

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ .....</b>	<b>3</b>
1.1.1 Γαιάνθρακες – Σχηματισμός τους .....	3
1.1.2 Ενανθράκωση - Ταξινόμηση των Γαιανθράκων.....	5
1.1.3 Κλασικές Μέθοδοι Ανάλυσης Γαιανθράκων .....	6
1.1.4 Δομή των Γαιανθράκων .....	7
1.1.5 Το Δυναμικό της Ελλάδας.....	8
1.1.6 Τύρφη .....	9
<b>1.2 ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗ.....</b>	<b>13</b>
1.2.1 Γενικά .....	13
1.2.2 Χαρακτηριστικές Αντιδράσεις Ιοντοανταλλαγής.....	14
1.2.3 Αναγέννηση των Ιοντοεναλλακτών.....	15
1.2.4 Επιλεκτικότητα.....	15
1.2.5 Ιοντοεναλλακτική Ικανότητα.....	17
1.2.6 Εφαρμογές της Ιοντοανταλλαγής.....	17
1.2.7 Η χρήση της τύρφης ως προσροφητικού μέσου εμπορικής αξίας.....	18
1.2.8 Ο μηχανισμός της διεργασίας της Ιοντοανταλλαγής.....	21
1.2.9 Οι Κινητικές Απομάκρυνσης των Βαρέων Μετάλλων.....	25
1.2.10 Η Χημική Συγγένεια της Τύρφης για τα Μέταλλα .....	26
<b>1.3 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....</b>	<b>31</b>
1.3.1 Γενικά .....	31
1.3.2 Πηγές Εισόδου Μετάλλων στο Περιβάλλον .....	33
1.3.3 Χρώμιο.....	34
1.3.4 Σίδηρος.....	36
1.3.5 Χαλκός.....	37
1.3.6 Κανονισμοί για τα Βαρέα Μέταλλα.....	38
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....</b>	<b>40</b>
2.1 Προέλευση Δειγμάτων .....	40
2.2 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση .....	40
2.3 Επεξεργασία των Δειγμάτων .....	41
2.4 Ειδική Επιφάνεια .....	42
2.5 Ιοντοεναλλακτική Ικανότητα .....	44
2.6 Πειραματική Διαδικασία .....	46
2.7 Παράμετροι που εξετάστηκαν .....	47
2.8 Αναλυτική Περιγραφή της Πειραματικής Διαδικασίας.....	49
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ &amp; ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....</b>	<b>53</b>
3.1 Εισαγωγή .....	53
3.2 Απομάκρυνση ιόντων Χαλκού ( $\text{Cu}^{+2}$ ).....	53
3.2.1 Απομάκρυνση ιόντων Χαλκού ( $\text{Cu}^{+2}$ ) – Συγκέντρωση 10 ppm.....	54
3.2.2 Απομάκρυνση ιόντων Χαλκού ( $\text{Cu}^{+2}$ ) – Συγκέντρωση 30 ppm.....	65

<b>3.3 Απομάκρυνση ιόντων Σιδήρου (<math>Fe^{+3}</math>)</b> .....	<b>76</b>
3.3.1 Απομάκρυνση ιόντων Σιδήρου ( $Fe^{+3}$ ) – Συγκέντρωση 10 ppm .....	76
3.3.2 Απομάκρυνση ιόντων Σιδήρου ( $Fe^{+3}$ ) – Συγκέντρωση 30 ppm .....	82
3.3.3 Σύγκριση της Απόδοσης των Δειγμάτων ως προς την Απομάκρυνση ιόντων Χαλκού και Σιδήρου .....	86
<b>3.4 Απομάκρυνση ιόντων Χρωμίου (<math>Cr^{+6}</math>)</b> .....	<b>91</b>
3.4.1 Απομάκρυνση ιόντων Χρωμίου ( $Cr^{+6}$ ) – Συγκέντρωση 5 ppm .....	92
3.4.2 Απομάκρυνση ιόντων Χρωμίου ( $Cr^{+6}$ ) – Συγκέντρωση 10 ppm .....	98
<b>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b> .....	<b>105</b>
<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b> .....	<b>107</b>

