

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ



ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΤΟΥ ΑΡΣΕΝΙΚΟΥ (As) ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ, ΜΕ ΧΡΗΣΗ ΙΠΤΑΜΕΝΗΣ
ΤΕΦΡΑΣ»**

ΟΝΟΜΑ ΦΟΙΤΗΤΗ ΠΟΥ ΕΡΓΑΣΤΗΚΕ:

ΑΝΔΡΕΑΔΗΣ ΙΩΑΝΝΗΣ

A.M: 2001.05.0031

Εξεταστική Επιτροπή:

**Ευάγγελος Διαμαντόπουλος, Καθηγητής (επιβλέπων)
Νικόλαος Νικολαΐδης, Αναπληρωτής Καθηγητής
Διονύσης Μαντζαβίνος, Αναπληρωτής Καθηγητής**

Χανιά, Σεπτέμβριος 2006

Ευχαριστίες !!!

Με την ολοκλήρωση της παρούσας εργασίας, νιώθω την ανάγκη να εκφράσω τις ευχαριστίες μου σε μία ομάδα ανθρώπων, οι οποίοι, με την καθοδήγησή τους και τις πολύτιμες συμβουλές τους, με βοήθησαν να φτάσω στην περάτωση της παρούσας μελέτης. Ευχαριστώ θερμά τους:

- Τον επιβλέποντα μου καθηγητή, κ. **Ευάγγελο Διαμαντόπουλο**, για την καθοδήγησή του αλλά και την συμπαράσταση που μου έδειξε καθ' όλη τη διάρκεια της διεξαγωγής της Διπλωματικής μου Εργασίας, όπως επίσης και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξε δίνοντάς μου το παρόν θέμα. Με τις επιστημονικές του γνώσεις και την εμπειρία του σε θέματα επεξεργασίας νερού και υγρών αποβλήτων, έπαιξε πρωτεύοντα ρόλο στην διαμόρφωση του περιεχομένου και της τελικής μορφής της εργασίας.
- Τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, καθηγητές, κ. **Νικόλαο Νικαλαΐδη** και κ. **Διονύση Μαντζαβίνο** για τον χρόνο που αφιέρωσαν τόσο κατά την παρουσίαση όσο και για την διόρθωση της παρούσας εργασίας.
- Τους υπεύθυνους του εργαστηρίου *Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος*, **Ελισάβετ Κουκουράκη** και **Δημήτρη Καλδέρη**, όπως και τους **Διδακτορικούς Φοιτητές** του εργαστηρίου, που με βοήθησαν με την καθοδήγησή τους, στο να ξεπεράσω τα όποια προβλήματα παρουσιάστηκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας. Επίσης τους ευχαριστώ, για την υπομονή και την επιμονή τους (που με ανέχτηκαν) όλο αυτό το διάστημα που διήρκεσαν οι μετρήσεις και για την εμπιστοσύνη που μου έδειξαν δίνοντάς μου το κλειδί του εργαστηρίου.
- Τον Δρ. κ. Κ. Στουρνάρα και την Ανώνυμη Εταιρεία Τεχνολογικής Ανάπτυξης Κεραμικών και Πυρίμαχων (ΕΚΕΠΥ Α.Ε), για την Ιπτάμενη Τέφρα που μας έστειλαν και μπορέσαμε να ολοκληρώσουμε το πείραμά μας.
- Την Εργαλειοτεχνική Κρήτης και τον κ. Εμμανουήλ Μπενιουδάκη, για την κατασκευή των πειραματικών στηλών που χρησιμοποιήθηκαν κατά την διεξαγωγή του πειράματος.

1. ΠΕΡΙΛΗΨΗ:

Το Αρσενικό (As), πρόκειται για ένα μεταλλοειδές στοιχείο με ιδιαίτερα τοξική δράση και υπάγεται στη κατηγορία των βαρέων μετάλλων. Έχει την τάση να συσσωρεύεται στους ζωντανούς οργανισμούς και όταν φτάσει σε μία συγκεκριμένη συγκέντρωση, αρχίζει η τοξική δράση του. Το αποτέλεσμα είναι ο θάνατος των αδυνάτων οργανισμών. Σε οργανισμούς όπως ο άνθρωπος, προκαλείται καρκίνος, νευροτοξικότητα και τέλος ο θάνατος. **Το όριο της συγκέντρωσης του As στο πόσιμο νερό είναι μόλις 10 ppb**, δείχνοντας, πόσο επικίνδυνο τοξικό στοιχείο είναι.

Το As, υπάρχει στη φύση σε σημαντικές ποσότητες, προκαλώντας ρύπανση στους υπόγειους υδροφορείς, αλλά και σε βιομηχανικά απόβλητα (όπως υπάρχουν και άλλα βαρέα μέταλλα, τα οποία χρήζουν ιδιαίτερης μεταχείρισης και επεξεργασίας για να πραγματοποιηθεί μία σωστή διαχείριση των υγρών αποβλήτων).

Στην παρούσα εργασία, πραγματοποιείται μία σειρά πειραμάτων **που στόχο έχουν την απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας** η οποία δρα ως προσροφητικό υλικό. Τα πειράματα είναι:

- Πειράματα ισόθερμης προσρόφησης, για να δούμε την προσρόφηση του As σε ποσότητα Ιπτάμενης Τέφρας, αφού έχει επέλθει ισορροπία (ο χρόνος ισορροπίας ήταν περίπου 3-4 ημέρες).
- Στήσιμο της πειραματικής στήλης και λειτουργία αυτής. Στηριζόμενοι ώστε να μη χαθεί η δυναμικότητα του πειράματος, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα σε διάρκεια 25 ημερών. Μελετήθηκε η προσρόφηση του As στην τέφρα (1^{ος} κύκλος), η εκρόφησή του από την τέφρα (2^{ος} κύκλος, ποσοστό αναγέννησης τέφρας) και τέλος, ξανά προσρόφηση (3^{ος} και τελευταίος κύκλος). Εξαγωγή καμπύλης με τις μετρήσεις του πειράματος αλλά και ισοζύγιο μάζας.
- Μία σειρά πειραμάτων (leaching tests) για να δούμε αν η τέφρα περιέχει As (ως ιχνοστοιχείο), μέτρηση συγκέντρωσης μετάλλων (Ca, Fe) στην Ατομική Απορρόφηση, μέταλλα τα οποία εκροφήθηκαν από την τέφρα κατά τον 2^ο γύρο.

Τα σημαντικότερα αποτελέσματα που εξήχθησαν είναι:

- Το As προσροφάται **μόνο** στην Ι. Τ. Πτολεμαίδας.
- Τα Leaching Tests έδειξαν ότι η συγκέντρωση του Αρσενικού βρίσκεται κάτω από το όριο ανίχνευσης (0,25 ppm).
- Η προσρόφηση και η εκρόφηση γίνονται μέγιστες στο φυσικό pH της τέφρας.
- Κατά την εκρόφηση με το πυκνό διάλυμα (HCL 0,1 N) εκτός από αρσενικό εκροφήθηκαν από την τέφρα και σημαντικές ποσότητες Ca και Fe (πειράματα μέτρησης μετάλλων), με το CaO να παίζει τον κυρίαρχο ρόλο στην προσρόφηση του As.
- Επιτεύχθηκε αναγέννηση (καθαρισμός από το As) της τέφρας, κατά 18,15 %
(ισοζύγιο μάζας)

Πίνακας Περιεχομένων	
Τίτλος	Σελίδα
1. Εισαγωγή	1
2. Θεωρητικό Μέρος – Βιβλιογραφική Αναδρομή	4
2.1 Βαρέα Μέταλλα	4
2.1.1 Γενικά	4
2.1.2 Αρσενικό As(V)	7
2.2 Ιπτάμενη Τέφρα	12
2.2.1 Ορισμός – Γενικά	12
2.2.2 Η Ιπτάμενη Τέφρα στην Ελλάδα – Προέλευση	14
2.2.3 Χαρακτηριστικά Ιπτάμενης Τέφρας	18
2.3 Προσρόφηση (Adsorption)	22
2.3.1 Ορισμός – Γενικά	22
2.3.2 Ισορροπία της Προσρόφησης	24
2.3.2.1 Ισόθερμος Langmuir	24
2.3.2.2 Ισόθερμος Προσρόφησης BET	26
2.3.2.3 Ισόθερμος Freundlich	27
2.3.2.4 Παραγωγή της ισόθερμης εργαστηριακά	28
2.3.3 Κινητική της Προσρόφησης	28
2.3.4 Κινητική της Προσρόφησης σε Στήλες	29
2.3.5 Σχεδιασμός κλίνης Ενεργού Άνθρακα με βάση τη λειτουργία εργαστηριακής ή πιλοτικής κλίμακας (Scale Up Μέθοδος)	31
3. Πειραματικό Μέρος	32
3.1 Εκτέλεση Πειραμάτων	32
3.1.1 Leaching Tests	32
3.1.2 Κοκκομετρική Διαβάθμιση Τέφρας	33
3.1.3 Πείραμα Μέτρησης pH	34
3.1.4 Πειράματα Ισόθερμης Προσρόφησης	35
3.1.5 Πείραμα Στήλης	36
3.2 Αναλυτικές Μέθοδοι	42
3.2.1 Μέθοδος Αρσενικού	42
3.2.2 Μέτρηση Μετάλλων	45
3.2.2.1 Χώνευση	46
3.2.2.2 Ατομική Απορρόφηση	47
4. Παρουσίαση Αποτελεσμάτων – Σχολιασμός	50
4.1 Αποτελέσματα Leaching Tests	50
4.2 Κοκκομετρική Διαβάθμιση	50
4.3 Αποτελέσματα Μέτρησης pH	51

4.4 Πειράματα Ισόθερμης Προσρόφησης	52
4.4.1 Πείραμα με I. T. Πτολεμαΐδας	52
4.4.2 Πείραμα με pellets I. T. Πτολεμαΐδας	55
4.4.3 Πείραμα με I. T. Μεγαλόπολης	57
4.4.4 Πείραμα με pellets I. T. Μεγαλόπολης	58
4.5 Αποτελέσματα Πειράματος Στήλης	60
4.6 Αποτελέσματα Μέτρησης Μετάλλων	64
5. Συμπεράσματα – Προτάσεις	66
5.1 Συμπεράσματα	66
5.2 Προτάσεις	68
6. Βιβλιογραφία	70
6.1 Διεθνής	70
6.2 Ελληνική	71
6.3 Σελίδες του διαδικτύου	72
7. Παράρτημα	73

1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ:

Ιδιαίτερες ανησυχίες προκαλεί παγκόσμια, η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων. Τα βαρέα μέταλλα, λαμβάνουν τον χαρακτηρισμό αυτόν, από το μεγάλο ειδικό βάρος του μολύβδου και του υδραργύρου. Μερικά από τα βαρέα μέταλλα, δρουν βλαβερά και επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό, τα ζώα και τα φυτά. Τα κυριότερα από τα μέταλλα αυτά είναι ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος. Μαζί με τα βαρέα μέταλλα εξετάζονται και ορισμένα μεταλλοειδή όπως είναι το **αρσενικό**, το σελήνιο, το τελλούριο και το αντιμόνιο, τα οποία θεωρούνται τοξικά και επικίνδυνα στοιχεία.

Το Αρσενικό είναι ιδιαίτερα τοξικό στοιχείο. Υπάρχει στη φύση και ελεύθερο, αλλά και ενωμένο σε πολλά ορυκτά του χαλκού, του μολύβδου και του ψευδαργύρου. Η τοξικότητα του αρσενικού είναι γνωστή και από τις δύο οξειδωτικές του βαθμίδες. Το αρσενικό χρησιμοποιείται κυρίως για γεωργικά χημικά σε ποσοστό 80 %, στην παραγωγή υάλου και κεραμικών σε ποσοστό 10 % και το υπόλοιπο 10 %, για διάφορες χημικές ενώσεις. Οι φυσικές πηγές του αρσενικού στο περιβάλλον είναι οι ηφαιστειογενείς δράσεις και σήψη της φυτικής ύλης. Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές, είναι η καύση του κάρβουνου και πετρελαίου, η χρήση γεωργικών φαρμάκων, η κατεργασία θειούχων ορυκτών και άλλες πηγές.

Το πόσιμο νερό και ειδικότερα τα υπόγεια νερά, αποτελούν μια σημαντική πηγή αρσενικού για τον πληθυσμό πολλών περιοχών (φτάνουν από τις καλλιέργειες στα υπόγεια ύδατα με την βοήθεια της βροχής). Από την κατάποση του αρσενικού προκαλείται επίσης καρκίνος του δέρματος και του ύπατος. Ο πιθανός κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία από τις συγκεντρώσεις του αρσενικού στο περιβάλλον δεν είναι γνωστός. Το As(III) είναι περισσότερο τοξικό από το As(V), ενώ το As(V) ανάγεται σε As(III) στο ανθρώπινο σώμα. Η μεγαλύτερη τοξικότητα του As(III) οφείλεται στην ιδιότητά του να κατακρατείται στο σώμα περισσότερο χρόνο από τη στιγμή που συνδέεται με τις σουλφυδρυλικές ομάδες.

Κατά καιρούς έχουν αναπτυχθεί μέθοδοι απομάκρυνσης του Αρσενικού κυρίως από το νερό. Η μέθοδος της προσρόφησης (που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο ως η κύρια μέθοδος απομάκρυνσης του Αρσενικού) όπως και άλλες, είναι εν' μέρει

αποτελεσματικές μόνο για την απομάκρυνση του As(V). Για τον λόγο αυτό απαιτείται να οξειδωθεί το As(III) σε As(V) και μετά να απομακρυνθεί (για τον παραπάνω λόγο, **στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση του As(V)**).

Ο κ. Διαμαντόπουλος Ε., καθηγητής του Πολυτεχνείου Κρήτης, το 1993 μελέτησε την απομάκρυνση του As(V) απ' το νερό, με χρήση ιπτάμενης τέφρας, πραγματοποιώντας κινητικά πειράματα (Batch) για την εξαγωγή του χρόνου ισορροπίας. Στα αποτελέσματα της μελέτης αυτής, στηρίχθηκε ως επί το πλείστον και η παρούσα εργασία (π.χ ο χρόνος ισορροπίας βρίσκεται μεταξύ 3 – 4 ημερών κ.ά).

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 450 για τα κατασκευαστικά υλικά, η ιπτάμενη τέφρα ορίζεται ως το λεπτόκοκκο υλικό αποτελούμενο από κυρίως σφαιρικά, υαλώδη σωματίδια, προερχόμενα από την καύση κονιορτοποιημένου άνθρακα. Λαμβάνεται από τα ηλεκτροστατικά ή μηχανικά φίλτρα, τα οποία την δεσμεύουν από τα απαέρια των λεβήτων καύσης κονιορτοποιημένου άνθρακα. Μπορεί να είναι πυριτικής ή ασβεστολιθικής προέλευσης.

Στην Ελλάδα, η Ιπτάμενη Τέφρα, προέρχεται από τη καύση του λιγνίτη που καταναλώνουν οι ατμοηλεκτρικοί σταθμοί της ΔΕΗ στην Πτολεμαΐδα, τη Μεγαλόπολη και στο Αλιβέρι (στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκαν τέφρες από Μεγαλόπολη και Πτολεμαΐδα).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιείται μία εκτενέστερη μελέτη στην απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό, με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας, καθώς πραγματοποιείται το στήσιμο και η λειτουργία, μιας πειραματικής στήλης στο εργαστήριο. Η στήλη είναι γεμάτη με pellets (σφαιρικούς κόκκους) ιπτάμενης τέφρας. Στην είσοδο της στήλης, υπάρχει διάλυμα αρσενικού συγκέντρωσης 50 ppm και θα μετράται η απομάκρυνση του αρσενικού, παίρνοντας δείγματα ανά τακτά χρονικά διαστήματα από την έξοδο της στήλης.

Πιο συγκεκριμένα, πραγματοποιείται μία σειρά πειραμάτων, όπως:

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

- Πειράματα ισόθερμης προσρόφησης, όπου θα μελετηθεί τόσο η προσρόφηση όσο και η εκρόφηση για όλα τα είδη της τέφρας που έχουν αποσταλεί στο εργαστήριο (από δύο διαφορετικές περιοχές).
- Πείραμα Στήλης, το οποίο θα αποτελείται από τρεις γύρους. Προσρόφηση του αρσενικού από την ιπτάμενη τέφρα έως ότου κορεσθεί, έπειτα εκρόφηση για να διαπιστωθεί σε τι ποσοστό πετυχαίνεται αναγέννηση (καθαρισμός) της τέφρας. Τέλος, ξανά προσρόφηση έως ότου κορεσθεί πάλι η τέφρα.
- Πειράματα μέτρησης μετάλλων στην ατομική απορρόφηση, τα οποία τυχόν να έχουν εκροφηθεί μαζί με το αρσενικό κατά τον 2^ο γύρο του πειράματος της στήλης.

2. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΔΡΟΜΗ – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ:

2.1 Βαρέα Μέταλλα:

2.1.1 Γενικά:

Τα τοξικά μέταλλα στο περιβάλλον αναφέρονται συχνά και ως «βαρέα μέταλλα», λαμβάνοντας τον χαρακτηρισμό αυτόν από το μεγάλο ειδικό βάρος του μολύβδου και του υδραργύρου. Μερικά από τα βαρέα μέταλλα δρουν βλαβερά και επικίνδυνα για τον ανθρώπινο οργανισμό, τα ζώα και τα φυτά. Τα κυριότερα από τα μέταλλα αυτά είναι ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος. Μαζί με τα βαρέα μέταλλα εξετάζονται και ορισμένα μεταλλοειδή, όπως είναι το **αρσενικό**, το σελήνιο, το τελλούριο και το αντιμόνιο, τα οποία θεωρούνται τοξικά και επικίνδυνα στοιχεία.

Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους θεωρούνται από τους πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος επειδή, σε αντίθεση με τις περισσότερες οργανικές βλαβερές ουσίες, δεν αποδομούνται με φυσικές διεργασίες στα νερά, με αποτέλεσμα να παραμένουν για πολύ μεγάλο χρονικό στο περιβάλλον και να συσσωρεύονται. Τελικά, ένα μέρος αυτών καταλήγει μέσω της βιολογικής τροφικής αλυσίδας, στον άνθρωπο ο οποίος βρίσκεται στη κορυφή αυτής και στον οποίο μπορούν να προκαλέσουν, όπως θα δούμε και στη συνέχεια, χρόνιες ή οξείες βλάβες (Κουϊμτζής, 1998). Για τον λόγο αυτό, η παρουσία τους στα υγρά απόβλητα και στις λάσπες, δημιουργεί προβλήματα στο έδαφος και στους υγρούς αποδέκτες που απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή και παρακολούθηση. Στον πίνακα που ακολουθεί, γίνεται μία ταξινόμηση των στοιχείων, σύμφωνα με την τοξικότητά τους και την διαθεσιμότητά τους στη φύση.

Μη Επικίνδυνα	Τοξικά αλλά πολύ Αδιάλυτα	Πολύ Τοξικά
Στοιχείο		
Na	Ti	As
K	Hf	Se
Mg	Zr	Te

Ca	W	Pb
H	Nb	Ag
O	Ta	Cd
N	Re	Pt
C	Ga	Au
P	La	Hg
Fe	Os	Tl
S	Rh	Pb
Cl	Ir	Sb
Br	Ru	Bi
F	Ba	Be
Li		Co
Rb		Ni
Sr		Cu
Al		Zn
Si		Sn

Πίνακας 2.1.1.α: Ταξινόμηση των στοιχείων με βάση την τοξικότητά τους αλλά και την διαθεσιμότητά τους στη φύση (Λέκκας, 1997).

Μικρές ποσότητες βαρέων μετάλλων απαιτούνται για την παρασκευή των ενζύμων και ανάπτυξη των οργανισμών. Υποτίθεται ότι οι τυπικές φυσικές συγκεντρώσεις είναι βέλτιστες γι' αυτόν τον σκοπό. Προσθήκη βαρέων μετάλλων στα νερά προκαλεί σε μεγάλες συγκεντρώσεις το θάνατο και σε μικρότερες συγκεντρώσεις, αλλαγές στη μορφολογία, φυσιολογία ή ακόμα και στη συμπεριφορά.

Ορισμένα από τα βαρέα μέταλλα όπως είναι ο χαλκός, το μαγγάνιο, το κοβάλτιο, ο ψευδάργυρος κ.τ.λ, είναι απαραίτητα συστατικά των κυττάρων σε ελάχιστες ποσότητες και μαζί με άλλες κατηγορίες στοιχείων, είναι γνωστά ως ιχνοστοιχεία (βλέπε Πίνακα που ακολουθεί). Αν όμως βρεθούν σε μεγαλύτερες από το

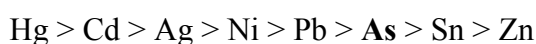
«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

απαιτούμενο συγκεντρώσεις, γίνονται τοξικά και ιδιαίτερα επικίνδυνα (στη συνέχεια αναφέρεται ότι στην **Ιπτάμενη Τέφρα**, το **αρσενικό** υπάρχει ως ιχνοστοιχείο).

Στοιχείο	Απαραίτητη Ποσότητα (mg/70 kg ανθρώπινου σώματος)
Na	70.000
K	250.000
Mg	40.000
Ca	1.700.000
Mn	30
Fe	7.000
Co	1
Cu	150
Mo	5
Zn	3.000

Πίνακας 2.1.1.β: Απαραίτητα μέταλλα για τη ζωή και οι ποσότητες που είναι αναγκαίες για τους ανθρώπους (Λέκκας, 1997).

Μερικές από τις μεταλλοργανικές ενώσεις είναι από τις πλέον τοξικές που απαντώνται, όπως ο Μεθυλιούχος Υδράργυρος ή ο Τετρααιθυλιούχος Μόλυβδος. Αναφορικά με τη σχετική τοξικότητα των μετάλλων, υπάρχουν διάφορες κατατάξεις ανάλογα με το αντικείμενο μελέτης. Η Εθνική Ακαδημία Επιστημών των ΗΠΑ, με βάση την τοξικότητα στα ψάρια, τις συνεργιστικές επιδράσεις, τη βιοσυσσωρευση και την επικινδυνότητα στον άνθρωπο που καταναλώνει με τη σειρά του τα ψάρια, κατέταξε τα σημαντικότερα βαρέα μέταλλα που απαντώνται στο νερό (κυρίως στη θάλασσα), με την εξής σειρά:



Η ισορροπία ανάμεσα στις διάφορες μορφές, με τις οποίες εμφανίζονται τα βαρέα μέταλλα στη βιόσφαιρα, είναι δυναμική και όχι στατική. Αυτό οδήγησε στην άποψη ότι όπως και για τα, Οξυγόνο, Άνθρακα και Άζωτο, έτσι και για τα μέταλλα αυτά

(βαρέα), θα υπάρχουν αντίστοιχοι βιογαιοχημικοί κύκλοι (στην συνέχεια φαίνεται ο κύκλος του Αρσενικού).

Επιπτώσεις των Βαρέων Μετάλλων στην υγεία:

Οι επιδράσεις στην ανθρώπινη υγεία είναι διάφορες, συνήθως όμως το αναπνευστικό σύστημα είναι το πιο ευαίσθητο (π.χ το Αρσενικό είναι ιδιαίτερα πτητικό στην στερεή του μορφή). Τα βαρέα μέταλλα αντιδρούν με τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας τη διαπερατότητά τους με αποτέλεσμα να περιορίζεται ή να διακόπτεται η μεταφορά Na, K, Cl και οργανικών μορίων διαμέσου της μεμβράνης. Αντιδρούν επίσης με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού και σχηματίζουν σταθερά ιζήματα ή χημικές ενώσεις. Μία περίπτωση που πρέπει να αναφερθεί είναι η μεθυλίωση των βαρέων μετάλλων. Κι αυτό επειδή τα μεθυλιωμένα παράγωγα είναι πολύ πιο τοξικά και επικίνδυνα από τα απλά ιόντα. Η μεθυλίωση των μεταλλικών ιόντων είναι μία πολύπλοκη βιοχημική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς (Οικονομόπουλος Α. Π., 2003).

2.1.2 Αρσενικό As(V):

Το Αρσενικό είναι ιδιαίτερα τοξικό στοιχείο. Υπάρχει στη φύση και ελεύθερο, αλλά και ενωμένο σε πολλά ορυκτά του χαλκού, του μολύβδου και του ψευδαργύρου.

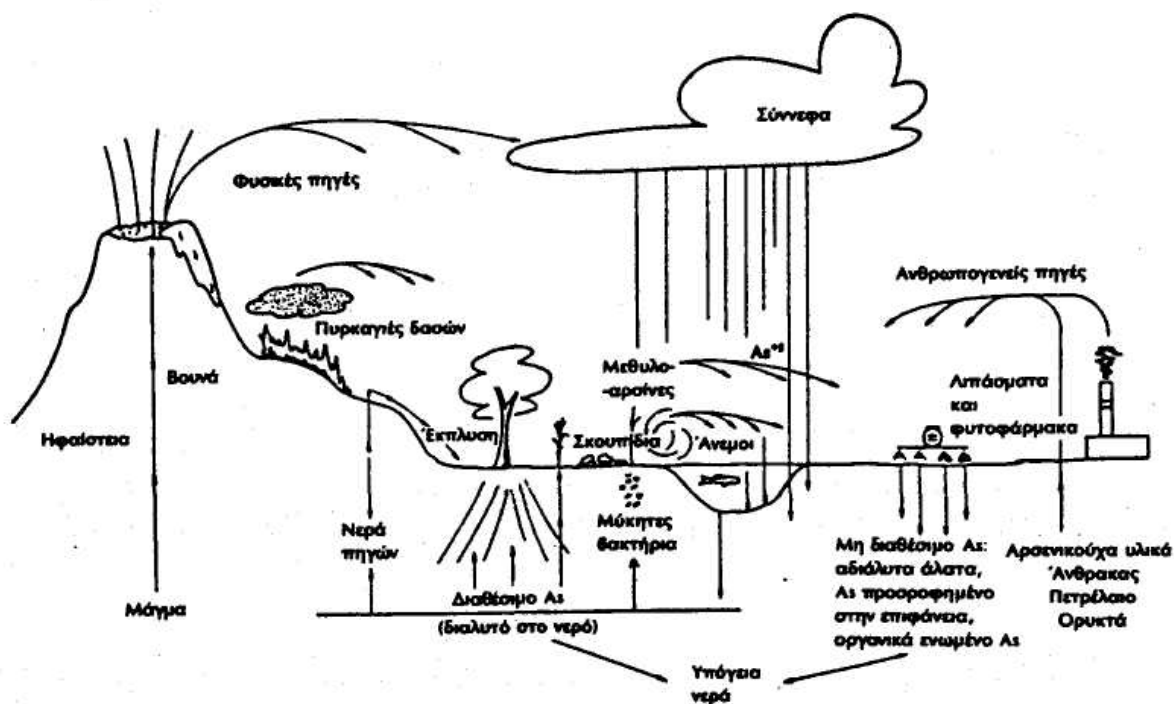
Φυσικοχημικές Ιδιότητες του Αρσενικού	
Αριθμός CAS	7740-38-2
Ατομικός αριθμός	33
Ατομικό βάρος	74,92
Σημείο τήξεως σε 28 atm	817° C
Σημείο βρασμού	613° C
Κρίσιμη θερμοκρασία	1400° C
Θερμότητα εξατμίσεως	11,2 kcal/g-atom
Κρίσιμη πίεση	22,3 MPa
Πυκνότητα στους 14 °C	5,727 g/cm ³
Πιο σταθερό ισότοπο	⁷⁵ As
Ομοιοπολική ακτίνα	1,19 angstroms

Ατομική ακτίνα	1,39 angstroms
Ιοντική ακτίνα	2,22 angstroms
Πίεση ατμών	1 mm (375 °C) 10 mm (437 °C) 100 mm (518 °C)

Πίνακας 2.1.2.α: Φυσικοχημικές Ιδιότητες του As (EPA – Distribution, 2000).

