



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων

Αποβλήτων

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ (Cd, Zn) ΜΕΣΩ
ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΣΤΗΛΗΣ ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΟΥ, ΠΥΡΗΝΟΞΥΛΟΥ
ΚΑΙ ΚΟΜΠΟΣΤ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΟΥ ΑΛΚΙΒΙΑΔΗ ΚΙΤΣΑΤΟΓΛΟΥ

Εξεταστική επιτροπή:

Καθηγητής Ευάγγελος Γιδαράκος (επιβλέπων)

Καθηγητής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Επικ. Καθηγητής Νικόλαος Ξεκουκουλωτάκης

Χανιά, Οκτώβριος 2013

Ευχαριστίες

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή Ευάγγελο Γιδαράκο που με εμπιστεύτηκε για την ανάθεση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον καθηγητή Ευάγγελο Διαμαντόπουλο και τον επίκουρο καθηγητή, Νικόλαο Ξεκουκουλωτάκη, για το χρόνο που αφιέρωσαν κατά τη μελέτη και την παρουσίαση της διπλωματικής εργασίας μου.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτωρ Φωτεινή Σημαντηράκη, για την πολύτιμη συνεισφορά και συνεργασία της.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η παρούσα εργασία ασχολείται με την απορρύπανση υπόγειων υδάτων επιβαρυσμένων με βαρέα μέταλλα κάνοντας χρήση τριών διαφορετικών υλικών. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκαν ο ζεόλιθος, ένα ανόργανο υλικό, το πυρηνόξυλο και το ώριμο κομπόστ τα οποία είναι πλούσια σε οργανικά στοιχεία. Ως μέταλλα επιλέχθηκαν το κάδμιο, το οποίο είναι τοξικό και ο ψευδάργυρος, ο οποίος είναι επικίνδυνος κυρίως για τα φυτά και τους μικροοργανισμούς σε υψηλές συγκεντρώσεις. Τα πειράματα που έλαβαν χώρα ήταν συνεχούς ροής και μέσω των οποίων μελετήθηκε η επίδραση σημαντικών παραμέτρων στην απομάκρυνση των συγκεκριμένων μετάλλων. Αρχικά, προσδιορίστηκαν σημαντικές παράμετροι των υλικών και συγκεκριμένα το pH, η ικανότητα ιοντοανταλλαγής και η υγρασία των υλικών. Τα πειράματα συνεχούς ροής πραγματοποιήθηκαν σε στήλες από plexiglass, είχαν διάρκεια 48 ώρες το καθένα και έγιναν υπό σταθερή θερμοκρασία. Το κομπόστ αποδείχθηκε ότι ήταν καλύτερο προσροφητικό μέσο με μικρή διαφορά από το ζεόλιθο και αρκετή από το πυρηνόξυλο.

Το μοντέλο του Thomas χρησιμοποιήθηκε για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων, αποδείχθηκε αξιόπιστο. Για την αρχική συγκέντρωση των 5mM διαλύματος και ταχύτητα 3 rpm (1ml/min), η οποία επικρατεί στα υπόγεια νερά, προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- ✓ Η προσροφητικότητα του κομπόστ υπολογίστηκε από το μοντέλο ίση με 0.12mmol/gr για τον ψευδάργυρο με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0,79$, ενώ για το κάδμιο ήταν 3.32 mmol/gr με $R^2=0,96$ αντίστοιχα.
- ✓ Στο ζεόλιθο η μεγαλύτερη προσροφητικότητα ήταν 0.04mmol/gr για τον ψευδάργυρο με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0,61$, ενώ για το κάδμιο ήταν 2.67 mmol/gr με $R^2=0,93$.
- ✓ Το πυρηνόξυλο είχε προσροφητικότητα 0.01mmol/gr για τον ψευδάργυρο με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0,78$ και για το κάδμιο η προσροφητικότητα ήταν 0.54mmol/gr με $R^2=0.87$.

Από όλα σχεδόν τα πειράματα συνεχούς ροής προκύπτει ότι η αύξηση στην αρχική συγκέντρωση του μετάλλου έχει σαν αποτέλεσμα η στήλη να εξαντλείται πιο γρήγορα για όλα τα υλικά με μεγαλύτερο ρυθμό στο πυρηνόξυλο και ακολουθεί ο ζεόλιθος και τέλος το κομπόστ.

Στην διαμόρφωση των αποτελεσμάτων παίζει πολύ σημαντικό ρόλο η ιονανταλλακτική ικανότητα κάθε υλικού η οποία μετρήθηκε 2meq/100 gr για το ζεόλιθο, 50meq/100 gr για το compost και 0.5meq/100 gr για το πυρηνόξυλο, μετρήσεις οι οποίες επαληθεύουν την ικανότητα προσροφητικότητας κάθε υλικού.

Επίσης, η εκρόφιση των στηλών με απιονισμένο νερό έδειξε ότι πολύ μικρή συγκέντρωση εκροφάται από τις στήλες, της τάξεως του 1-5% της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος και αυτό διαρκεί για το πολύ 35 ώρες από την αρχή της εκρόφισης.

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της ταχύτητας ροής η οποία όταν αυξάνεται μειώνει τον χρόνο επαφής του ρύπου με το προσροφητικό υλικό στους μικροπόρους αλλά επιταχύνει την διαδικασία της προσρόφησης στους μακροπόρους. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα στις υψηλές ταχύτητες ο χρόνος εξάντλησης της στήλης να είναι μεγαλύτερος αλλά η απομάκρυνση να είναι μικρότερη σε αναλογία με την ταχεία ροή.

ABSTRACT

This paper discusses a comparison of three materials for application in remediation of groundwater polluted with heavy metals. Specifically the used materials were zeolite, an inorganic material, the olive pomace pits and the mature compost which are both rich in organic components. Concerning the metals, it was selected cadmium as toxic ion and zinc which is harmful especially to plants and microorganisms, in large concentrations. The experiments that took place were experiments of plug and flow, to which it was studied the effect of a number of parameters in the removal of metals. These parameters were the pH, the ion exchange capacity and the initial moisture content of materials. The experiments were performed on columns made of plexiglass, had duration over 48 hours and were performed under constant temperature. The compost proved to be the best adsorbent versus zeolite and olive pomace pits.

The Thomas model was used to simulate the experimental data, which can be considered reliable, and it showed the following results. For the initial metal concentration 5mM and speed 3 rpm (1ml/min), which is prevalent in groundwater, resulted in the following conclusions:

- ✓ The adsorptivity of compost calculated by the model was equal to 0.12 mmol/gr for zinc with a correlation coefficient $R^2 = 0,79$ and for cadmium was 3.32 mmol/gr with $R^2 = 0,96$.
- ✓ Zeolite's adsorptivity was 0.04 mmol/gr for zinc, with a correlation coefficient $R^2 = 0,61$ and for cadmium was 2.67 mmol/gr with $R^2 = 0,93$.
- ✓ The pits had adsorptivity equal to 0.01 mmol/gr with a correlation coefficient $R^2 = 0,78$, whereas cadmium had 0.54 mmol/gr with $R^2 = 0.87$

A total of almost all the experiments showed that the increase in the initial concentration of the metal results in the column running faster for all material with pomace having the greater rate and follows the zeolite and the compost .

In the configuration of the results ion exchange capacity played a very important role for understanding the adsorption mechanism. Each material was measured and the results were 2meq/100 gr of zeolite, 50meq/100 gr for compost and 0.5meq/100 gr for pits which verifies the ability adsorptivity each material.

Also desorption columns showed, that very small concentration was desorbed from the columns, in the order of 1-5% of the initial concentration of the solution and it last for more than 35 hours from the start of the desorption . The pits showed to desorb the largest amount of metal, then the zeolite and below the compost.

Finally, the effect of flow rate which decreases with increasing contact time of the pollutant with adsorbent decreases contact time with the micropores but accelerates the adsorption to macropores. This has resulted in high exhaustion time of the column, but although time is higher, the removal is less proportionally with the rapid flow.

Πίνακας περιεχομένων

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	II
ABSTRACT	III
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΔΑΦΟΣ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ.....	- 1 -
1.1 Γενικά.....	- 1 -
1.2 Σύσταση και ιδιότητες του εδάφους.....	- 1 -
1.3 Ρύπανση εδαφών και υπόγειων υδάτων.....	- 1 -
1.4 Εξυγίανση εδαφών και υπόγειων νερών	- 2 -
1.4.1 Μέθοδοι εξυγίανσης εδαφών και υπόγειων υδάτων.....	- 3 -
1.4.2 Εξυγίανση υδροφορέων από βαρέα μέταλλα	- 4 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	- 6 -
2.1 Γενικά.....	- 6 -
2.2 Προσροφητικές διεργασίες	- 6 -
2.3 Βασικές αρχές προσρόφησης.....	- 8 -
2.3.2 Ισόθερμες εξισώσεις προσρόφησης	- 9 -
2.3.3 Κινητικές εξισώσεις προσρόφησης για πειράματα διαλείποντος έργου	- 11 -
2.3.4 Κινητικές εξισώσεις προσρόφησης για πειράματα συνεχούς ροής	- 12 -
2.4 Ιονανταλλαγή	- 14 -
2.4.2 Φυσικοί και συνθετικοί ιοντοεναλλάκτες.....	- 15 -
2.4.3 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα.....	- 16 -
2.4.4 Αναγέννηση των ιοντοεναλλακτών.....	- 17 -
2.4.5 Διεργασίες ιοντοανταλλαγής στα εδάφη.....	- 17 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	- 18 -
3.1 Εισαγωγή	- 18 -
3.1.1 Βαρέα μέταλλα στα υδάτινα οικοσυστήματα.....	- 18 -
3.1.2 Βαρέα μέταλλα στην ατμόσφαιρα	- 19 -
3.1.3 Βαρέα μέταλλα στο έδαφος.....	- 20 -
3.2 Επιπτώσεις σε έμβιους και άβιους οργανισμούς	- 21 -
3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων	- 22 -
3.5 Ψευδάργυρος.....	- 23 -
3.5.1 Ιδιότητες ψευδαργύρου.....	- 23 -
3.5.2 Βιομηχανικές χρήσεις ψευδαργύρου.....	- 23 -
3.5.3 Επιπτώσεις σε έμβιους και άβιους οργανισμούς	- 23 -
3.5.4 Ο ψευδάργυρος στην ατμόσφαιρα.....	- 24 -
3.5.5 Ο ψευδάργυρος στα υδάτινα οικοσυστήματα	- 24 -

3.5.6 Ο ψευδάργυρος στο έδαφος.....	- 25 -
3.5.6.1 Προσρόφηση του ψευδαργύρου στο έδαφος.....	- 25 -
3.6 Κάδμιο	- 26 -
3.6.1 Ιδιότητες καδμίου	- 26 -
3.6.2 Βιομηχανικές χρήσεις καδμίου	- 26 -
3.6.3 Επιπτώσεις σε έμβιους και άβιους οργανισμούς	- 27 -
3.6.4 Το κάδμιο στην ατμόσφαιρα.....	- 27 -
3.6.5 Το κάδμιο στα υδάτινα οικοσυστήματα	- 28 -
3.6.7 Το κάδμιο στο έδαφος	- 28 -
3.6.7.1 Χημική συμπεριφορά καδμίου	- 29 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.....	- 30 -
4.1 Ζεόλιθος	- 30 -
4.1.1 Γενικά.....	- 30 -
4.1.2 Κλινοπτιλόλιθος.....	- 30 -
4.1.3 Χρήσεις κλινοπτιλόλιθου	- 31 -
4.2 Πυρηνόξυλο.....	- 32 -
4.2.1 Γενικά.....	- 32 -
4.2.2 Διαδικασία παραγωγής πυρηνόξυλου.....	- 32 -
4.2.3 Ιδιότητες του πυρηνόξυλου	- 33 -
4.2.4 Χρήσεις πυρηνόξυλου	- 34 -
4.3 Κομπόστ.....	- 35 -
4.3.1 Γενικά.....	- 35 -
4.3.2 Παραγωγή του κομπόστ.....	- 35 -
4.3.3 Βαρέα μέταλλα σε κομπόστ	- 36 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	- 38 -
5.1 Προσδιορισμός υγρασίας.....	- 39 -
5.2 Προσδιορισμός pH	- 39 -
5.3 Στοιχειακή ανάλυση	- 40 -
5.4 Προσδιορισμός ιοντοεναλλακτικής ικανότητας	- 40 -
5.5 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας.....	- 41 -
5.6 Πείραμα προσρόφησης σε στήλες.....	- 42 -
5.6.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης	- 42 -
5.6.2 Χαρακτηρισμός υλικών	- 44 -
5.6.3 Διάλυμα πλήρωσης στηλών	- 44 -
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	- 46 -
6.1 Χαρακτηρισμός υλικών	- 46 -

6.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας.....	- 46 -
6.1.2 Προσδιορισμός pH	- 46 -
6.1.3 Προσδιορισμός ιοντοεναλλακτικής ικανότητας	- 47 -
6.1.4 Προσδιορισμός στοιχειακής ανάλυσης.....	- 47 -
6.1.5 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας.....	- 48 -
6.2 Πειράματα στήλης.....	- 48 -
6.2.1 Πειράματα με κάδμιο (Cd)	- 49 -
6.2.1.1 Σύγκριση υλικών υπό όμοιες συνθήκες	- 49 -
6.2.1.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης.....	- 50 -
6.2.1.3 Επίδραση ταχύτητας ροής.....	- 52 -
6.2.2 Πειράματα με Zn	- 53 -
6.2.2.1 Σύγκριση υλικών υπό όμοιες συνθήκες	- 53 -
6.2.2.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης.....	- 55 -
6.2.2.3 Επίδραση ταχύτητας ροής.....	- 57 -
6.2.3 Αποτελέσματα μίγματος μετάλλων	- 58 -
6.2.4 Πειράματα εκρόφησης στήλης	- 60 -
6.2.5 Αποτελέσματα απομάκρυνσης μετάλλων και διακύμανσης pH	- 62 -
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	- 73 -
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ.....	- 75 -
Εργαστήρια.....	- 75 -
Πληροφορίες μηχανημάτων, υλικών και αναλώσιμων	- 75 -
Φωτογραφίες πειραμάτων	- 79 -
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	- 82 -

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΕΔΑΦΟΣ ΚΑΙ ΥΠΟΓΕΙΑ ΝΕΡΑ

1.1 Γενικά

Το έδαφος αποτελεί ένα δυναμικό οικοσύστημα, το οποίο επιτελεί πολλές λειτουργίες και προσφέρει υπηρεσίες ζωτικής σημασίας για τις δραστηριότητες του ανθρώπου και την επιβίωση των οικοσυστημάτων. Το έδαφος είναι ένα ανοικτό περιβαλλοντικό τμήμα που βρίσκεται σε συνεχή ανταλλαγή με την ατμόσφαιρα, την υδρόσφαιρα και τη βιόσφαιρα.

Το έδαφος επιβαρύνεται από πολυάριθμες δραστηριότητες του ανθρώπου, παραδείγματα των οποίων είναι οι ακατάλληλες γεωργικές και δασοκομικές πρακτικές, η βιομηχανική δραστηριότητα, ο τουρισμός και η αστική ανάπτυξη. Το υπέδαφος αποτελεί ουσιαστικά μη ανανεώσιμο πόρο, υπό την έννοια ότι οι ρυθμοί υποβάθμισης μπορεί να είναι ταχείς, ενώ οι διεργασίες σχηματισμού και ανανέωσης είναι εξαιρετικά αργές. Επιπλέον η υποβάθμιση του, προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις και σε άλλους ευαίσθητους τομείς, όπως η προστασία των επιφανειακών και των υπόγειων υδάτων, η υγεία του ανθρώπου, η κλιματική αλλαγή, η προστασία του περιβάλλοντος και της βιοποικιλότητας και η ασφάλεια των τροφίμων.

1.2 Σύσταση και ιδιότητες του εδάφους

Η σύσταση των εδαφών είναι αποτέλεσμα του μίγματος των ανόργανων και οργανικών υλικών, του μεγέθους των σωματιδίων, της οργανικής ύλης που ενσωματώθηκε με τη βιοαποικοδόμηση, του αέρα και του νερού που έχει εγκλωβισθεί στο έδαφος. Τα εδάφη συνήθως αποτελούνται από μίγματα αργίλου, λάσπης (ιλύς) και άμμου και η υφή τους χαρακτηρίζεται από τα μεγέθη των σωματιδίων των τριών αυτών υλικών. Τα εδάφη εκτός από τη σύσταση χαρακτηρίζονται από την υφή, το πορώδες, την υγροσκοπικότητα (η ιδιότητα να απορροφούν και να συγκρατούν την υγρασία της ατμόσφαιρας), την ειδική θερμότητα (ποσότητα ενέργειας για την ανύψωση της θερμοκρασίας κατά 1°C - συντελεστής ανάπτυξης φυτών), τη θερμική αγωγιμότητα, την απορροφητική ικανότητα, την οξύτητα και τις βιολογικές τους ιδιότητες.

Το έδαφος είναι ένας από τους σημαντικούς παράγοντες στους γεωχημικούς κύκλους του άνθρακα, του αζώτου, του φωσφόρου, του θείου και του νερού. Συγχρόνως όλα τα μακροθρεπτικά συστατικά (macronutrients) και ορισμένα μέταλλα αποτελούν ακρογωνιαίο λίθο στην ανάπτυξη της χλωρίδας και των χερσαίων ζώων. Τα μικροθρεπτικά συστατικά, όπως τα μέταλλα: ο σίδηρος, το βόριο, ο χαλκός, το μαγγάνιο, το μολυβδαίνιο, το μαγγάνιο, ο ψευδάργυρος, το νάτριο και το βανάδιο, είναι απαραίτητα σε πολύ μικρές ποσότητες για τη φωτοσύνθεση όπως και σε ενζυμικές λειτουργίες βιολογικών οργανισμών [Καβαδάς, 2008].

1.3 Ρύπανση εδαφών και υπόγειων υδάτων

Ο όρος «ρύπανση» του εδάφους αναφέρεται στη μείωση της ικανότητας του εδαφικού οικοσυστήματος να επιτελέσει τις βασικές του λειτουργίες, ως αποτέλεσμα της εναπόθεσης

σ' αυτό οργανικών ή ανόργανων ουσιών. Η ρύπανση του εδάφους είναι μια ειδική περίπτωση της ευρύτερης έννοιας του όρου υποβάθμιση του εδάφους και αναφέρεται στην χημική του υποβάθμιση. Οι διάφορες χημικές ουσίες που προκαλούν τη ρύπανση του εδάφους μπορεί να προέρχονται είτε από διάφορες φυσικές διεργασίες, είτε να είναι αποτέλεσμα ανθρωπογενών δραστηριοτήτων.

Η ανθρώπινη επέμβαση στο έδαφος προσδιορίζεται σε περιοχές με σημαντική χρήση της γης, όπως στις αστικοποιημένες περιοχές, μεταλλεία και αγροτικές περιοχές [Παγώνα Μακρή, Αυγ. 2011]. Η είσοδος ρύπων στο έδαφος έχει ως αποτέλεσμα να πληγούν ή να απολεστούν πολλές από τις λειτουργίες των εδαφών και πιθανόν έμμεσα να προκληθεί ρύπανση των υπόγειων και επιφανειακών υδάτων. Το νερό, είτε προέρχεται από τις βροχοπτώσεις ή από τα υγρά απόβλητα που διαρρέουν στο έδαφος, αποτελεί το κύριο παράγοντα μεταφοράς ρύπων μέσα στο έδαφος. Το επιφανειακό νερό διηθείται στο έδαφος και διαμέσου της ακόρεστης ζώνης κινείται προς τους υπόγειους υδροφορείς, όπου διακλαδίζεται προς διάφορες διευθύνσεις ανάλογα με τις συνθήκες ροής που επικρατούν στον υδροφορέα. Το ρυπασμένο νερό ακολουθεί τις καθορισμένες διαδικασίες κίνησης του υπόγειου νερού. Με την παρέλευση του χρόνου η ένταση της ρύπανσης του νερού είτε μειώνεται μέσα στο υδροφορέα ή το ρυπασμένο νερό οδηγείται προς ένα φρεάτιο ή ευκαιριακά εξέρχεται στα επιφανειακά υδάτινα συστήματα (ποτάμια, λίμνες, θάλασσα). Επιπροσθέτως η ταφή των στερεών αποβλήτων (χωματερές από σκουπίδια οικισμών και στερεών αποβλήτων βιομηχανιών) μπορεί να αποτελέσει αιτία υποβάθμισης της ποιότητας των υπόγειων νερών λόγω της έκπλυσης που προκαλεί το νερό που διέρχεται από τη μάζα των αποβλήτων. Τα στερεά απόβλητα των ζώων (κοπριές) είναι επίσης σημαντικές πηγές νιτρικών και διαλυμένων αλάτων. Τα φυτοφάρμακα που χρησιμοποιούνται σε μεγάλη κλίμακα στη γεωργία για την προστασία των καλλιεργειών από τα έντομα (εντομοκτόνα), μύκητες (μυκητοκτόνα) και βακτήρια (βακτηριοκτόνα) και την καταπολέμηση των ζιζανίων (ζιζανιοκτόνα) αποτελούν σημαντικό κίνδυνο ρύπανσης των υπογείων νερών. Παρ' ότι οι οργανικές ουσίες που χρησιμοποιούνται σαν φυτοφάρμακα είναι ταχείας αποικοδόμησης, σημαντικές ποσότητες αυτών και των προϊόντων της διάσπασής τους έχουν καταγραφεί στα υπόγεια νερά. Σημαντικό ρόλο για τη σοβαρότητα της ρύπανσης από τα αγροτοχημικά προϊόντα αποτελεί η τοξικότητα, η ποσότητα και ο χρόνος παραμονής της ουσίας στο έδαφος καθώς και ο τρόπος εφαρμογής της σε αυτό [Β. Αντωνόπουλος, 2002].

1.4 Εξυγίανση εδαφών και υπόγειων νερών

Η εξυγίανση εδαφών και υπόγειων υδάτων αλλά και η προστασία τους από τη ρύπανση αποτελούν αντικείμενα με ιδιαίτερο επιστημονικό ενδιαφέρον. Τα θέματα απορρύπανσης αφορούν την ανάληψη ενεργειών για την περιβαλλοντική αποκατάσταση εδαφών και υδροφορέων που έχουν ήδη ρυπανθεί, ενώ τα θέματα προστασίας αφορούν τη λήψη μέτρων για να αποφευχθεί η περαιτέρω επέκταση της ρύπανσης από περιοχές που έχουν ρυπανθεί προς άλλες περιοχές (π.χ. μέσω της κίνησης του υπόγειου νερού). Παρακάτω αναφέρονται οι βασικές κατηγορίες ρύπανσης εδαφών και υπόγειων υδροφορέων:

1. Ρύπανση λόγω ανεξέλεγκτης ταφής χημικών αποβλήτων, όπως παραπροϊόντων της διύλισης πετρελαιοειδών (νάφθα, φαινόλες, χλωριωμένοι διαλύτες, κρεόζοτο, ΒΤΕΧ¹ κλπ.),

¹ Μίγμα των υδρογονανθράκων βενζολίου (Benzene), τολουολίου (ΤΕ) και ξυλολίου (Xylene) που συχνά εμφανίζεται σε περιοχές που έχουν ρυπανθεί από πετρελαιοειδή.

τοξικών αποβλήτων (διοξίνη, τετραχλωράνθρακας, PCB²), γεωργικών φαρμάκων (π.χ. DDT, Aldrin, μαλαθείο, PCP³), βαρέων μετάλλων (υδράργυρος, μόλυβδος, κάδμιο) κλπ.

2. Ρύπανση λόγω τυχαίων διαρροών υδρογονανθράκων (π.χ. σε διυλιστήρια πετρελαιοειδών, δεξαμενές καυσίμων βιομηχανιών αλλά και κατοικιών), τυχαίες διαρροές επικίνδυνων και τοξικών ουσιών από τους ταμειυτήρες αποθήκευσής τους ή σε ατυχήματα κατά τη μεταφορά τους κλπ.

3. Ρύπανση λόγω απόθεσης αστικών ή βιομηχανικών αποβλήτων σε παλαιότερες εποχές χωρίς να ληφθούν ειδικά μέτρα προστασίας έναντι διαρροής του υγρού στραγγίσματος (leachate) στο υπέδαφος [Καβαδάς, 2008].

Πολλοί λόγοι επιβάλλουν την λήψη μέτρων απορρύπανσης και προστασίας εδαφών και υδροφορέων. Ο σημαντικότερος είναι η διαπίστωση ότι ο βαθμός ρύπανσης είναι τέτοιος που προκαλεί σημαντικούς κινδύνους στη δημόσια υγεία ή στη γενικότερη υποβάθμιση του περιβάλλοντος. Τα τελευταία χρόνια, τα μέγιστα όρια της υποβάθμισης του περιβάλλοντος έχουν μειωθεί με συνέπεια τη μεγάλη αύξηση των περιοχών στις οποίες υπάρχει ανάγκη απορρύπανσης ή/και προστασίας. Η ανάγκη αύξησης της εμπορικής αξίας των ακινήτων σε μια περιοχή και η περαιτέρω ανάπτυξη της αποτελούν σημαντικούς λόγους για να παρθούν μέτρα απορρύπανσης.

1.4.1 Μέθοδοι εξυγίανσης εδαφών και υπόγειων υδάτων

Η απλούστερη και λιγότερο δαπανηρή μέθοδος περιβαλλοντικής αποκατάστασης αφορά στην εξασθένηση του ρυπαντικού φορτίου μέσω φυσικών μηχανισμών, όπως η βιολογική αποδόμηση των ρύπων, η προσρόφησή τους στην επιφάνεια των αργιλικών ορυκτών, η μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων μέσω αραίωσης ή εξάτμισης κλπ. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι ιδιαίτερα ευαίσθητοι στις συνθήκες του περιβάλλοντος (pH, θερμοκρασία, υγρασία, παρουσία ουσιών που είναι τοξικές για τους μικρο-οργανισμούς κλπ.) και συνεπώς η αποτελεσματική λειτουργία τους δεν είναι πάντοτε αξιόπιστη. Επιπλέον, η δράση των μηχανισμών φυσικής εξασθένησης είναι πολύ βραδεία. Για τους λόγους αυτούς, στις περισσότερες περιπτώσεις έντονης ρύπανσης δεν συνιστάται η εφαρμογή αυτής της μεθόδου. Ένα δεύτερο μέτρο αντιμετώπισης της ρύπανσης είναι η επιβολή περιορισμών στην πρόσβαση και χρήση της περιοχής που έχει ρυπανθεί μέσω περίφραξης, προειδοποιητικών πινακίδων κλπ. Η διαδικασία αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνον ως προσωρινή και δεν αποτελεί οριστική λύση του προβλήματος. Μια τρίτη μέθοδος αντιμετώπισης είναι η απομάκρυνση (με εκσκαφή) του εδάφους που έχει ρυπανθεί και η μεταφορά και απόρριψή του σε ελεγχόμενους αποδέκτες με σύγχρονα συστήματα προστασίας από την επέκταση της ρύπανσης (συστήματα στεγάνωσης του πυθμένα, συστήματα συλλογής και απομάκρυνσης του υγρού στραγγίσματος, συστήματα κάλυψης κλπ.). Αν και η τεχνική αυτή (ex-situ) εφαρμόζεται σε ορισμένες περιπτώσεις (κυρίως σε περιπτώσεις εντοπισμένης ρύπανσης)

² Poly-Chlorinated Biphenyls. Οι ουσίες αυτές, που είναι καρκινογόνες, χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία μετασχηματιστών ηλεκτρικού ρεύματος και έχουν προκαλέσει πολυάριθμες ρυπάνσεις λόγω της ανεξέλεγκτης απόρριψής τους στο περιβάλλον.

³ Penta-Chloro-Phenol

παρουσιάζει σημαντικά μειονεκτήματα όπως η πιθανή διαφυγή ρύπων κατά την εκσκαφή και μεταφορά των εδαφικών υλικών προς τους χώρους απόρριψης (κυρίως με τη μορφή σκόνης και υγρού στραγγίσματος), οι νομικοί περιορισμοί ως προς τη δυνατότητα μεταφοράς επικίνδυνων φορτίων από ορισμένους δρόμους, αλλά και το πολύ μεγάλο κόστος, ιδίως στις περιπτώσεις που οι ποσότητες των εδαφικών υλικών που πρέπει να αφαιρεθούν είναι μεγάλες. Επίσης η έλλειψη κατάλληλων χώρων επαρκούς χωρητικότητας για την απόρριψη των ρυπανθέντων υλικών, αλλά και το υψηλό κόστος κατασκευής των μέτρων προστασίας από την επέκταση της ρύπανσης στους χώρους αυτούς είναι εξίσου σημαντικά μειονεκτήματα. Για τους ανωτέρω λόγους η μέθοδος αυτή δεν χρησιμοποιείται παρά μόνον σε περιπτώσεις ρύπανσης με πολύ περιορισμένη έκταση [Καβαδάς, 2008].

Εκτός από τις ανωτέρω μεθόδους υπάρχουν και οι λεγόμενες μηχανισμοί ενεργητικής απορρύπανσης (in-situ) που περιλαμβάνουν:

1. Μεθόδους απορρύπανσης εδαφών, που είναι:

- Η βιολογική αποκατάσταση των εδαφών (bio-remediation) όπως ο βιοαερισμός, οι βιοαντιδραστήρες Slurry, η κομποστοποίηση και η φυτοεξυγίανση.
- Οι φυσικοχημικές μέθοδοι, όπως έκπλυση του εδάφους με χημικές ουσίες (soil washing, flushing), ηλεκτροκινητικές μέθοδοι, και η απορρύπανση με εφαρμογή υποπίεσης (vacuum extraction) ή απλού αερισμού (soil venting).
- Η θερμική επεξεργασία του εδάφους είτε επιτόπου είτε μετά από μεταφορά σε ειδικούς κλιβάνους όπου επιβάλλεται απλή θέρμανση (heating), καύση (incineration) ή επεξεργασία με ατμό (steam stripping).

2. Μεθόδους απορρύπανσης υπογείων υδάτων, που είναι:

- Η βιολογική αποκατάσταση (bio-remediation) μέσω της αποδόμησης των οργανικών ρύπων.
- Η μέθοδος άντλησης και απορρύπανσης (pump and treat) διαλελυμένων και αιωρούμενων ρύπων.
- Η μέθοδος άντλησης επιπλεόντων ρύπων (free product recovery), όπως ελαφρών πετρελαιοειδών.
- Η αφαίρεση πτητικών ρύπων με εφαρμογή υποπίεσης (vacuum extraction).
- Η αφαίρεση βαρέων μετάλλων με εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος (electroreclamation).
- Η δέσμευση μετάλλων με χρήση κατάλληλων προσροφητικών υλικών.

Η επιλογή μιας συγκεκριμένης από τις παραπάνω μεθόδους εξαρτάται από το είδος, τη συγκέντρωση και την ποσότητα του ρύπου, το είδος του εδάφους, το κόστος και τη διαθέσιμη τεχνολογία και τεχνογνωσία.

1.4.2 Εξυγίανση υδροφορέων από βαρέα μέταλλα

Η εξυγίανση υδροφορέων ρυπασμένων από βαρέα μέταλλα (υδράργυρος, μόλυβδος κλπ.) συνήθως γίνεται μέσω των μεθόδων φυσικής εξασθένισης, με την προσρόφηση των ιόντων των βαρέων μετάλλων στην επιφάνεια αργιλικών ορυκτών ή σε τεχνητά ενταφιασμένα

υπεδάφια υλικά, τα λεγόμενα ενεργά αντιδρώντα φράγματα (permeable reactive barriers), και την ακινητοποίησή τους. Η μέθοδος αυτή είναι αποτελεσματική και με αρκετά χαμηλό κόστος σε σύγκριση με άλλες μεθόδους. Τα πιο διαδεδομένα προσροφητικά μέσα που χρησιμοποιούνται ως προσροφητικά υλικά σε αυτά τα φράγματα είναι ο ενεργός άνθρακας, το silica gel, οι ζεόλιθοι, η ενεργοποιημένη αλούμινα κ.α.

Η εφαρμογή φυσικοχημικών μεθόδων επεξεργασίας των βιομηχανικών και αστικών αποβλήτων, όπως η ρόφηση με χρήση ενεργού άνθρακα, η καθίζηση, ο διαχωρισμός με μεμβράνες, η ιονανταλλαγή, η ηλεκτροδιάλυση και η αντίστροφη όσμωση, χαρακτηρίζονται από μεγάλες αποδόσεις στην απομάκρυνση των μετάλλων ενώ παράλληλα απαιτούν υψηλό σταθερό ή/και λειτουργικό κόστος [Αναστασιάδου Κων. 2011]. Μια άλλη μέθοδος που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι η απορρύπανση με εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος (electro-reclamation). Κατά τη μέθοδο αυτή, στον υδροφορέα εφαρμόζεται διαφορά δυναμικού μέσω ηλεκτροδίων και τα βαρέα μέταλλα συλλέγονται στην άνοδο. Σε μεγάλους όγκους απορροής στους οποίους οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων είναι σχετικά χαμηλές, η απορρύπανση με εφαρμογή ηλεκτρικού ρεύματος δεν είναι αποδοτική από τεchnοοικονομική άποψη. Συνεπώς, η αναζήτηση για νέες οικονομικές – αποδοτικές τεχνολογίες απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα έχει κατευθυνθεί προς την έρευνα χαμηλού κόστους υλικών όπως τα βιομηχανικά απόβλητα, τα βιολογικά και τα κυτταρινούχα υλικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

2.1 Γενικά

Η προσρόφηση αποτελεί μια από τις σημαντικότερες φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στα ιζήματα και τα εδάφη. Το βασικό χαρακτηριστικό του μηχανισμού της προσρόφησης αλλά και κύριος λόγος του μεγάλου επιστημονικού ενδιαφέροντος που συγκεντρώνει, είναι το γεγονός ότι παρέχει την δυνατότητα απομάκρυνσης θρεπτικών συστατικών, μετάλλων και άλλων οργανικών ουσιών μέσω της συγκράτησής τους στην επιφάνεια των εδαφικών ή άλλων υλικών σωματιδίων. Επομένως διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην απορρύπανση των εδαφών και υδάτινων όγκων.

Ο όρος προσρόφηση (adsorption), χρησιμοποιείται, για να περιγράψει τη συσσώρευση διαλυμένων ιόντων, ατόμων ή και μορίων στη διεπιφάνεια στερεού – υγρού με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεού και ρευστού. Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκε η απομάκρυνση μιας ουσίας που περιέχεται σε διάλυση σε ένα υγρό μέσο, μέσω της επαφής του υγρού μέσου με μικρά σωματίδια στη δομή ενός πορώδους στερεού, στο οποίο προσροφώνται ή συνδέονται επιλεκτικά κάποια από τα συστατικά του υγρού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης στην διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνονται τα μόρια της διαλυμένης ουσίας από το διάλυμα, απομακρύνεται ο διαλύτης από την επιφάνεια του στερεού υλικού και προσκολλούνται μόρια της διαλυμένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια και εσωτερικά του στερεού υλικού. Για να αυξηθεί η συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό (adsorbate) και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η συσσώρευση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent). Στην συγκεκριμένη εργασία, προσροφούμενα υλικά αποτελούν τα μεταλλικά ιόντα καδμίου και ψευδαργύρου (βλ. κεφάλαιο 3) και ως προσροφητικό μέσο ο ζεόλιθος, το κομπόστ και το πυρηνόξυλο (βλ. κεφάλαιο 4).

2.2 Προσροφητικές διεργασίες

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

- ❖ Η φυσική προσρόφηση στην εξωτερική επιφάνεια ενός σωματιδίου βασίζεται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις όπως οι δυνάμεις van der-Waals. Γενικά, οι δυνάμεις van der-Waals είναι περίπου 100 φορές μικρότερες από εκείνες των ιοντικών και ομοιοπολικών δεσμών και είναι συνήθως αναστρέψιμες. Υπάρχει δηλαδή η δυνατότητα να αποκολληθούν τα μόρια της προσροφημένης ουσίας από τον προσροφητή κάτω από κατάλληλες συνθήκες (εκρόφηση). Εξάιρεση στον παραπάνω κανόνα αποτελεί ο δεσμός υδρογόνου, ο οποίος είναι αρκετά ισχυρότερος και οποίος εμφανίζεται σπάνια.

- ❖ Η χημική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ των ιόντων ή των μορίων του διαλύματος και της επιφάνειας των σωματιδίων. Στη χημική προσρόφηση (ή χημειορόφηση) οι δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ προσροφητή και διαλυμένης ουσίας είναι ισχυροί χημικοί δεσμοί με ενέργεια της τάξεως των 200-400 kJ/mol. Η χημική προσρόφηση έχει συνήθως ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μονοστοιβάδας και λαμβάνει χώρα σε μικρότερες θερμοκρασίες και υψηλότερες πιέσεις από τη φυσική, ενώ είναι λιγότερο εύκολα αντιστρέψιμη. Μερικά παραδείγματα αποτελούν οι διαδικασίες απορρόφησης διαχωρισμού που απαντώνται σε επιφανειακά οξειδία μετάλλων και η δημιουργία υμένιου υβριδίου, όπου στις επιφάνειες αυτές το νερό δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς.
- ❖ Τέλος, η προσρόφηση που βασίζεται στην ανταλλαγή ιόντων είναι μια χημική διεργασία, στην οποία το θετικό ή αρνητικό φορτίο της επιφάνειας των σωματιδίων εξουδετερώνεται από ιόντα ετερόνυμου φορτίου και συνήθως ιόντα με μεγαλύτερο σθένος αντικαθιστούν ιόντα με μικρότερος σθένος. Για ιόντα με το ίδιο σθένος σημαντικό ρόλο παίζει η ενυδατωμένη ακτίνα. Πολλοί φυσικοί άργιλοι μπορούν να δράσουν σαν ιοντοεναλλάκτες, επειδή είναι αδιάλυτα πολυμερή υλικά με χαλαρή δομή και με πολλά μεταλλικά ιόντα, που μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα. Επειδή τα εναλλασσόμενα ιόντα υφίστανται αλλαγή φάσης, καθώς μεταβαίνουν από το διάλυμα πάνω στην επιφάνεια του στερεού ή αντίστροφα, η ιοντοανταλλαγή τυπικά μπορεί να ταξινομηθεί ως μια διεργασία ρόφησης [B. K. Τσιούμα, 2006].