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

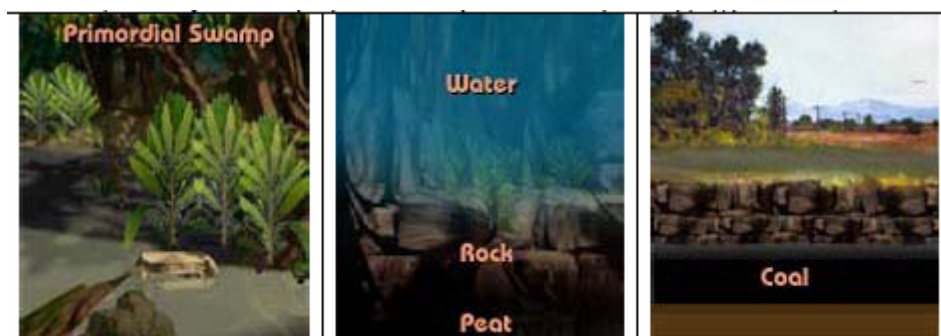
### 1.1 ΓΑΙΑΝΘΡΑΚΕΣ

#### 1.1.1 Γαιάνθρακες – Σχηματισμός τους

Ο γαιάνθρακας αποτελείται από τα απολιθωμένα υπολείμματα φυτών που έχουν υποστεί προοδευτικά φυσική και χημική μετατροπή διαμέσου του γεωλογικού χρόνου. Το Γεωλογικό Λεξικό (Coates, 1987) προσδιορίζει το γαιάνθρακα ή σαν “ένα μαύρο, συμπαγές γήινο οργανικό πέτρωμα με περιεκτικότητα σε ανόργανα συστατικά επί ξηρού μικρότερη του 40%, που σχηματίζεται από τη συσσώρευση και την αποσύνθεση φυτικού υλικού”, ή σαν ένα γενικό όρο “ύλη που προήλθε με φυσικό τρόπο, σχημάτισε στρώματα, μοιάζει με πέτρωμα και είναι μαύρο έως καστανό παράγωγο δασώδους βλάστησης που συσσωρεύτηκε και σχημάτισε τύρφη, η οποία με δυναμοχημικές διαδικασίες βάθους συμπίεστηκε και μεταβλήθηκε σε υλικό με αυξημένο περιεχόμενο σε άνθρακα και που περιέχει άφλεκτο υλικό σε τέτοιο ποσοστό ούτως ώστε να είναι κατάλληλο για καύσιμο”.

Ο γαιάνθρακας είναι καύσιμο, ιζηματογενές, οργανικό πέτρωμα, που αποτελείται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο. Προέρχεται από την αποσύνθεση δέντρων και φυτών προϊστορικών δασών σε έλη που στην συνέχεια συμπίεστηκαν ανάμεσα σε γεωλογικούς σχηματισμούς και στρωματοποιήθηκαν, αφού υπέστησαν αλλαγές λόγω της συνδυασμένης δράσης μικροβίων, πίεσης και θερμοκρασίας για μια μεγάλη χρονική περίοδο.