Η τοξικότητα του αρσενικού είναι γνωστή και από τις δύο οξειδωτικές του βαθμίδες. Το αρσενικό χρησιμοποιείται κυρίως για γεωργικά χημικά σε ποσοστό 80 %, στην παραγωγή υάλου και κεραμικών σε ποσοστό 10 % και το υπόλοιπο 10 %, για διάφορες χημικές ενώσεις. Οι φυσικές πηγές του αρσενικού στο περιβάλλον είναι οι ηφαιστειογενείς δράσεις και σήψη της φυτικής ύλης. Οι κυριότερες ανθρωπογενείς πηγές, είναι η καύση του κάρβουνου και πετρελαίου, η χρήση γεωργικών φαρμάκων, η κατεργασία θειούχων ορυκτών και άλλες πηγές.

Οι γεωργικές χημικές ενώσεις του αρσενικού είναι ανόργανες και οργανικές και απορροφούνται από το έδαφος ή μεταφέρονται στους ποταμούς, λίμνες και θάλασσες με τη βοήθεια της βροχής. Στην εικόνα που ακολουθεί, δίνεται παραστατικά, ο βιογαιοχημικός κύκλος του Αρσενικού.



Εικόνα 2.1.2: Βιογαιοχημικός κύκλος του Αρσενικού στη φύση (Οικονομόπουλος Α. Π., «Χημεία και Έλεγχος ρύπανσης Ατμόσφαιρας», 2003).

Το αρσενικό και οι ενώσεις του είναι ισχυρά τοξικές. Συσσωρεύεται κυρίως στο συκώτι, στα νεφρά και τους πνεύμονες (αναπνευστικό σύστημα) και η τοξική του συμπεριφορά μοιάζει με εκείνη των Hg, Cd, Pb, κατά την οποία εμποδίζεται η δράση των ενζύμων. Αναφέρεται επίσης ότι η εισπνοή ενώσεων του αρσενικού προκαλεί καρκίνο του πνεύμονα. Η θανατηφόρα δόση του αρσενικού κυμαίνεται από 1 – 20 mg.

Συγκέντρωση του αρσενικού στο πόσιμο νερό μεγαλύτερη από 0,20 mg/L (ppm), προκαλεί χρόνιες παθήσεις στον άνθρωπο. Η συνεχής έκθεση του οργανισμού στο αρσενικό, προκαλεί νευροτοξικότητα και τέλος τον θάνατο (σε πιο ήπιες καταστάσεις προκαλείται καρκίνος). **Το ανώτατο επιτρεπόμενο όριο του αρσενικού στο πόσιμο νερό είναι τα 10 ppb**, με βάση τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (WHO) και την ΕΟΚ, (Οικονομόπουλος Α. Π., 2003).

Το αρσενικό εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό με την αναπνοή, τις τροφές και την απορρόφηση από το δέρμα. Το αρσενικό είναι δηλητήριο των κυττάρων, διότι εμποδίζει την οξειδωτική τους ικανότητα. Όπως αναφέραμε και πιο πάνω, η εισπνοή ενώσεων του αρσενικού, είναι δυνατόν να προκαλέσει καρκίνο του πνεύμονα, όπως έχει παρατηρηθεί σε εργαζομένους σε χυτήρια χαλκού, ορυχεία χρυσού και εργοστάσια παραγωγής παρασιτοκτόνων.

Το πόσιμο νερό και ειδικότερα τα υπόγεια νερά, αποτελούν μια σημαντική πηγή αρσενικού για τον πληθυσμό πολλών περιοχών. Από την κατάποση του αρσενικού προκαλείται επίσης καρκίνος του δέρματος και του ήπατος. Ο πιθανός κίνδυνος για την ανθρώπινη υγεία από τις συγκεντρώσεις του αρσενικού στο περιβάλλον δεν είναι γνωστός. Το As(III) είναι περισσότερο τοξικό από το As(V), ενώ το As(V) ανάγεται σε As(III) στο ανθρώπινο σώμα. Η μεγαλύτερη τοξικότητα του As(III) οφείλεται στην ιδιότητά του να κατακρατείται στο σώμα περισσότερο χρόνο από τη στιγμή που συνδέεται με τις σουλφυδρικές ομάδες.

Η μέθοδος της προσρόφησης (που χρησιμοποιήθηκε στο εργαστήριο ως η κύρια μέθοδος απομάκρυνσης του Αρσενικού) όπως και άλλες, είναι εν' μέρει

αποτελεσματικές μόνο για την απομάκρυνση του As(V). Για τον λόγο αυτό απαιτείται να οξειδωθεί το As(III) σε As(V) και μετά να απομακρυνθεί (για τον παραπάνω λόγο, **στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η απομάκρυνση του As(V)**).

Οι συνηθέστερες οργανικές μορφές του αρσενικού δεν είναι απλά μεθυλοπαράγωγα, αλλά υδατοδιαλυτά οξέα και έτσι είναι λιγότερο τοξικές από κάποιες οργανικές ενώσεις. Ειδικά στο νερό, το αρσενικό απαντάται συνηθέστερα ως το οξύ H_3AsO_4 ή κάποια από τις αποπρωτονιωμένες μορφές του. Η δομή του οξέος είναι $(\text{OH})_3\text{AsO}$. Η βιολογική μεθυλίωση στο περιβάλλον από τη μεθυλοκοβαλαμίνη, αρχικά περιλαμβάνει αντικατάσταση ενός ή περισσότερων ομάδων OH από CH_3 . Η μονομεθυλίωση από το ήπαρ και τα νεφρά μετατρέπει το περισσότερο από το εισερχόμενο δια της διατροφής ανόργανο αρσενικό σε $(\text{CH}_3)(\text{OH})_2\text{AsO}$, το οποίο στη συνέχεια αποβάλλεται εύκολα.

Στα θαλασσινά, οι συνήθεις μορφές του αρσενικού είναι το $(\text{CH}_3)_4\text{As}^+$ ή αυτό που προκύπτει με αντικατάσταση ενός μεθυλίου από $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$. Αυτές οι μορφές είναι μάλλον μη τοξικές για τον άνθρωπο. Αντιθέτως, οι ουδέτερες ενώσεις του As(III), όπως οι AsH_3 και $\text{As}(\text{CH}_3)_3$, είναι οι πιο τοξικές μορφές του αρσενικού (Κρητικάκη Α., 2002).

Ο προσδιορισμός του αρσενικού γίνεται με Φασματοφωτομετρία (μέθοδος που ακολουθήσαμε στο εργαστήριο) και με Ατομική Απορρόφηση (Οικονομόπουλος Α. Π., 2003).

Το Αρσενικό στην Ελλάδα και τον υπόλοιπο κόσμο:

Στον πίνακα που ακολουθεί, απεικονίζονται οι περιοχές εκείνες του κόσμου όπου φαίνεται να έχουν τις μεγαλύτερες ποσότητες αρσενικού στο νερό (κυρίως υπόγεια ύδατα) αλλά και τα μεγαλύτερα προβλήματα.

Συγκεντρώσεις αρσενικού στα υπόγεια νερά σε παγκόσμια κλίμακα			
Χώρα / Περιοχή	Εκτεθειμένος πληθυσμός	Συγκέντρωση (μg/l)	Περιβαλλοντικές Συνθήκες

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

Bangladesh	30.000.000	<1 μέχρι 2.500	Φυσικής προέλευσης: Ιζηματογενείς και δελταϊκές αποθέσεις με μεγάλη συγκέντρωση φωσφόρου, οργανικά
West Bengal, India	6.000.000	<10 μέχρι 3.200	Παρόμοιες με το Bangladesh
Vietnam	>1.000.000	1 μέχρι 3.050	Φυσικής προέλευσης: Αλλουβικές αποθέσεις
Thailand	15.000	1 μέχρι >5.000	Ανθρωπογενούς προέλευσης: εξόρυξη και εναπόθεση αλλουβικών πετρωμάτων
Taiwan	100.000 μέχρι 200.000	10 μέχρι 1.820	Φυσικής προέλευσης: παράκτια ζώνη, αργιλικοί σχιστόλιθοι
Inner Mongolia	100.000 μέχρι 600.000	<1 μέχρι 2.400	Φυσικής προέλευσης: Αλλουβικές και λιμναίες εναποθέσεις, μεγάλη αλκαλικότητα
Xinjiang, Shanxi	>500	40 μέχρι 750	Φυσικής προέλευσης: Αλλουβικές εναποθέσεις
Argentina	2.000.000	<1 μέχρι 9.900	Φυσικής προέλευσης: ηφαιστειακά και ασβεστιτικά πετρώματα, γεωθερμικές πηγές, υψηλή αλκαλικότητα
Chile	400.000	100 μέχρι 1.000	Φυσικής και Ανθρωπογενούς προέλευσης: ηφαιστειακά ιζήματα, κλειστή λεκάνη λίμνης, μεταλλεία, γεωθερμικά πεδία
Bolivia	50.000	-	Φυσικής προέλευσης: Παρόμοια με της Argentina και της Chile
Brazil	-	0.4 μέχρι 350	Εξόρυξη χρυσού
Mexico	400.000	8 μέχρι 620	Φυσικής και Ανθρωπογενούς προέλευσης: ηφαιστειακά ιζήματα, , μεταλλεία
Germany	.	<10 μέχρι 150	Φυσικής προέλευσης: μεταλλοποίηση ψαμμίτη

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

Hungary, Romania	400.000	<2 μέχρι 176	Φυσικής προέλευσης: Αλλουβιακά ιζήματα, οργανικές ουσίες
Spain	>50.000	<1 μέχρι 100	Φυσικής προέλευσης: Αλλουβιακά ιζήματα,
Ελλάδα	150.000	-	Φυσικής και Ανθρωπογενούς προέλευσης: Εξόρυξη, γεωθερμικές πηγές
United Kingdom	-	<1 μέχρι 80	Μεταλλεία: Νοτιοδυτική Αγγλία
Ghana	<100.000	<1 μέχρι 175	Φυσικής και Ανθρωπογενούς προέλευσης: Εξόρυξη χρυσού
USA και Canada	-	<1 μέχρι >100.000	Φυσικής και Ανθρωπογενούς προέλευσης: Εξόρυξη, γεωθερμικές πηγές, εντομοκτόνα, αποθέματα As_2O_3 , κλειστή λεκάνη λίμνης, Αλλουβιακά, ποικιλία πετρωμάτων

Πίνακας 2.1.2.β: Περιοχές του κόσμου με τις μεγαλύτερες συγκεντρώσεις As και προβλήματα (Nordstrom K., 2002).

2.2 Ιπτάμενη Τέφρα:

2.2.1 Ορισμός – Γενικά:

Σύμφωνα με το Ευρωπαϊκό πρότυπο EN 450 για τα κατασκευαστικά υλικά, η ιπτάμενη τέφρα ορίζεται ως το λεπτόκοκκο υλικό αποτελούμενο από κυρίως σφαιρικά, υαλώδη σωματίδια, προερχόμενα από την καύση κονιορτοποιημένου άνθρακα. Λαμβάνεται από τα ηλεκτροστατικά ή μηχανικά φίλτρα, τα οποία την δεσμεύουν από τα απαέρια των λεβήτων καύσης κονιορτοποιημένου άνθρακα. Μπορεί να είναι πυριτικής ή ασβεστολιθικής προέλευσης.

Το ευρωπαϊκό πρότυπο EN197-1 διαχωρίζει τις τέφρες σε δύο μεγάλες κατηγορίες:

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

- Στις πυριτικές τέφρες (V), οι οποίες περιέχουν λιγότερο από 10% CaO.
- Στις ασβεστολιθικές τέφρες (W), η οποίες περιέχουν 10-35% CaO.

Οι τέφρες της πρώτης κατηγορίας παρουσιάζουν **ποζολανικές ιδιότητες**, ενώ της δεύτερης κατηγορίας μπορεί να έχουν **και υδραυλικές ιδιότητες**.

Σύμφωνα με το αμερικάνικο πρότυπο ASTM C 618, οι τέφρες διαχωρίζονται σε τρεις κατηγορίες:

- Στις τέφρες **τύπου N**, οι οποίες περιλαμβάνουν ακατέργαστες ποζολάνες με τουλάχιστον 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃.
- Στις τέφρες **τύπου F**, που παράγονται από την καύση ανθρακίτη ή βιταμινούχου κάρβουνου με τουλάχιστον 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃, και τέλος
- Στις τέφρες **τύπου C**, που είναι εκείνες που παράγονται από την καύση λιγνίτη και υπό-βιταμινούχου κάρβουνου και περιέχουν τουλάχιστον 50% αλλά λιγότερο από 70% SiO₂, Al₂O₃ και Fe₂O₃.

Οι τέφρες τύπου F περιέχουν συνήθως λιγότερο από 5% CaO, ενώ οι τέφρες τύπου C περιέχουν μεγάλη ποσότητα CaO (10-35%).

Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες ανήκουν στην κατηγορία των ασβεστολιθικών τεφρών (W) σύμφωνα με το EN197-1 και στην κατηγορία C σύμφωνα με το ASTM C 618, λόγω των υψηλών ποσοστών CaO που περιέχουν (www.flyash.gr).

Πλεονεκτήματα Ιπτάμενης Τέφρας:

- Η μείωση των απαιτούμενων χώρων για την απόθεση της τέφρας.
- Η διατήρηση των φυσικών πόρων, αντικαθιστώντας άλλα υλικά.
- Η συμβολή στην δημιουργία καθαρότερου και ασφαλέστερου περιβάλλοντος.
- Η μείωση των εκπομπών διοξειδίου του άνθρακα από την αντικατάσταση τσιμέντου σε διάφορες εφαρμογές.

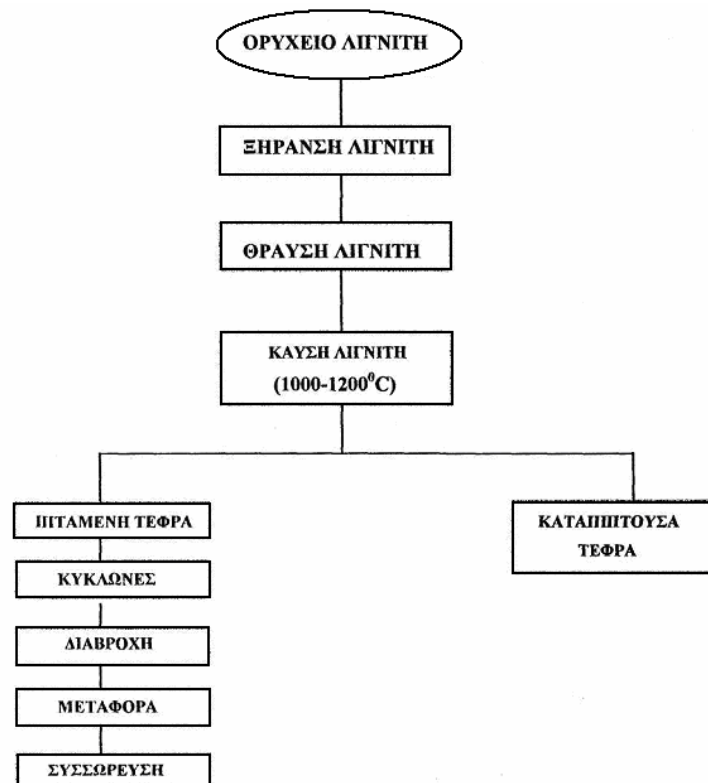
«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

- Σημαντικά οικονομικά οφέλη για τους τελικούς χρήστες λόγω του χαμηλού της κόστους που συνεπάγεται συμβολή στην οικονομική ανάπτυξη.
- Η μείωση του συνολικού κόστους παραγωγής ενέργειας από την εκμετάλλευσή της

2.2.2 Η Ιπτάμενη Τέφρα στην Ελλάδα – Προέλευση:

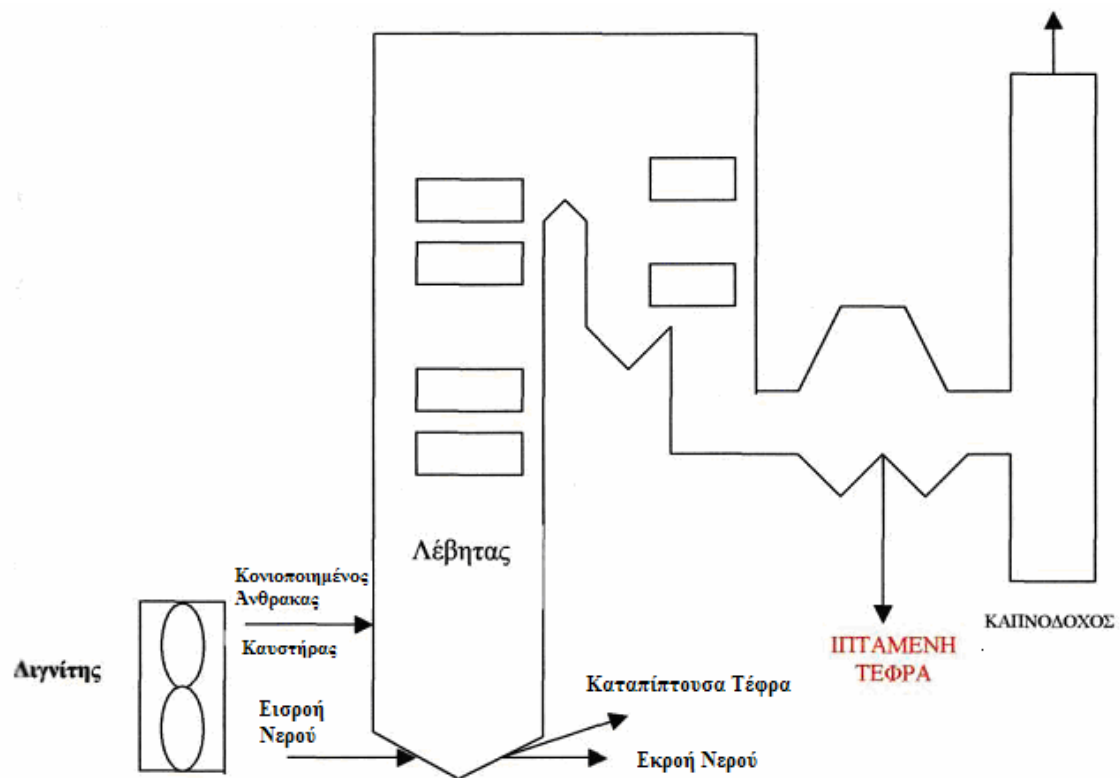
Στην Ελλάδα, η Ιπτάμενη Τέφρα, προέρχεται από τη καύση του λιγνίτη που καταναλώνουν οι ατμοηλεκτρικοί σταθμοί της ΔΕΗ στην Πτολεμαΐδα, τη Μεγαλόπολη και στο Αλιβέρι. Τα στάδια που ακολουθούνται είναι τα εξής:

1. Εξόρυξη του Λιγνίτη και μεταφορά του στους ατμοηλεκτρικούς σταθμούς.
2. Πρόθραυση και ομογενοποίηση του λιγνίτη.
3. Αποθήκευση στα σιλό του σταθμού για την τροφοδοσία των λεβήτων.
4. Θραύση και ταυτόχρονη ξήρανση του λιγνίτη στο θάλαμο καύσης (φλόγα) της εστίας για την παραγωγή θερμικής ενέργειας.



Εικόνα 2.2.2.α Βασικές διαδικασίες που υφίσταται το αρχικό υλικό μέχρι να δημιουργηθεί η Ιπτάμενη Τέφρα (Κρητικάκη Α., 1999).

Ο κονιοποιημένος λιγνίτης καίγεται αναπτύσσοντας στην εστία θερμοκρασία 1.000 – 1.100 °C. Η θερμοκρασία μέσα στην εστία ελέγχεται και διατηρείται κάτω από το σημείο μαλάκυνσης της Τέφρας (που κυμαίνεται γύρω στους 1.200 – 1.350 °C), για να αποφευχθεί η τήξη της δημιουργούμενης Τέφρας. Η παραγόμενη Τέφρα, χωρίζεται σε, Ιπτάμενη Τέφρα (fly ash) που παρασύρεται μαζί με τα παραγόμενα καυσαέρια και στην υγρή Τέφρα (καταπίπτουσα Τέφρα, bottom ash). Η Ιπτάμενη Τέφρα αποτελεί το μεγαλύτερο μέρος της παραγόμενης τέφρας, ενώ η υγρή, περιέχει ένα πολύ μεγάλο ποσοστό, άκαυστου υλικού (βλέπε Εικόνα που ακολουθεί).

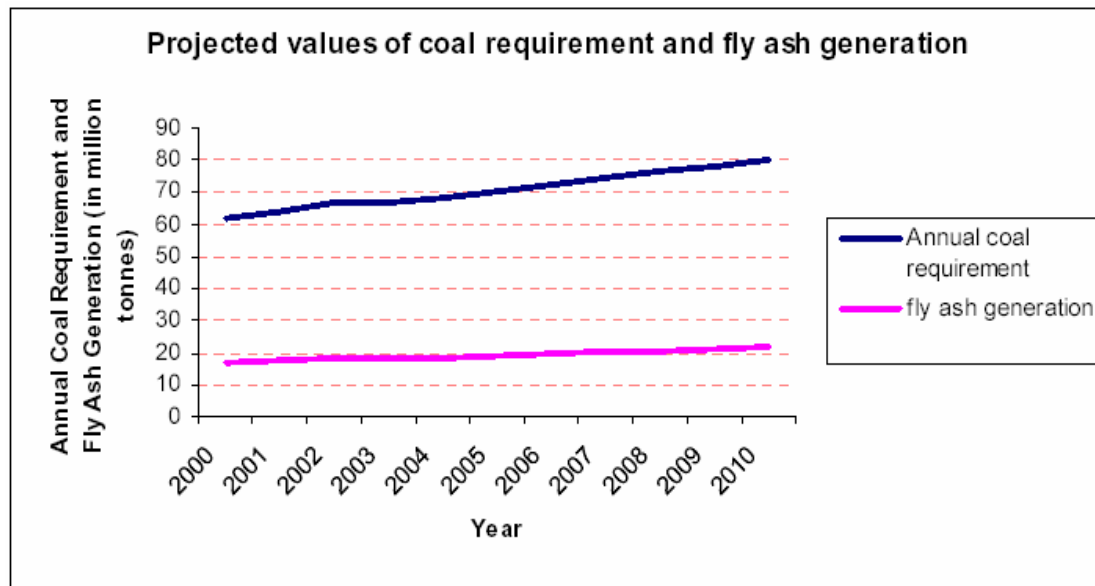


Εικόνα 2.2.2.β: Τρόπος καύσης του λιγνίτη στον Ατμοηλεκτρικό Σταθμό (ΑΗΣ) της Πτολεμαΐδας (Κρητικάκη Α., 2002).

Όσον αφορά την παραγωγή της τέφρας, ένα πολύ σημαντικό βήμα, αποτελεί η μέθοδος καύσης του γαιάνθρακα. Οι μέθοδοι αυτές, εφαρμόζονται κυρίως στους σταθμούς παραγωγής του γαιάνθρακα, όπου πραγματοποιείται καύση του κονιοποιημένου άνθρακα (Pulverized Coal Combustion, PCC) ή καύση σε ρευστοποιημένη κλίνη (Fluidized Bed Combustion, FBC). Το μεγαλύτερο μέρος της τέφρας που παράγεται από την μέθοδο του κονιοποιημένου άνθρακα (PCC), μπορεί

να ανακυκλωθεί και τα προϊόντα να χρησιμοποιηθούν στην οδοποιία, τη βιομηχανία οικοδομικών και κεραμικών υλικών και αλλού. Οι σταθμοί παραγωγής τέφρας με τη μέθοδο της καύσης σε ρευστοποιημένη κλίνη (FBC), παρουσιάζουν ένα ιδιαίτερο ενδιαφέρον, λόγω του ότι η καύση πραγματοποιείται σε πολύ χαμηλότερες θερμοκρασίες (γύρω στους 950 °C) και λόγω του ότι γίνεται προσθήκη προσροφητικών υλικών που δεσμεύουν το SO₂, έχει σαν αποτέλεσμα την μειωμένη παραγωγή σε οξείδια του Θείου και του Αζώτου (SO₂ και NO₂).

Η εικόνα που ακολουθεί στη συνέχεια, δείχνει την ποσότητα άνθρακα που απαιτείται κάθε χρόνο για την παραγωγή Ιπτάμενης Τέφρας. Και οι δύο παράμετροι είναι εκφρασμένοι σε εκατομμύρια τόνους (για την Ελλάδα).



Εικόνα 2.2.2.γ: Συσχέτιση ποσότητας άνθρακα που απαιτείται για την παραγωγή Ιπτάμενης Τέφρας (Goula M. A. et al., 2005).

Χαρακτηριστικά αναφέρεται ότι το 2002, η Κίνα, παρήγαγε κοντά στα 160 εκατομμύρια τόνους ιπτάμενης τέφρας, ενώ η Ελλάδα παρήγαγε μόλις 10 εκατομμύρια τόνους ιπτάμενης τέφρας παραγόμενη από λιγνίτη (Koukoulas N. K. et al., 2002).

Η ελληνική ιπτάμενη τέφρα παρουσιάζει και ποζολανικές και υδραυλικές ιδιότητες μαζί, ενώ για τα 1^ο εκατομμύρια τόνοι που αναφέρθηκαν νωρίτερα (2002),

τα 7,6 εκατομμύρια τόνοι παράγονται στη Νότια Ελλάδα (Πτολεμαΐδα) και τα υπόλοιπα, 2,4 εκατομμύρια τόνοι, παράγονται στη Βόρεια Ελλάδα (Μεγαλόπολη), (Skondras, G. Et al., 2002).

