιονταλλαγή και με προσρόφηση. Τα ιόντα του υδραργύρου μπορούν να μειωθούν όταν έρθουν σε επαφή με τα ιόντα χαλκού και ψευδαργύρου. Σε μερικές περιπτώσεις η ανάκτηση του υδραργύρου επιτυγχάνεται με διύλιση. Για να πραγματοποιηθεί η χημική καθίζηση πρέπει ο υδράργυρος να οξειδωθεί σε ιόν του υδραργύρου. (Wesley, 2000)

1.4.8 Μαγνήσιο

Το μαγνήσιο παρουσιάζεται στα απόβλητα της βιομηχανίας επεξεργασίας χάλυβα, κεραμικών, γυάλινων ειδών και χρωμάτων. Η ανάκτηση του μαγνησίου γίνεται με χημική καθίζηση. Συνήθως πραγματοποιείται σε pH μεγαλύτερο του 9.4 με την προσθήκη χημικών οξειδωτικών, που μετατρέπουν το ιόν του μαγνησίου σε αδιάλυτο διοξείδιο του μαγνησίου. Η παρουσία του χαλκού και του διοξειδίου του χλωρίου αυξάνει τον ρυθμό οξείδωσης του μαγνησίου και τη μετατροπή του σε αδιάλυτη μορφή. (Wesley, 2000)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

2.1 Εισαγωγή

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* (Noll, 1992)

Η προσρόφηση σε στερεούς προσροφητές έχει μεγάλη περιβαλλοντική σημασία λόγω του ότι μπορούν να απομακρύνουν αποτελεσματικά ρυπαντές τόσο από την αέρια, όσο και από την υγρή φάση. Λόγω της υψηλής απομάκρυνσης των ρυπαντών που επιτυγχάνεται η διεργασία αυτή χρησιμοποιείται συχνά στο τέλος της επεξεργασίας νερού ή αποβλήτων. (Noll, 1992)

Ο πιο διαδεδομένος προσροφητής είναι ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος χρησιμοποιείται συνήθως για την απομάκρυνση της οσμής, της γεύσης και του χρώματος τα οποία προκαλούνται από ίχνη ρυπαντών. Η μεγάλη προσροφητική του ικανότητα και προσαρμοστικότητα έχουν διευρύνει την εφαρμογή του στην επεξεργασία βιομηχανικών αποβλήτων. Σε πολλές εφαρμογές του στη βιομηχανία η αναγέννηση και η επαναχρησιμοποίηση των ρυπαντών που έχουν απομακρυνθεί είναι εφικτή, αν βέβαια η διαδικασία είναι αναστρέψιμη. (Noll, 1992)

2.2 Θεωρία προσρόφησης

Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παριστάνεται με μία χημική αντίδραση της παρακάτω μορφής:



Όπου,

A , το προσρόφημα

B , ο προσροφητής

AB , η ένωση προσρόφησης

Τα προσροφημένα μόρια συγκρατούνται στην επιφάνεια του προσροφητή με διάφορες χημικές δυνάμεις (όπως δεσμούς υδρογόνου, αλληλεπιδράσεις διπόλων), δυνάμεις Van der Waals και ηλεκτρικές δυνάμεις έλξεις. Στην περίπτωση που η προσρόφηση οφείλεται σε ηλεκτρικές δυνάμεις έλξεις έχουμε την ειδική περίπτωση των ιονταλλακτών, όπου το διαλυμένο ιόν συγκρατείται στην επιφάνεια του προσροφητή από αντίθετα ηλεκτροστατικά φορτία. Η προσρόφηση που οφείλεται στις δυνάμεις Van der Waals, ονομάζεται φυσική προσρόφηση, σε αυτή τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης. Εάν το προσρόφημα αντιδρά χημικά με την επιφάνεια προσρόφησης έχουμε τη χημική προσρόφηση (Λέκκας, 1996)

Η θερμότητα που εκλύεται από τη φυσική προσρόφηση είναι χαμηλή συγκρίνοντάς την με αυτή που εκλύεται από τη χημική. Ωστόσο η θερμότητα της προσρόφησης δεν χρησιμοποιείται ως κριτήριο διαχωρισμού μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης. Το ανώτερο όριο της θερμότητας που εκλύεται κατά τη φυσική προσρόφηση μπορεί να είναι υψηλότερο από 20 kcal / mole όταν ο προσροφητής έχει πολύ στενούς πόρους. Η θερμότητα αντίστοιχα που εκλύεται από χημική προσρόφηση κυμαίνεται από 20 kcal / mole μέχρι και πάνω από 100 kcal / mole. Έτσι μόνο οι πολύ υψηλές ή οι πολύ χαμηλές τιμές της θερμότητας της προσρόφησης μπορούν να θεωρηθούν ως κριτήριο διαχωρισμού. (Noll, 1992)

2.2.1 Δυνάμεις αλληλεπίδρασης

Η φυσική προσρόφηση των μη πολικών στερεών αποδίδεται στις δυνάμεις αλληλεπίδρασης μεταξύ της επιφάνειας του στερεού και των γραμμομορίων προσροφήματος. Αυτές οι δυνάμεις είναι παρόμοιες με τις δυνάμεις Van der Waals (έλξης – απώθησης) μεταξύ των γραμμομορίων. Οι δυνάμεις έλξης στις οποίες συμμετέχουν τα πρωτόνια και τα ηλεκτρόνια του συστήματος είναι αρχικά ηλεκτροστατικές και καταλήγουν σε δυνάμεις διάχυσης. Αυτές οι δυνάμεις υπάρχουν σε πολλές μορφές και πάντα δρουν ως δυνάμεις έλξης μεταξύ γειτονικών ατόμων και γραμμομορίων ανεξάρτητα με το αν αυτά είναι ανόμοια. Είναι πάντα παρούσες ανεξάρτητα από τη φύση των άλλων αλληλεπιδράσεων και συχνά παίζουν σημαντικό ρόλο στη σχέση προσροφητή - προσροφήματος. Η φύση των δυνάμεων διάχυσης έγινε γνωστή το 1930 στο Λονδίνο. (Noll, 1992)

2.2.2 Κινητική προσρόφησης

Η απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων με προσρόφηση σε πορώδη προσροφητή ακολουθεί τα παρακάτω στάδια.

1. Μεταφορά των προσροφημένων μορίων από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητή.
2. Μεταφορά των προσροφημένων μορίων δια μέσου του λεπτού στρώματος του υγρού, που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητή.
3. Διάχυση δια μέσου των πόρων, όταν το προσροφητικό υλικό είναι πορώδες.
4. Προσρόφηση των μορίων από την ενεργή επιφάνεια, δημιουργία των δεσμών προσρόφησης.

Το πρώτο και το τέταρτο στάδιο είναι πολύ γρήγορα. Το δεύτερο και το τρίτο είναι περιοριστικά στάδια. (Λέκκας, 1996)

2.3 Ισόθερμες προσρόφησης

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 προσροφείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή, q_e , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, C_e , ονομάζεται *ισόθερμη προσρόφησης*. (Λέκκας, 1996)

2.3.1 Ταξινόμηση των ισόθερμων της προσρόφησης

Η πλειοψηφία των ισόθερμων της προσρόφησης μπορεί να ταξινομηθεί σε έξι τύπους (Noll, 1992). Στις περισσότερες περιπτώσεις, όπου υπάρχει χαμηλή κάλυψη επιφάνειας, η ισόθερμη καταλήγει σε γραμμική μορφή, η οποία συχνά αναφέρεται ως νόμος του Henry.

- ◆ Η ισόθερμη τύπου I (Langmuir) είναι κοίλη ως προς τον άξονα P/P_0 και το n πλησιάζει μια οριακή τιμή καθώς το P/P_0 τείνει να γίνει 1. Η ισόθερμη τύπου I δίνεται από στερεά με μικρούς πόρους και μικρή επιφάνεια.
- ◆ Η ισόθερμη τύπου II είναι η συνήθης μορφή ισόθερμης με έναν μη πορώδες ή μικροπορώδες προσροφητή. Η αρχή του σχεδόν γραμμικού τμήματος της ισόθερμης συχνά δείχνει το στάδιο στο οποίο η επιφάνεια έχει καλυφθεί μονοστρωματικά και αρχίζει η πολυστρωματική προσρόφηση.
- ◆ Η ισόθερμη τύπου III είναι κυρτή στον άξονα P/P_0 καθ' όλη τη διάρκεια της προσρόφησης και για αυτό το λόγο δεν υπάρχουν σημεία καμπής. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου δεν είναι συνηθισμένες, συνήθως συμβαίνουν κατά την προσρόφηση αεριοποιούμενου νερού από μη πορώδη άνθρακα.

- ◆ Τα χαρακτηριστικά της ισόθερμης τύπου IV είναι η φάση υστέρησής της η οποία λαμβάνει χώρα στο μεσοπορώδες (βρίσκεται ανάμεσα του μικροπορώδους και μακροπορώδους). Οι ισόθερμες τύπου IV εμφανίζονται σε πολλούς μεσοπορώδεις βιομηχανικούς προσροφητές.
- ◆ Η ισόθερμη τύπου V είναι ασυνήθιστη. Συνδέεται με την ισόθερμη τύπου III γιατί και σε αυτήν η αλληλεπίδραση προσροφητή – προσροφήματος είναι αδύναμη, αλλά η συγκεκριμένη επιτυγχάνεται με προσροφητές συγκεκριμένου πορώδους.
- ◆ Η ισόθερμη τύπου VI απεικονίζει μία βηματική πολυστρωματική προσρόφηση σε μία μη πορώδη επιφάνεια. (Noll, 1992)
- ◆ Οι πιο συχνά χρησιμοποιούμενες μαθηματικές σχέσεις συσχετισμού των δύο μεγεθών - q_e και C_e – είναι οι ισόθερμες Freundlich και Langmuir. Η εξίσωση Freundlich είναι εμπειρική και πολλά πειραματικά δεδομένα περιγράφονται με ικανοποιητική ακρίβεια. Η εξίσωση του Freundlich έχει τη μορφή:

$$q_e = K C_e^{1/n} \quad (2.1)$$

Πολλές φορές η εξίσωση (1.1) χρησιμοποιείται με τη μορφή της εξίσωσης (2.2), που είναι γραμμικοποιημένη:

$$\log q_e = \log K + 1/n \log C_e \quad (2.2)$$

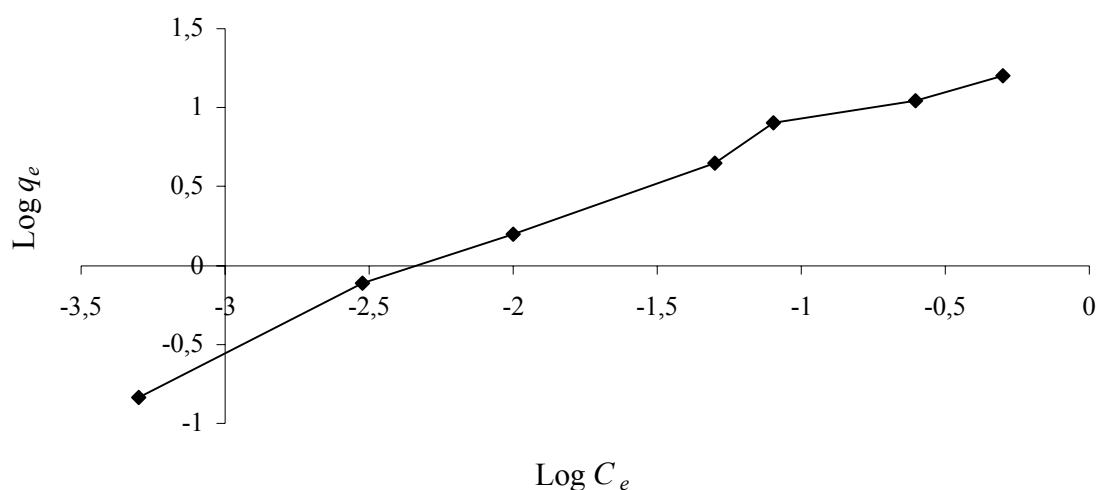
Όπου,

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

Όταν το n είναι μεγάλο, το $1/n$ γίνεται μικρό και από την σχέση 2.1 φαίνεται ότι το q_e γίνεται ανεξάρτητο της συγκέντρωσης C_e . Η ισόθερμη καμπύλη (q_e, C_e) γίνεται οριζόντια και η προσρόφηση ονομάζεται μη αντιστρεπτή. (Λέκκας, 1996) Όταν το $1/n$ είναι μεγάλο ο δεσμός προσρόφησης είναι ασθενής και το q_e εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του C_e . Η σταθερά K δείχνει τη δυναμικότητα του προσροφητικού για τη συγκεκριμένη ουσία.

Η εξίσωση 2.2 δεν ισχύει για οποιαδήποτε τιμή του C_e . Η τιμή του q_e αυξάνει βέβαια ακόμα καθώς η C_e αυξάνει, αλλά όταν το q_e έχει την τιμή κορεσμού, περαιτέρω αύξηση του C_e δεν έχει την ίδια επίπτωση στην τιμή του q_e .

Ο προσδιορισμός των σταθερών K και n πραγματοποιείται μετά από λογαρίθμιση της εξίσωσης 2.1 (Σχήμα 2.1).



Σχήμα 1.7 Παράδειγμα υπολογισμού σταθερών *Freundlich*, K_F και n .

Η εξίσωση του Langmuir παριστάνεται από την εξίσωση 2.3:

$$q_e = \frac{Q^0 \times b \times C_e}{(1 + b \times C_e)} \quad (2.3)$$

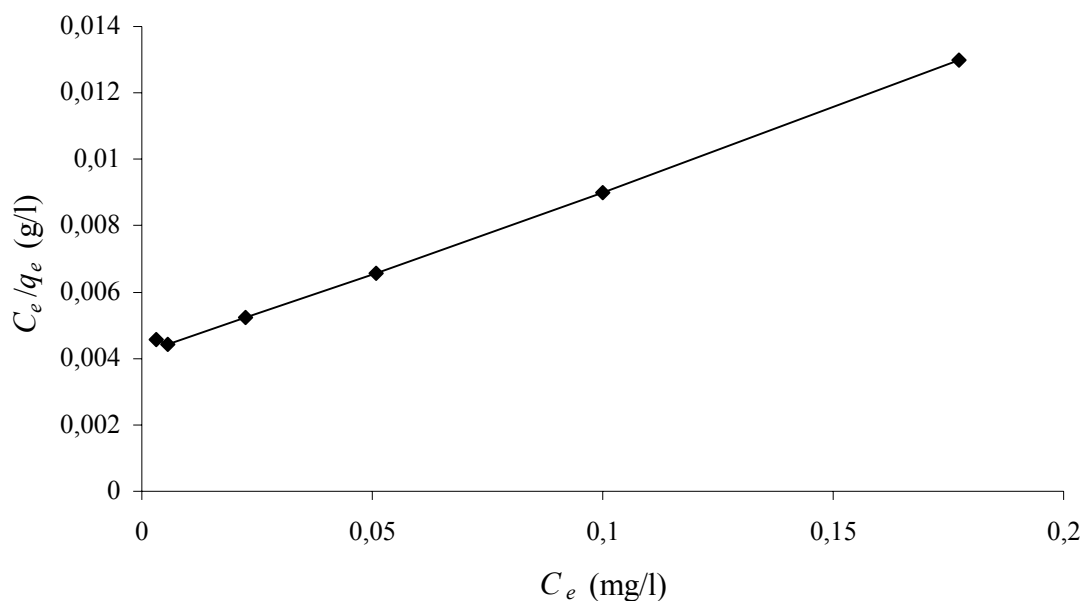
Όπου

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

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

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

Οι τιμές των Q^0 , b μπορούν να προσδιοριστούν μετά από γραφική απεικόνιση των παραγόντων C_e/q_e και C_e (Σχήμα 2.2).



Σχήμα 2.2 Παράδειγμα υπολογισμού σταθερών *Langmuir*, Q^0 και b .

Η ισόθερμη Langmuir βασίζεται στις παρακάτω υποθέσεις:

- (1) ένας συγκεκριμένος αριθμός θέσεων έτοιμων να δεχθούν τα προσροφημένα μόρια είναι διαθέσιμες στην επιφάνεια του προσροφητή, οι οποίες διαθέτουν την ίδια ενέργεια.
- (2) η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή.

Η εξίσωση αυτή φτάνει σε ισορροπία όταν ο ρυθμός με τον οποίο προσροφώνται τα μόρια στην επιφάνεια είναι ίδιος με αυτόν με τον οποίο αποδεσμεύονται από την επιφάνεια. (Metcalf & Eddy, 2003)

2.4 Ζώνη μεταφοράς μάζας

Όταν έχουμε μια ζώνη προσροφητικού υλικού σε λειτουργία, η προσρόφηση γίνεται αρχικά στο πάνω μέρος του στρώματος και όταν αυτό φτάσει στο σημείο ισορροπίας, το μέτωπο της προσρόφησης μεταφέρεται χαμηλότερα. Παρατηρείται δηλαδή μία ζώνη μεταφοράς μάζας -ZMM. Στη ZMM έχουμε σταδιακή αύξηση της συγκέντρωσης στο διάλυμα από C_e σε μηδέν και της συγκέντρωσης πάνω στον προσροφητή από μηδέν σε q_e . Στο υλικό προσρόφησης πάνω από τη ZMM έχουμε συνθήκες ισορροπίας, ενώ χαμηλότερα της ZMM δεν γίνεται προσρόφηση. Το μήκος της ZMM εξαρτάται από όλους τους παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση, δηλαδή από τους κόκκους του προσροφητικού υλικού, τη θερμοκρασία και τη διαλυτότητα της προσροφηθείσας ουσίας. Ως συγκέντρωση διαρροής C_B ορίζεται η μέγιστη αποδεκτή συγκέντρωση, στην έξοδο της στήλης προσρόφησης. Όταν στη έξοδο παρατηρηθεί αυτή η συγκέντρωση, το προσροφητικό υλικό πρέπει να αντικατασταθεί.