Σχήμα 1.1.1 Σχηματισμός του Γαιάνθρακα



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

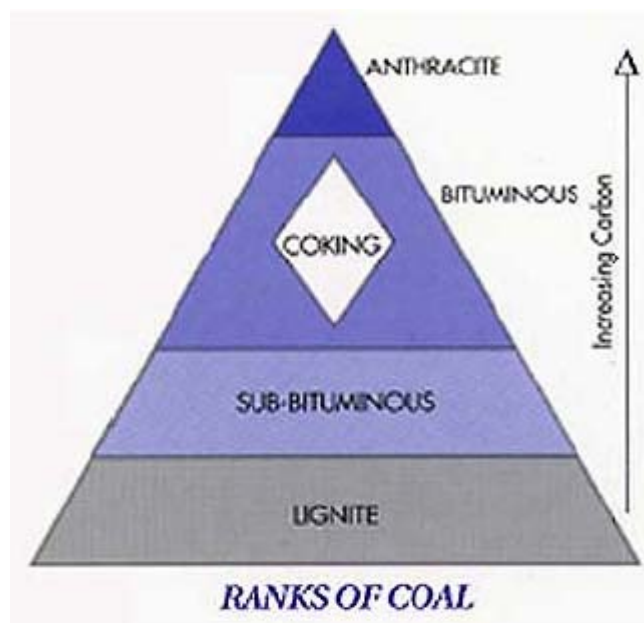
Είναι σχετικά ελαφρύ, μαλακό και εξορύσσεται ευκολότερα από άλλα ορυκτά. Είναι ένα σύνθετο υλικό, και η χημική του δομή δεν είναι ακόμα απόλυτα κατανοητή. Αποτελείται κυρίως από άνθρακα, υδρογόνο και οξυγόνο, υπάρχουν όμως και μικρότερες ποσότητες θείου και αζώτου, καθώς και μεταβλητές ποσότητες ιχνοστοιχείων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

### **1.1.2 Ενανθράκωση - Ταξινόμηση των Γαιανθράκων**

Ο όρος ενανθράκωση (coalification) περιλαμβάνει το σύνολο των φυσικών και χημικών αλλαγών, οι οποίες, μετά το τέλος των διεργασιών σχηματισμού της τύρφης, θα οδηγήσουν στους γαιάνθρακες διαφόρων βαθμών. Η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος είναι οι παράμετροι που έχουν τον πρώτο λόγο. Η ενανθράκωση είναι μια διεργασία συνεχής που ακολουθεί την τυρφοποίηση και οι παράγοντες που ελέγχουν τη μετατροπή της τύρφης σε λιγνίτη, κατόπιν σε βιτουμενούχο σκληρό λιθάνθρακα και τέλος σε ανθρακίτη, είναι πάντοτε οι ίδιοι.

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

Ο βαθμός αυτής της προοδευτικής μετατροπής της οργανικής ύλης από το στάδιο της τύρφης στο στάδιο του ανθρακίτη, σε όλη δηλαδή την ακολουθία ωρίμανσης, αναφέρεται σαν στάδιο ωριμότητας ή βαθμός ενανθράκωσης. Δεν είναι ένα άμεσα μετρήσιμο μέγεθος, αλλά προσδιορίζεται με τη βοήθεια συγκεκριμένων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του κάθε γαιάνθρακα, που κατά τη διάρκεια της ενανθράκωσης συνεχώς μεταβάλλονται (Παπανικολάου Κ., 2003). Ανάλογα με τον βαθμό ενανθράκωσης διακρίνονται οι διαφορετικές κατηγορίες γαιάνθρακα: τύρφη, λιγνίτης, υποπισσούχοι γαιάνθρακες, πισσούχοι γαιάνθρακες και ανθρακίτης (Σχήμα 1.1.2.1). Αξίζει να αναφέρουμε εδώ ότι ο τύπος του γαιάνθρακα διαφέρει ακόμα και μεταξύ γαιανθράκων του ίδιου βαθμού ενανθράκωσης, και εξαρτάται σημαντικά από το περιβάλλον απόθεσης που, και αυτό με τη σειρά του εξαρτάται από το κλίμα, τη βλάστηση, τη γεωμορφολογία και την τεκτονική.



Σχήμα 1.1.2.1 Κατάταξη γαιανθράκων: Λιγνίτης, Υποπισσούχοι, Πισσούχοι, Ανθρακίτης.

Ο ανθρακίτης είναι το κάρβουνο με την καλύτερη ποιότητα αλλά και το πλέον σκληρό. Οι πισσούχοι γαιάνθρακες κατατάσσονται δεύτεροι και είναι κατάλληλοι για χρήση και στην χαλυβουργία. Οι υποπισσούχοι είναι πιο μαλακοί από τους προηγούμενους καθώς περιέχουν περισσότερη υγρασία. Ο λιγνίτης είναι ένα μαλακό κάρβουνο, καφέ ή μαύρου χρώματος, το μόνο που υπάρχει στην Ελλάδα στην περιοχή της Πτολεμαΐδας και στην Μεγαλόπολη, σε επιφανειακά στρώματα.