Πίνακας 2.1: Διαφορές φυσικής και χημικής προσρόφησης

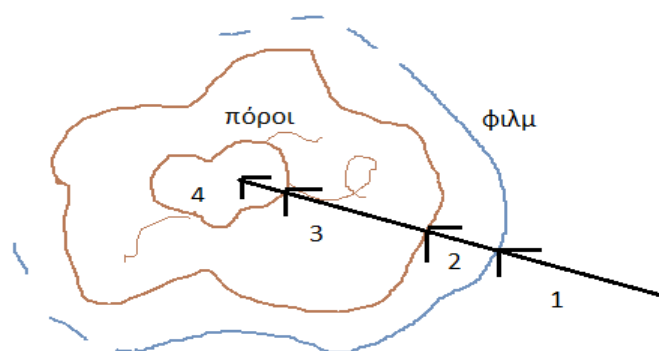
Παράμετρος	Φυσική ρόφηση	Χημική ρόφηση
Θερμότητα ρόφησης (ΔΗ)	χαμηλή, < 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης	υψηλή, > 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης
Φύση της προσροφούμενης φάσης	μονοστρωματική ή πολυστρωματική, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	μόνο μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό
Εύρος Θερμοκρασίας	σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
Δυνάμεις Προσρόφησης	μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφούμενης ουσίας	μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
Αντιστρεψιμότητα	ταχεία, δεν απαιτεί ενεργοποίηση, αναστρέψιμη	απαιτεί ενεργοποίηση, μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη

Πηγή: <http://amrita.vlab.co.in/?sub=2&brch=190&sim=606&cnt=1> (12/9/21013)

2.3 Βασικές αρχές προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

1. Μεταφορά στη μάζα του υγρού: Περιλαμβάνει την κίνηση του προσροφούμενου υλικού με διάχυση μέσω της μάζας του υγρού στο οριακό στρώμα του σταθεροποιημένου υγρού φιλμ που περιβάλλει τον προσροφητή.
2. Μεταφορά με διάχυση στο επιφανειακό στρώμα: Περιλαμβάνει την κίνηση με διάχυση του προσροφούμενου υλικού μέσω του σταθεροποιημένου επιφανειακού στρώματος προς την είσοδο των πόρων του προσροφητή.
3. Μεταφορά μέσω των πόρων: Περιλαμβάνει την μεταφορά του υλικού που θα προσροφηθεί μέσω των πόρων με ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσω του υγρού των πόρων ή/και μέσω διάχυσης στην επιφάνεια του προσροφητή.
4. Ρόφηση στη στερεή επιφάνεια: Περιλαμβάνει την σύνδεση του προσροφούμενου υλικού στον προσροφητή σε μία διαθέσιμη θέση προσρόφησης.



Εικόνα 2.1: Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης (Διαμαντόπουλος, 2012)

Το πιο αργό στάδιο από τα παραπάνω αναφέρεται ως ρυθμιστικό βήμα. Γενικά, αν η φυσική προσρόφηση είναι η κυρίαρχη μέθοδος προσρόφησης, ένα από τα βήματα που περιλαμβάνουν μεταφορά με διάχυση θα είναι αυτό που ρυθμίζει το βαθμό μεταφοράς, γιατί ο ρυθμός της φυσικής προσρόφησης είναι μικρός. Σε περιπτώσεις που η χημική προσρόφηση είναι η κύρια μέθοδος προσρόφησης, το βήμα της ρόφησης έχει παρατηρηθεί να είναι το ρυθμιστικό. Όταν ο ρυθμός προσρόφησης είναι ίσος με τον ρυθμό εκρόφησης έχει επιτευχθεί ισορροπία.

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

2.3.2 Ισόθερμες εξισώσεις 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 μαθηματική σχέση μεταξύ της ποσότητας της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή, q_e , και της συγκέντρωσης της απομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, C_e , ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης. Η ισόθερμη προσρόφησης συνεπώς αντιπροσωπεύει την σχέση ισορροπίας ανάμεσα στην συγκέντρωση στην προσροφημένη φάση και στην υγρή σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας. Η ποσότητα προσροφήματος που προσροφάται μπορεί να υπολογιστεί με την παρακάτω εξίσωση:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m}$$

Όπου,

q_e : η συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης στον προσροφητή μετά από την ισορροπία σε mg προσροφήματος/g προσροφητή

C_0 : η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα σε mg/l

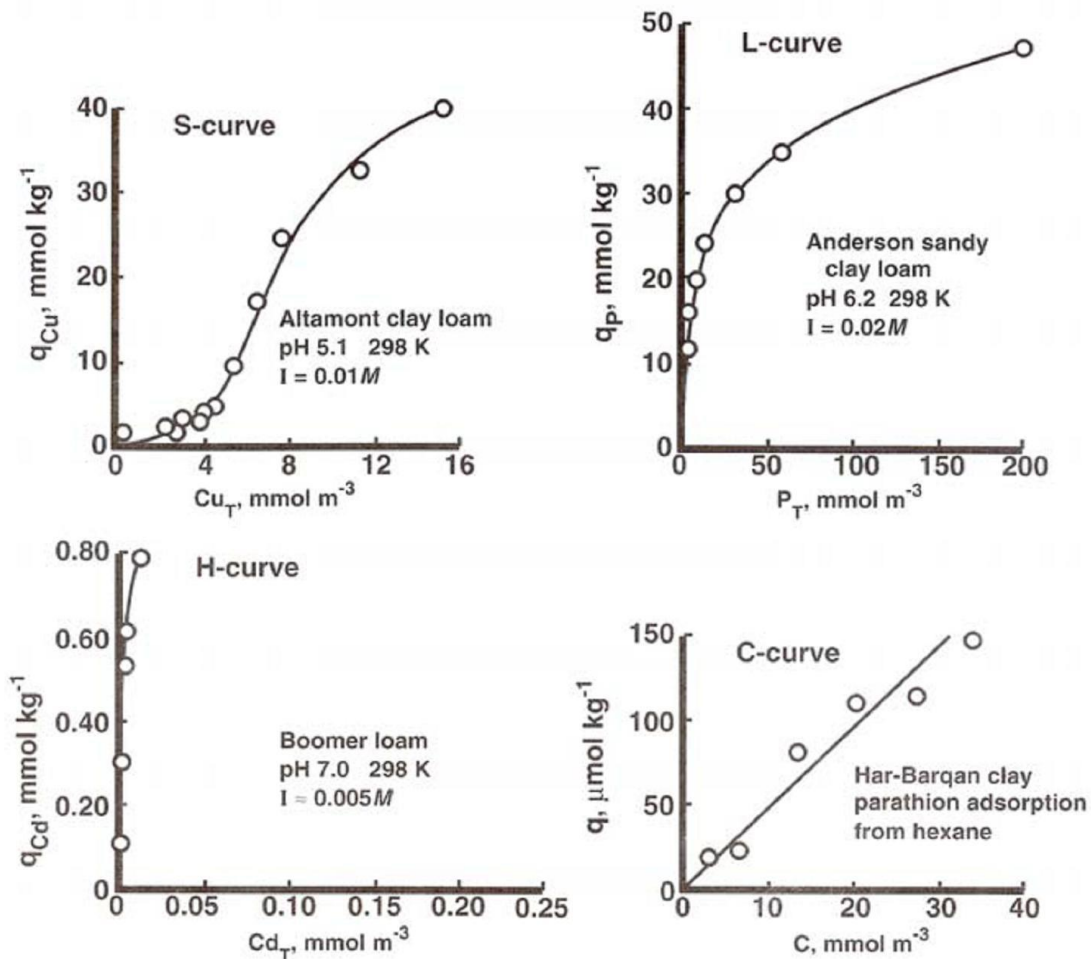
C_e : η συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα μετά την επίτευξη της ισορροπίας σε mg/L

V : ο όγκος της υγρής μάζας σε L

m : η μάζα του προσροφητή σε g

Οι ευρέως χρησιμοποιούμενες ισόθερμες σε περιβαλλοντικές εφαρμογές είναι οι Freundlich, Langmuir και η γραμμική ισόθερμη. Η ισόθερμη Freundlich χρησιμοποιείται για την μοντελοποίηση της προσρόφησης σε απόσταση από την πηγή, όπου η συγκέντρωση του ρύπου είναι μειωμένη. Αντίθετα η Langmuir εστιάζει στην προσρόφηση στην πηγή ή κοντά στην πηγή ρύπανσης, όπου οι συγκεντρώσεις του ρύπου είναι υψηλές. Η γραμμική ισόθερμη είναι πιο απλή και ισχύει για ενώσεις διαλυμένες σε συγκέντρωση μικρότερη από το μισό της διαλυτότητας τους [Γιδαράκος, 2005].

Οι ισόθερμες της προσρόφησης γενικά κατατάχθηκαν με βάση το πλήθος των διαθεσίμων πειραματικών δεδομένων σε διάφορες κατηγορίες. Έτσι, για την περιγραφή διαφόρων τύπων ισόθερμων προτάθηκαν διάφορες εξισώσεις. Η προσρόφηση σύμφωνα με τους Goldberg et al. (1984) μπορεί να περιγραφεί με τέσσερις γενικούς τύπους ισόθερμων (S, L, H και C) όπως παρουσιάζονται στο παρακάτω σχήμα.



Πηγή: Goldberg, S., and G. Sposito. 1984. A chemical model of phosphate adsorption by soils. II. Noncalcareous soils.

Σχήμα 2.2: Οι τέσσερις γενικές κατηγορίες των ισόθερμων προσρόφησης.

- Η ισόθερμη τύπου S, χαρακτηρίζεται από αρχική αύξηση της κλίσης με αύξηση της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, η οποία μειώνεται σταδιακά και μηδενίζεται καθώς οι κενές θέσεις προσρόφησης πληρώνονται. Αυτός ο τύπος της ισόθερμης υποδεικνύει ότι σε μικρές συγκεντρώσεις η επιφάνεια παρουσιάζει μικρή αλληλεπίδραση με την προσροφούμενη ουσία, η οποία αυξάνεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις.
- Η ισόθερμη τύπου L (Langmuir), χαρακτηρίζεται από μείωση της κλίσης με την αύξηση της συγκέντρωσης καθώς οι αρχικές κενές θέσεις προσρόφησης μειώνονται όσο ο προσροφητής πληρώνεται. Στην περίπτωση αυτή παρατηρείται αντίθετη συμπεριφορά σε σχέση με την καμπύλη τύπου S, αφού σε μικρές συγκεντρώσεις υπάρχει ισχυρή αλληλεπίδραση του προσροφητή με την προσροφούμενη ουσία, η οποία όμως μειώνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση.
- Η ισόθερμη τύπου H (ισχυρής σχέσης), υποδεικνύει ισχυρή αλληλεπίδραση του προσροφητή και προσροφούμενης ουσίας, όπως την δημιουργία συμπλόκων εσωτερικής επιφανείας.

- Η ισόθερμη τύπου C, υποδεικνύει ένα μηχανισμό καταμερισμού με τον οποίο τα προσροφούμενα ιόντα ή μόρια κατανέμονται μεταξύ της διεπιφάνειας υγρού στερεού και της υγρής φάσης χωρίς ιδιαίτερους δεσμούς μεταξύ τους.

Οι ισόθερμες προσρόφησης χρησιμοποιούνται για να περιγράψουν μακροσκοπικά το φαινόμενο, αλλά δεν μπορούν να εξηγήσουν με ακρίβεια το μηχανισμό της αντίδρασης που λαμβάνει χώρα. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορούν να διερευνηθούν με μοριακές μελέτες, όπως για παράδειγμα με την βοήθεια της φασματοσκοπίας.

2.3.3 Κινητικές εξισώσεις προσρόφησης για πειράματα διαλείποντος έργου

Μια χημική αντίδραση χαρακτηρίζεται σαν μονομοριακή, διμοριακή, τριμοριακή κ.λπ. όταν μόνο ένα, δύο ή τρία μόρια, αντίστοιχα, λαμβάνουν ενεργό μέρος σ' αυτή. Οι μονομοριακές αντιδράσεις ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης, η ταχύτητα τους, είναι ανάλογη προς της συγκέντρωση ενός μόνο αντιδρώντος συστατικού. Μια διμοριακή αντίδραση είναι απαραίτητως δευτέρας τάξεως, ενώ το αντίθετο δεν ισχύει. Αυτό σημαίνει ότι, συχνά, η τάξη μιας αντίδρασης απλώς περιγράφει τη μαθηματική εξίσωση του ρυθμού με τον οποίο λαμβάνει χώρα η αντίδραση ή τον εκθέτη της εξίσωσης και δεν αποτελεί θεμελιώδη ιδιότητα του υπό μελέτη συστήματος. Ένας μεγάλος αριθμός μόνο- διμό- αλλά και τριμοριακών αντιδράσεων ακολουθούν κινητική πρώτης τάξης. Δηλαδή η ταχύτητα τους δεν εξαρτάται από τη συγκέντρωση κανενός συστατικού της αντίδρασης. Ωστόσο, όταν αλλάξουν οι συνθήκες κάτω από τις οποίες λαμβάνει χώρα η αντίδραση τότε η τάξη μιας αντίδρασης μπορεί να αλλάξει και αυτή. Για την εύρεση του μηχανισμού οποιασδήποτε αντίδρασης δεν αρκεί μόνον ο καθορισμός της τάξεως της. Συχνά απαιτούνται πολύπλευρες πληροφορίες που εξάγονται με διάφορες μεθόδους καθώς και μια επαρκή γνώση της χημικής συμπεριφοράς των συστατικών που συμμετέχουν στην αντίδραση ή προκύπτουν από αυτήν. Τότε μόνο μπορούν να εξακριβωθούν τα ενδιάμεσα στάδια και οι στοιχειώδεις αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα και τα οποία μπορούν να αξιοποιηθούν για την εξαγωγή των κινητικών μοντέλων προσρόφησης.

Κινητικές Εξισώσεις

- Μηδενική τάξη:

Η εξίσωση μηδενικής τάξης έχει τη μορφή :

$$q_t = A + k_0 \cdot t$$

Όπου,

q_t : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t (mg g^{-1}) και

k_0 : η ταχύτητα της αντιδράσεως που είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης του αντιδρώντος συστατικού.

- Πρώτη τάξη (Pseudo-first order)

Η εξίσωση πρώτης τάξης έχει τη μορφή :

$$\ln q_t = \ln q_{eq} - k_1 t$$

όπου,

q_t : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t ,

q_{eq} : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου στην ισορροπία mg g^{-1}

k_1 : η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως.

- Δεύτερη τάξη (Pseudo-second order)

Η εξίσωση πρώτης τάξης έχει τη μορφή :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{eq}^2} - \frac{1}{q_{eq}} * t$$

όπου,

q_t : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t ,

q_{eq} : η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου στην ισορροπία mg g^{-1}

k_2 : η ειδική σταθερά ταχύτητας της αντιδράσεως.

- Μοντέλο διάχυσης (Diffusion Model)

Η εξίσωση που περιγράφει τον παραβολικό νόμο της διαχύσεως είναι :

$$q_{eq,t} = k_p * t_{1/2} + C$$

όπου,

$q_{eq,t}$: η μάζα προσροφούμενης ουσίας η οποία προσροφήθηκε ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου σε χρόνο t ,

k_p : ο συντελεστής διάχυσης.

2.3.4 Κινητικές εξισώσεις προσρόφησης για πειράματα συνεχούς ροής

Ανάλογα με το αν τα πειράματα είναι διαλείποντος έργου ή συνεχούς ροής υπάρχουν διάφορα μοντέλα προσρόφησης που μπορούν να προσομοιώσουν τα πειραματικά

δεδομένα. Σε πειράματα συνεχούς ροής συνήθως χρησιμοποιούνται τα μοντέλα του Bohart-Adams, του Yoon-Nelson και του Clark. Στην παρούσα εργασία η επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων έγινε με προσαρμογή στο μοντέλο προσρόφησης του Thomas. Το μοντέλο του Thomas σύμφωνα με την βιβλιογραφία είναι το πλέον κατάλληλο για την προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων από προσρόφηση βαρέων μετάλλων σε συνεχές σύστημα. Το μοντέλο υποθέτει την κινητική του Langmuir για την προσρόφηση-εκρόφηση και την μη ύπαρξη αξονικής διασποράς, ενώ βασίζεται στην παραδοχή ότι η κινητήρια δύναμη απομάκρυνσης υπακούει στη δεύτερου βαθμού αναστρέψιμη κινητική αντίδραση. Το μοντέλο του Thomas προϋποθέτει επίσης ένα σταθερό παράγοντα διαχωρισμού, αλλά είναι εφαρμόσιμη σε είτε ευνοϊκές ή δυσμενείς ισόθερμες. Η πρωταρχική αδυναμία της αναλυτικής λύσης του Thomas είναι ότι η προέλευση της βασίζεται σε δεύτερης τάξης κινητική αντίδραση. Η προσρόφηση συνήθως δεν περιορίζεται σε κινητική χημική αντίδραση, αλλά συχνά ελέγχεται από διεπιφανειακή μεταφορά μάζας. Αυτή η διαφορά μπορεί να οδηγήσει σε κάποια σφάλματος, όταν αυτή η μέθοδος χρησιμοποιείται για να διαμορφώσει τη διαδικασία προσρόφησης (Al Ghouti et al., 2004). Επίσης αγνοεί την αντίσταση που προκύπτει από την ενδοσωματιδιακή μεταφορά στερεής μάζας και της εξωτερικής αντίστασης υγρού-φιλμ, έτσι ώστε το προσρόφημα να προσροφηθεί απευθείας στη στερεή επιφάνεια. Παρόλα αυτά οι δύο προαναφερθείσες αντιστάσεις παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση. Έτσι, ο ρυθμός προσρόφησης ελέγχεται από την επιφανειακή αντίδραση ανάμεσα στο προσρόφημα και στο ακόρεστο μέρος του προσροφητή. Η μαθηματική έκφραση του μοντέλου δίνεται παρακάτω:

$$\frac{C_e}{C_0} \cong \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{k_{th}}{Q} (q_{max}M - C_0 \cdot V_{eff}) \right]}$$

Όπου

C_e, C_0 = η συγκέντρωση στην έξοδο και στην είσοδο του διαλύματος (mg/l)

q_{max} = η μέγιστη προσροφητική ικανότητα στην ισορροπία (μg/g)

M = η συνολική ξηρή μάζα του προσροφητή (g)

Q = η ογκομετρική παροχή (ml/min)

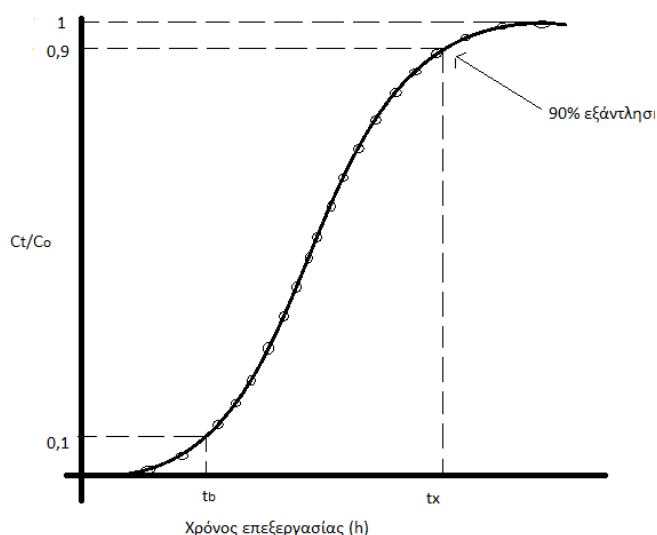
V_{eff} = ο συνολικά εισερχόμενος όγκος του διαλύματος (ml)

k_{th} = η τιμή της σταθεράς του Thomas, L/(g*min)

t = ο χρόνος (min)

Η συγκέντρωση C_e (mg/L) αφορά την περιεκτικότητα σε μέταλλα των δειγμάτων υδατικού διαλύματος που λαμβάνονται στην έξοδο του διαλύματος από την στήλη, σε συγκεκριμένο χρόνο t (h). Σχηματίζεται ακολούθως ένας πίνακας τιμών $C_e/C_0 - t$ για κάθε πείραμα, ο οποίος χρησιμοποιείται για την κατασκευή αντίστοιχων γραφημάτων, γνωστών και ως 'breakthrough curves'. Αυτές οι καμπύλες «υπερβάσης» (διάγραμμα 2.1) έχουν συνήθως σχήμα S, το οποίο καθορίζεται από διάφορες παραμέτρους μεταξύ των οποίων τις φυσικές

και χημικές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού και της προσροφημένης ένωσης, τη συγκέντρωση του υδατικού διαλύματος, την πυκνότητα και το ύψος της στήλης, την παροχή του υδατικού διαλύματος, το pH, τη θερμοκρασία και τις συνθήκες ισορροπίας (Al Ghouti et al., 2004, M. Αϊβαλιώτη, 2011).



Διάγραμμα 2.1: Ιδεατή καμπύλη 'υπέρβασης' (Al-Diegs et al., 2009)

2.4 Ιονανταλλαγή

Η διεργασία της ιοντοανταλλαγής περιλαμβάνει κατά βάση μεταθετικές χημικές αντιδράσεις μεταξύ ενός ηλεκτρολύτη διαλυμένου στη ρευστή φάση και ενός αδιάλυτου ηλεκτρολύτη (στερεά φάση) με τον οποίο το διάλυμα έρχεται σε επαφή [E.R.Allen, 1995]. Κοινό χαρακτηριστικό μεταξύ των διεργασιών της ιονανταλλαγής και της ρόφησης (χημικής/φυσικής) είναι η απομάκρυνση των μεταλλικών ιόντων από την υδατική στη στερεή φάση. Η βασική διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι κατά την ιονανταλλαγή, σε αντίθεση με την προσρόφηση, λαμβάνει χώρα στοιχειομετρική κατανομή των μεταλλικών ιόντων στις ενεργές ομάδες του ροφητικού μέσου. Σε αυτή την περίπτωση κατιόντα ή ανιόντα από την υγρή φάση (συνήθως υδατικό διάλυμα) αντικαθιστούν ανόμοια ιόντα παρόμοιου φορτίου που βρίσκονται στη στερεή (ιονανταλλάκτης). Αντίθετα, κατά το μηχανισμό της προσρόφησης η προσροφημένη ουσία απομακρύνεται από το διάλυμα στο οποίο βρίσκεται σε διαλελυμένη μορφή χωρίς να αντικαθίστανται από άλλα ιόντα.

Οι ιοντοεναλλάκτες αποτελούνται από ένα δίκτυο το οποίο διατηρείται με χημικούς δεσμούς ή ενέργεια πλέγματος. Αυτό το δίκτυο περιέχει ένα θετικό ή αρνητικό πλεονάζον φορτίο (surplus charge) το οποίο αντισταθμίζεται από ιόντα αντιθέτου φορτίου τα οποία καλούνται ιόντα αντιστάθμισης ή εναλλάξιμα ιόντα (counter ions). Αυτά είναι τελικά τα ιόντα που εναλλάσσονται. Η ρόφηση ενός ηλεκτρολύτη αυξάνει την περιεκτικότητα σε ιόντα αντιστάθμισης του ιοντοεναλλάκτη. Τα ροφημένα αυτά ιόντα εμφανίζονται στο περιβάλλον, όπου προϋπάρχουν τα ιόντα που αντισταθμίζουν το φορτίο του δικτύου του ιοντοεναλλάκτη και συνοδεύονται από ένα ισοδύναμο ποσό συνοδευτικών ιόντων αντίθετου φορτίου (co-

ions) [G.V.Tsitsishvili, 1988]. Αυτά είναι κινούμενα ιόντα με φορτίο ίδιου προσήμου με αυτό του δικτύου.

Ως χωρητικότητα ιοντοεναλλάκτη (capacity) ορίζεται το σύνολο των αντισταθμιστικών ιόντων σε γραμμοισοδύναμα (counter ion equivalents) που περιέχονται ανά μονάδα μάζας του ιοντοεναλλάκτη (eq/g). Η περιεκτικότητα θεωρείται σταθερή και ανεξάρτητη των πειραματικών συνθηκών. Ως εκλεκτικότητα (selectivity) περιγράφεται η ικανότητα που παρουσιάζουν οι ιοντοεναλλάκτες στο να διαχωρίζουν και να ροφούν εκλεκτικά διάφορα ιόντα. Το μέγεθος των πόρων προσδιορίζει ποια μόρια είναι δυνατό να εισέλθουν στις κοιλότητες και να υποστούν κατάλυση και ποια μόρια είναι δυνατό να εξέλθουν από τις κοιλότητες ως προϊόν των καταλυτικών αντιδράσεων. Υπάρχει, δηλαδή, επιλεκτικότητα στο μέγεθος των εισερχόμενων μορίων, όπως επίσης και των εξερχόμενων προϊόντων μιας αντίδρασης. Για παράδειγμα, σημαντική παράμετρος στην καταλυτική ικανότητα των ζεόλιθων είναι οι ομάδες OH, οι οποίες συνδέουν τα άτομα Si και Al σχηματίζοντας γέφυρες Si-OH-Al. Στον πίνακα 2.2 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα ανιοανταλλαγής ρητινών με φθίνουσα σειρά προτίμησης.

Πίνακας 2.2: Εκλεκτικότητα ανιοανταλλαγής ρητινών με σειρά φθίνουσας προτίμησης

Ισχυρό όξινο κατιόν ανταλλαγής	Ισχυρό βασικό κατιόν ανταλλαγής
Βάριο	Ιώδιο
Μόλυβδος	Νιτρικό άλας
Ασβέστιο	θειώδες
Νικέλιο	Χλώριο
Κάδμιο	Κυάνιο
Χαλκός	Όξινο ανθρακικό
Ψευδάργυρος	Υδροξείδιο
Μαγνήσιο	Φθόριο
Κάλιο	Θειικό άλας
Νιτρικό αμμώνιο	
Υδρογόνο	

2.4.2 Φυσικοί και συνθετικοί ιοντοεναλλάκτες

Οι αρχές της ιοντοανταλλαγής μελετήθηκαν για πρώτη φορά στα μέσα του 1800 με την ανακάλυψη φυσικών υλικών, όπως είναι η πράσινη άμμος, η άργιλος, ο βωξίτης κ.ά., τα οποία παρουσιάζουν ιοντοεναλλακτικές ιδιότητες. Από τα ορυκτά της άργιλου, οι φυσικοί ζεόλιθοι ήταν τα πρώτα υλικά ιοντοανταλλαγής, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για την αποσκλήρυνση του νερού σε βιομηχανική κλίμακα. Οι ζεόλιθοι που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό, ήταν σύμπλοκα αργιλοπυριτικά ορυκτά έχοντας ως ευκίνητο ιόν το νάτριο. Τα συνθετικά αργιλοπυριτικά ορυκτά είναι διαθέσιμα, αλλά τα περισσότερα συνθετικά μέσα που βασίζονται στην ιοντοανταλλαγή, αποτελούν οι συνθετικές ρητίνες, εξαιτίας των υψηλών αποδόσεων και των ελεγχόμενων ιδιοτήτων τους.

Η χρήση των συνθετικών ρητινών ιοντοανταλλαγής σε ευρεία κλίμακα οφείλεται στην ικανότητα προσδιορισμού της συμπεριφοράς εναλλαγής με βάση τη σύνθεσή τους. Κατά τη

χρήση τους όμως πρέπει να λαμβάνονται υπόψη και άλλοι παράγοντες, όπως είναι η ικανότητα αντίστασης της δομής της ρητίνης σε φυσικούς και χημικούς παράγοντες, η οποία και θα της εξασφαλίσει μεγάλη διάρκεια ζωής. Επίσης, η ποιότητα της ρητίνης θα πρέπει να είναι τέτοια, ώστε τυχόν οξειδωτικοί ή θερμικοί παράγοντες να μην επιταχύνουν τη καταστροφή της. Τέσσερις τύποι ιοντοανταλλακτικών ρητινών χρησιμοποιούνται: οι ισχυρώς κατιονικές ρητίνες (SAC), έχοντας μια ισχυρή όξινη ομάδα, οι ασθενώς κατιονικές ρητίνες (WAC), έχοντας μια ασθενή όξινη ενεργή ομάδα, οι ισχυρώς ανιονικές ρητίνες (SBA), έχοντας ισχυρές βασικές ενεργές ομάδες, και οι ασθενώς ανιονικές ρητίνες (WBA), έχοντας ασθενείς βασικές ενεργές ομάδες.

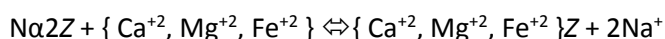
Χαρακτηριστικές αντιδράσεις ιοντοανταλλαγής:

Σύμφωνα με τη διεργασία της ιονανταλλαγής πραγματοποιείται ανταλλαγή πολυσθενών κατιόντων B^{n+} με μονοσθενή κατιόντα A^+ πάνω σε μια επιφάνεια R^- :



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

- Για τους φυσικούς ζεόλιθους (Z):



- Για τις συνθετικές ρητίνες (R):



2.4.3 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα

Οι ζεόλιθοι και οι ρητίνες κατατάσσονται σύμφωνα με την ιοντοεναλλακτική τους ικανότητα, και εκφράζουν τα ισοδύναμα των κατιόντων ή ανιόντων που μπορούν να εναλλαχθούν ανά μονάδα μάζας. Τυπικές τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των ρητινών κυμαίνεται μεταξύ 2 έως 10 eq/kg. Οι ζεόλιθοι έχουν ιοντοεναλλακτική ικανότητα που κυμαίνεται από 0,05 έως 1 eq/kg. Ένας κατιοανταλλάκτης μπορεί να εκπλυθεί με ένα ισχυρό οξειδωτικό έτσι ώστε να μετατραπούν όλες οι περιοχές ιοντοανταλλαγής στη μορφή των H^+ , η οποία εν συνεχεία μπορεί να εκπλυθεί με ένα ισχυρό πυκνό υδατικό διάλυμα $NaCl$ έτσι ώστε να μετατραπούν όλες οι περιοχές στη μορφή Na^+ . Ένα διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης ενός εναλλάξιμου ιόντος (π.χ. Ca^{+2}) μπορεί να προστεθεί έως ότου να ολοκληρωθεί η ιοντοανταλλαγή, και η τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας μπορεί έτσι να μετρηθεί. Στην περίπτωση που έχουμε έναν ανιοανταλλάκτη, αυτός τιτλοδοτείται με μια ισχυρή βάση.

2.4.4 Αναγέννηση των ιοντοεναλλακτών

Προκειμένου να επανακτηθεί το προσροφητικό υλικό και να χρησιμοποιηθεί εκ νέου, είναι απαραίτητη η έκπλυση του από τους προσροφημένους ρύπους. Αυτό πραγματοποιείται μετά από κάποια περίοδο λειτουργίας, όταν τα συστήματα ιοντοανταλλαγής έχουν κορεστεί, δηλαδή όταν τα υλικά προσεγγίζουν την ισορροπία με το διάλυμα τροφοδοσίας. Η διαδικασία της αναγέννησης είναι σχετικά απλή. Ένα πυκνό υδατικό διάλυμα του αρχικού ευκίνητου ιόντος έρχεται σε επαφή με τον ιοντοεναλλάκτη και η ισορροπία μετατοπίζεται σε εκείνο το σημείο το οποίο ευνοεί την αρχική κατάσταση. Κατά την αποσκήρυνση του νερού και στις περισσότερες εφαρμογές της ιοντοανταλλαγής, χρησιμοποιείται ένα πυκνό υδατικό διάλυμα NaCl. Αν θα πρέπει να μετακινηθούν όλα τα κατιόντα, χρησιμοποιείται ένα σκληρό οξειδωτικό για την αναγέννηση, όπως το H₂SO₄. Το πυκνό υδατικό διάλυμα που χρησιμοποιείται μπορεί να παρουσιάζει ένα δύσκολο πρόβλημα διάθεσης καθώς παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση στα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) του νερού στο οποίο περιέχεται.

2.4.5 Διεργασίες ιοντοανταλλαγής στα εδάφη

Η ανταλλαγή κατιόντων είναι μία από τις σημαντικές χημικές δράσεις των εδαφών και ιζημάτων. Η δράση αυτή των ιζημάτων ή εδαφών εκφράζεται με τον όρο ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC, cation-exchange capacity), που εκφράζεται με την ποσότητα μονοσθενών κατιόντων που μπορούν να ανταλλάγουν ανά 100 γραμμάρια εδάφους και εξαρτάται από το pH και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό. Τα ορυκτά και η οργανική ύλη των εδαφών ανταλλάσσουν κατιόντα. Τα αργιλικά ορυκτά και η οργανική ύλη, όπως τα χουμικά οξέα, έχουν μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων. Η ανταλλαγή αυτή στα εδάφη διευκολύνει την παραλαβή από τα φυτά του νατρίου, καλίου, μαγνησίου και ασβεστίου με αντίστοιχη εκπομπή κατιόντων υδρογόνου, που καθιστά τα εδάφη όξινα. Συγχρόνως, το έδαφος λειτουργεί ως ρυθμιστικός παράγοντας που δεν επιτρέπει μεταβολές στο pH. Οι όξινες κατακρημνίσεις παίζουν κάποιο ρόλο ρυθμιστή στα αλκαλικά εδάφη, αλλά η υπερβολική όξυνση σε γρανιτώδη εδάφη καταστρέφει το εδαφικό οικοσύστημα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 – ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

3.1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια υπάρχει έντονη ερευνητική και βιομηχανική δραστηριότητα η οποία στοχεύει στην απορρύπανση του νερού από τα τοξικά βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα ακόμη και σε χαμηλές συγκεντρώσεις όταν εισέρχονται στο περιβάλλον (έδαφος, υδάτινοι πόροι) μπορούν να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις λόγω της υψηλής τοξικότητάς τους διαταράσσοντας την ισορροπία της τροφικής αλυσίδας. Στο περιβάλλον έχουν ανιχνευθεί άνω των 40 στοιχεία που ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων. Ορισμένα από αυτά είναι χρήσιμα για την ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών. Για παράδειγμα ιχνοστοιχεία όπως το ασβέστιο, το μαγνήσιο, ο σίδηρος, το κάλιο και το νάτριο είναι απαραίτητα για την διατήρηση της ζωής, ενώ σε αυξημένες συγκεντρώσεις θεωρούνται τοξικά. Μέταλλα όπως το χρώμιο, το κοβάλτιο, ο χαλκός, το μαγγάνιο, το νικέλιο, το σελήνιο και ο ψευδάργυρος αποτελούν το ενεργό κέντρο σημαντικών ενζύμων σε μεταβολικές διεργασίες (φωτοσύνθεση, αντιοξειδωτική δράση, κλπ.). Άλλα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος είναι τοξικά στους βιολογικούς ιστούς σε οποιαδήποτε συγκέντρωση. Τα βαρέα μέταλλα ως ιχνοστοιχεία αποτελούν φυσικά συστατικά του φλοιού της γης, τα οποία δεν μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν. Ανακατανέμονται στα διάφορα περιβαλλοντικά συστήματα μέσα από διάφορους γεωχημικούς κύκλους και ανθρωπογενείς επεμβάσεις. Σε μεγάλο ποσοστό η βιομηχανική, τεχνολογική και γεωργική δραστηριότητα αποτελούν σημαντικές πηγές ρύπανσης από μέταλλα λόγω της απόρριψης βιομηχανικών αποβλήτων, από μεταλλευτικές εκμεταλλεύσεις, από χρήση λιπασμάτων, από εμπλουτισμό και παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων.

3.1.1 Βαρέα μέταλλα στα υδάτινα οικοσυστήματα

Τα μέταλλα βρίσκονται υπό μορφή αλάτων ή αιωρούμενων σωματιδίων στα υδάτινα συστήματα και με το χρόνο συγκεντρώνονται σχηματίζοντας ιζήματα σε ποτάμια, λίμνες και παράκτιες περιοχές. Διάφορες διεργασίες όπως οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, οι γεωθερμικές διεργασίες, η έκπλυση επιφανειακών εδαφών, η διάβρωση εδαφών και η διάσπαση ορυκτών έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων και των μεταλλοειδών στο νερό. Σημαντικές συγκεντρώσεις μετάλλων έχουν ανιχνευτεί σε θαλάσσια, ποτάμια και λιμναία ιζήματα. Οι επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων στη θάλασσα παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα 3.1.

Πίνακας 3.1: Όρια τοξικότητας των μετάλλων στη θάλασσα

Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα	Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα
Mg	1.35x10 ³	Cu	0.003
Ca	400	U	0.003
K	380	Mn	0.002
Sr	8.10	Co	2.7x10 ⁻⁴
Li	0.18	Cd	1.1x10 ⁻⁴
Al	0.01	Cr	5x10 ⁻⁵
Fe	0.01	Hg	3x10 ⁻⁵
Zn	0.01	Pb	3x10 ⁻⁵
Ni	0.0054		

Πηγή: <http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2010/03/blog-post.html> (27/9/2013)

3.1.2 Βαρέα μέταλλα στην ατμόσφαιρα

Η αέρια ρύπανση από βαρέα μέταλλα προκύπτει κυρίως από την καύση του άνθρακα και άλλων ορυκτών καυσίμων καθώς και από το λιώσιμο των μετάλλων σιδήρου και άλλων εύφλεκτων υγρών. Κάποια μέταλλα όπως το Se, Au, Pb, Sn, Cd, Br, και Te μπορούν να φτάσουν μέχρι και 1000 φορές υψηλότερα από την κανονική τους συγκέντρωση στην ατμόσφαιρα. Γενικά, στοιχεία τα οποία σχηματίζουν πτητικές ενώσεις ή βρίσκονται υπό την μορφή αιωρούμενων σωματιδίων μπορούν να ελευθερωθούν άμεσα στην ατμόσφαιρα μέσω βιομηχανικών διεργασιών. Η ανθρωπογενής δραστηριότητα ωστόσο δεν είναι η μόνη πηγή ρύπανσης της ατμόσφαιρας. Άλλες παρόμοιες μορφές απελευθέρωσης των μετάλλων είναι η γήινη τέφρα, η ηφαιστειακή εκτόνωση, η εξάτμιση των επιφανειακών υδάτων κ.τ.λ. Ο Buat-Menard (1987) υπολόγισε ότι οι εκπομπές μετάλλων στο βόρειο ημισφαίριο, οι οποίες προέρχονται κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, είναι κατά 30-80% περισσότερες από αυτές στο νότιο ημισφαίριο. Επίσης, σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η ραγδαία αύξηση της τεχνολογικής ροής έχει επιφέρει αύξηση των μετάλλων στην ατμόσφαιρα σε σύντομο χρονικό διάστημα. Οι επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα σύμφωνα με το Αμερικάνικο συνέδριο κυβερνητικής βιομηχανικής υγιεινής παρουσιάζονται στο πίνακα 3.2.