Το κρίσιμο βάθος της στήλης $L_{critical}$ είναι το βάθος που οδηγεί στην εμφάνιση της συγκέντρωσης διαρροής στην έξοδό της. Επομένως το κρίσιμο βάθος είναι ίσο με το μήκος της ZMM. Η συγκέντρωση διαρροής είναι η συγκέντρωση που δεν πρέπει να ξεπερασθεί στην έξοδό. (Λέκκας, 1996)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

ΦΘΗΝΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

3.1 Απομάκρυνση μετάλλων

Ο ενεργός άνθρακας είναι το πιο διαδεδομένο προσροφητικό υλικό στα συστήματα επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων. Όμως είναι ένα ακριβό υλικό του οποίου η τιμή αυξάνεται με την αύξηση της ποιότητάς του. Επιπρόσθετα ο ενεργός άνθρακας απαιτεί την προσθήκη κάποιων ουσιών, έτσι ώστε να βελτιωθεί η ικανότητά του στην απομάκρυνση κάποιων μετάλλων. Για το λόγο αυτό, η χρήση του σε μικρές κυρίως βιομηχανίες δεν είναι ιδιαίτερα προσιτή, εξαιτίας του υψηλού του κόστους.

Λόγω των παραπάνω προβλημάτων, υπήρξε ενδιαφέρον για την εύρεση – χρήση νέων προσροφητικών υλικών (χαμηλού κόστους) με σκοπό να αντικαταστήσουν τον ενεργό άνθρακα. Η προσοχή στράφηκε κυρίως σε διάφορους προσροφητές, οι οποίοι είχαν την ικανότητα να σχηματίζουν δεσμούς με τα μέταλλα και να είναι ικανοί να απομακρύνουν τα ανεπιθύμητα βαρέα μέταλλα από το ρυπασμένο νερό, σε χαμηλό κόστος. Εξαιτίας του χαμηλού τους κόστους και της ευρείας διαθεσιμότητάς τους, υλικά όπως: το *chitosan*, ο ζεόλιθος, ο πηλός και κάποια προϊόντα που παράγονται από τις διεργασίες επεξεργασίας των βιομηχανικών αποβλήτων, έχουν αναφερθεί κατά καιρούς στη βιβλιογραφία. (Babel and Kurtniawan, 2003)

3.1.1 Chitosan

Η χιτίνη είναι το δεύτερο σε αφθονία (μετά την κυτταρίνη) φυσικό βιοπολυμερές. Ωστόσο το *Chitosan* χρήζει μεγαλύτερης σημασίας από την χιτίνη, λόγω της μοριακής του δομής, η οποία είναι παρόμοια με αυτή της κυτταρίνης. Το *Chitosan* έχει προσελκύσει μεγάλο ενδιαφέρον ως προσροφητικό υλικό βαρέων μετάλλων, εξαιτίας της υψηλής ικανότητας σχηματισμού δεσμών με τα μέταλλα και του χαμηλού του κόστους, συγκρίνοντάς το με τον ενεργό άνθρακα. Το *Chitosan* παράγεται με αλκαλίωση από την χιτίνη, η οποία βρίσκεται σε αφθονία στα κελύφη των οστρακοειδών και των καρκινοειδών. Σε Ασιατικές χώρες, όπως Ταϊλάνδη,

Ιαπωνία και Κίνα χρησιμοποιούν τα περισσεύματα των εργοστασίων επεξεργασίας αλιευμάτων, όπως κελύφη από αστακούς, γαρίδες κ.λ.π, για την παραγωγή του chitosan. Έχει εκτιμηθεί ότι το κόστος παραγωγής του *Chitosan* ανέρχεται στα 15,43 \$ / kg . Συνεπώς το *Chitosan* παρέχει πολλά πλεονεκτήματα για την εφαρμογή του στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. (Babel and Kurniawan, 2003)

Πολλές έρευνες έχουν γίνει για το *Chitosan* τα τελευταία χρόνια. Το 1988 είχε μελετηθεί ευρέως η χρησιμοποίηση του *Chitosan* για την απομάκρυνση του Cd και απεδείχθη ότι η προσροφητική ικανότητα του *Chitosan* ανέρχεται στα 5,93 mg Cd / gr *Chitosan* σε pH 4 – 8,3.

Μία παρόμοια έρευνα έδειξε ότι η προσροφητική ικανότητα του *Chitosan* σε μέταλλα όπως Hg, Cu, Ni και Zn ήταν 815, 222, 164 και 75 mg/gr αντίστοιχα. Ωστόσο, διαφορετικά αποτελέσματα για την απομάκρυνση του Hg αναφέρθηκαν σε μία πρόσφατη έρευνα, η οποία έδειξε ότι η προσροφητική ικανότητα του *Chitosan* ως προς τον Hg ανέρχεται στα 430 mg Hg / gr *Chitosan*. Αυτή η διαφορά οφείλεται στο γεγονός ότι το *Chitosan* που χρησιμοποιήθηκε στην τελευταία έρευνα είχε μέγεθος που κυμαινόταν από 1,25 – 2,5 mm, έναντι 0,21 – 1 mm που χρησιμοποιήθηκε στην προηγούμενη έρευνα. Η μείωση συνεπώς του μεγέθους του *Chitosan* αυξάνει την επιφάνεια προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων, με αποτέλεσμα να υπάρχει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης αυτών. (Babel and Kurniawan, 2003)

Η αλληλεπίδραση μεταξύ του *Chitosan* και του εξασθενούς Cr⁺⁶ έχει ερευνηθεί ευρέως και παρατηρήθηκε ότι σε pH = 4 η ικανότητα προσρόφησης είναι 273 grCr⁺⁶/gr *Chitosan*. Σε έρευνα που διεξήχθη το 1996 απεδείχθη ότι η προσροφητική ικανότητα του *Chitosan* ήταν μεγαλύτερη για τον Hg σε σχέση με το Cu, Ni, Cd και Pb.

Συμπερασματικά, οι παραπάνω έρευνες έδειξαν ότι το *Chitosan* είναι ένα καλό προσροφητικό υλικό για όλα τα βαρέα μέταλλα. Είναι ευρέως γνωστό ότι η εξαιρετική προσροφητική του συμπεριφορά στην απομάκρυνση των μετάλλων συνδέεται με: α) την υψηλή υδρόφιλη συμπεριφορά του λόγω των πολλών υδροξυλικών ομάδων, β) το μεγάλο αριθμό αμινομάδων, που είναι εξαιρετικά ενεργές και γ) την ευμετάβλητη δομή της πολυμερής αλυσίδας του *Chitosan*, που του δίνει τη

δυνατότητα να διαμορφώνεται κατάλληλα για την προσρόφηση των ιόντων (Babel and Kurniawan, 2003).

3.1.2 Ζεόλιθος

Ο φυσικός ζεόλιθος προκύπτει από την κρυστάλλωση του άλατος του αλουμινίου και αποτελείται από τετραεδρικά γραμμομόρια τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με άτομα οξυγόνου. Ο φυσικός ζεόλιθος έχει κερδίσει των ενδιαφέρον των ερευνητών λόγω του ότι έχει μεγάλη ιονταλλακτική ικανότητα. Μεγάλα αποθέματα φυσικού ζεόλιθου βρίσκονται σε χώρες όπως: Ελλάδα, Αγγλία, Ιταλία, Μεξικό Ιράν, Ιορδανία και λόγω του χαμηλού τους κόστους μπορούν να χρησιμοποιηθούν στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων όταν αυτά είναι ρυπασμένα με βαρέα μέταλλα. Το κόστος του ζεόλιθου είναι πολύ μικρό και κυμαίνεται από 0,03 – 0,12 \$/kg. Υπάρχουν πολλά είδη φυσικού ζεόλιθου, δύο από τα οποία είναι το *clinoptilolite* και το *chabazite*.

Το 1990 έγινε μία έρευνα για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα χρησιμοποιώντας *clinoptilolite*. Βρέθηκε ότι το *clinoptilolite* μπορεί να απομακρύνει Pb και Cd, ενώ η απομάκρυνση ήταν 1,4 και 1,2 mg/gr *clinoptilolite* αντίστοιχα. Λαμβάνοντας υπόψη τον παράγοντα θερμοκρασία στην προσροφητική διαδικασία, σημειώθηκε πως τα μέταλλα προσροφώνται καλύτερα σε μεγάλες θερμοκρασίες, διότι σε αυτές τις θερμοκρασίες ενεργοποιούνται. (Babel and Kurniawan, 2003)

Σε περαιτέρω έρευνες έγινε σύγκριση της προσροφητικής ικανότητας των δύο ειδών του φυσικού ζεόλιθου του *clinoptilolite* και του *chabazite*. Οι δύο αυτοί ζεόλιθοι συγκρίθηκαν για τα παρακάτω βαρέα μέταλλα: Pb, Cd, Cu, Zn, Ni και Co. Σημειώθηκε ότι και οι δύο ζεόλιθοι είχαν 100% προσροφητική ικανότητα για συγκέντρωση μετάλλου 10 mg/l. Αξίζει να σημειωθεί ότι η προσροφητική ικανότητα των δύο ζεόλιθων εξαρτάται από το είδος του μετάλλου που πρόκειται να προσροφηθεί, αλλά στην περίπτωση του Pb και οι δύο ζεόλιθοι είχαν εξαιρετική απόδοση. Τέλος εξετάστηκε η αλληλεπίδραση του Pb, του Cd και του Cr στο *clinoptilolite*, τα οποία δρουν ανταγωνιστικά όσον αφορά στην ανταλλαγή ιόντων και βρέθηκε ότι οι διαλυμένες μορφές του Pb και Cd είχαν απομακρυνθεί επιτυχώς σε όξινο περιβάλλον. Ακόμα βρέθηκε, πως παρουσία του Cr⁺⁶ μειώνει την απομάκρυνση των Pb και Cd. Σημειώθηκε επίσης ότι ο ζεόλιθος έχει υψηλότερη ικανότητα

ανταλλαγής κατιόντων με το Ni και το Cu απ' ότι έχει με τον Zn, το Cr⁺³ και το Fe⁺². (Babel and Kurniawan, 2003)

Συμπερασματικά τα αποτελέσματα που λήφθηκαν έδειξαν πως ο ζεόλιθος μπορεί να απομακρύνει βαρέα μέταλλα από βιομηχανικά απόβλητα και να αντικαταστήσει τον υψηλού κόστους ενεργό άνθρακα. Ωστόσο η χαμηλή διαπερατότητα του ζεόλιθου απαιτεί τεχνική υποστήριξη όταν αυτός χρησιμοποιείται σε στήλη (Babel and Kurniawan, 2003)

3.1.3 Πηλός

Ο πηλός είναι ακόμα μία σημαντική εναλλακτική λύση για να αντικατασταθεί ο ενεργός άνθρακας λόγω του χαμηλού του κόστους το οποίο κυμαίνεται από 0,04 – 0,12 \$/kg. Ως αποτέλεσμα είναι 20 φορές φθηνότερο από τον ενεργό άνθρακα. Όπως και ο ζεόλιθος τα μεταλλικά στοιχεία του πηλού είναι επίσης σημαντικά ανόργανα συστατικά του χώματος. Για το λόγο αυτό ένα πλήθος ερευνών έχει πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας πηλό, κυρίως μοντμοριλονίτη έτσι ώστε να εξετασθεί η αποδοτικότητα για την απομάκρυνση μετάλλων όπως ο Zn, ο Pb, και το Al. Η προσροφητική του ικανότητα απορρέει από την ιονταλλακτική του ικανότητα καθώς και από την μεγάλη επιφάνεια των κόκκων. Τα αρνητικά φορτισμένα μεταλλικά ιόντα του πηλού προσδίδουν στον πηλό την ικανότητα να προσελκύει μεταλλικά ιόντα. Χώρες όπως: η Λιθουανία, η Γεωργία, το Καζακστάν και οι ΗΠΑ, είναι γνωστές για τα μεγάλα αποθέματα που διαθέτουν. (Babel and Kurniawan, 2003)

Το 1989 συγκρίθηκε η προσροφητική ικανότητα του μοντμοριλονίτη και του καολινίτη για την απομάκρυνση του Pb και του Cd και βρέθηκε ότι η προσροφητική ικανότητα του μοντμοριλονίτη είναι μεγαλύτερη από αυτή του καολινίτη. Ακόμα εξετάστηκε η προσροφητική ικανότητα του μοντμοριλονίτη για το Cd και τον Zn, όπου βρέθηκε ότι ο Zn προσροφήθηκε σε μεγαλύτερες ποσότητες απ' ότι το Cd γεγονός που οφείλεται στο ότι ο Zn έχει υψηλότερο ιοντικό δυναμικό. (Babel and Kurniawan, 2003)

Επίσης εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση του Pb και βρέθηκε πως το ποσό του Pb που απομακρύνεται εξαρτάται από αυτή και η

προσρόφηση ακολουθεί την ισόθερμη του Langmuir. Ακόμα σημειώθηκε πως η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του πηλού είναι 0,411 – 1,680 mg Pb /gr πηλού.

Όταν τα μέταλλα του πηλού χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές, θα πρέπει να ληφθεί υπόψη η διόγκωση που μπορεί να προκληθεί γιατί η τελευταία ενδέχεται να δημιουργήσει μείωση της πίεσης, εξαιτίας των διαφορετικών δομικών χαρακτηριστικών τους και του ιονταλλακτικού μηχανισμού Αυτό δείχνει τη διαφορά του πηλού με το ζεόλιθο, ο οποίος δεν διογκώνεται όταν βυθίζεται στο υγρό. Παρά η μεγάλη ικανότητας απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων που έχει ο πηλός, προτιμάτε ο ζεόλιθος έναντι αυτού, αν και η ευρεία διαθεσιμότητά του καθώς και το χαμηλό του κόστος μπορούν να αντισταθμίσουν τα μειονεκτήματα. (Babel and Kurniawan, 2003)

3.1.4 Προϊόντα βιομηχανικών αποβλήτων

Τα βιομηχανικά απόβλητα αποτελούν σημαντικά χαμηλού κόστους προσροφητικά για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων. Απαιτούν μικρή κατεργασία, έτσι ώστε να αυξήσουν την προσροφητική τους ικανότητα. Το χαμηλό κόστος αυτών των υλικών οφείλεται στο γεγονός ότι είναι διαθέσιμα σε μεγάλες ποσότητες. Στην Ινδία πολλοί τύποι βιομηχανικών αποβλήτων όπως ο λιγνίτης, ο σίδηρος και η κόκκινη λάσπη έχουν μελετηθεί για την τεχνική ικανότητα που διαθέτουν, για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το ρυπασμένο νερό. Ο χαμηλής κατηγορίας άνθρακας, όπως είναι ο λιγνίτης έχει μεγάλη ιονταλλακτική ικανότητα με τα βαρέα μέταλλα, λόγω της καρβοξυλικής ρίζας που διαθέτει. Αυτά τα υλικά υπάρχουν σε μεγάλες ποσότητες σε χώρες όπως η Αυστραλία και η Ινδία. (Babel and Kurniawan, 2003)

3.2 Πυρήνας

Ο πυρήνας σε σχέση με άλλα φθηνά προσροφητικά υλικά βρίσκεται σε πλεονεκτική θέση λόγω του ότι παράγεται σε μεγάλες ποσότητες στη Μεσόγειο και είναι ένα υλικό το οποίο δεν έχει αγοραστική αξία. Ακόμα λόγω της συγκεκριμένης κυτταρικής σύνθεσής του ο πυρήνας αποτελεί ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητικό υλικό. Το κόστος του κυμαίνεται στα \$50/τόνο σε αντίθεση με τον ενεργό άνθρακα του οποίου το κόστος αγγίζει τα \$4500/τόνο. (Gharabeh et. al, 1998)

Έχουν πραγματοποιηθεί αρκετά πειράματα έτσι ώστε να ελεγχθεί η προσροφητική ικανότητα του πυρήνα. Σε ένα από αυτά χρησιμοποιήθηκε πυρήνας για την προσρόφηση του χαλκού από υδατικό διάλυμα. Χρησιμοποιήθηκαν 5 gr πυρήνα σε 100ml απιονισμένο νερό και διάφορες συγκεντρώσεις χαλκού, ενώ το pH ελέγχονταν με προσθήκη καυστικού νατρίου και υδροχλωρικού οξέος. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως υπάρχει δυνατότητα χρησιμοποίησης του πυρήνα ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση του χαλκού. Με τη μέθοδο της συνεχούς ανάδευσης του μίγματος επιτεύχθηκε απομάκρυνση χαλκού έως και 60%, ενώ με τη μέθοδο της προσρόφησης σε στήλη η οποία περιείχε 80 gr πυρήνα παρατηρήθηκε πως μετά τη είσοδο 1l διαλύματος εμφανίστηκε το σημείο διαρροής. Ακόμα τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για να βρεθεί η ικανότητα αναγέννησης του προσροφητικού υλικού έδειξαν πως το αναγεννημένο προσροφητικό υλικό επιτυγχάνει προσρόφηση χαλκού περίπου 40%. (.Velio et al., 2003)

Για τα υπόλοιπα βαρέα μέταλλα και ειδικότερα για το κάδμιο έρευνες έδειξαν πως επιτυγχάνονται υψηλές τιμές προσρόφησης και σε μικρό χρονικό διάστημα. Για παράδειγμα πείραμα έδειξε πως ο πυρήνας μετά από δύο ώρες είχε προσροφήσει τη μέγιστη δυνατή ποσότητα καδμίου, χαλκού και ψευδαργύρου. (Pagnanelli et al., 2002)

3.3 Φύκια

Τα φύκια ως προσροφητικό υλικό αποτελούν ακόμα μία εναλλακτική λύση για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από το νερό και τα απόβλητα. Η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων εξαρτάται από την ποσότητα των φυκιών, τη συγκέντρωση του μετάλλου, το χρόνο επαφής του προσροφητή με τα ιόντα που πρόκειται να προσροφηθούν, το pH του διαλύματος καθώς και τη διαλυτότητα του μετάλλου. (Kalyani, et al., 2004)

Η προσρόφηση που επιτυγχάνουν τα φύκια μερικές φορές αγγίζει το 90% του μετάλλου που πρέπει να προσροφηθεί. Για παράδειγμα στην περίπτωση του καδμίου παρατηρήθηκε προσρόφηση 90% σε λιγότερο από μία ώρα. Σημαντική παράμετρος για την προσρόφηση όπως αναφέρθηκε παραπάνω είναι το pH του διαλύματος. Σε

συγκεκριμένη έρευνα στην οποία το προσροφητικό υλικό ήταν κάποια είδη φυκιών παρατηρήθηκε πως σε pH μικρότερο του 2 η προσρόφηση ήταν σχεδόν αμελητέα, ενώ με αλλαγή του pH περίπου στο 4 τα φύκη είχαν μέγιστη προσροφητική ικανότητα.