### 1.1.3 Κλασικές Μέθοδοι Ανάλυσης Γαιανθράκων

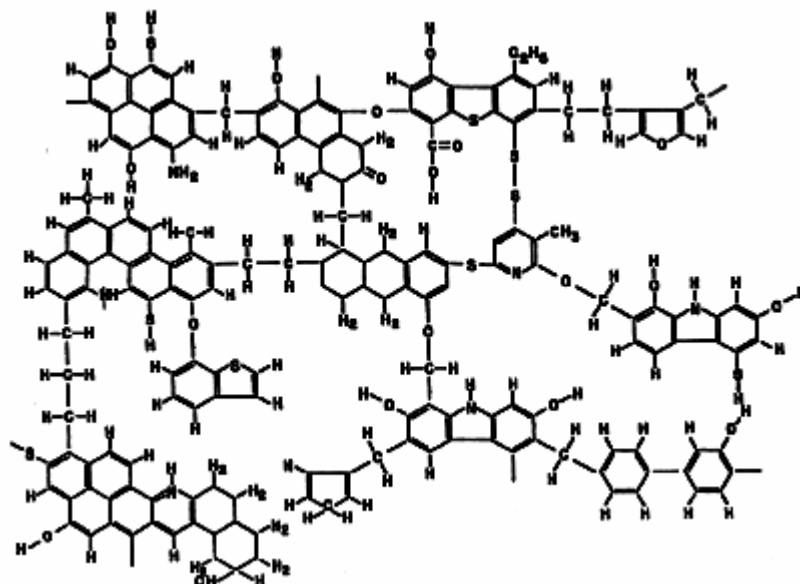
Επειδή ο αριθμός των φυσικών και χημικών παραμέτρων των γαιανθράκων είναι πολύ μεγάλος, ο κοιτασματολόγος γαιανθράκων έχει να αντιμετωπίσει ένα μεγάλο πρόβλημα στην αξιολόγηση του κοιτάσματος, πρόβλημα που δεν έχει ο κοιτασματολόγος των μεταλλικών ή βιομηχανικών πρώτων υλών. Ανεξάρτητα από τις πολλαπλές δυνατότητες αξιοποίησης του λιγνίτη ή του γαιάνθρακα γενικά και κατά συνέπεια των αντίστοιχων πολλαπλών απαιτήσεων σε φυσικοχημικούς προσδιορισμούς και αναλύσεις, όλα τα δείγματα του γαιάνθρακα θα πρέπει να τύχουν τουλάχιστον της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης.

Η προσεγγιστική ή άμεση ανάλυση περιλαμβάνει τον προσδιορισμό του ποσοστού υγρασίας, πτητικών και της τέφρας ενός δείγματος. Η διαφορά του αθροίσματος των περιεκτικότητων τους από 100 δίνει την περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα. Η ανάλυση αυτή αποτελεί τη βάση για τη συστηματική κατάταξη των γαιανθράκων κατά βαθμό, ενώ παράλληλα επιτρέπει και το χαρακτηρισμό από την άποψη του εμπορικού ενδιαφέροντος.

Η κατάταξη των γαιανθράκων κατά βαθμό με βάση τα χημικά τους χαρακτηριστικά στηρίζεται στον προσδιορισμό του ποσοστού του άνθρακα, του υδρογόνου, του οξυγόνου, του αζώτου και του θείου ενός δείγματος. Οι προσδιορισμοί αυτοί αποτελούν τη στοιχειακή ανάλυση (Παπανικολάου Κ., 2003).