Χρήση Ιπτάμενης Τέφρας:

Ψάχνοντας στη βιβλιογραφία, Ελληνική (www.flyash.gr, το ελληνικό site του διαδυκτίου για την Ιπτάμενη Τέφρα) και Διεθνή (www.flyash.info), εντοπίστηκε ότι υπάρχουν και άλλες χρήσεις της Ιπτάμενης Τέφρας και όχι ότι χρησιμοποιείται μόνο ως δομικό υλικό. Πέρα δηλαδή από την προσθήκη της στο τσιμέντο και το σκυρόδεμα, έχουν γίνει αναφορές και για άλλες χρήσεις της τέφρας. Στη συνέχεια γίνεται μία προσπάθεια να παρουσιαστούν οι κυριότερες από αυτές:

- Χρήση σε επιχώματα οδοποιίας: Η πρόσμιξη του εδαφικού υλικού με ιπτάμενη τέφρα λόγω της σφαιρικότητας των κόκκων της, αλλά και του χαμηλού ειδικού της βάρους, προσδίδει επιπρόσθετη εργασιμότητα.
- Χρήση για βάσεις – υποβάσεις: Χρησιμοποιείται ιπτάμενη τέφρα σε συνδυασμό με τσιμέντο ή άσβεστο (για χημική σταθεροποίηση) και έτσι μία τέτοια στρώση μπορεί να αντικαταστήσει άλλες δαπανηρότερες, αφού από μηχανικής άποψης είναι εξίσου αξιόπιστη.
- Χρήση στις ασφαλτικές στρώσεις: Χρησιμοποιείται ιπτάμενη τέφρα στο ασφάλτινο μίγμα με σκοπό να αντικαταστήσει μέρος του filler ή της ασφάλτου, χωρίς όμως να έχει αρνητική επιρροή στα χαρακτηριστικά του ασφάλτινου μίγματος. Πετυχαίνεται αντικατάσταση της ασφάλτου σε ποσοστό 35 %.
- Τσιμεντενέσεις: Όπως αναφέραμε και πιο πάνω, η ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιείται σαν δομικό υλικό με τη προσθήκη της στο τσιμέντο και στο σκυρόδεμα.
- Δομικό (τούβλα, πλάκες, σωλήνες) και κεραμικό υλικό (ΕΚΕΠΥ, Ανώνυμη Εταιρεία Τεχνολογικής Ανάπτυξης Κεραμικών και Πυρίμαχων).
- Χρήση για σταθεροποίηση εδάφους: Αν το έδαφος δεν είναι αργιλικό, τότε τα αποτελέσματα της σταθεροποίησης με ιπτάμενη τέφρα συναρτήσει άσβεστου, είναι ικανοποιητικά.
- Βελτιωτικό εδαφών.

(Koukoulzas N. K. et al., 2005).

2.2.3 Χαρακτηριστικά Ιπτάμενης Τέφρας:

Η χημική και ορυκτολογική σύσταση των ιπτάμενων τεφρών εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά, τη σύσταση του αρχικού καυσίμου και από τις συνθήκες καύσης που επικρατούν στο φλογοθάλαμο της εστίας.

Κάθε ιπτάμενη τέφρα, παρουσιάζει διαφοροποιήσεις στη χημική της σύσταση που οφείλονται κυρίως στο υλικό από το οποίο προέρχονται (λιγνίτη). Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε Ιπτάμενη Τέφρα από τις περιοχές της Μεγαλόπολης και της Πτολεμαίδας. Αν και δε πραγματοποιήθηκε χημική ανάλυση στις τέφρες στη συνέχεια, παρουσιάζονται κάποια αποτελέσματα από παλαιότερες αναλύσεις τεφρών των δύο αυτών περιοχών.

Οξείδια	Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης (%)	Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαίδας (%)
SiO ₂	51,26	30,16
Al ₂ O ₃	19,39	14,93
Fe ₂ O ₃	8,44	5,1
CaO	11,82	34,99
MgO	2,27	2,69
SO ₃	2,91	6,28
Na ₂ O	0,53	1,01
K ₂ O	1,81	0,4
Απώλεια Πύρωσης	1,67	3,95

Πίνακας 2.2.3.α: Χημική ανάλυση Ιπτάμενων Τεφρών (Σταματάκης κ.ά, 1997, Κρητικάκη Α., 2002).

Από την παραπάνω χημική ανάλυση μπορεί κανείς να παρατηρήσει ότι, τα ποσοστά CaO (οξείδιο του ασβεστίου) είναι πολύ μεγαλύτερα στην Ι. Τ. Πτολεμαίδας σε σχέση με εκείνη της Μεγαλόπολης. Επικεντρώνεται το ενδιαφέρον σε αυτή τη

χημική ένωση γιατί αυτή, είναι η κυριότερη αιτία που η τέφρα προσροφά το αρσενικό. Με βάση τα παραπάνω ποσοστά και αυτά που έχουν αναφερθεί κατά τον ορισμό της Ιπτάμενης Τέφρας, **η τέφρα της Μεγαλόπολης παρουσιάζει κυρίως ποζολανικές ιδιότητες γι' αυτό και χρησιμοποιείται ως υλικό στα τσιμέντα, ενώ η τέφρα της Πτολεμαΐδας, παρουσιάζει περισσότερο υδραυλικές ιδιότητες.**

Μία πιο πρόσφατη χημική ανάλυση για την ιπτάμενη τέφρα της Μεγαλόπολης φαίνεται παρακάτω και όπως παρατηρείται, οι τιμές των οξειδίων δε διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους:

Content	%
SiO ₂	51,98
Al ₂ O ₃	16,80
CaO	12,22
Fe ₂ O ₃	8,75
MgO	5,20
Na ₂ O	0,46
K ₂ O	1,57
SO ₃	2,22
LOI	1,89

Πίνακας 2.2.3.β: Χημική ανάλυση Ιπτάμενης Τέφρας Μεγαλόπολης (Papandreou A. et al., 2005).

Από τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης που απεικονίζονται παραπάνω με την μορφή πίνακα, παρατηρείται ότι το SO₃ εμφανίζει μεγαλύτερες τιμές για την Πτολεμαΐδα σε σχέση με την Μεγαλόπολη και αυτό οφείλεται στο γεγονός, ότι υπάρχει αυθιγενούς σιδηροπυρίτης και δευτερογενή θειικά ορυκτά του σιδήρου των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών, καθώς και αυτοφυές θείο σε σχισμές και ασυνέχειες του λιγνίτη.

Το Fe₂O₃ εμφανίζεται σε υψηλότερα ποσοστά στη Μεγαλόπολη, χωρίς να συνοδεύεται από αντίστοιχη αύξηση του θείου. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι στα ενδοστρώματα του λιγνίτη στη περιοχή της Μεγαλόπολης, είναι συχνή η παρουσία συγκριμάτων που αποτελούνται από οξείδια και υδροξείδια του σιδήρου.

Η διαφορετική αυτή χημική σύσταση των τεφρών από τις δύο αυτές περιοχές, οφείλεται κυρίως στα διαφορετικά αρχικά ορυκτολογικά συστατικά των στειρών προσμίξεων του λιγνίτη. Έτσι, το αυξημένο ποσοστό ασβεστίου στην ιπτάμενη τέφρα της Πτολεμαΐδας αποδίδεται στην αυξημένη συμμετοχή ασβεστίτη στα ενδοστρωμένα υλικά. Στη Μεγαλόπολη, τα στρώματα που εξορύσσονται μαζί με τον λιγνίτη, είναι πλούσια σε αργίλους, χαλαζία και άστριους. Γι' αυτό το λόγο κιόλας, η τέφρα της Μεγαλόπολης, παρουσιάζει υψηλά ποσοστά σε σίδηρο, πυρίτιο και αργίλιο.

Τέλος οι ορυκτολογικές συστάσεις των τεφρών εξαρτώνται κατά ένα μεγάλο ποσοστό στον τρόπο με τον οποίο γίνεται η καύση του λιγνίτη. Υπάρχουν διαφοροποιήσεις στον τρόπο με τον οποίο καίγεται ο λιγνίτης, εξαρτάται κατά πολύ από τη θερμοκρασία καύσης, αλλά και από την ποιότητα του λιγνίτη, με αποτέλεσμα να υπάρχουν διακυμάνσεις στα προϊόντα της καύσης. Αυτό σημαίνει ότι πιθανότατα κάποια ορυκτά, τα οποία έχουν συγκεκριμένη θερμοκρασία καύσης, να καταστρέφονται εντελώς, ενώ κάποια άλλα να δημιουργούνται από την αρχή μετασχηματίζοντας το κρυσταλλικό τους πλέγμα (Κρητικάκη Α., 2002).

Στην συνέχεια παρουσιάζεται άλλη μία χημική ανάλυση σε ιπτάμενη τέφρα από την Πτολεμαΐδα και την Μεγαλόπολη, φαίνονται τα πρωτεύοντα στοιχεία αλλά και τα δευτερεύοντα στοιχεία (ιχνοστοιχεία) που μπορεί να περιέχουν:

Major elements (% w/w)			Trace elements (ppmw)		
Compound	Ptolemais	Megalopolis	Element	Ptolemais	Megalopolis
SiO ₂	33.4	47.7	As	7	20
Al ₂ O ₃	13.1	18.5	Be	2.1	1.5
Fe ₂ O ₃	5.6	7.9	Cd	0.9	1.7
CaO	31.9	14.9	Cr	199	60
MgO	4.5	2.7	Co	20	38
K ₂ O	1.2	1.7	Cu	60	32
Na ₂ O	0.8	0.8	Pb	14	20
SO ₃	6.8	3.9	Mo	6	13
			Ni	155	80
			Se	1.1	2.2
			Sr	325	76
			V	117	192
			Zn	67	83

Πίνακας 2.2.3.γ: Χημική ανάλυση Ι. Τ. Πτολεμαΐδας και Μεγαλόπολης (Skondras, G. Et al., 2005).

Στην συνέχεια παρουσιάζονται με τη μορφή πίνακα, κάποιες ενδεικτικές τιμές χημικής ανάλυσης σε Ιπτάμενες Τέφρες από διαφορετικές χώρες. Έπειτα, θα γίνει μία προσπάθεια να πραγματοποιηθεί μία σύγκριση ανάμεσα στις Τέφρες αυτές και την Τέφρα της Ελλάδας και να εντοπιστούν όσο το δυνατόν καλύτερα γίνεται, τυχόν ομοιότητες αλλά και το σημαντικότερο, οι μεταξύ τους διαφορές.

	Χώρα					
<u>Οξείδια</u>	ΗΠΑ	Αγγλία	Γαλλία	Γερμανία	Σοβ. Ένωση	Ιαπωνία
SiO ₂	44,11	46,16	48,45	41,13	55,08	57,96
Al ₂ O ₃	20,81	26,99	25,89	24,39	25,97	25,86
Fe ₂ O ₃	17,49	10,44	8,07	13,93	7,83	4,31
CaO	4,75	3,06	5,95	5,06	5,08	3,98
MgO	1,12	1,96	2,36	1,85	1,81	1,58
SO ₃	1,19	1,59	1,01	0,77	1,63	0,34
Na ₂ O	0,73	0,90	0,64	-	-	1,49
K ₂ O	1,97	3,26	3,94	-	-	2,15
Απώλεια Πύρωσης	7,83	3,86	3,72	9,65	-	0,73

Πίνακας 2.2.3.δ: Χημική ανάλυση Ιπτάμενων Τεφρών από διάφορες χώρες (Κρητικάκη Α., 1999).

Οι ελληνικές ιπτάμενες τέφρες, έχουν διαφορετική χημική σύσταση σε σχέση με αυτές άλλων Ευρωπαϊκών Χωρών και χαρακτηρίζονται ως high lime λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε ασβέστιο. Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα, τα SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃ και CaO παρουσιάζουν συγκεντρώσεις οι οποίες αποκλίνουν από τις Ευρωπαϊκές και Αμερικάνικες προδιαγραφές για ιπτάμενες τέφρες που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία τσιμέντου.

Από την βιβλιογραφική αναδρομή που πραγματοποιήθηκε, εξήχθησαν τα εξής συμπεράσματα. Ότι οι Ιπτάμενες Τέφρες γενικά ανά τον κόσμο, τα κύρια στοιχεία που περιέχουν είναι C, O, Al και Si. Ωστόσο κατά καιρούς, έχουν εντοπιστεί και κάποια δευτερεύοντα στοιχεία ή αλλιώς ιχνοστοιχεία, τα οποία όμως εντοπίζονται σε μεγάλες ποσότητες σε τέφρες κυρίως του εξωτερικού. Εστιάζεται το ενδιαφέρον εδώ, γιατί μερικά από τα ιχνοστοιχεία αυτά είναι, Ca, Se και το As. Μάλιστα το Αρσενικό είναι δυνατόν να εντοπιστεί σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 1 έως 1.000 ppm που είναι πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις (Tian Wang et al., 2005).

Έτσι, εφόσον στη παρούσα εργασία, μελετάται η «Απομάκρυνση του Αρσενικού από το νερό με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας», κρίθηκε απαραίτητο να πραγματοποιηθούν κάποια leaching tests για να διαπιστωθεί αν και κατά πόσο η τέφρα περιέχει Αρσενικό. Τα αποτελέσματα όπως φαίνονται αναλυτικά στη συνέχεια, ήταν θετικά, δηλαδή η τέφρα που μελετήθηκε, δεν περιέχει Αρσενικό.

2.3 Προσρόφηση (Adsorption):

2.3.1 Ορισμός – Γενικά:

Προσρόφηση είναι η διεργασία μεταφοράς και συσσώρευσης μιας ουσίας από ένα ρευστό (υγρό ή αέριο) στην επιφάνεια ενός στερεού. Η ουσία η οποία προσροφάται, ονομάζεται **προσρόφημα (adsorbate)**, ενώ η στερεή φάση, στην επιφάνεια της οποίας λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, ονομάζεται **προσροφητής (adsorbent)**.

Η έννοια της προσρόφησης δε θα πρέπει να συγχέεται με την έννοια της απορρόφησης (Absorption), η οποία είναι μία φυσική διεργασία αερίου – υγρού. Στην απορρόφηση μια ουσία σε ένα αέριο μίγμα διαχωρίζεται μέσω της διάλυσής της σε έναν διαλύτη (υγρό), δηλαδή η απορρόφηση **δεν** είναι επιφανειακή διεργασία.

Εφαρμογές της Προσρόφησης:

Ορισμένες από τις κυριότερες εφαρμογές της προσρόφησης φαίνονται παρακάτω:

- Απομάκρυνση οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό.

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.
- Απομάκρυνση οσμής και γεύσης από το πόσιμο νερό.
- Απομάκρυνση ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια.
- Αποχρωματισμός νερού ή υγρών τροφίμων.
- Αποχλωρίωση νερού.
- Μάσκες ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση χημικού πολέμου.

Οι συνηθέστεροι προσροφητές είναι διάφορα οξείδια μετάλλων (π.χ οξείδια αργιλίου και σιδήρου), ρητίνες, το έδαφος και ο ενεργός άνθρακας (activated active carbon, στην περίπτωσή μας, η ιπτάμενη Τέφρα). Ο ενεργός άνθρακας αποτελεί τον σημαντικότερο προσροφητή με εφαρμογές σε θέματα περιβαλλοντικής μηχανικής.

Η προσρόφηση, είναι μία διεργασία 3^{ων} βημάτων:

1. Κατά το 1^ο βήμα, λαμβάνει χώρα διάχυση της ουσίας από τη μάζα του ρευστού στη διεπιφάνεια ρευστού – στερεού. Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας καθορίζεται από τις ιδιότητες της ουσίας, όσο και από τη ρευστοδυναμική κατάσταση του ρευστού (π.χ ανάδευση του ρευστού θα επιταχύνει το ρυθμό μεταφοράς μάζας).
2. Κατά το 2^ο βήμα, η ουσία προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού. Οι μηχανισμοί κατακράτησης μπορεί να είναι φυσικοί ή χημικοί. Ανάλογα με το είδος του μηχανισμού κατακράτησης, η προσρόφηση μπορεί να χαρακτηριστεί ως φυσική προσρόφηση ή χημική προσρόφηση (χημειορόφηση). Εάν είναι άγνωστοι οι μηχανισμοί, τότε πολλές φορές αναφερόμαστε γενικά ως ρόφηση (sorption).
3. Κατά το 3^ο και τελευταίο βήμα, η ουσία διαχέεται από την επιφάνεια του στερεού στους πόρους του στερεού. Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας στην εσωτερική πορώδη δομή είναι ανεξάρτητος της ρευστοδυναμικής κατάστασης του ρευστού (Διαμαντόπουλος Ε., 2005).

2.3.2 Ισορροπία της Προσρόφησης:

Μετά την επίτευξη της ισορροπίας, η προσροφούμενη ουσία κατανέμεται ανάμεσα στην υδατική φάση και στην επιφάνεια της στερεής φάσης. Η μαθηματική σχέση κατανομής της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας ανάμεσα στην υδατική και στη στερεά φάση σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, ονομάζεται ισόθερμη προσρόφησης (isotherm). Έχουν προταθεί πολλές τέτοιες μαθηματικές σχέσεις. Σε θέματα εφαρμογής μηχανικού περιβάλλοντος, οι σημαντικότερες αναλύονται παρακάτω.

2.3.2.1 Ισόθερμος Langmuir:

Η ισόθερμος Langmuir περιγράφεται μαθηματικά από τη σχέση:

$$q_e = \frac{Q \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}, \text{ όπου:}$$

q_e = Η συγκέντρωση του προσροφήματος στην επιφάνεια του προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας, (mg/g).

C_e = Η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας, (mg/l).

Q = Παράμετρος της ισόθερμης, (mg/g). Παριστά τη μέγιστη επιφανειακή συγκέντρωση.

b = Παράμετρος της ισόθερμης, (l/mg).

Η εξίσωση της ισόθερμης του Langmuir μπορεί να μετασχηματισθεί ως εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{b \cdot Q} + \frac{C_e}{Q}$$

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής, είναι ευθεία γραμμή, της μορφής $y = \alpha \cdot x + \beta$ με:

$$y = \frac{C_e}{q_e}, \quad x = Ce, \quad a = \frac{1}{Q} \quad \text{και} \quad \beta = \frac{1}{b \cdot Q}.$$

Η εξίσωση Langmuir προέκυψε μέσω μιας σειράς υποθέσεων:

1. Ο προσροφητής διαθέτει έναν σταθερό αριθμό θέσεων προσρόφησης.
2. Στην κατάσταση ισορροπίας, σχηματίζεται μόνο μια στοιβάδα προσροφήματος (μονοστρωματική κάλυψη της επιφάνειας).
3. Η θερμότητα προσρόφησης (ΔH) είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης (ομογενής επιφάνεια).
4. Δεν υφίσταται αλληλεπίδραση ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια.

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί με τη θεώρηση ότι η παράμετρος b , μπορεί να περιγραφεί με βάση την εξίσωση van't Hoff της θερμοδυναμικής:

$$\ln \frac{b_1}{b_2} = \frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right), \quad \text{όπου:}$$

T = Θερμοκρασία σε K.

ΔH° = Μεταβολή ενθαλπίας κατά την προσρόφηση σε ιδανικές συνθήκες θερμοκρασίας και πίεσης, cal/mol.

R = Παγκόσμια σταθερά αερίων.

Στις περισσότερες περιβαλλοντικές εφαρμογές, $\Delta H^\circ < 0$, οπότε ελάττωση της θερμοκρασίας, συνεπάγεται αύξηση της συγκέντρωσης προσρόφησης, q_e .

Η εξίσωση Langmuir, όπως περιγράφηκε παραπάνω, ισχύει για την περίπτωση ενός μόνο προσροφήματος. Σε περίπτωση που υπάρχουν περισσότερα του ενός προσροφήματος, τα μόρια του κάθε ενός εξ' αυτών, ανταγωνίζονται για την κάλυψη των θέσεων προσρόφησης. Η εξίσωση Langmuir στην περίπτωση της ανταγωνιστικής προσρόφησης, έχει την εξής μορφή:

$$q_{e,i} = \frac{Q_i \cdot b_i \cdot C_i}{1 + \sum_{j=1}^n b_j \cdot C_j}, \text{ όπου:}$$

$q_{e,i}$ = Η συγκέντρωση της ουσίας i στη στερεή φάση σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης.

Q_i, b_i = Οι παράμετροι Langmuir του συστατικού i , όπως προσδιορίζονται από πειράματα προσρόφησης ενός συστατικού.

C_i ή C_j = Η συγκέντρωση του συστατικού i ή j στην υγρή φάση, σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης.

n = Ο αριθμός των συστατικών (προσροφημάτων).

2.3.2.2 Ισόθερμος προσρόφησης BET:

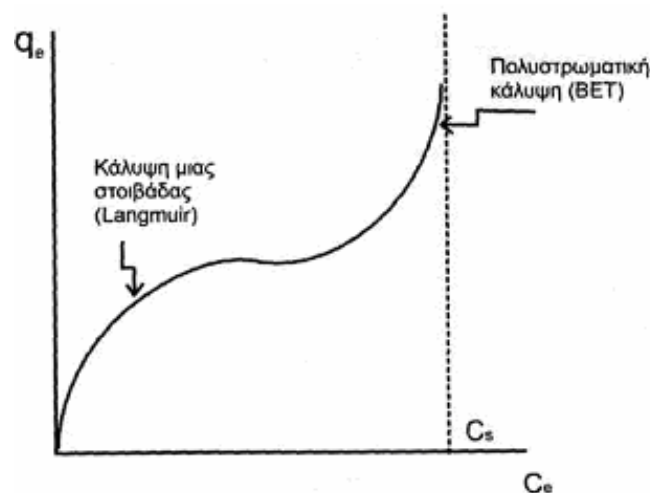
Η ισόθερμος BET (από τα αρχικά Brunauer, Emmet και Teller) επιτρέπει την κάλυψη της επιφάνειας του προσροφητή σε περισσότερες από μία μοριακές στοιβάδες. Η ισόθερμος BET περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{q_e}{Q} = \frac{B \cdot C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + (B - 1) \left(\frac{C_e}{C_s} \right) \right]}, \text{ όπου:}$$

Q και B = Σταθερές.

C_s = Συγκέντρωση κορεσμού του προσροφήματος.

Η γραφική παράσταση της ισόθερμου BET, είναι η εξής:



Η ισόθερμος BET βρίσκει κυρίως εφαρμογή όταν το ρευστό είναι αέριο, ενώ η εφαρμογή της στο νερό είναι περιορισμένη. Η τιμή των παραμέτρων B και Q προσδιορίζεται με πειραματικά δεδομένα και γραμμικοποίηση της εξίσωσης BET:

$$\frac{C}{(C_s - C_e) \cdot q_e} = \frac{1}{B \cdot Q} + \frac{(B-1)}{B \cdot Q} \left(\frac{C_e}{C_s} \right)$$

2.3.2.3 Ισόθερμος Freundlich:

Οι υποθέσεις στις οποίες στηρίζεται η εξίσωση Langmuir, δεν ισχύουν πάντα σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια, όπως είναι ο ενεργός άνθρακας. Έτσι έχει προταθεί η εμπειρική εξίσωση Freundlich, η οποία έχει τη μορφή:

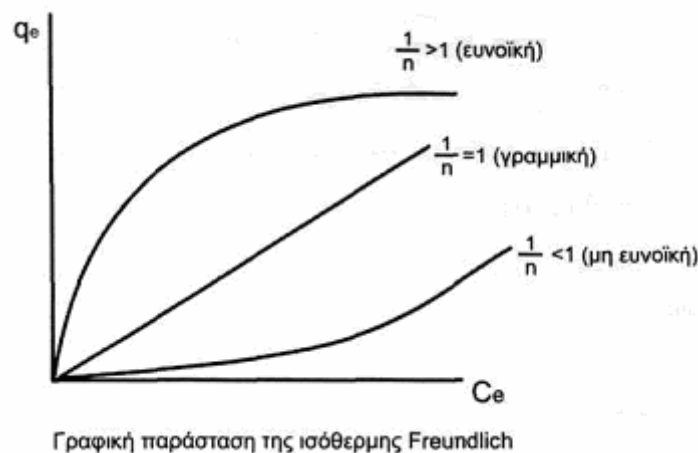
$$q_e = K \cdot C_e^{1/n}, \text{ όπου:}$$

q_e, C_e = Οι συγκεντρώσεις του προσροφήματος στη στερεή και την υδατική φάση αντίστοιχα, μετά την επίτευξη της ισορροπίας.

K = Παράμετρος που σχετίζεται με τη μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί.

$1/n$ = Αδιάστατη παράμετρος που σχετίζεται με την ενέργεια ενεργοποίησης.

Η γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich φαίνεται στο παρακάτω σχήμα:



Στις περισσότερες περιπτώσεις εφαρμογών μηχανικού περιβάλλοντος, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή, γιατί πρόκειται για προσρόφηση υδρόφοβων οργανικών ουσιών χαμηλών συγκεντρώσεων σε ενεργό άνθρακα.

Οι παράμετροι K και 1/n, προσδιορίζονται από πειραματικά δεδομένα και ύστερα από γραμμικοποίηση της εξίσωσης Freundlich:

$$\text{Log}(q_e) = \log(K) + (1/n)\log(C_e).$$

2.3.2.4 Παραγωγή της ισόθερμης εργαστηριακά:

Τα βήματα που ακολουθούνται, είναι τα εξής:

1. Προστίθεται υδατικό διάλυμα με την συγκεκριμένη ουσία που θέλουμε να προσροφήσουμε σε φιάλες συγκεκριμένου όγκου (π.χ 200 ml).
2. Ζυγίζονται και προστίθενται διάφορες ποσότητες προσροφητή (π.χ Ιπτάμενης Τέφρας).
3. Οι φιάλες τοποθετούνται σε τραπέζια δόνησης ή σε περιστροφικό σύστημα ανάδευσης (π.χ με τη χρήση μαγνήτη). Ο χρόνος κυμαίνεται από μερικές ώρες έως αρκετές ημέρες μέχρι να επέλθει ισορροπία.
4. Διαχωρίζονται τα σωματίδια του προσροφητή με φυγοκέντρωση ή διήθηση και μετράται η παραμένουσα συγκέντρωση της ουσίας.
5. Τέλος, με βάση τα πειραματικά δεδομένα, κατασκευάζονται τα διαγράμματα Langmuir και Freundlich.

2.3.3 Κινητική της Προσρόφησης:

Η ισορροπία που περιγράφουν οι ισόθερμες δεν επιτυγχάνονται πάντα στις συσκευές προσρόφησης. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα (ιπτάμενη τέφρα). Η επίτευξη όμως της ισορροπίας απαιτεί ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι, για έναν πλήρη σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης απαιτείται η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης. Η αργή κινητική, είναι αποτέλεσμα των κινητικών μηχανισμών μεταφοράς των μορίων της ουσίας στο στερεό, καθώς και της πορώδους

δομής του ενεργού άνθρακα (ιπτάμενη τέφρα). Τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας διαχέονται από το νερό πρώτα στην επιφάνεια του άνθρακα και στη συνέχεια μέσα στους πόρους. Η ταχύτητα διήθησης εξαρτάται από τις ρευστοδυναμικές συνθήκες, το μέγεθος των μορίων της ουσίας που προσροφάται (αρσενικό). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να υπάρχει μία κλίμακα ρυθμών διάχυσης. Η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωρά γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια, λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους, προχωρεί αργά.