Με την εφαρμογή της ισόθερμης του Langmuir μπορεί να υπολογιστεί η μέγιστη ποσότητα καδμίου που μπορεί να προσροφηθεί, καθώς και η παράμετρος συσχέτισης των ενεργειακών δεσμών μεταξύ προσροφήματος και προσροφητή.(Lodeiro et al., 2005)

3.4 Λιγνίτης / Τύρφη

Φθηνά υλικά όπως ο λιγνίτης είναι εύκολο να κατεργαστούν έτσι ώστε να χρησιμοποιηθούν για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων. Το πιθανό πλεονέκτημα της χρησιμοποίησης του λιγνίτη ως προσροφητικό υλικό, είναι η θερμογόνος ικανότητα του λιγνίτη η οποία μπορεί να συμβάλει στην παραγωγή σταθεροποιημένων αποβλήτων. Σε συγκεκριμένο πείραμα εξετάστηκε η ικανότητα του λιγνίτη (ο οποίος προήλθε από εκχυλίσματα επεξεργασίας καλαμοσάκχαρου), να προσροφά κάδμιο και μόλυβδο. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως ο μόλυβδος ακολουθεί το μοντέλο του Langmuir και το κάδμιο προσροφάται ικανοποιητικά ειδικά σε θερμοκρασίες άνω των 30 βαθμών Κελσίου. Ακόμα σημειώθηκε πως με την αύξηση της ιοντικής ισχύς, μειώνονταν η προσροφητική ικανότητα του υλικού.(Wilson. et al., 1999)

Ακόμα σε πείραμα που πραγματοποιήθηκε, η μεγαλύτερη προσρόφηση χαλκού και ψευδαργύρου παρατηρήθηκε όταν το pH του διαλύματος ήταν 4. Επίσης αν και η προσροφητική ικανότητα του λιγνίτη ήταν σχετικά χαμηλή (χαλκος=1.62mg χαλκού/g λιγνίτη και ψευδάργυρος = 1.20mg ψευδαργύρου/g λιγνίτη) σε σχέση με αυτή των συνθετικών ιονταλλακτικών ρητινών το χαμηλό του κόστος κάνει χρήσιμη την εφαρμογή του.(.Karabulut et al., 2000)

Επίσης σε πείραμα στο οποίο χρησιμοποιήθηκε χαμηλής ποιότητας άνθρακας ως προσροφητικό υλικό και σκοπός ήταν η απομάκρυνση καδμίου και μόλυβδου παρατηρήθηκε πως σε pH 5-6 παρουσιάστηκε η μέγιστη απομάκρυνση των

παραπάνω μετάλλων η οποία ήταν 50,6mg καδμίου/g άνθρακα και 250,7mg μολύβδου/g άνθρακα. Σε αυτό το πείραμα έγινε και συνδυασμός των δύο μετάλλων και αποδείχθη πως η απομάκρυνση καδμίου εξαρτάται από τη συγκέντρωση του μολύβδου και πως ο μολύβδος απομακρύνονταν σε μεγαλύτερο ποσοστό είτε βρίσκονταν σε συνδυασμό με το κάδμιο είτε όχι. (Lao et al., 2005)

Σε παρόμοια κατηγορία με το λιγνίτη εντάσσεται η τύρφη η οποία σε εργαστηριακές έρευνες παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα όσον αφορά στην απομάκρυνση καδμίου και χαλκού. Βρέθηκε πως η προσροφητική ικανότητα της τύρφης για το κάδμιο είναι 300g/kg, ενώ αν προστεθεί NaOH η προσροφητική της ικανότητα αγγίζει τα 400g/kg. (Fine et al., 2005)

Η προσροφητική ικανότητα της τύρφης εξετάστηκε και σε άλλο πείραμα στο οποίο ως προσροφητικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν χουμικά και φουλβικά οξέα τα οποία προέρχονταν από την εκχύλιση της τύρφης. Τα χουμικά και φουλβικά οξέα σχηματίζουν δεσμούς με τα ιόντα του χαλκού και με αυτόν τον τρόπο τα ιόντα χαλκού απομακρύνονταν από το διάλυμα. Τέλος παρατηρήθηκε πως οι δεσμοί των χουμικών οξέων με τα ιόντα του χαλκού σχηματίζονταν σε μεγαλύτερο βαθμό από αυτούς των φουλβικών οξέων. (Gondar et al., 2005)

3.5 Αναγέννηση προσροφητικών υλικών

Η αναγέννηση των προσροφητικών υλικών είναι μία διαδικασία η οποία μειώνει κατά μεγάλο ποσοστό το κόστος της προσρόφησης. Ειδικότερα στις περιπτώσεις που τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται έχουν υψηλό κόστος όπως ο ενεργός άνθρακας η αναγέννηση και ανάκτηση των υλικών αυτών είναι αναγκαία. Όμως και στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται προσροφητικά υλικά χαμηλού κόστους, η αναγέννηση μειώνει ακόμα περισσότερο το κόστος της διεργασίας. Παρακάτω αναφέρονται μερικοί τρόποι ανάκτησης κάποιων προσροφητικών υλικών. (Jochona, 2004)

Όσον αφορά στον ενεργό άνθρακα η αναγέννηση μπορεί να γίνει με ατμό: Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται μόνο στις περιπτώσεις που ο άνθρακας έχει προσροφήσει λίγα

πτητικά οργανικά. Ακόμα εφαρμόζεται θερμική αναγέννηση όπου καίγονται οι απορροφημένες οργανικές ουσίες. Αυτή είναι και η πιο διαδεδομένη μέθοδος η οποία όμως απαιτεί υψηλές απαιτήσεις για τον κλίβανο καύσης και προκαλεί απώλειες άνθρακα μέχρι 10%. Τέλος εφαρμόζεται και η χημική αναγέννηση η οποία πραγματοποιείται με διαλυτικό στους 100⁰C και υψηλό pH. Το πλεονέκτημα αυτής της μεθόδου είναι οι μικρές απώλειες του άνθρακα. (Λέκκας, 1996)

Κάποια άλλα προσροφητικά υλικά όπως ο πυρήνας αναγεννούνται με την προσθήκη CaCl₂, EDTA και HCl. Από πειραματικά αποτελέσματα έχουν προκύψει τα εξής συμπεράσματα: Με τα προαναφερόμενα χημικά διαλύματα επιτυγχάνεται αναγέννηση του πυρήνα μέχρι και 40%. Ακόμα η χρησιμοποίηση του EDTA ενδείκνυται περισσότερο επειδή από σχετικά γραφήματα γίνεται αντιληπτό πως μετά τη διοχέτευση του EDTA, η προσρόφηση που επιτυγχάνεται είναι αρκετά υψηλής ποιότητας σχεδόν ίδιας με την πρώτη κατά την οποία το υλικό ήταν ανέπαφο. (Veglio et al., 2003).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

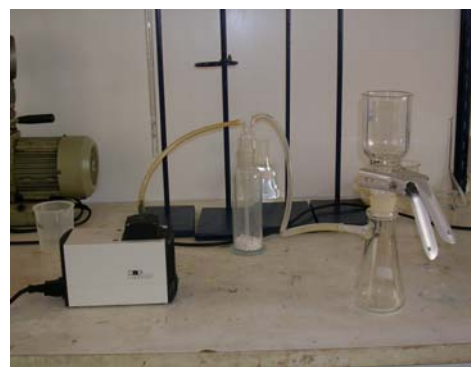
4.1 Διερεύνηση Προσρόφησης Cd και Cu σε Λιγνίτη, Πυρήνα και Φύκια

4.1.1 Περιγραφή βασικής μεθοδολογίας απομάκρυνσης Cd και Cu

Η διερεύνηση της προσρόφησης των μετάλλων Cd και Cu στα προσροφητικά υλικά λιγνίτη, πυρήνα και φύκια πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής (κωνικές φιάλες όγκου 350 mL). Κάθε αντιδραστήρας περιείχε συγκεκριμένη μάζα προσροφητικού υλικού, συγκεκριμένη συγκέντρωση μετάλλου και συγκεκριμένο όγκο απιονισμένο νερό τύπου 1 (Milli-Q). Οι αντιδραστήρες τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανάδευσης, ενώ ρυθμιστικό διάλυμα φωσφορικών ή διάλυμα καυστικού νατρίου προστέθηκαν για τη διατήρηση του pH στις επιθυμητές τιμές. Για να ποσοτικοποιηθεί η απομάκρυνση του καδμίου και του χαλκού, δείγματα (όγκου 10 mL) συλλέχτηκαν περιοδικά και διηθήθηκαν μέσω φίλτρου μεμβράνης πορώδους 0.45 μm (Millipore). Η φύλαξη των προς ανάλυση διηθημάτων έγινε σε πλαστικά δοχεία (όγκου 50 mL) μέσα στα οποία είχε προστεθεί 0,1 mL νιτρικό οξύ (suprapure 65% Merck). Τα διηθήματα αναλύθηκαν με τη μέθοδο της ατομικής απορρόφησης (φλόγα) για τον προσδιορισμό των υπολειμματικών συγκεντρώσεων του καδμίου και του χαλκού. Για την προετοιμασία του πειράματος, πραγματοποιήθηκε καθαρισμός του απαραίτητου εξοπλισμού (κωνικών φιαλών, μπουκαλιών κ.λ.π.) σε νιτρικό οξύ (10%) για 48 ώρες.



Φωτογραφία 1. Ζυγός



Φωτογραφία 2. Σύστημα διήθησης



Φωτογραφία 3. Μηχανή Milli – Q



Φωτογραφία 4. Τράπεζα ανάδευσης

4.2 Μέθοδοι προσδιορισμού βαρέων μετάλλων σε περιβαλλοντικά δείγματα

Μερικές από τις προϋποθέσεις που πρέπει να πληροί μια αναλυτική μέθοδος για να γίνει αποδεκτή είναι:

- ◆ ευαισθησία, εκλεκτικότητα και ακρίβεια
- ◆ ταχύτητα ανάλυσης και ευκολία λειτουργίας
- ◆ δυνατότητα αυτοματισμού
- ◆ χαμηλό κόστος εξοπλισμού και λειτουργίας
- ◆ αξιοπιστία αποτελεσμάτων (Norval and Butler, 1974)

Παρά τον μεγάλο αριθμό διαθέσιμων μεθόδων λίγες είναι εκείνες που συγκεντρώνουν τα παραπάνω κριτήρια. Μια από τις πιο αξιόπιστες μεθόδους που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι η *φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης*. Είναι η πιο διαδεδομένη μέθοδος για την ανάλυση νερού και ιζημάτων και εμφανίζει καλή ευαισθησία και ακρίβεια (Kopp, 1977). Στα πλεονεκτήματά της περιλαμβάνονται η ταχύτητα, η καλή επαναληψιμότητα και η δυνατότητα αυτοματοποίησης.

Στα μειονεκτήματά της περιλαμβάνονται η αδυναμία ταυτόχρονου προσδιορισμού πολλών στοιχείων καθώς επίσης και το γεγονός ότι απαιτείται διαλυτοποίηση δείγματος πριν την ανάλυση. Για την ανάλυση δειγμάτων νερού απαιτείται η προσυγκέντρωση του δείγματος που έχει σαν συνέπεια την αύξηση του χρόνου

ανάλυσης και τον κίνδυνο επιμόλυνσης των δειγμάτων από τα αντιδραστήρια της μεθόδου προσυγκέντρωσης.

Άλλο ένα μειονέκτημα είναι οι παρεμποδίσεις που προέρχονται από τη φλόγα (FAAS) που χρησιμοποιείται για την ατομοποίηση. Οι παρεμποδίσεις αντιμετωπίζονται με την χρησιμοποίηση φούρνου γραφίτη (GFAAS), μιας πολύ ευαίσθητης τεχνικής (η ευαισθησία της είναι τρεις τάξεις μεγέθους μεγαλύτερη αυτής της φλόγας), η οποία όμως παρουσιάζει μεγαλύτερη πολυπλοκότητα και αυξημένο χρόνο και κόστος ανάλυσης.

4.2.1 Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy)

Η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectroscopy) είναι ακόμα η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη τεχνική για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων. Περίπου 70 στοιχεία είναι δυνατό να προσδιοριστούν σε ποικίλα δείγματα, πολλά από τα οποία αποτελούν δύσκολα αναλυτικά υποστρώματα λόγω της πολυπλοκότητας τους όπως τα βιολογικά και τα περιβαλλοντικά.

Τα όρια ανίχνευσης στην AAS εξαρτώνται από τον τύπο του χρησιμοποιούμενου ατομοποιητή και του χημικού υπόβαθρου του δείγματος. Γενικά, με τη χρήση των δύο τεχνικών ατομοποίησης, φούρνου γραφίτη και φλόγας, μπορούμε να καλύψουμε ένα μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων από μικρότερες του 1μg/l για το φούρνο γραφίτη μέχρι μερικών δεκάδων mg/l για τη φλόγα.

Αυτά τα δύο όρια συγκεντρώσεων είναι συνήθως επαρκή για τον προσδιορισμό των ιχνοστοιχείων σε ένα μεγάλο εύρος δειγμάτων όπως χρώματα, ιζήματα, λάσπες και πετρώματα. Υπάρχουν όμως και δείγματα όπως νερά και βιολογικοί ιστοί, στα οποία είναι αδύνατος ο άμεσος προσδιορισμός των ιχνοστοιχείων. Απαιτείται, λοιπόν, ένα στάδιο προσυγκέντρωσης των δειγμάτων πριν το στάδιο ανάλυσης. Το στάδιο της προσυγκέντρωσης με τη χρήση κάποιας μεθόδου διαχωρισμού (όπως χρωματογραφία, εκχύλιση ή ιονανταλλαγή) μπορεί να επιτευχθεί είτε με προηγούμενη επεξεργασία του δείγματος είτε με on-line διάταξη (Sperling et al,

1992), ανοίγοντας προοπτικές για τον προσδιορισμό όχι μόνο των ολικών συγκεντρώσεων αλλά και των χημικών μορφών των μετάλλων.

Η δυνατότητα εισαγωγής βιολογικών και περιβαλλοντικών δειγμάτων σε μορφή αιωρήματος ή στερεού, που αναπτύσσεται τα τελευταία χρόνια έχει σαν σκοπό τον περιορισμό των επίπονων διαδικασιών διαλυτοποίησης του δείγματος με χρήση επικίνδυνων αντιδραστηρίων κατά την οποία είναι εύκολο να συμβεί απώλεια πτητικών συστατικών (Sturgeon, 1989). Η ανάγκη διαλυτοποίησης αποτελούσε μέχρι σήμερα ένα από τα κυριότερα μειονεκτήματα της μεθόδου.

Όπως προαναφέρθηκε στα μειονεκτήματα της μεθόδου, υπάρχει αδυναμία στον ταυτόχρονο προσδιορισμό πολλών στοιχείων. Όμως και αυτό τα τελευταία χρόνια αντιμετωπίζεται με τη δημιουργία αναλυτικών οργάνων πολλαπλών καναλιών, με σύνθετα οπτικά και δυνατότητα προσδιορισμού μέχρι τεσσάρων στοιχείων, με φλόγα (Jolly and Stephens, 1984). Η διάδοση των παραπάνω οργάνων είναι ακόμα περιορισμένη αφού μόλις το 1995 διατέθηκε στην αγορά το πρώτο εμπορικό όργανο ταυτόχρονων πολυστοιχειακών προσδιορισμών (SIMAA 6000 από τον οίκο Perkin Elmer).

4.2.2 Αρχή Φασματοσκοπίας Ατομικής Απορρόφησης (AAS)

Τα άτομα απορροφούν ακτινοβολία σε συγκεκριμένα μήκη κύματος χαρακτηριστικά των απορροφούμενων ειδών. Έτσι η ακτινοβολία από την πηγή που παράγεται από τον ατμό του προς ανάλυση στοιχείου, απορροφάται στο συγκεκριμένο μήκος κύματος από τα άτομα του στοιχείου του ατομοποιητή. Σαν συνέπεια, η ένταση της ακτινοβολίας ελαττώνεται ανάλογα με την συγκέντρωση του προς ανάλυση στοιχείου στον ατομοποιητή. Η απορρόφηση (A), η ποσότητα που συνήθως μετρείται στην AAS, υπακούει στο νόμο του Lambert – Beer και μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = abc \quad (4.1)$$

Όπου το I_0 είναι η ένταση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας στο νέφος των ατόμων, I η ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας από το νέφος των ατόμων, a μια σταθερά

χαρακτηριστική του οργάνου, b το μήκος της οπτικής δέσμης (που μπορεί να διατηρηθεί σταθερό) και C η συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου.

Από την εξίσωση 4.1 προβλέπει μια γραμμική σχέση ανάμεσα στην απορρόφηση και την συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου. Πρακτικά, αυτό συμβαίνει από το όριο ανίχνευσης μέχρι 2 ή 3 τάξεις μεγέθους. Μεγαλύτερη επαναληψιμότητα επιτυγχάνεται στην μέση του γραμμικού τμήματος της καμπύλης.

Οι αποκλίσεις από το νόμο του Lambert – Beer, που προβλέπει η γραμμική σχέση μεταξύ της απορρόφησης και της συγκέντρωσης, οφείλονται τόσο στις ατέλειες των οργάνων όσο και στο χημικό σύστημα. Οι κυριότερες ατέλειες των οργάνων οφείλονται στο εύρος της μονοχρωματικής δέσμης και το διάχυτο φως.