#### ***1.1.4 Δομή των Γαιανθράκων***

Γαιάνθρακες διαφορετικών ηλικιών έχουν διαφορετική χημική σύσταση και συνεπώς διαφορετική δομή. Ακόμα και μέσα στην ίδια κατηγορία, π.χ. προκειμένου για λιγνίτη, ανθρακίτη κλπ., η δομή είναι δυνατόν να διαφέρει, ανάλογα με το περιβάλλον μέσα στο οποίο σχηματίστηκε. Οι γαιάνθρακες είναι στερεά, έχουν συνεπώς μεγάλο μοριακό βάρος, μεγαλύτερο από εκείνο του πετρελαίου και του φυσικού αερίου (Το φυσικό αέριο είναι κυρίως μεθάνιο, με ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου και μοριακό βάρος 16 grs ανά mole). Μια τυπική δομή φαίνεται στο παρακάτω σχήμα όπου τα εξάγωνα (και ενίοτε τα πεντάγωνα) αντιπροσωπεύουν έξη (ή πέντε) άτομα άνθρακα που σχηματίζουν τον αρωματικό πυρήνα.



Σχήμα 1.1.4.1 Τυπική δομή γαιανθράκων

### 1.1.5 Το Δυναμικό της Ελλάδας

Η Ελλάδα βασίζεται σε μεγάλο βαθμό στη χρήση του λιγνίτη για την ενεργειακή της ανεξαρτησία, διότι είναι το μόνο άφθονο καύσιμο που βρίσκεται στο υπέδαφός της. Οι προσπάθειες για τη μείωση της εξάρτησης από εισαγόμενες ενεργειακές πρώτες ύλες οδήγησαν στην κάλυψη κατά τα τελευταία 30 χρόνια των ενεργειακών αναγκών, όλο και σε μεγαλύτερο ποσοστό, από τις εγχώριες πηγές. Από τη μέχρι τώρα έρευνα του Ινστιτούτου Γεωλογικών και Μεταλλευτικών Ερευνών προκύπτει ότι τα βεβαιωμένα αποθέματα λιγνίτη σ' όλο τον ελληνικό χώρο υπερβαίνουν τα 6.700 εκ. τόνους. Από αυτά, σε υπαίθρια απολήψιμα αποθέματα αντιστοιχούν με τα σημερινά δεδομένα της έρευνας 3.800 εκ. τόνοι, που αναλογούν περίπου σε 450 εκ. τόνους ισοδύναμου πετρελαίου. Ο μεγαλύτερος εξορυσσόμενος όγκος του λιγνίτη καταναλώνεται στην παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Μόνο ένα πολύ μικρό ποσοστό (λιγότερο του 4%) διατίθεται σε εξωηλεκτρικές χρήσεις και εφαρμογές (Παπανικολάου Κ., 1994). Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε την κατανομή των λιγνιτικών αποθεμάτων στον Ελλαδικό χώρο.



Πίνακας 1.1.5.1 Λιγνιτικά Αποθέματα Ελλάδας

<u>Κοίτασμα</u>	<u>ΚΘΔ</u> <u>Kcal/kg</u>	<u>Βεβαιωμένα Αποθέματα</u>		<u>Απολήψιμα Αποθέματα</u>	
		10 <sup>6</sup> tonnes	10 <sup>6</sup> toe	10 <sup>6</sup> tonnes	10 <sup>6</sup> toe
Πτολεμαΐδα	1400	2201,3	308,2	1524,0	213,4
Αμύνταιο	1400	460,8	64,5	273,0	38,2
Μεγαλόπολη	950	424,9	40,4	364,8	34,7
Κόμνηνα	2000	264,0	52,8	153,4	30,7
Φλώρινα	2200	286,0	63,0	156,2	34,4
Δράμα	1000	1550,0	155,0	962,4	96,2
Προάστειο	2000	337,0	67,4	236,0	47,2
Κοζάνη	1100	508,0	55,9	180	19,8
Ανατολικό	2300	205,0	47,1	0	0
Διάφορα	1000-4500	310,1	77,5	62,4	15,5
<b>Σύνολο</b>		<b>6547,1</b>	<b>931,8</b>	<b>3912,2</b>	<b>530,1</b>