Πίνακας 3.2 : Επιτρεπόμενα όρια βαρέων μετάλλων στην ατμόσφαιρα

Μέταλλο	Όρια (μg/m ³)
Ba	500
Cd	10
Cr	500
Co	20
Cu	200
Ni	50
Zn (υπό μορφή ZnO)	8000

Πηγή: <https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id121/id121.html> (21/8/2013) Αμερικανικό συνέδριο της κυβερνητικής βιομηχανικής υγιεινής, 1994

3.1.3 Βαρέα μέταλλα στο έδαφος

Τα βαρέα μέταλλα μπορεί να εντοπιστούν στο έδαφος με διάφορες μορφές, οι κυριότερες από τις οποίες είναι:

- Διαλυμένα στο εδαφικό διάλυμα καθώς και στο νερό στράγγισης.
- Κατακρατημένα από τη στερεή φάση του εδάφους με διάφορες μορφές και ιοντικές καταστάσεις.
- Κατακρημνισμένα με τη μορφή αδιάλυτων ενώσεων.
- Κατακρατημένα από τα φυτά που καλλιεργούνται στο έδαφος ή από τα φυτά που αναπτύσσονται σε αυτό.
- Παραμένοντα στην αέρια φάση του εδάφους με τη μορφή πτητικών ενώσεων κατά τη μετατροπή τους.

Οι κυριότερες πηγές βαρέων μετάλλων στο έδαφος είναι:

- Η γεωχημεία του φλοιού της γης.
- Η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων.
- Η χρήση λιπασμάτων, παρασιτοκτόνων, μυκητοκτόνων, εντομοκτόνων.
- Η ιλύς προερχόμενη από το βιολογικό καθαρισμό των πόλεων.
- Οι ατμοσφαιρικές αποθέσεις.
- Η τέλεια και ατελής καύση φυσικών(ορυκτών) και συνθετικών καυσίμων.
- Η λειτουργία χημικών και βιομηχανικών, βιομηχανιών επιμετάλλωσης και χρωμάτων.
- Η μη ελεγχόμενη απόθεση αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων.
- Η χρήση πυρομαχικών σε περιόδους πολέμου και στρατιωτικών ασκήσεων.
- Η ενεργοποίηση ηφαιστειακών δραστηριοτήτων, τα πυρηνικά ατυχήματα κ.α.

Στους πίνακες 3.3 και 3.4 δίδονται τα όρια της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο έδαφος στην Ελλάδα και στο εξωτερικό τα οποία αν ξεπεραστούν θα υπάρξουν οικολογικές αναταράξεις και οι οποίες με αλληλένδετες αντιδράσεις ενδεχομένως να επηρεάσουν και τον άνθρωπο.

Πίνακας 3.3: Όρια βαρέων μετάλλων στον ελλαδικό χώρο

Μέταλλο	Οριακές τιμές συγκέντρωσης (mg/kg ξηρού εδάφους)
Hg	1-1.5
Cd	1-3
Pb	50-300
Zn	150-300
Cu	50-140
Ni	30-75

Πηγή: Ευρωπαϊκή κοινότητα (86/287/EEC)

Πίνακας 3.4: Επιτρεπόμενα όρια συγκεντρώσεων (mg/kg ξηρού εδάφους) βαρέων μετάλλων στο έδαφος

Βαρέα μέταλλα	Η.Π.Α.	Ιαπωνία	Καναδάς	Ε.Ε. pH 6-7	Αγγλία	Αυστρία	Γερμανία	
							pH 5-6 clay<5%	pH>6 clay>5%
As	20,5	15	25		10	50		
Cd	19,5		8	1-3	3-15	5	1	1,5
Co		50	25			50		
Cr	1500		75	50-150		100	100	100
Cu	750	125	100	50-140	50	100	60	60
Hg	8,5		0,3	1-1.5		5	1	1
Mo	9		2			10		
Ni	210	100	100	30-75	20	100	50	50
Pb	150	400	200	50-300	500- 2000	100	100	100
Sb								
Se	100		5			10		
V			60					
Zn	1400	250	400	150- 300	130	300	150	200

Πηγή: El-Bassam and Tietjen, 1977; Linzon, 1978; Kabata-Pendias, 1979; Kitagishi and Yamane, 1981; Finnecey and Pearce, 1986; Goncharuk and Sidorenko, 1986; Cairney, 1987; German Federal Ministry of the Environment, 1992; Kabata-Pendias, 1994; McGrath et al. 1994; Lazarova and Bahri, 2005)

3.2 Επιπτώσεις σε έμβιους και άβιους οργανισμούς

Ο μηχανισμός με τον οποίο τα βαρέα μέταλλα επηρεάζουν ένα μικροβιακό σύστημα δεν είναι μέχρι σήμερα απόλυτα κατανοητός. Είναι όμως ευρύτερα αποδεκτό ότι, τα απαραίτητα μέταλλα λειτουργούν ως καταλύτες των βιοχημικών αντιδράσεων, σταθεροποιούν τη δομή των πρωτεϊνών και των κυτταρικών τοιχωμάτων και συμβάλλουν στη διατήρηση της οσμωτικής ισορροπίας. Σε αντίθεση, τα τοξικά μέταλλα καταλαμβάνουν τη θέση των απαραίτητων μεταλλικών ιόντων στις θέσεις διασύνδεσης, αλλάζουν τη δομή των νουκλεϊκών οξέων και των πρωτεϊνών, παρεμποδίζουν την οξειδωτική φωσφορυλίωση και την οσμωτική ισορροπία. Σε περιπτώσεις που οι συγκεντρώσεις των μετάλλων ξεπερνούν τις τιμές που είναι απαραίτητες για τις ενζυμικές αντιδράσεις, η αντίδραση των μετάλλων με τα ένζυμα είναι πιθανό να προκαλέσει αδρανοποίηση των ενζύμων. Ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις τα περισσότερα μέταλλα έχουν τοξική δράση. Τα βαρέα μέταλλα, παρουσιάζουν αυξημένη ικανότητα βιοσυσσώρευσης, φαινόμενο κατά το οποίο οι ρύποι αυτοί έχουν την ιδιότητα να συσσωρεύονται αυξητικά σε διάφορους ιστούς των οργανισμών της τροφικής αλυσίδας. Η ποσότητα του χημικού ρύπου μπορεί να προσλαμβάνεται από τους οργανισμούς, είτε απευθείας από το περιβάλλον (βιοσυγκέντρωση), είτε από την τροφή (διαιτητική συσσώρευση). Οι κυριότερες δράσεις τους είναι νεφροτοξικές (Pb, Hg, As, Cd), νευροτοξικές (ιδιαίτερα των οργανικών ενώσεων Hg, Pb, Sn) και καρκινογόνες (As, Cr, Ni). Η καρκινογόνος δράση των μετάλλων έχει μελετηθεί με μεγάλο αριθμό τοξικολογικών ερευνών και έχει βρεθεί ότι ο μηχανισμός της άμεσης προσθήκης σε κυτταρικό DNA (που προκαλεί

μεταλλάξεις) είναι δευτερεύουσας σημασίας, σε σχέση με τη δράση μέσω οξειδωτικών βλαβών στο DNA που προκαλούνται από την παραγωγή ελευθέρων ριζών [Θ. Βλαχογιάννη 2010].

3.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων

Αρκετοί είναι οι παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων σε σχέση με τη λειτουργία και την ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών αναφορικά με τις μεταβολικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα και επιδρούν καθοριστικά σε αυτούς. Η παράμετρος θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το μεταβολισμό και την τοξικότητα των ξενοβιοτικών ουσιών και ιδιαίτερα των μετάλλων. Η αύξηση της θερμοκρασίας στα υδάτινα οικοσυστήματα έχει ως αποτέλεσμα την υψηλή τοξικότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς, ο βαθμός της οποίας εξαρτάται από το είδος του οργανισμού και τις φυσικοχημικές ιδιότητες του μετάλλου. Επίσης, το pH είναι σημαντικός αβιοτικός παράγοντας που προσδιορίζει σε μεγάλο βαθμό την πρόσληψη μετάλλων από φυτικούς οργανισμούς στο έδαφος, επηρεάζει τη διάχυση των μετάλλων υπό μορφή αλάτων μέσα από τα εδαφικά στρώματα και τα ιζήματα. Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στα νερά οφείλεται αρκετές φορές στις όξινες εναποθέσεις, οι οποίες οδηγούν στη μετατροπή των μετάλλων και των ενώσεών τους σε περισσότερο τοξικές δομές. Η τοξικότητα των μετάλλων αυξάνεται, όπως είναι φυσικό με την αύξηση των συγκεντρώσεων στο περιβάλλον και στους βιολογικούς ιστούς [Α. Κωνσταντία, 2011].

Τα μίγματα μετάλλων παρουσιάζουν συνεργική δράση και ορισμένα μέταλλα μπορούν να εκτοπίσουν άλλα χρήσιμα μέταλλα για τη λειτουργία των οργανισμών. Η ταυτόχρονη παρουσία πολλών βαρέων μετάλλων επηρεάζει την τοξική επίδραση ενός υπό έρευνα μετάλλου λόγω φαινόμενων ανταγωνισμού ή συνεργισμού. Κατά τον συνεργισμό η τοξική επίδραση ενός μετάλλου αυξάνεται λόγω της ύπαρξης κάποιου άλλου, ενώ το αντίθετο συμβαίνει κατά τον ανταγωνισμό. Η εμφάνιση συνεργικής δράσης κατά την παρουσία μίγματος βαρέων μετάλλων μπορεί να οφείλεται στη διαφοροποίηση των χημικών τους μορφών, που προκαλείται σε περιπτώσεις κοινής παρουσίας με άλλα μέταλλα [Δ. Ρούτσιος, 2012].

Παρακάτω περιγράφονται ο ψευδάργυρος και το κάδμιο, τα δύο βαρέα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν ως ρύποι στα εργαστηριακά πειράματα:

3.5 Ψευδάργυρος

3.5.1 Ιδιότητες ψευδαργύρου

Το χημικό στοιχείο Ψευδάργυρος (Zincum) είναι ένα μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38. Είναι γνωστός επίσης και ως τσίγκος, από το γερμανικό zink. Ο ψευδάργυρος είναι ένα γαλαζωπό-άσπρο, λαμπερό, διαμαγνητικό μέταλλο. Επίσης, είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού και για μέταλλο έχει σχετικά χαμηλό σημείο τήξης (~420°C) και βρασμού (~900°C). Ο μεταλλικός ψευδάργυρος είναι σκληρός και εύθραυστος στις περισσότερες θερμοκρασίες αλλά γίνεται ελατός μεταξύ 100° και 150°C. Άνω των 210°C, το μέταλλο γίνεται πάλι εύθραυστο και μπορεί να καταστραφεί με ένα χτύπημα. Σχηματίζει κράματα με αρκετά μέταλλα όπως είναι ο χαλκός, ο σίδηρος, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος, το μαγνήσιο, το νικέλιο κ.ά.

3.5.2 Βιομηχανικές χρήσεις ψευδαργύρου

Ο ψευδάργυρος συνήθως χρησιμοποιείται ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας, ως υλικό ανόδου των μπαταριών και στην παρασκευή κραμάτων. Η πιο συχνή χρήση του ψευδαργύρου ως αντιδιαβρωτικός παράγοντας είναι η επικάλυψη του σιδήρου ή του χάλυβα. Το 2006 στις Ηνωμένες Πολιτείες, το 56% (773 κιλτοτόνοι) του μεταλλικού ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε για αυτού του είδους την επικάλυψη, ενώ παγκοσμίως το 47% χρησιμοποιήθηκε για αυτόν το λόγο. Έχοντας σταθερό ηλεκτροδιακό δυναμικό (-0.76 βολτ), ο κονιοποιημένος ψευδάργυρος χρησιμοποιείται σαν άνοδος στις αλκαλικές μπαταρίες, ενώ τα φύλλα του μεταλλικού ψευδαργύρου λειτουργούν ως άνοδοι στις μπαταρίες ψευδαργύρου-άνθρακα. Στην παρασκευή κραμάτων χρησιμοποιείται κυρίως για τη δημιουργία ορείχαλκου. Ανάλογα με το είδος του ορείχαλκου, ένα ποσοστό ψευδαργύρου που κυμαίνεται από 3-45% αναμιγνύεται με χαλκό. Ο ορείχαλκος είναι γενικά πιο όλκιμος και ισχυρός από το χαλκό και έχει ανώτερη αντίσταση στη διάβρωση. Αυτές οι ιδιότητες τον καθιστούν χρήσιμο στον εξοπλισμό επικοινωνίας, στο υλικό μέρος του υπολογιστή (hardware), στα μουσικά όργανα και στις βαλβίδες νερού [Α. Σαμαρά, 2011].

3.5.3 Επιπτώσεις σε έμβιους και άβιους οργανισμούς

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

Παρόλου που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητη προϋπόθεση για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική ποσότητα του μπορεί να καταστεί επιζήμια. Στον άνθρωπο η υπερβολική απορρόφηση του ψευδαργύρου μπορεί να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου ενώ η ανεπαρκής πρόσληψη έχει εξίσου σημαντικές επιπτώσεις. Ενδείξεις ανεπάρκειας ψευδαργύρου περιλαμβάνουν απώλεια μαλλιών, δερματικές κακώσεις, διάρροια, αδυνάτισμα των ιστών του σώματος, και, τελικά θάνατος. Η όραση, η γεύση, η όσφρηση και η μνήμη συνδέονται επίσης με τον ψευδάργυρο και μια ανεπάρκεια σε ψευδάργυρο μπορεί να προκαλέσει δυσλειτουργίες σε αυτές τις αισθήσεις και στα σχετικά όργανα. Συγγενείς ανωμαλίες οι οποίες προκαλούν ανεπάρκεια ψευδαργύρου μπορούν να οδηγήσουν σε μια αρρώστια η οποία καλείται acrodermatitis enteropathica. Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί επίσης να καταστείλει την απορρόφηση χαλκού και σιδήρου. Επιπροσθέτως, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα, είναι υψηλής τοξικότητας για τα φυτά, τα ασπόνδυλα, ακόμα και για τα σπονδυλωτά ψάρια. Μερικά ψάρια μπορούν να συσσωρεύσουν τον ψευδάργυρο στους οργανισμούς τους, εφόσον ζουν στις μολυσμένες από τον ψευδάργυρο υδάτινες οδούς. Επίσης όταν τα χώματα του καλλιεργήσιμου εδάφους μολύνονται με τον ψευδάργυρο, τα ζώα θα απορροφήσουν τις συγκεντρώσεις αυτές, που θα αποβούν καταστρεπτικές για την υγεία τους [Μ. Τσέζος, 2010]

3.5.4 Ο ψευδάργυρος στην ατμόσφαιρα

Οι κυριότερες πηγές ατμοσφαιρικής ρύπανσης από Zn είναι η καύση του κάρβουνου και των υπολοίπων ορυκτών καυσίμων καθώς και η επιμετάλλωση. Η ατμοσφαιρική απόθεση σε ψευδάργυρο υπολογίστηκε σε 11×10^6 tn το 1984, ποσότητα που συγκρινόμενη με την αντίστοιχη του έτους 1995 είναι 100% υψηλότερη. Εκτός από τις καύσεις και τις επιμεταλλώσεις τονίζεται ότι υπάρχουν και φυσικές πηγές ρύπανσης, όπως οι εκπομπές των αερίων από τα ηφαίστεια, καθώς και η σκόνη, με τα αιωρούμενα σωματίδια τα οποία σκορπίζονται στον αέρα [Ε. Χρυσού, 2007].

3.5.5 Ο ψευδάργυρος στα υδάτινα οικοσυστήματα

Το νερό ρυπαίνεται λόγω της παρουσίας μεγάλων ποσοτήτων ψευδαργύρου στα υγρά απόβλητα των βιομηχανικών εγκαταστάσεων εφόσον δεν είναι καθαρισμένα ικανοποιητικά. Μια από τις συνέπειες είναι ότι οι ποταμοί εναποθέτουν την φορτωμένη με ψευδάργυρο λάσπη στις όχθες τους. Ο ψευδάργυρος μπορεί να αυξήσει την οξύτητα των υδάτων ενώ ο υδροδιαλυτός ψευδάργυρος που βρίσκεται στα χώματα μπορεί να ρυπάνει τα υπόγεια νερά.

3.5.6 Ο ψευδάργυρος στο έδαφος

Τα θειούχα ορυκτά, τα ιζηματογενή και τα βασαλτικά πετρώματα καθώς και τα εδάφη fluvisols⁴ και histosols⁵, αποτελούν ορισμένες από τις κύριες πηγές ψευδαργύρου όσον αφορά τη γεωχημική του προέλευση. Επίσης τόσο τα ανόργανα λιπάσματα όσο και τα οργανικά περιέχουν ψευδάργυρο σε προσμίξεις, όπως επίσης και τα παρασιτοκτόνα, τα οποία περιέχουν έως και 25% w/w Zn. Το ίδιο σημαντική με τις προηγούμενες είναι η ρύπανση με ψευδάργυρο από την ύψιστη βιολογικού καθαρισμού και διάφορες ατμοσφαιρικές αποθέσεις.

Ο Zn εμφανίζεται στο έδαφος με τις εξής μορφές:

- Υδατοδιαλυτές μορφές Zn. Οι μορφές αυτές αποτελούν το σύνολο των ενώσεων του Zn που βρίσκονται στο εδαφικό διάλυμα (ZnO).
- Ανταλλάξιμες μορφές Zn. Οι ανταλλάξιμες μορφές του Zn συγκρατούνται στη στερεή φάση του εδάφους (ZnCl⁺).
- Συμπλοκοποιημένες μορφές Zn. Οι μορφές αυτές του Zn δημιουργούν σύμπλοκες ενώσεις με οργανικούς υποκαταστάτες. Στην ίδια κατηγορία περιλαμβάνονται οι ενώσεις του μετάλλου που είναι προσροφημένες στην οργανική ουσία (ZnCO₃).
- Μορφές Zn που είναι προσροφημένες-δεσμευμένες από τα ορυκτά της αργίλου και από τα αδιάλυτα μεταλλικά οξείδια (ZnHCO₃⁺) [E. Χρυσού, 2007].

3.5.6.1 Προσρόφηση του ψευδαργύρου στο έδαφος

Η προσρόφηση του Zn από το έδαφος γίνεται με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς. Ο ένας μηχανισμός αναφέρεται σε όξινο περιβάλλον που εξαρτάται από τις επιφάνειες ιονανταλλαγής και ο άλλος σε αλκαλικό περιβάλλον ο οποίος θεωρείται χημειορόφηση. Η χημειορόφηση εξαρτάται σε σημαντικό βαθμό από την παρουσία στο εδαφικό διάλυμα, οργανικών υποκαταστάτων.

Η μεγαλύτερη ποσότητα του Zn συγκρατείται από τα οξείδια του σιδήρου και του αργιλίου (σε ποσοστό 14-38%), από τα ορυκτά της αργίλου (24-63%), ενώ οι υδατοδιαλυτές ενώσεις ανέρχονται σε 1-20% και τα σύμπλοκα με τις οργανικές ενώσεις σε ποσοστό 1.5 έως 2.3 % της συνολικής ποσότητας του Zn στο έδαφος.

Η μελέτη σχηματισμού συμπλόκων του ψευδαργύρου με τις οργανικές ενώσεις του χούμου ως συνάρτηση της τιμής pH, διαπιστώνει ότι η συμπεριφορά του ψευδαργύρου καθορίζεται από την τιμή του pH και από την ποσότητα της οργανικής ουσίας του εδάφους. Τα φουλβικά οξέα σχηματίζουν πιο συχνά σύμπλοκα με τα ιόντα του δισθενούς ψευδαργύρου, σε ένα μεγάλο εύρος τιμών pH σε αντίθεση με τα χουμικά τα οποία είναι διαλυτά μόνο σε αλκαλικό περιβάλλον [E. Χρυσού, 2007].

⁴ Γενετικά νέο έδαφος σε αλλουβιακές εναποθέσεις

⁵ Έδαφος αποτελούμενο κυρίως από οργανικά υλικά

3.6 Κάδμιο

3.6.1 Ιδιότητες καδμίου

Το κάδμιο ανακαλύφθηκε το 1817 από τον F.Stromeyer και τον K.S.L.Herman. Ο Stromeyer παρατήρησε σε δείγματα ανθρακικού ψευδαργύρου ένα καφέ οξείδιο και ένα κίτρινο σουλφίδιο. Θερμαίνοντας το σουλφίδιο και πραγματοποιώντας αναγωγή, απομόνωσε ένα λευκό μέταλλο το οποίο ονόμασε κάδμιο από το αρχαίο Ελληνικό όνομα <<Καδμεία>> το οποίο σήμαινε ανθρακικός ψευδάργυρος. Ο ανθρακικός ψευδάργυρος στην αρχαιότητα υπήρχε στη Θήβα, όπου βασιλιάς ήταν ο Κάδμος. Το κάδμιο έχει ατομικό αριθμό 48 και ατομικό βάρος 112.411. Ανήκει στη δεύτερη σειρά των μετάλλων μετάπτωσης (5η Περίοδος) και βρίσκεται στην Ομάδα IIB(12) του Περιοδικού Πίνακα, μαζί με τον Zn και τον Hg. Καθένα από αυτά τα στοιχεία έχει συμπληρωμένα τα $(n-1)d$ τροχιακά και επιπλέον δύο ns εξωτερικά ηλεκτρόνια. Το Cd συγκεκριμένα έχει εξωτερική ηλεκτρονιακή διαμόρφωση $5s^2 4d^{10}$ και η μόνη σταθερή οξειδωτική κατάσταση είναι η +2. Η +1 οξειδωτική κατάσταση είναι εξαιρετικά σπάνια. Ο συνολικός αριθμός ισότοπων του είναι 39. Ένα από αυτά τα ισότοπα το Cd-113, εκπέμπει σωματίδια βήτα με χρόνο ημιζωής 9 τρις.ετών. Ωστόσο, το κάδμιο έχει πολύ χαμηλή ραδιενέργεια. Έχει σημείο τήξης τους 321 βαθμούς Κελσίου, σημείο ζέσεως 767 βαθμούς ενώ η πυκνότητα του είναι $8,65\text{g/cm}^3$.

3.6.2 Βιομηχανικές χρήσεις καδμίου

Το κάδμιο χρησιμοποιείται κυρίως στην επιμετάλλωση, μια διαδικασία που στόχο έχει την προστασία των μετάλλων από την διάβρωση (αλκαλική, θαλασσινού νερού). Η επιμετάλλωση πραγματοποιείται με επίστρωση στην επιφάνεια των μετάλλων ενός λεπτού στρώματος μετάλλου-αναστολέα της διάβρωσης (καδμίου). Η επιμετάλλωση με κάδμιο (επικαδμίωση) είναι αποτελεσματικότερη από την επιμετάλλωση με ψευδάργυρο στην αναστολή της διάβρωσης των μετάλλων, ακόμη και σε υγρό περιβάλλον. Το κάδμιο επίσης, χρησιμοποιείται στην παραγωγή ειδικών ορυκτών με συγκεκριμένες ιδιότητες. Το ισότοπο ^{113}Cd λόγω του μεγάλου αριθμού νετρονίων στον πυρήνα του βρίσκει εφαρμογή στους πυρηνικούς αντιδραστήρες (οι ράβδοι ασφαλείας με τις οποίες ελέγχεται η πορεία της πυρηνικής αντίδρασης αποτελούνται από καθαρό κάδμιο, λόγω της ιδιότητας του να απορροφά νετρόνια). Χαλκός εμπλουτισμένος με 1% Cd χρησιμοποιείται σε καλώδια των τρόλεϊ και τηλεφωνικών συσκευών, ενώ μόλυβδος εμπλουτισμένος με 1% Cd είναι πιο ανθεκτικός σε μηχανικές καταπονήσεις. Το σουλφίδιο του καδμίου(CdS) είναι μια κίτρινη χρωστική ουσία η οποία χρησιμεύει στη ζωγραφική, στην κατασκευή γυαλιού, σε υλικά κατασκευασμένα από καουτσούκ, από χαρτί, στην κλωστοϋφαντουργία και σε πυροτεχνικές βιομηχανίες. Χρησιμοποιείται επίσης σε φθορίζουσες οθόνες και σε ανιχνευτές ακτινοβολίας. Τα CdS και CdSe έχουν την ιδιότητα να είναι ημιαγωγοί και χρησιμεύουν στην μετατροπή της ηλιακής ενέργειας σε ηλεκτρική. Το βολφραμικό κάδμιο (CdWO_4) τοποθετείται σε οθόνες παραγωγής ακτίνων-X, ενώ το οξείδιο του καδμίου (CdO) βρίσκει εφαρμογή σε κεραμικά γυαλιά. Το βρωμίδιο του καδμίου (CdBr_2) χρησιμεύει στην

χαρακτική, την λιθογραφία και την φωτογραφία, ενώ το χλωρίδιο του καδμίου (CdCl_2) στην φωτογραφία, σε μελάνια εκτυπωτών και στην κατασκευή καθρεπτών. Χρησιμοποιείται αρκετά ως αντισυνδετικό μέσο, αντιδιαβρωτικό μέσο, σε μπαταρίες νικελίου-καδμίου (και άλλες) και ως χρωστικό ή σταθεροποιητικό μέσο σε πλαστικά και μπογιές. Χρησιμοποιείται επίσης σε εδράσεις και κράματα με χαμηλό σημείο τήξης [Ι. Βαλαβάνη, 2012].

Παγκοσμίως παράγονται περίπου 20.000 τόνοι καδμίου τον χρόνο (στοιχεία 2007), ως παραπροϊόν παραγωγής ψευδαργύρου και χαλκού. Κυριότερες παραγωγικοί χώρες: Ν. Κορέα, Κίνα, Ιαπωνία, Καναδάς, Καζακστάν, Μεξικό, Ρωσία.

3.6.3 Επιπτώσεις σε έμβιους και άβιους οργανισμούς

Λόγω της τοξικότητας του απέναντι σε όλους τους ζωντανούς οργανισμούς, χαιρεί ιδιαίτερης προσοχής. Το κάδμιο απορροφάται από τον άνθρωπο κυρίως με τις τροφές και το κάπνισμα. Τροφές πλούσιες σε κάδμιο είναι φρούτα και λαχανικά. Η ημερήσια πρόσληψη καδμίου με τις τροφές ανέρχεται σε 20- 50μg από τα οποία απορροφάται μόνο το 5%. Σύμφωνα με τον WHO⁶, αποδεκτή εβδομαδιαία πρόσληψη ανέρχεται στα 500 μg. Κατά τη διάρκεια πρόσληψης καδμίου από την αναπνευστική οδό, το κάδμιο δεσμεύεται στον κυψελιδικό ιστό από τον οποίο απορροφάται σε ποσοστό 50% υπό μορφή ιόντων. Το κάδμιο αποθηκεύεται κυρίως στα νεφρά, στο ήπαρ, στους πνεύμονες, στους όρχεις, στις ωοθήκες και στους μυς. Το κάδμιο επηρεάζει αρκετές μεταβολικές διαδικασίες μέσω αναστολής ενζυματικών αντιδράσεων. Οι τοξικές επιδράσεις του, όπως και των άλλων βαρέων μετάλλων, εμφανίζονται κυρίως στα νεφρά. Χρόνια έκθεση σε κάδμιο οδηγεί σε νεφρική δυσλειτουργία με πρωτεϊνουρία. Η εισπνοή καπνού από αναθυμιάσεις καδμίου οδηγεί σε καταστροφή του ρινικού επιθηλίου και πνευμονική συμφόρηση που μοιάζει με χρόνια εμφύσημα. Αρκετές ενώσεις Cd είναι καρκινογόνες για τους συνδετικούς ιστούς, τους πνεύμονες και το συκώτι, και ίσως τερατογενετικές.

Το κάδμιο μπορεί να επηρεάσει τη φωτοσύνθεση και τη διαπνοή στα φυτά. Είναι τοξικό για ένα μεγάλο φάσμα οργανισμών όπως μύκητες εδάφους και ψάρια, επηρεάζοντας κυρίως την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή. Οι επιπτώσεις του καδμίου στους υδρόβιους οργανισμούς είναι ανάλογες με εκείνες στον άνθρωπο και περιλαμβάνουν σκελετικές παραμορφώσεις και βλάβες στην λειτουργία των νεφρών στα ψάρια. Επιπλέον το κάδμιο βλάπτει την ανάπτυξη υδρόβιων φυτών, κάτι το οποίο επηρεάζει το σύνολο του οικοσυστήματος, επειδή τα φυτά είναι στη βάση του συνόλου των αλυσίδων τροφίμων.

3.6.4 Το κάδμιο στην ατμόσφαιρα

Η συγκέντρωση του καδμίου στον αέρα κυμαίνεται από 1 μέχρι 50 ng Cd m⁻³ ανάλογα από την απόσταση από την πηγή εκπομπής. Το εύρος της συγκέντρωσης του ατμοσφαιρικού καδμίου στην Ευρώπη κυμαίνεται από 1 μέχρι 6 ng Cd m⁻³ για τις αγροτικές περιοχές, 3,6-20

⁶ Παγκόσμιος οργανισμός υγείας (word health organization)

ng Cd m⁻³ για τις αστικές περιοχές και 16,5-54 ng Cd m⁻³ για τις βιομηχανικές περιοχές, σε ορισμένες δε περιπτώσεις μπορεί να φτάσει και 11000 ng Cd m⁻³.

Οι βασικότερες πηγές ατμοσφαιρικής εκπομπής καδμίου είναι οι βιομηχανίες παραγωγής μη σιδηρούχων μεταλλευμάτων, η καύση ορυκτών καυσίμων και οι εκπομπές από τις βιομηχανίες παραγωγής σιδήρου και σιδηρομεταλλευμάτων. Η ύπαρξη του καδμίου στις περιοχές αυτές, οφείλεται στη μεγάλη πτητικότητα του καδμίου όταν εκτίθεται σε θερμοκρασίες υψηλότερες των 400°C.

3.6.5 Το κάδμιο στα υδάτινα οικοσυστήματα

Η κινητικότητα και η βιοδιαθεσιμότητα του καδμίου σε υδάτινα περιβάλλοντα εξαρτάται από το pH, τη σκληρότητα, το δυναμικό οξειδοαναγωγής και τη περιεκτικότητα σε άλατα. Σε όξινο pH παρεμποδίζεται η προσρόφηση του καδμίου στα σωματίδια και συνεπώς η δημιουργία ιζήματος με αποτέλεσμα την μη απομάκρυνση του καδμίου από την στήλη νερού.

Σε ρυπασμένες περιοχές, το νερό γεωτρήσεων μπορεί να περιέχει πολύ υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου (>25μg/L) [WHO, 2000]. Αδιάλυτα άλατα του καδμίου μπορούν να απελευθερωθούν σε νερά αποχέτευσης από μεταλλεία και αυτό μπορεί να αποτελεί σημαντική απειλή για τους υδρόβιους οργανισμούς. Το κάδμιο είναι πιο τοξικό σε γλυκό από ό,τι στο θαλασσινό νερό επειδή συνδυάζεται με τα χλωρίδια στο θαλασσινό νερό για να σχηματίσει ένα μόριο που είναι λιγότερο διαλυτό άρα και διαθέσιμο. Η μέση περιεκτικότητα καδμίου στο νερό της θάλασσας έχει βρεθεί ότι είναι περίπου 0,1 mg/l, ενώ στα γλυκά νερά είναι μικρότερη από 0,01 mg/l. Στα ιζήματα των γλυκών νερών η περιεκτικότητα του καδμίου είναι έως 5 mg/kg και στα θαλάσσια ιζήματα είναι 0,03-1 mg/kg [OECD, 1994]. Στον πίνακα 3.5 που ακολουθεί δίνονται οι συγκεντρώσεις του καδμίου, σε νερά, ιζήματα, άλγη και ψάρια.

Πίνακας 3.5: Συγκεντρώσεις Cd σε νερά, ιζήματα, άλγη και ψάρια

Τοποθεσία	Συγκέντρωση Cd
Ανοικτές θάλασσες	0,1-0,3 ppb
Παράκτιες περιοχές	0,1-0,5 ppb
Εκβολές ποταμών	1-10 ppb
Ιζήματα	0,5-5 ppm
Άλγη	1-10 ppm
Ιστοί ψαριών	0,1-1 ppm

Πηγή : Φυτιανός, 1996

3.6.7 Το κάδμιο στο έδαφος

Η περιεκτικότητα των εδαφών σε κάδμιο δεν υπερβαίνει το 1 μg/g εδάφους. Περιεκτικότητες καδμίου στα εδάφη μεγαλύτερες από την προαναφερθήσα, αποδίδονται στην επιβάρυνση των εδαφών από ανθρωπογενείς δραστηριότητες και κυρίως από τη χρήση φωσφορικών

λιπασμάτων σε ποσοστό 54-58%, από τις ατμοσφαιρικές αποθέσεις σε ποσοστό 39-41% και τέλος από τη χρήση στη γεωργία της ιλύος βιομηχανικών και αστικών λυμάτων, σε ποσοστό 2-5%.

Οι κύριες πηγές του καδμίου στο έδαφος είναι τα ορυκτά σφαλερίτης και βουρσίτης, αλλά και άλλα δευτερεύοντα ορυκτά. Επίσης τα ιζηματογενή πετρώματα περιέχουν μεγάλες συγκεντρώσεις, ενώ οι φωσφορίτες (σχιστόλιθοι) έχουν ακόμη μεγαλύτερες. Εκτός όμως από τη σπουδαιότητα των μητρικών πετρωμάτων και των διαδικασιών της εδαφογένεσης, στην παρουσία του καδμίου στα εδάφη, πολύ σημαντικό ρόλο και μάλιστα αυξανόμενο τις τελευταίες δεκαετίες, παίζει η δραστηριότητα του ανθρώπου, ως αποτέλεσμα των ανθρωπογενών επεμβάσεων στα οικοσυστήματα. Η εκπομπή καπνού από μεταλλεία εξορύξεως ψευδαργύρου που περιέχει οξείδια Zn και Cd, η σκόνη, η προερχόμενη από την τριβή με το δρόμο των ελαστικών των αυτοκινήτων τα οποία περιέχουν 20-70 μg/g Cd, καθώς και η προσθήκη φωσφορικών λιπασμάτων, είναι παραδείγματα επιβαρύνσεως των εδαφών με Cd εξαιτίας ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Η προσθήκη καδμίου στο έδαφος με ατμοσφαιρική απόθεση θεωρείται εξίσου σημαντική, αφού η συνολική του εισροή τόσο από την απόθεση όσο και από τις βροχοπτώσεις κυμαίνεται από 2,6 μέχρι και 19g Cd ha⁻¹y⁻¹ στις αγροτικές περιοχές [A. N. Μιχόπουλος, 2010].

3.6.7.1 Χημική συμπεριφορά καδμίου

Όσον αφορά τη χημική συμπεριφορά του καδμίου στα εδάφη, η αποσάθρωση των μητρικών πετρωμάτων διαλύει το κάδμιο και αυτό μεταβαίνει στο εδαφικό διάλυμα με τη μορφή ιόντων Cd⁺². Στα εδάφη το κάδμιο μπορεί να βρίσκεται με τη μορφή πολλών ανόργανων συμπλόκων ιόντων CdCl⁺, CdOH⁺, CdCl₃⁻, CdCl₂⁻², Cd(OH)₄⁻², αλλά και οργανικών συμπλόκων. Ο αριθμός οξείδωσης με τον οποίο το κάδμιο βρίσκεται στο φυσικό περιβάλλον είναι το +2 και οι σημαντικότεροι παράγοντες οι οποίοι καθορίζουν την κίνηση των ιόντων καδμίου είναι το pH του εδάφους και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Με τη χρήση ειδικών μοντέλων έχει αποδειχθεί ότι σε όξινα εδάφη, στο εδαφικό διάλυμα, κυριαρχούν οι εξής μορφές του καδμίου Cd⁺², CdSO₄ και CdCl₄⁺, ενώ σε αλκαλικά εδάφη Cd⁺², CdCl⁺, CdSO₄ και CdHCO₃⁺.

Η συγκέντρωση του καδμίου στο έδαφος εξαρτάται από:

- Τη δέσμευση του καδμίου από τη στερεή φάση του εδάφους.
- Την καταβύθιση του καδμίου.

Γενικά, σε όλους του τύπους εδαφών, η ενεργότητα του καδμίου επηρεάζεται έντονα από την τιμή του pH του εδάφους. Στα όξινα εδάφη, η διαλυτότητα του καδμίου επηρεάζεται από την οργανική ουσία, τα οξείδια και τα υδροξείδια, ενώ σε αλκαλικά εδάφη, καθοριστικό ρόλο για την αποκατάσταση της ισορροπίας στο εδαφικό διάλυμα παίζει η καταβύθιση των ενώσεων του καδμίου [A. N. Μιχόπουλος, 2010].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 – ΥΛΙΚΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Τα υλικά τα οποία χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικά στις πειραματικές στήλες είναι ο ζεόλιθος, το πυρηνόξυλο και το κομπόστ. Στη συνέχεια γίνεται περιγραφή αυτών.

4.1 Ζεόλιθος

4.1.1 Γενικά

Ο ζεόλιθος είναι φυσικό ηφαιστειακό υλικό που σχηματίζεται σε επαφή με το νερό και λόγω αυτού διαθέτει ένα μοναδικό κρυσταλλικό πλέγμα. Κατατάσσεται στα «ενυδατωμένα αργιλοπυριτικά» που σημαίνει ότι είναι κρύσταλλοι από υδρογόνο, οξυγόνο, αργίλιο και πυρίτιο. Όταν ο ζεόλιθος έρθει σε επαφή με ορισμένα υγρά και αέρια απορροφά και απελευθερώνει κάποιες ουσίες. Δηλαδή, μπορεί να απορροφήσει και να απελευθερώσει την υγρασία ή μπορεί να συλλέξει και να παγιδεύσει ορισμένα αέρια και ιόντα. Ο ζεόλιθος είναι σε θέση να απορροφήσει έως και 30% του ξηρού του βάρους αέρια όπως άζωτο και αμμωνία, πάνω από 70% του βάρους του νερό, και έως 90% του βάρους του, ορισμένους υδρογονάνθρακες. Επίσης, έχει την ικανότητα να ανταλλάσει κατιόντα. Αυτή η αντικατάσταση των ιόντων επιτρέπει στο ζεόλιθο την επιλεκτική δέσμευση ορισμένων επιβλαβών ή ανεπιθύμητων στοιχείων από το έδαφος, το νερό και τον αέρα. Ο ζεόλιθος έχει επίσης μια ισχυρή έλξη για ορισμένα επιβλαβή βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο, το χρώμιο και ο ψευδάργυρος [Π. Πετρίδης και Χ. Καρασαββίδης, 2012].