Η παραγωγή του νόμου του Lambert – Beer γίνεται με την προϋπόθεση ότι η δέσμη φωτός που διέρχεται από το διάλυμα είναι απόλυτα μονοχρωματική. Στην πράξη όμως είναι αδύνατο να πετύχει κανείς απόλυτα μονοχρωματική δέσμη. Οι αποκλίσεις αυτού του είδους περιορίζονται με τη χρησιμοποίηση μονοχρωματικής δέσμης μικρού εύρους. Φυσικά απεριόριστη ελάττωση του εύρους δεν είναι δυνατή, επειδή η ένταση της δέσμης γίνεται πολύ μικρή, έτσι ώστε να μην μπορεί να μετρηθεί από τον φωτοανιχνευτή. Τα καλά φασματοφωτόμετρα πετυχαίνουν δέσμες εύρους 0,1 – 2 nm. Έτσι, όταν οι μετρήσεις γίνονται σε μήκος κύματος που αντιστοιχεί σε ευρεία ταινία απορροφήσεως οι αποκλίσεις αυτού του είδους είναι αμελητέες.

Στις μετρήσεις απορρόφησης, σαν διάχυτο φως θεωρείται το σύνολο των ακτινοβολιών που φτάνουν στον φωτοανιχνευτή, αλλά δεν ανήκουν στην μονοχρωματική δέσμη, ούτε και απορροφούνται από το διάλυμα.

Οι αποκλίσεις που προέρχονται από το χημικό σύστημα οφείλονται στη συγκέντρωση των διαλυμάτων. Στα διαλύματα μεγάλων συγκεντρώσεων παρατηρούνται αλληλεπιδράσεις των ατόμων με αποτέλεσμα τη δραστική συγκέντρωση του εξεταζόμενου στοιχείου να μην είναι γραμμική εξάρτηση της ολικής συγκέντρωσης του (Κουιμτζής, 1985).

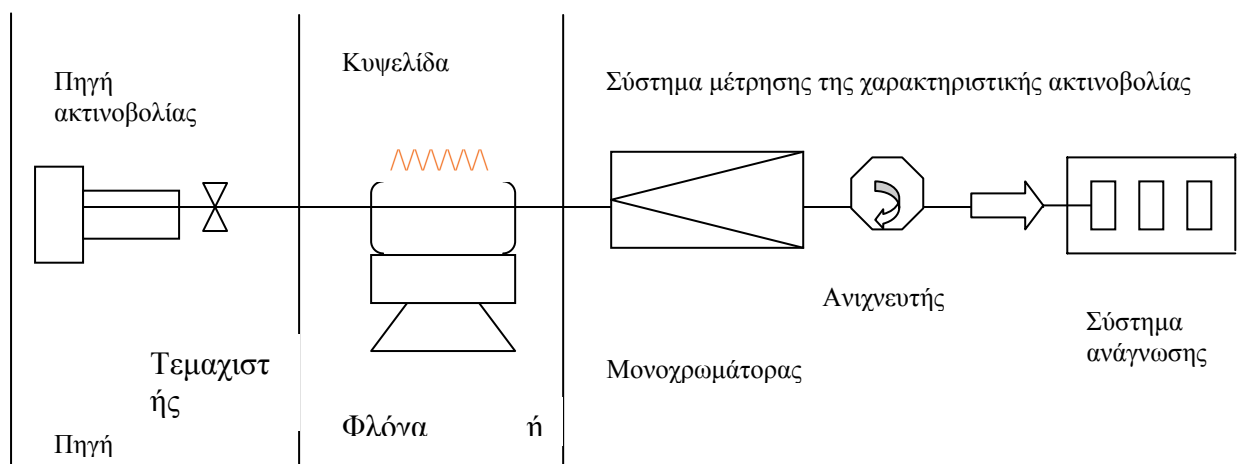
4.2.3 Οργανολογία

Ένα όργανο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τα εξής μέρη:

- ◆ πηγή ακτινοβολίας
- ◆ σύστημα ατομοποίησης (φλόγα ή φούρνος γραφίτη)
- ◆ οπτικό σύστημα
- ◆ σύστημα μέτρησης και καταγραφής της απορρόφησης της ακτινοβολίας

Τα φασματοφωτόμετρα διακρίνονται σε απλής και διπλής δέσμης. Στα απλής δέσμης φασματοφωτόμετρα όλες οι μετρήσεις βασίζονται στην μεταβολή της έντασης της μοναδικής δέσμης φωτός. Τα διπλής δέσμης φασματοφωτόμετρα χρησιμοποιούν επιπλέον οπτικά για να διαιρέσουν το φως από την πηγή της ακτινοβολίας στην δέσμη του δείγματος (που διασχίζει το νέφος των ατόμων του δείγματος) και την δέσμη αναφοράς που περνάει έξω από το νέφος. Η δέσμη αναφοράς δρα ως όργανο παρακολούθησης της έντασης της λυχνίας και του κοινού ηλεκτρικού κυκλώματος γι' αυτό και η παρατηρούμενη απορρόφηση προσδιορίζεται από τον λόγο των αναγνώσεων των εντάσεων της δέσμης του δείγματος και της δέσμης αναφοράς.

Με τον τρόπο αυτό αντιμετωπίζονται αποτελεσματικά μεταβολές στην ένταση της πηγής ακτινοβολίας και άλλες ηλεκτρονικές ανωμαλίες που επηρεάζουν και τις δέσμες.



Σχήμα 1. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης απλής δέσμης

4.2.3.1 Πηγές ακτινοβολίας

Για την απορρόφηση της ακτινοβολίας από τα άτομα είναι απαραίτητη μια πηγή ακτινοβολίας. Για καλύτερη ευαισθησία απαιτείται μια πηγή ακτινοβολίας στενού πλάτους γραμμής της τάξης των 10^{-5} nm (Varma, 1984). Η ακτινοβολία αυτή μπορεί να παραχθεί είτε από τις λυχνίες κοίλης καθόδου (Hollow Cathode Lamp, HCL) είτε από τις λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια (Electrodeless – Discharge Lamp, EDL).

Οι λυχνίες κοίλης καθόδου γεμίζονται περίπου με 2 mm Hg αδρανούς αερίου, συνήθως αργού ή νέου. Στην συνέχεια εφαρμόζεται μια υψηλή διαφορά δυναμικού μεταξύ της ανόδου και της καθόδου – η τελευταία είναι κατασκευασμένη από κράμα του προς ανάλυση στοιχείου – έχει σαν αποτέλεσμα τον ιονισμό του αδρανούς αερίου. Τα θετικά φορτισμένα ιόντα του αδρανούς αερίου βομβαρδίζουν την κάθοδο και αποσπών άτομα του προς ανάλυση στοιχείου. Αυτά διεγείρονται από τον βομβαρδισμό με ιόντα και ηλεκτρόνια με αποτέλεσμα την εκπομπή της ακτινοβολίας.

Οι λυχνίες κοίλης καθόδου μπορούν να κατασκευαστούν από τα περισσότερα στοιχεία που μπορούν να προσδιοριστούν από την φασματοσκοπία της ατομικής απορρόφησης. Οι μονοστοιχειακές λυχνίες είναι οι καλύτερες. Παρόλα αυτά είναι δυνατή η κατασκευή πολυστοιχειακών λυχνιών, οι οποίες δίνουν χαμηλότερες εντάσεις για τα στοιχεία που περιέχουν και συνεπώς χαμηλότερες ευαισθησίες (Beaty, 1988; Brondie and Neate, 1988).

Ο χρόνος ζωής των λυχνιών δεν είναι απεριόριστος. Στις λυχνίες κοίλης καθόδου ο χρόνος ζωής περιορίζεται από την απώλεια του μετάλλου από την κάθοδο και επανατοποθέτησή του μέσα στη λυχνία και τη διαρροή του αερίου από τη λυχνία, η οποία συμβαίνει ανεξάρτητα αν χρησιμοποιείται ή όχι η λυχνία. Η απώλεια των

μετάλλων από την κάθοδο είναι ένα ιδιαίτερα σοβαρό πρόβλημα για μερικά στοιχεία στις πολυστοιχειακές λυχνίες.

Οι λυχνίες εκκένωσης χωρίς ηλεκτρόδια αναπτύχθηκαν από τον L' νον στα μέσα της δεκαετίας του '60 (Zolotov and Vasiliev, 1984) αποτελούνται από ένα μικρό σφραγισμένο σωλήνα από χαλαζία που περιέχει το προς ανάλυση μέταλλο ή άλας αυτού και αδρανές αέριο αργό (Ar) σε χαμηλή πίεση μερικών mm Hg. Ο σωλήνας περιβάλλεται από ένα σπείραμα συνδεδεμένο με γεννήτρια ραδιοσυχνοτήτων για τον ιονισμό του Ar. Τα ιόντα του Ar συγκρούονται με το μέταλλο και αποσπών άτομά του που στη συνέχεια διεγείρονται και αποδιεγείρονται εκπέμποντας ακτινοβολία χαρακτηριστικού για το μέταλλο μήκους κύματος. Οι λυχνίες αυτές έχουν τη δυνατότητα να παράγουν φάσμα μεγαλύτερης έντασης και να εμφανίζουν μεγαλύτερη ευαισθησία απ' ό,τι οι λυχνίες κοίλης καθόδου με αποτέλεσμα καλύτερη ευαισθησία και απόδοση. Χρησιμοποιούνται κυρίως για τον προσδιορισμό πτητικών στοιχείων όπως, As, Se, Te, Sn, Pb, Hg, κ.ά.

4.2.3.2 Σύστημα ατομοποίησης

Οι σημαντικότερες τεχνικές στην φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης είναι η φλόγα και το ηλεκτροθερμαινόμενο σύστημα ατομοποίησης.

4.2.3.3 Σύστημα

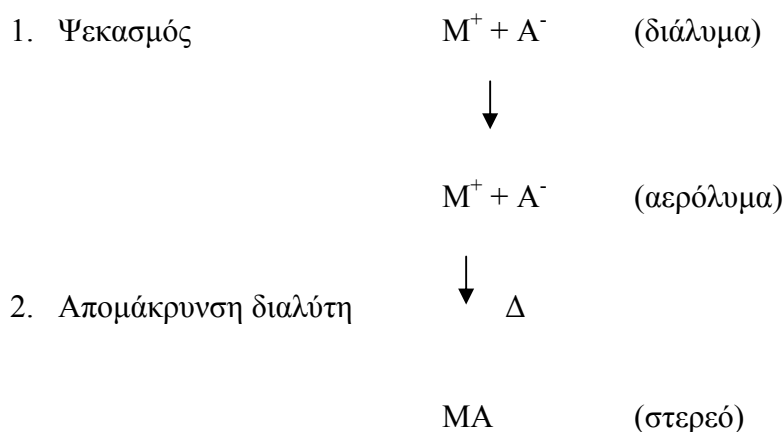
ατομοποίησης με φλόγα

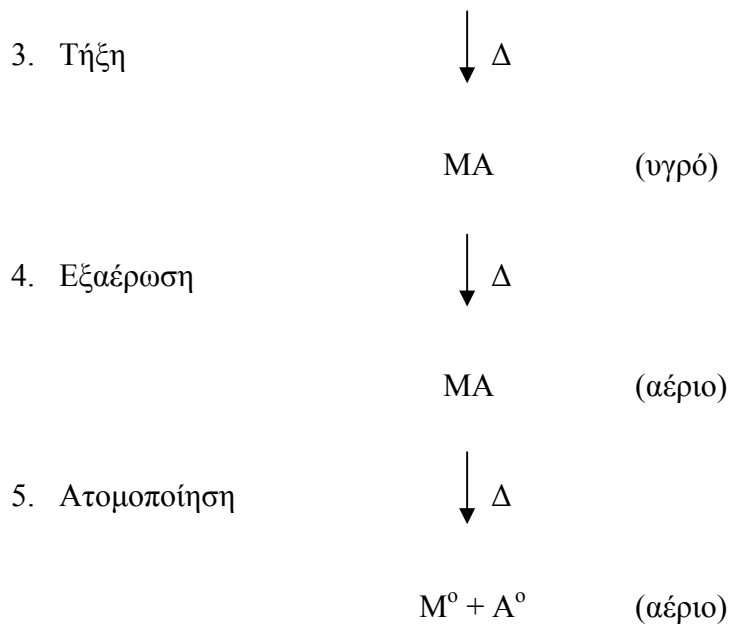
Η φλόγα είναι ένας απλός, φθηνός και εύχρηστος ατομοποιητής που δημιουργεί ένα σταθερό περιβάλλον για την ατομική απορρόφηση. Σε σύγκριση με την τεχνική του φούρνου γραφίτη εμφανίζει καλύτερη επαναληψιμότητα και υπόκειται σε λιγότερες παρεμποδίσεις (Van Loon, 1985).

Η φλόγα δημιουργείται σε ένα καυστήρα, όπου αναμειγνύεται το καύσιμο με το οξειδωτικό αέριο είτε πριν, σε ειδικό θάλαμο προανάμιξης (λύχνοι προανάμιξης), είτε κατά τη δημιουργία της (λύχνοι ολικής κατανάλωσης).

Η μέθοδος που χρησιμοποιείται για την εισαγωγή του δείγματος στην φλόγα είναι ο ψεκασμός (nebulization). Αυτό προϋποθέτει ότι δείγμα στο οποίο θέλουμε να προσδιορίσουμε ένα ή περισσότερα στοιχεία είναι υγρό διάλυμα. Στην περίπτωση που το δείγμα είναι στερεό απαιτείται διαλυτοποίηση.

Μετά την εισαγωγή του δείγματος επιλέγεται το κατάλληλο μέγεθος σταγονιδίων, αναμειγνύονται με τα αέρια τα φλόγας και εισαγωγή στον καυστήρα και τη φλόγα. Στην συνέχεια μια φυσικοχημική ακολουθία μέσα στον χώρο της φλόγας οδηγεί στην παραγωγή ατόμων του προσδιοριζόμενου στοιχείου.





Η θερμοκρασία της φλόγας είναι σημαντικός παράγοντας που διέπει τη διαδικασία της ατομοποίησης και εξαρτάται από το είδος και την αναλογία καυσίμου και οξειδωτικού. Οι χαμηλής θερμοκρασίας φλόγες υπόκεινται σε περισσότερες παρεμποδίσεις εξαιτίας της ανεπαρκούς ενέργειας για πλήρη ατομοποίηση. Οι φλόγες που χρησιμοποιούνται σχεδόν αποκλειστικά στην φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης η αέρα – ακετυλενίου και πρωτοξειδίου του αζώτου – ακετυλενίου.

Η φλόγα αέρα – ακετυλενίου έχει θερμοκρασία 2125 ως 2400 °C (Beaty,1988) και χρησιμοποιείται για την πλειοψηφία των στοιχείων που προσδιορίζονται με την ατομική απορρόφηση.

Η φλόγα πρωτοξειδίου του αζώτου – ακετυλενίου έχει θερμοκρασία 2600 – 2800 °C και χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό δύστηκτων στοιχείων ή για την αντιμετώπιση χημικών παρεμποδίσεων (Απ.Μ. Γαβριήλ, 2003).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

5.1 Πείραμα διερεύνησης κινητικής μετάλλων

Για την πραγματοποίηση του πρώτου πειράματος που είχε ως στόχο τον υπολογισμό του ισοδύναμου χρόνου της προσρόφησης και για τα τρία υλικά (κινητική της προσρόφησης), χρησιμοποιήθηκαν συνολικά δεκατέσσερις (14) αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής.

Αρχικά, για να διερευνηθεί η ύπαρξη βαρέων μετάλλων στα υπό διερεύνηση υλικά και η πιθανότητα εκρόφησης τους κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, τρεις (3) αντιδραστήρες (ένας για κάθε προσροφητικό υλικό) που περιείχαν συγκέντρωση προσροφητικού υλικού ίση με 10 g/l, αναδεύτηκαν σε τράπεζα ανάδευσης και προσδιορίστηκαν οι συγκεντρώσεις Cu και Cd στο διήθημα μετά από μισή ώρα και μετά από 24 ώρες. Το pH των διαλυμάτων ήταν 8.2, 10.3 και 7.4 για τα φύκη, τον πυρήνα και το λιγνίτη, αντίστοιχα. Προσδιορισμός στην ατομική απορρόφηση έδειξε πως η εκρόφηση των υπό διερεύνηση μετάλλων από τα συγκεκριμένα προσροφητικά υλικά ήταν μηδενική ή αμελητέα. Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι η υψηλότερη συγκέντρωση Cd στο διήθημα προσδιορίστηκε όταν χρησιμοποιήθηκε πυρήνας ($Cd_{24h} = 0,010 \text{ mg/l}$), ενώ υψηλότερη συγκέντρωση Cu, όταν χρησιμοποιήθηκαν φύκια ($Cu_{24h} = 0,007 \text{ mg/l}$).

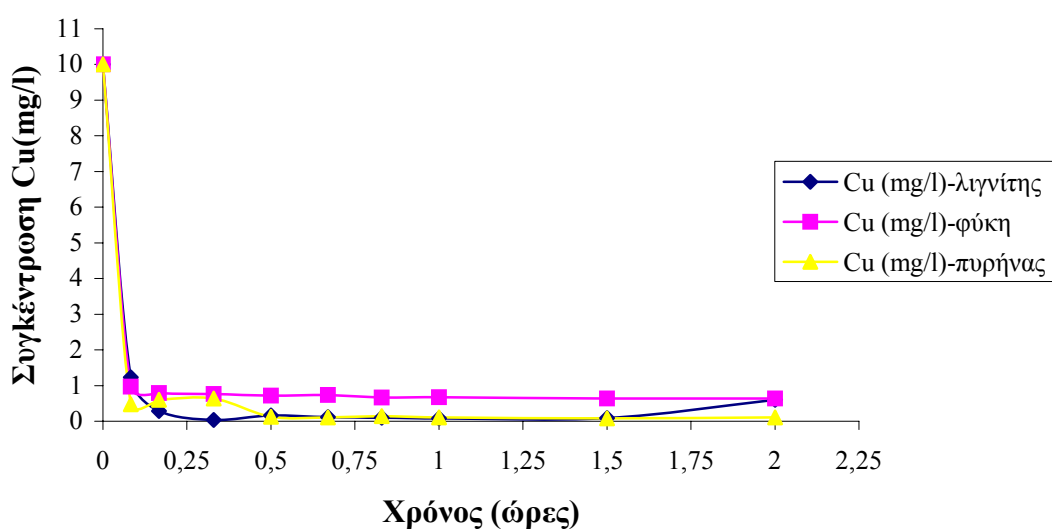
Για να διερευνηθεί η προσρόφηση των υπό διερεύνηση μετάλλων στα τοιχώματα των κωνικών φιαλών, δύο (2) αντιδραστήρες (ένας για κάθε μέταλλο) που περιείχαν συγκεκριμένη συγκέντρωση μετάλλου (10 mg/l) απουσία προσροφητικού υλικού, χρησιμοποιήθηκαν ως τυφλά (blank). Δείγματα λήφθηκαν στην αρχή του πειράματος ($t = 0$), μισή ώρα μετά την έναρξη του πειράματος και 24 ώρες μετά την έναρξη του πειράματος. Από τις μετρήσεις των δειγμάτων παρατηρήθηκε πως οι ποσότητες των μετάλλων οι οποίες προσροφήθηκαν στα τοιχώματα των φιαλών ήταν πολύ μικρές (3-8%).