2.3.4 Κινητική της Προσρόφησης σε Στήλες:

Όταν διοχετεύουμε το νερό στη στήλη του ενεργού άνθρακα (ιπτάμενη τέφρα), αρχίζει η προσρόφηση της ουσίας (αρσενικό) στα αρχικά τμήματα της στήλης. Η εκροή της στήλης είναι απαλλαγμένη από την ουσία (εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τον χρόνο παραμονής της ουσίας μέσα στη στήλη). Μετά την διέλευση αρκετού χρόνου και ενώ έχει αρχίσει να κορένεται το μεγαλύτερο μέρος του ενεργού άνθρακα, αρχίζει και μεγαλώνει η συγκέντρωση εξόδου του προσροφήματος και τέλος, η συγκέντρωση εξόδου, γίνεται ίση με την αρχική συγκέντρωση. Η μεταβολή της συγκέντρωσης εξόδου με το χρόνο, ονομάζεται **Καμπύλη Διαρροής**.

Στις συνήθειες πρακτικές εφαρμογές (π.χ επεξεργασία πόσιμου νερού), ισχύουν συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης, οπότε η καμπύλη διαρροής, ενδέχεται να αποκλίνει από μηδενικές τιμές από τα αρχικά κιόλας στάδια.

Η προσρόφηση κατά βάση, λαμβάνει χώρα σε μία περιοχή της κλίνης, η οποία ονομάζεται **Ζώνη Προσρόφησης** (Adsorption Zone) ή **Ζώνη Μεταφοράς Μάζας**, ZMM (Mass Transfer Zone, MTZ). Κατά τα αρχικά στάδια της λειτουργίας, η ZMM βρίσκεται στο πάνω μέρος της κλίνης και καθώς επέρχεται στο στρώμα αυτό σταδιακός κορεσμός, η ZMM μετατοπίζεται προς το κάτω μέρος της κλίνης. Όταν η ZMM πλησιάζει την έξοδο της κλίνης, τότε αρχίζει η διαρροή της ουσίας, λίγο στην αρχή και περισσότερο αργότερα, για να καταστεί τελικά η συγκέντρωσή της ίση με την αρχική συγκέντρωση, όταν έχει κορεσθεί όλος ο ενεργός άνθρακας (στην περίπτωση μας, η Ιπτάμενη Τέφρα).

Θα πρέπει να αναφερθεί ότι το πάχος της ZMM εξαρτάται από την υδραυλική φόρτιση της κλίνης. Αν η υδραυλική φόρτιση είναι μεγάλη, αν δηλαδή, η παροχή που εφαρμόζεται ανά m^2 επιφάνειας είναι υψηλή, τότε η ZMM είναι μακρύτερη, καθόσον το προσρόφημα δεν προλαβαίνει να προσροφηθεί αρκετά γρήγορα.

Στην πράξη, η λειτουργία μιας στήλης ενεργού άνθρακα σταματά, όταν η συγκέντρωση εξόδου του προσροφήματος φτάσει σε μια προκαθορισμένη τιμή, C_b . Τότε, ο μόνος τρόπος να εκμεταλλευτούμε πλήρως την προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα καθ' όλο το ύψος της κλίνης, είναι να χρησιμοποιήσουμε δύο κλίνες σε σειρά και να τις εναλλάσσουμε καθώς εξαντλείται η προσροφητική ικανότητα του άνθρακα. Ένας άλλος τρόπος, είναι η χρήση πολλαπλών κλινών εν παραλλήλω, έτσι ώστε με την ανάμιξη των εκροών να επιτυγχάνεται ο απαιτούμενος βαθμός απομάκρυνσης του προσροφήματος και ταυτόχρονα να αξιοποιείται η συνολική προσροφητική δυνατότητα του άνθρακα.

Η προσροφητική δυναμικότητα του ενεργού άνθρακα, όσον αφορά σε ένα συγκεκριμένο προσρόφημα, προκύπτει από την ισόθερμο για συγκέντρωση ισορροπίας στην υδατική φάση ίση με την αρχική συγκέντρωση του διαλύματος. Αυτές οι συνθήκες ισορροπίας ισχύουν στο τμήμα της κλίνης που βρίσκεται υψηλότερα από τη ZMM. Σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας κλινών πλήρους κλίμακας έχει βρεθεί ότι η πραγματική προσροφητική δυναμικότητα του άνθρακα σε συνθήκες διαρροής κυμαίνεται στο 25 – 50 % της θεωρητικής δυναμικότητας που προκύπτει από την εξίσωση της ισόθερμης.

Η πλήρης μαθηματική περιγραφή της καμπύλης διαρροής απαιτεί τη χρήση σύνθετων μαθηματικών μοντέλων, τα οποία λαμβάνουν υπόψη τους τη ρευστομηχανική κατάσταση της κλίνης, καθώς και τα φαινόμενα μεταφοράς μάζας για το προσρόφημα. Η επίλυση των σύνθετων αυτών μαθηματικών μοντέλων είναι δύσκολη, ενώ ταυτόχρονα απαιτούνται πειραματικές μετρήσεις για τον προσδιορισμό των παραμέτρων ισορροπίας και μεταφορά μάζας.

Επειδή στη πράξη, η λειτουργία κάποιας κλίνης σταματά όταν η συγκέντρωση εξόδου φθάσει σε κάποια προκαθορισμένη τιμή C_b , ενδιαφέρει περισσότερο τον μελετητή μηχανικό η εκτίμηση του χρόνου λειτουργίας της κλίνης, ώστε η τιμή της

συγκέντρωσης εξόδου να γίνει ίση με C_b . Μία σχέση που έχει προταθεί για την εκτίμηση του χρόνου αυτού, είναι:

$$t_b = \frac{q_b \cdot M}{Q \left[C_i - \frac{C_b}{2} \right]}, \text{ όπου:}$$

t_b = Ο χρόνος που απαιτείται, ώστε η συγκέντρωση του προσροφήματος στην έξοδο της κλίνης να γίνει C_b , (days).

q_b = Η προσροφητική δυναμικότητα του ενεργού άνθρακα, kg προσροφήματος ανά kg προσροφητή. Συνήθως λαμβάνεται ως το 25 – 50 % της προσροφητικής δυναμικότητας που προκύπτει από την ισόθερμο.

M = Η ποσότητα του ενεργού άνθρακα στην κλίνη, (kg).

Q = Η παροχή του νερού, (m^3/d).

C_i = Συγκέντρωση εισόδου του προσροφήματος, (kg/m^3).

C_b = Μέγιστη επιθυμητή συγκέντρωση διαρροής του προσροφήματος, (kg/m^3).

2.3.5 Σχεδιασμός κλίνης ενεργού άνθρακα με βάση τη λειτουργία εργαστηριακής ή πιλοτικής κλίμακας (Scale Up Μέθοδος):

Επειδή δεν είναι εύκολος ο σχεδιασμός και η πρόβλεψη της λειτουργίας κλινών κοκκώδους ενεργού άνθρακα πλήρους κλίμακα, έχουν αναπτυχθεί τεχνικές σχεδιασμού, οι οποίες στηρίζονται σε πειραματικές καμπύλες διαρροής σε κλίνες ενεργού άνθρακα εργαστηριακής ή πιλοτικής μονάδας. Σύμφωνα με τη μέθοδο Scale Up, η κλίνη πλήρους κλίμακας και η εργαστηριακή πιλοτική κλίνη, έχουν κοινή τιμή για ορισμένες σχεδιαστικές μεταβλητές. Τέτοιες μεταβλητές είναι:

- Ο Χρόνος Επαφής Κενής Κλίνης. Είναι ο χρόνος παραμονής της κλίνης, αν ως όγκος της κλίνης θεωρηθεί ο όγκος της κλίνης (δοχείου) αγνοώντας την ύπαρξη του ενεργού άνθρακα (Μονάδες χρόνου).
- Η παροχή του νερού / υγρών αποβλήτων ως αριθμός των όγκων κλίνης ανά μονάδα χρόνου (Μονάδες χρόνου^{-1}). Αριθμητικά, είναι το αντίστροφο του Χρόνου Επαφής Κενής Κλίνης (Διαμαντόπουλος Ε., 2005).

3. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ:

3.1 Εκτέλεση Πειραμάτων:

3.1.1 Leaching Tests:

Πραγματοποιήθηκε αυτή η διαδικασία γιατί βρέθηκε από τη βιβλιογραφία, ότι πολλές τέφρες, περιέχουν το αρσενικό ως ιχνοστοιχείο. Το οποίο όμως μπορεί να βρεθεί σε συγκεντρώσεις από 1 έως 1.000 ppm (Wang T. et al., 2005). Γι' αυτό το λόγο έγιναν τα test αυτά, για να δειχθεί αν η τέφρα, στην μορφή που μας στάλθηκε (πριν αρχίσει η προσρόφηση με το διάλυμα), περιέχει καθόλου αρσενικό.

Η διαδικασία είναι παρόμοια με αυτή των κινητικών πειραμάτων που περιγράφονται παρακάτω. Έτσι είναι:

- 2 κωνικές στις οποίες, βάλαμε 200 ml απιονισμένο νερό, προσθέτοντας, 1 ml buffer και 2 gr και 5 gr τέφρας (pellets Πτολεμαίδας) σε κάθε μία κωνική φιάλη αντίστοιχα.
- Έγινε ανάδευση για τρεις ημέρες περίπου, στις 150 rpm.
- Έπειτα, διηθήθηκε το διάλυμα, πραγματοποιήθηκαν οι απαραίτητες αραιώσεις, προστέθηκαν τα αντιδραστήρια για τον σχηματισμό συμπλόκων και μετρήθηκε η απορρόφηση στο Φασματοφωτόμετρο μετά από 4εις ώρες.
- Μετατράπηκε η απορρόφηση σε συγκέντρωση Αρσενικού με βάση την καμπύλη αναφοράς η οποία υπάρχει στο παράρτημα.

Τα αποτελέσματα αν και φαίνονται αναλυτικά με πίνακες στις αντίστοιχες ενότητες, κρίνεται απαραίτητο να σημειωθεί ότι, τα leaching tests έδειξαν, ότι η τέφρα δεν περιέχει αρσενικό. Αλλά αν περιέχει, η συγκέντρωση αυτή, είναι πάρα πολύ μικρή (**0,25 ppm, όριο ανίχνευσης**) και δεν επιφέρει κανένα ανεπιθύμητο αποτέλεσμα στο πείραμα της στήλης καθώς, οι συγκεντρώσεις του As που χρησιμοποιήθηκαν, είναι πολύ μεγαλύτερες (υπήρχε φόβος μήπως η τέφρα κατά την προσρόφηση, εκροφούσε ποσότητα αρσενικού).

3.1.2 Κοκκομετρική Διαβάθμιση τέφρας:

Στην αρχή της διεξαγωγής της παρούσας διπλωματικής εργασίας, πριν καν αρχίσουν τα κινητικά πειράματα (καθώς το πείραμα της στήλης θα λάμβανε χώρα τελευταίο) για την εξαγωγή του χρόνου ισορροπίας, κρίθηκε αναγκαίο να γίνει μία κοκκομετρική διαβάθμιση της τέφρας που μας είχε αποσταλεί στο εργαστήριο. Η τέφρα, βρισκόταν υπό την μορφή pellets (σφαιρικών κόκκων) διαφόρων διαμέτρων αλλά και σε σκόνη. Λόγω του ότι αρχικά είχε ειπωθεί ότι θα χρησιμοποιείτο στο πείραμα της στήλης, το επικρατέστερο κλάσμα, έπρεπε να γίνει η κοκκομετρική διαβάθμιση (**μόνο στα pellets**, έγινε στα εργαστήρια των Μηχανικών Ορυκτών Πόρων που βρίσκονται στα άσπρα κτίρια του Πολυτεχνείου Κρήτης). Στη δραστηριότητα αυτή, απαραίτητη ήταν η βοήθεια του κ. Δημήτρη Καλδέρη, βοηθού στο εργαστήριο *Τεχνολογία και Διαχείριση του Περιβάλλοντος*.

Τα pellets σχηματίζονται υπό εργαστηριακή κλίμακα ως εξής: τοποθετείται η τέφρα πάνω σε έναν περιστρεφόμενο δίσκο. Ο δίσκος περιστρέφεται αρκετά γρήγορα και παίρνει επίσης και κάποιες γωνίες κλίσης. Καθ' όλη τη διάρκεια, πάνω από τη τέφρα ρίχνεται νερό. Αυτό μαζί με τα υπόλοιπα (περιστροφή και κλίση), οδηγεί στο σχηματισμό των σφαιρικών κόκκων. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι, **δεν γίνεται προσθήκη κανενός χημικού** για τον σχηματισμό των pellets. Όπως θα δούμε και στην επόμενη ενότητα που ακολουθεί, η διαφορά στο pH ανάμεσα στη τέφρα και στα pellets (ίδιας περιοχής), οφείλεται ότι κατά τον σχηματισμό των pellets έχει χρησιμοποιηθεί νερό (που έχει pH = 7), (Papandreou et al., 2005).

Κοκκομετρική διαβάθμιση πραγματοποιήθηκε τόσο στα κλάσματα της Ιπτάμενης τέφρας από την Πτολεμαΐδα όσο και από την Μεγαλόπολη. Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Παράρτημα στο τέλος της εργασίας.

Διαδικασία:

1. Ζυγίστηκε όλη τη ποσότητα της τέφρας και για τις δύο πόλεις.
2. Πραγματοποιήθηκε χωρισμός των κλασμάτων, χρησιμοποιώντας κόσκινα διαφόρων διαμέτρων.

3. Ζυγίστηκε το κάθε κλάσμα (τέφρα που είχε απομείνει σε κάθε κόσκινο) ξεχωριστά και με βάση την συνολική μάζα, εξήχθη το ποσοστό που καταλάμβανε το κλάσμα αυτό στο σύνολο της τέφρας.
4. Τέλος, αποθηκεύτηκε το κάθε κλάσμα ξεχωριστά.

Σημείωση: Λόγω του ότι στην συνέχεια πλύθηκε η τέφρα με αποτέλεσμα να αλλοιωθεί το βάρος της (μάζα), αφού απομακρύνθηκαν προσμίξεις αλλά και μέρος της τέφρας (ελάχιστο) από την επιφάνεια των κόκκων, **τονίζουμε** ότι ενδεικτικά ζυγίσαμε τη τέφρα, απλά για να δούμε πιο θα είναι το επικρατέστερο κλάσμα το οποίο θα μπει στη στήλη. Όπως όμως φαίνεται αναλυτικά παρακάτω, στην στήλη, δεν μπήκε μόνο ένα κλάσμα όπως είχε νοηθεί εξ αρχής, αλλά περισσότερα (ανακατεμένα), γιατί υπήρχε πρόβλημα στην ποσότητα της τέφρας που είχαμε στη διάθεσή μας.

Στο εργαστήριο, πλύθηκε καλά η τέφρα, πρώτα με νερό βρύσης και έπειτα, ξέβγαλμα δυο – τρεις φορές, με απιονισμένο νερό, για να απομακρυνθούν τυχόν προσμίξεις οι οποίες θα μπορούσαν να έχουν ανεπιθύμητο ρόλο κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των πειραμάτων που θα ακολουθούσαν. Μετά η Ιπτάμενη Τέφρα, τοποθετήθηκε στο φούρνο στους 105 °C για να ξεραθεί (να χαθεί η υγρασία, περίπου 3εις μέρες).

3.1.3 Πείραμα Μέτρησης pH:

Ενδεικτικά, πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις για να εντοπιστεί το φυσικό pH της τέφρας κάθε περιοχής αλλά και κάθε μορφής (σκόνη ή pellets). Μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν και κατά τα πειράματα ισόθερμης προσρόφησης, ωστόσο δε παρουσιάζονται όλα καθώς δεν διαφοροποιούνται οι τιμές μεταξύ τους επομένως δεν κρίνεται απαραίτητο. (Στο φυσικό pH της τέφρας έχουμε την μεγαλύτερη προσρόφηση αλλά και εκρόφηση αρσενικού, Diamadopoulos et al., 1993).

Οι μετρήσεις του pH πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιώντας **ένα διάλυμα με 5 gr Τέφρας σε 50 ml απιονισμένο νερό (δηλ. με αραιώση 1:10).**

3.1.4 Πειράματα Ισόθερμης Προσρόφησης:

Πραγματοποιήθηκαν συνολικά τέσσερα πειράματα τύπου Batch για την εξαγωγή ισόθερμης προσρόφησης στα διάφορα είδη τέφρας (και για προσρόφηση και για εκρόφηση). Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στηρίζεται σε μία εργασία (As(V) Removal from aqueous solutions by fly ash, E. Diamadopoulos et al., 1993).

Διαδικασία:

- Δημιουργήθηκε διάλυμα αρσενικού 50 ppm, παίρνοντας 125 ml από το Stock των 1.000 ppm που έχει φτιαχτεί (ο τρόπος αναφέρεται παρακάτω), και προσθέτοντας μέχρι τα 2,5 L, απιονισμένο νερό.
- Στην συνέχεια, παίρνοντας 12 κωνικές φιάλες και σε κάθε μία ρίχνοντας 200 ml διαλύματος As τελικής συγκέντρωσης 50 ppm. Προστέθηκε σε κάθε κωνική φιάλη, 1ml buffer (το οποίο κρατάει σταθερό το pH κατά τη διάρκεια των πειραμάτων). Τέλος, σε κάθε κωνική προστέθηκε και τέφρα, από 0,07 gr έως 1,40 gr (**για buffer χρησιμοποιήθηκε όξινο ανθρακικό νάτριο, NaHCO_3 , σχηματισμός: $0,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$**).
- Τοποθετήθηκαν τα 12 δείγματα σε μία συσκευή δόνησης και αφέθηκαν να αναδεύονται στις 150 rpm (στροφές) για περίπου, τρεις ημέρες.
- Μετά το πέρας των 3^{ων} ημερών, τα δείγματά μας διηθούνται σε φίλτρα μεμβράνης. Στο διήθημα και αφού γίνουν οι απαραίτητες αραιώσεις, ρίχνονται τα αντιδραστήρια (αντιδραστήρια και αραιώσεις περιγράφονται αναλυτικά στην μέθοδο του αρσενικού που ακολουθεί).
- Αφού αφεθούν για τέσσερις ώρες, μπορεί πλέον να μετρηθεί η απορρόφηση του αρσενικού στο φασματοφωτόμετρο (UV).

Συγκεκριμένα για το buffer (NaHCO_3): Ζυγίστηκαν 0,5544 gr στα 100 ml, 0,066 M. Από το νόμο της αραιώσης ($C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2$), αν τοποθετηθεί 1 ml από το παραπάνω, στα 200 ml (που είναι ο τελικός όγκος), βγαίνει τελική συγκέντρωση (C_2), **$0,33 \cdot 10^{-3} \text{ mol/l}$** .

Η παραπάνω διαδικασία αναφέρεται συγκεκριμένα για τα πειράματα προσρόφησης. Για την εκρόφηση η διαδικασία είναι παρόμοια, αλλάζει μόνο στα εξής σημεία:

- Παίρνεται όλη η μάζα της τέφρας από το φίλτρο μεμβράνης αφού πρώτα διηθηθεί όλο το διάλυμα του αρσενικού.
- Το κάθε φίλτρο ρίχνεται σε μία κωνική ξεχωριστά, προσθέτοντας όπως και προηγουμένως, 1ml buffer και αυτή τη φορά αντί για διάλυμα αρσενικού 50 ppm, βάζουμε 200 ml απιονισμένο νερό.
- Αφήνεται για τρεις ημέρες να αναδεύονται στις 150 rpm και έπειτα μετρούνται όπως ειπώθηκε και παραπάνω.

Σημείωση: Τόσο στην προσρόφηση, όσο και στην εκρόφηση, τα διαλύματα βρίσκονται στο φυσικό pH της τέφρας που είναι γύρω στο 10 καθώς εκεί, παρουσιάζεται μέγιστη προσρόφηση αλλά και εκρόφηση (Diamadoroulos et al., 1993). Τα αποτελέσματα της εκρόφησης δεν φαίνονται σε διαγράμματα, απλά πραγματοποιήθηκαν και λήφθηκαν σοβαρά υπόψη για το πείραμα της στήλης (2^{ος} γύρος - εκρόφηση).

3.1.5 Πείραμα Στήλης:

Τα πειράματα τύπου Batch έγιναν για να βρεθούν η ισόθερμη προσρόφησης αλλά και για να παρθούν κάποιες πληροφορίες που θα ήταν χρήσιμες στο μεγάλο πείραμα ή Πείραμα Στήλης. Με βάση τις καμπύλες προσρόφησης που σχεδιάστηκαν, με τα αποτελέσματα που πάρθηκαν από τα batch, βρέθηκαν κάποιες παράμετροι, όπως η μέγιστη φόρτιση q, το ότι η τέφρα Μεγαλόπολης **δεν** προσροφά το αρσενικό όπως το προσροφά η τέφρα Πτολεμαΐδας, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιηθεί μία στήλη, η οποία περιέχει μόνο, pellets Ιπτάμενης Τέφρας Πτολεμαΐδας.

Επίσης, τα πειράματα έδειξαν ότι όντως, **μέγιστη εκρόφηση εμφανίζεται στο φυσικό pH της τέφρας, άρα στο πείραμα στήλης, μετά την διαδικασία της προσρόφησης θα ακολουθούσε εκρόφηση με τη χρήση απιονισμένου νερού, για να εξεταστεί σε τι ποσοστό μπορεί να επιτευχθεί αναγέννηση της τέφρας από το αρσενικό.**

Το πείραμα αποτελείται από τρεις γύρους πειραμάτων και μετρήσεων:

- Κατά τον 1^ο γύρο, πραγματοποιήθηκε προσρόφηση του αρσενικού από την «καθαρή» τέφρα (η οποία δεν περιείχε καθόλου αρσενικό από πριν).
- Κατά τον 2^ο γύρο, πραγματοποιήθηκε εκρόφηση του αρσενικού από την τέφρα, από αυτό δηλαδή που είχε προσροφήσει κατά τον 1^ο γύρο (δεν αναμενόταν πλήρης αναγέννηση της τέφρας καθώς, δεν θα εκροφούσε ποτέ όλο το αρσενικό που είχε προσροφηθεί, ένα ποσοστό θα κατακρατιόταν από την τέφρα, Diamadopoulos E. et al., 1993).
- Κατά τον 3^ο και τελευταίο γύρο, πραγματοποιήθηκε ξανά, προσρόφηση. Ο 3^{ος} όμως γύρος διήρκεσε πολύ πιο λίγο μιας και η τέφρα περιείχε ήδη αρσενικό (ίσως να άλλαξε κάπως και η χημική της σύσταση, καθώς κατά τον 2^ο γύρο, πέρασε από μέσα εκτός από απιονισμένο νερό και ένα πολύ πυκνό διάλυμα, βλέπε Πειραματικό Μέρος).

Διάρκεια του πειράματος:

Από τα κινητικά πειράματα τύπου Batch και την καμπύλη προσρόφησης, για τέφρα Πτολεμαΐδας σε pellets (γιατί είχαμε και σκόνη), πως μέγιστη φόρτιση παρουσιάζεται:

$$18,56 \text{ mg As} \rightarrow 1 \text{ gr Τέφρας}$$

$$x ; \quad \rightarrow 1.300 \text{ gr Τέφρας}$$

Που σημαίνει ότι, 18,56 mg As προσροφούνται σε 1 gr Τέφρας (σε συνθήκες ισορροπίας όμως, θυμηθείτε 3εις μέρες ανάδευση), στα 1.300 gr Τέφρας, πόσο Αρσενικό θα προσροφηθεί;

Άρα, $x = 24.128 \text{ mg As}$ ή $24,128 \text{ gr As}$.

Όμως, $50 \text{ mg As} \rightarrow 1 \text{ L}$

$$\underline{24.128 \text{ mg As} \rightarrow x ;}$$

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

Η συγκέντρωση στο διάλυμα του Αρσενικού που χρησιμοποιήθηκε είναι 50 ppm (ή mg/l), άρα πόσα λίτρα από 50 ppm, περιέχουν 24.128 mg As;

Άρα, $x = 482,56 \text{ lt}$.

Δηλαδή, τόσα λίτρα διαλύματος 50 ppm θα πρέπει να περάσουν μέσα από τη στήλη για να κορεσθεί πλήρως η τέφρα από αρσενικό.

Η παροχή μας είναι (βλέπε εικόνα):



Εικόνα 3.1.5.α: Παροχή αντλίας.

$26 \frac{\text{ml}}{\text{min}} \cdot \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hr}} = 1.560 \frac{\text{ml}}{\text{hr}} = 1,56 \frac{\text{l}}{\text{hr}} \cdot \frac{24 \text{ hr}}{1 \text{ d}} = 37,44 \frac{\text{l}}{\text{d}}$, δηλαδή περνάνε μέσα από τη στήλη **37,44 lt** την ημέρα.

Άρα, μία πρώτη μαθηματική προσέγγιση, για το πόσο περίπου θα διαρκέσει το πείραμα είναι:

$$\frac{482,56 \text{ lt}}{37,44 \frac{\text{lt}}{\text{day}}} = 12,89 \text{ days} \approx 13 \text{ days}.$$

Σημείωση: Η προσέγγιση είναι καθαρά χοντρική και όχι ακριβής, εφόσον στηρίχθηκε στα πειράματα προσρόφησης (Batch) όπου τα διαλύματα είχαν έρθει σε ισορροπία. Στην πραγματικότητα η διάρκεια του πειράματος, πιθανότατα, να είναι μεγαλύτερη καθώς έχουμε **πραγματικό χρόνο παραμονής 1 hr**.

Με βάση τα παραπάνω βρήκαμε ότι από τη στήλη θα περνάνε **37,44 lt την ημέρα**, δηλαδή περίπου, **19 lt κάθε 12 ώρες**. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιήθηκαν τρία μπιτόνια, των 25 lt, όπου τα δύο είχαν μόνιμα διάλυμα αρσενικού 50 ppm (είσοδος στην στήλη) και στο τρίτο γινόταν συλλογή των αποβλήτων από την έξοδο της στήλης.