4.1.2 Κλινοπτιλόλιθος

Υπάρχουν περίπου 50 είδη φυσικών ζεόλιθων. Ο πιο συνηθισμένος από αυτούς είναι ο κλινοπτιλόλιθος με χημικό τύπο $(Ca, Mg, Na, K)_6(Al_6Si_3O_{72})20H_2O$. Ο κλινοπτιλόλιθος μαζί με τον μορντενίτη είναι τα πιο συχνά είδη ζεόλιθων που συναντά κανείς στην Ελλάδα, με ποσοστό που κυμαίνεται από 23 έως 79% [Α. Φιλιππίδης και Α. Κασώλη-Φουρναράκη, 2000]. Διεθνώς απαντάται στην περιοχή των Νοτιοανατολικών Βαλκανίων (στα σύνορα μεταξύ Βουλγαρίας και Σερβίας), στη Ρωσία, στη Γαλλία, στις Η.Π.Α., στην περιοχή της Οκλαχόμα και της Καλιφόρνια καθώς και στην Κούβα.

Ο κλινοπτιλόλιθος ανήκει στην οικογένεια του χεϋλανδίτη. Υπάρχουν ερευνητές οι οποίοι θεωρούν ότι τα δύο ορυκτά δεν θα έπρεπε να θεωρούνται ως διαφορετικά ορυκτά. Η διαφορά τους έγκειται στο γεγονός ότι ο κλινοπτιλόλιθος είναι περισσότερο εμπλουτισμένος με κάλιο και ελαφρώς πιο πλούσιος σε πυρίτιο. Παρουσιάζει 16 % περισσότερο κενό όγκο και οι πόροι του είναι 0,2 nm μεγαλύτεροι από τον ανακίμη, έναν άλλο συχνά απαντούμενο ζεόλιθο.

Μακροσκοπικά, το ορυκτό περιγράφεται ως μικρή, κοκκώδης, ομοιογενής, ελαφρώς πράσινη μάζα. Οι κρύσταλλοί του έχουν αιχμηρές ακμές και είναι τελείως καθαροί χωρίς ορατές προσμίξεις. Οι κρύσταλλοί του αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα, σχηματίζοντας τρισδιάστατους

σχηματισμούς, με μικρούς και μεγάλους κενούς χώρους (κανάλια), χαρακτηριστικό της δομής των ζεόλιθων. Η αναλογία Si / Al στον κλινοπτιλόλιθο ποικίλει από 4 έως 5,3. Οι κενοί χώροι καταλαμβάνονται από μόρια νερού αλλά και από εναλλακτικά κατιόντα, κυρίως Na⁺, Ca²⁺, K⁺ τα οποία εναλλάσσονται εύκολα με κατιόντα του εξωτερικού διαλύματος. Τα κύρια εναλλακτικά κατιόντα του κλινοπτιλόλιθου είναι το Na⁺ και το K⁺ [Kowalezyk et al., 2006]. Τα κανάλια του κλινοπτιλόλιθου έχουν μέγεθος από 0.44 – 0.72 nm [Haggerty και Bowman, 1994]. Περισσότερα χαρακτηριστικά του κλινοπτιλόλιθου φαίνονται στον πίνακα 4.1.

4.1.3 Χρήσεις κλινοπτιλόλιθου

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι τελείως ακίνδυνος, σύμφωνα με τοξικολογικές μελέτες, και έχει πολλές εφαρμογές. Όσον αφορά τις εφαρμογές του στη γεωργία και την κτηνοτροφία, έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση αμμωνιακών ιόντων από γεωργικά και αστικά απόβλητα, αλλά και από το νερό άρδευσης και ύδρευσης, λόγω της δομής του, η οποία επιτρέπει στα αμμωνιακά ιόντα να εισέρχονται στα εσωτερικά του κανάλια. Επίσης, έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από νερά άρδευσης και ύδρευσης, αλλά και από τον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα. Χρησιμοποιείται επίσης σαν προσθετικό αζώτου σε εδάφη που είναι φτωχά σε άζωτο ταυτόχρονα με αζωτούχα λιπάσματα. Επιπλέον, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και ως εδαφοβελτιωτικό, εφόσον εκτός από N ελευθερώνει με αργό ρυθμό και τα κατιόντα που είναι δεσμευμένα στη δομή του, αλλά και για τη δέσμευση τοξικών στοιχείων και βαρέων μετάλλων, όπως στρόντιο, καίσιο, βάριο, χαλκός, ψευδάργυρος, νικέλιο. Στην κτηνοτροφία έχει χρησιμοποιηθεί ως συμπλήρωμα διατροφής ζώων, ως μέσο απομάκρυνσης της αμμωνίας από απόβλητα ζώων και ως μέσο περιορισμού των οσμών από κτηνοτροφικές εγκαταστάσεις [Mumpton, 1999].

Έχει αποδειχθεί ότι ο κλινοπτιλόλιθος, μετά από χημική μετατροπή του, μπορεί να προσροφήσει ανιόντα από υδατικά διαλύματα, όπως χρωμικά, αρσενικά, νιτρικά, θειικά και ιόντα σεληνίου αλλά και οργανικές ενώσεις.

Πίνακας 4.1: Χαρακτηριστικά και δομή κλινοπτιλόλιθου

Χαρακτηριστικά κλινοπτιλόλιθου (ζεόλιθος)	
Χημική δομή	(Na,K,Ca) ₂₋₃ Al ₃ (Al,Si) ₂ Si ₁₃ O ₃₆ ·12H ₂ O
Σκληρότητα	3.5-5 mohs
Ικανότητα ιονανταλλαγής*	2 meq/g Na ⁺²
pH*	8.3
Ειδική βαρύτητα	2.2
Χρώμα	άσπρο
Πορώδες	0.332 cm ³ ·g ⁻¹
Ειδική επιφάνεια*	12 cm ² /g
Υγρασία*	5,82%
Στοιχειακή ανάλυση *	wt. (%)
N	0.146
C	1.489

H	1.094
C/N	10.198
Ορυκτολογική ανάλυση **	% κ. β.
SiO ₂	63,4
Al ₂ O ₃	13,11
Fe ₂ O ₃	1,33
Na ₂ O	1,4
K ₂ O	1,12
MgO	1,7
CaO	3.37
TiO ₂	0,13
H ₂ O	6.78

Πηγή: *Εργαστήριο διαχείρισης τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων, πολυτεχνείου Κρήτης

** DAVID L. BISH <<EFFECTS OF EXCHANGEABLE CATION COMPOSITION ON THE THERMAL EXPANSION/CONTRACTION OF CLINOPTILOLITE>>, 1984.

4.2 Πυρηνόξυλο

4.2.1 Γενικά

Το πυρηνόξυλο είναι ένα παραπροϊόν της κατεργασίας της ελιάς για την παραγωγή ελαιόλαδου. Στην ουσία είναι τριμμένες και ξεραμένες ελιές με ελάχιστο λάδι (~1% κ. β.). Όσο λιγότερο λάδι περιέχει το πυρηνόξυλο τόσο φιλικότερο προς το περιβάλλον είναι, διότι το λάδι όταν καίγεται εκλύει μαύρο καπνό (μεγάλες ποσότητες CO), που είναι ανεπιθύμητος. Χρησιμοποιείται ως στερεό καύσιμο βιομάζας και μπορεί να αντικαταστήσει σε πολλές περιπτώσεις τη χρήση του πετρελαίου ή του μαζούτ. Επιπλέον είναι οικολογικό προϊόν με μηδενικές επιπτώσεις στο φαινόμενο του θερμοκηπίου. Η χρήση του είναι εύκολη και η τιμή του ιδιαίτερα ελκυστική σε σχέση με την ενεργειακή του αξία, καθώς κοστίζει περίπου το 1/7 της αξίας του πετρελαίου.

4.2.2 Διαδικασία παραγωγής πυρηνόξυλου

Ο ελαιοπυρήνας από όπου προκύπτει το πυρηνόξυλο, παράγεται σαν υποπροϊόν στα ελαιοτριβεία κατά την επεξεργασία των ελιών (ελαιόκαρπος) για την παραλαβή του ελαιόλαδου. Η παραλαβή του ελαιόλαδου, στην συντριπτική πλειοψηφία των ελαιοτριβείων, γίνεται με φυγοκέντρηση σε φυγόκεντρους διαχωριστήρες δύο ή τριών φάσεων. Ο διφασικός διαχωριστήρας παράγει ελαιοπυρήνα υγρασίας 64-68%, ενώ ο τριφασικός ελαιοπυρήνα υγρασίας 48- 54%. Και στις δύο περιπτώσεις ο ελαιοπυρήνας περιέχει ακόμη ελαιόλαδο της τάξης 8-12% (επί ξηρού).

Στην συνέχεια ο ελαιοπυρήνας μεταφέρεται στα πυρηνελουργία για να γίνει η παραλαβή του παραμένοντος ελαιόλαδου (ακατέργαστο – μπρούτο πυρηνέλαιο), με την μέθοδο της εκχύλισης.

Στα τμήματα ξήρανσης των πυρηνελουργιών γίνεται η ξήρανση του ελαιοπυρήνα ώστε η

υγρασία του να πέσει στο 8 με 10%. Η ξήρανση γίνεται σε ξηραντήρια (περιστρεφόμενοι κλίβανοι), όπου με την βοήθεια μεταλλικών πτερυγίων «λικνίζεται» και έρχεται σε άμεση επαφή με θερμό ρεύμα αέρα, που παράγεται από την ανάμιξη των καυσαερίων μίας εστίας καύσης πυρηνόξυλου με αέρα του περιβάλλοντος.

Στη συνέχεια στα τμήματα εκχύλισης των πυρηνελουργίων γίνεται η εκχύλιση του ξηρού πια ελαιοπυρήνα για την απολαβή του πυρηνελαίου. Συνήθως χρησιμοποιείται ημισυνεχές σύστημα (στατικοί εκχυλιστήρες και συνεχές σύστημα απόσταξης) και για εκχυλιστικό υγρό (διαλύτης) χρησιμοποιείται καθαρό εξάνιο. Ο διαλύτης διοχετεύεται στους εκχυλιστήρες και το μίγμα πυρηνελαίου - διαλύτη (μισέλα) που προκύπτει οδηγείται σε συνεχές αποστακτικό συγκρότημα, όπου ο διαλύτης αποδίδεται υπό αέριο μορφή, και το πυρηνέλαιο εξέρχεται απαλλαγμένο από διαλύτη.

Μετά την απομάκρυνση του εξανίου - διαλύτη, από τον εκχυλιστήρα, παραμένει μέσα σε αυτόν ο ξηρός – εκχυλισμένος ελαιοπυρήνας (πυρηνόξυλο) που απομακρύνεται με την βοήθεια ατμού, υπό μικρή πίεση [Α. Στροφύλας].

4.2.3 Ιδιότητες του πυρηνόξυλου

Το πυρηνόξυλο αποτελείται :

- Από τον πυρήνα της ελιάς που είναι ξυλώδης και κατακερματισμένος.
- Από το σαρκώδες μέρος - ψίχα της ελιάς (αποξηραμένη) υπό μορφή σκόνης.
- Από την φλούδα του καρπού επίσης υπό μορφή σκόνης.

Με βάση υπάρχουσες αναλύσεις, το ξυλώδες μέρος ανέρχεται περίπου στο 55% του βάρους του, ενώ το υπόλοιπο 45% είναι η σκόνη (ψίχα και φλούδα). Επίσης, πρέπει να αναφερθεί, ότι υπάρχει και ένα ποσοστό λαδιού, της τάξης του 0,5 έως 1,2% (επί ξηρού), το οποίο δεν έχει παραληφθεί κατά την παραγωγική διαδικασία εκχύλισης στο πυρηνελαιουργείο και παραμένει σαν υπόλειμμα λαδιού στο πυρηνόξυλο. Από περιβαλλοντικής άποψης, είναι πολύ σημαντική η πολύ χαμηλή έως αμελητέα περιεκτικότητα του σε θείο (0,01-0,08%), ότι το καύσιμο δεν περιέχει τοξικές ενώσεις ή βαρέα μέταλλα και ότι η τέφρα είναι της τάξης του 3,5- 4,5%. Ο πίνακας 4.2 παρουσιάζει περισσότερες λεπτομέρειες για τις ιδιότητες του πυρηνόξυλου ενώ στο πίνακα 4.3 αναλύεται η κοκκομετρία του ξηρού ελαιοπυρήνα [Α. Στροφύλας].

Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά πυρηνόξυλου ελιάς

Χαρακτηριστικά συμπεκνωμάτων πυρηνόξυλου ελιάς σε 106 ° C	
ρΗ*	4,89
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	357 μS/cm
Ικανότητα ιονανταλλαγής*	0.5 meq/g Na ⁺²
Οξύτητα	4.02 g/L
Ειδικό βάρος	730 Kg/m ³
Υγρασία	9,66% w/w
Στάχτη	4.5% w/w dry base
Ολική θερμότητα καύσης	21.39 MJ/kg

Στοιχειομετρική θερμότητα καύσης	19.70 MJ/kg
Στοιχειακή ανάλυση *	wt(%)
N	2.059
C	49.51
H	7.21
C/N	10.19

Πηγή: Στροφύλας Αριστείδης,

*εργαστήριο διαχείρισης τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων.

Πίνακας 4.3: Αθροιστικά διερχόμενο βάρος σωματιδίων (ξηρός ελαιοπυρήνας –πυρηνόξυλο)

ΜΕΓΕΘΟΣ ΚΟΚΚΩΝ (μ)	Υγρός ελαιοπυρήνας		Ξηρός ελαιοπυρήνας
	Χωρίς λειοτριβίση (%)	Μετά από λειοτριβίση (%)	Χωρίς λειοτριβίση (%)
εως 63	0,00	8,00	0,00
63 - 125	0,20	17,60	0,40
125 - 250	2,60	29,40	2,90
250 - 500	9,40	44,40	10,00
500 - 1.000	25,10	76,40	29,90
1.000 - 2.000	63,30	99,70	68,50
2.000 - 4.000	93,00	100,00	98,60
4.000 - 6.000	100,00	100,00	100,00

Πηγή: Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μετ/των & Βιομ. Ορυκτών, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείου Κρήτης, Χανιά, (1996).

Μειονεκτήματα της διαδικασίας παραγωγής του πυρηνόξυλου μπορούν να αναφερθούν:

- Η μυρωδιά – οσμή του αποθηκεμένου υλικού (για αρκετό χρονικό διάστημα) που οφείλεται στις ζυμώσεις που διενεργούνται στο σαρκώδες μέρος (ψίχα) και αναδύονται κατά την αναμόχλευση του υλικού (φόρτωση, άδειασμα, μεταφορικές διατάξεις).
- Ο κίνδυνος αυτανάφλεξης, όταν ειδικά αποθηκεύεται σε σωρούς μεγάλου ύψους, λόγω της θερμοκρασίας που αναπτύσσεται στο εσωτερικό του, πάλι λόγω ζυμώσεων του σαρκώδους μέρους. (Ωστόσο, η φλόγα δημιουργείται μετά από 1-2 ημέρες από την εμφάνιση προειδοποιητικού καπνού από το συγκεκριμένο σημείο).
- Η δυσκολία ροής του υλικού όταν αυτό αποθηκεύεται σε μεγάλα silo (πάνω από 1 m³) και έχει υγρασία άνω του 12%.

4.2.4 Χρήσεις πυρηνόξυλου

Το πυρηνόξυλο αυτούσιο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τους παρακάτω σκοπούς:

- Καύσιμο για οικιακή χρήση (σπίτια, πολυκατοικίες, ξενοδοχεία) .
- Σε βιομηχανική χρήση (καυστήρες, μονάδες παραγωγής ενέργειας, καμίνια ή κλίβανοι).

- Παραγωγή ενέργειας σε αγροτικές βιομηχανίες (πυρηνελαιουργεία, ελαιουργεία, ραφινάρια λαδιών, σαπωνοποιείο).
- Θέρμανση θερμοκηπίων.
- Παραγωγή ά ύλης για ζωοτροφές.

4.3 Κομπόστ

4.3.1 Γενικά

Η λιπασματοποίηση ή composting, όπως διεθνώς ονομάζεται, είναι μία από τις πολλές μεθόδους διάθεσης των απορριμμάτων που ικανοποιητικά αντιμετωπίζει το πρόβλημα της υποβάθμισης του περιβάλλοντος από τα στερεά υπολείμματα, αλλά και υλοποιεί την ανακύκλωση. Έτσι, εκτός από την ανακύκλωση των μετάλλων, του χαρτιού, των γυαλιών και των ελαστικών, που σε κάποιο ικανοποιητικό βαθμό γίνεται επιτυχώς, με τη σύνθετη διαδικασία της ανακύκλωσης και λιπασματοποίησης, ανακυκλώνεται ουσιαστικά και το οργανικό κλάσμα. Με τον όρο κομποστοποίηση αποδίδεται η αερόβια βιολογική αποδόμηση των οργανικών υλικών, κάτω από ελεγχόμενες συνθήκες, που δίνει ένα προϊόν σε χουμοποιημένη μορφή, που όταν εναποτίθεται στο έδαφος συμβάλλει σημαντικά στη βελτίωση των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του και τη διατήρηση της γονιμότητάς του.

4.3.2 Παραγωγή του κομπόστ

Το κομπόστ που χρησιμοποιήθηκε στη παρούσα εργασία προέκυψε από τα απορρίμματα του νομού Χανίων. Αυτά αφού μεταφερθούν στο εργοστάσιο μέσω απορριμματοφόρων οχημάτων, μετά από διαχωρισμό προκύπτει ένα κλάσμα που οδηγείται προς ταχεία κομποστοποίηση, με ελεγχόμενη βιοαποδόμηση οργανικών, για την παραγωγή εμπορεύσιμου κομπόστ. Συγκεκριμένα, το οργανικό κλάσμα που διαχωρίζεται από τα σύμμεικτα απορρίμματα αναμιγνύεται με ποσότητα συνολικά 40 τόνων ημερησίως κλαδιών και χόρτων που συλλέγονται από την ευρύτερη περιοχή του Δήμου Χανίων. Τα πράσινα απορρίμματα (κλαδιά, φύλλα, χόρτα, άνθη, απορρίμματα εργοστασίων ξύλου, κλπ.) αναβαθμίζουν ποιοτικά το κομπόστ. Τα οργανικά, αφού πρώτα τεμαχιστούν, προωθούνται στην συνέχεια προς την μονάδα ταχείας κομποστοποίησης.

Η ταχεία κομποστοποίηση του οργανικού κλάσματος πραγματοποιείται σε αντιδραστήρα λιπασματοποίησης υπό ταυτόχρονο αερισμό και ανάδευση.

Το υλικό παραμένει στην μονάδα ταχείας κομποστοποίησης για χρονικό διάστημα 6 εβδομάδων, υπό διαρκή αερισμό και υπό μηχανική ανάδευση τις 3 πρώτες εβδομάδες και υπό ανάδευση τις υπόλοιπες 3. Η διαδικασία αυτή λαμβάνει χώρα προκειμένου να επιτευχθεί η αποδόμηση του βιοαποδομήσιμου οργανικού φορτίου και η παραγωγή ιδιαίτερα λεπτόκοκκου υλικού.

Στο επόμενο στάδιο, το παραγόμενο κομπόστ από τη μονάδα ταχείας κομποστοποίησης του οδηγείται προς ραφινάρισμα. Η διαδικασία αυτή συνίσταται στο διαχωρισμό του κομπόστ από ξένες προσμίξεις (κυρίως γυαλί, σκληρά πλαστικά, χαλικάκι, φύλλο πλαστικού), καθώς και από τα μη πλήρως κομποστοποιημένα οργανικά στερεά. Ο διαχωρισμός των

υλικών με κριτήριο το μέγεθος γίνεται με διέλευση του compost από διάταξη κοσκίνισης. Στη συνέχεια μέσω συστήματος που συνδυάζει αεροδιαχωρισμό με βαλλιστικό διαχωρισμό (βαρυμετρική τράπεζα), παραλαμβάνεται το τελικό, εξευγενισμένο κομπόστ. Το σύστημα επιτυγχάνει τον πλήρη καθαρισμό του από τις ξένες προσμίξεις με βάση το ειδικό βάρος (διαχωρισμός ελαφρών και βαρέων). Μετά το ραφινάρισμα του κομπόστ, τυχόν υπολείμματα μικρομεγεθών σιδηρούχων υλικών, διαχωρίζονται με τη βοήθεια ενός μαγνητικού διαχωριστή από τα τυχόν υπάρχοντα σιδηρούχα αντικείμενα. Το κομπόστ μετά το ραφινάρισμα παραλαμβάνεται από άλλη μεταφορική ταινία για το στάδιο της χουμποποίησης όπου διαστρώνεται σε μορφή σωρών συγκεκριμένων διαστάσεων. Το υλικό αφήνεται σε αυτή την κατάσταση για διάστημα 4 εβδομάδων προκειμένου να ολοκληρωθούν οι διεργασίες ωρίμανσης. Το προϊόν αυτό μπορεί πλέον να εφαρμοσθεί ως λίπασμα, εδαφοβελτιωτικό ή υπόστρωμα σε διάφορες καλλιέργειες. [ιστιολόγιο εργοστασίου μηχανικής διαλογής και κομποστοποίησης ν. Χανίων]

Βασικοί παράγοντες της κομποστοποίησης:

Η σωστή και γρήγορη βιολογική αποδόμηση των οργανικών υλικών, με τη διαδικασία της κομποστοποίησης, εξαρτάται από ορισμένους βασικούς παράγοντες. Οι κυριότεροι από αυτούς είναι:

- οι αερόβιες συνθήκες
- η υγρασία
- η σχέση άνθρακα προς άζωτο (C/N)
- το μέγεθος των τεμαχιδίων του προς ζύμωση υλικού
- η θερμοκρασία ζύμωσης
- το pH

4.3.3 Βαρέα μέταλλα σε κομπόστ

Ένα πρόβλημα του κομπόστ, κυρίως της λάσπης του βιολογικού καθαρισμού των λυμάτων των πόλεων αλλά και των οικιακών απορριμμάτων, είναι η περιεκτικότητά τους σε βαρέα μέταλλα. Η περιεκτικότητα αυτή εξαρτάται από την ποιοτική σύσταση των σκουπιδιών και ο έλεγχός τους είναι δυνατός και απαραίτητος πριν από την επιλογή της λιπασματοποίησης αλλά και περιοδικά μετά από αυτήν. Οι κίνδυνοι που δημιουργούνται από την προσθήκη του κομπόστ στο έδαφος, με μεγάλη περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα, είναι δύο: α) η τοξική επίδραση τους στην ανάπτυξη των φυτών και β) η μεταφορά των βαρέων μετάλλων στον άνθρωπο και στα ζώα που καταναλώνουν την παραγωγή των φυτών που αναπτύχθηκαν σε αυτά τα εδάφη. Δεδομένου ότι τα βαρέα μέταλλα απορροφούνται από τα φυτά και συγκεντρώνονται στους φυτικούς ιστούς. Για την επίλυση αυτού του προβλήματος καταβάλλονται σήμερα, σε ερευνητικό επίπεδο, μεγάλες προσπάθειες και έχει διαπιστωθεί ότι, η απορρόφηση ή όχι των βαρέων μετάλλων από το φυτό σχετίζεται άμεσα με το είδος του φυτού. Έτσι, άλλα φυτά απορροφούν περισσότερο και άλλα λιγότερο τα μέταλλα αυτά, όταν το pH του εδάφους που προστίθεται το κομπόστ είναι μεγαλύτερο από 6,5 τότε η απορρόφηση των βαρέων μετάλλων είναι περιορισμένη. Σε πειραματικό στάδιο ακόμη χρησιμοποιούνται ορισμένες χημικές ουσίες (κατιονικοί εναλλάκτες) που έχουν την ικανότητα να αδρανοποιούν τα βαρέα μέταλλα κι έτσι να παρεμποδίζεται η απορρόφησή τους από τα φυτά, όπως επίσης και η τοξική επίδρασή τους σε αυτά.

Στο πίνακα 4.4 παρουσιάζονται οι ιδιότητες και η δομή του ώριμου κομπόστ που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα.

Πίνακας 4.4: Χαρακτηριστικά του ώριμου κομπόστ

pH*	8.4
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	1.24 ms/cm
Ξένες ύλες	2%
Κοκκομετρία	<6,3mm -80%w (λεπτόκοκκο)
Ικανότητα ιονανταλλαγής*	50meq/g Na ⁺²
Πυκνότητα	0.92 kg/dm ³
Υδροαποροφητικότητα	1.40 l/kg
Υγρασία*	21,66%
Ειδική επιφάνεια*	3 cm ² /gr
BOD5	200 mg/l
COD	871 mg/l
Στοιχειακή ανάλυση*	wt(%)
N	2.64
C	24.80
H	3.20
C/N	9.37
Χημική ανάλυση*	mg/l
N	220,40
NO ₃ ⁻	59,20
NH ₄ ⁺	1,70
SO ₄ ⁻²	140
P	10,52
Cl	950
Mg	36,17 ppm
Ca	1268,27 ppm
Περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα*	(mg/kg)
Cr	258,72
Ni	203,15
Cu	1269,14
Zn	1697
As	<DL
Cd	<DL
Hg	11,69
Pb	774,53

Πηγή : *Εργαστήριο τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων, τμήμα μηχανικών περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

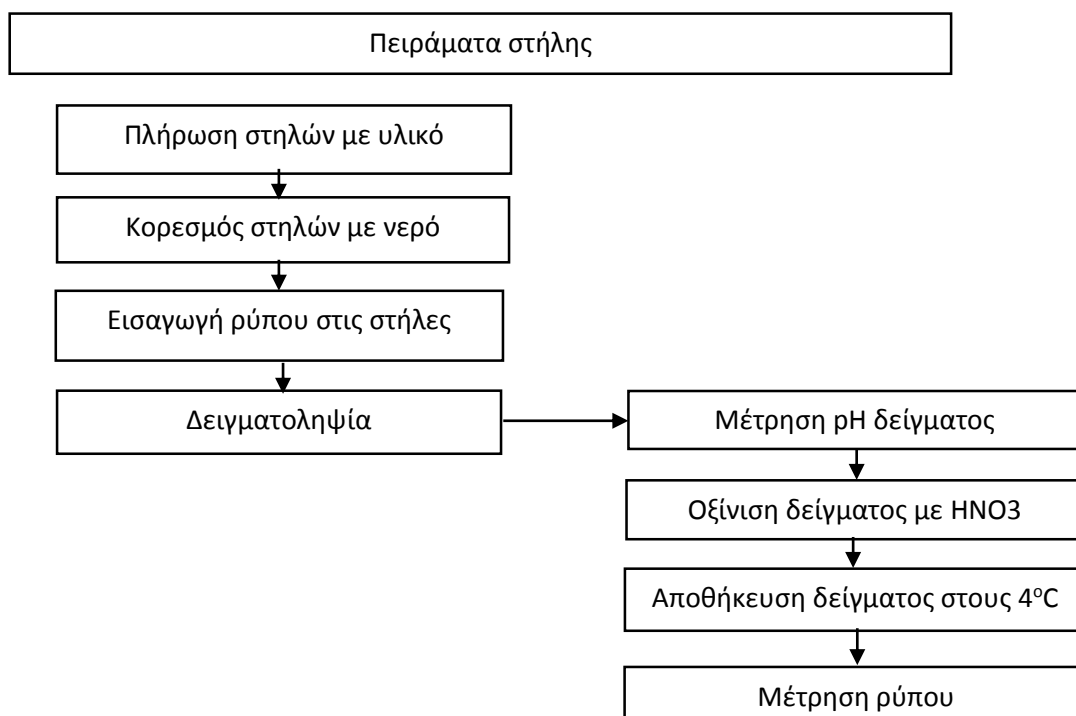
Προκειμένου να διερευνηθεί το πιο κατάλληλο υλικό για προσρόφηση, αλλά και να εξετασθεί ο μηχανισμός προσρόφησης του μετάλλου σε αυτό, διεξήχθησαν τα παρακάτω πειράματα. Όλα τα πειράματα έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος, ενώ οι μετρήσεις των βαρέων μετάλλων στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας και Οργανικής Πετρογραφίας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων και Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος της σχολής Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Η συνολική διαδικασία των πειραμάτων παρουσιάζεται στα παρακάτω δύο διαγράμματα ροής:

1^η κατηγορία:



2^η κατηγορία:



5.1 Προσδιορισμός υγρασίας

Οι μετρήσεις της υγρασίας πραγματοποιήθηκαν σύμφωνα με τη μέθοδο D2974 της ASTM. Τα δείγματα του ζεόλιθου, πυρηνόξυλου και κομπόστ καθορισμένης αρχικής μάζας, ζυγίστηκαν μετά από ξήρανση στους 105°C για 24 ώρες. Η φυσική τους υγρασία υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας τον τύπο:

$$\text{Υγρασία}\% = \left[\frac{W_{in} - W_{fin}}{W_{in}} \right] * 100$$

Όπου:

- W_{in} : το αρχικό βάρος του δείγματος σε gr
- W_{fin} : το τελικό βάρος του δείγματος μετά την ξήρανση σε gr

5.2 Προσδιορισμός pH

Το pH είναι μια πολύ καθοριστική παράμετρος που επηρεάζει όλες τις προσροφητικές διεργασίες. Στο παρών πείραμα δεν έγινε μεταβολή του pH του διαλύματος με προσθήκη κάποιας ουσίας αλλά μετρήθηκε η τιμή των δειγμάτων καθώς και αυτή των αρχικών υλικών. Η εύρεση του pH στηρίχθηκε στη πρότυπη μέθοδο D 4972-01. Η μέτρηση του pH έγινε με τη χρήση ποτενσιόμετρου με ένα σύστημα ηλεκτροδίου. Για κάθε ένα δείγμα ζυγίστηκε 1 gr

υλικού και τοποθετήθηκε σε πλαστικό μπουκαλάκι όπου εν συνεχεία έγινε προσθήκη 10 ml απιονισμένου νερού. Ακολούθησε ανάδευση για 1 ώρα. Εν συνεχεία αφέθηκε σε ηρεμία για περίπου 10 min ώστε να καθιζάνει το στερεό και έπειτα μετρήθηκε το pH.

5.3 Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση των δειγμάτων της υλός περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του άνθρακα (C) και του αζώτου (N). Ο ποσοτικός προσδιορισμός του άνθρακα και του αζώτου έγινε με τον αυτόματο στοιχειακό αναλυτή Euro Elemental Analysis CHNS-O.

5.4 Προσδιορισμός ιοντοεναλλακτικής ικανότητας

Ο προσδιορισμός της ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων ή κατιονεναλλακτικής ικανότητας έγινε σύμφωνα με την μέθοδο EPA 9080 με κορεσμό του εδαφικού δείγματος με διάλυμα οξικού αμμωνίου 1 N, που στοχεύει στην αντικατάσταση των κατιόντων του εδάφους από ιόντα αμμωνίου (NH_4^+). Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας είναι τα εξής: οξικό νάτριο (NaOAc), οξικό αμμώνιο (NH_4OAc), προπανόλη ($\text{C}_3\text{H}_7\text{OH}$).

Για κάθε υλικό πραγματοποιήθηκε η παρακάτω διαδικασία: Ο κορεσμός του υλικού έγινε με οξικό νάτριο. Συγκεκριμένα, 6gr υλικού τοποθετούνται σε πλαστικό φιαλίδιο. Προστίθενται 33 ml οξικού νατρίου και το υλικό ανακινείται τουλάχιστον για 5 λεπτά, ώστε να επιτευχθεί πλήρης ανάμειξη. Ακολουθεί φυγοκέντρηση 15 λεπτών στις 3.900rpm και απομάκρυνση του υγρού. Προστίθενται εκ νέου 33ml οξικού νατρίου, ακολουθεί ανακίνηση για 5 λεπτά και στη συνέχεια οδηγείται πάλι για φυγοκέντρηση και διαχωρισμό του υγρού. Το ίδιο θα επαναληφθεί έτσι ώστε να προκύψει συνολικά 4 φορές η διαδικασία αυτή με σκοπό την πλήρη απομάκρυνση των ιόντων του υλικού και αντικατάστασή τους με ιόν νατρίου.

Εν συνεχεία, τα υλικά που προκύπτουν από την προαναφερθείσα διαδικασία χρησιμοποιούνται έτσι ώστε να επαναληφθεί η παραπάνω ίδια διαδικασία εκ νέου 3 φορές, όπου αντί για οξικό νάτριο χρησιμοποιείται προπανόλη με σκοπό την απομάκρυνση του περίσσιου οξικού νατρίου αλλά και άλλων τυχόν προσμίξεων. Τέλος, τα υλικά που προκύπτουν από την προηγούμενη επεξεργασία τίθενται και πάλι στην ίδια διαδικασία με οξικό αμμώνιο, αυτή τη φορά με 3 επαναλήψεις. Με τον τρόπο αυτό, τα ιόντα νατρίου που κρατήθηκαν από τα υλικά εισέρχονται στο υγρό διάλυμα. Το αιώρημα που απομακρύνεται κάθε φορά μετά τη φυγοκέντρηση συλλέγεται με σκοπό να μετρηθεί η περιεκτικότητά του σε νάτριο.

Η τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας δίνεται από τον τύπο:

$$\text{CEC} = (\text{ανταλλαξιμη ποσότητα } \text{Na}^+ \text{ σε g}) / (\text{AB Na}^+ / 1000) / 100\text{g}$$

5.5 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας

Ο όρος ειδική επιφάνεια υλικού, προσδιορίζει την ελεύθερη επιφάνεια ενός υλικού, η οποία είναι δυνατόν να έλθει σε επαφή με αέριο ή υγρό στοιχείο. Οι μονάδες μέτρησης της ειδικής επιφάνειας είναι m^2/gr υλικού.

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας έγινε με την μέθοδο BET (Brunauer-Emmet-Teller). Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Συνήθως γίνεται μέτρηση του ποσού του αζώτου το οποίο σε κατάσταση ισορροπίας είναι προσροφημένο στην στερεή επιφάνεια. Προκειμένου να υπολογιστεί το εμβαδόν της επιφάνειας πρέπει να μετρηθεί το ποσό του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στην στερεή επιφάνεια (V_m). Αυτό μπορεί να υπολογιστεί μέσω της γραφικής απεικόνισης της γραμμικής μορφής της εξίσωσης BET.

$$\frac{P}{V_n(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_o}$$

Όπου :

- V_n : ο όγκος του αζώτου που προσροφάται σε πίεση P
- P_o : η πίεση κορεσμού των ατμών στην θερμοκρασία που γίνεται το πείραμα

($P_o = 753,80$ mmHg)

- V_m : ο όγκος του προσροφημένου αζώτου σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια
- c : η σταθερά BET που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης για το πρώτο μονομοριακό στρώμα

Το V_m υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή του διαγράμματος $P/V_n (P_o - P)$ vs. P / P_o .

Στη συνέχεια η ειδική επιφάνεια, SBET, υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση:

$$S_{BET} = V_m n_a a_m / m V_L$$

Όπου :

- n_a : είναι ο αριθμός Avogadro (6.023×10^{23} μόρια/mol),
- a_m : είναι περιοχή που καταλαμβάνει ένα μόριο αζώτου ($0,162$ nm²),
- m : είναι το βάρος του δείγματος και
- V_L : είναι ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου αζώτου ($22,414$ cm³).

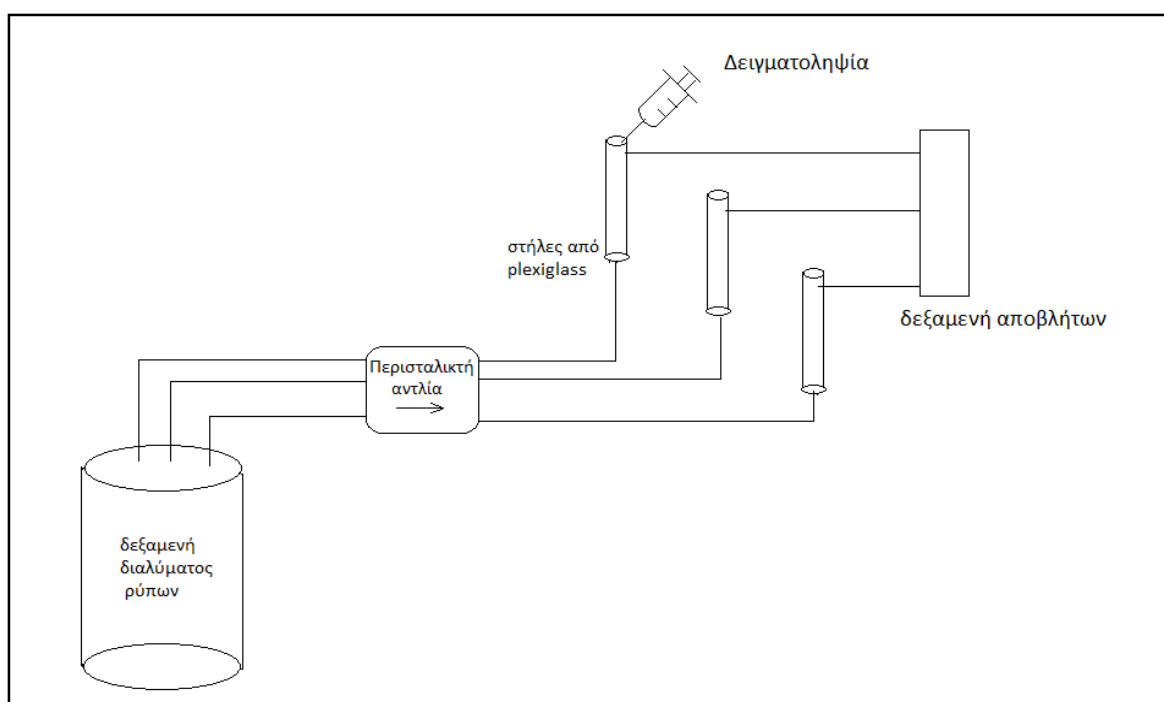
Η ειδική επιφάνεια που υπολογίζεται με την μέθοδο BET, ενδέχεται να μην είναι η αποτελεσματική ειδική επιφάνεια στην περίπτωση χημειορόφησης και σε περιπτώσεις ηλεκτροστατικής έλξης, καθότι το άζωτο είναι δυνατό να προσροφάται φυσικά σε ένα πολύ μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του στερεού, ενώ σε ορισμένες μόνο περιοχές της να ενεργοποιούνται τα ενεργά κέντρα για τη χημειορόφηση ή ιονταλλαγή του αντιδρώντος (προσροφηθήσας ουσίας).