Για να μελετηθεί η κινητική προσρόφησης των υπό διερεύνηση μετάλλων, αντιδραστήρες που περιείχαν συγκέντρωση προσροφητικού υλικού ίση με 10 g/l και

συγκέντρωση μετάλλου ίση 10 mg/l τοποθετήθηκαν σε τράπεζα ανάδευσης για 24 h. Δείγματα των 10 mL συλλέχθηκαν μετά από : 5 min, 10 min, 20 min, 30 min, 40 min, 50 min, 1 h, 1,5 h, 2 h, 4 h, 6 h, 8 h, 12 h και 24h και ακολουθήθηκε όλη η διαδικασία που περιγράφηκε στην παράγραφο 4.1.1 για την ολοκλήρωση του πειράματος. Περισσότερα στοιχεία για το ακριβές περιεχόμενο των συγκεκριμένων αντιδραστών και τις πειραματικές συνθήκες παρουσιάζονται στο Παράρτημα (Πίνακας 1).

5.1.1 Πειράματα με Cu

Κατά την πραγματοποίηση του πειράματος με τα υπό διερεύνηση προσροφητικά υλικά, παρατηρήθηκε ταχύτητα απομάκρυνση του Cu από τη διαλυτή φάση. Συγκεκριμένα, πέντε λεπτά μετά την έναρξη του πειράματος, το 88%, 90% και 95% του διαλυτού Cu απομακρύνθηκε από τη διαλυτή φάση παρουσία λιγνίτη, φυκιών και πυρήνα, αντίστοιχα (Σχήμα 5.1). Η ταχύτητα απομάκρυνσης του Cu μειώθηκε στη συνέχεια και δύο ώρες μετά τη έναρξη του πειράματος ολοκληρώθηκε (ισοδύναμος χρόνος προσρόφησης). Τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή το ποσοστό απομάκρυνσης του Cu παρουσία λιγνίτη και φυκιών ήταν 94%, ενώ παρουσία πυρήνα 99% (Σχήμα 5.1). Τα συγκεκριμένα ποσοστά δεν μεταβλήθηκαν σημαντικά μέχρι το τέλος του πειράματος (24h). Πρέπει να σημειωθεί ότι το pH στο οποίο πραγματοποιήθηκε το πείραμα ήταν 7.5 για τα φύκη και το λιγνίτη και 10 για τον πυρήνα.



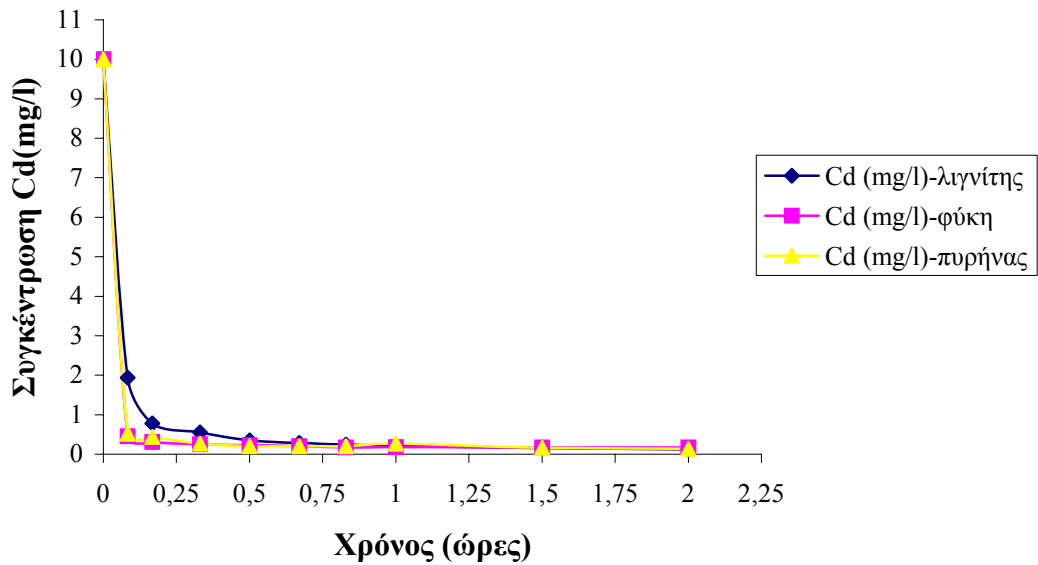
Σχήμα 5.1 Διάγραμμα κινητικής προσρόφησης χαλκού (αρχική συγκέντρωση Cu: 10 mg/l, συγκέντρωση προσροφητικών υλικών: 10 g/l)

Όσον αφορά στον πυρήνα, σε παρόμοια πειράματα που πραγματοποιήθηκαν από τους Pagnanelli *et al.* (2002) παρατηρήθηκε παρόμοια κινητική προσρόφησης. Συγκεκριμένα, στο πείραμα των Pagnanelli *et al.* (2002), η συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε ήταν 10 g/l, ενώ η αρχική συγκέντρωση του Cu 10 mg/l. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε pH 5. Ο χρόνος που χρειάστηκε για να επιτευχθεί η ισορροπία της προσρόφησης ήταν δύο ώρες και στο συγκεκριμένο διάστημα επιτεύχθηκε απομάκρυνση χαλκού σε ποσοστό 50-70%.

Όσον αφορά στο λιγνίτη σε παρόμοια πειράματα που πραγματοποιήθηκαν με διάφορα ανθρακογενή υλικά (Hanzlik *et al.* 2004) βρέθηκε πως τα υλικά αυτά (τύρφη, κωκ) προσροφούσαν βαρέα μέταλλα σε ποσοστό 50% στις πρώτες 5 ώρες του πειράματος. Επισημαίνεται ότι στα συγκεκριμένα πειράματα η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων ήταν ίση με 50 mg/l. Παράλληλα στο συγκεκριμένο πείραμα έγινε συνδυασμένη προσθήκη βαρέων μετάλλων με σκοπό να προσδιοριστεί το ποσοστό προσρόφησης για τους διάφορους συνδυασμούς. Στην περίπτωση της τύρφης και του κοκ βρέθηκε πως ο χαλκός προσροφόταν σε μεγαλύτερο βαθμό από τον άργυρο και το κάδμιο.

5.1.2 Πειράματα με κάδμιο

Για τον υπολογισμό του ισοδύναμου χρόνου προσρόφησης του καδμίου από τα τρία προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν (λιγνίτης, φύκη, πυρήνας), ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία με αυτή που χρησιμοποιήθηκε για το χαλκό. Δηλαδή και στην περίπτωση του καδμίου το πείραμα διήρκεσε 24 ώρες, (χρησιμοποιήθηκαν 2 gr προσροφητικού υλικού και συγκέντρωση Cd 10ppm), όμως λόγω του ότι κατά τη διάρκεια των δύο πρώτων ωρών είχε επιτευχθεί ποσοστό προσρόφησης 99% για το λιγνίτη, 98% για τα φύκη και 99% για τον πυρήνα, δημιουργήθηκε διάγραμμα της κινητικής της προσρόφησης για τις δύο πρώτες ώρες (Σχήμα 5.2). Το pH στο οποίο πραγματοποιήθηκε το πείραμα ήταν 7.5 για τα φύκη και το λιγνίτη και 10 για τον πυρήνα. Επισημαίνεται ότι σε αναλογία με τα όσα αναφέρθηκαν στο προηγούμενο πείραμα, από τα πέντε πρώτα λεπτά του πειράματος, τα φύκη είχαν προσροφήσει το 96% του καδμίου, ο λιγνίτης το 81% και ο πυρήνας το 95%, κάτι το οποίο εμφανίζεται στο παρακάτω διάγραμμα.



Σχήμα 5.2 Διάγραμμα κινητικής προσρόφησης καδμίου (αρχική συγκέντρωσης Cd: 10 mg/l, συγκέντρωση προσροφητικών υλικών: 10 g/l)

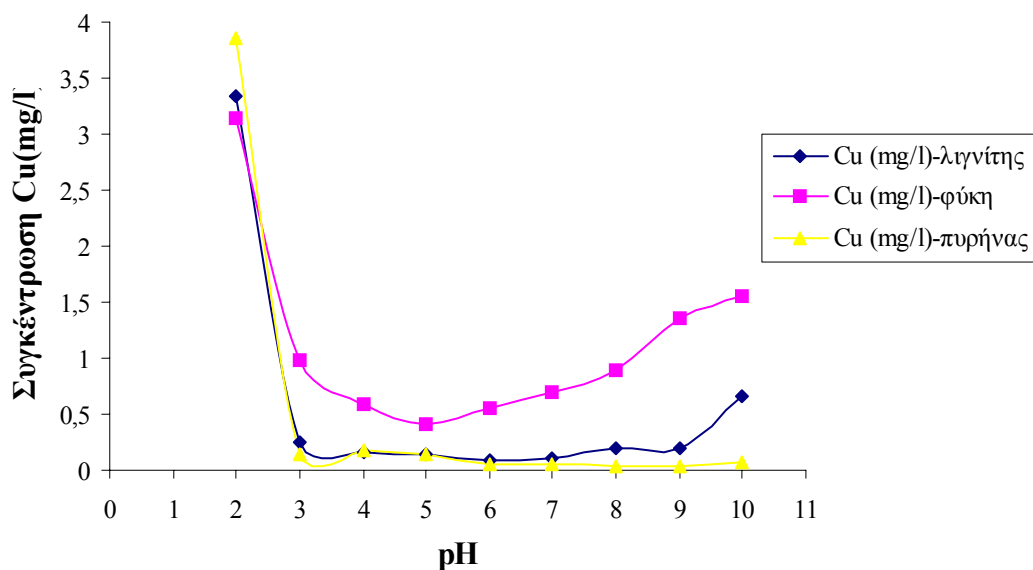
Παρόμοια συμπεριφορά με αυτή που καταγράφηκε κατά την προσρόφηση του καδμίου από το λιγνίτη, τα φύκη και τον πυρήνα στο συγκεκριμένο πείραμα έχει αναφερθεί και σε παλαιότερες εργασίες. Σε μία παλιότερη εργασία, οι Fine *et al.* (2005), παρατήρησαν πως η τύρφη -παραπλήσιο υλικό με το λιγνίτη- προσροφά μέχρι και 80% του καδμίου σε διάρκεια 2 ωρών όταν η αναλογία τύρφης προς νερό ήταν 1:25, η συγκέντρωση καδμίου ήταν 5000mg/l και υπήρχε προσθήκη NaOH για τη διατήρηση του pH στην τιμή 8. Επιπλέον πρέπει να σημειωθεί πως οι Lodeiro *et al.* (2005), παρατήρησαν πως μερικά φύκη επιτυγχάνουν προσρόφηση 90% σε λιγότερο από μία ώρα σε pH 4, με αρχική συγκέντρωση καδμίου να κυμαίνεται από 10- 350 mg/l και η συγκέντρωση των φυκών να είναι 10 g/l. Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα του πειράματος που πραγματεύεται η συγκεκριμένη εργασία πρέπει να σημειωθεί οι Ragnanelli *et al.* (2002), παρατήρησαν πως η απομάκρυνση καδμίου από τον πυρήνα ήταν πάρα πολύ μικρή. Στο συγκεκριμένο πείραμα η συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού ήταν 10 g/l, ενώ η συγκέντρωση του Cd 10 mg/l. Το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε pH 5.

5.2. Πείραμα διερεύνησης της επίδρασης του pH στη διαδικασία της προσρόφησης

Για τη διερεύνηση της επίδρασης του pH στη διαδικασία της προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν 54 αντιδραστήρες (9 αντιδραστήρες για κάθε συνδυασμό προσροφητικού υλικού – μετάλλου), όπου ο κάθε ένας περιείχε συγκέντρωση προσροφητικού υλικού ίση με 10 g/l και συγκέντρωση μετάλλου 10 mg/l. Οι τιμές του pH που επιλέχθηκαν να διερευνηθούν ήταν : 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 και η επίτευξη αυτών έγινε με προσθήκη νιτρικού οξέος και καυστικού νατρίου. Η συνολική διάρκεια του πειράματος ήταν 2 h (χρόνος ίσος με τον ισοδύναμο χρόνο προσρόφησης) και η διαδικασία που εφαρμόστηκε για την ολοκλήρωση του πειράματος περιγράφηκε αναλυτικά στην παράγραφο 4.1.1.

5.2.1 Πειράματα με Cu

Το παραπάνω πείραμα όπως έχει ήδη αναφερθεί, είχε ως στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης του pH κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Δηλαδή σκοπός ήταν να εξεταστεί σε ποιο pH επιτυγχάνονταν η μέγιστη προσρόφηση χαλκού για κάθε ένα από τα τρία προσροφητικά υλικά. Σε τιμές pH ίσες με 2, παρατηρήθηκε ότι τα μέταλλα βρίσκονται στη διαλυτή φάση και παρουσιάζουν μικρή τάση προσρόφησης (Σχήμα 5.3). Αύξηση του pH οδήγησε σε σταδιακή μείωση των υπολειμματικών συγκεντρώσεων των μετάλλων. Μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε για το λιγνίτη σε τιμές pH 6 και 7, ενώ σε ότι αφορά στα φύκη το 5 (Σχήμα 5.3). Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η προσρόφηση του Cu στα φύκη ήταν ελαφρώς χαμηλότερη σε τιμές 4, 6 και 7. Σε αντίθεση με το λιγνίτη και τα φύκη, παρουσία πυρήνα η μεγαλύτερη ποσότητα του Cu απομακρύνθηκε σε τιμές pH 6-10. Βάση των συγκεκριμένων αποτελεσμάτων και δεδομένου ότι η παρουσία των συγκεκριμένων προσροφητικών υλικών σε υδατικά διαλύματα οδηγεί σε ρύθμιση του pH σε τιμές 7 (λιγνίτη), 7 (φύκη) και 10 (πυρήνα), αποφασίστηκε τα επόμενα πειράματα παρουσία λιγνίτη και φυκών να πραγματοποιηθούν σε pH 7, ενώ όλα τα πειράματα παρουσία πυρήνα σε pH 10.



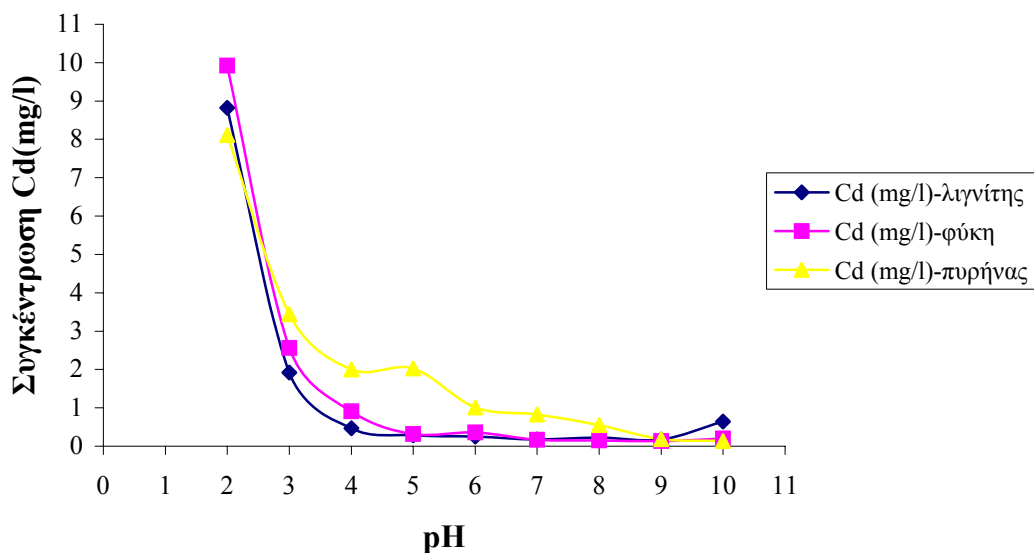
Σχήμα 5.3 Μεταβολή συγκέντρωσης χαλκού σε συνάρτηση με το pH (αρχική συγκέντρωση Cu: 10 mg/l, συγκέντρωση προσροφητικών υλικών: 10 g/l)

Όσον αφορά στην επίδραση του pH στην προσρόφηση βαρέων μετάλλων οι Velio *et al.* (2003) επισήμαναν πως σε pH 5 ο πυρήνας (συγκέντρωσης 10g/l), προσροφούσε το χαλκό (αρχικής συγκέντρωσης 50mg/l) σε μεγαλύτερο ποσοστό από ότι σε χαμηλότερα pH. Έτσι σε pH 1 το ποσοστό απομάκρυνσης του χαλκού ήταν 26%, ενώ σε pH 5 ο χαλκός είχε απομακρυνθεί σε ποσοστό 56%. Επιπλέον σε πρόσφατη εργασία, οι Gondar *et al.* (2005), έδειξαν πως η τύρφη προσροφούσε σε μεγαλύτερο ποσοστό το χαλκό σε pH=6 από ότι σε pH=4.