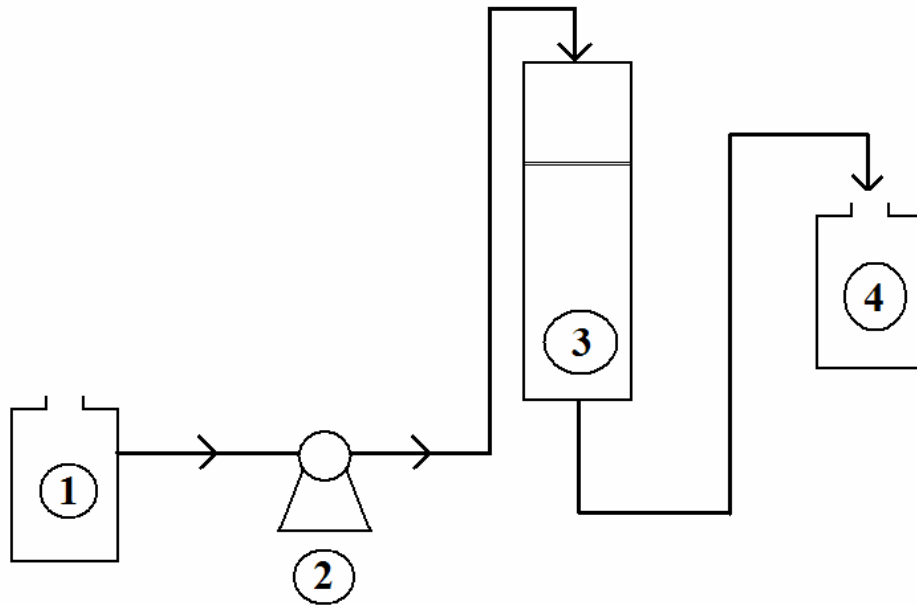
Κατά την διάρκεια του πειράματος, παίρνονταν δείγματα τρεις φορές τη μέρα, στις 9:00, στις 13:00 και στις 17:00 και μετρούνταν αντίστοιχα (αφού είχαν ριχτεί τα κατάλληλα αντιδραστήρια, αναφέρονται στην μέθοδο του αρσενικού που ακολουθεί), στις 13:00, στις 17:00 και στις 21:00. Όπου κρίθηκε αναγκαίο, πάρθηκαν δείγματα από την έξοδο της στήλης, ανά πιο τακτά χρονικά διαστήματα (αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στο παράρτημα που ακολουθεί στο τέλος της εργασίας).

Για το διάλυμα εισόδου, κατασκευάστηκαν πυκνά διαλύματα Αρσενικού **1.000 ppm (Stock)**, ζυγίζοντας **4,16 gr $\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ / 1.000 ml**. Το άλας έχει Μοριακό Βάρος (M.B) 312,02. Σε αυτό περιέχονται 75 gr As, αλλά απαιτείται 1 gr επομένως, $312,02/75 = 4,16 \text{ gr}$. Έτσι δημιουργήθηκε το Stock.

Στην συνέχεια από το Stock και με βάση τον νόμο της αραιώσης έχουμε:
 $C_1 \cdot V_1 = C_2 \cdot V_2 \Rightarrow 1.000 \text{ ppm} \cdot V_1 = 50 \text{ ppm} \cdot 20 \text{ L} \Rightarrow V_1 = 1 \text{ L}$.

Ο τελικός όγκος του διαλύματος, όπως αποδείχθηκε παραπάνω, θα είναι 20 lt. Τόσος όγκος θα βρίσκεται μέσα στο κάθε μπιτόνι και θα αλλάζει (θα προστίθενται 20 lt κάθε 12 ώρες), καθώς απαιτούνται 37,44 lt διαλύματος την ημέρα.

Στην συνέχεια φαίνεται ένα διάγραμμα ροής της πειραματικής διάταξης:



Σχήμα 3.1.5: Διάγραμμα Ροής.

Όπου:

1. **Είσοδος.** Δοχείο που περιέχει διάλυμα As 50 ppm (χωρητικότητας 25 lt).
2. **Αντλία.** Αντλεί το διάλυμα και το στέλνει στη στήλη με παροχή 26 ml/min.
3. **Πειραματική Στήλη.** Περιέχει Ιπτάμενη Τέφρα Πτολεμαΐδας. Το λύμα έχει χρόνο παραμονής στη στήλη περίπου 1 hr.
4. **Έξοδος.** Δοχείο στο οποίο συλλέγονται τα απόβλητα (έξοδος στήλης, 25 lt).

Και η Πειραματική Διάταξη έχει ως εξής:



Εικόνα 3.1.5.β: Πειραματική διάταξη.

Τα παραπάνω αναφέρονται για τον 1^ο γύρο του πειράματος με την στήλη (Προσρόφηση). Όταν τελειώσει ο 1^{ος} γύρος, θα ακολουθήσει 2^{ος} (εκρόφηση), περνώντας αυτή τη φορά μέσα από τη στήλη, απιονισμένο νερό μόνο. Οι μετρήσεις και οι δειγματοληψίες συνεχίζουν να είναι ίδιες. Κατά την εκρόφηση, πέρασε μέσα από τη στήλη και ένα πιο πυκνό διάλυμα (πιο χαμηλού pH, HCl 0,1 N, **σχηματισμός, 166 ml HCl (πυκνό) / 20 lt**), μήπως επιταχυνθεί η εκρόφηση. Στο τέλος και του 2^{ου} γύρου, επιτεύχθη κατά ένα ποσοστό, αναγέννηση της Ιπτάμενης Τέφρας (δηλαδή καθαρισμός, εφόσον έχει εκροφήσει κάποια ποσότητα αρσενικού από αυτήν που είχε προσροφήσει κατά τη διάρκεια του 1^{ου} γύρου). Τέλος, θα πραγματοποιηθεί και ένας

3^{ος} γύρος τρεξίματος της στήλης, όμοιο με το πρώτο, δηλαδή ξαναπερνά από τη στήλη διάλυμα αρσενικού, συγκέντρωσης 50 ppm, για ναδειχθεί πόσο γρήγορα θα προσροφήσει το αρσενικό και θα ξανακορεστεί η τέφρα.

Όπως και με τα πειράματα τύπου Batch, έτσι και με το πείραμα της στήλης, πέρασαν τα δείγματα, αραιώθηκαν, έγινε την προσθήκη των αντιδραστηρίων, πέρασαν τέσσερις ώρες και μετρήθηκε στο UV, η απορρόφηση. Με βάση τη τιμή αυτή και την καμπύλη βαθμονόμησης (που περιγράφεται αναλυτικά στην συνέχεια), μετατράπηκε, η απορρόφηση σε συγκέντρωση As.

3.2 Αναλυτικές Μέθοδοι:

3.2.1 Μέθοδος Αρσενικού:

Η μέθοδος μέτρησης του Αρσενικού, έχει ως εξής. Θα μετράτε η απορρόφηση στο **Φασματοφωτόμετρο**. Για να μετρηθεί όμως, στα διαλύματα θα πρέπει πρώτα να ριχτούν μία σειρά από κάποια αντιδραστήρια τα οποία βοηθούν στον σχηματισμό των συμπλόκων (τα σύμπλοκα είναι εκείνα που θα δώσουν το **μπλε** χρώμα) για να μετρηθεί έπειτα, η απορρόφηση από το όργανο. Μετά την προσθήκη των αντιδραστηρίων όμως, θα πρέπει να αφεθούν τα δείγματα, να ηρεμήσουν (να σταθεροποιηθεί το χρώμα), για **τέσσερις ώρες** και να μετρηθούν μετά.

Σχηματισμός των Αντιδραστηρίων:

1. H₂SO₄ : 140 ml πυκνό / 1.000 ml.
2. Amm. Molybdate : 20 gr / 500 ml.
3. Potas. Antim. Tartrate : 0,2743 gr / 100 ml (βλέπε εικόνα που ακολουθεί).
4. Ascorbic acid : 0,88 gr / 50 ml.

Σημείωση: Το αντιδραστήριο 4 (Ασκορβικό οξύ), πρέπει να φτιάχνεται **αυθημερόν**. Κάθε μέρα δηλαδή που θα μετράτε η απορρόφηση.

Στο διάλυμα, δε θα ρίχνεται κάθε ένα από τα παραπάνω αντιδραστήρια ξεχωριστά, αλλά θα χρησιμοποιείται ένα **Mixed Reagent** το οποίο θα αποτελείται από όλα.

Εφόσον, έστω και ένα από τα αντιδραστήρια πρέπει να φτιάχνεται αυθημερόν (Αντιδραστήριο 4), έτσι και το Mixed, θα πρέπει να φτιάχνεται κάθε μέρα που θα μετράτε η απορρόφηση (δεν γίνεται να υπάρχει Stock).

Σχηματισμός Mixed Reagent (π.χ 120 ml):

Αποτελείται από:

1. **60 ml** H₂SO₄.
2. **18 ml** Amm. Molybdate.
3. **36 ml** Ascorbic acid (αυθημερόν).
4. **6 ml** tartrate.

Πως γίνεται η μέτρηση των δειγμάτων:

Φτιάχνουμε ένα διάλυμα με:

- a. **40 ml** sample (αραιωμένο δείγμα).
- b. **4 ml** mixed reagent.
- c. One drop (μία σταγόνα) iodate solution (saturated, κορεσμένο), το οποίο φτιάχνεται με: 4,5 gr / 100 ml.
- d. **1 ml** HCl 1 N, το οποίο φτιάχνεται με: 20,75 ml / 250 ml.

Αφήνεται σε ηρεμία, το διάλυμα που είναι να μετρηθεί, για **τέσσερις ώρες** και μετράτε έπειτα, στο **Φασματοφωτόμετρο** στα **885 nm**.

Στο Φασματοφωτόμετρο, γίνεται η μέτρηση, χρησιμοποιώντας **κυψελίδα 5 cm**. Αυτό γίνεται γιατί η δέσμη φωτός του οργάνου, περνάει πιο πολύ ώρα μέσα από τη κυψελίδα (άρα και από το δείγμα), έχει καλύτερη ευαισθησία και καλύτερα όρια ανίχνευσης, με άνω όριο τα 50 ppm.

Για να μετατραπεί η απορρόφηση που παίρνεται από το όργανο, σε συγκέντρωση Αρσενικού, πρέπει να κατασκευαστεί μία **Καμπύλη Βαθμονόμησης** (Παράρτημα).

Η καμπύλη βαθμονόμησης είναι της μορφής: $y = \alpha \cdot x + \beta$ και συγκεκριμένα $y = 0,0489 \cdot x + 0,0087$ και εμφανίζει συντελεστή $R^2 = 0,9994$. Γνωρίζοντας πλέον την απορρόφηση του οργάνου (y-άξονας), βρίσκεται εύκολα η συγκέντρωση (x-άξονας).

Στις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε **κυψελίδα 5 cm**, με το Φασματοφωτόμετρο να έχει καλύτερη ακρίβεια, ευαισθησία και όρια ανίχνευσης. Έτσι, τα όρια (αραιωμένα), από 0,01 ppm μέχρι 2 ppm τα οποία αντιστοιχούν σε 0,25 ppm έως 50 ppm (βλέπε Παράρτημα Ι). Η αραιώση πραγματοποιήθηκε, γιατί το όργανο, έδειχνε πολύ υψηλές τιμές. Στις καμπύλες όμως (βαθμονόμησης και προσρόφησης), έχουν γίνει οι αναγωγές στις κανονικές συγκεντρώσεις.

Απλά πρέπει να σημειωθεί στο σημείο αυτό ότι, από όλα τα δείγματα και στα πειράματα τύπου Batch και στο πείραμα της στήλης, τα δείγματα που πάρθηκαν, υφίστανται αραιώση 1:25, δηλαδή πάρθηκαν 2 ml από κάθε δείγμα, συμπληρώνονται μέχρι τα 50 ml με απιονισμένο νερό και από εκεί παίρνονται τα 40 ml που απαιτούνται για να φτιαχτεί το διάλυμα που θα μετρηθεί στο Φασματοφωτόμετρο (αφού έχουν προστεθεί και τα κατάλληλα αντιδραστήρια).

Λειτουργία Φασματοφωτόμετρου:

1. Ανοίγεται το όργανο από το διακόπτη ο οποίος βρίσκεται στη πίσω πλευρά.
2. Αφήνεται να γίνει ο έλεγχος στις παραμέτρους (αυτοματοποιημένη λειτουργία).
3. Έπειτα από τον έλεγχο, βγαίνει το βασικό Menu με τρεις επιλογές.
4. Πατώντας το 1, βγαίνει από μόνο του στην οθόνη το **λ (nm)** και η τιμή της **απορρόφησης (abs)**.
5. Για να ρυθμιστεί το λ (nm), θα πρέπει να πατηθεί Go to λ , στην συνέχεια 885 (τόσα είναι τα nm στα οποία γίνεται η μέτρηση) και enter.
6. Τοποθετείται το τυφλό διάλυμα (απιονισμένο νερό με τα αντιδραστήρια ή σκέτο απιονισμένο) και έπειτα πρέπει να πατηθεί Auto Zero.
7. Τοποθετούνται τα δείγματά μας και μετράτε η Απορρόφηση.
8. Τελειώνοντας, πατώντας το return, γίνεται η επιστροφή στο βασικό menu.
9. Πλέον το όργανο μπορεί να κλείσει με ασφάλεια από το διακόπτη.

Έχοντας τη τιμή της απορρόφησης από το όργανο, με τη βοήθεια της καμπύλης βαθμονόμησης που έχει κατασκευαστεί, μετατρέπεται η απορρόφηση σε συγκέντρωση Αρσενικού. Αν διαιρεθεί η συγκέντρωση του Αρσενικού με 5, υπολογίζεται η μάζα του As. Γίνεται διαίρεση με το 5 γιατί:

$$50 ppm = 50 \frac{mg}{lt} \xrightarrow{200ml} 10 mg$$

Σε κάθε κωνική (πειράματα Batch, στην στήλη δε χρειάζεται αυτή η διαδικασία), υπάρχουν 200 ml διαλύματος με συγκέντρωση αρσενικού, τα 50 mg/lt. Άρα, η μάζα του αρσενικού στην οποία αντιστοιχεί αυτή η συγκέντρωση είναι, αυτή που φαίνεται παραπάνω.

Έπρεπε να μετατραπεί η συγκέντρωση σε μάζα, γιατί χρειάζεται για τον υπολογισμό της Φόρτισης q (για να εξαχθεί στο τέλος, η καμπύλη προσρόφησης). Ο τύπος της φόρτιση είναι:

$$q = \frac{mg \text{ As που προσροφήθηκαν}}{gr \text{ Ιπτάμενης Τέφρας}}$$

Για να βρεθούν τα mg του As που προσροφήθηκαν πρέπει, αφού διαιρεθεί η συγκέντρωση με 5 και βρεθεί η μάζα, έπειτα πρέπει να αφαιρεθεί από τα 10 mg που υπήρχαν αρχικά (βλέπε παραπάνω σχέση). Έτσι, βρίσκονται πόσα mg Αρσενικού έχουν προσροφηθεί από την τέφρα στο τέλος ενός πειράματος ισόθερμης προσρόφησης.

Τέλος, σχεδιάζεται η καμπύλη Προσρόφησης, φόρτιση q συναρτήσει της συγκέντρωσης του Αρσενικού (οι υπολογισμοί έχουν γίνει με την βοήθεια του Excel). Τα αποτελέσματα και οι γραφικές παραστάσεις φαίνονται αναλυτικά στις αντίστοιχες ενότητες και παραρτήματα.

3.2.2 Μέτρηση Μετάλλων:

Κατά την διεξαγωγή του 2^{ου} γύρου στο πείραμα της στήλης, λόγω του ότι εκτός από νερό, πέρασε μέσα από τη στήλη και πιο πυκνό διάλυμα (HCl 0,1 N), μήπως εμφανιζόταν καλύτερη εκρόφηση, παρουσιάστηκε ένα πρόβλημα. Το pH της τέφρας από το 10,50 που ήταν περίπου (φυσικό pH τέφρας), έπεσε στο 2. Η έξοδος από τη

στήλη, έδινε ένα ελαφρώς κίτρινο χρώμα (ενώ έπρεπε να είναι διαυγές). Δημιουργήθηκε το ερώτημα ότι, εκτός από το αρσενικό, η τέφρα, πιθανότατα να εκροφά και άλλες ενώσεις (από τις οποίες αποτελείται η χημική της σύσταση), οι οποίες να παίζουν και πρωτεύοντα ρόλο κατά την προσρόφηση του αρσενικού. Έτσι, στην συνέχεια περιγράφεται πως μετρήθηκαν τα μέταλλα που ήταν τα πιο ενδιαφέροντα. Τα μέταλλα ήταν, το Ca και ο Fe.

3.2.2.1 Χώνευση:

Στα δείγματα που έχουν παρθεί κατά τον 2^ο γύρω της εκρόφησης από την έξοδο της στήλης (όταν περνούσε πυκνό διάλυμα HCl 0,1 N, για να επιταχυνθεί η εκρόφηση), παρατηρήθηκε ότι εμφανίζουν ένα ελαφρύ κίτρινο χρώμα. Αυτό πιθανότατα να σημαίνει ότι η τέφρα, εκροφούσε μαζί με το αρσενικό και ποσότητες σιδήρου ή και άλλων μετάλλων. Πράγμα που σημαίνει ότι, αν αυτά τα μέταλλα παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση του αρσενικού από τη τέφρα, με αυτό το ελαφρύ κίτρινο χρώμα έχουν χαθεί, σημαντικές ποσότητες από αυτά τα στοιχεία (**έχει δηλαδή αλλοιωθεί η χημική σύσταση της τέφρας**). Με αποτέλεσμα, η τέφρα να μη προσροφήσει αρκετή ποσότητα αρσενικού μέχρι να ξανακορεστεί (θα φανεί στα αποτελέσματα του 3^{ου} γύρου τρεξίματος της στήλης, όπου η τέφρα θα κορεσθεί σε περίπου 2 μέρες).

Θα πρέπει επομένως, να μετρηθούν τα δείγματα αυτά, στην Ατομική Απορρόφηση, αφού όμως πρώτα, χωνευθούν:

Διαδικασία Χώνευσης:

1. Πάρθηκαν 100 ml διάλυμα.
2. Προστέθηκαν 5 ml HNO₃ και Πέτρες Βρασμού (ελέγχουν το βράσιμο).
3. Θερμαίνονται αργά και σταθερά σε χαμηλή φωτιά (**όχι** βρασμός), μέχρι τα 105 ml (τελικού όγκου διαλύματος που έχουμε), να γίνουν 15 ml.
4. Όταν φτάσει το διάλυμα περίπου τα 20 με 25 ml, προστίθεται με μία πιπέτα (σταγόνα σταγόνα), πυκνό HNO₃ έως ότου, σταθεροποιηθεί το ελαφρύ χρώμα που διαφαίνεται.
5. Πραγματοποιείται διήθηση, σε περίπτωση που χρειαστεί.

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

6. Μεταφέρονται σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml (μαζί με τα ξεπλύματα) και αραιώνονται μέχρι τα 100 ml με απιονισμένο.
7. Πλέον, τα δείγματα, είναι έτοιμα να μετρηθούν στην ατομική απορρόφηση.



Εικόνα 3.2.2.1.α: Διαδικασία χώνευσης.

3.2.2.2 Ατομική Απορρόφηση:

Εφόσον τα δείγματα είναι έτοιμα (έχουν χωνευθεί), μπορούμε πλέον να μετρηθούν στην ατομική Απορρόφηση. Ετοιμάζεται το όργανο με τις κατάλληλες λάμπες κάθε φορά (αρχικά του Ca και έπειτα του Fe). Οι μετρήσεις έγιναν με τη χρήση φλόγας και όχι με τη χρήση φούρνου γραφίτη, καθώς οι τιμές που αναμένονταν, ήταν μεγάλες (ο φούρνος γραφίτη ενδείκνυται για πολύ μικρές συγκεντρώσεις). Στην συνέχεια φαίνεται μια εικόνα κατά την μέτρηση.



Εικόνα 3.2.2.2.α: Φώτο κατά την μέτρηση δειγμάτων στην Ατομική Απορρόφηση.

Το όργανο της Ατομικής Απορρόφησης είναι συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή, όπου περνιούνται και αποθηκεύονται απευθείας τα αποτελέσματα της απορρόφησης των διαφόρων στοιχείων που μετρούνται. Έπειτα, έχοντας τις απορροφήσεις, μπορούν να μετατραπούν σε συγκεντρώσεις με βάση τις πρότυπες καμπυλών που έχουν κατασκευαστεί μετρώντας την απορρόφηση σε Standard διαλύματα γνωστής συγκέντρωσης (οι καμπύλες και τα δεδομένα με τα οποία κατασκευάστηκαν, φαίνονται στο παράρτημα).

Χαρακτηριστικά Φλόγας:

- Μήκος Φλόγας = 50 mm (όπως, μήκος κυψελίδας).
- Δημιουργία Φλόγας = αέρας + ακετυλένιο.

Χαρακτηριστικά μέτρησης μετάλλων:

Το ασβέστιο (Ca) μετράται στα **422,7 nm**, ενώ ο σίδηρος (Fe), μετράται στα **248,3 nm**. Συγκεκριμένα για το **Fe**, χρησιμοποιείται **ρυθμιστικό ιονισμού (ionization buffer)**, **KCl 0,1 %** (σχηματισμός, 0,04978 gr / 100 ml). Όλα, τα δείγματα, τα standards, ακόμα και το νερό, βρίσκονται σε όξινο περιβάλλον HNO_3 0,50 %. Τα δείγματα, εφόσον έχουν χωνευτεί, έχει προστεθεί το πυκνό.

Καμπύλες βαθμονόμησης:

Για το Ca: $y = 0,0213 \cdot x + 0,1716$ με $R^2 = 99,61 \%$.

Για το Fe: $y = 0,0073 \cdot x + 0,4377$ με $R^2 = 94,45 \%$.

Σημείωση: Στα δείγματα στα οποία μετρήθηκε η απορρόφηση, για να παρθούν αποτελέσματα συγκέντρωσης ασβεστίου (Ca), πραγματοποιήθηκε αραίωση 1:20 για να βρίσκονται εντός των ορίων ανίχνευσης του οργάνου (στα διαγράμματα όμως, έχουν γίνει οι απαραίτητες αναγωγές και οι συγκεντρώσεις είναι οι κανονικές, δηλαδή πολλαπλασιασμένες με 20). Αντίθετα, στα δείγματα, για την μέτρηση του σιδήρου (Fe), δεν πραγματοποιήθηκε αραίωση.

4. ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΗ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ - ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ:

4.1 Αποτελέσματα Leaching Tests:

Με βάση τη βιβλιογραφική αναδρομή που πραγματοποιήθηκε, αναφέρεται ότι από πειράματα που έχουν γίνει, το αρσενικό περιέχεται στην ιπτάμενη τέφρα ως ιχνοστοιχείο σε συγκεντρώσεις που μπορεί να κυμανθούν από 1 έως 1.000 ppm (Wang T. et al., 2005). Αυτό βέβαια εμφανίζεται στην πλειονοψηφία του, κυρίως σε ιπτάμενες τέφρες ξένων χωρών **και όχι στις ελληνικές**. Ωστόσο πραγματοποιήθηκαν μία σειρά από πειράματα για να αποδειχθεί ότι η ιπτάμενη τέφρα της Πτολεμαΐδας δεν περιέχει αρσενικό (τουλάχιστον σε σημαντικές ποσότητες που θα μπορούσε να επηρεάσει, τόσο το πείραμα της στήλης, όσο και τα πειράματα ισόθερμης προσρόφησης). Τα αποτελέσματα απεικονίζονται παρακάτω με τη μορφή πίνακα:

Διάλυμα με:	Abs
2 gr Τέφρας	0
5 gr Τέφρας	0

Πίνακας 4.1: Αποτελέσματα Leaching Tests.

Πράγμα που σημαίνει ότι η συγκέντρωση του As, είναι **μικρότερη από 0,25 ppm (όριο ανίχνευσης)**, (οι συγκεντρώσεις του αρσενικού που χρησιμοποιήθηκαν, έφταναν τα 50 ppm).

4.2 Κοκκομετρική Διαβάθμιση:

Λόγω του ότι η Ιπτάμενη τέφρα και από τις δύο περιοχές της Ελλάδος, είχε αποσταλεί στο εργαστήριο μέσα σε σακούλες, τα διάφορα κλάσματα ήταν όλα ανακατεμένα μαζί. Γι' αυτό το λόγο, κρίθηκε αναγκαίο, να πραγματοποιηθεί μία κοκκομετρική διαβάθμιση στη Τέφρα, τα αποτελέσματα των οποίων, απεικονίζονται στη συνέχεια με τη μορφή πίνακα:

Τέφρα Πτολεμαίδας				Τέφρα Μεγαλόπολης			
Κόσκινα	Διάμετρος διακένων (mm)	Βάρος (gr)	Ποσοστό (%)	Κόσκινα	Διάμετρος διακένων (mm)	Βάρος (gr)	Ποσοστό (%)
1.	13,20	-		1.	13,20	183,4	16,68
2.	12,50	-		2.	12,50	100,8	9,17
3.	11,20	66,7	3,86	3.	11,20	167,8	15,26
4.	9,50	11,3	0,65	4.	9,50	294,2	26,76
5.	8,00	180,8	10,46	5.	8,00	192,1	17,47
6.	6,30	641,8	37,14	6.	6,30	128,1	11,65
7.	5,60	354,3	20,50	7.	5,60	53,7	4,88
8.	4,00	419,4	24,27	8.	4,00	45,3	4,12
9.	2,80	74,5	4,31	9.	2,80	-	-
10.	< 2,80	53,2	3,08	10.	< 2,80	11,9	1,08
Συνολικό Βάρος = 1.727,8 gr				Συνολικό Βάρος = 1.099,3 gr			

Πίνακας 4.2: Κοκκομετρική Διαβάθμιση.

Με βάση λοιπόν, τον παραπάνω πίνακα, το επικρατέστερο κλάσμα για την τέφρα της Πτολεμαίδας είναι, το κλάσμα με μέση διάμετρο κόκκων 6,3 mm και εμφανίζει ποσοστό 37,14 % επί του συνόλου, ενώ για την Μεγαλόπολη, το κλάσμα με μέση διάμετρο κόκκων 9,50 mm και ποσοστό 26,76 % επί του συνόλου.

Ενώ είχε νοηθεί στην αρχή ότι στο πείραμα της στήλης θα χρησιμοποιούνταν τα επικρατέστερα κλάσματα, στη συνέχεια λόγω του ότι αποδείχθηκε ότι τα κλάσματα δεν επαρκούν, στην στήλη μπήκαν, **όλα τα κλάσματα** της τέφρας της Πτολεμαίδας ανακατεμένα (μόνο της Πτολεμαίδας, καθώς όπως αποδείχθηκε στην συνέχεια, η τέφρα της Μεγαλόπολης, δεν προσροφά το Αρσενικό).