5.6 Πείραμα προσρόφησης σε στήλες

5.6.1 Περιγραφή πειραματικής διάταξης

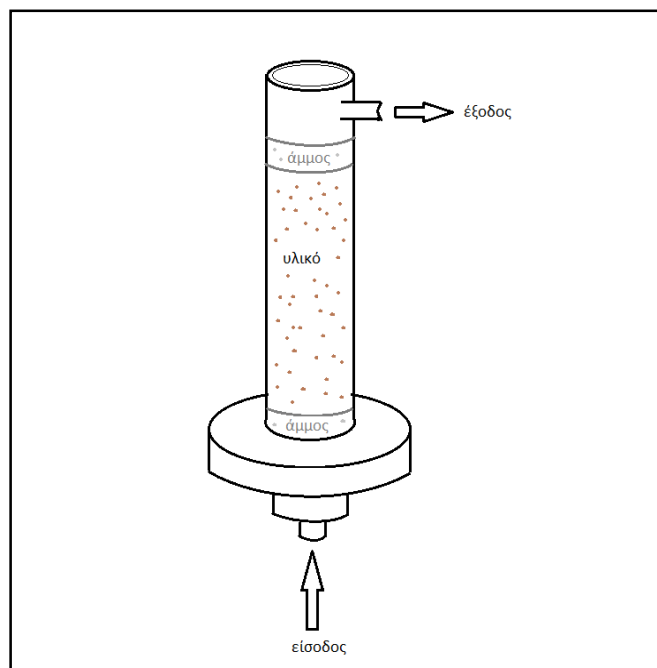
Για τη πραγματοποίηση του εργαστηριακού πειράματος χρησιμοποιήθηκε μια περισταλτική αντλία υγρού, μια δεξαμενή από plexiglass (χωρητικότητας 8L), έξι κυλινδρικές στήλες από plexiglass, μια πλαστική δεξαμενή και αναλώσιμα.

Η πειραματική διαδικασία περιγράφεται παρακάτω. Το διάλυμα με τα βαρέα μέταλλα αρχικά τοποθετείται στη δεξαμενή υγρού από όπου με αντλία οδηγείται με ροή από κάτω προς τα πάνω στο κάτω μέρος των στηλών. Έπειτα διαπερνώντας το προσροφητικό υλικό και αφού φτάσει στη κορυφή της, λαμβάνεται το δείγμα ενώ το υπερκείμενο υγρό υπερχειλίζει και πέφτει στη δεξαμενή αποβλήτων.



Σχήμα 5.1: Πειραματική διάταξη

Για τα πειράματα ροής χρησιμοποιήθηκαν 3 στήλες με διαστάσεις: ύψος 40 και διάμετρο 6cm αντίστοιχα. Στο σχήμα 5.2 παρουσιάζεται μία όψη της στήλης.



Σχήμα 5.2: Όψη πειραματικής στήλης

Στο κάτω μέρος της στήλης τοποθετήθηκε υαλοβάμβακας, το οποίο είναι αδρανές υλικό και άμμος με σκοπό να συγκρατείται το υπερκείμενο υλικό προς εξέταση. Επίσης, για να μην υπάρχει διαφυγή του υλικού με την ροή του νερού τοποθετήθηκε στρώμα άμμου πάνω από το υλικό. Η άμμος είχε ύψος 1cm και το υλικό 17 cm για τις στήλες.

Η ροή του υγρού διαλύματος μέσω αντλίας έγινε με 2 ταχύτητες. Μια που προσομοιάζει την ταχύτητα του υπόγειου νερού $0,64 \text{ ml min}^{-1}$ (3 grm) και μια ταχύτερη $6,4 \text{ ml min}^{-1}$ (30 grm). Η μικρή παροχή υπολογίστηκε βάση μιας τυπικής ταχύτητας του υπόγειου νερού, που είναι 12 cm/day , και βάση της διαμέτρου των σωλήνων της αντλίας που είναι 3 mm. Η μεγάλη ταχύτητα επιλέχθηκε με σκοπό να εξετασθεί ο μηχανισμός ρόφησης.

Για τη λήψη δείγματος από τις στήλες χρησιμοποιήθηκαν 3 σύριγγες των 5ml η κάθε μια, μια για κάθε υλικό. Έπειτα από κάθε μέτρηση, οι σύριγγες ξεπλένονται με νιτρικό οξύ (HNO_3) και απιονισμένο νερό. Σε όλα τα δείγματα έγινε διήθηση με φίλτρο $0,45\mu\text{m}$ για την απομάκρυνση στερεών που θα εμπόδιζαν τη μέτρηση τους από τον ατομικό απορροφητή.

Προκειμένου να μην λάβουν χώρα αντιδράσεις κατά την διάρκεια αποθήκευσης των δειγμάτων, το pH του δείγματος ρυθμιζόταν κοντά στο 2. Αυτό έγινε με προσθήκη υπερκάθαρου οξέος (HNO_3), περίπου 48μl, με χρήση πιπέτας.

Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε πλαστικά ή γυάλινα μπουκαλάκια τα οποία και διατηρήθηκαν στο ψυγείο σε θερμοκρασία 4°C .

5.6.2 Χαρακτηρισμός υλικών

Για να υπολογισθεί το βάρος του υλικού που πληρώνεται κάθε φορά, προσδιορίστηκε η φαινομενική πυκνότητα του. Για να γίνει αυτό μετρήθηκε αρχικά το ωμό βάρος του ογκομετρικού δοχείου, έπειτα τοποθετήθηκε σε αυτό το εξεταζόμενο υλικό μέχρι τη χαραγή των 20 ml και ανακινήθηκε 10 φορές για να καθιζάνει και να συμπιεστεί το υλικό. Έτσι προκύπτει ότι ο ζεόλιθος έχει βάρος 1,0447 gr/ml, το πυρηνόξυλο 0,5313gr/ml και το compost 0.834gr/ml και δημιουργείται ο παρακάτω πίνακας :

Πίνακας 5.1: Αντιστοιχία όγκου στήλης με πραγματική μάζα

Υλικό	Βάρος υλικού στη μικρή στήλη (g επί υγρής μάζας)	Βάρος υλικού στη μικρή στήλη (g επί ξηρης μάζας)	Όγκος υλικού στη μικρή στήλη (cm ³)
Ζεόλιθος	63,23	60.70	60,05
Πυρηνόξυλο	31,90	28.71	60,05
Κομπόστ	47,04	36.69	60,05

Πίνακας 5.2: Παράμετροι που μετρήθηκαν κατά την διαδικασία των πειραμάτων

Στήλες	Ζεόλιθος	Πυρηνόξυλο	Κομπόστ
Αρχικό pH κάθε στήλης αφού υγρανθεί και χωρίς μέταλλο:	8.22	5.61	7.52
Συνολικός χρόνος πλήρωσης με νερό (σε min):	28	33	23
Συνολική απαίτηση πλήρωσης με νερό (σε mL):	65	68	70
Ρυθμός πλήρωσης κάθε στήλης (σε cm/min):	0.73	0.56	0.75

5.6.3 Διάλυμα πλήρωσης στηλών

Συνολικά παρασκευάστηκαν διαλύματα καδμίου και ψευδαργύρου με συγκεντρώσεις 1, 5, 10,15 mM αντίστοιχα ενώ έγινε και ανάμιξη των 2 μετάλλων με συγκέντρωση 5 mM. Τα μέταλλα αυτά παρασκευάστηκαν από στερεά ανόργανα άλατα με χημικό τύπο $CdN_2O_6 \cdot 4H_2O$ για το κάδμιο και $N_2O_6Zn6H_2O$ για τον ψευδάργυρο, αντίστοιχα.

Για την παρασκευή του διαλύματος βαρέου μετάλλου, αρχικά ζυγίστηκε η απαιτούμενη ποσότητα του βαρέου μετάλλου σε ζυγαριά ακριβείας, (με ακρίβεια τέταρτου δεκαδικού ψηφίου) και εν συνεχεία διαλύθηκε σε ποτήρι ζέσεως με απιονισμένο νερό. Έπειτα, το ποτήρι αυτό εκχύθηκε σε δλίτηρη φιάλη ενώ ξεπλύθηκε 6 φορές για να την αποφυγή ύπαρξης υπολειμματος μετάλλου. Η φιάλη ανακινείθηκε 10 φορές για ομογενοποίηση και διάλυση της ουσίας.

Στο πίνακα 5.3 που ακολουθεί παρουσιάζονται συνολικά οι παράμετροι όλων των πειραμάτων στήλης.

Πίνακας 5.3: Συγκεντρωτικός πίνακας πειραμάτων

Μέταλλο	Κάδμιο (Cd)	Ψευδάργυρος (Zn)	Μίγμα (Cd + Zn)
Υλικό	ζεόλιθος, πυρηνόξυλο, κομπόστ	ζεόλιθος, πυρηνόξυλο, κομπόστ	ζεόλιθος, πυρηνόξυλο, κομπόστ
Συγκέντρωση (mM)	1, 5, 10	1, 5, 10, 15	5
Παροχή (mg/L)	0,64(3 rpm), 6,4(30 rpm)	0,64(3 rpm), 6,4(30 rpm)	0,64(3rpm)

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 – ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

6.1 Χαρακτηρισμός υλικών

6.1.1 Προσδιορισμός υγρασίας

Η περιεκτικότητα των υλικών σε νερό παρουσιάζεται στο πίνακα 6.1.

Πίνακας 6.1: Υγρασία επί ξηρής βάσης κάθε υλικού

ΔΕΙΓΜΑ	Υγρασία %
Ζεόλιθος	5,82
Πυρηνόξυλο	9,66
Κομπόστ	21,66

Το κομπόστ παρουσιάζει την μεγαλύτερη υγρασία (21.66%) ακολουθεί το πυρηνόξυλο (9,66%) και τέλος ο ζεόλιθος (5,82%). Αυτό είναι λογικό καθώς το κομπόστ έχει μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανικά και άρα υδρογόνο, ενώ ο ζεόλιθος ως ηφαιστειακό πέτρωμα περιέχει ελάχιστη υγρασία.

6.1.2 Προσδιορισμός pH

Το pH είναι μία παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά την ιοντοανταλλαγή. Στο πίνακα που ακολουθεί αναφέρονται τα pH κάθε υλικού.

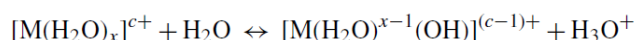
Πίνακας 6.2: pH κάθε υλικού

ΔΕΙΓΜΑ	pH
Ζεόλιθος	8,3
Πυρηνόξυλο	4,89
Κομπόστ	8,40

Παρατηρείται ότι το ο ζεόλιθος και το κομπόστ είναι αρκετά αλκαλικά, ενώ το πυρηνόξυλο ίσως εξαιτίας κυρίως της περιεκτικότητας του σε λάδι είναι σε όξινη μορφή.

Όσον αφορά το pH, στην αρχική του μορφή το πυρηνόξυλο είναι όξινο ενώ αντίθετα τα άλλα δύο υλικά θεωρούνται αλκαλικά. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, υλικά με pH γύρω στο 3 [Davis et al., James et al.] έχουν καλύτερη ικανότητα ιοντοανταλλαγής εφόσον τα ελεύθερα υδρογόνα ανταλλάσσονται πιο εύκολα με ιόντα μετάλλου. Επίσης, οι χαμηλές τιμές pH μπορούν να οδηγήσουν σε υδρόλυση τω μετάλλων. Η ενυδάτωση ακολουθείται από υδρόλυση σύμφωνα με την αντιστρεπτή αντίδραση δίνοντας όξινες ιδιότητες στα διαλύματα βαρέων μετάλλων. Συνεπώς σε μικρές τιμές pH, η παρακάτω ισορροπία εξελίσσεται προς τα

αριστερά και σχηματίζονται υψηλά σύμπλοκα, γεγονός που ευνοεί ιδιαίτερα την προσρόφηση [V.J. Inglezakis et al. (2003)].



Τα μέταλλα του καδμίου και του ψευδαργύρου έχουν ως σημείο κατακρήμνισης πάνω από 9 και συνεπώς δεν υπάρχει η περίπτωση αυτή της καταβύθισης κατά τη διάρκεια των πειραμάτων.

6.1.3 Προσδιορισμός ιοντοεναλλακτικής ικανότητας

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα είναι ίσως η πιο σημαντική παράμετρος της προσρόφησης στα πειράματα στήλης. Από πίνακα που ακολουθεί προκύπτει ότι, το κομπόστ έχει τη μεγαλύτερη με διαφορά ικανότητα ιοντοανταλλαγής, κάτι που ίσως οφείλεται στην περιεκτικότητα του σε οργανικά στοιχεία.

Πίνακας 6.3: Ιοντοεναλλακτική ικανότητα υλικών

ΔΕΙΓΜΑ	ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (CEC – meq/100gr)
Ζεόλιθος	2 meq/100 gr
Πυρηνόξυλο	0,5 meq/100 gr
Κομπόστ	50 meq/100 gr

Το κομπόστ περιέχει οργανικά στοιχεία παράγωγα της λιγνίνης που φέρουν αρνητικό φορτίο ενώ επίσης διαθέτει καρβοξυλικές και υδροξυλικές ομάδες που έχουν την ικανότητα, σε κάποιο βαθμό να δεσμεύουν βαρέα μέταλλα από δωρεά ζεύγους ηλεκτρονίων σχηματίζοντας σύμπλοκα με τα ιόντα μετάλλου (Cd, Zn) στο διάλυμα [Pagnanelli et al. (2003), J. Plaza Cazón et al., Lax, A et al.]. Έτσι αναμένεται να παρουσιάζει και την καλύτερη απόδοση στη προσρόφηση καθώς η ιοντοανταλλαγή θεωρείται ότι παίζει το σπουδαιότερο ρόλο σε πειράματα προσρόφησης σε στήλες. Από την άλλη πλευρά, η βιβλιογραφία θέτει το ζεόλιθο ως ένα από τα καλύτερα υλικά ιοντοανταλλαγής κυρίως χάρη στην περιεκτικότητα του σε ρητίνες που μπορούν εύκολα να αντιδράσουν με μέταλλα εφόσον διαθέτουν δομικό δίκτυο με αρνητικό φορτίο που μπορεί να αντικαταστήσει κατιόντα στο μεταλλικό πλέγμα [M.V. Mier et al.]. Αντίθετα, το πυρηνόξυλο ανήκει στην κατηγορία των ξυλοειδών υλικών τα οποία δεν παρουσιάζουν σημαντική προσρόφηση οφειλόμενη στην ιοντοανταλλαγή [J.S. Han et al.]. Πρέπει να αναφερθεί ότι οι τιμές αυτές συμφωνούν επίσης με την βιβλιογραφία.

6.1.4 Προσδιορισμός στοιχειακής ανάλυσης

Η στοιχειακή ανάλυση κάθε υλικού η οποία φανερώνει την περιεκτικότητα σε μόρια αζώτου (N), άνθρακα (C) και υδρογόνου (H) των υλικών παρουσιάζεται στο πίνακα 6.4.

Πίνακας 6.4 : Στοιχειακή ανάλυση κάθε υλικού

ΔΕΙΓΜΑ	Στοιχεία %			
	N	C	H	C/N
Ζεόλιθος	0,14	1,48	1,09	10,20
Πυρηνόξυλο	2,05	49,51	7,21	10,19
Κομπόστ	2,64	24,80	3,20	9,37

Το πυρηνόξυλο εμφανίζει τα μεγαλύτερα ποσοστά άνθρακα καθώς αποτελείται εν μέρει από ξυλοειδή στοιχεία, ακολουθούν το κομπόστ και ο ζεόλιθος που όπως ήταν αναμενόμενο έχει πολύ μικρό ποσοστό, ως ανόργανο υλικό.

6.1.5 Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας

Σε πολλά υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας, η ειδική επιφάνεια καθορίζει τον βαθμό προσρόφησης των μετάλλων στα υλικά. Ωστόσο, στα παρόντα υλικά των οποίων η ειδική επιφάνεια είναι πολύ μικρή, όπως φαίνεται στο πίνακα 6.5, αυτή δεν φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την προσρόφηση.

Πίνακας 6.5: Ειδική επιφάνεια τεμαχίων υλικών

ΔΕΙΓΜΑ	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)
Ζεόλιθος	12
Πυρηνόξυλο	9
Κομπόστ	3

Αξίζει να αναφερθεί ότι η ειδική επιφάνεια που υπολογίζεται με την μέθοδο BET, ενδέχεται να μην είναι η αποτελεσματική ειδική επιφάνεια στην περίπτωση ιοντοανταλλαγής. Εξάλλου για το ζεόλιθο θεωρείται ότι έχει μεγάλες τιμές εσωτερικής ειδικής επιφάνειας με εκτενές δομικό δίκτυο καναλιών (Vincenzino et al., 2013) και μεγάλο πορώδες ίσο με 0,72 (Xu et al., 2010) και είναι το στοιχείο αυτό, το οποίο το αναδεικνύει σε περισσότερο ανταγωνιστικό στη προσρόφηση έναντι του κομπόστ που διαθέτει πολύ υψηλή ιονοανταλλακτική ικανότητα.

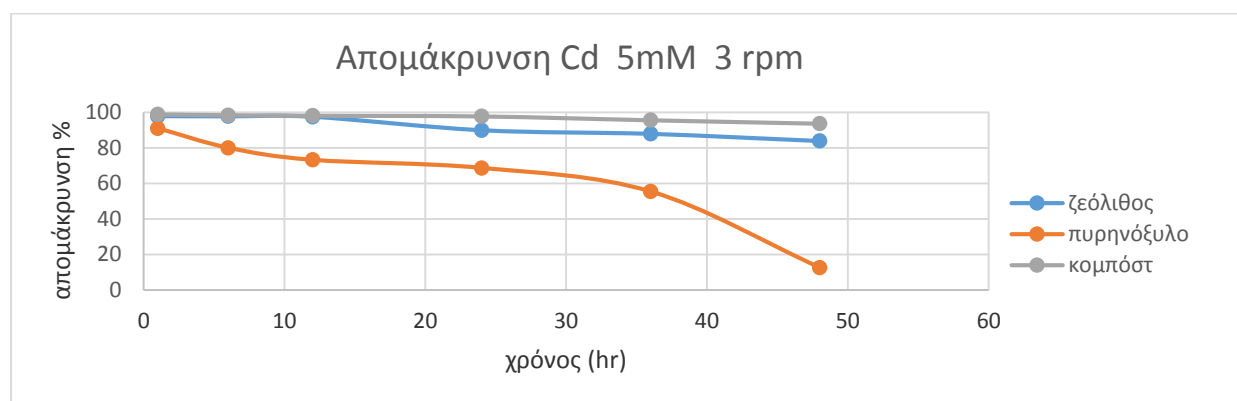
6.2 Πειράματα στήλης

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συγκεντρώσεις διαλύματος 1, 5, 10, 15 mM καδμίου και ψευδαργύρου ενώ ως ταχύτητα ροής χρησιμοποιήθηκαν 3 και 30 rpm. Παρακάτω παρατίθενται οι πίνακες και τα διαγράμματα των δεδομένων που προέκυψαν από τα πειράματα:

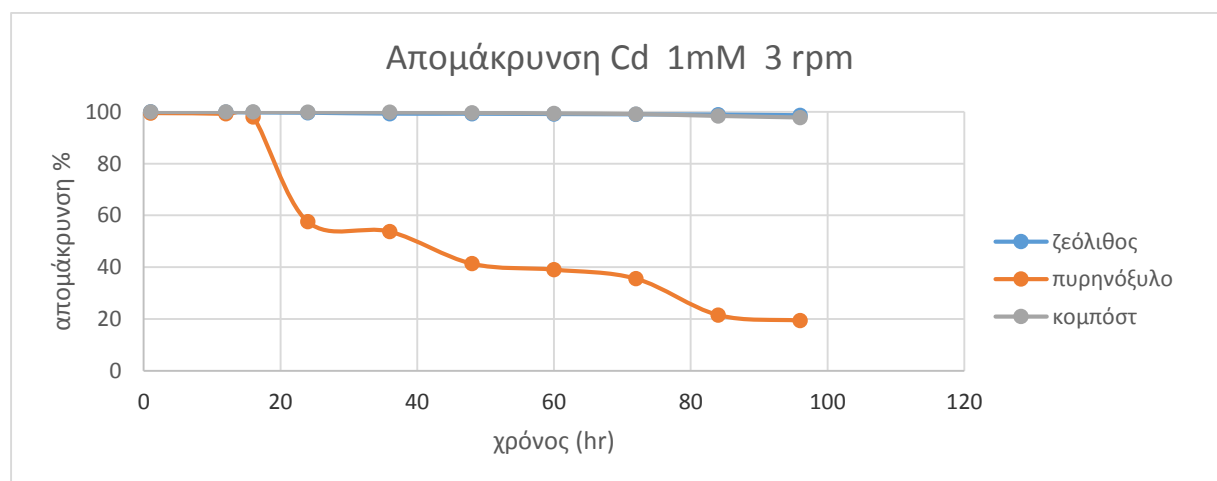
6.2.1 Πειράματα με κάδμιο (Cd)

6.2.1.1 Σύγκριση υλικών υπό όμοιες συνθήκες

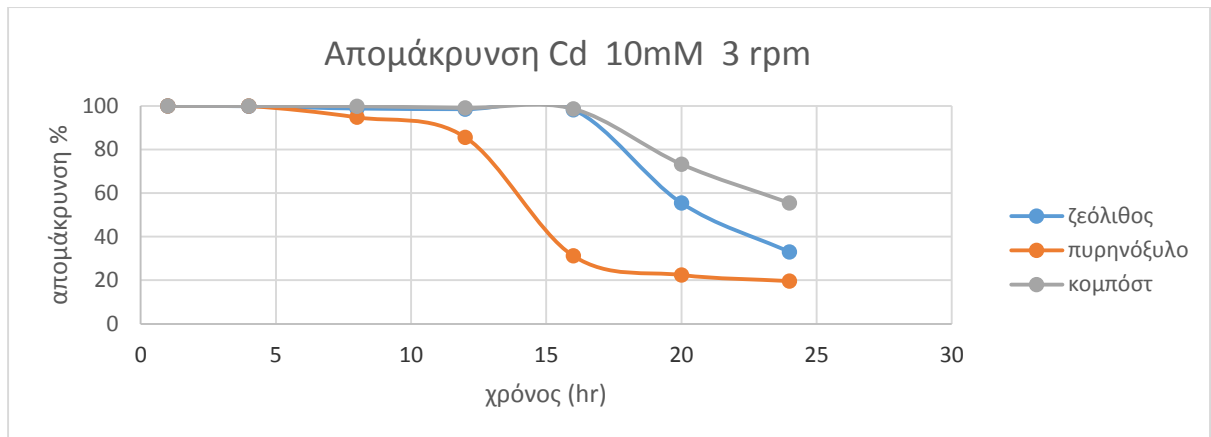
Προκειμένου να γίνει σύγκριση των υλικών ως προς τη προσροφητικότητα τους σε κάδμιο, κατασκευάστηκαν τα παρακάτω διαγράμματα. Αυτά αφορούν την απομάκρυνση (%) του καδμίου από το διάλυμα, το οποίο εισέρχεται στις στήλες με ταχύτητα 1ml/min (3 rpm), σε σχέση με το χρόνο.



Διάγραμμα 6.1: Απομάκρυνση καδμίου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για τα τρία υλικά



Διάγραμμα 6.2: Απομάκρυνση καδμίου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για τα τρία υλικά

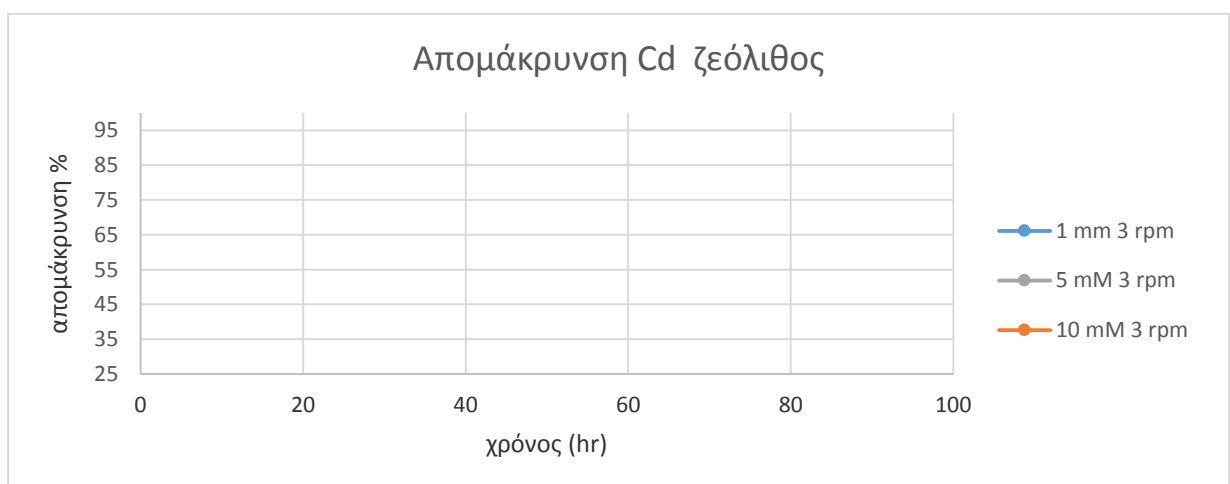


Διάγραμμα 6.3: Απομάκρυνση καδμίου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για τα τρία υλικά

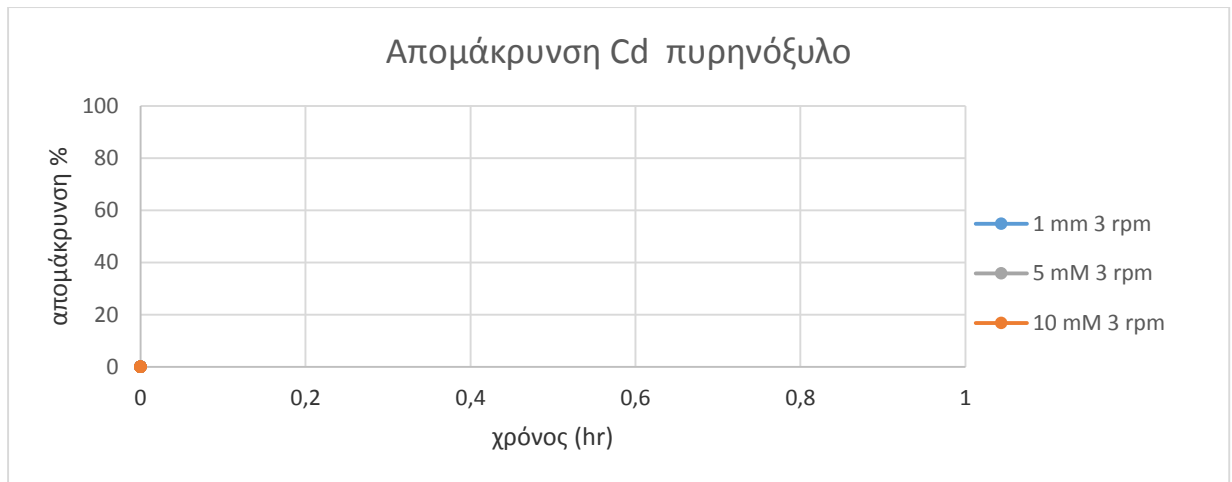
Από τα τρία παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι το κομπόστ έχει με μικρή διαφορά καλύτερη προσρόφηση του καδμίου σε όλες τις συγκεντρώσεις καθώς σε ίσους χρόνους λαμβάνει χώρα μεγαλύτερη απομάκρυνση από τα άλλα δύο υλικά, σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις. Ο ζεόλιθος, παρουσιάζει μικρή διαφορά απομάκρυνσης από το κομπόστ, και συνεπώς θεωρείται αρκετά καλή η προσροφητικότητα του, ενώ η απομάκρυνση του καδμίου από το πυρηνόξυλο γίνεται με ταχύτερους ρυθμούς και συνεπώς δεν παρουσιάζει καλή προσρόφηση.

6.2.1.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης

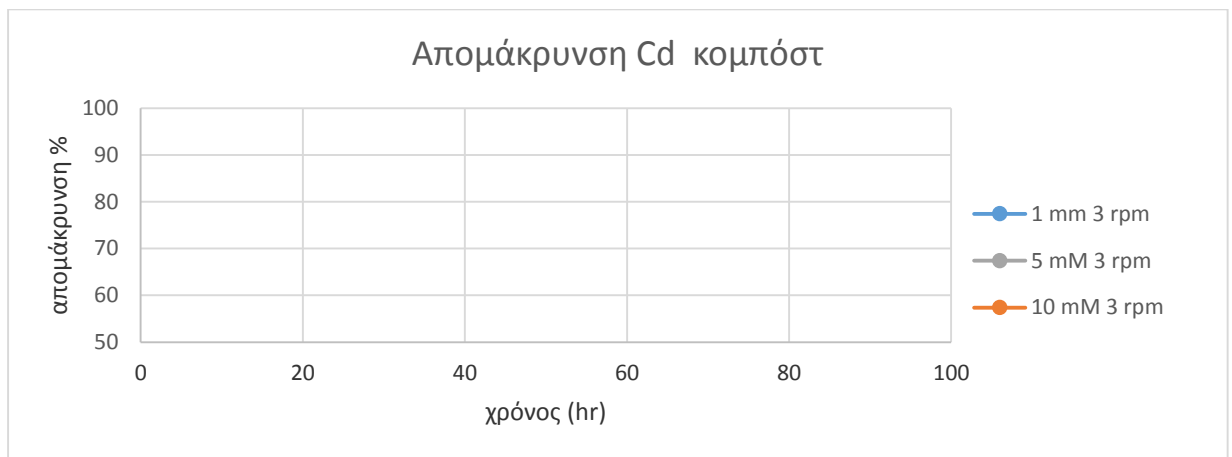
Στα διαγράμματα 6.4, 6.5, 6.6 αποτυπώνονται οι επιπτώσεις στην προσρόφηση του καδμίου όταν μεταβάλλεται η αρχική συγκέντρωση του στο διάλυμα.



Διάγραμμα 6.4: Απομάκρυνση καδμίου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις σε ζεόλιθο



Διάγραμμα 6.5 : Απομάκρυνση καδμίου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις σε πυρηνόξυλο

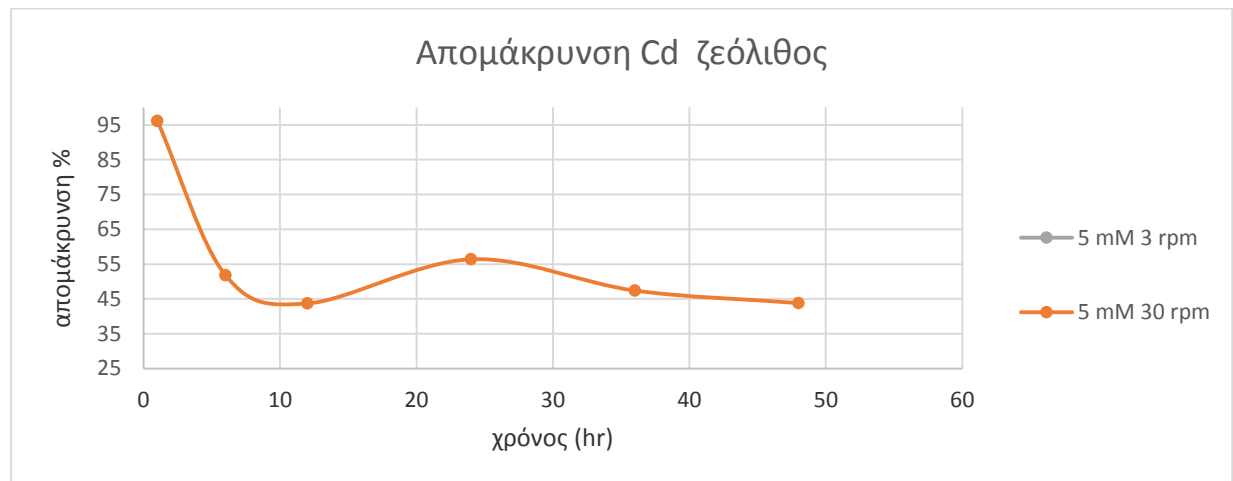


Διάγραμμα 6.6 : Απομάκρυνση καδμίου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις σε κομπόστ

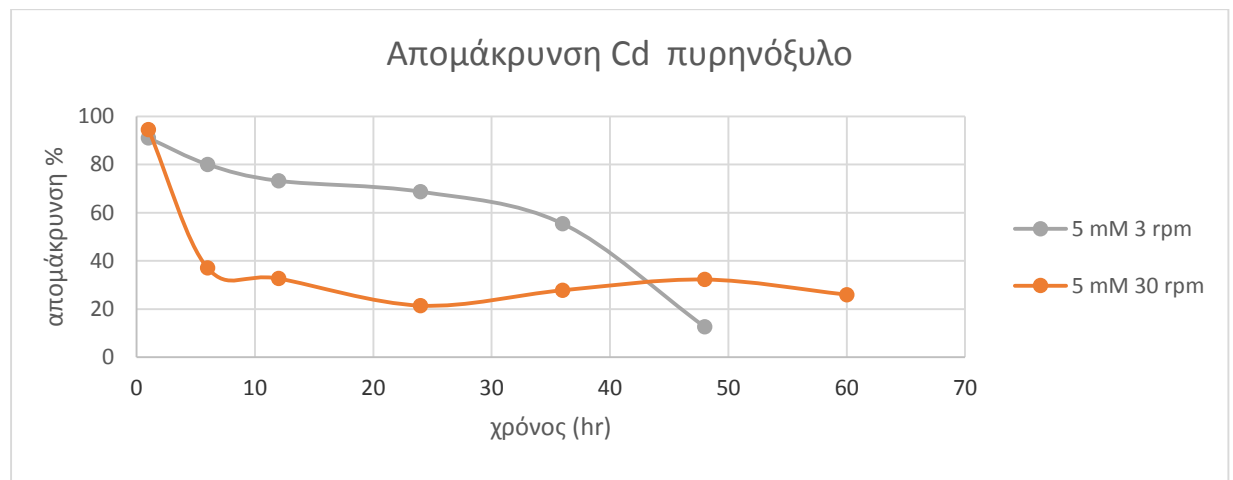
Από τα τρία παραπάνω διαγράμματα συμπεραίνεται ότι και στα τρία υλικά η χαμηλότερη συγκέντρωση απομακρύνεται σε μεγαλύτερους χρόνους ενώ η σταδιακή αύξησή της απαιτεί βαθμιαία λιγότερο χρόνο. Η υψηλή συγκέντρωση πληρώνει πιο εύκολα τα υλικά καθώς υψηλότερες συγκεντρώσεις μετάλλων παρέχουν μια ισχυρότερη κινητήρια δύναμη προσρόφησης για τα μέταλλα κατά τη διάρκεια μιας στήλης συνεχούς ροής (D. Bulgariu et al.).

6.2.1.3 Επίδραση ταχύτητας ροής

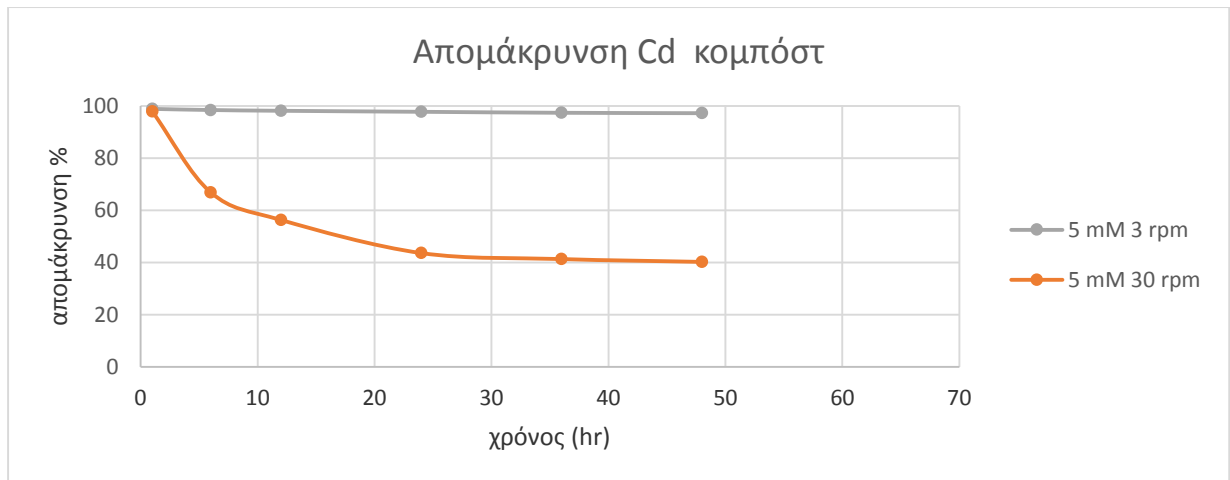
Στα παρακάτω διαγράμματα γίνεται σύγκριση δύο ταχυτήτων ροής (1 και 10 ml/min) με σκοπό τη παρατήρηση της συμπεριφοράς των υλικών αυτών και εξακρίβωση του μηχανισμού ρόφησης του καδμίου.