5.2.2 Πειράματα με Cd

Τα πειράματα διερεύνησης της επίδρασης του pH στην προσρόφηση του καδμίου από τα τρία προσροφητικά υλικά, πραγματοποιήθηκαν με την ίδια μεθοδολογία με αυτή που περιγράφηκε νωρίτερα για το χαλκό. Σε τιμές pH ίσες με 2, παρατηρήθηκε ότι τα μέταλλα βρίσκονται στη διαλυτή φάση και παρουσιάζουν μικρή τάση προσρόφησης (Σχήμα 5.4). Αύξηση του pH οδήγησε σε σταδιακή μείωση των υπολειμματικών συγκεντρώσεων των μετάλλων. Μέγιστη προσρόφηση παρατηρήθηκε για το λιγνίτη σε τιμές pH 7, για τα φύκη σε τιμές pH 7, 8, 9 και για τον πυρήνα σε τιμές 9, 10 (Σχήμα 5.4). Βάση των συγκεκριμένων αποτελεσμάτων και δεδομένου ότι η παρουσία των συγκεκριμένων προσροφητικών υλικών σε υδατικά διαλύματα οδηγεί

σε ρύθμιση του pH σε τιμές 7 (λιγνίτη), 7 (φύκη) και 10 (πυρήνα), αποφασίστηκε τα επόμενα πειράματα παρουσία λιγνίτη και φυκών να πραγματοποιηθούν σε pH 7, ενώ όλα τα πειράματα παρουσία πυρήνα σε pH 10.



Σχήμα 5.4 Μεταβολή συγκέντρωσης καδμίου σε συνάρτηση με το pH (αρχική συγκέντρωση Cd: 10 mg/l, συγκέντρωση προσροφητικών υλικών: 10 g/l)

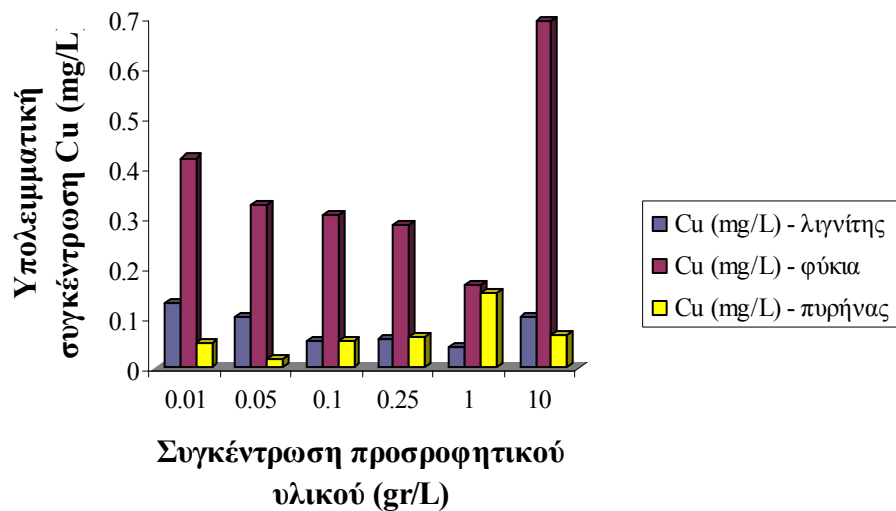
Η επίδραση του pH στην προσρόφηση του καδμίου, από παρόμοια ή και ίδια προσροφητικά υλικά έχει διερευνηθεί και σε προηγούμενες εργασίες. Οι Lodeiro *et al.* (2005), πειραματίστηκαν πάνω σε διάφορα είδη φυκών με συγκέντρωση καδμίου 250 mg/l και συγκέντρωση προσροφητικού υλικού 2.5 g/l. Το πείραμα προσρόφησης έγινε για διάφορες τιμές pH και παρατηρήθηκε πως σε τιμές pH από 1 έως 4 η προσροφητική ικανότητα των φυκών ήταν μικρή, περίπου 30%, ενώ για τιμές pH από 4 μέχρι 8 παρουσίαζαν τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα (περίπου 65%).

5.3 Πείραμα διερεύνησης της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στη διαδικασία της προσρόφησης

Στο πείραμα αυτό που είχε ως στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στη διαδικασία της προσρόφησης, χρησιμοποιήθηκαν συνολικά 30 αντιδραστήρες (5 για κάθε συνδυασμό προσροφητικού υλικού – μετάλλου). Οι συγκεντρώσεις οι οποίες επιλέχθηκαν προς διερεύνηση ήταν : 0.01 g/l, 0.05 g/l, 0.1 g/l, 0.25 g/l, 1 g/l και 10 g/l. Σε κάθε αντιδραστήρα προστέθηκε αρχική συγκέντρωση μετάλλου ίση με 10 mg/l. Βάση των όσων αναφέρθηκαν στο προηγούμενο πείραμα, πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH στην τιμή 7 με προσθήκη ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών για τα προσροφητικά υλικά φύκια και λιγνίτη, ενώ για τον πυρήνα ρυθμίστηκε στην τιμή 10 με προσθήκη καυστικού νατρίου. Τιμές του pH του κάθε αντιδραστήρα καταγράφηκαν μετά το τέλος του πειράματος.

5.3.1 Πειράματα με χαλκό

Το συγκεκριμένο πείραμα όπως έχει ήδη αναφερθεί είχε ως στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στη διεργασία της προσρόφησης του χαλκού. Τα αποτελέσματα για το λιγνίτη έδειξαν πως η υπολειμματική συγκέντρωση του Cu ήταν αντιστρόφως ανάλογη με τη μάζα του λιγνίτη (Σχήμα 5.5). Αντίστοιχα ήταν τα αποτελέσματα για τα φύκια, με εξαίρεση τη συγκέντρωση των 10 g/l που παρατηρήθηκε ιδιαίτερα υψηλή υπολειμματική συγκέντρωση και πιθανότατα αποδίδεται σε επιμόλυνση. Η συγκεκριμένη συμπεριφορά των προσροφητικών υλικών αποδίδεται στο γεγονός ότι παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού, παρατηρείται μεγαλύτερος αριθμός διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης για τη συγκράτηση των μετάλλων. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα προσροφητικά υλικά ο πυρήνας δεν υιοθετούσε τη συγκεκριμένη συμπεριφορά. Ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις προσροφητικού υλικού (0.01 g/l) (Σχήμα 5.5), η απομάκρυνση του χαλκού ήταν σημαντική (υπολειμματική συγκέντρωση: 0.05 mg/l). Το γεγονός αυτό πιθανότατα υποδεικνύει ότι κάποιος άλλος μηχανισμός εκτός της προσρόφησης (πιθανότατα κατακρήμνιση) φαίνεται να καθορίζει την απομάκρυνση του χαλκού από τον πυρήνα.



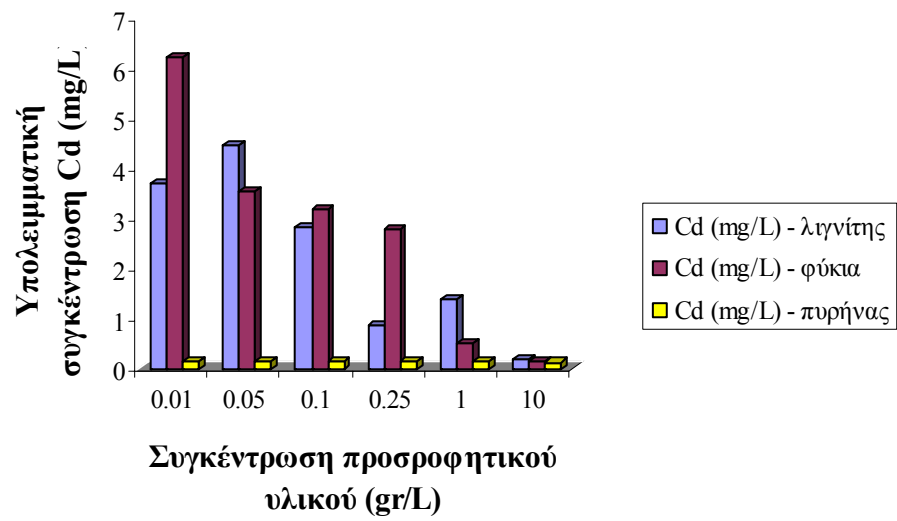
Σχήμα 5.5 Επίδραση της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στην απομάκρυνση του χαλκού (αρχική συγκέντρωσης Cu: 10 mg/l).

Σε παρόμοια πειράματα που πραγματοποιήθηκαν στο παρελθόν από τους Velio *et al.* (2003) για τρεις διαφορετικές μάζες πυρήνα (1 g, 10 g και 100 g), αρχική συγκέντρωση χαλκού ίση με 40 mg/l και pH 5.5, τα αποτελέσματα έδειξαν πως η προσρόφηση του χαλκού αυξανόταν με αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού. Συγκεκριμένα επιτεύχθηκαν ποσοστά απομάκρυνσης 20%, 52% και 85% σε συγκεντρώσεις προσροφητικού υλικού 1g, 10g και 100g, αντίστοιχα.

5.3.2 Πειράματα με κάδμιο

Το συγκεκριμένο πείραμα όπως έχει ήδη αναφερθεί είχε ως στόχο τη διερεύνηση της επίδρασης της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στη διεργασία της προσρόφησης του καδμίου. Τα αποτελέσματα για το λιγνίτη έδειξαν πως η υπολειμματική συγκέντρωση του καδμίου μεταβλήθηκε αντιστρόφως ανάλογα με τη συγκέντρωση του λιγνίτη (Σχήμα 5.6). Αντίστοιχα ήταν τα αποτελέσματα για τα φύκια. Σε αντίθεση με τα προηγούμενα προσροφητικά υλικά ο πυρήνας ανεξάρτητα από τη συγκέντρωση με την οποία βρισκόταν στο διάλυμα, απομάκρυνε την ίδια

ποσότητα καδμίου, γεγονός που υποδεικνύει ότι η απομάκρυνσή του δεν φαίνεται να οφείλεται στην προσρόφηση.



Σχήμα 5.6 Επίδραση της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στην απομάκρυνση του καδμίου (αρχική συγκέντρωσης Cd: 10 mg/l).

5.4 Πείραμα υπολογισμού ισόθερμων προσρόφησης

Στόχος του συγκεκριμένου πειράματος ήταν η κατασκευή ισόθερμων προσρόφησης και ο υπολογισμός των σχετικών σταθερών. Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων που προστέθηκαν στους αντιδραστήρες ήταν: 0.5 mg/l, 1 mg/l, 10 mg/l, 20 mg/l, 40 mg/l, 60 mg/l, 80 mg/l και 100 mg/l. Χρησιμοποιήθηκαν 48 αντιδραστήρες όπου κάθε αντιδραστήρας περιείχε συγκέντρωση 10 g/l προσροφητικού υλικού και γνωστή συγκέντρωση μετάλλου. Επίσης πραγματοποιήθηκε ρύθμιση του pH για τα προσροφητικά υλικά φύκια και λιγνίτη στην τιμή 7 και για τον πυρήνα στην τιμή 10. Η ρύθμιση του pH στην τιμή 7 επιτεύχθηκε με προσθήκη 3,5 ml ρυθμιστικού διαλύματος φωσφορικών, ενώ για την τιμή 10 επιλέχθηκε η προσθήκη καυστικού νατρίου. Μετά τη λήξη του πειράματος (διάρκειας 2 h) το οποίο πραγματοποιήθηκε σύμφωνα με την βασική μεθοδολογία (παρ. 4.1.1) καταγράφηκαν οι τιμές του pH σε κάθε αντιδραστήρα. Εξαιτίας της περίεργης συμπεριφοράς του πυρήνα, σε άλλη ημερομηνία πραγματοποιήθηκαν παρόμοια πειράματα με χρήση πυρήνα ως προσροφητικό υλικό και συγκεντρώσεις χαλκού και καδμίου 200, 400 και 600 mg/l.

5.4.1 Πειράματα με Cu

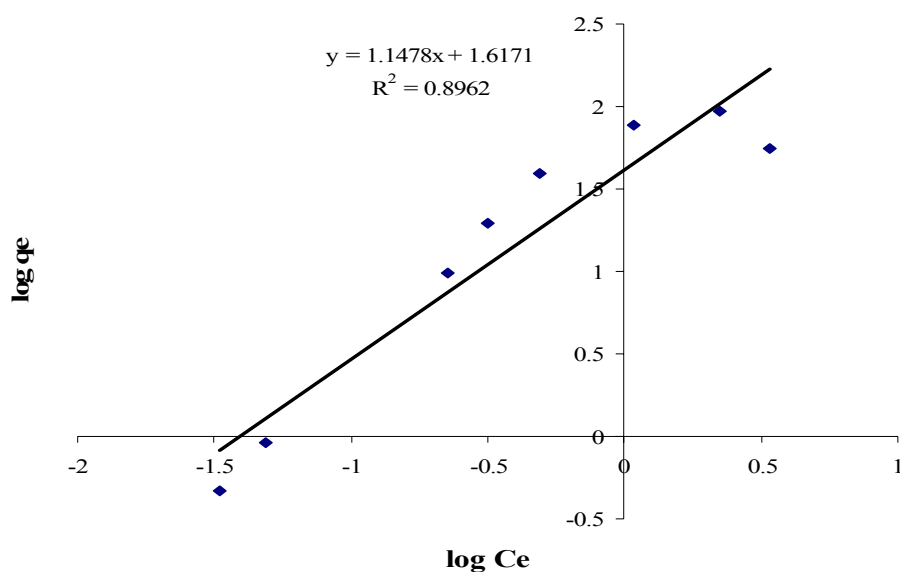
Για να δημιουργηθούν οι ισόθερμες Freundlich υπολογίστηκαν αρχικά οι μάζες των μετάλλων που προσροφήθηκαν ανά μονάδα βάρους προσροφητικού υλικού (q_e) για τους διάφορους αντιδραστήρες (Πίνακας 5.4.1). Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι λογάριθμοι των υπολειμματικών συγκεντρώσεων του μετάλλου και οι λογάριθμοι των q_e (Πίνακας 5.4.1). Με τη βοήθεια των συγκεκριμένων δεδομένων κατασκευάστηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης (Σχήμα 5.7) και από τις σχετικές εξισώσεις υπολογίστηκαν οι σταθερές Freundlich, K και n. Η σταθερά K δείχνει τη δυναμικότητα του προσροφητικού υλικού για τη συγκεκριμένη ουσία. Όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά K, τόσο μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης έχει το εκάστοτε προσροφητικό υλικό. Η τιμή του n σχετίζεται με το δεσμό προσρόφησης, όταν το $1/n$ είναι μεγάλο ο δεσμός προσρόφησης είναι ασθενής και το q_e εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την τιμή του C_e .

Για το πρώτο πείραμα του λιγνίτη με το χαλκό τα δεδομένα και τα αποτελέσματα από τα οποία προκύπτει το πρώτο γράφημα είναι τα παρακάτω:

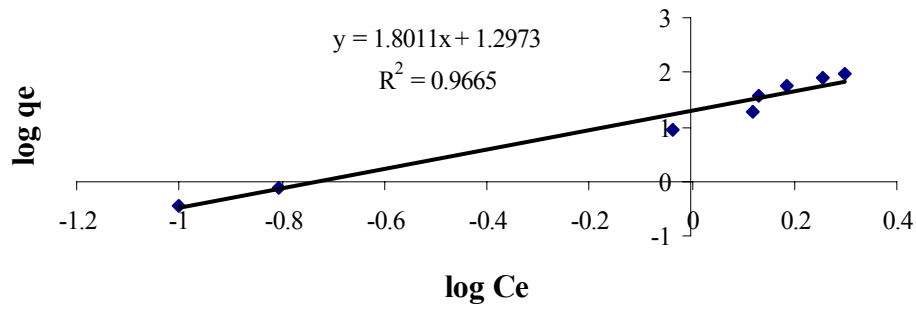
Πίνακας 5.4.1 Δεδομένα και αποτελέσματα πειράματος για τη δημιουργία της ισόθερμης προσρόφησης (συγκέντρωση λιγνίτη: 10 g/l).

Μάζα υλικού(g)	Cu (mg/l) t=0h	C _e (mg/l) t=2h	q _e (mgCubios/gSS)	logC _e	log q _e
1.0023	0.5	0.033	0.350877193	-1	-0.4548448
1.0261	0.985	0.049	0.772163966	-0.8068754	0.112290469
1.002	10	0.226	8.72191281	-0.0376306	0.9406117
1.0019	20	0.317	18.48451875	0.1185953	1.2668081
1.0096	40	0.488	38.47202867	0.1306553	1.5851450
1.0223	60.3	3.425	57.18051118	0.1841233	1.7572480
1.0077	78.82	1.073	76.45552025	0.2538224	1.8834088
0.9999	96.62	2.237	92.66209598	0.2992893	1.9669021

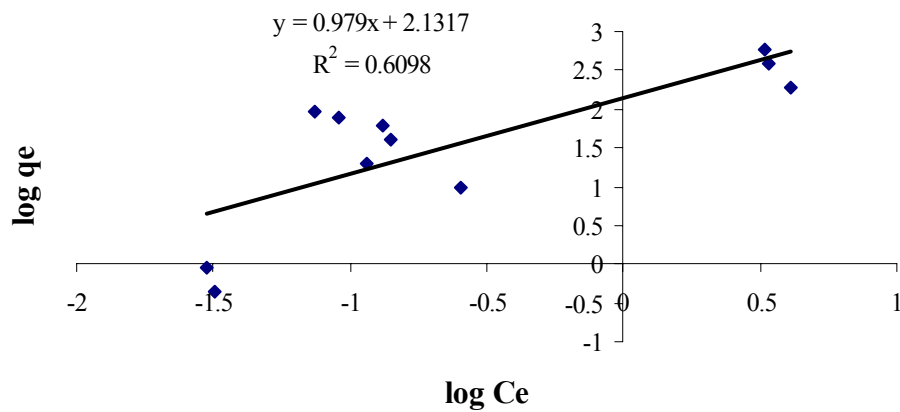
Με τον ίδιο τρόπο υπολογίζονται οι μεταβλητές με τις οποίες δημιουργούνται και τα υπόλοιπα γραφήματα. Έτσι παρουσιάζονται τα παρακάτω διαγράμματα για τα τρία προσροφητικά υλικά.



Σχήμα 5.7 Ισόθερμη προσρόφησης χαλκού (προσροφητικό υλικό: λιγνίτης)



Σχήμα 5.8 Ισόθερμη προσρόφησης χαλκού στα φύκη.