4.3 Αποτελέσματα μέτρησης pH:

Ενδεικτικά πραγματοποιήθηκαν ορισμένες μετρήσεις για να εντοπιστεί το φυσικό pH ιπτάμενης τέφρας, αν είναι όξινο, ουδέτερο ή βασικό. Πραγματοποιήθηκαν επίσης

μετρήσεις και στα πειράματα ισόθερμης προσρόφησης τόσο για την τέφρα της Πτολεμαΐδας όσο και για την τέφρα της Μεγαλόπολης. Τα αποτελέσματα αυτά δεν κρίθηκε απαραίτητο να παρουσιασθούν, εφόσον δεν υπήρχαν σημαντικές διαφοροποιήσεις μεταξύ τους (να σημειωθεί ότι η μέγιστη προσρόφηση, παρουσιάζεται σε pH περίπου 10, δηλαδή στο φυσικό pH της τέφρας όπως αποδεικνύεται στη συνέχεια, E. Diamadopoulos et al., 1993). Έτσι, ο πίνακας που ακολουθεί, παρουσιάζει το pH των τεφρών:

Ιπτάμενη Τέφρα	pH
Μεγαλόπολης (σκόνη)	9,90
Μεγαλόπολης (pellets)	8,70
Πτολεμαΐδας (σκόνη)	11,87
Πτολεμαΐδας (pellets)	10,81

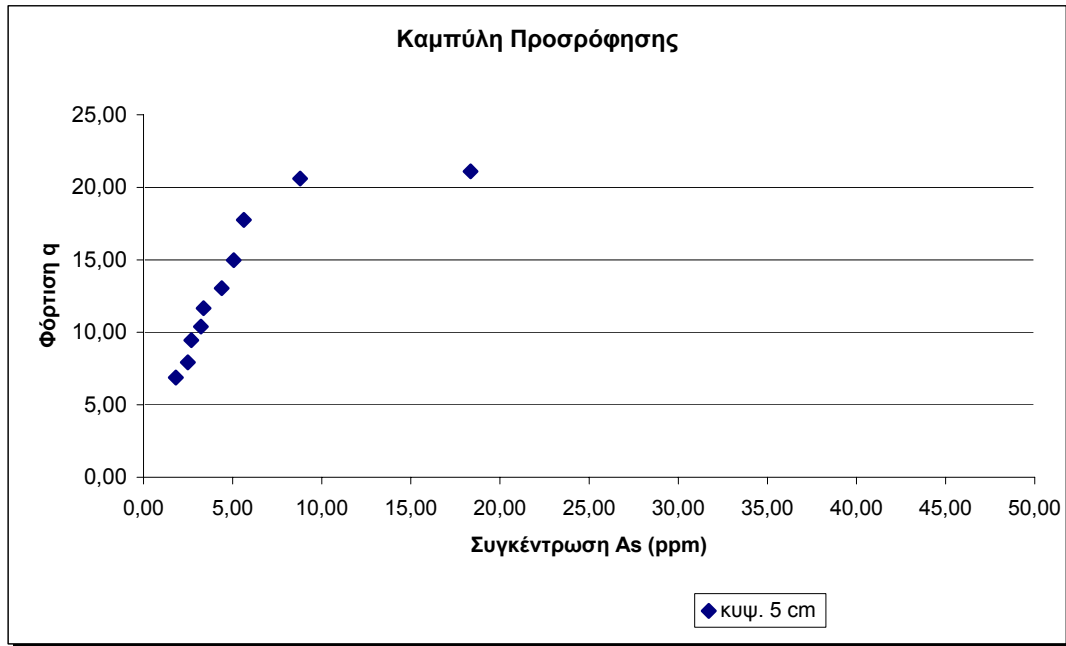
Πίνακας 4.3: Αποτελέσματα pH.

Όπως μπορεί να δει κανείς από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, θα δει διαφοροποιήσεις στο pH, όχι μόνο μεταξύ της τέφρας διαφορετικής περιοχής, αλλά και στην τέφρα της ίδιας περιοχής. Και στις δύο περιοχές, η τέφρα που βρίσκεται σε σκόνη έχει πιο υψηλό pH από την τέφρα που βρίσκεται υπό την μορφή pellets. Αυτό πιθανότατα να οφείλεται στο τρόπο με τον οποίο γίνεται ο σχηματισμός των σφαιρικών κόκκων (βλέπε πειραματικό μέρος).

4.4 Πειράματα Ισόθερμης Προσρόφησης:

4.4.1 Πείραμα με Ι. Τ. Πτολεμαΐδας (21/02/06):

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων του πειράματος αυτού, η καμπύλη προσρόφησης που προκύπτει (Φόρτιση q συναρτήσει της Συγκέντρωσης As), είναι η παρακάτω (ο πίνακας με τα αντίστοιχα δεδομένα, βρίσκεται στο παράρτημα).

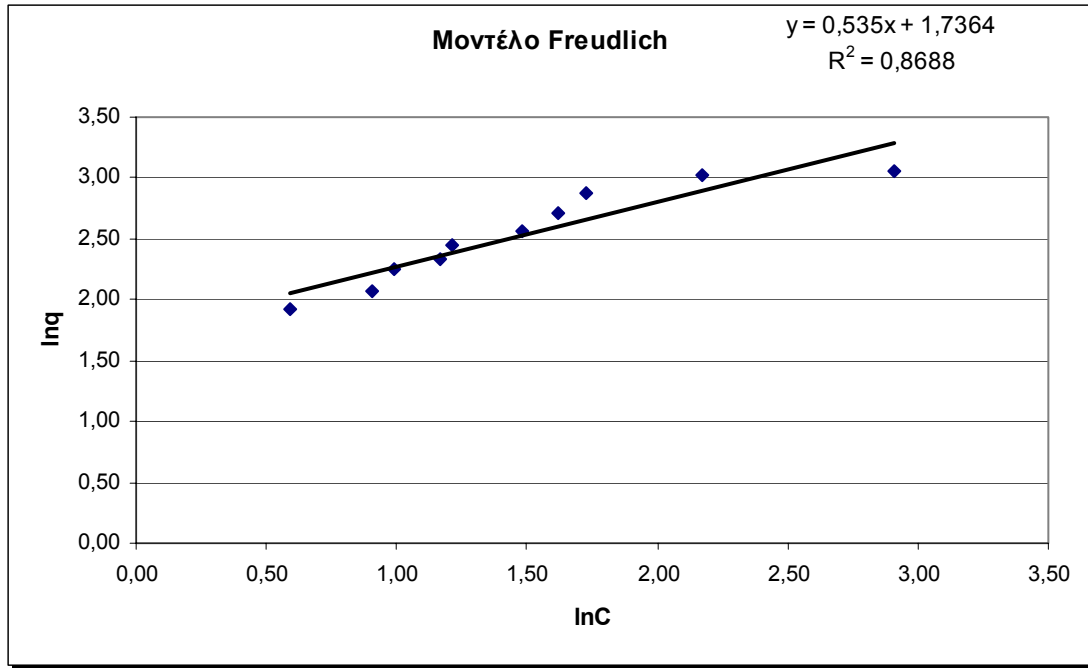


Γράφημα 4.4.1.α: Ισόθερμη Προσρόφησης πειράματος με Ι. Τ. Πτολεμαΐδας.

Στο πείραμα αυτό, χρησιμοποιήθηκε τέφρα Πτολεμαΐδας σε σκόνη. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι εκείνη που έχει περιγραφεί αναλυτικά στη μέθοδο του As. Μετράται δηλαδή η απορρόφηση του As από το όργανο και με τη βοήθεια της Καμπύλης Βαθμονόμησης, μετατρέπεται σε συγκέντρωση. Έπειτα η συγκέντρωση σε μάζα διαιρώντας με το 5, πραγματοποιείται αφαίρεση από το 10 (10 mg/L είχαμε αρχικά) για να βρεθεί, πόσα mg/L έχουν προσροφηθεί από την τέφρα εφόσον έχει επέλθει ισορροπία. Από αυτό το σημείο και με βάση τον τύπο της φόρτισης που έχει αναφερθεί, υπολογίζεται η Φόρτιση q (φαίνεται στο Παράρτημα), η οποία θα χρησιμοποιηθεί για τη κατασκευή του γραφήματος.

Η εξίσωση Freundlich έχει τη μορφή: $q_e = K \cdot C_e^{1/n}$ και η γραμμικοποιημένη της μορφή είναι: $\ln q_e = \ln K + (1/n) \cdot \ln C_e$. Δηλαδή, $y = \ln q_e$, $x = \ln C_e$, $\alpha = 1/n$ και $\beta = \ln K$ (K και n είναι οι συντελεστές του μοντέλου Freundlich που ζητούνται).

Το αντίστοιχο διάγραμμα της ισόθερμης Freundlich, παρουσιάζεται στη συνέχεια:



Γράφημα 4.4.1.β: Μοντέλο Freundlich πειράματος με Ι. Τ. Πτολεμαΐδας.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, οι τιμές των συντελεστών του μοντέλου Freundlich, είναι οι εξής: $\alpha = 0,535$ και $\beta = 1,7364$, δηλαδή: $\alpha = 1/n = 0,535 \Rightarrow n = 1,87$ και $\beta = \ln K = 1,7364 \Rightarrow K = 5,68$.

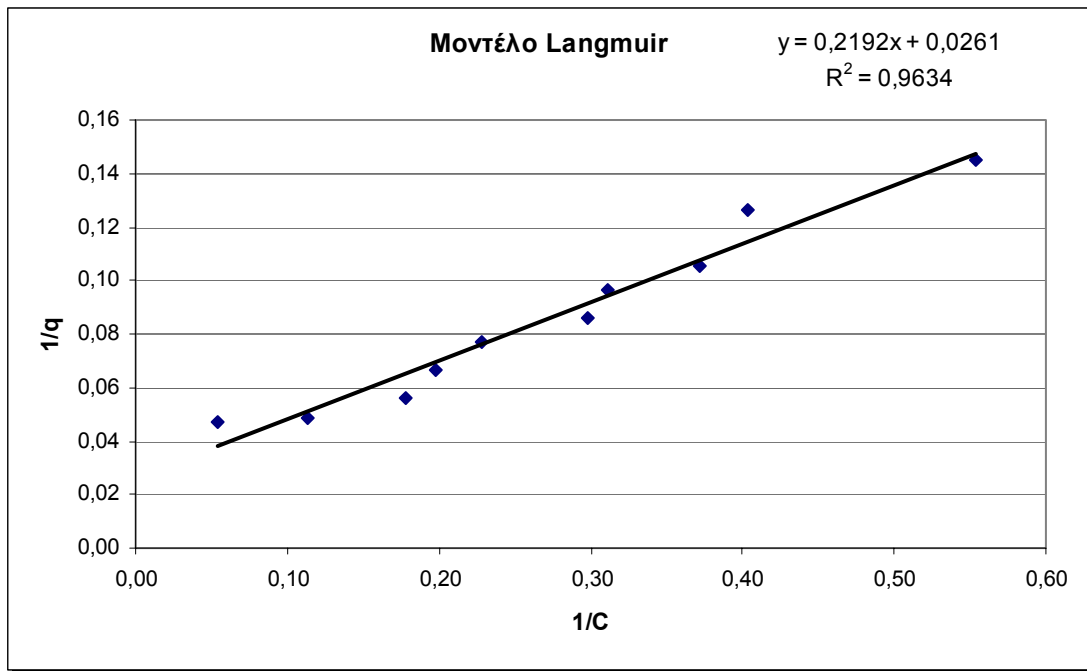
Αντίστοιχα, η εξίσωση του Langmuir στη γενικής της μορφή είναι: $q_e = \frac{Q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e}$

και η γραμμικοποιημένη της μορφή είναι: $\frac{1}{q_e} = \frac{1}{Q_m \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{Q_m}$

Είναι δηλαδή της μορφής: $\frac{1}{q} = \alpha \cdot \frac{1}{C} + \beta$, όπου:

$x = 1/C$, $y = 1/q$, $\alpha = \frac{1}{Q_m \cdot b}$ και $\beta = \frac{1}{Q_m}$ (με Q_m και b να είναι οι συντελεστές του μοντέλου Langmuir που ζητούνται).

Τις τιμές των συντελεστών θα τις πάρουμε από το αντίστοιχο διάγραμμα της ισόθερμης Langmuir που ακολουθεί:

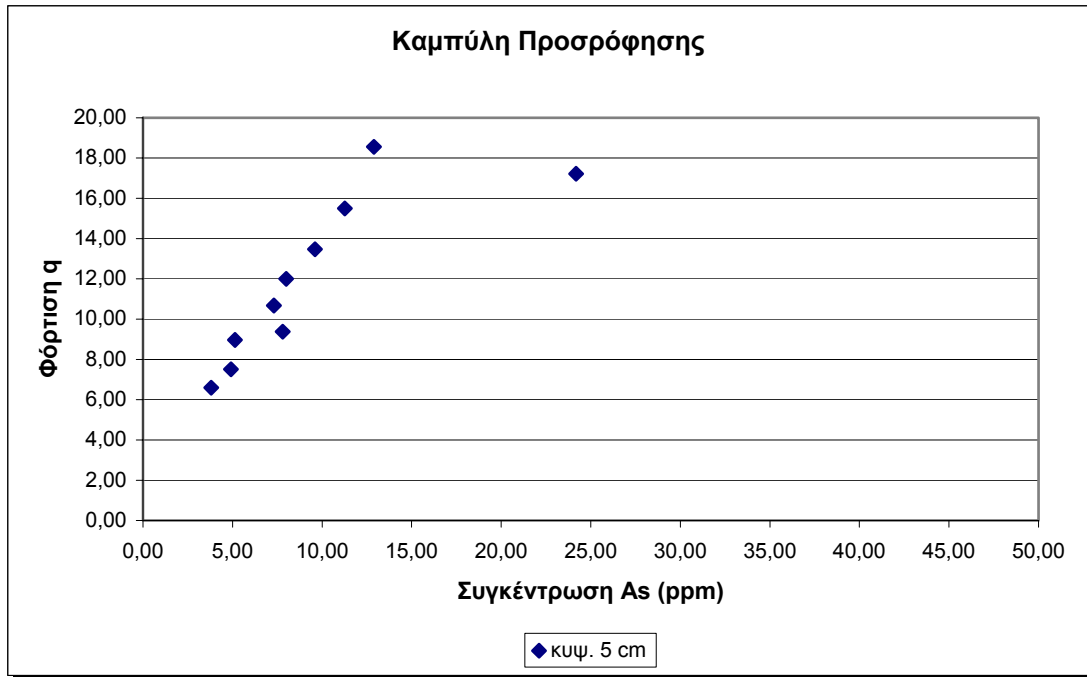


Γράφημα 4.4.1.γ: Μοντέλο Langmuir πειράματος με Ι. Τ. Πτολεμαίδας.

Με βάση το παραπάνω διάγραμμα, οι τιμές των συντελεστών του μοντέλου Langmuir, είναι οι εξής: $\alpha = 0,2192$ και $\beta = 0,0261$, δηλαδή: $\alpha = \frac{1}{Q_m \cdot b} = 0,2192 \Rightarrow b = 0,119$ και $\beta = \frac{1}{Q_m} = 0,0261 \Rightarrow Q_m = 38,31 \text{ mg/g}$.

4.4.2 Πείραμα με pellets Ι. Τ. Πτολεμαίδας (24/02/06):

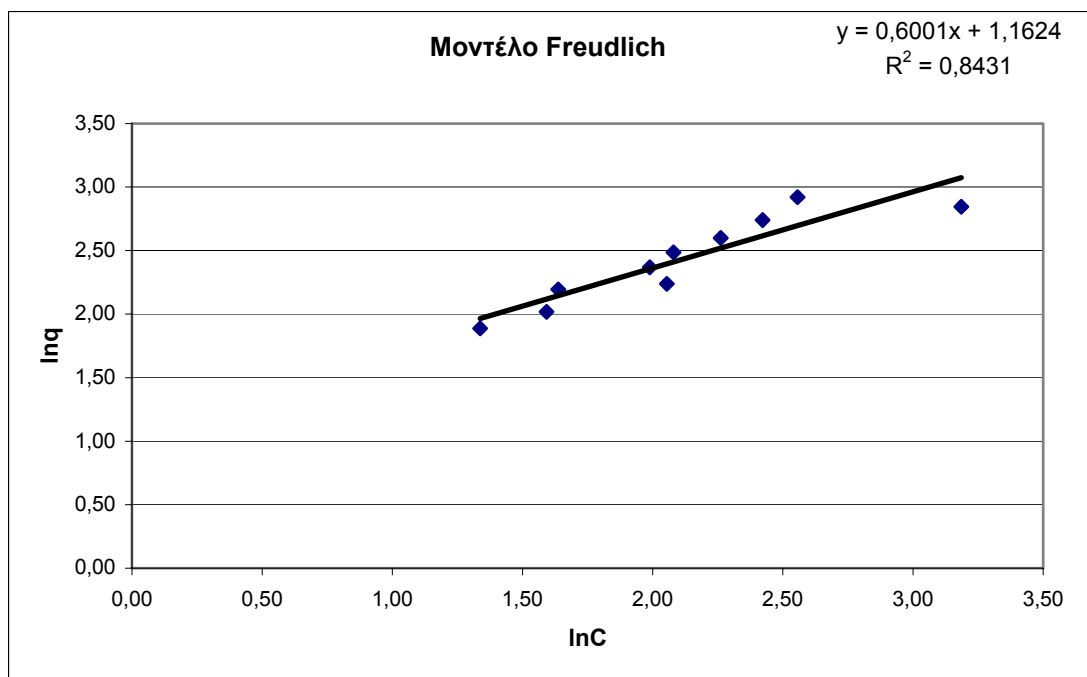
Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων του πειράματος αυτού, η καμπύλη προσρόφησης που προκύπτει, είναι η παρακάτω (ο πίνακας με τα αντίστοιχα δεδομένα, βρίσκεται στο παράρτημα).



Γράφημα 4.4.2.α: Ισόθερμη Προσρόφησης πειράματος με pellets Ι. Τ. Πτολεμαίδας.

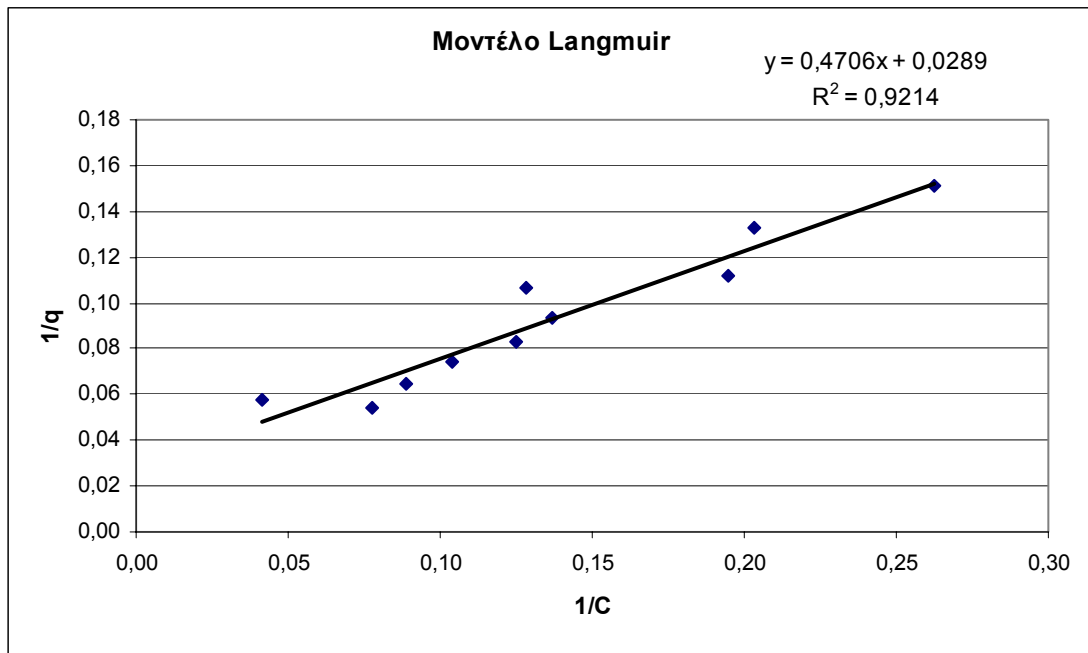
Στο πείραμα αυτό, **χρησιμοποιήθηκε τέφρα Πτολεμαίδας σε pellets**. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι γνωστή.

Το διάγραμμα της ισόθερμης Freundlich, παρουσιάζεται στη συνέχεια:



Γράφημα 4.4.2.β: Μοντέλο Freundlich πειράματος με pellets I. Τ. Πτολεμαίδας.

Το αντίστοιχο διάγραμμα της ισόθερμης Langmuir, είναι:



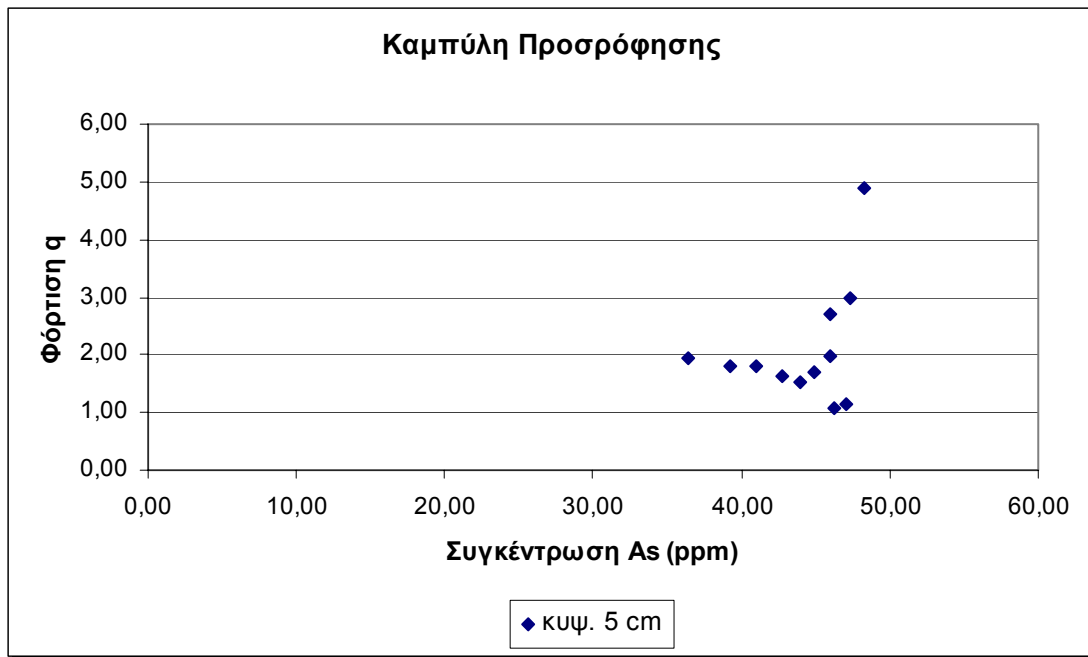
Γράφημα 4.4.2.γ: Μοντέλο Langmuir πειράματος με pellets I. Τ. Πτολεμαίδας.

4.4.3 Πείραμα με Ι. Τ. Μεγαλόπολης (28/02/06):

Στο πείραμα αυτό, **χρησιμοποιήθηκε τέφρα Μεγαλόπολης σε σκόνη**. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι γνωστή.

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων του πειράματος αυτού, η καμπύλη προσρόφησης που προκύπτει, είναι η παρακάτω (ο πίνακας με τα αντίστοιχα δεδομένα, βρίσκεται στο παράρτημα).

Όπως παρατηρείται και από το παρακάτω γράφημα, η προσρόφηση δεν είναι και τόσο καλή. Μαζί με τα αποτελέσματα και της Τέφρας υπό την μορφή pellets της Μεγαλόπολης, καταλήγει κανείς στο συμπέρασμα ότι η Τέφρα Μεγαλόπολης, **δεν προσροφά** το Αρσενικό. Με βάση αυτό, το πείραμα της στήλης διενεργήθηκε **μόνο** με τέφρα Πτολεμαίδας (μία πειραματική στήλη).



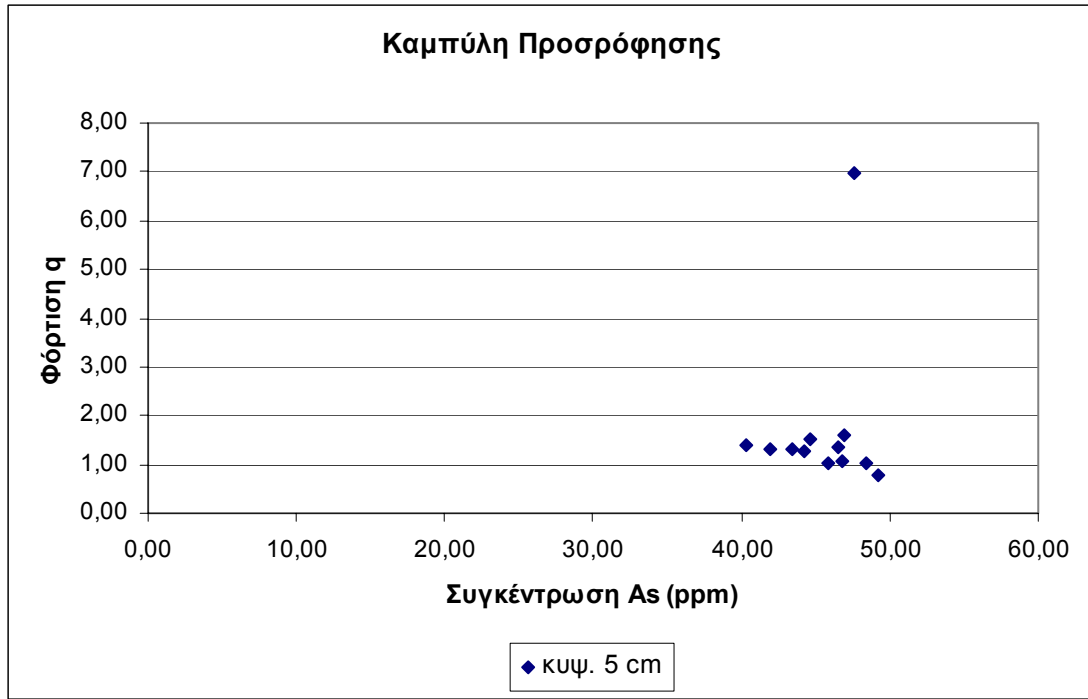
Γράφημα 4.4.3: Ισόθερμη Προσρόφησης πειράματος με Ι. Τ. Μεγαλόπολης.

Προσοχή: Παρατηρώντας το παραπάνω γράφημα της Ισόθερμης Προσρόφησης διαπιστώνεται ότι ουσιαστικά, **δεν υπάρχει προσρόφηση**. Δηλαδή, **η Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης δεν προσροφά το Αρσενικό**. Επομένως, στο σημείο αυτό δεν έχει νόημα να προχωρήσουμε στο σχεδιασμό των μοντέλων Freundlich και Langmuir και στον υπολογισμό των αντίστοιχων παραμέτρων τους.

4.4.4 Πείραμα με pellets Ι. Τ. Μεγαλόπολης (03/03/06):

Στο πείραμα αυτό, **χρησιμοποιήθηκε τέφρα Μεγαλόπολης σε pellets**. Η διαδικασία που ακολουθείται είναι γνωστή.

Με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων του πειράματος αυτού, η καμπύλη προσρόφησης που προκύπτει, είναι η παρακάτω (ο πίνακας με τα αντίστοιχα δεδομένα, βρίσκεται στο παράρτημα).



Γράφημα 4.4.4: Ισόθερμη Προσρόφησης πειράματος με pellets Ι. Τ. Μεγαλόπολης.

Προσοχή: Όμοια, παρατηρώντας το παραπάνω γράφημα της Ισόθερμης Προσρόφησης διαπιστώνεται και πάλι, **δεν υπάρχει προσρόφηση**. Δηλαδή, **η Ιπτάμενη Τέφρα Μεγαλόπολης, είτε με τη μορφή σκόνης, είτε με τη μορφή των pellets, δεν προσροφά το Αρσενικό**. Επομένως και πάλι, δεν έχει νόημα να προχωρήσουμε στο σχεδιασμό των μοντέλων Freundlich και Langmuir και στον υπολογισμό των αντίστοιχων παραμέτρων τους.