Διάγραμμα 6.7: Απομάκρυνση καδμίου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για δύο ταχύτητες ροής σε ζεόλιθο



Διάγραμμα 6.8: Απομάκρυνση καδμίου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για δύο ταχύτητες ροής σε πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 6.9: Απομάκρυνση καδμίου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για δύο ταχύτητες ροής σε κομπόστ

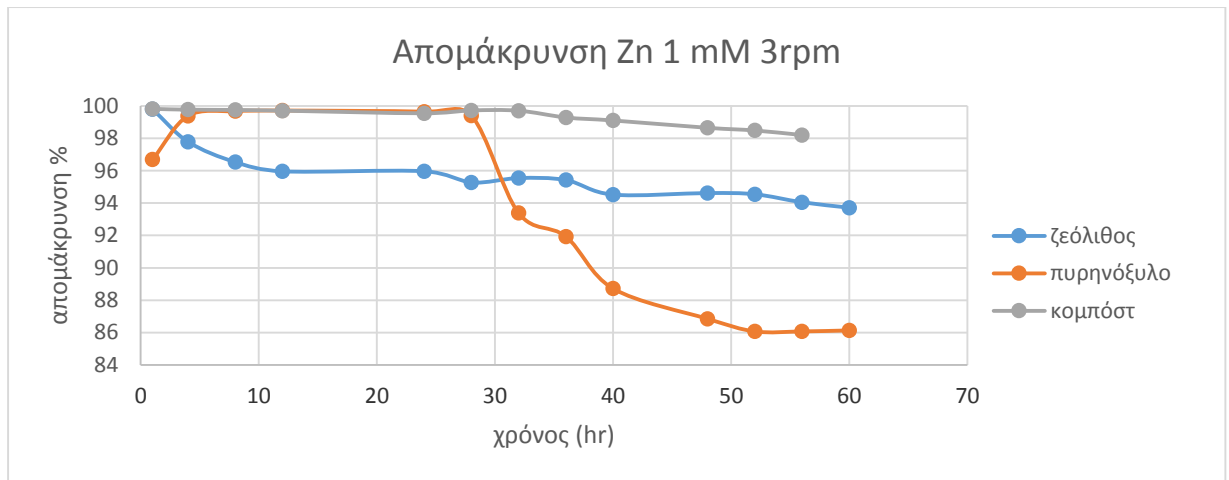
Από τα τρία παραπάνω διαγράμματα παρατηρείται ότι σε μεγαλύτερες παροχές διαλύματος, τα υλικά θα φτάσουν σε ισορροπία με το διάλυμα πιο γρήγορα. Η αποτελεσματικότητα της απομάκρυνσης ωστόσο ευνοείται από χαμηλότερες ταχύτητες ογκομετρικής ροής καθώς χαμηλότερα ποσοστά ροής οδηγούν σε υψηλούς χρόνους παραμονής στη στήλη. Είναι γνωστό ότι, λόγω της σχετικά αργής κινητικής φόρτωσης των ζεολίθων, απαιτούνται σχετικά μεγάλοι χρόνοι παραμονής (P. Burn et al., 1987) σε αντίθεση με το πυρηνόξυλο όπου φαίνεται μια ταχεία απομάκρυνση σε μικρή ροή. Με αυτό τον τρόπο σε ταχύτερες ροές η προσρόφηση γίνεται κατά κύριο λόγο στους μακροπόρους και λιγότερο στους μικροπόρους και μεσοπόρους του υλικού.

Γενικά, αυξάνοντας το ρυθμό ροής, ενδέχεται να υπάρξει ανισοκατανομή του υγρού στην κλίνη, το οποίο μπορεί να έχει σοβαρές επιπτώσεις επί της αποτελεσματικότητας της διαδικασίας. Η ροή δηλαδή, ή ένα τμήμα αυτής μπορεί να οδηγηθεί μέσω προτιμησιακών οδών, ένα φαινόμενο που ονομάζεται «chanelling», ενώ αυτό παράλληλα σημαίνει ότι ένα τμήμα της στήλης παραμένει στεγνό. Σε αμφότερες τις περιπτώσεις, το αποτέλεσμα είναι ότι ένα μέρος του υλικού που δεν διαβρέχεται καλά ή ακόμη είναι στεγνό, δεν είναι ενεργό κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (V.J. Inglezakis et al., 2004). Αυτό εν μέρει αντιμετωπίζεται με την αρχική ύγρανση της στήλης με απιονισμένο νερό.

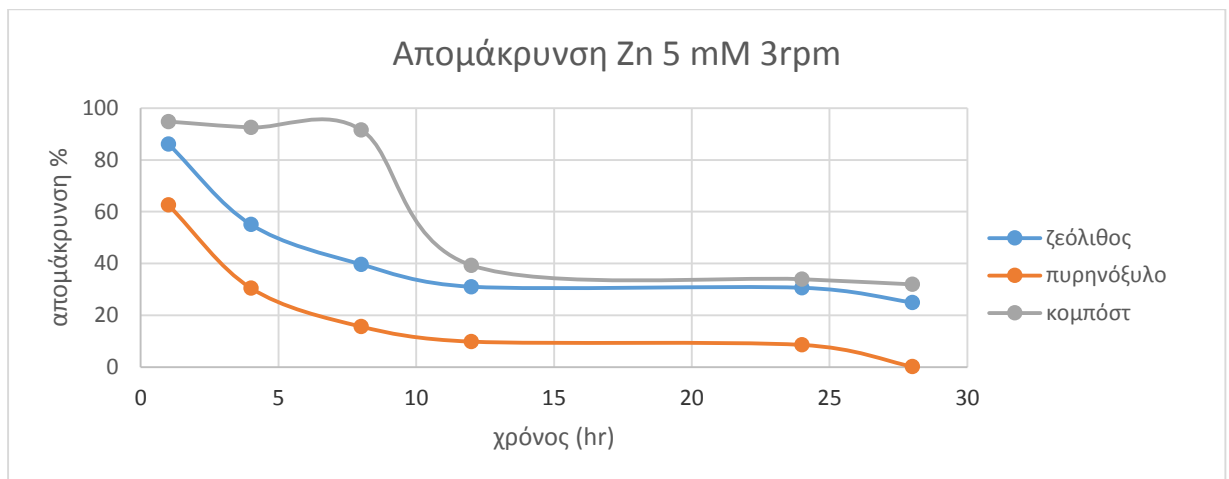
6.2.2 Πειράματα με Zn

6.2.2.1 Σύγκριση υλικών υπό όμοιες συνθήκες

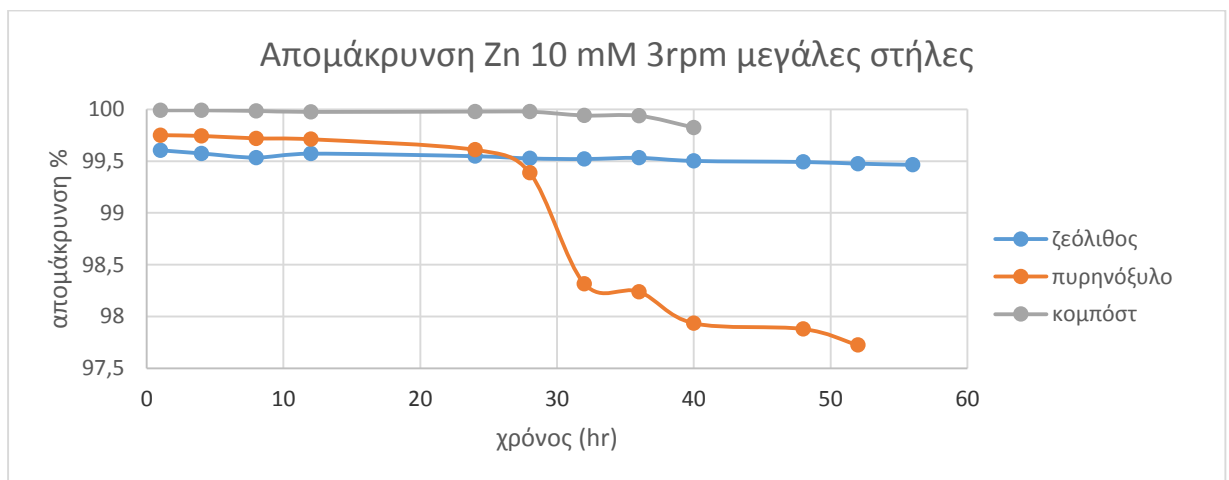
Προκειμένου να γίνει σύγκριση των υλικών ως προς τη προσροφητικότητα τους σε ψευδάργυρο, κατασκευάστηκαν τα παρακάτω διαγράμματα. Αυτά αφορούν την απομάκρυνση (%) του ψευδαργύρου από το διάλυμα, το οποίο εισέρχεται στις στήλες με ταχύτητα 1ml/min (3 rpm), σε σχέση με το χρόνο.



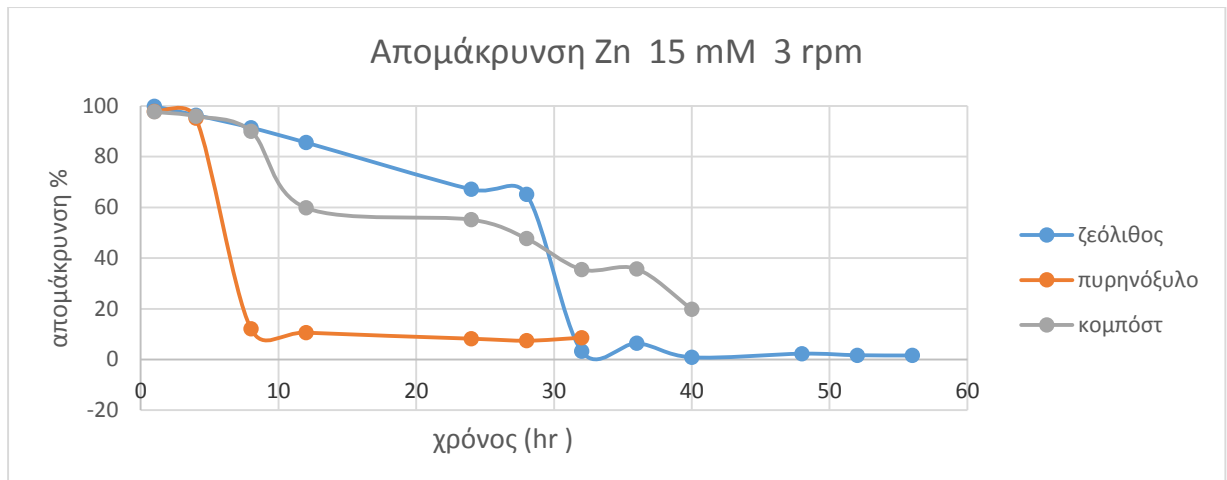
Διάγραμμα 6.10: Απομάκρυνση ψευδαργύρου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για τα τρία υλικά



Διάγραμμα 6.11: Απομάκρυνση ψευδαργύρου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για τα τρία υλικά



Διάγραμμα 6.12: Απομάκρυνση ψευδαργύρου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για τα τρία υλικά



Διάγραμμα 6.13: Απομάκρυνση ψευδαργύρου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για τα τρία υλικά

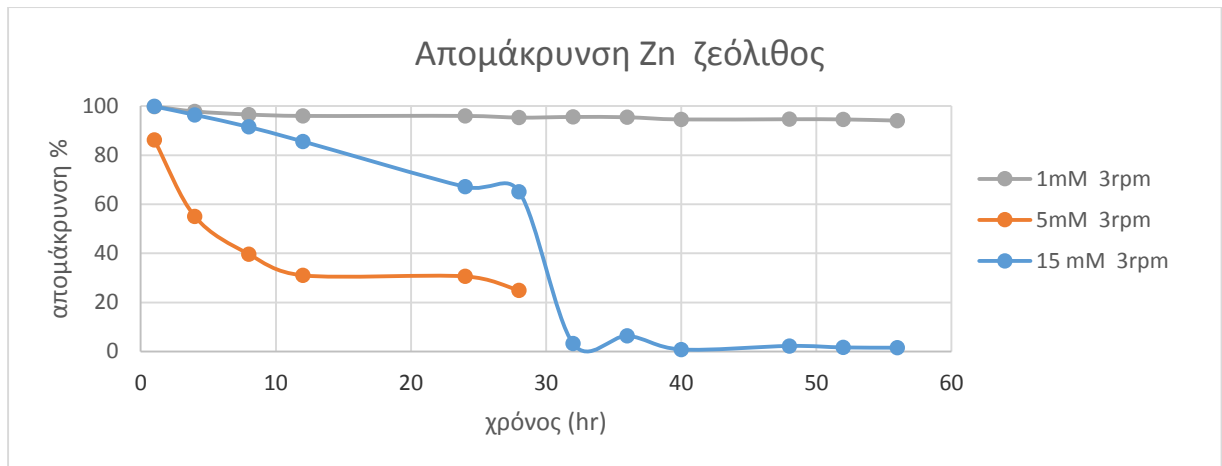
Τα τέσσερα παραπάνω διαγράμματα επαληθεύουν τα αποτελέσματα των πειραμάτων του καδμίου καθώς το κομπόστ φαίνεται να έχει τη καλύτερη προσρόφηση και ακολουθούν τα άλλα δύο υλικά.

Η επικράτηση αυτή του κομπόστ μπορεί να δικαιολογηθεί πέρα των υψηλών τιμών της ιοντοανταλλαγής που το χαρακτηρίζει, από το γεγονός ότι έχει πιο λεπτόκοκκα σωματίδια από το ζεόλιθο και αρκετά περισσότερα από το πυρηνόξυλο. Είναι γνωστό ότι με τη μείωση του μεγέθους των σωματιδίων, η απόδοση της προσρόφησης και των διαδικασιών ανταλλαγής ιόντων βελτιώνεται (P. Burn et al., 1987).

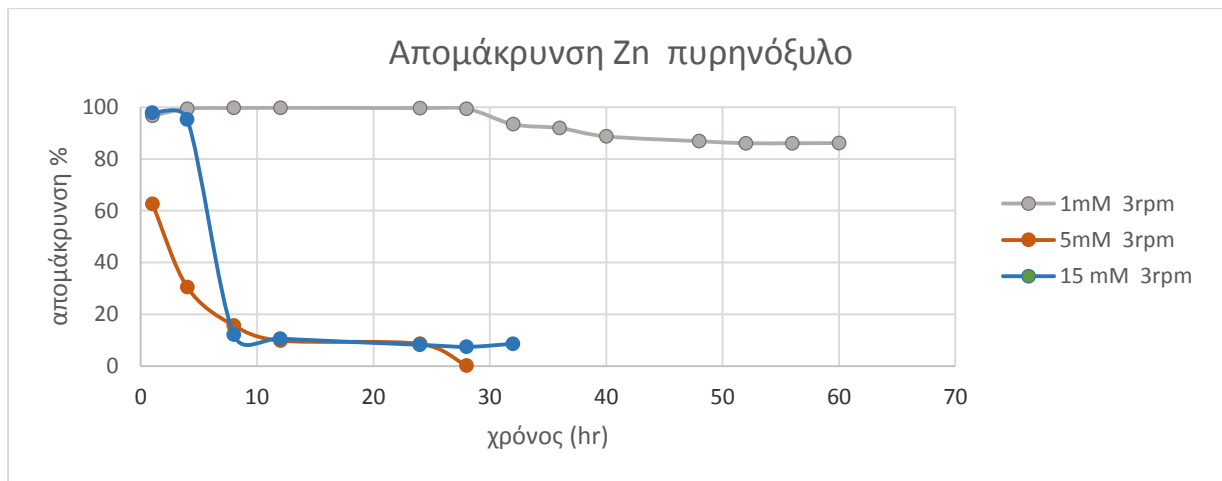
Στη συγκέντρωση των 10 mM διαλύματος ψευδαργύρου χρησιμοποιήθηκε ένα μεγαλύτερο μέγεθος στήλης για την παρατήρηση τυχών αποκλίσεων αποτελεσμάτων από τις μικρές. Ωστόσο και σε αυτή τη περίπτωση τα συμπεράσματα ήταν παρόμοια.

6.2.2.2 Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης

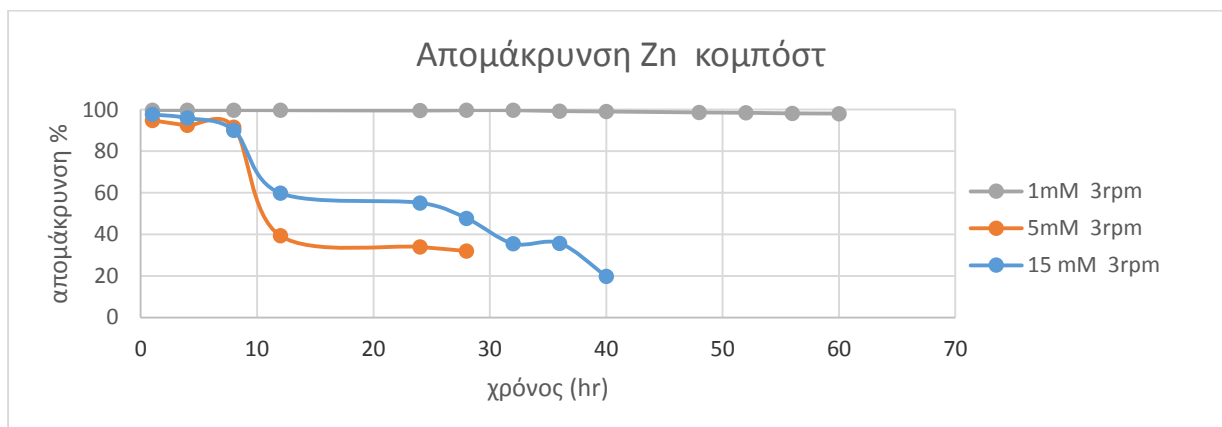
Στα διαγράμματα 6.14, 6.15, 6.16 μελετώνται οι επιπτώσεις στην προσρόφηση του ψευδαργύρου όταν μεταβάλλεται η αρχική συγκέντρωση του στο διάλυμα.



Διάγραμμα 6.14: Απομάκρυνση ψευδαργύρου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις σε ζεόλιθο



Διάγραμμα 6.15: Απομάκρυνση ψευδαργύρου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις σε πυρηνόξυλο

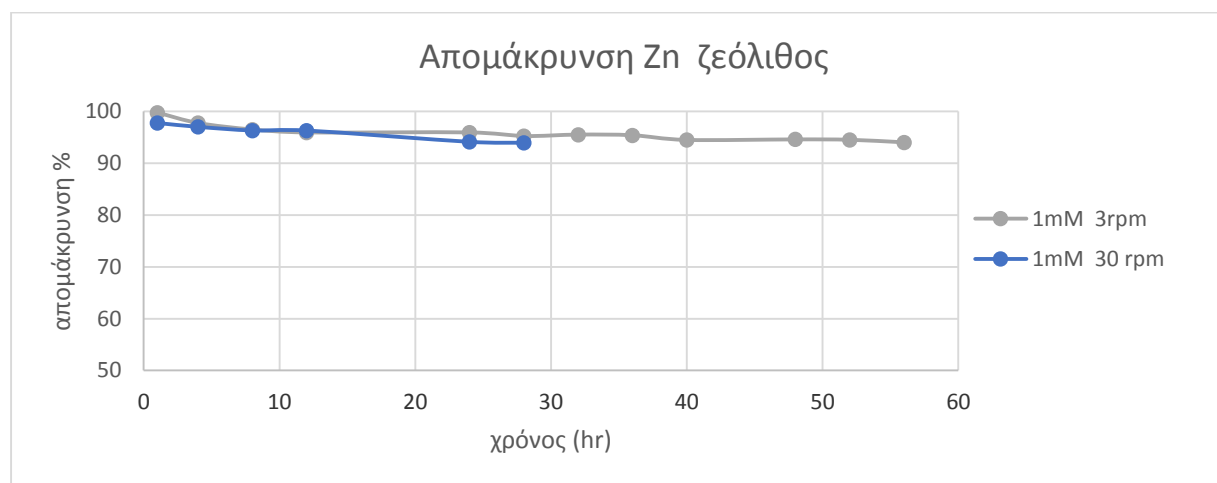


Διάγραμμα 6.16: Απομάκρυνση ψευδαργύρου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορες συγκεντρώσεις σε κομπόστ

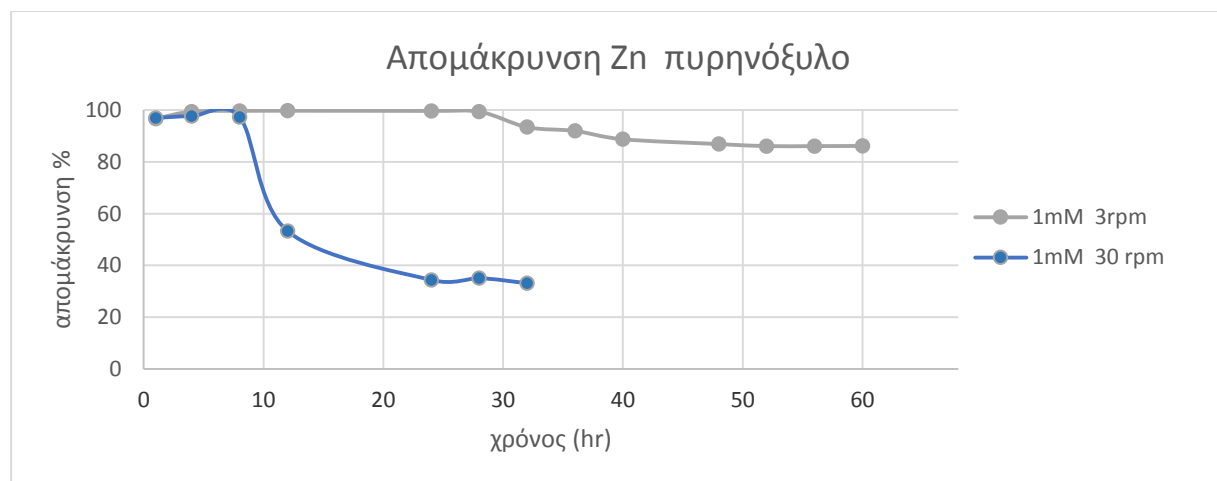
Από τα τρία παραπάνω διαγράμματα είναι φανερό ότι όσο πιο μεγάλη είναι η συγκέντρωση τόσο λιγότερος χρόνος απαιτείται για την προσρόφηση, κάτι το οποίο επαληθεύσαν από τα πειράματα του καδμίου.

6.2.2.3 Επίδραση ταχύτητας ροής

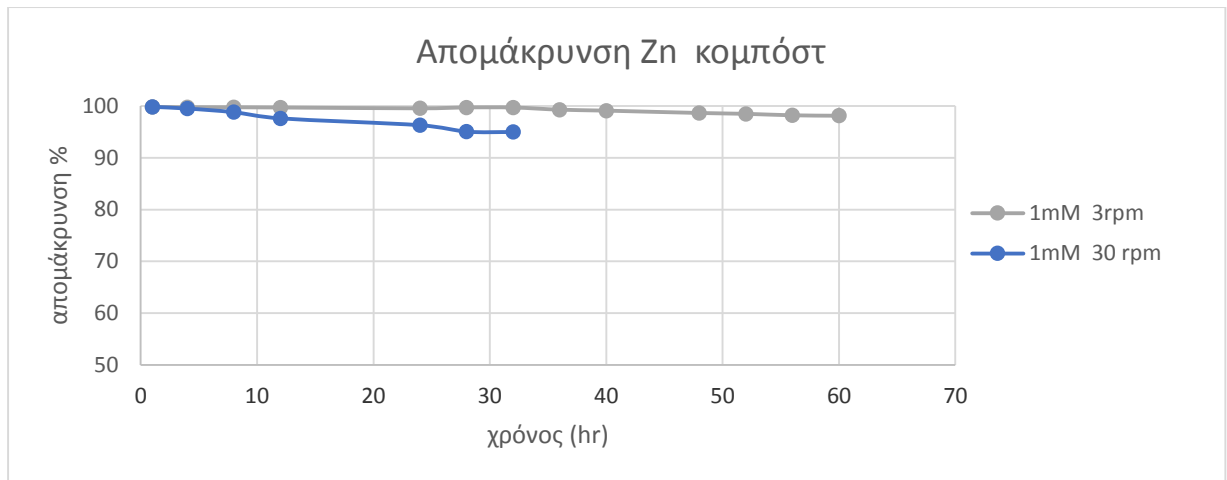
Στα παρακάτω διαγράμματα γίνεται σύγκριση δύο ταχυτήτων ροής 1 και 10 ml/min (3 και 30 rpm αντίστοιχα) με σκοπό τη παρατήρηση της συμπεριφοράς των υπό μελέτη υλικών αυτών και εξακρίβωση του μηχανισμού ρόφησης του ψευδαργύρου.



Διάγραμμα 6.17: Απομάκρυνση ψευδαργύρου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορες ταχύτητες ροής σε ζεόλιθο



Διάγραμμα 6.18: Απομάκρυνση ψευδαργύρου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορες ταχύτητες ροής σε πυρηνόξυλο

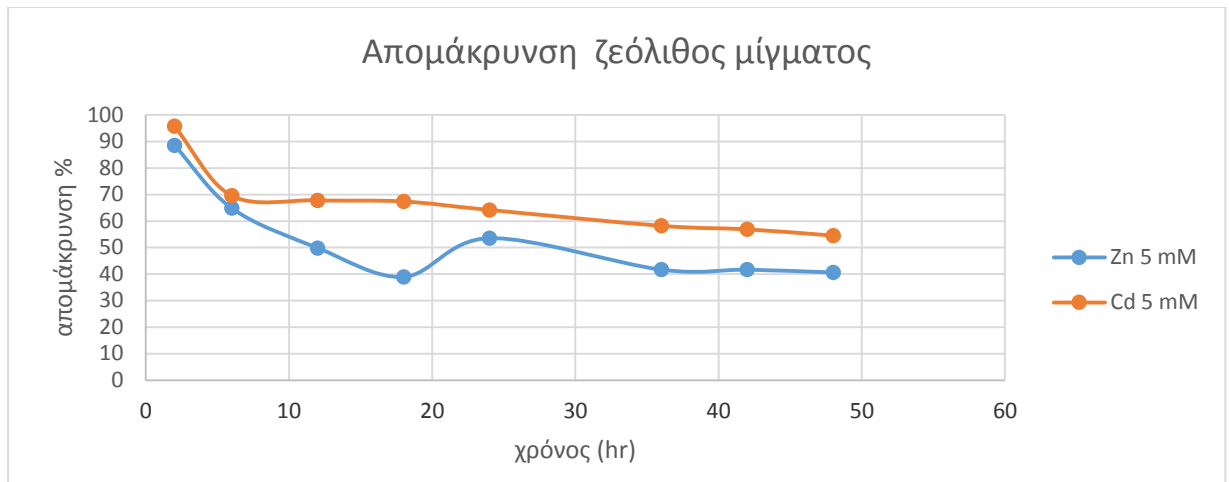


Διάγραμμα 6.19: Απομάκρυνση ψευδαργύρου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο για διάφορες ταχύτητες ροής σε κομπόστ

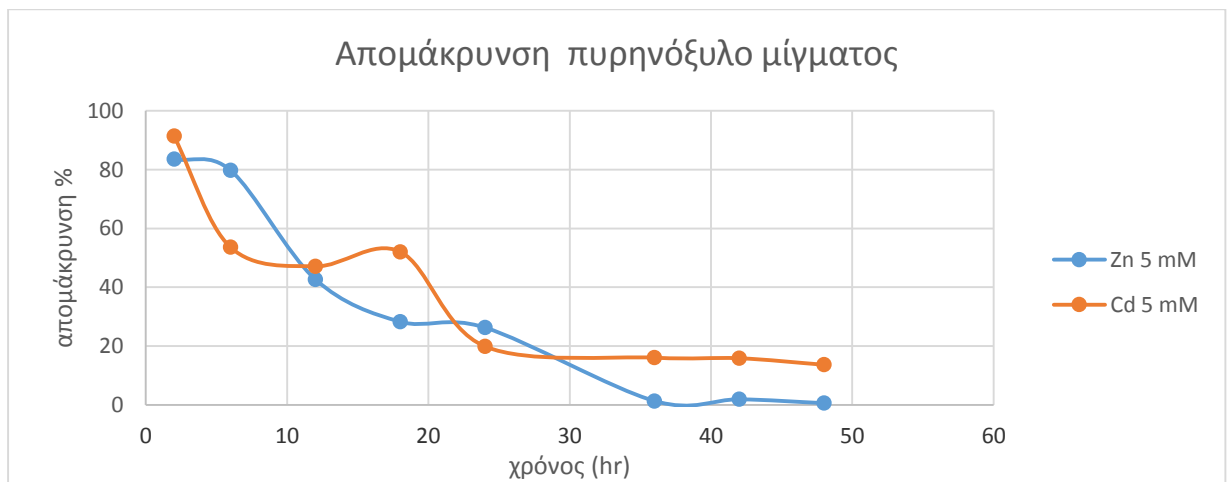
Στα παραπάνω διαγράμματα του κομπόστ και του ζεόλιθου δεν μπορούν να αποσαφηνισθούν τυχόν διαφορές καθώς ίσως χρειαζόταν περισσότερος χρόνος για αυτές να φανούν καλύτερα. Ωστόσο μπορεί να ειπωθεί ότι σε μεγαλύτερες ταχύτητες δεν επέρχεται ανάλογη ταχεία αύξηση της απομάκρυνσης όπως λογικά θα αναμενόταν. Αυτό δικαιολογείται ότι λόγω της μεγάλης παροχής το υγρό διάλυμα ρέει πιο γρήγορα και μειώνεται έτσι ο χρόνος παραμονής του στους πόρους και συνεπώς και ο χρόνος που απαιτείται για να γίνει η προσρόφηση. Έτσι, το υγρό διάλυμα αρχικά θα διαλέξει τον πιο εύκολο δρόμο, μην εισχωρώντας στους βαθύτερους πόρους, το οποίο συμβαίνει με τη πάροδο του χρόνου (F. Helfferich et al., 1995). Ειδικά στο ζεόλιθο, ο οποίος έχει βαθύτερους και πιο πολύπλοκους πόρους, προκύπτει ότι οι διαφορές είναι πιο μικρές από το κομπόστ το οποίο διαθέτει απλούστερη δομή, χωρίς αντιστάσεις. Στο πυρηνόξυλο διαπιστώνεται πιο καθαρά η ταχεία προσρόφηση, κάτι που ίσως σημαίνει σε αντίθεση με τα άλλα δύο υλικά ότι κυριαρχεί η φυσική προσρόφηση και όχι η ιοντοανταλλαγή.

6.2.3 Αποτελέσματα μίγματος μετάλλων

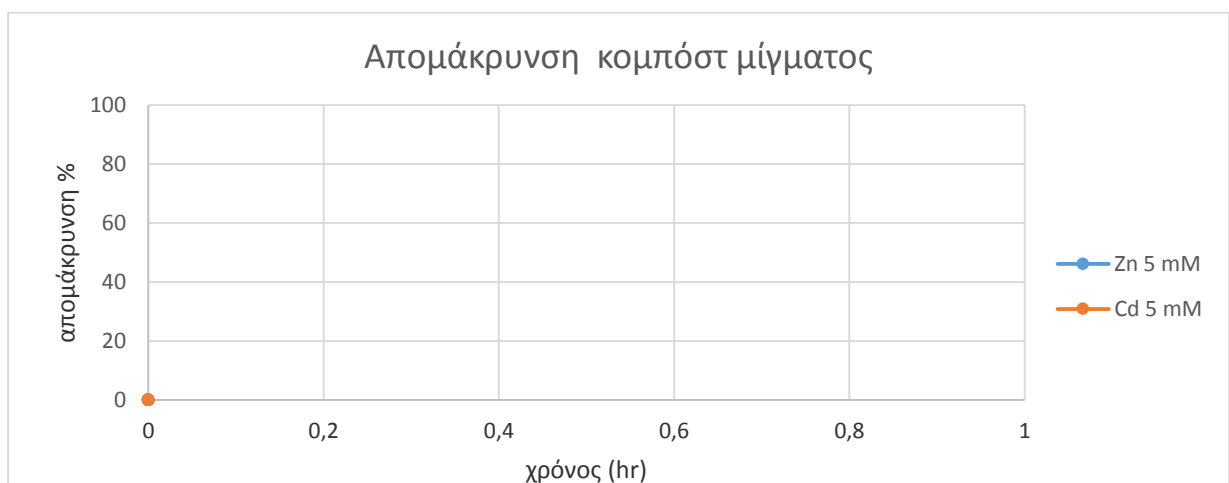
Ακολουθούν τα διαγράμματα του μίγματος καδμίου – ψευδαργύρου όπου εξετάστηκε η συγκέντρωση των 5 mM και για τα δύο μέταλλα και η ταχύτητα ροής 1ml/min (3rpm).



Διάγραμμα 6.23: Απομάκρυνση μίγματος μετάλλων σε ζεόλιθο



Διάγραμμα 6.24: Απομάκρυνση μίγματος μετάλλων σε πυρηνόξυλο



Διάγραμμα 6.25: Απομάκρυνση μίγματος μετάλλων σε κομπόστ

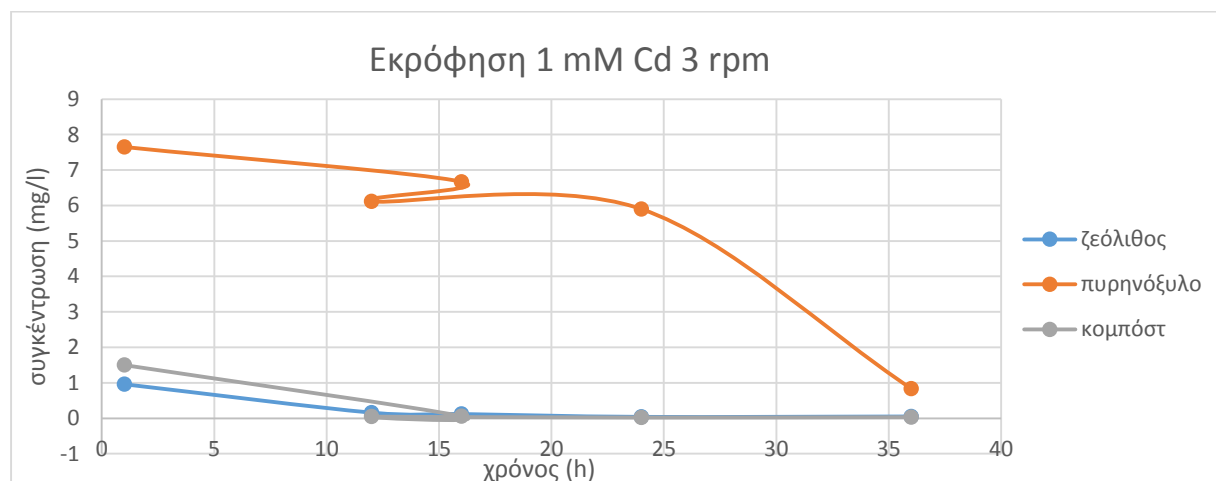
Παρατηρώντας τα τρία παραπάνω διαγράμματα γίνεται αντιληπτό ότι ο ζεόλιθος έχει μεγαλύτερη προσροφητικότητα στο κάδμιο, το κομπόστ σε ψευδάργυρο, ενώ στο πυρηνόξυλο τα δύο μέταλλα ανταγωνίζονται μεταξύ τους για τις θέσεις προσρόφησης με το αποτέλεσμα να είναι ισομερής κατανομή.

Σύμφωνα με τον Nabollah Mansouri et al. (2013) ο ζεόλιθος (κλινιπτόλιθος) προσροφά καλύτερα μόρια των οποίων η κινητική διάμετρος είναι μικρότερη από 3nm επειδή αποτελείται κυρίως από μικροπόρους. Επειδή το άλας του καδμίου έχει μοριακό βάρος μικρότερο από το άλας του ψευδαργύρου (308.49g/mol <534.3173 g/mol) μπορεί να δικαιολογήσει την επιλεκτικότητα του ζεόλιθου στο κάδμιο. Στο πυρηνόξυλο επειδή ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσης μετάλλων είναι η φυσική προσρόφηση, τα δύο μέταλλα προσροφούνται με ίσες πιθανότητες σε αυτό το υλικό.

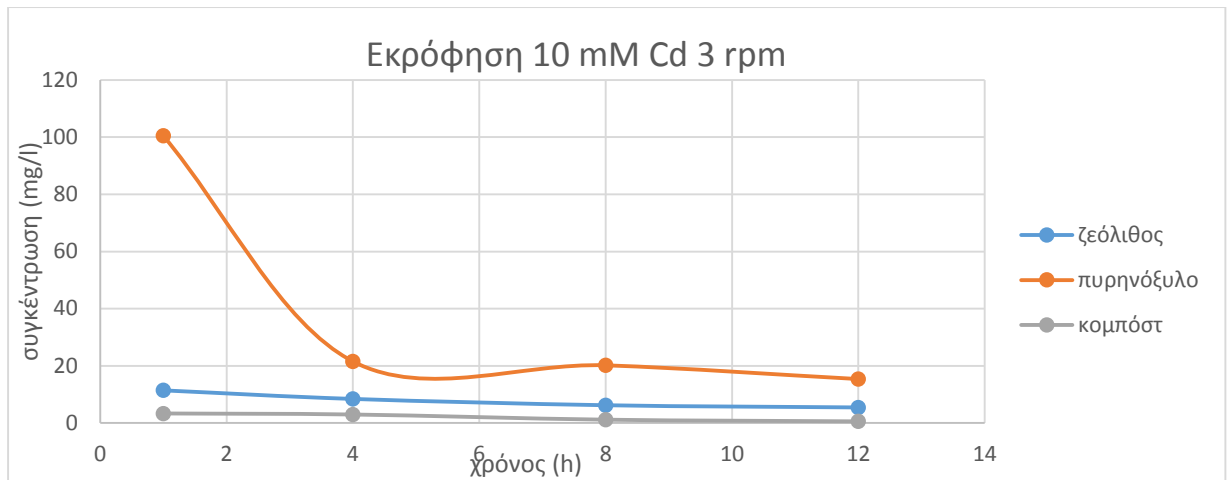
Συνοπτικά, η επιλεκτικότητα κάθε υλικού στα δύο μέταλλα εξαρτάται από το υλικό, καθώς ανάλογα τα ανταλλάξιμα στοιχεία που υπάρχουν στη δομή του και τις ιδιότητες του μεταλλικού ιόντος, προσροφούν κάποιο μέταλλο περισσότερο από το κάποιο άλλο μέσω του μηχανισμού της ιοντοανταλλαγής.