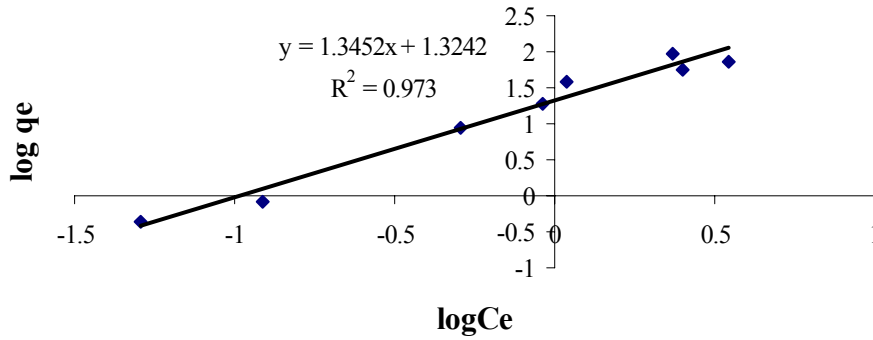


Σχήμα 5.9 Ισόθερμη προσρόφησης χαλκού στον πυρήνα.

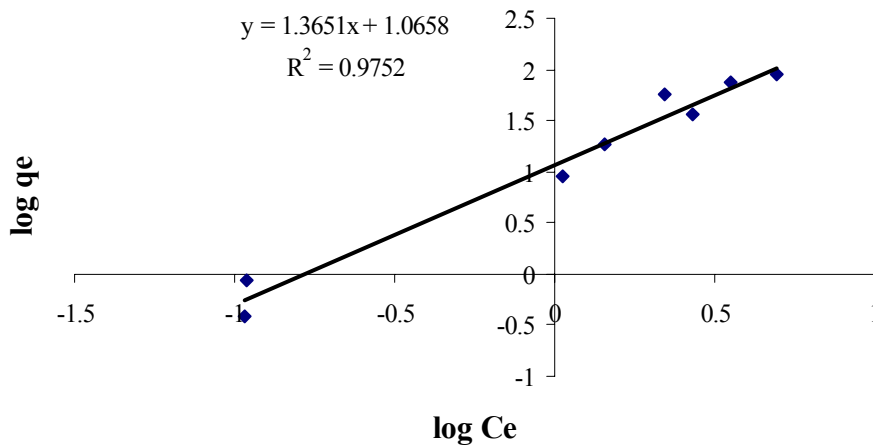
Όπως παρατηρείται από τα παραπάνω διαγράμματα η εξίσωση Freundlich ακολουθείται για τις περιπτώσεις του λιγνίτη και των φυκών, ενώ δεν ακολουθείται στην περίπτωση του πυρήνα.

5.4.2 Πειράματα με κάδμιο

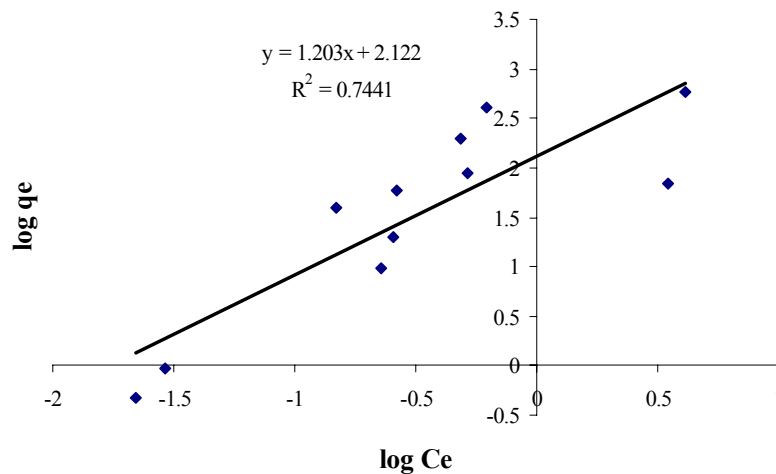
Με τον ίδιο τρόπο δημιουργούνται οι ισόθερμες προσρόφησης του καδμίου οι οποίες ακολουθούν την εξίσωση Freundlich.



Σχήμα 5.10 Ισόθερμη προσρόφησης καδμίου (προσροφητικό υλικό: λιγνίτης)



Σχήμα 5.11 Ισόθερμη προσρόφησης του καδμίου στα φύκη



Σχήμα 5.12 Ισόθερμη προσρόφησης του καδμίου στον πυρίτη.

Κατά αναλογία με τα πειράματα παρουσία χαλκού, μόνο στην περίπτωση του λιγνίτη και των φυκών ακολουθείται η εξίσωση Freundlich. Από τις παραπάνω εξισώσεις

υπολογίζονται οι σταθερές K και n για το κάδμιο και το χαλκό με προσροφητικά υλικά λιγνίτη και φύκη.

Από τον Πίνακα 5.4.2 πίνακες γίνεται εμφανές πως συγκρίνοντας τα δύο υλικά που χρησιμοποιήθηκαν ο λιγνίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα από τα φύκη και για τα δύο μέταλλα. Από τις τιμές του n φαίνεται πως τα φύκη δημιουργούν ασθενέστερο δεσμό προσρόφησης σε σχέση με το λιγνίτη.

Πίνακας 5.4.2: Προσροφητική ικανότητα διάφορων υλικών ως προς το κάμιο και το χαλκό.

Προσροφητικό υλικό	Μέταλλο	Σταθερά K	Σταθερά n	Βιβλιογραφία
Φύκη	Cd	11.48	0.73	Παρούσα εργασία
Λιγνίτης	Cd	20.89	0.74	Παρούσα εργασία
Χώμα	Cd	501	1.36	(Cruz, 2003)
Βιομάζα	Cd	13.9	2.45	(Hooda, 1997)
Χαμηλής κατηγορίας άνθρακας	Cd	0.68	2.11	(Lao, 2005)
Ξύλο παπάγιας	Cd	2.24	2.55	(Saeed, 2005)
Ζεόλιθος	Cd	0.810	3.57	(Kamash, 2005)
Σακχαρότευτλα	Cu	3.94	2.41	(Aksu, 2005)
Άργιλος	Cu	6.14	2.58	(Potgieter, 2005)
Φύκη	Cu	19.83	0.55	Παρούσα εργασία
Λιγνίτης	Cu	40.74	0.87	Παρούσα εργασία
Ξύλο παπάγιας	Cu	2.77	2.65	(Saeed, 2005)

Συγκρίνοντας τα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία με άλλα που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Πίνακας 5.4.2) φαίνεται ότι τόσο ο λιγνίτης, όσο και τα φύκια παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης καδμίου και χαλκού από σειρά υλικών όπως βιομάζα, ζεόλιθους, χαμηλής κατηγορίας άνθρακες, υπολείμματα ξυλείας, σακχαρότευτλα και αργίλους. Το γεγονός αυτό συνηγορεί στην απαίτηση περαιτέρω διερεύνησης για τη μελλοντική χρήση των συγκεκριμένων προσροφητικών υλικών στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Σκοπός της συγκεκριμένης εργασίας ήταν να εκτιμηθεί η ικανότητα απομάκρυνσης των μετάλλων καδμίου και χαλκού από τα προσροφητικά υλικά λιγνίτη, πυρήνα και φύκη. Πειράματα σε αντιδραστήρες διακοπτόμενης ροής έδειξαν ότι μετά από 2 ώρες επαφής, παρουσία λιγνίτη ο χαλκός απομακρυνόταν σε ποσοστό 94% και το κάδμιο σε ποσοστό 99%. Ακόμα από τα πειραματικά δεδομένα εξήχθη το συμπέρασμα πως παρουσία φυκών ο χαλκός και το κάδμιο απομακρύνονταν σε ποσοστό 94% και 98%, αντίστοιχα. Τέλος ο πυρήνας επιτύγχανε απομάκρυνση χαλκού και καδμίου κατά 99%.

Πειράματα διερεύνησης του βέλτιστου pH για την απομάκρυνση των συγκεκριμένων μετάλλων έδειξαν ότι για την απομάκρυνση του χαλκού οι βέλτιστες τιμές pH ήταν 6-7, 5 και 6-10 για το λιγνίτη, τα φύκη και τον πυρήνα, αντίστοιχα. Για την απομάκρυνση του καδμίου οι βέλτιστες τιμές pH ήταν 7, 7-9 και 9-10 για το λιγνίτη, τα φύκη και τον πυρήνα, αντίστοιχα. Αύξηση της συγκέντρωσης του λιγνίτη ή των φυκών, μείωσε την υπολειμματική συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα. Εξαιρέση αποτέλεσε ο πυρήνα για τον οποίο η υπολειμματική συγκέντρωση των μετάλλων ήταν ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού.

Η απομάκρυνση του καδμίου και του χαλκού από τα φύκια και το λιγνίτη φαίνεται να ακολουθεί τις ισόθερμες Freundlich. Αντίθετα η απομάκρυνση των μετάλλων παρουσία πυρήνα δεν ακολουθεί τη συγκεκριμένη ισόθερμη. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός πως τα πειράματα του πυρήνα πραγματοποιήθηκαν σε pH 10 το οποίο μπορεί να προκάλεσε κατακρήμνιση του μετάλλου. Υπολογισμός των σταθερών Freundlich για τα δύο προσροφητικά υλικά έδειξε ότι ο λιγνίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τα φύκια. Σύγκριση των συγκεκριμένων υλικών με άλλα που αναφέρονται στη βιβλιογραφία έδειξε ότι ο λιγνίτης και τα φύκη παρουσιάζουν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης από μία σειρά άλλων φθινών προσροφητικών υλικών. Το συγκεκριμένο γεγονός υπαγορεύει την περαιτέρω διερεύνηση και τη βελτιστοποίηση των συνθηκών προσρόφησης των στο γεγονός πως θα αποτελούσαν βέλτιστα προσροφητικά υλικά.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Γαβριήλ .Α.Μ, Διδακτορική διατριβή, «Μελέτη της πρόσφατης διαγένεσης σε κλειστό και ρηχό θαλάσσιο σύστημα που επηρεάζεται από χερσογενείς εισροές». Μυτιλήνη, 2002,σελ 49-54.

Κουιμτζή Θ., Φυτιάνου. Κ., Σαμαρά- Κωνσταντίνου.Κ., (1998), Χημεία Περιβάλλοντος, University Studio Press, Θεσσαλονίκη, σελ 233.

Λέκκας Δ.Θ (1996) Περιβαλλοντική Μηχανική Ι Διαχείριση Υδατικών Πόρων, Technograph, Αθήνα, σελ 507.

ΞΕΝΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Aksu Z, Isogly I.A. (2005) Removal of copper(II) ions from aqueous solution by biosorption onto agricultural waste sugar beet pulp, *Process Biochemistry*, 40, 3031-3044.

Babel S., Kurniawan T.A. (2003) Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review, *Journal of Hazardous Materials*, B97, 219-243.

Brown M.J., Lester J.N. (1979) Metal removal in activated sludge: The role of bacterial extracellular polymers. *Water Research*, 13, 817-837.

Cruz C.C.V., Da Costa A.C. , Henriques C.A., Luna A.S. (2003) Kinetic modeling and equilibrium studies during cadmium biosorption by dead *Sargassum* sp. *Biomass, Bioresource Technology*, 91, 249-257.

Fraissard J., Conner C.W. (1996) *Physical Adsorption: Experiment, Theory and Applications*, NATO ASI Series.

Fine P., Scagnossi A., Chen Y., Mingelgrin U. (2005) Practical and mechanistic aspects of the removal of cadmium from aqueous systems using peat, *Environmental Pollution*, 138, 358-367.

Gharabeh S.H, Abu-El-Shar W.Y. and Al-Kofahi M.M. (1998) Removal of selected heavy metals from aqueous solutions using processed solid residue of olive mill products, *Water Science*, 32, 498-502.

Gondar D., Iglesias A., Lopez R., Fiol S., Antelo M.J., Arce F. (2005) Copper binding by peat fulvic and humic acids extracted from two horizons of an ombrotrophic peat bog, *Chemosphere* in press.

Hooda P.S and Alloway B.J. (1998) Cadmium and lead sorption behaviour of selected English and Indian soils, *Geoderma*, 84,121-134.

Jochova M., Puncochar M., Horacek J., Stamberg K., Vopalka D. (2004) Removal of heavy metals from water by lignite-based sorbents, *Fuel*, 83, 1197-1203.

Kalyani S., Srinivasa Rao P., Krishnaiah A. (2004) Removal of nickel from aqueous solutions using marine macroalgae as the sorbing biomass, *Chemosphere*, 57, 1225-1229.

Kamash A.M.El., Zaki A.A, Geleel M.A.El. (2005) Modeling batch kinetics and thermodynamics of zinc and cadmium ions removal from waste solutions using synthetic zeolite, *Journal of Hazardous Materials*, in press.

Karabulut S, Karabakan A., Denzli A., Yurum Y. (2000) Batch Removal of copper and zinc from aqueous solutions with low-rank Turkish coals, *Separation and Purification Technology*, 18, 177-184.

Lao C., Zeledom Z., Gamisans X., Sole M. (2005) Sorption of Cd (II) and Pb(II) from aqueous solutions by a low rank coal (leonardite), *Separation and Purification Technology*, 45, 79-85.

Lodeiro P., Cordero B., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E (2005) Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae, *Bioresource Technology*, in press.

Masters G.M. (1998) Introduction to Environmental Engineering and Science, Prentice Hall, USA, p 313.

Merian E. (1991) Metals and their compounds in the Enviroment, VCH, USA, p. 55.

Metcalf & Eddy (2003) Wastewater Engineering Treatment and Reuse, Mc Graw Hill, p 1144.

Noll K.E., Gounaris V., Hou W. (1992) Adsorption Technology *for Air and Water Pollution Control*, Thomas and Clark, USA.

Pagnanelli F, Toro L., Vegglia F. (2002) Olive mill residues as heavy metal sorbent material: a preliminary study, *Water Management*, 22, 901-907.

Peternele W.S., Winkler A.A., Hechenleiter E.A., Gomez P. (1999) Adsorption of Cd and Pb onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse, *Bioresource Technology*, 68, 6895-100.

Potgieter J.H., Potgieter Vermaak S.S., Kalibantonga P.D (2005) Heavy metals removal from solution by palygorskite clay, *Minerals Engineering*, in press.

Saeed A, Akhter M.W, Iqbal M (2005) Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent, *Separation and purification technology*, 45, 25-31.

Veglio F., Beolchini F., Prisciandaro M. (2003) Sorption of copper by olive mill residues, *Water Research*, 37, 4895-4903.

Wesley E.W.Jr (2000) *Industrial Water Pollution Control*, McGraw-Hill, USA, 138-151.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

ΠΑΡΑΘΕΣΗ ΠΙΝΑΚΩΝ ΑΚΡΙΒΩΝ ΣΥΝΘΗΚΩΝ ΤΩΝ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ –
ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Πείραμα 1^ο – Έλεγχος κινητικής της προσρόφησης
Πίνακας 1

	Cd (mL) Πρότυπο (1000 ppm)	Cu (mL) Πρότυπο (1000 ppm)	Είδος προσροφητικού υλικού	Προσροφητικό υλικό (gr)	H ₂ O (mL)	Τελικός όγκος (mL)
Φιάλη 1 (blank)	-	2	-	-	200	202
Φιάλη 2 (blank)	2		-	-	200	202
Φιάλη 3	-	-	φύκια	1,9982	200	202
Φιάλη 4	-	-	πυρήνας	2,0203	200	202
Φιάλη 5	2	-	πυρήνας	2,0329	200	202
Φιάλη 6	-	2	πυρήνας	2,0047	200	202
Φιάλη 7		2	φύκια	2,0077	200	202
Φιάλη 8	2		φύκια	1,9959	200	202
Φιάλη 9	-	-	λιγνίτη	1,9997	200	202
Φιάλη 10	2	-	λιγνίτη	2,0020	200	202
Φιάλη 11	-	2	λιγνίτη	2,0003	200	202

Αποτελέσματα 1^{ου} Πειράματος

Πίνακας 2

Χρόνος (h)	Φιάλη 1 (blank)	Φιάλη 2 (blank)
0	10	10
0.5	9,3	9,2
24	9,7	8,6

Πίνακας 3

Χρόνος (h)	Φιάλη 3		Φιάλη 4		Φιάλη 9	
	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)
0	0	0	0	0	0	0
0.5	0,004	n.d	n.d	0,01	0,01	n.d
24	n.d	n.d	0,008	0,01	0,007	n.d

Πίνακας 4

Χρόνος (h)	Φιάλη 10	Φιάλη 11	Φιάλη 7	Φιάλη 8	Φιάλη 5	Φιάλη 6
0	10	10	10	10	10	10
0,083	1,94	1,23	0,97	0,45	0,52	0,48
0,167	0,78	0,29	0,79	0,31	0,44	0,6
0,33	0,55	0,04	0,76	0,25	0,27	0,64
0,5	0,35	0,16	0,72	0,23	0,2	0,13

0,67	0,28	0,12	0,74	0,2	0,2	0,11
0,83	0,24	0,1	0,66	0,17	0,2	0,14
1	0,21	0,08	0,67	0,18	0,27	0,11
1,5	0,15	0,09	0,64	0,17	0,16	0,08
2	0,12	0,6	0,64	0,17	0,14	0,11
4	0,15	0,06	0,553	0,14	0,24	0,108
6	0,09	0,065	0,506	0,16	0,12	0,085
8	0,08	0,056	0,467	0,15	0,1	0,098
12	0,1	0,051	0,469	0,14	0,07	0,092
24	0,07	0,045	0,462	0,16	0,03	0,066

Πείραμα 2^ο – Διερεύνηση επίδρασης του pH στη διαδικασία της προσρόφησης
Πίνακας 5

	pH	Cd (mL) (πρότυπο 1000ppm)	Cu (mL) (πρότυπο 1000ppm)	Προσροφητικό υλικό (φύκια) (gr)	H ₂ O (mL)	Τελικός όγκος (mL)
Φιάλη 1	2	2	-	2,0288	200	202
Φιάλη 2	3	2	-	2,0181	200	202
Φιάλη 3	4	2	-	2,0150	200	202
Φιάλη 4	5	2	-	2,0281	200	202
Φιάλη 5	6	2	-	2,0148	200	202
Φιάλη 6	7	2	-	2,0076	200	202
Φιάλη 7	8	2	-	2,0176	200	202
Φιάλη 8	9	2	-	2,0167	200	202
Φιάλη 9	10	2	-	2,0058	200	202
Φιάλη 10	2	-	2	2,0056	200	202
Φιάλη 11	3	-	2	2,0053	200	202
Φιάλη 12	4	-	2	2,0134	200	202
Φιάλη 13	5	-	2	2,0260	200	202
Φιάλη 14	6	-	2	2,0369	200	202
Φιάλη 15	7	-	2	2,0092	200	202
Φιάλη 16	8	-	2	2,0303	200	202
Φιάλη 17	9	-	2	2,0243	200	202
Φιάλη 18	10	-	2	2,0081	200	202