Συγκεντρωτικά τα παραπάνω αποτελέσματα έχουν ως εξής:

Πείραμα	Τιμές Συντελεστών			
	Freundlich		Langmuir	
	n	K	b	Q _m
Με Ι. Τ. Πτολεμαίδας	1,87	5,68	0,119	38,31
Με pellets Ι. Τ. Πτολεμαίδας	1,67	3,20	0,061	34,60
Με Ι. Τ. Μεγαλόπολης	-	-	-	-
Με pellets Ι. Τ. Μεγαλόπολης	-	-	-	-

Πίνακας 4.4.4: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων.

Σημείωση: Στα παραπάνω αποτελέσματα των ισόθερμων προσρόφησης, δείχνεται αναλυτικά ο τρόπος υπολογισμού των παραμέτρων των Freundlich και Langmuir, μόνο στο 1^ο πείραμα. Των υπολοίπων πειραμάτων, τα αποτελέσματα απεικονίζονται απευθείας στον παραπάνω (συγκεντρωτικό) πίνακα καθώς ο τρόπος υπολογισμού, είναι ο ίδιος.

4.5 Αποτελέσματα Πειράματος Στήλης:

Το πείραμα της στήλης διήρκησε συνολικά, 25 ημέρες και **ήταν συνεχούς ροής** (δε σταμάτησε καθόλου, παρά μόνο μετά τον 2^ο γύρο, αφού όμως πρώτα έγινε καλό πλύσιμο της κλίνης για να φύγει όλο το οξύ). Η δυναμικότητα του πειράματος δεν αλλοιώθηκε.

Στην συνέχεια φαίνεται η καμπύλη Προσρόφησης – Εκρόφησης, λόγος συγκεντρώσεων (αρχική συγκέντρωση προς τελική συγκέντρωση) ως προς τον χρόνο, με τον χρόνο να είναι εκφρασμένος σε ώρες (σημειώνεται όμως κάθε 24 ώρες που είναι μία μέρα). Τα πειραματικά δεδομένα, μετρήσεις κάθε μέρας, ακολουθούν αναλυτικά στο παράρτημα. Στο γράφημα που ακολουθεί, φαίνονται και οι τρεις γύροι πειραμάτων της στήλης, όπως αυτοί διαμορφώθηκαν, με βάση τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Όπως φαίνεται και από το παραπάνω γράφημα, διακρίνονται αναλυτικά και οι τρεις γύροι του πειράματος της στήλης. Κατά τον 1^ο γύρο, η προσρόφηση είναι πολύ γρήγορη τις πρώτες 48 ώρες. Έπειτα, αυξάνεται αλλά με μικρότερο ρυθμό έως ότου σταθεροποιείται μετά το πέρας 19 ημερών. Γι' αυτό το λόγο, το πείραμα (1^{ος} γύρος), διακόπηκε σε αυτό το σημείο γιατί είχε σχεδόν σταθεροποιηθεί.

Στο 2^ο γύρο του πειράματος της στήλης, εμφανίζεται εκρόφηση του αρσενικού από την τέφρα. Αρχικά, περνούσε μέσα από τη στήλη μόνο απιονισμένο νερό (φυσικό pH τέφρας) και η εκρόφηση σταθεροποιείται σχεδόν, μετά το πέρας δύο ημερών. Σε κείνο το σημείο, σταμάτησε το νερό και περνούσε ένα πιο πυκνό διάλυμα από τη στήλη (**HCl 0,1 N με το pH να πέφτει στο 2**), μήπως επιταχυνθεί η εκρόφηση (και εκροφήσει πιο πολύ αρσενικό σε σχέση με το νερό). Αν και στην αρχή του πυκνού διαλύματος, δεν φαίνονται ουσιαστικά αποτελέσματα καθώς η εκρόφηση προχωρούσε με τους ίδιους ρυθμούς, μετά από κάποιες ώρες, η εκρόφηση είχε την τάση να ανεβαίνει αλλά για λόγους ασφαλείας σταμάτησε το πείραμα (λόγω του χαμηλού pH άρχισε να αλλοιώνεται η τέφρα, να καταστρέφεται), (βλέπε μεσαία σημεία στο παραπάνω διάγραμμα που υπάρχει μια αναταραχή).

Κατά τον 3^ο και τελευταίο γύρο του πειράματος της στήλης που γίνεται ξανά προσρόφηση, όπως φαίνεται και από το γράφημα, το αρσενικό προσροφάται από την τέφρα, μόνο που η διαδικασία αυτή τη φορά είναι πολύ πιο σύντομη (κράτησε 2 ημέρες). Οι λόγοι έχουν αναφερθεί (η τέφρα δεν αναγεννήθηκε πλήρως κατά την εκρόφηση και αλλοιώθηκε από το πολύ πυκνό διάλυμα).

Ισοζύγιο Μάζας:

Στο σημείο αυτό υπολογίζεται το ισοζύγιο της μάζας του As. Σημειώνεται δηλ. τι ποσότητα As (μάζα) έχει περάσει μέσα από τη στήλη κατά τον 1^ο γύρο (προσρόφηση), τι τελικώς έχει προσροφηθεί από την τέφρα και κατά τον 2^ο γύρο (εκρόφηση), τι ποσότητα αρσενικού έχει εκροφηθεί, δηλ. σε τι ποσοστό έχει αναγεννηθεί η τέφρα. Είναι:

1^{ος} γύρος – Προσρόφηση:

$$\text{Είσοδος} = Q \cdot t \cdot C_0, \text{ όπου:}$$

$$Q = \text{Παροχή} = 26 \text{ ml/min.}$$

$$t = \text{χρόνος} = 431 \text{ hrs (τόσο διήρκεσε η προσρόφηση).}$$

$$C_0 = \text{Συγκέντρωση εισόδου του As} = 50 \text{ ppm (mg/Lt).}$$

Με αντικατάσταση και τις απαραίτητες διορθώσεις στις μονάδες, η ποσότητα (μάζα) του As που πέρασε μέσα από τη στήλη είναι: **33.618 mg**.

Η ποσότητα που βγήκε από τη στήλη δίνεται από τον τύπο:

$$\text{Έξοδος} = Q \cdot t \cdot C, \text{ όπου:}$$

$$Q = \text{Παροχή} = 26 \text{ ml/min.}$$

$$t = \text{ο χρόνος μεταξύ δύο διαδοχικών μετρήσεων (i-1 και i).}$$

$$C \cong \frac{C_{i-1} + C_i}{2} = \text{Μέση συγκέντρωση εξόδου As δύο διαδοχικών σημείων, σε ppm (mg/Lt).}$$

Οι παραπάνω πράξεις πραγματοποιήθηκαν με τη βοήθεια του Excel και έδωσαν ότι από τη στήλη βγήκε: **22.729,295 mg As**.

Άρα, προσροφήθηκαν στη τέφρα: $33.618 - 22.729,295 = 10.888,705 \text{ mg As}$.

2^{ος} γύρος – Εκρόφηση:

Με τον ίδιο τρόπο γίνεται και ο υπολογισμός της μάζας του As που εκροφάται. Η μάζα που είναι προσροφημένη στην τέφρα είναι γνωστή και ίση με 10.888,705 mg. Η ποσότητα που εκροφάται κάθε φορά δίνεται επίσης από τον τύπο:

$\text{Έξοδος} = Q \cdot t \cdot C$, ο οποίος δίνει ότι η ποσότητα, **η συνολική**, που εκροφήθηκε είναι ίση με: **1.976,672 mg**. Δηλ. **8.912,023 mg As** παρέμειναν ακόμη προσροφημένα στη τέφρα.

Επομένως, επιτεύχθηκε ποσοστό αναγέννησης της τέφρας =

$$= \frac{10.888,705 - 8.912,033}{10.888,705} = 18,15 \, \%.$$

4.6 Αποτελέσματα Μέτρησης Μετάλλων:

Όπως έχει αναφερθεί και παραπάνω, λόγω του ότι κατά τον 2^ο γύρω του πειράματος της στήλης, πέρασε μέσα από τη στήλη πυκνό διάλυμα, είχε σαν αποτέλεσμα να αλλοιωθεί κατά ένα μέρος η χημική σύσταση της τέφρας, καθώς μαζί με το αρσενικό, εκροφήθηκαν και άλλα στοιχεία όπως είναι το ασβέστιο και ο σίδηρος.

Αφού πραγματοποιήθηκε πρώτα χώνευση στα δείγματα (βλέπε αναλυτικές μεθόδους), μετρήθηκε η απορρόφηση των μετάλλων αυτών, στην Ατομική Απορρόφηση. Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στη συνέχεια με τη μορφή πίνακα:

<u>Δείγμα</u>	Abs (Ca)	Συγκέντρωση Ca (ppm)
14/4/2006		
15:00	0,9978	1343,41
17:00	0,9277	1229,43
19:00	0,8771	1147,15
21:00	0,8275	1066,50
15/4/2006		
9:00	1,071	1462,44*
11:00	0,7527	944,88
13:00	0,7337	913,98
<u>Δείγμα</u>	Abs (Fe)	Συγκέντρωση Fe (ppm)
14/4/2006		
15:00	0,7357	40,82
17:00	0,8076	50,67
19:00	0,8407	55,21
21:00	0,8565	57,37
15/4/2006		
9:00	0,5650	17,44*
11:00	0,8577	57,53

13:00	0,8574	57,49
-------	--------	-------

Πίνακας 4.6: Αποτελέσματα μέτρησης μετάλλων.

* Τα σημεία αυτά έχουν μία απόκλιση από τα υπόλοιπα γιατί είχε αυξηθεί ο χρόνος παραμονής τους μέσα στη στήλη. Το πρόβλημα διορθώθηκε επιτόπου, αδειάζοντας το διάλυμα μέχρι το ύψος της κλίνης, οπότε από κει και ύστερα (μετρήσεις που ακολουθούν, έχουν τον σωστό χρόνο παραμονής).

Από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα, συμπεραίνεται ότι κατά την εκρόφιση με το πυκνό διάλυμα, εκροφήθηκαν εκτός από αρσενικό, μεγάλες ποσότητες (συγκεντρώσεις) ασβεστίου και σιδήρου, με αποτέλεσμα να αλλοιωθεί η χημική σύσταση της τέφρας (ίσως ένας από τους λόγους που πιθανότατα να κράτησε πιο λίγο ο $3^{ος}$ γύρος του πειράματος της στήλης).

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων των Standards, όπως και οι καμπύλες βαθμονόμησης με βάση τις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι μετατροπές, από απορρόφιση σε συγκέντρωση, φαίνονται αναλυτικά στο παράρτημα.

5. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ - ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ:

5.1 Συμπεράσματα:

Στην παρούσα διπλωματική εργασία, πραγματοποιήθηκαν συνολικά 4 πειράματα ισόθερμης προσρόφησης, έγινε μέτρηση του pH, leaching tests για την ανίχνευση τυχόν, συγκέντρωσης αρσενικού στην ιπτάμενη τέφρα, το πείραμα της στήλης με το οποίο μελετήθηκε η προσρόφηση και η εκρόφηση του αρσενικού από την ιπτάμενη τέφρα και τέλος, μία σειρά μετρήσεων για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης ορισμένων μετάλλων (συγκεκριμένα Ca και Fe), τα οποία εκροφήθηκαν από την τέφρα μαζί με το αρσενικό κατά την εκρόφηση (2^{ος} γύρος πειράματος στήλης). Τα συμπεράσματα τα οποία μπορούν να εξαχθούν, κατηγοριοποιημένα για κάθε σειρά πειραμάτων, είναι τα εξής:

Πειράματα Ισόθερμης Προσρόφησης:

- Το βασικότερο συμπέρασμα το οποίο προκύπτει από τα τέσσερα πειράματα τύπου Batch είναι ότι, **η ιπτάμενη τέφρα της Μεγαλόπολης δεν προσροφά το αρσενικό** με τον ίδιο ρυθμό που το κάνει η τέφρα της Πτολεμαίδας. Καλύτερη απομάκρυνση έχουμε με την τέφρα Πτολεμαίδας γι' αυτό και χρησιμοποιήθηκε αυτή η τέφρα στο πείραμα της στήλης. Αυτό οφείλεται κυρίως στο CaO, (με βάση τις χημικές αναλύσεις που αναφέρονται, υπάρχει περισσότερο στην τέφρα Πτολεμαίδας), που παίζει πρωτεύοντα ρόλο στην προσρόφηση του As.
- Κατά την εκρόφηση που μελετήθηκε σε πειράματα Batch, (τα πειράματα αυτά δεν φαίνονται στην εργασία, έγιναν μόνο για να μας δοθούν χρήσιμες πληροφορίες), προκύπτει το συμπέρασμα ότι, η τέφρα δεν εκροφά όλη τη ποσότητα του αρσενικού που έχει προσροφήσει (όσο κατά την προσρόφηση, τόσο και κατά την εκρόφηση, τα δείγματα αφέθηκαν τρεις με τέσσερις ημέρες έως ότου επέλθουν σε ισορροπία).

Μέτρηση του pH της ιπτάμενης τέφρας:

- Από τις μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν για το pH, εξήχθη το συμπέρασμα ότι, η ιπτάμενη τέφρα της Πτολεμαΐδας έχει πιο υψηλό pH από την ιπτάμενη τέφρα της Μεγαλόπολης, όπως και η τέφρα για κάθε περιοχή ξεχωριστά, υπό την μορφή σκόνης, έχει πιο υψηλό pH σε σχέση με τα pellets (σφαιρικοί κόκκοι), πράγμα το οποίο πιθανότατα να οφείλεται στο τρόπο με τον οποίο γίνεται ο σχηματισμός των κόκκων από την τέφρα (βλέπε πειραματικό μέρος).

Πείραμα Στήλης:

- Το κυριότερο συμπέρασμα του πειράματος της στήλης είναι ότι, **το αρσενικό απομακρύνεται από την ιπτάμενη τέφρα σε πολύ καλό βαθμό**. Ο χρόνος παραμονής ήταν περίπου 1 ώρα αλλά επί 19 ημέρες όπου κράτησε ο 1^{ος} γύρος (προσρόφηση), **η συγκέντρωση εξόδου ήταν μικρότερη από την συγκέντρωση εισόδου** (διάλυμα εισόδου με αρσενικό 50 ppm). Η προσρόφηση ήταν πολύ γρήγορη τις πρώτες 48 ώρες, ενώ έπειτα, ο ρυθμός προσρόφησης μειωνόταν σταδιακά έως ότου σταθεροποιήθηκε μετά το πέρας των ημερών.
- Κατά τον 2^ο γύρο του πειράματος (εκρόφηση), η τέφρα άρχισε να εκροφά το αρσενικό, αλλά με μειούμενο ρυθμό για τις επόμενες ώρες και σε περίπου 2 ημέρες και κάτι, άρχισε να σταθεροποιείται και να εκροφάται ίδια ποσότητα αρσενικού κάθε μέρα. Όταν πέρασε από τη στήλη πιο πυκνό διάλυμα (HCl 0,1 N το οποίο έριξε το pH στο 2), δεν μπορεί να πει κανείς ότι επιταχύνθηκε η εκρόφηση ή ότι επιτεύχθηκε καλύτερη. Όπως παρατηρήθηκε και από τα διαγράμματα του πειράματος (βλέπε αποτελέσματα), η εκρόφηση λόγω του νερού, ήταν πιο ομαλή και χωρίς δυσάρεστες επιπτώσεις για την τέφρα (γιατί το πυκνό άρχισε να καταστρέφει τη δομή της και τη σύστασή της).
- Όπως και η προσρόφηση (Diamadopoulos E. et al., 1993), έτσι και η εκρόφηση είναι μέγιστη και πιο ομαλή, στο φυσικό pH της τέφρας (τα αποτελέσματα που πάρθηκαν ήταν πολύ ικανοποιητικά).

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

- Ποτέ δεν θα έχουμε πλήρης αναγέννηση της τέφρας (καθαρισμός) καθώς, κάποιο ποσοστό του αρσενικού, παραμένει προσροφημένο και δεν εκροφάται.
- Κατά την εκρόφηση με το πυκνό διάλυμα, εκτός από το αρσενικό, εκροφήθηκαν κι άλλα στοιχεία σε σημαντικό βαθμό όπως έδειξαν τα επόμενα πειράματα, με αποτέλεσμα να αλλάξει η χημική σύσταση της τέφρας (ένας από τους λόγους όπου ο 3^{ος} γύρος κράτησε πολύ λίγο).

Leaching tests:

- Μετά από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για να διαπιστωθεί αν υπάρχει διαρροή αρσενικού από την τέφρα, εξάγεται το συμπέρασμα ότι, **δεν υπάρχει** αρσενικό στην ιπτάμενη τέφρα Πτολεμαΐδας, **αλλά αν υπάρχει**, η συγκέντρωση είναι πολύ μικρή και κανένα πρόβλημα δεν επιφέρει στα πειράματα ($C_{As} < 0,25 \text{ ppm}$).

Μέτρηση Μετάλλων:

- Όπως ειπώθηκε και παραπάνω, κατά την εκρόφηση με το πυκνό διάλυμα, εκροφήθηκαν και άλλα στοιχεία. Με τις μετρήσεις που έγιναν, ήρθε απλά η επιβεβαίωση και τα στοιχεία τα οποία χάθηκαν ήταν ο σίδηρος (Fe) και το ασβέστιο (Ca). Οι συγκεντρώσεις που εκροφήθηκαν ήταν όντως πολύ μεγάλες και πρέπει να σημειωθεί ότι τα δύο αυτά στοιχεία (και οι ενώσεις αυτών), αποτελούν δύο από τα κύρια στοιχεία της δομής και της σύστασης της ιπτάμενης τέφρας. Συγκεκριμένα, το Ca (υπό τη μορφή CaO), παίζει το πρωτεύοντα ρόλο στην προσρόφηση του αρσενικού.

5.2 Προτάσεις:

Στην συνέχεια αναφέρονται κάποιες προτάσεις για μελλοντική έρευνα και μελέτη στην απομάκρυνση του αρσενικού από το νερό, με τη χρήση ιπτάμενης τέφρας:

- Θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί το πείραμα της στήλης με μεγαλύτερο χρόνο παραμονής. Στο πείραμα της παρούσας διπλωματικής, ο χρόνος

παραμονής ήταν περίπου 1 ώρα. Ίσως με μεγαλύτερο χρόνο παραμονής, να πετυχαίνεται 100 % απομάκρυνση του αρσενικού, στην αρχή τουλάχιστον του πειράματος, όπου η τέφρα είναι εντελώς απαλλαγμένη από αρσενικό. Ή αν δεν απομακρύνεται εξ' ολοκλήρου, να παραμένει πολύ μικρή συγκέντρωση.

- Θα μπορούσε να εφαρμοστεί σε πόσιμο νερό, όπου οι συγκεντρώσεις του αρσενικού θα είναι πολύ πιο μικρές. Αν μπορούσαμε να προσομοιάσουμε το πείραμα της παρούσας διπλωματικής με ένα είδος επεξεργασίας, αυτό θα ήταν σε κάποιο βαθμό, επεξεργασία επικίνδυνων βιομηχανικών αποβλήτων (καθώς η συγκέντρωση 50 ppm του Αρσενικού, δεν είναι καθόλου μικρή συγκέντρωση αν αναλογιστεί κανείς ότι, το όριο του αρσενικού στο πόσιμο νερό είναι τα 10 ppb).
- Τέλος, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί εκρόφιση σε πιο χαμηλό pH μεν (όχι φυσικό), αλλά της τάξης του 6 – 7 και όχι τόσο χαμηλά (στο 2) που έπεσε στην παρούσα εργασία και να συνεχιστεί έως ότου μηδενιστεί το δείγμα της εξόδου (μηδενική συγκέντρωση αρσενικού), γιατί μπορεί να εκροφούσε μία συγκέντρωση αρσενικού (σταθερή) επί πολλές ημέρες και να πετύχαινε μία καλύτερη αναγέννηση (αν όχι πλήρης).

6. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ:

6.1 Διεθνής:

- Diamadopoulos E., Ioannidis S. and Sakellaropoulos G. P., “As(V) removal from aqueous solutions by fly ash”, pp 1773-1777, (March 1993).
- EPA - Arsenic occurrence in public drinking water supplies Washington, D.C. 20460 EPA-815-R-00-023, December 2000.
- Goula M. A., Skitzi C. and Skondras G., “Potential of fly ash utilization in Greece”, pp A-512, (September 2005).
- Johnson D. L. and Pilson M. E. Q., “Spectrophotometric determination of arsenite, arsenate and phosphate in natural waters”, (September 1971).
- Kantiranis N., Filippidis A., Georgakopoulos A., “Investigation of the uptake ability of fly ashes produced after lignite combustion”, (December 2004).
- Kartinen E. O., Martin Jr. And Christopher J., (1995), “An overview of arsenic removal processes”.
- Koukouzas N. K., Vassilatos C. and Glarakis I., pp 11, 12, (2005), “Mixture of lignite fly ash in concrete: Physical and Mineralogical Characterization – Case Study from Ptolemais, Northern Greece”.
- Koukouzas N. K., Zeng R., Perdikatsis V., Xu W., Kakaras E. K., pp 1, (2002), “Mineralogy and Geochemistry of Greek and Chinese Coal fly ash: Research for potential Applications”.
- Leist M, Casey R. J., Caridi D., “The management of arsenic wastes: problems and prospects”, (February 2000).

- Ning R. Y., “Arsenic removal by reverse osmosis”, (December 2001).
- Nordstrom K. (2002) – ‘*Worldwide Occurrence of Arsenic in Groundwater*’, Science Magazine, Vol.296.
- Papandreou A., Stournaras C. J. and Panias D., “ Adsorption of Cu (II) on ceramic structures made from Greek fly ash”, pp A-1181, A-1182, A-1183, (august 2005).
- Skondras, G., Karangelos, D., Anagnostakis, M., Hinis, E. Grammelis, P., Kakaras, E., “ Coal fly ash utilization in Greece“, pp 1, 11, (2005).
- Wang, T., Wang, J., Burken, J., and Ban, H. (2005), “The leaching behavior of arsenic from fly ash”, pp 2, (April 2005).
- Wang, T., Wang, J., Chusuei, C., and Ban, H., “ Release of Arsenic from coal fly ash surface”, (March 2005).

6.2 Ελληνική:

- Διαμαντόπουλος Ε. (2005), «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων», σελ. 68, 69, 71-79, 82, Πανεπιστημιακές παραδόσεις, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Κρητικάκη Α, (1999), «Μελέτη προσροφητικής ικανότητας ιπτάμενης τέφρας», σελ. 5, 12, Διπλωματική Εργασία, τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Κρητικάκη Α, (2002), «Παραγωγή προσροφητικών υλικών από την ιπτάμενη τέφρα», σελ. 6, 7, 8, 24, Μεταπτυχιακή Εργασία, Διατμηματικό Μεταπτυχιακό Πρόγραμμα: Έλεγχος Ποιότητας & Διαχείριση Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

- Κουκουράκη Ε., (2004), Σημειώσεις Εργαστηριακών Ασκήσεων στα πλαίσια του μαθήματος, Χημικές διεργασίες στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων.
- Κουϊμτζής Θ. (1998), Χημεία Περιβάλλοντος, Θεσσαλονίκη.
- Λέκκας Θ. Δ. (1997), «Ειδικά Θέματα Περιβαλλοντικής Μηχανικής», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πανεπιστήμιο Αιγαίου.
- Οικονομόπουλος Α. Π. (2003), «Έλεγχος Ρύπανσης Νερών», Πανεπιστημιακές παραδόσεις, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Οικονομόπουλος Α. Π. (2003), «Έλεγχος Ρύπανσης Αέρα», σελ. Α2-28, Α2-29, Α2-35, Α2-36, Πανεπιστημιακές παραδόσεις, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.
- Τσολάκη Ε., (2003), «Επίδραση ανταγωνιστικών ιόντων στην απομάκρυνση του As (III) από τα υπόγεια νερά με τη τεχνολογία AsRT», σελ. 17, 18, Διπλωματική Εργασία, τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Πολυτεχνείο Κρήτης.

6.3 Σελίδες του διαδικτύου:

- www.epa.gov
- www.google.com
- www.flyash.gr
- www.flyash.info
- www.sciencedirect.com

7. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ:

Στην συνέχεια παρουσιάζονται ορισμένα χαρακτηριστικά της Κλίνης και της Ιπτάμενης Τέφρας (απαραίτητα για το Πείραμα της Στήλης):

- Ύψος στήλης = 80 cm ή 0,8 m.
- Πάχος διάτρητου δίσκου* = 1 cm ή 0,01 m (με τον δίσκο πετυχαίνουμε μοίρασμα του διαλύματος σε όλη της επιφάνεια της κλίνης).
- Εσωτερική διάμετρος στήλης = 9 cm ή 0,09 m (**η διάμετρος της στήλης έπρεπε να είναι τουλάχιστον 10 φορές μεγαλύτερη από την διάμετρο του κάθε κόκκου ιπτάμενης τέφρας**).
- Ύψος κλίνης (h) = 0,345 (0,355-0,01*).
- Όγκος κλίνης =

$$V = \frac{\pi \cdot D^2}{4} \cdot h \Rightarrow V = \frac{3,14 \cdot 0,09^2}{4} \cdot 0,345 \Rightarrow V = 0,0022 m^3 \text{ ή } 2,2 \text{ L}.$$

- Μάζα Τέφρας = 1.300 gr ή 1,30 kg.
- Φαινόμενη Πυκνότητα Τέφρας (Apparent density ή bulk density) =

$$\rho_b = \frac{m}{V} = \frac{1,30}{2,2} \Rightarrow \rho_b = 0,59 \frac{kg}{lt} = 590 \frac{kg}{m^3}.$$

- Θερμοκρασία κλίνης = 46 °C.
- Όγκος νερού κλίνης = 1.530 ml.
- Όγκος νερού κλίνης, **χωρίς τέφρα** = 2.200 ml.
- Όγκος νερού κλίνης, **με τέφρα** = 1.530 ml.
- Όγκος τέφρας = 670 ml.
- Πορώδες = $\varepsilon = \frac{\text{όγκος διακένων}}{\text{όγκος κλίνης}} = \frac{1.530}{2.200} = 0,70.$
- Πραγματική Πυκνότητα Τέφρας =

$$\frac{m}{V} = \frac{1.300 gr}{670 ml} = \frac{1,30 kg}{0,670 lt} \cdot \frac{1.000 ml}{1 m^3} = 1.940 \frac{kg}{m^3}.$$

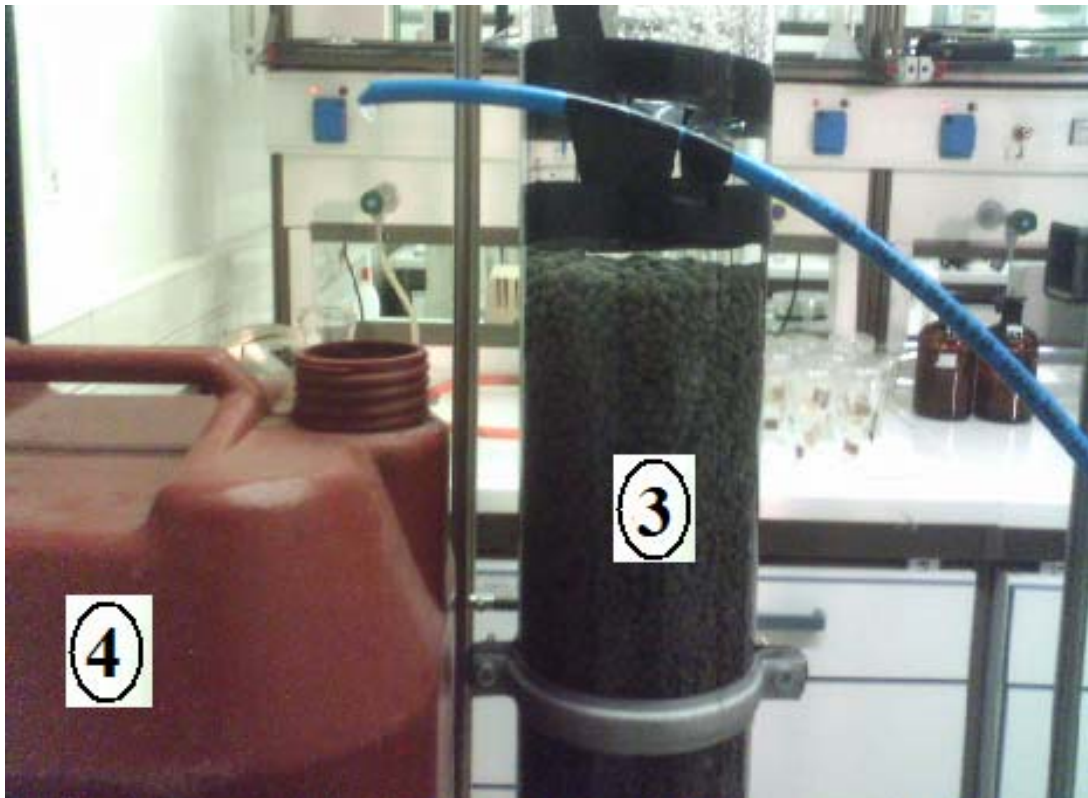
«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

➤
$$\frac{V}{Q} = \frac{\text{Πραγματικός χρόνος παραμονής}}{26 \frac{\text{ml}}{\text{min}}} = \frac{2.200 \text{ ml} \cdot \varepsilon}{26} = \frac{2.200 \cdot 0,70}{26} \Rightarrow$$

$$\Rightarrow t = 59,23 \text{ min ή } t = 0,987 \text{ hr} \sim 1 \text{ hr.}$$

Σημείωση: Τα παραπάνω στοιχεία, αναφέρονται για την τέφρα Πτολεμαίδας και μόνο, αφού το πείραμα έτρεξε αποκλειστικά με τέφρα Πτολεμαίδας. Τα πειράματα Batch μας έδειξαν ότι η τέφρα Μεγαλόπολης δεν προσροφά το αρσενικό.