6.2.4 Πειράματα εκρόφησης στήλης

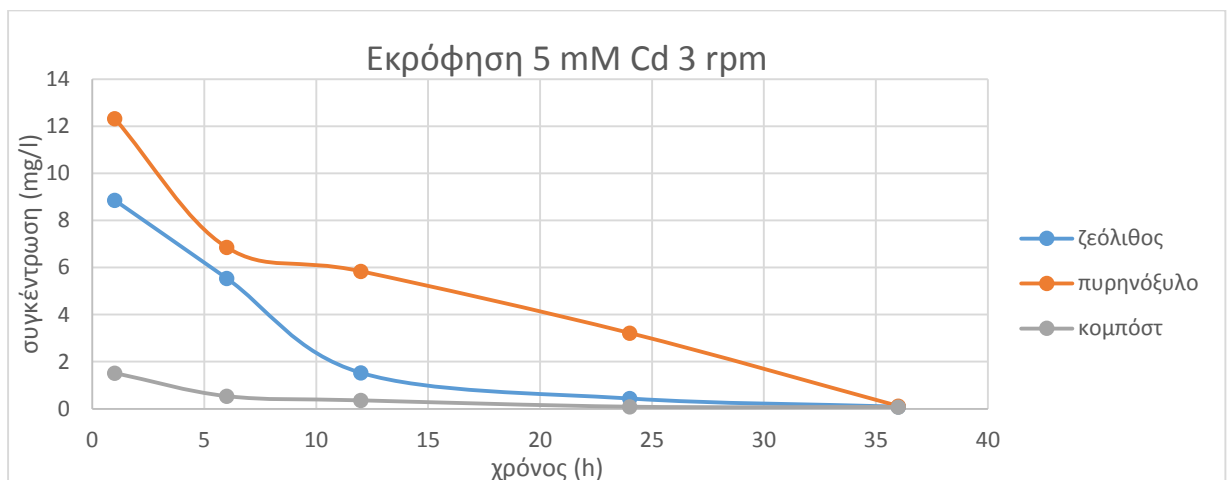
Στο τέλος των πειραμάτων προσρόφησης στις στήλες με μέταλλο το κάδμιο, έλαβε χώρα εκρόφηση με απιονισμένο νερό. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα παρακάτω διαγράμματα.



Διάγραμμα 6.26: Συγκέντρωση καδμίου εκρόφησης από το υλικό σε συνάρτηση με το pH με αρχική συγκέντρωση 112,4 mg/L Cd



Διάγραμμα 6.27: Συγκέντρωση καδμίου εκρόφησης από το υλικό σε συνάρτηση με το pH με αρχική συγκέντρωση 1124 mg/L Cd



Διάγραμμα 6.28: Συγκέντρωση καδμίου εκρόφησης από το υλικό σε συνάρτηση με το pH με αρχική συγκέντρωση 562,5 mg/L Cd

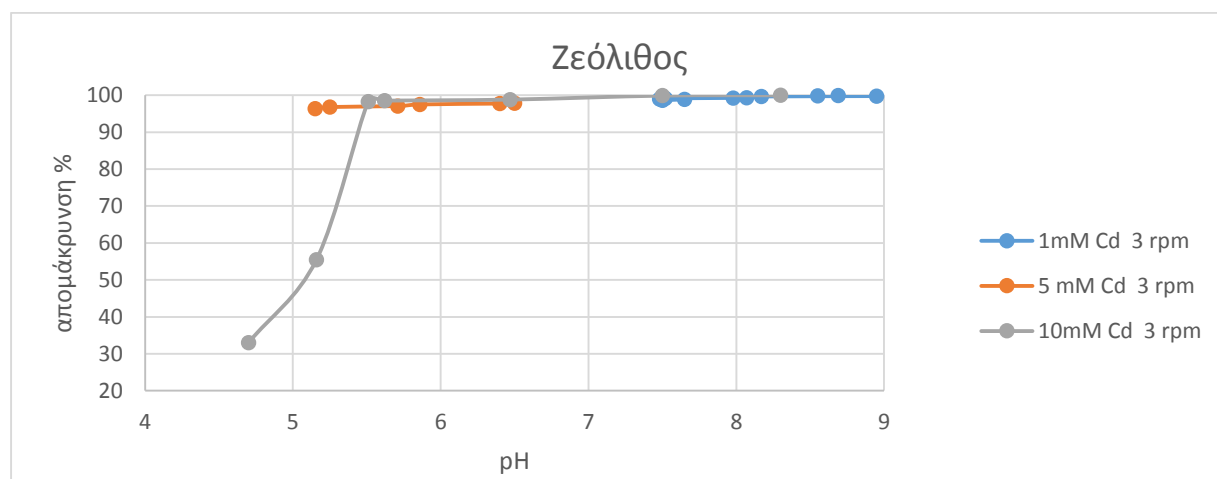
Στα παραπάνω διαγράμματα γίνεται μια ποιοτική σύγκριση εφόσον δεν έχει επέλθει ισορροπία ανάμεσα στα διαλύματα και τα υλικά. Η εκρόφηση από τις στήλες γίνεται σε πολύ μικρά ποσοστά συγκέντρωσης της τάξεως του 1-5% της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος και αυτό διαρκεί για το πολύ 35 ώρες από την αρχή της εκρόφησης. Έτσι, παρατηρείται ότι το πυρηνόξυλο έχει μεγαλύτερη εκρόφηση μετάλλων σε σχέση με τα άλλα δύο υλικά. Αυτό σημαίνει ότι στο πυρηνόξυλο τα μέταλλα δεν έχουν σχηματίσει δυνατούς δεσμούς που υποδεικνύει ότι η ρόφηση είναι φυσική. Αντίθετα το κομπόστ και σε μικρότερο βαθμό ο ζεόλιθος εμφανίζονται να αποβάλουν ελάχιστη συγκέντρωση καδμίου επαληθεύοντας έτσι την μεγάλη ικανότητα ιοντοανταλλαγής.

Γενικά η ρόφηση δεν μπορεί να είναι πλήρως αναστρέψιμη (McKenzie, R.M., 1967, Backes, C.A. et al., 1995, Reardon, E.J., 1981, Schultz, M.F 1987) και μόνο με πυκνά υδατικά εκροφητικά διαλύματα (HCl, EDTA) μπορεί να αναγεννηθεί σε ένα ικανοποιητικό βαθμό το υλικό. Έχει επίσης παρατηρηθεί (Barrow, N.J., 1986) ότι η αύξηση του χρόνου επαφής μεταξύ του υλικού και του προσροφήματος μειώνει την εκρόφηση των μετάλλων. Αυτό μπορεί να

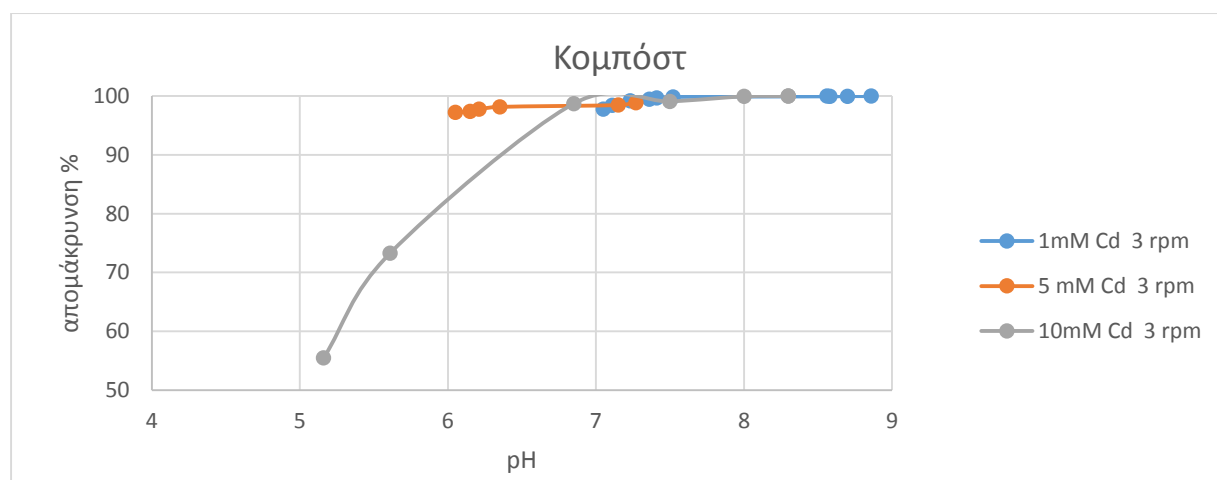
οφείλεται σε διάχυση των μετάλλων μέσα στις εσωτερικές θέσεις του προσροφητικού υλικού (Axe, L. Et al., 1998).

6.2.5 Αποτελέσματα απομάκρυνσης μετάλλων και διακύμανσης pH

Κατά την λήψη των δειγμάτων έγινε μέτρηση του pH των δειγμάτων για να εξεταστεί η διακύμανση του κατά την προσρόφηση. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα:



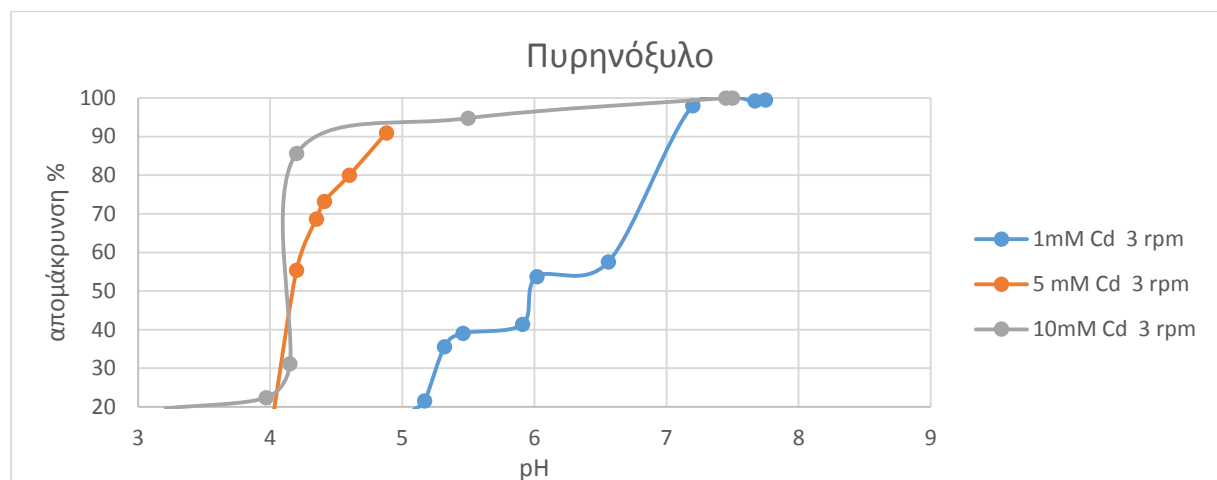
Διάγραμμα 6.29: Απομάκρυνση καδμίου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το pH για διάφορες συγκεντρώσεις σε ζεόλιθο



Διάγραμμα 6.30: Απομάκρυνση καδμίου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το pH για διάφορες συγκεντρώσεις σε κομπόστ

Στα παραπάνω δύο διαγράμματα διαπιστώνεται ότι σε μικρές συγκεντρώσεις το pH συνεχώς μειώνεται όσο απομακρύνεται το κάδμιο, ενώ σε μεγαλύτερη συγκέντρωση επέρχεται κατακόρυφη πτώση του. Δηλαδή, το pH του διαλύματος τείνει να γίνει όξινο με την απορρόφηση ιόντων καδμίου. Αυτό ίσως συμβαίνει γιατί τα κατιόντα Cd^{+2} αντικαθιστούν τα

H⁺ τα οποία απελευθερώνονται στο διάλυμα και το οποίο έτσι μετατρέπεται σε όξινο κατά την διαδικασία της ιονανταλλαγής.

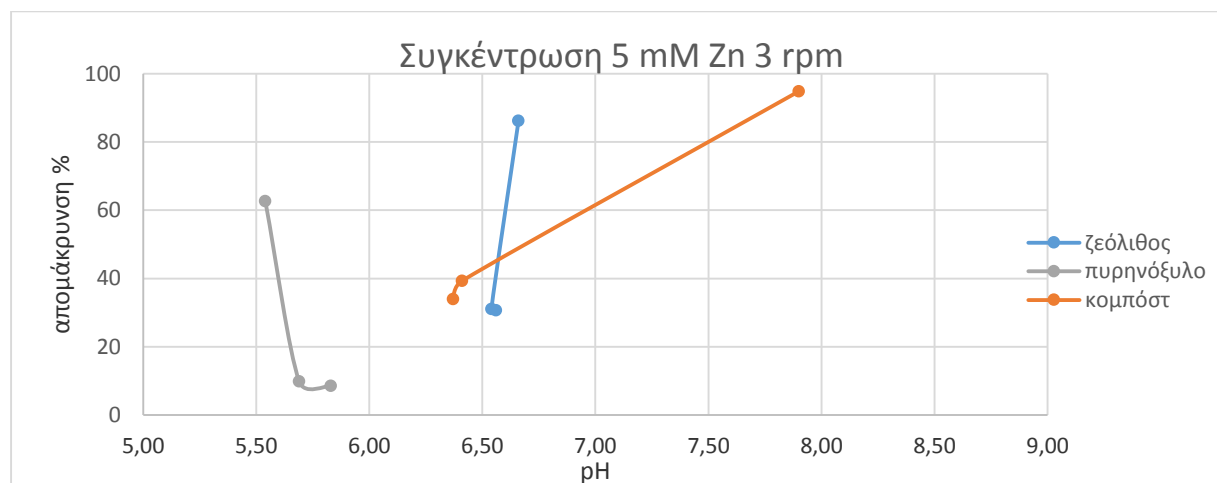


Διάγραμμα 6.31: Απομάκρυνση καδμίου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το pH για διάφορες συγκεντρώσεις σε πυρηνόξυλο

Το αρχικό pH του πυρηνόξυλου είναι 4,9. Ωστόσο όπως διαπιστώνεται στο διάγραμμα ο αρχικός κορεσμός του με διάλυμα καδμίου το ανεβάζει γύρω στο 8 και το οποίο εν συνεχεία μειώνεται με τη σταδιακή πλήρωση του υλικού με μέταλλο έως ότου επανέλθει στο φυσικό του pH.

Συνεπώς και στα τρία υλικά μπορεί να παρατηρηθεί ότι το διάλυμά καδμίου αυξάνεται από τιμή γύρω στο 8 μέχρι την τιμή 3 όταν το υλικό έχει κορεστεί και δεν μπορεί να απομακρύνει περισσότερο μέταλλο.

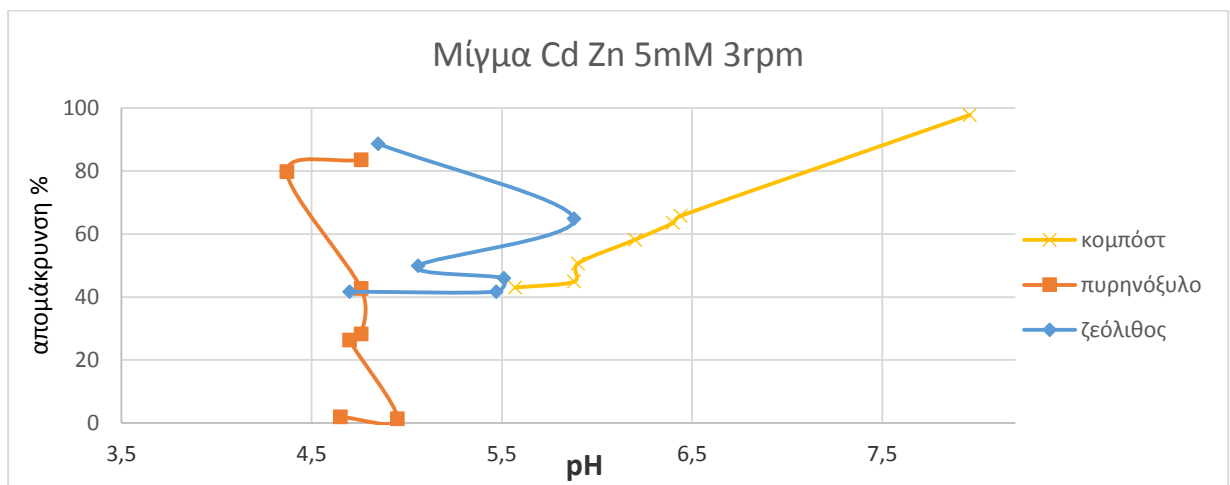
Για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου σε συνάρτηση με το pH προέκυψαν τα αποτελέσματα που παρουσιάζεται στο διάγραμμα 6.32:



Διάγραμμα 6.32: Απομάκρυνση ψευδαργύρου από το διάλυμα σε συνάρτηση με το pH σε πυρηνόξυλο

Από το παραπάνω διάγραμμα παρατηρούμε ότι το αρχικό pH των υλικών δεν επηρεάζεται από το διάλυμα του ψευδαργύρου, ωστόσο κατά τη διάρκεια της προσρόφησης αυτό μειώνεται μέχρι να φτάσει σε ουδέτερη τιμή στη περιοχή του 6 και στα τρία υλικά. Έτσι προκύπτει ότι σε αντίθεση με το κάδμιο, ο ψευδάργυρος δεν επηρεάζει το αρχικό pH του διαλύματος, ωστόσο και τα δύο μέταλλα τείνουν να κατεβάσουν το pH τους σε μια συγκεκριμένη τιμή κατά τη διαδικασία της προσρόφησης.

Την απομάκρυνση του μίγματος σε συνάρτηση με το pH παρουσιάζει το διάγραμμα 6.33:



Διάγραμμα 6.33: Απομάκρυνση μίγματος μετάλλων σε συνάρτηση με το pH και στα τρία υλικά

Σύμφωνα με το παραπάνω διάγραμμα, κατά τη διάρκεια προσρόφησης του μίγματος μετάλλων, παρατηρείται ότι το pH παραμένει σταθερό γύρω από τη περιοχή του 5 για το πυρηνόξυλο και το ζεόλιθο. Αντίθετα στο κομπόστ καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος το pH μειώνεται μέχρι τη τιμή του 5,5. Οι διακυμάνσεις αυτές οφείλονται κυρίως στις πολύπλοκες αντιδράσεις λόγω ανταγωνισμού των μετάλλων για τις θέσεις προσρόφησης στα υλικά.

Μοντελοποίηση δεδομένων

Για την επεξεργασία και επαλήθευση των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το μοντέλο του Thomas. Η μαθηματική έκφραση του μοντέλου δίνεται παρακάτω:

$$\frac{C_e}{C_0} \cong \frac{1}{1 + \exp \left[\frac{k_{th}}{Q} (q_{max}M - C_0 \cdot V_{eff}) \right]} \quad (6.1)$$

Όπου

C_e, C_o = η συγκέντρωση στην έξοδο και στην είσοδο του διαλύματος (mg/l)

q_{max} = η μέγιστη προσροφητική ικανότητα στην ισορροπία (μg/g)

M = η συνολική ξηρή μάζα του προσροφητή (g)

Q = η ογκομετρική παροχή (ml/min)

V_{eff} = ο συνολικά εισερχόμενος όγκος του διαλύματος (ml)

k_{th} = η τιμή της σταθεράς του Thomas, L/(g*min)

t = ο χρόνος (min)

Η μαθηματική έκφραση του μοντέλου με το χρόνο (αντικαθιστώντας στην παραπάνω εξίσωση $t=V_{eff}/Q$) δίνεται παρακάτω:

$$\frac{C_t}{C_o} \cong \frac{1}{1 + \exp\left[k_{th} * \left(\frac{q_{max}M}{Q} - C_o \cdot t\right)\right]} \quad (6.2)$$

Η απλούστερη γραμμική μορφή ($y=ax+b$) της παραπάνω εξίσωσης δίδεται παρακάτω:

$$\ln\left(\frac{C_o}{C_t} - 1\right) = \frac{k_{th}q_{max}M}{Q} - k_{th} * C_o * t \quad (6.3)$$

Οι τιμές των σταθερών της εξίσωσης του Thomas q_{max} και k_{th} θα παρθούν από τα δεδομένα των πειραματικών στηλών, από την εξίσωση της γραμμικής ευθείας $\ln(C_o/C_t-1)$ προς t . Με τον τρόπο αυτό μέσα από την εξίσωση της γραμμής τάσης, που είναι της μορφής $y'=ax'+b$, προκύπτει ότι $k_{th} = \alpha/C_o$ και $q_{max} = \beta * V / (k_{th} * M)$. Επίσης καταγράφηκε το R^2 της παραπάνω εξίσωσης το οποίο δείχνει πόσο καλά η γραμμική τάση έχει προβλέψει την καμπύλη των δεδομένων του μοντέλου.

Επίσης υπολογίστηκε η μέγιστη προσροφητική ικανότητα (q_e) χωρίς τη χρήση του μοντέλου μέσω των πειραματικών δεδομένων σύμφωνα με τον τύπο:

$$q_e = \frac{(C_o - C_e) \cdot V}{m} \quad (6.4)$$

Όπου,

q_e : η συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης στον προσροφητή μετά από την ισορροπία σε mg προσροφήματος/g προσροφητή

C_o : η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα σε mg/l

C_e : η συγκέντρωση του προσροφήματος στην κύρια υγρή μάζα μετά την επίτευξη της ισορροπίας σε mg/L

V : ο όγκος της υγρής μάζας σε L

m: η μάζα του προσροφητή σε g

Έγινε μετατροπή της συγκέντρωσης διαλύματος (mg/l) σε γραμμομοριακή συγκέντρωση μετάλλου (mmol/l) σύμφωνα με τα μοριακά βάρη κάθε μετάλλου (Zn: 1mmol/l =65,38mg/l, Cd: 1mmol/l =112,41mg/l)

Στους παρακάτω πίνακες 6.2, 6.3 και 6.4 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της προσρόφησης των υλικών σε mol μετάλλου ανά γραμμάριο, της σταθεράς του Thomas και του συντελεστή συσχέτισης όπως αυτά προέκυψαν από το μοντέλο του Thomas. Επίσης δίδεται και η μέγιστη προσροφητική ικανότητα χωρίς τη χρήση του μοντέλου.

Πίνακας 6.2: Παράμετροι του μοντέλου Thomas για το κάδμιο

Πείραμα	kth (L/mol h)	q _{max} (mmol/g)	R ²	q _e (mmol/g)
1 mM Cd 3 grm ζεόλιθος	0,03	0,38	0,79	1,01
1 mM Cd 3 grm πυρηνόξυλο	0,07	0,21	0,75	0,41
1 mM Cd 3 grm κομπόστ	0,05	0,44	0,97	1,45
5 mM Cd 3 grm ζεόλιθος	0,002	2,67	0,93	3,39
5 mM Cd 3 grm πυρηνόξυλο	0,01	0,54	0,87	4,18
5 mM Cd 3 grm κομπόστ	0,004	3,32	0,96	8,25
5 mM Cd 30 grm ζεόλιθος	0,01	1,11	0,98	4,95
5 mM Cd 30 grm πυρηνόξυλο	0,01	1,23	0,84	1,35
5 mM Cd 30 grm κομπόστ	0,01	1,66	0,87	7,23
10 mM Cd 3 grm ζεόλιθος	0,04	0,37	0,33	2,25
10 mM Cd 3 grm πυρηνόξυλο	0,05	0,62	0,31	2,77
10 mM Cd 3 grm κομπόστ	0,05	0,66	0,51	2,99

Πίνακας 6.3: Παράμετροι του μοντέλου Thomas για το ψευδάργυρο

Πείραμα	kth (L/mol h)	q _{max} (mmol/g)	R ²	q _e (mmol/g)
1 mM Zn 30 grm ζεόλιθος	0,02	1,11	0,94	0,27
1 mM Zn 30 grm πυρηνόξυλο	0,09	0,53	0,81	0,22
1 mM Zn 30 grm κομπόστ	0,05	1,06	0,83	0,42
1 mM Zn 3 grm ζεόλιθος	0,02	0,16	0,45	0,06
1 mM Zn 3 grm πυρηνόξυλο	0,04	0,20	0,62	0,11
1 mM Zn 3 grm κομπόστ	0,02	0,28	0,89	0,08
5 mM Zn 3 grm ζεόλιθος	0,01	0,04	0,61	0,02
5 mM Zn 3 grm πυρηνόξυλο	0,03	0,01	0,78	0,0003
5 mM Zn 3 grm κομπόστ	0,03	0,12	0,79	0,04
10 mM Zn 30 grm ζεόλιθος	0,01	4,14	0,85	1,48
10 mM Zn 30 grm πυρηνόξυλο	0,01	8,89	0,92	1,66
10 mM Zn 30 grm κομπόστ	0,01	7,38	0,98	2,99
15 mM Zn 3 grm ζεόλιθος	0,00	1,34	0,86	0,01
15 mM Zn 3 grm πυρηνόξυλο	0,00	0,35	0,58	0,21
15 mM Zn 3 grm κομπόστ	0,06	0,37	0,87	0,24

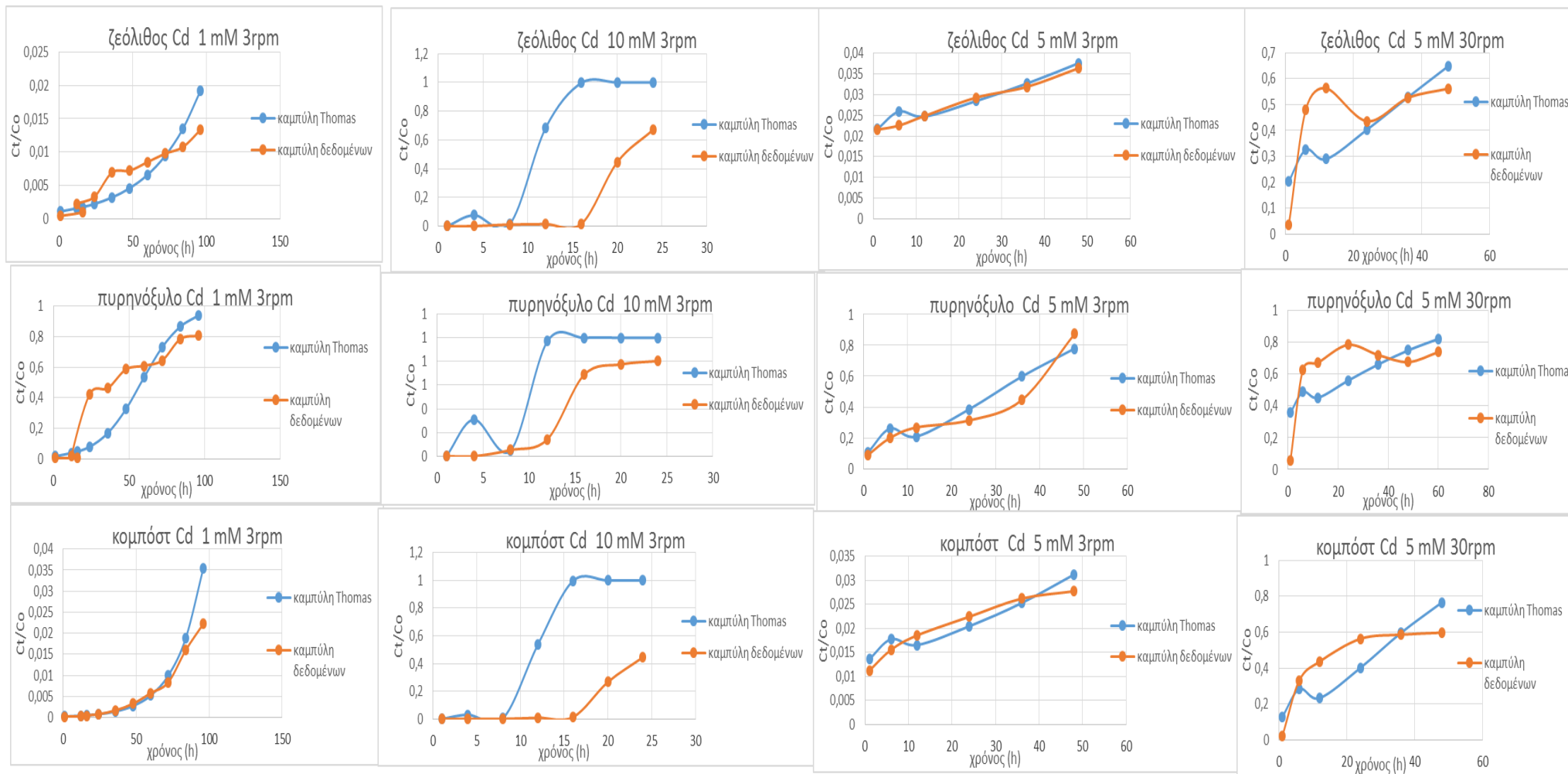
Πίνακας 6.4: Παράμετροι του μοντέλου Thomas για το μίγμα

Πείραμα	kth (L/mol h)	q _{max} (mmol/g)	R ²	q _e (mmol/g)
5 mM Cd 3 grm ζεόλιθος	2,64E-02	0,14	0,52	2,60
5 mM Cd 3 grm πυρηνόξυλο	3,72E-02	0,15	0,84	0,65
5 mM Cd 3 grm κομπόστ	2,52E-02	0,31	0,73	4,83
5 mM Zn 3 grm ζεόλιθος	2,98E-03	0,09	0,47	2,99
5 mM Zn 3 grm πυρηνόξυλο	6,70E-03	0,14	0,89	0,09
5 mM Zn 3 grm κομπόστ	5,96E-03	0,33	0,55	4,58

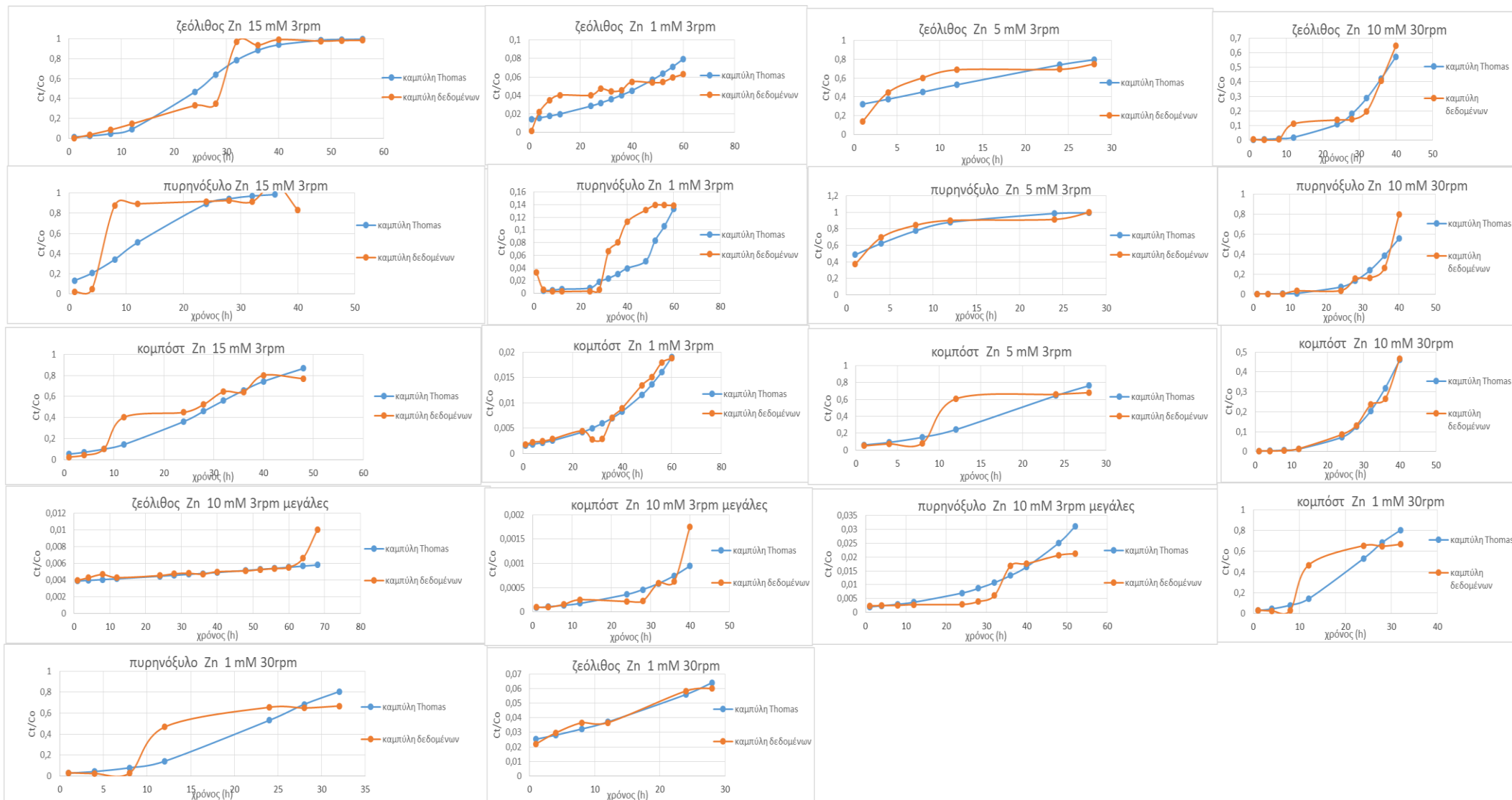
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των παραπάνω πινάκων διαπιστώνεται ότι οι τιμές προσροφητικότητας του μίγματος για τον ψευδάργυρο είναι υψηλότερες. Ωστόσο αυτό δεν επηρεάζει ποιοτικά τα αποτελέσματα της επιλεκτικότητας των υλικών στα μέταλλα καθώς οι διαφορές είναι μικρές.

Γενικότερα, από τους τρεις παραπάνω πίνακες παρατηρούμε ότι υπάρχουν αποκλίσεις στη συγκέντρωση της προσροφημένης φάσης στον προσροφητή (q) ανάμεσα στο μοντέλο του Thomas και στα πειραματικά δεδομένα. Αυτό οφείλεται σε σφάλματα και από τις δύο πλευρές. Από την πλειοψηφία των συντελεστών συσχέτισης, R^2 παρατηρείται ότι οι γραμμές τάσεις δεν αποδίδουν με καλή ακρίβεια την καμπύλη από όπου υπολογίζονται οι παράμετροι του μοντέλου και συνεπώς και το q_{\max} . Οι καμπύλες αποτελούνται από πολλές διακυμάνσεις και συνεπώς η στατιστική γραμμικοποίησή της δεν συνίσταται. Σημαντικό γεγονός αποτελεί επίσης, ότι η συγκέντρωση του μετάλλου στο υλικό υπολογίζεται από το μοντέλο από το σύνολο των δεδομένων, τα οποία δεν έχουν αξιοπρόσεκτα σφάλματα, σε αντίθεση με τον τύπο (6.4) ο οποίος χρησιμοποιεί την αρχική και τη τελευταία τιμή της συγκέντρωσης του διαλύματος αποκλείοντας τις ενδιάμεσες. Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί ότι η τελική τιμή της συγκέντρωσης δεν βρίσκεται στην ισορροπία αλλά πριν από αυτήν αυξάνοντας κατά πολύ το σφάλμα. Αυτό συμβαίνει σε αρκετά από τα πειράματα, καθώς αυτά διακόπηκαν μετά από ορισμένα χρονικά διαστήματα, εφόσον δεν υπήρχαν ενδείξεις ισορροπίας χωρίς να ακολουθήσουν μετρήσεις των δειγμάτων. Διευκρινίζεται επίσης ότι, οι μετρήσεις έγιναν μετά το πέρας της διαδικασίας τριών ή περισσότερων πειραμάτων. Συνεπώς σε κάθε περίπτωση πιο αξιόπιστες τιμές πρέπει να θεωρούνται αυτές του μοντέλου.

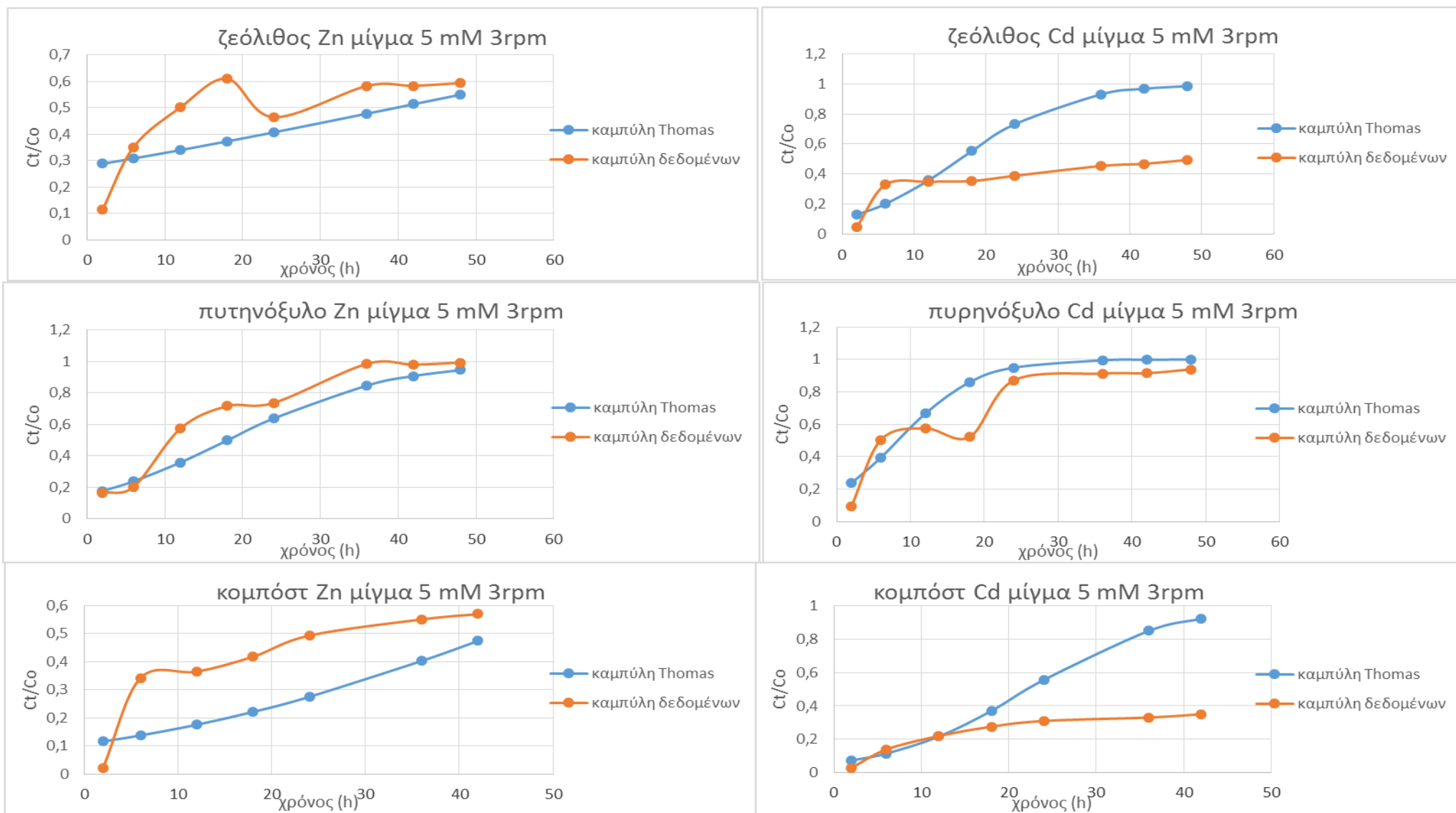
Για να γίνει αξιολόγηση της προσομοίωσης του μοντέλου του Thomas στα πειραματικά δεδομένα δημιουργήθηκαν τα διαγράμματα που ακολουθούν. Μέσω των διαγραμμάτων αυτών επιτυγχάνεται ποιοτικά η προσαρμοστικότητα του μοντέλου μέσω οπτικής σύγκρισης, δηλαδή εξετάζεται κατά πόσο συμπίπτουν η καμπύλη των δεδομένων και η καμπύλη που προκύπτει από το μοντέλο του Thomas.