Πίνακας 6

	pH	Cd (mL) (πρότυπο 1000ppm)	Cu (mL) (πρότυπο 1000ppm)	Προσροφητικό υλικό (λιγνίτης) (gr)	H ₂ O (mL)	Τελικός όγκος (mL)
Φιάλη 1	2	2	-	2,0039	200	202
Φιάλη 2	3	2	-	2,0032	200	202
Φιάλη 3	4	2	-	2,0171	200	202
Φιάλη 4	5	2	-	2,0049	200	202
Φιάλη 5	6	2	-	2,0240	200	202

Φιάλη 6	7	2	-	2,0186	200	202
Φιάλη 7	8	2	-	2,0031	200	202
Φιάλη 8	9	2	-	2,0010	200	202
Φιάλη 9	10	2	-	2,0382	200	202
Φιάλη 10	2	-	2	2,0720	200	202
Φιάλη 11	3	-	2	2,0219	200	202
Φιάλη 12	4	-	2	2,0265	200	202
Φιάλη 13	5	-	2	2,0459	200	202
Φιάλη 14	6	-	2	2,0294	200	202
Φιάλη 15	7	-	2	2,0126	200	202
Φιάλη 16	8	-	2	2,0026	200	202
Φιάλη 17	9	-	2	2,0009	200	202
Φιάλη 18	10	-	2	2,0025	200	202

Πίνακας 7

	pH	Cd (mL) (πρότυπο 1000ppm)	Cu (mL) (πρότυπο 1000ppm)	Προσροφητικό υλικό (πυρήνας) (gr)	H ₂ O (mL)	Τελικός όγκος (mL)
Φιάλη 1	2	2	-	2,0151	200	202
Φιάλη 2	3	2	-	2,0325	200	202
Φιάλη 3	4	2	-	2,0298	200	202
Φιάλη 4	5	2	-	2,0003	200	202
Φιάλη 5	6	2	-	2,0406	200	202
Φιάλη 6	7	2	-	2,0084	200	202
Φιάλη 7	8	2	-	2,0211	200	202
Φιάλη 8	9	2	-	2,0009	200	202
Φιάλη 9	10	2	-	2,0479	200	202
Φιάλη 10	2	-	2	2,0021	200	202
Φιάλη 11	3	-	2	2,0017	200	202
Φιάλη 12	4	-	2	2,0025	200	202
Φιάλη 13	5	-	2	2,0187	200	202
Φιάλη 14	6	-	2	2,0110	200	202
Φιάλη 15	7	-	2	2,0061	200	202
Φιάλη 16	8	-	2	2,0155	200	202
Φιάλη 17	9	-	2	2,0009	200	202
Φιάλη 18	10	-	2	2,0010	200	202

Αποτελέσματα 2^{ου} Πειράματος

Πίνακας 8

		Λιγνίτης		Πυρήνας		Φύκια	
	pH	Cd (mL)	Cu (mL)	Cd (mL)	Cu (mL)	Cd (mL)	Cu (mL)
Φιάλη 1	2	8,82	3,344	8,11	3,864	9,92	3,136

Φιάλη 2	3	1,92	0,244	3,44	0,139	2,56	0,987
Φιάλη 3	4	0,466	0,168	2,004	0,182	0,912	0,581
Φιάλη 4	5	0,286	0,148	2,03	0,145	0,317	0,404
Φιάλη 5	6	0,249	0,093	1,009	0,058	0,36	0,546
Φιάλη 6	7	0,177	0,101	0,829	0,045	0,167	0,694
Φιάλη 7	8	0,227	0,202	0,553	0,04	0,148	0,893
Φιάλη 8	9	0,174	0,202	0,181	0,041	0,132	1,356
Φιάλη 9	10	0,642	0,659	0,136	0,064	0,204	1,546

Πείραμα 3^ο – Διερεύνηση επίδρασης της μάζας του προσροφητικού υλικού

Πίνακας 9

	Ρυθμ/κο διάλυμα φωσφ/κών (mL)	Cd (mL) (πρότυπο 1000ppm)	Cu (mL) (πρότυπο 1000ppm)	Προσρ/κό υλικό (λιγνίτης) (gr)	H ₂ O (mL)	Τελικός όγκος (mL)	Τελικό pH
Φιάλη 1	3,5	1	-	0,0099	95,5	100	7,664
Φιάλη 2	3,5	1	-	0,0501	95,5	100	7,636
Φιάλη 3	3,5	1	-	0,1000	95,5	100	7,663
Φιάλη 4	3,5	1	-	0,2502	95,5	100	7,627
Φιάλη 5	3,5	1	-	1,0002	95,5	100	7,559
Φιάλη 6	3,5	-	1	0,0100	95,5	100	7,636
Φιάλη 7	3,5	-	1	0,0501	95,5	100	7,629
Φιάλη 8	3,5	-	1	0,0999	95,5	100	7,599
Φιάλη 9	3,5	-	1	0,2503	95,5	100	7,623
Φιάλη 10	3,5	-	1	1,0017	95,5	100	7,549

Πίνακας 10

	Ρυθμ/κο διάλυμα φωσφ/κών (mL)	Cd (mL) (πρότυπο 1000ppm)	Cu (mL) (πρότυπο 1000ppm)	Προσρ/κό υλικό (φύκια) (gr)	H ₂ O (mL)	Τελικός όγκος (mL)	Τελικό pH
Φιάλη 1	3,5	1	-	0,0127	95,5	100	7,791
Φιάλη 2	3,5	1	-	0,0502	95,5	100	7,690
Φιάλη 3	3,5	1	-	0,1040	95,5	100	7,631
Φιάλη 4	3,5	1	-	0,2517	95,5	100	7,632
Φιάλη 5	3,5	1	-	1,0027	95,5	100	7,590
Φιάλη 6	3,5	-	1	0,0106	95,5	100	7,672
Φιάλη 7	3,5	-	1	0,0509	95,5	100	7,710
Φιάλη 8	3,5	-	1	0,0119	95,5	100	7,690
Φιάλη 9	3,5	-	1	0,2509	95,5	100	7,701
Φιάλη 10	3,5	-	1	1,0031	95,5	100	7,611

Πίνακας 11

	NaOH (mL)	Cd (mL) (πρότυπο 1000ppm)	Cu (mL) (πρότυπο 1000ppm)	Προσρ/κό υλικό (πυρήνας) (gr)	H ₂ O (mL)	Τελικός όγκος (mL)	Τελικό pH
Φιάλη 1	6	1	-	0,0102	93	100	10,04
Φιάλη 2	5	1	-	0,0505	94	100	10,11
Φιάλη 3	5	1	-	0,1000	94	100	10,13
Φιάλη 4	5	1	-	0,2499	94	100	9,99
Φιάλη 5	5	1	-	1,0021	94	100	10,05
Φιάλη 6	1	-	1	0,0103	98	100	10,09
Φιάλη 7	1	-	1	0,0503	98	100	9,98
Φιάλη 8	1	-	1	0,0100	98	100	10,21
Φιάλη 9	1	-	1	0,2501	98	100	10,32
Φιάλη 10	1	-	1	1,0000	98	100	10,14

Αποτελέσματα 3^{ου} Πειράματος

Πίνακας 12

	Λιγνίτης		Πυρήνας		Φύκια	
	Cd (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)	Cu (mg/l)	Cd (mg/l)	Cu (mg/l)
Φιάλη 1	3,692	-	0,163	-	6,212	-
Φιάλη 2	4,448	-	0,162	-	3,544	-
Φιάλη 3	2,812	-	0,148	-	3,18	-
Φιάλη 4	0,856	-	0,163	-	2,796	-
Φιάλη 5	4,954	-	0,206	-	1,206	-
Φιάλη 6	-	0,128	-	0,05	-	0,42
Φιάλη 7	-	0,101	-	0,019	-	0,326
Φιάλη 8	-	0,052	-	0,052	-	0,307
Φιάλη 9	-	0,058	-	0,063	-	0,285
Φιάλη 10	-	0,306	-	0	-	5,356

Πείραμα 4^ο – Υπολογισμός ισόθερων προσρόφησης

Πίνακας 13

	Ρυθμ/κο διάλυμα φωσφ/κών (mL)	Cd (mL)	Cu (mL)	Προσρ/κό υλικό (λιγνίτης) (gr)	H ₂ O (mL)	Τελικός όγκος (mL)	Τελικό pH
Φιάλη 1	3,5	5	-	1,0026	91,5	100	7,700

		(πρ. 10 ppm)					
Φιάλη 2	3,5	10 (πρ. 10 ppm)	-	1,0117	90	103,5	7,014
Φιάλη 3	3,5	1 (πρ. 1000 ppm)	-	0,9999	95,5	100	7,501
Φιάλη 4	3,5	2 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0084	94,5	100	7,400
Φιάλη 5	3,5	4 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0010	92,5	100	7,301
Φιάλη 6	3,5	6 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0005	90	99,5	7,160
Φιάλη 7	3,5	8 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0060	90	101,5	7,023
Φιάλη 8	3,5	10 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0009	90	103,5	6,999
Φιάλη 9	3,5		5 (πρ. 10 ppm)	1,0023	91,5	100	7,340
Φιάλη 10	3,5	-	10 (πρ. 10 ppm)	1,0261	90	103,5	7,127
Φιάλη 11	3,5	-	1 (πρ. 1000 ppm)	1,0020	95,5	100	7,502
Φιάλη 12	3,5	-	2 (πρ. 1000 ppm)	1,0019	94,5	100	7,536
Φιάλη 13	3,5	-	4 (πρ. 1000 ppm)	1,0096	92,5	100	7,481
Φιάλη 14	3,5	-	6 (πρ. 1000 ppm)	1,0223	90	99,5	7,467
Φιάλη 15	3,5	-	8 (πρ. 1000 ppm)	1,0077	90	101,5	7,426
Φιάλη 16	3,5	-	10 (πρ. 1000 ppm)	0,9999	90	103,5	7,402

Πίνακας 14

	Ρυθμ/κο διάλυμα φωσφ/κών (mL)	Cd (mL)	Cu (mL)	Προσρ/κό υλικό (φύκια) (gr)	H ₂ O (mL)	Τελικός όγκος (mL)	Τελικό pH
Φιάλη 1	3,5	5 (πρ. 10 ppm)	-	1,0088	91,5	100	7,201
Φιάλη 2	3,5	10 (πρ. 10 ppm)	-	1,0048	90	103,5	7,123
Φιάλη 3	3,5	1 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0013	95,5	100	7,406
Φιάλη 4	3,5	2 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0162	94,5	100	7,354
Φιάλη 5	3,5	4 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0171	92,5	100	7,104
Φιάλη 6	3,5	6 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0049	90	99,5	7,201
Φιάλη 7	3,5	8 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0127	90	101,5	7,134
Φιάλη 8	3,5	10 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0136	90	103,5	7,273
Φιάλη 9	3,5		5 (πρ. 10 ppm)	1,0140	91,5	100	7,300
Φιάλη 10	3,5	-	10 (πρ. 10 ppm)	1,0490	90	103,5	7,180
Φιάλη 11	3,5	-	1 (πρ. 1000 ppm)	1,0414	95,5	100	7,540
Φιάλη 12	3,5	-	2 (πρ. 1000 ppm)	1,0109	94,5	100	7,500
Φιάλη 13	3,5	-	4 (πρ. 1000	1,0046	92,5	100	7,501

			ppm)				
Φιάλη 14	3,5	-	6 (πρ. 1000 ppm)	1,0015	90	99,5	7,471
Φιάλη 15	3,5	-	8 (πρ. 1000 ppm)	1,0072	90	101,5	7,442
Φιάλη 16	3,5	-	10 (πρ. 1000 ppm)	1,0210	90	103,5	7,410

Πίνακας 15

	NaOH (mL)	Cd (mL)	Cu (mL)	Προσρ/κό υλικό (πυρήνας) (gr)	H ₂ O (mL)	Τελικός όγκος (mL)	Τελικό pH
Φιάλη 1	2,2	5 (πρ. 10 ppm)	-	1,0008	92,8	100	10,09
Φιάλη 2	5	10 (πρ. 10 ppm)	-	1,0001	90	105	9,66
Φιάλη 3	1,8	1 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0003	96,2	100	9,98
Φιάλη 4	3	2 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0002	95	100	10,02
Φιάλη 5	5	4 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0007	91	100	10,05
Φιάλη 6	6	6 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0041	90	102	10,00
Φιάλη 7	10,5	8 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0026	90	108,5	9,87
Φιάλη 8	13	10 (πρ. 1000 ppm)	-	1,0028	90	113	9,72
Φιάλη 9	2,5		5 (πρ. 10 ppm)	1,0622	92,5	100	10,11
Φιάλη 10	5,5	-	10 (πρ. 10 ppm)	1,0024	90	105,5	9,90

Φιάλη 11	1	-	1 (πρ. 1000 ppm)	1,0057	98	100	10,31
Φιάλη 12	1	-	2 (πρ. 1000 ppm)	1,0027	97	100	10,22
Φιάλη 13	2	-	4 (πρ. 1000 ppm)	1,0058	94	100	10,33
Φιάλη 14	4	-	6 (πρ. 1000 ppm)	1,0032	90	100	10,78
Φιάλη 15	4	-	8 (πρ. 1000 ppm)	1,0106	90	102	10,63
Φιάλη 16	4	-	10 (πρ. 1000 ppm)	1,0071	90	104	10,59

Πίνακας 16

Διερεύνηση της συμπεριφοράς του πυρήνα σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου

	NaOH (mL)	Cd (mL) (πρότυπο 1000 ppm)	Cu (mL) (πρότυπο 10000 ppm)	Προσρ/κό υλικό (πυρήνας) (gr)	H ₂ O (mL)	Τελικός όγκος (mL)	Τελικό pH
Φιάλη 1	13	20	-	1,0029	67	100	10,41
Φιάλη 2	25	40	-	1,0012	50	115	10,12
Φιάλη 3	46	60	-	1,0047	25	121	10,13
Φιάλη 4	15	-	2	1,0040	85	102	10,28
Φιάλη 5	50	-	4	1,0088	75	129	10,14
Φιάλη 6	60	-	6	1,0015	75	141	10,29

Αποτελέσματα 4^{ου} Πειράματος

Πίνακας 17

	Λιγνίτης			
	Cd(mg/l)	qe(mgCdbios/gSS)	Cu (mg/l)	qe(mgCubios/gSS)
Φιάλη 1	0,051	0,447835627	-	-
Φιάλη 2	0,123	0,828908555	-	-
Φιάλη 3	0,512	9,075150301	-	-
Φιάλη 4	0,919	18,92205474	-	-
Φιάλη 5	1,087	38,87412587	-	-
Φιάλη 6	2,509	57,50348259	-	-
Φιάλη 7	3,483	74,88767396	-	-
Φιάλη 8	2,34	94,1952243	-	-
Φιάλη 9	-	-	0,033	0,465928365
Φιάλη 10	-	-	0,049	0,912191794
Φιάλη 11	-	-	0,226	9,754491018
Φιάλη 12	-	-	0,317	19,64567322
Φιάλη 13	-	-	0,488	39,1362916
Φιάλη 14	-	-	3,425	55,63435391
Φιάλη 15	-	-	1,073	77,1529225
Φιάλη 16	-	-	2,237	94,39243924

Πίνακας 18

	Πυρήνας			
	Cd(mg/l)	qe(mgCdbios/gSS)	Cu (mg/l)	qe(mgCubios/gSS)
Φιάλη 1	0,022	0,474206349	-	-
Φιάλη 2	0,029	0,922907709	-	-
Φιάλη 3	0,229	9,768069579	-	-
Φιάλη 4	0,254	19,70658683	-	-
Φιάλη 5	0,149	39,82312381	-	-
Φιάλη 6	0,264	58,29698237	-	-
Φιάλη 7	3,51	70,00797925	-	-
Φιάλη 8	0,52	87,73434384	-	-
Φιάλη 9	-	-	0,032	0,474206349
Φιάλη 10	-	-	0,03	0,922907709
Φιάλη 11	-	-	0,253	9,768069579
Φιάλη 12	-	-	0,115	19,70658683
Φιάλη 13	-	-	0,142	39,82312381
Φιάλη 14	-	-	0,131	58,29698237
Φιάλη 15	-	-	0,091	70,00797925
Φιάλη 16	-	-	0,074	87,73434384

Πίνακας 19

	Φύκια			
	Cd(mg/l)	qe(mgCdbios/gSS)	Cu (mg/l)	qe(mgCubios/gSS)
Φιάλη 1	0,107	0,389571768	-	-
Φιάλη 2	0,109	0,852906051	-	-

Φιάλη 3	1,058	8,930390492	-	-
Φιάλη 4	1,433	18,27100964	-	-
Φιάλη 5	2,69	36,6827254	-	-
Φιάλη 6	2,22	57,7967957	-	-
Φιάλη 7	3,54	74,31618446	-	-
Φιάλη 8	4,92	90,44988161	-	-
Φιάλη 9	-	-	0,1	0,350877193
Φιάλη 10	-	-	0,156	0,772163966
Φιάλη 11	-	-	0,917	8,72191281
Φιάλη 12	-	-	1,314	18,48451875
Φιάλη 13	-	-	1,351	38,47202867
Φιάλη 14	-	-	1,528	57,18051118
Φιάλη 15	-	-	1,794	76,45552025
Φιάλη 16	-	-	1,992	92,66209598

Πίνακας 20

Αποτελέσματα διερεύνησης της συμπεριφοράς του πυρήνα σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις μετάλλου

	Cd(mg/l)	qe(mgCdbios/gSS)	Cu (mg/l)	qe(mgCubios/gSS)
Φιάλη 1	0,485	198,9380796	-	-
Φιάλη 2	0,624	398,8973232	-	-
Φιάλη 3	4,124	593,0353606	-	-
Φιάλη 4	-	-	4,11	195,1095618
Φιάλη 5	-	-	3,39	393,1502776
Φιάλη 6	-	-	3,27	595,8362456