Στην συνέχεια παρουσιάζονται μέρη της πειραματικής διάταξης:



Εικόνα α): Έξοδος της στήλης και μπιτόνι συλλογής αποβλήτου.



Εικόνα β): Είσοδος της στήλης και το μπιτόνι με το διάλυμα του αρσενικού.

Καμπύλες Βαθμονόμησης:

Για το Αρσενικό:

Για να μετατραπεί η απορρόφηση που παίρνεται από το όργανο, σε συγκέντρωση Αρσενικού, πρέπει να κατασκευαστεί μία **Καμπύλη Βαθμονόμησης**. Ο τρόπος με τον οποίο κατασκευάστηκαν τα πρότυπα διαλύματα (Standards γνωστής συγκέντρωσης), φαίνεται στην συνέχεια. Τα αποτελέσματα της απορρόφησης των πρότυπων διαλυμάτων, με βάση τα οποία σχεδιάστηκε αυτή η καμπύλη, φαίνονται αναλυτικά στο παράρτημα.

Σχηματισμός των Standards:

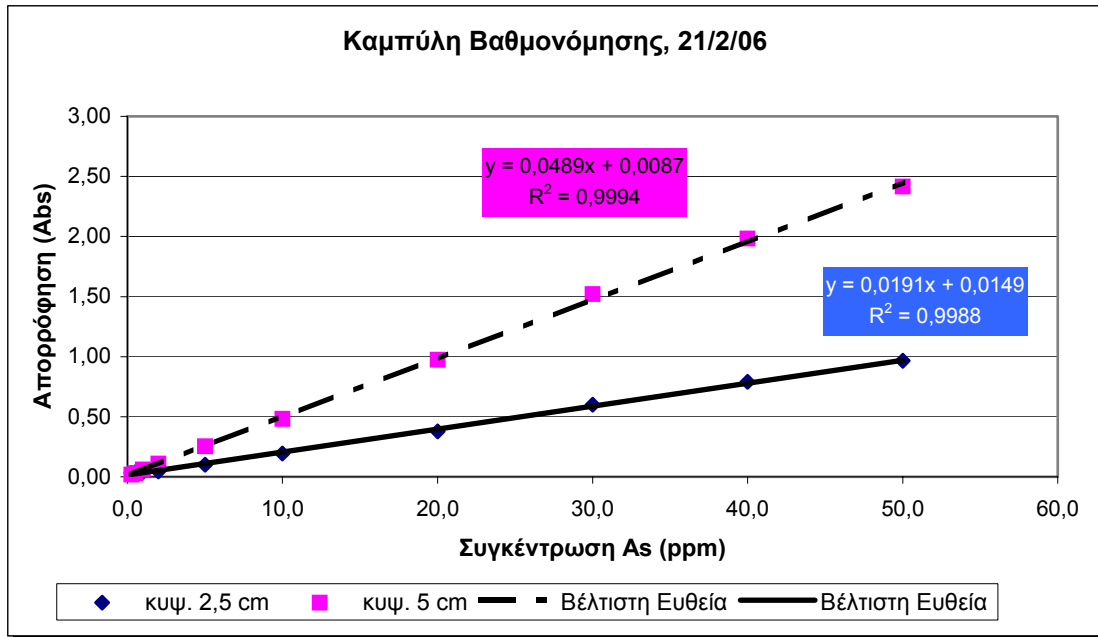
$$\left. \begin{array}{l} 0,25\text{ml} / 5\text{ml} \rightarrow 50\text{ppm} \\ 0,20\text{ml} / 5\text{ml} \rightarrow 40\text{ppm} \\ 0,15\text{ml} / 5\text{ml} \rightarrow 30\text{ppm} \\ 0,10\text{ml} / 5\text{ml} \rightarrow 20\text{ppm} \\ 0,05\text{ml} / 5\text{ml} \rightarrow 10\text{ppm} \\ 0,025\text{ml} / 5\text{ml} \rightarrow 5\text{ppm} \\ 0,010\text{ml} / 5\text{ml} \rightarrow 2\text{ppm} \\ 0,010\text{ml} / 10\text{ml} \rightarrow 1\text{ppm} \\ 0,025\text{ml} / 50\text{ml} \rightarrow 0,5\text{ppm} \\ 0,0125\text{ml} / 50\text{ml} \rightarrow 0,25\text{ppm} \end{array} \right\} \div 25 \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} 2\text{ppm} \\ 1,6\text{ppm} \\ 1,2\text{ppm} \\ 0,8\text{ppm} \\ 0,4\text{ppm} \\ 0,2\text{ppm} \\ 0,08\text{ppm} \\ 0,04\text{ppm} \\ 0,02\text{ppm} \\ 0,01\text{ppm} \end{array} \right.$$

Από τα παραπάνω, η 1^η στήλη (από 0,25 ml έως 0,0125 ml) πάρθηκαν από το Stock διάλυμα του Αρσενικού των 1.000 ppm. Η 2^η στήλη, δείχνει σε τι ογκομετρικές φιάλες (για μεγαλύτερη ακρίβεια), γίνεται η αραίωση (από 5 ml έως 50 ml) για να πραγματοποιηθούν αυτές οι συγκεντρώσεις, 3^η στήλη (από 50 ppm έως 0,25 ppm). Παίρνοντας λοιπόν 2 ml από κάθε ογκομετρική φιάλη και αραιώνοντας στα 50 ml με απιονισμένο (σε άλλη, καθαρή φιάλη), πετυχαίνεται αραίωση 1:25 και οι συγκεντρώσεις που προκύπτουν είναι η 4^η στήλη (από 2 ppm έως 0,01 ppm).

Οι τιμές της απορρόφησης από το UV για τα Standards του Αρσενικού, απεικονίζονται στη συνέχεια με τη μορφή πίνακα:

	Abs	
Συγκέντρωση As (ppm)	κυψ. 2,5 cm	κυψ. 5 cm
50,00	0,967	2,415
40,00	0,790	1,982
30,00	0,599	1,521
20,00	0,377	0,975
10,00	0,194	0,482
5,00	0,101	0,253
2,00	0,045	0,109
1,00	0,041	0,059
0,50	0,037	0,028
0,25	0,032	0,018

Και η γραφική παράσταση των παραπάνω δεδομένων, έχει ως εξής (το πείραμα έγινε με μετρήσεις της κυψελίδας των 5 cm):

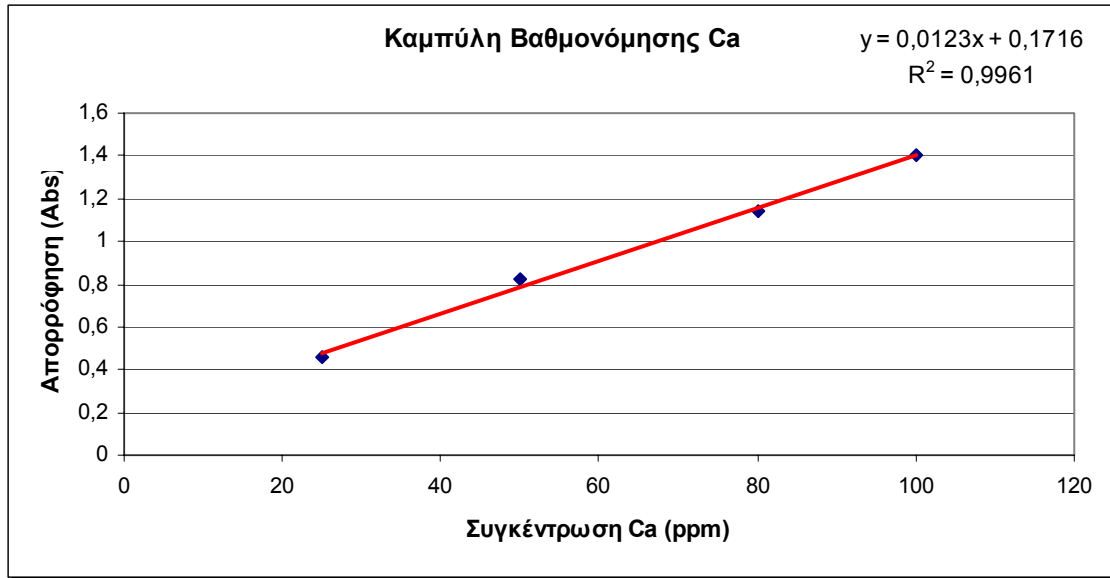


Για το Ασβέστιο (Ca):

Όπως και με το Αρσενικό, έτσι και με το Ασβέστιο (μέτρηση μετάλλων), για να μετατρέψουμε την απορρόφηση σε συγκέντρωση, χρησιμοποιήσαμε μία καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία κατασκευάστηκε μετρώντας την απορρόφηση κάποιων Standard διαλυμάτων (γνωστής συγκέντρωσης). Τα δεδομένα, απεικονίζονται στη συνέχεια με τη μορφή πίνακα:

Συγκέντρωση Ca (ppm)	Abs
25	0,4592
50	0,8226
80	1,140
100	1,401

Και η καμπύλη βαθμονόμησης έχει ως εξής:

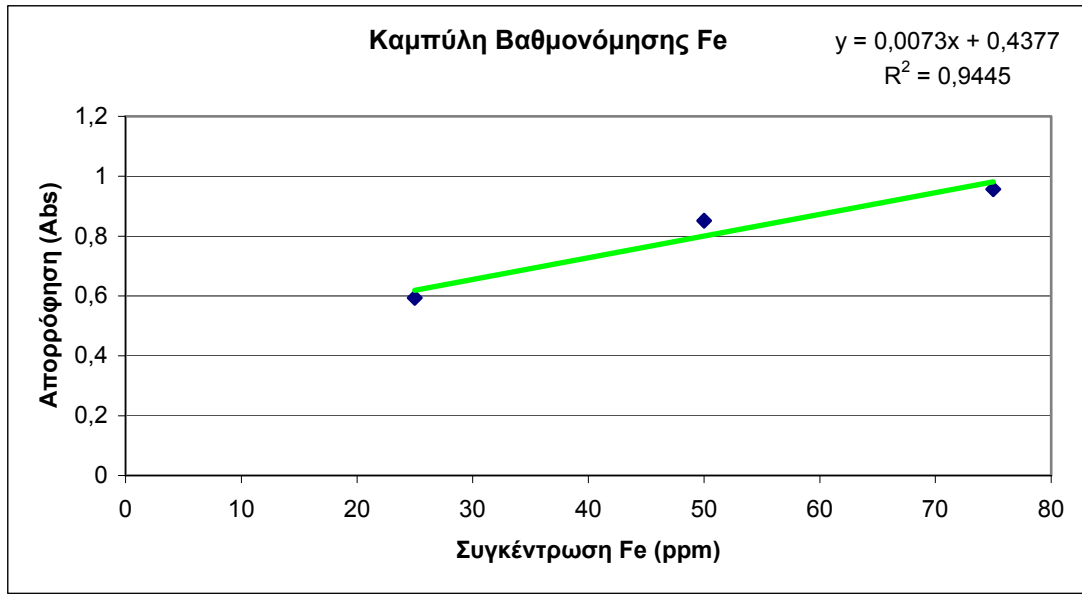


Για τον Σίδηρο (Fe):

Όπως και με το Αρσενικό, έτσι και με τον Σίδηρο (μέτρηση μετάλλων), για να μετατρέψουμε την απορρόφηση σε συγκέντρωση, χρησιμοποιήσαμε μία καμπύλη βαθμονόμησης, η οποία κατασκευάστηκε μετρώντας την απορρόφηση κάποιων Standard διαλυμάτων (γνωστής συγκέντρωσης). Τα δεδομένα, απεικονίζονται στη συνέχεια με τη μορφή πίνακα:

Συγκέντρωση Fe (ppm)	Abs
25	0,5936
50	0,8510
75	0,9562

Και η καμπύλη βαθμονόμησης έχει ως εξής:



Μετρήσεις Πειραμάτων Ισόθερμης Προσρόφησης:

Στην συνέχεια απεικονίζονται αναλυτικά, όλα τα αποτελέσματα των μετρήσεων στα πειράματα ισόθερμης προσρόφησης (σύνολο, τέσσερα πειράματα), καθώς και οι μετατροπές που έχουν γίνει, από απορρόφηση σε συγκέντρωση, από συγκέντρωση σε μάζα και τέλος σε φόρτιση, με τον τρόπο που έχει περιγραφεί αναλυτικά στην μέθοδο του αρσενικού. Με τη μορφή πίνακα, είναι:

Πείραμα 1ο (21/02/06) Τέφρα Πτολεμαΐδας (σκόνη, gr)	Συγκέντρωση As (ppm)	Μάζα As (mg)	mg As που προσροφήθηκαν	Φόρτιση q
0,07	45,10*	9,02	0,98	14,01*
0,18	35,57*	7,11	2,89	16,03*
0,30	18,35	3,67	6,33	21,10
0,40	8,78	1,76	8,24	20,61
0,50	5,63	1,13	8,87	17,75
0,60	5,06	1,01	8,99	14,98
0,70	4,38	0,88	9,12	13,03
0,80	3,36	0,67	9,33	11,66
0,90	3,22	0,64	9,36	10,40
1,00	2,69	0,54	9,46	9,46
1,20	2,48	0,50	9,50	7,92
1,40	1,81	0,36	9,64	6,88

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

Ο υπολογισμός των συντελεστών των μοντέλων Langmuir και Freudlich, με βάση του μετασχηματισμού τους, σε γραμμικά γίνεται με τη βοήθεια του πίνακα:

Συγκέντρωση (ppm)	Φόρτιση q	lnC	lnq	1/C	1/q
45,10	14,01	3,81*	2,64*	0,02*	0,07*
35,57	16,03	3,57*	2,77*	0,03*	0,06*
18,35	21,10	2,91	3,05	0,05	0,05
8,78	20,61	2,17	3,03	0,11	0,05
5,63	17,75	1,73	2,88	0,18	0,06
5,06	14,98	1,62	2,71	0,20	0,07
4,38	13,03	1,48	2,57	0,23	0,08
3,36	11,66	1,21	2,46	0,30	0,09
3,22	10,40	1,17	2,34	0,31	0,10
2,69	9,46	0,99	2,25	0,37	0,11
2,48	7,92	0,91	2,07	0,40	0,13
1,81	6,88	0,59	1,93	0,55	0,15

Πίνακας α: Αποτελέσματα 1^{ου} πειράματος.

* Για την βελτιστοποίηση της καμπύλης, τα σημεία όπου εμφανίζονται με * (αστερίσκο), δεν λαμβάνονται υπόψη κατά την κατασκευή του γραφήματος (πιθανότητα να οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα).

Πείραμα 2ο (24/02/06) Τέφρα Πτολεμαΐδας (pellets, gr)	Συγκέντρωση As (ppm)	Μάζα As (mg)	mg As που προσροφήθηκαν	Φόρτιση q
0,07	45,65*	9,13	0,87	12,43*
0,18	36,33*	7,27	2,73	15,19*
0,30	24,18	4,84	5,16	17,21
0,40	12,89	2,58	7,42	18,56
0,50	11,27	2,25	7,75	15,49
0,60	9,60	1,92	8,08	13,47
0,70	8,00	1,60	8,40	12,00
0,80	7,31	1,46	8,54	10,67
0,90	7,80	1,56	8,44	9,38
1,00	5,14	1,03	8,97	8,97
1,20	4,91	0,98	9,02	7,51
1,40	3,81	0,76	9,24	6,60

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

Ο υπολογισμός των συντελεστών των μοντέλων Langmuir και Freudlich, με βάση του μετασχηματισμού τους, σε γραμμικά γίνεται με τη βοήθεια του πίνακα:

Συγκέντρωση (ppm)	Φόρτιση q	lnC	lnq	1/C	1/q
45,65	12,43	3,82*	2,52*	0,02*	0,08*
36,33	15,19	3,59*	2,72*	0,03*	0,07*
24,18	17,21	3,19	2,85	0,04	0,06
12,89	18,56	2,56	2,92	0,08	0,05
11,27	15,49	2,42	2,74	0,09	0,06
9,60	13,47	2,26	2,60	0,10	0,07
8,00	12,00	2,08	2,48	0,12	0,08
7,31	10,67	1,99	2,37	0,14	0,09
7,80	9,38	2,05	2,24	0,13	0,11
5,14	8,97	1,64	2,19	0,19	0,11
4,91	7,51	1,59	2,02	0,20	0,13
3,81	6,60	1,34	1,89	0,26	0,15

Πίνακας β: Αποτελέσματα 2^{ου} πειράματος.

* Για την βελτιστοποίηση της καμπύλης, τα σημεία όπου εμφανίζονται με * (αστερίσκο), δεν λαμβάνονται υπόψη κατά την κατασκευή του γραφήματος (πιθανότητα να οφείλονται σε πειραματικό σφάλμα).

Πείραμα 3ο (28/02/06) Τέφρα Μεγαλόπολης (σκόνη, gr)	Συγκέντρωση As (ppm)	Μάζα As (mg)	mg As που προσροφήθηκαν	Φόρτιση q
0,07	48,29	9,66	0,34	4,89
0,18	47,33	9,47	0,53	2,97
0,30	45,96	9,19	0,81	2,70
0,40	46,04	9,21	0,79	1,98
0,50	47,10	9,42	0,58	1,16
0,60	44,91	8,98	1,02	1,70
0,70	46,24	9,25	0,75	1,07
0,80	43,93	8,79	1,21	1,52
0,90	42,73	8,55	1,45	1,62
1,00	41,01	8,20	1,80	1,80
1,20	39,27	7,85	2,15	1,79
1,40	36,43	7,29	2,71	1,94

Πείραμα 4ο (03/03/06) Τέφρα Μεγαλόπολης (pellets, gr)	Συγκέντρωση As (ppm)	Μάζα As (mg)	mg As που προσροφήθηκαν	Φόρτιση q
0,07	47,55	9,51	0,49	6,99
0,20	49,21	9,84	0,16	0,79
0,31	48,41	9,68	0,32	1,03
0,38	46,98	9,40	0,60	1,59
0,51	46,55	9,31	0,69	1,35
0,60	46,75	9,35	0,65	1,08
0,70	44,67	8,93	1,07	1,52
0,80	45,85	9,17	0,83	1,04
0,92	44,18	8,84	1,16	1,27
1,02	43,40	8,68	1,32	1,29
1,23	41,95	8,39	1,61	1,31
1,38	40,29	8,06	1,94	1,41

Μετρήσεις Πειράματος Στήλης:

Στην συνέχεια απεικονίζονται αναλυτικά, όλες οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν κατά το πείραμα της Στήλης. Μετρήσεις ανά τακτά χρονικά διαστήματα επί 25 ημέρες και για τους τρεις γύρους, Προσρόφιση – Εκρόφιση – Προσρόφιση. Σε αυτές τις μετρήσεις (αφού έχει γίνει και η απαραίτητα μετατροπή της απορρόφησης σε συγκέντρωση), βασίζονται και τα γραφήματα στην ενότητα των αποτελεσμάτων (Αποτελέσματα Πειράματος Στήλης). Τα αποτελέσματα είναι:

1η Μέρα, Σαββάτο 25/03/06			
Δείγμα	Ώρα λήψης	Απορρόφιση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	0,356	7,10
2ο	13:00	0,281	5,57
3ο	17:00	0,491	9,86

2η Μέρα, Κυριακή 26/03/06			
Δείγμα	Ώρα λήψης	Απορρόφιση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	0,963	19,52
2ο	13:00	1,045	21,19
3ο	17:00	1,082	21,95

3η Μέρα, Δευτέρα 27/03/06			
---------------------------	--	--	--

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	1,258	25,55
2ο	13:00	1,318	26,78
3ο	17:00	1,295	26,30

4η Μέρα, Τρίτη 28/03/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	1,379	28,02
2ο	13:00	1,380	28,04
3ο	17:00	1,362	27,67

5η Μέρα, Τετάρτη 29/03/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	1,455	29,58
2ο	13:00	1,400	28,45
3ο	17:00	1,380	28,04

6η Μέρα, Πέμπτη 30/03/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	1,463	29,74
2ο	13:00	1,404	28,53
3ο	17:00	1,431	29,09

7η Μέρα, Παρασκευή 31/03/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	1,536	31,23
2ο	13:00	1,517	30,84
3ο	17:00	1,532	31,15

8η Μέρα, Σαββάτο 01/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	1,674	34,06
2ο	13:00	1,645	33,46
3ο	17:00	1,620	32,95

9η Μέρα, Κυριακή 02/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

1ο	9:00	1,705	34,69
2ο	13:00	1,699	34,57
3ο	17:00	1,662	33,81

10η Μέρα, Δευτέρα 03/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	1,730	35,20
2ο	13:00	1,705	34,69
3ο	17:00	1,680	34,18

11η Μέρα, Τρίτη 04/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	1,795	36,53
2ο	13:00	1,795	36,53
3ο	17:00	1,774	36,10

12η Μέρα, Τετάρτη 05/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	1,884	38,35
2ο	13:00	1,873	38,12
3ο	17:00	1,902	38,72

13η Μέρα, Πέμπτη 06/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	1,947	39,64
2ο	13:00	1,917	39,02
3ο	17:00	1,915	38,98

14η Μέρα, Παρασκευή 07/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	1,962	39,94
2ο	13:00	1,954	39,78
3ο	17:00	1,902	38,72

15η Μέρα, Σαββάτο 08/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	2,030	41,34

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

2ο	13:00	2,000	40,72
3ο	17:00	1,992	40,56

16η Μέρα, Κυριακή 09/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	2,072	42,19
2ο	13:00	2,072	42,19
3ο	17:00	2,057	41,89

17η Μέρα, Δευτέρα 10/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	2,142	43,63
2ο	13:00	2,135	43,48
3ο	17:00	2,033	41,40

18η Μέρα, Τρίτη 11/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	2,154	43,87
2ο	13:00	2,154	43,87
3ο	17:00	2,091	42,58

19η Μέρα, Τετάρτη 12/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	8:00	2,118	43,13

Εκρόφηση			
19η Μέρα, Τετάρτη 12/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	1,854	37,74
2ο	10:00	1,347	27,37
3ο	13:00	1,042	21,13
4ο	15:00	0,928	18,80
5ο	17:00	0,857	17,35
6ο	19:00	0,836	16,92
7ο	21:00	0,827	16,73
8ο	23:00	0,825	16,69

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

20η Μέρα, Πέμπτη 13/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	0,783	15,83
2ο	11:00	0,772	15,61
3ο	13:00	0,760	15,36
4ο	15:00	0,757	15,30
5ο	17:00	0,732	14,79
6ο	19:00	0,742	15,00
7ο	21:00	0,738	14,91

21η Μέρα, Παρασκευή 14/04/06				
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)	
1ο	9:00	0,717	14,48	
2ο	11:00	0,707	14,28	
3ο	11:30	0,556	11,19	HCL 0,1 N
4ο	13:00	0,897	18,17	
5ο	15:00	0,734	14,83	
6ο	17:00	0,743	15,02	
7ο	19:00	0,754	15,24	
8ο	21:00	0,816	16,51	

22η Μέρα, Σαββάτο 15/04/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:30	0,897	18,17
2ο	11:00	0,905	18,33
3ο	13:00	1,072	21,74

23η Μέρα, Δευτέρα 08/05/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	13:00	0,823	16,65
2ο	14:00	0,975	19,76
3ο	15:00	1,483	30,15
4ο	16:00	1,692	34,42
5ο	17:00	1,815	36,94
6ο	19:00	1,956	39,82
7ο	21:00	2,036	41,46

24η Μέρα, Τρίτη 09/05/06			
--------------------------	--	--	--

«Απομάκρυνση του As από το νερό, με χρήση Ιπτάμενης Τέφρας»

Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	2,228	45,38
2ο	11:00	2,232	45,47
3ο	13:00	2,205	44,91
4ο	15:00	2,219	45,20
5ο	17:00	2,219	45,20
6ο	19:00	2,219	45,20
7ο	21:00	2,232	45,47

25η Μέρα, Τετάρτη 10/05/06			
Δείγμα	Ωρα λήψης	Απορρόφηση (Abs)	Συγκέντρωση As (ppm)
1ο	9:00	2,295	46,75
2ο	11:00	2,306	46,98
3ο	13:00	2,275	46,35
4ο	15:00	2,265	46,14