Διαγράμματα 6.34: Σύγκριση διαγραμμάτων C_t/C_0 προς χρόνο (ώρες) για τα πειράματα καδμίου, όπως προκύπτουν από το μοντέλο του Thomas (μπλε γραμμή) και από τα πειραματικά δεδομένα (πορτοκαλί γραμμή)



Διαγράμματα 6.35: Σύγκριση διαγραμμάτων C_t/C_o προς χρόνο για τα πειράματα ψευδαργύρου, όπως προκύπτουν από το μοντέλο του Thomas (μπλε γραμμή) και από τα πειραματικά δεδομένα (πορτοκαλί γραμμή):



Διαγράμματα 6.36: Σύγκριση διαγραμμάτων C_t/C_0 προς χρόνο για το πείραμα μίγματος ψευδαργύρου και καδμίου, όπως προκύπτουν από το μοντέλο του Thomas (μπλε γραμμή) και από τα πειραματικά δεδομένα (πορτοκαλί γραμμή)

Από τα παραπάνω διαγράμματα προκύπτει ότι το μοντέλο του Thomas έχει πολύ καλή προσομοίωση στα δεδομένα του καδμίου, του ψευδάργυρου καθώς και του μίγματος. Παρουσιάζονται κάποιες αποκλίσεις μεταξύ των πραγματικών και των θεωρητικών δεδομένων στη συγκέντρωση 10mM του καδμίου, ωστόσο αυτό μπορεί να οφείλεται σε άλλες παραμέτρους, όπως σφάλμα στις πειραματικές μετρήσεις. Η μη ακριβής ταύτιση των δύο καμπυλών στα διαγράμματα οφείλεται κυρίως στην αδυναμία του μοντέλου να περιγράψει τον ακριβή τρόπο προσρόφησης των μετάλλων στα υλικά καθώς αυτό προϋποθέτει αμελητέα αξονική διασπορά στη στήλη προσρόφησης κάτι που ασφαλώς δεν είναι ρεαλιστικό. Επίσης, το μοντέλο προϋποθέτει την παραδοχή ότι η κινητήρια δύναμη υπακούει στη δεύτερη τάξη αναστρέψιμη κινητική αντίδραση, κάτι το οποίο μπορεί να μεταβάλλεται ανάλογα με το υλικό, το μέταλλο και τον τρόπο προσρόφησης αυτού. Από την άλλη πλευρά σφάλματα στις μετρήσεις είναι πολύ πιθανό να υπάρχουν καθώς εμπλέκεται ο ανθρώπινος παράγοντας που σε καμία περίπτωση δεν δύναται να εκμηδενιστεί.

Εξάλλου, οι στήλες προσρόφησης από μόνες τους δεν εξασφαλίζουν πλήρη ροή του διαλύματος μέσω του συνόλου των πόρων του υλικού και είναι επίσης πιθανή η διαφυγή του μέσω προτιμητέων οδών, ωστόσο αυτό μπορεί να συμβεί στην εφαρμογή των υλικών στο υπόγειο νερό και συνεπώς να μην εκλαμβάνεται ως απόκλιση από τη πραγματικότητα. Για βελτίωση του παραπάνω φαινομένου έχουν προταθεί αρκετές λύσεις από τους Smajstrla, A.(1985), Sentenac et al (2001), Charbeneau (2000), Boulding (2004) με σκοπό κυρίως τα εσωτερικά τοιχώματα της στήλης να γίνουν περισσότερο τραχύ.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Συνοψίζοντας τα αποτελέσματα της εργασίας, το ώριμο κομπόστ έχει επικρατήσει σχεδόν σε όλα τα διαγράμματα όσον αφορά την μεγαλύτερη απομάκρυνση μετάλλου, ενώ δεύτερο έρχεται ο ζεόλιθος και τρίτο το πυρηνόξυλο. Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγουν και τα πειράματα της ιοντοανταλλαγής με τη μεγαλύτερη τιμή να έχει το κομπόστ 50meq/100 gr και να ακολουθεί ο ζεόλιθος με 2meq/100 gr και το πυρηνόξυλο με 0.5meq/100 gr

Το μοντέλο του Thomas μπορεί να θεωρηθεί αξιόπιστο για την προσομοίωση των τριών αυτών υλικών και των δύο μετάλλων για πειράματα στήλης. Για τη συγκέντρωση των 5mM και την ταχύτητα 3 rpm (1ml/min) και η οποία επικρατεί στα υπόγεια νερά προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- ✓ Η προσροφητικότητα του κομπόστ υπολογίστηκε από το μοντέλο ίση με 0.12mmol/gr για τον ψευδάργυρο με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0,79$, ενώ για το κάδμιο ήταν 3.32 mmol/gr με $R^2=0,96$ αντίστοιχα.
- ✓ Στο ζεόλιθο η μεγαλύτερη προσροφητικότητα ήταν 0.04mmol/gr για τον ψευδάργυρο με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0,61$, ενώ για το κάδμιο ήταν 2.67 mmol/gr με $R^2=0,93$.
- ✓ Το πυρηνόξυλο είχε προσροφητικότητα 0.01mmol/gr για τον ψευδάργυρο με συντελεστή συσχέτισης $R^2=0,78$ και για το κάδμιο η προσροφητικότητα ήταν 0.54mmol/gr με $R^2=0.87$.

Από τα πειράματα της ιοντοανταλλαγής που επαληθεύουν τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης των μετάλλων και εξαιτίας της μεταβολής του pH κατά τη διάρκεια των πειραμάτων προκύπτει ότι ο κύριος μηχανισμός ρόφησης είναι η ιοντοανταλλαγή κυρίως στο κομπόστ και έπειτα στο ζεόλιθο. Επίσης, σε αυτό συνηγορεί ότι τα υλικά απομακρύνουν ελάχιστη ποσότητα μετάλλου στα πειράματα εκρόφησης, κάτι που σημαίνει ότι έχουν αναπτυχθεί ισχυροί δεσμοί προσρόφησης και συνεπώς η φυσική ρόφηση φαίνεται να λαμβάνει χώρα σε πολύ μικρό ποσοστό. Η χημική προσρόφηση δεν μπορεί να αποκλειστεί από τα πειραματικά αποτελέσματα, ωστόσο επειδή οι δεσμοί που σχηματίζονται εξαιτίας της απαιτούν μεγάλα ποσά ενέργειας, μπορεί να θεωρηθεί απύσχα στα παρόντα πειράματα. Η υδρόλυση καδμίου και ψευδαργύρου γίνεται σε pH πάνω από 9, μια τιμή που σε καμία στιγμή δεν εντοπίστηκε στα πειράματα, οπότε η απομάκρυνση των μετάλλων δεν υφίσταται λόγω αυτού του φαινομένου.

Όσον αφορά την επιλεκτικότητα των υλικών, τα αποτελέσματα του μίγματος δείχνουν ότι ο ζεόλιθος έχει μεγαλύτερη προσροφητικότητα στο κάδμιο, το κομπόστ σε ψευδάργυρο, ενώ στο πυρηνόξυλο τα δύο μέταλλα ανταγωνίζονται μεταξύ τους για τις θέσεις προσρόφησης με ισόποσο τελικό καταμερισμό συγκεντρώσεων.

Επίσης, η εκρόφηση των στηλών έδειξε ότι πολύ μικρή συγκέντρωση εκροφάται από τις στήλες της τάξεως του 1% και αυτό διαρκεί για το πολύ 35 ώρες από την αρχή της εκρόφησης. Το πυρηνόξυλο έδειξε ότι εκροφάει μεγαλύτερη ποσότητα μετάλλου και ακολουθεί ο ζεόλιθος και το κομπόστ.

Από τους συντελεστές συσχέτισης των συγκεντρωτικών αποτελεσμάτων των πινάκων πίνακα 6.2 και 6.3 φαίνεται ότι το μοντέλο του Thomas έχει καλύτερη ανταπόκριση σε μεγάλες ταχύτητες ροής, της τάξεως 10 ml/min.

Όσον αφορά τη συγκέντρωση παρατηρείται ότι όσο αυτή αυξάνεται, αυξάνεται και η ικανότητα προσρόφησης. Η υψηλή συγκέντρωση παρέχει μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη για προσρόφηση σύμφωνα με τον D. Bulgariu et al., (2012).

Η ειδική επιφάνεια δεν φαίνεται να επηρεάζει την προσρόφηση στο κομπόστ και το πυρηνόξυλο, εφόσον οι τιμές τους ήταν σχετικά μικρές. Ωστόσο, η ειδική επιφάνεια του ζεόλιθου έχει αποδειχθεί ότι είναι ο βασικός παράγοντας προσρόφησης μετάλλων, κυρίως λόγω της πολύπλοκης δομής και εσωτερικής επιφάνειας.

Σφάλματα από πειραματικής πλευράς είναι πιθανό να εντοπιστούν στην αραίωση των δειγμάτων, παρόλη την τήρηση της προ απαιτούμενης διαδικασίας, στη μη επαρκή έκπλυση των αναλώσιμων πριν τη λήψη επόμενου δείγματος και στη μη ακριβή καταγραφή του χρονικού διαστήματος λήψης του δείγματος. Επίσης το μηχάνημα ανάλυσης των δειγμάτων θα μπορούσε να παρουσιάσει λανθασμένες ενδείξεις εξαιτίας κυρίως της ευαισθησίας του στην ύπαρξη σωματιδίων στο υγρό του διαλύματος, αλλά και της μη ακριβούς ανίχνευσης της συγκέντρωσης μετάλλων σε κάποιο εύρος αυτών, κάτι το οποίο οφείλεται στην κατασκευαστική του λειτουργία. Επίσης η θερμοκρασία που επικρατούσε στο δωμάτιο διεξαγωγής των πειραμάτων δεν είχε σταθερή τιμή αλλά διακυμαινόταν στα όρια 18-24°C, ωστόσο η αυξομείωση σε αυτό το εύρος δεν μπορεί να θεωρηθεί ότι έχει σοβαρό αντίκτυπο στην αλλοίωση των αποτελεσμάτων.

Προτάσεις για συνέχιση ή ανάπτυξη της παρούσας εργασίας:

- Εξέταση οργανικών ρύπων όπως BTEX ή βενζόλιο
- Σύγκριση άλλων υλικών ή μεταποίηση των παρόντων για προσρόφηση
- Ενδεδειγμένα πειράματα για εξακρίβωση της εσωτερικής δομής των υλικών και αποσαφήνιση του μηχανισμού ρόφησης.
- Διεξαγωγή πειραμάτων σε χαμηλότερες θερμοκρασίες που θα προσομοιώνουν καλύτερα την θερμοκρασία που επικρατεί στα υπόγεια νερά π.χ. 10°C.
- Εύρεση πιθανού καλύτερου μοντέλου για προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων κυρίως για μικρές ταχύτητες ροής, όπως το μοντέλο Bohart – Adams.
- Δημιουργία υπολογιστικού προγράμματος εφόσον έχουν πραγματοποιηθεί οι παραπάνω προτάσεις, μέσω του οποίου θα γίνεται ανάλυση και μοντελοποίηση για την εύρεση του βέλτιστου υλικού για προσρόφηση.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Εργαστήρια

Τα εργαστήρια στα οποία πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα παρουσιάζονται παρακάτω:

Εργαστήριο διαχείρισης τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων, τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, πολυτεχνείο Κρήτης, καθ. Ε. Γιδαράκος. Έλαβαν χώρα τα πειράματα στήλης, pH, ιοντοανταλλαγής, υγρασίας.

Εργαστήριο ανόργανης γεωχημείας, οργανικής γεωχημείας και οργανικής πετρογραφίας, τμήματος Ορυκτών Πόρων, πολυτεχνείου Κρήτης, υπευθ. Πεντάρη (αναπληρώτρια καθηγήτρια). Μέτρηση συγκεντρώσεων μετάλλων στα δείγματα.

Εργαστήριο τεχνολογίας και διαχείρισης περιβάλλοντος, τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος, πολυτεχνείο Κρήτης, καθ. Ε. Διαμαντόπουλος, υπευθ. Κουκουράκη Ελισάβετ. Μέτρηση συγκεντρώσεων μετάλλων στα δείγματα.

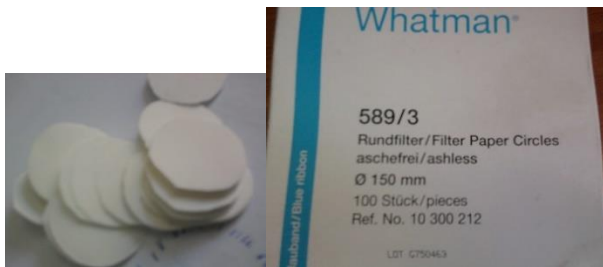
Εργαστήριο Εμπλουτισμού, τμήματος Μηχανικών ορυκτών πόρων, πολυτεχνείου Κρήτης, καθ. Σταμπολιάδης Μέτρηση της ειδικής επιφάνειας.

Πληροφορίες μηχανημάτων, υλικών και αναλώσιμων

- Ζυγαριά ακριβείας εταιρείας Lean engineering με χαρακτηριστικά max 30/60kg, e:0,01/0,02 kg, min:0,2kg, T=-max
- Περισταλτική αντλία *Watson Marlow 205s*



- Φίλτρα διήθησης κυκλικά *Whatman*, πορώδες 150mm



- Φίλτρα σύριγγας *Acrodisc* διάμετρο 25mm, πορώδες 0.45μm



- Ψευδάργυρος
- Εξαένυδρος νιτρικός ψευδάργυρος $N_2O_6Zn6H_2O$ εταιρείας *fluka*
- Κάδμιο νιτρικό τετραένυδρο $Cd(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ εταιρείας *fluka*



- Μηχάνημα φυγοκέντρησης (compact centrifuge 2-5) εταιρείας Sigma max rpm 3.900



- Μηχάνημα ανακίνηση 3015 εταιρείας GFL με συχνότητα ανακίνησης 20 - 300 rpm



- Ο φυσικός ζεόλιθος προμηθεύτηκε από την εταιρεία S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.
- Το πυρηνόξυλο λήφθηκε από τριφασικό ελαιουργείο της περιοχής Κουνουπιδιανά Ακρωτηρίου
- Το κομπόστ που μελετήθηκε ελήφθει από το εργοστάσιο μηχανικής διαλογής και κομποστοποίησης στη περιοχή Μουζουρά Ακρωτηρίου
- Μηχάνημα προσδιορισμού ειδικής επιφάνειας (BET) Nova 2200 Quanta Chrome
- Αναλώσιμα



- Μάσκα



- Ατομικός προσροφητικός φασματομετρητής (0,05-10) AAS5 FL Flame Spectrometer
CARL - ZEISS – TECHNOLOGY

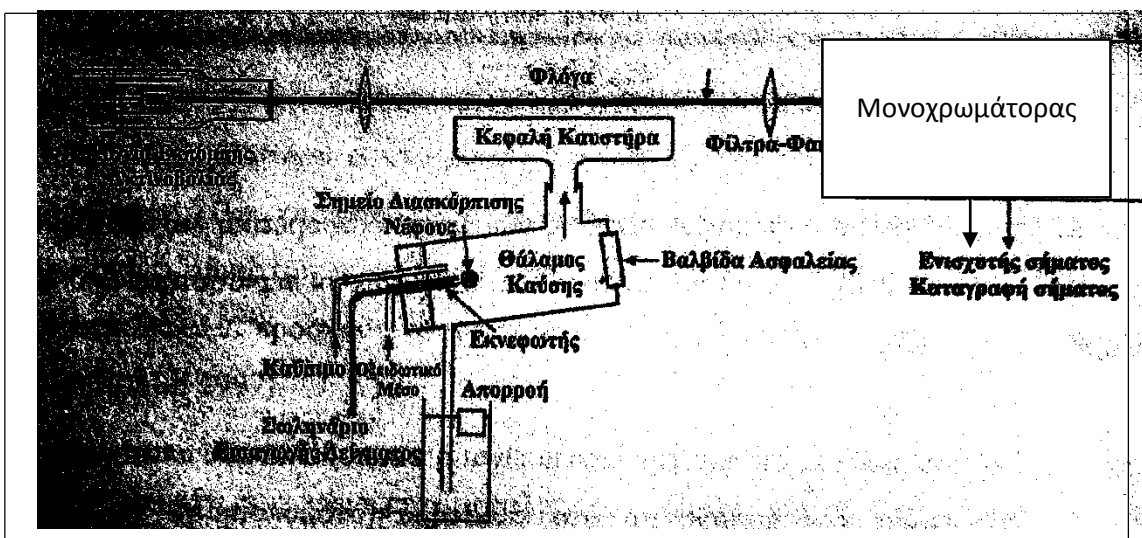


- Ατομικός προσροφητικός φασματομετρητής Elmer A Analyst 100



Ατομικός προσροφητικός φασματομετρητής

Ο ατομικός προσροφητής χρησιμοποιήθηκε για την εύρεση της συγκέντρωσης των δειγμάτων από τα ζητούμενα μέταλλα. Η ΦΑΑΦ συγκαταλέγεται στις οπτικές μεθόδους ανάλυσης, όπως η φασματοσκοπία ακτίνων χ φθορισμού κ.α.. Το μοντέλο του εργαστηρίου είναι Elmer A Analyst 100. Η αρχή της μεθόδου περιλαμβάνει την μέτρηση της απορροφημένης ακτινοβολίας από άτομα στη θεμελιώδη κατάσταση για το στοιχείο που εξετάζεται. Η διάταξη της μεθόδου περιλαμβάνει μια πηγή ακτινοβολίας, ένα κελί ατμοποίησης του δείγματος και ένα ανιχνευτή μονοχρωμάτορα.



Σχήμα Π.1: Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Gill 1997)

Η πηγή της ακτινοβολίας αποτελείται συνήθως από μια κυλινδρική καθοδική λυχνία. Το εσωτερικό του κυλίνδρου αποτελείται από το στοιχείο προς ανίχνευση. Εφαρμόζοντας τάση στη λυχνία ιονίζουμε το αέριο που υπάρχει στο εσωτερικό της. Τα κατιόντα του αερίου κατευθύνονται προς την κάθοδο της λυχνίας όπου συγκρούονται με τα άτομα του προς ανίχνευση στοιχείου. Τα παραπάνω έχουν σαν αποτέλεσμα τα άτομα από την κάθοδο να απομακρύνονται ιονισμένα και τελικά να εκπέμπουν ακτινοβολία(μήκους κύματος από ορατό έως υπεριώδες) η οποία είναι χαρακτηριστική για το στοιχείο που ανιχνεύουμε.

Η ακτινοβολία που εκπέμπεται από την λυχνία είναι η ακτινοβολία που απαιτείται για να ιονίσει τα άτομα που παράγονται στο καυστήρα (ατομοποίηση). Τα άτομα απορροφούν την ακτινοβολία που απαιτείται για την μετάπτωση από μια θεμελιώδη κατάσταση σε μια διεγερμένη. Η απορρόφηση είναι ανάλογη της συγκέντρωσης των ατόμων του προς ανίχνευση στοιχείου και ακολουθεί το νόμο του Lambert-Beer.

$$A = \log \frac{P_o}{P} = -\log T = \varepsilon * b * c$$

Όπου

A η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

P_o η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T η διαπερατότητα

b η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

ε μοριακή απορροφητικότητα

c συγκέντρωση (Πεντάρη 2002)

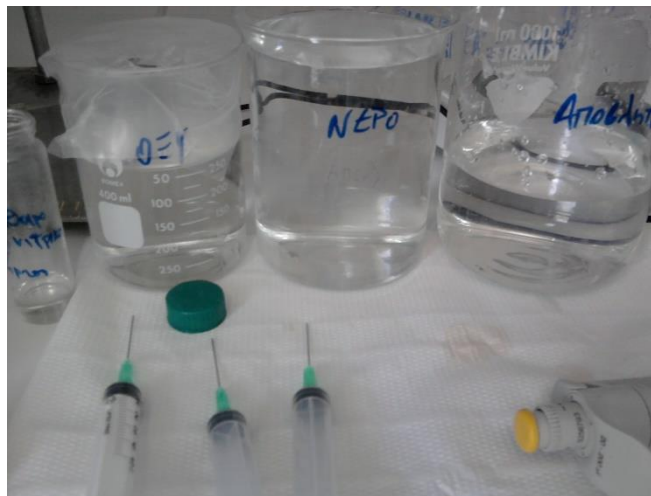
Φωτογραφίες πειραμάτων



Φ1 Πειραματική διάταξη I



Φ2 Πειραματική διάταξη II



Φ3 Αναλώσιμα



Φ4 Δεξαμενή διαλύματος



Φ5 Μικρές στήλες



Φ6 Μεγάλες στήλες

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

- A. Φιλιππίδης, A. Κασώλη-Φουρναράκη, «Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου», σελ., 506-515. Πρακτικά 1ου Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλογίας και Γεωχημείας, Ε.Γ.Ε., 12-13, Κοζάνη 2000.
- A. Παυλοπούλου, «Μελέτη συγκεντρώσεων καδμίου σε επιφανειακά νερά που απορρέουν στον κόλπο Καλλονής» διπλωματική εργασία, εποπτεύων καθηγητής Θ. Λέκκας, Μυτιλήνη 2009.
- A. Ν. Μιχόπουλος, «Ισόθερμες προσρόφησης του Cu(II), Zn(II), Ni(II) και Cd(II) από καοлинίτη καθώς και από δύο εδάφη της τάξεως των Afisols», μεταπτυχιακή εργασία στο Γεωπονικό πανεπιστήμιο θηρών, Αθήνα 2010.
- A. Κωνσταντία, «Μελέτη προσρόφησης ιόντων μολύβδου και νικελίου από μη απομελανωμένη μηχανική χαρτομάζα», διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, σχολή Χημικών Μηχανικών Τομέας Ι: Χημικών επιστημών, Αθήνα 2011.
- B. Κ. Τσιούμα, «Διερεύνηση της επίδρασης της ηλικίας ιλύος στην προσρόφηση των ουσιών Nonylphenol (NP), Triclosan (TCS) και Bisphenol A (BPA) – Υπολογισμός κινητικών προσρόφησης κατά Freundlich» Μεταπτυχιακή Διατριβή της Βασιλική Κ. Τσιούμα Πανεπιστήμιο Αιγαίου τμήμα Περιβάλλοντος Πρόγραμμα μεταπτυχιακών σπουδών ΘΕΟΦΡΑΣΤΕΙΟ Π.Μ.Σ: περιβαλλοντική και οικολογική μηχανική, Μυτιλήνη 2006.
- B. Αντωνόπουλος, «Ποιότητα Νερού και Ρύπανση Υδατικών Πόρων», Τομέας Εγγείων Βελτιώσεων, Εδαφολογίας και Γεωργικής Μηχανικής, Τμήμα Γεωπονίας, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Θεσσαλονίκη 2002.
- M Τσέζος, Ε. Ρεμουντάκη, «Εισαγωγή στην Επιστήμη & Τεχνολογία Προστασίας του Περιβάλλοντος», Βοηθητικές Σημειώσεις, Αθήνα 2010.
- Δ. Δημονίτσας, Γ. Λουράκης, «Αγρονομική αξιολόγηση του παραγόμενου κομπόστ των κλαδοκαθαρών του δήμου Ηρακλείου», πτυχιακή εργασία, εργαστηριακό τεχνολογικό εκπαιδευτικό ίδρυμα Κρήτης, σχολή τεχνολογίας γεωπονίας, τμήμα θερμοκηπιακών καλλιεργειών και ανθοκομίας, Ηράκλειο 2008.
- Δ. Ρούτσιος, «Ανάπτυξη κυτταρικού βιοαισθητήρα για την ανίχνευση βαρέων μετάλλων», ερευνητική εργασία στα πλαίσια μεταπτυχιακού διπλώματος, επιβλέπων καθηγητής Σ. Κίντζιος, Αθήνα 2012.
- Δ. Σαμαρά, «Επιλογή δασοπονικών ειδών για αστική χρήση σε σχέση με τη συμπεριφορά τους προς τα βαρέα μέταλλα», διδακτορική διατριβή, Θεσσαλονίκη 2011.
- Ε. Διαμαντόπουλος, «Χημικές διεργασίες υγρών αποβλήτων», σημειώσεις μαθήματος, Χανιά 2012.
- Ε. Γιδάρacos, M Αϊβαλιώτη, «Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπόγειων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους». Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη 2005.
- Ε. Χρυσού, «Επιβάρυνση με βαρέα μέταλλα εδαφών της υδρολογικής λεκάνης Κερίτη-Ν.Χανίων», πτυχιακή εργασία, Χανιά 2007.
- Θ. Βλαχογιάννη, Αθ. Βαλαβανίδης «Δοκιμασίες τοξικότητας και οικοτοξικότητας σε υδρόβιους οργανισμούς», Εργαστήριο Χημείας Περιβάλλοντος Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Αθηνών, Αθήνα 2010.

Ι. Βαλαβάνη, «Χημεία Συμπλόκων Ενώσεων του Καδμίου με το Βενζοτρίαζόλιο και Υποκατεστημένα Παράγωγά του ως Υποκαταστάτες, Προηγμένα Πολυμερικά και Νανοδομημένα Υλικά», Μεταπτυχιακό Δίπλωμα Ειδίκευσης, Επιβλέπων Καθηγητής: Σπύρος Π.Περλεπές, Πάτρα 2012.

Μ. Β. Αϊβαλιώτη, «Αποκατάσταση υδάτων ρυπασμένων από ΒΤΕΧ και ΜΤΒΕ με χρήση φυσικού και τροποποιημένου διατομίτη – Σύγκριση και συνδυασμός με άλλα φυσικά προσροφητικά υλικά» Διδακτορική Διατριβή στα πλαίσια του προγράμματος μεταπτυχιακών σπουδών «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική, Χανιά 2012.

Μ. Καββαδάς, Μ. Πανταζίδου, «Στοιχεία περιβαλλοντικής γεωτεχνικής» Έκδοση Ε.Μ. Πολυτεχνείου, Σεπτέμβριος 2007.

Μ. Καββαδάς, «Θεμελιώσεις», σημειώσεις μαθήματος (2008).

Ο. Αϊνατζή, Α. Πατεράκη, «Μέθοδοι διαχείρισης ρύπανσης εδαφών και υπόγειων υδάτων» Πτυχιακή εργασία, εποπτεύων καθηγητής Φ. Παυλουδάκης, Κοζάνη 2012.

Π. Πετρίδης, Χ. Καρασαββίδης, «Ζεόλιθος: Μια Συνοπτική Προσέγγιση» Περιφέρεια Δυτικής Μακεδονίας Περιφερειακή Ενότητα Καστοριάς Διεύθυνση Αγροτικής Οικονομίας και Κτηνιατρικής, Καστοριά 2012.

Π. Μακρή, «Ορυκτές πρώτες ύλες: θετικές και αρνητικές επιδράσεις στον άνθρωπο» παρουσίαση, Αύγουστος 2011.

Σ. Σωτηρόπουλος, «Διερεύνηση της συμπεριφοράς μακροθρεπτικών βαρέων μετάλλων στο σπανάκι με την επαναχρησιμοποίηση της λύσος του βιολογικού καθαρισμού Καλαμάτας», μεταπτυχιακή εργασία, Πάτρα 2011.

Χ. Φελεσκούρα, Ε. Παπαιωάννου, «Σύγχρονες τεχνολογίες ανακύκλωσης απορριμμάτων: διαχείριση και ενεργειακή αξιοποίηση απορριμμάτων», διπλωματική ΤΕΙ Χαλκίδας, σχολή τεχνολογικών εφαρμογών, τμήμα ηλεκτρολογίας, Μάιος 2004.

Χ. Παπαδέλης, «Αξιολόγηση της εδαφικής ποιότητας για την αποκατάσταση υποβαθμισμένων εδαφών στην περιοχή των Ταγαράδων», μεταπτυχιακή διατριβή, (2009).

Ξένη βιβλιογραφία

Axe, L., Anderson, P.R., «Intraparticle diffusion of metal contaminants in amorphous oxide minerals», E.A. (ed.), Adsorption of Metals by Geomedia: Academic Press, San Diego, Calif., pp. 193–208 (1998).

Barrow, N.J., «Testing a mechanistic model. II. The effects of time and temperature on the reaction of zinc with a soil: J. Soil Sci», v. 37, pp. 277–286 (1986).

Backes, C.A., McLaren, R.G., Rate, A.W., and Swift, R.S., «Kinetics of cadmium and cobalt desorption from iron and manganese oxides», Soil Sci. Soc. Am. J., v. 59, pp. 778–785 (1995).

Boulding, J.R., Ginn, J.S., «Practical Handbook of Soil, Vadose Zone, and Ground-Water Contamination: Assessment, Prevention, and Remediation», Lewis Pub, Boca Raton, Fla. London, 691 p. (2004).

Charbeneau, R.J., «Groundwater Hydraulics and Pollutant Transport», Prentice Hall. 593 pp (2000).

David L. Bish, «EFFECTS OF EXCHANGEABLE CATION COMPOSITION ON THE THERMAL EXPANSION/CONTRACTION OF CLINOPTILOLITE» Los Alamos National Laboratory, Earth and Space Sciences Division Los Alamos, New Mexico 87545 (1984).

Davis, J.A., and Hayes, K.F., «Geochemical processes at mineral surfaces: an overview», J.A., and Hayes, K.F. (eds.), *Geochemical Processes at Mineral Surfaces*, American Chemical Society Symposium Series 323: American Chemical Society, Washington, D.C., pp. 2–18 (1986).

Dumitru Bulgariu a,c, Laura Bulgariu b, «Sorption of Pb(II) onto a mixture of algae waste biomass and anion exchanger resin in a packed-bed column», (2012).

E.R.Allen, D.W. Ming, In *natural Zeolites' 93* D.W.Ming, F.A..Mumpton (editors), Blockport, New York, page 477 (1995).

E.H. Papaioannou, S.I. Patsiosa, A.J. Karabelasa, Corresponding, N.A. Philippopoulos, «Characterization of condensates from an indirect olive oil pomace drying process: The effect of drying temperature», (2013).

F. Helfferich, «Ion Exchange», Dover Publications Inc., New York, (1995)

Haggerty, G. M. and R.S. Bowman, «Sorption of chromate and other inorganic anions by organozeolite», *Environ. Sci. Technol.*, 28: 452-458, (1994).

Inglezakis Vassilis; Pouloupoulos Stavros, «Adsorption, Ion Exchange and Catalysis: Design of Operations and Environmental applications», εκδόσεις Elsevier 2006.

V.J. Inglezakis, H.P. Grigoropoulou, «Effects of operating conditions on the removal of heavy metals by zeolite in fixed bed reactors», *J. Hazard. Mater.B* 112 37–43 (2004).

Fran Solomon, «Impacts of Metals on Aquatic Ecosystems and Human Health» παρουσίαση.

Goldberg, S., and G. Sposito, «A chemical model of phosphate adsorption by soils. II. Noncalcareous soils» *Soil Sci. Soc. Am* (1984).

G.V.Tsitsishvili, «Occurrence, properties and utilization of natural zeolites», D Kallo, H.S.Sherry (editors), *Akademiai Kiado, Budapest*, page 367 (1988).

J.S. Han, «Stormwater filtration of toxic heavy metal ions using lignocellulosic materials selection process, fiberization, chemical modification, and mat formation», in: 2nd Inter—Regional Conference.

J. Plaza Cazón, M. Viera, E. Donati, E. Guibal, «Zinc and cadmium removal by biosorption on *Undaria pinnatifida* in batch and continuous processes».

James, R.O., Healy, T.W., «Adsorption of hydrolyzable metal ions at the oxide-water interface. II. -Charge reversal of SiO₂ and TiO₂ colloids by adsorbed Co(II), La(III), and Th(IV) as model systems», *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 40, pp. 53–64 (1972).

Kowalezyk, P., M. Sprynskyy, A.P. Terzyk, M. Lebedynets, J. Namiensnik and B. Buszewski, «Porous structure of natural and modified clinoptilolites», *Journal of Colloid and Interface Science*, 297: 77-85, (2006).

Lax, A., Roig, A. and Costa, F., «A method for determining the cation-exchange capacity of organic materials», *Plant Soil*, 94: 349-355 (1986).

McKenzie, R.M., «The sorption of cobalt by manganese minerals in soils», *Aust. J. Soil Res.*, v. 5, pp. 235–246 (1967).

M Soumaré A Demeyer, F.M.G Tack, M.G Verloo, «Chemical characteristics of Malian and Belgian solid waste composts».

M.V. Mier, R.P. Callejas, R. Gehr, B.J. Cisneros, P.J.J. Alvarez, «Heavy metal removal with Mexican clinoptilolite: multi-component ionic exchange», *Water Res.* 35 p. 373–378 (2001).

M. Šiljega, Š. Cerjan Stefanovića, M. Mazajb, N. Novak Tušarb, I. Arčonc, d, J. Kovačd, K. Margetaa, V. Kaučičb, «Structure investigation of As(III)- and As(V)-species bound to Fe-modified clinoptilolite tuffs»

Mohammad A. Al-Ghoutia, Majeda A.M. Khraishheb,*, Maha Tutuji, «Flow injection potentiometric stripping analysis for study of adsorption of heavy metal ions onto modified diatomite» (2004).

Martin-Kleiner, Z Flegar-Meštričb, R Zadroc, D Breljaka, S Stanović Jandaa, R Stojkovića, M Marušića, M Radačića, M Boranića, «The effect of the zeolite clinoptilolite on serum chemistry and hematopoiesis in mice»

Mumpton, F. A., «La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry», *Proc. Natl. Acad. Sci. USA.* 96: 3463-3470, (1999).

NABIOLLAH MANSOURI, NAVID RIKHTEGAR, HOMAYON AHMAD PANAHI, FARIDEH ATABI1, BEHROUZ KARIMI SHAHRAKI ,«Porosity, characterization and structural properties of natural zeolite- clinptilolite- as a sorbent», (2013).

OECD Environent monograph series No.104, risk reduction, «Cadmium background and national experience with reducing risk organization for economic cooperation and development», Paris 1995

Smajstrla, A., «A field lysimeter system for crop water use and water stress studies in humid regions», *Soil & Crop Science Society of Florida — Proceedings*, p. 28 (1985).

Sentenac, P., Lynch, R., Bolton, «Measurement of the side-wall boundary effect in soil columns using fibre-optics sensing», (2001).

Schultz, M.F., Benjamin, M.M., and Ferguson, J.F., «Adsorption and desorption of metals on ferrihydrite: reversibility of the reaction and sorption properties of the regenerated solid», *Environ. Sci. Technol.*, v. 21, pp. 863–869 (1987).

Vincenzino Vivacqua, Wanjing Xu, Gilles Hébrard, Loretta Y. Li, John R. Grace, «Modeling of zinc adsorption onto clinoptilolite in a slurry bubble column», *Original Research Article Chemical Engineering Science*, Volume 100, Pages 326-331, 30 August 2013.

V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou and H.P. Grigoropoulou, «Ion exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, and Cr³⁺ on natural clinoptilolite: selectivity determination and influence of acidity on metal uptake», *J. Colloid Interface Sci.*, 261 p.49–54 (2003).

P. Burn, D.K. Ploetz, A.K. Saha, D.C. Grant, M.C. Skriba, «Design and testing of natural/blended zeolite ion exchange columns» at West Valley, *AIChE Symp. Ser.* 83 p. 66–72 (1987).

P. Buat-Menard and Robert A. Duce, «Metal Transfer Across the Air-Sea», France 1987.

Pagnanelli, S. Mainelli, F. Veglio, L. Toro, «Heavy metal removal by olive pomace: biosorbent characterization and equilibrium modeling», Chem. Eng. Sci. 58 4709–4717 (2003).

Reardon, E.J, Kd's, «Can they be used to describe reversible ion sorption reactions in contaminant transport: Ground Water», v. 19, pp. 279–286 (1981).

Ιστοσελίδες

<http://amrita.vlab.co.in/?sub=2&brch=190&sim=606&cnt=1> (12/9/21013).

http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C02_Cd.htm (26/7/2013).

http://www.chem.uoa.gr/courses/organiki_1/oikotoxikologia/oiktx_K05.pdf (26/7/2013).

<http://chimikoergastirio.blogspot.gr/2010/03/blog-post.html> (27/9/2013).

http://www.loutrakiblog.gr/2013/02/blog-post_5130.html (5/8/2013).

<http://www.remco.com/ix.htm> (5/8/2013).

[http://www.olivepellet.gr/?p=productsMore&iProduct=19&sName=%D0%F5n%E7%ED%FC%EE%F5%EB%EF-%C5%EB%E9%DC%F2-\(%D0%F5n%DE%ED%E1\)](http://www.olivepellet.gr/?p=productsMore&iProduct=19&sName=%D0%F5n%E7%ED%FC%EE%F5%EB%EF-%C5%EB%E9%DC%F2-(%D0%F5n%DE%ED%E1)) (8/8/2013).

<http://www.istologos.gr/2008-06-23-10-18-00/2008-06-19-08-48-39/141-2009-02-08-12-40-10> (29/9/2013).

<https://sites.google.com/site/pyrhnoxylo/> «Πυρηνόξυλο», παρουσίαση του Στροφύλα Αριστείδη, Μηχανολόγος – Ηλεκτρολόγος (25/7/2013).

<https://www.osha.gov/dts/sltc/methods/inorganic/id121/id121.html> (21/8/2013), Αμερικανικό συνέδριο της κυβερνητικής βιομηχανικής υγιεινής, 1994.

<http://en.wikipedia.org/wiki/Clinoptilolite> «Κλινιπτόλιθος», βικιπέδια (30/7/2013).

<http://www.clinical.bioiatriki.gr/analysis/pdfs/a272.pdf> (30/7/2013).