### 1.1.6 Τύρφη

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

Η τύρφη είναι προϊόν της αποσύνθεσης των φυτών και συναντάται γενικά σε τοποθεσίες όπου το κλίμα είναι ευνοϊκό για την ανάπτυξη της βλάστησης και όπου κυρίως είναι εύκολο τα λιμνάζοντα νερά να προστατεύουν τη φυτική ύλη από την επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα. Οι πλέον σημαντικοί παράγοντες σχηματισμού της τύρφης είναι το κλίμα και οι τεκτονικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή. Αύξηση της θερμοκρασίας και της

υγρασίας (βροχοπτώσεις) επιταχύνει την ανάπτυξη των φυτών. Τεκτονικά γεγονότα όπως μεταπτώσεις, σχηματισμός τεκτονικών βυθισμάτων κ.ά., ευνοούν επίσης το σχηματισμό τυρφώνων.

Η τύρφη προερχόμενη από βρύα, είναι ένα σύμπλοκο υλικό, έχοντας ως βασικά συστατικά τη λιγνίνη και την κυτταρίνη. Αυτά τα συστατικά, ειδικότερα η λιγνίνη και το χουμικό οξύ, φέρουν πολικές ενεργές ομάδες, όπως αλκοόλες, αλδεύδες, κετόνες, καρβοξυλικά οξέα, φαινολικά υδροξείδια και αιθέρες, οι οποίες μπορεί να συσχετίζονται με τη δημιουργία χημικών δεσμών (Chaney and Hundemann, 1979). Εξαιτίας του πολικού χαρακτήρα της τύρφης, η ικανότητα ειδικής προσρόφησης για τα διαλυμένα στερεά, όπως για τα μέταλλα και τα πολικά οργανικά μόρια, είναι σχετικά ισχυρή. Συνεπώς, αυτές οι δυνατότητες έχουν οδηγήσει στην εξέταση του δυναμικού της τύρφης ως μέσο για τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων που είναι επιβαρημένα με διαλυμένα μέταλλα (Lalancette, 1974).

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

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

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

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

Υψηλή παραγωγικότητα συναντάται σήμερα σε τροπικά έλη και δάση (ΒΑ ακτή της Σουμάτρα – Νότιο τμήμα της νήσου Βόρνεο και της Νέας Γουινέα). Στα υγρά και θερμά αυτά κλίματα οι διεργασίες αποσύνθεσης του θανόντος φυτικού υλικού είναι επίσης πιο έντονες και πιο γρήγορες.

Τύρφη και τυρφώνες αναπτύσσονται σήμερα και σε ψυχρές χώρες όπως η Σκανδιναβία, η Σκωτία, η Αλάσκα, ο Καναδάς, κ.ά. και μάλιστα πολύ συχνά. Στις χώρες αυτές οι συνθήκες σχηματισμού και διατήρησης της τύρφης θεωρούνται ιδανικές. Αποθέσεις τύρφης μερικών εκατοντάδων μέτρων πάχους είναι γνωστές και στην επαρχία Victoria της Αυστραλίας, όπου επίσης εμφανίζονται και γαιάνθρακες 300 περίπου μέτρων πάχους. Οι εμφανίσεις αυτές μαρτυρούν αδιατάρακτες διεργασίες σχηματισμού τύρφης για περίοδο τουλάχιστον ενός εκατομμυρίου ετών. Το γεγονός αυτό συνδυάζεται και με ειδικές τεκτονικές συνθήκες μέτριας διάρρηξης και χωρίς την ανάπτυξη έντονου ανάγλυφου.

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

Από τις έρευνες που έχουν γίνει και γίνονται στον Ελλαδικό χώρο, κυρίως από το Ι.Γ.Μ.Ε., έχουν εντοπισθεί σημαντικά κοιτάσματα τύρφης σε περιοχές όπως στους Φιλίππους Καβάλας, στον Άγρα Εδέσσης, στην Κορώνη Πρεβέζης, στη λίμνη Χειμαδίτισας Πτολεμαϊδας, στην Αγουλινίτσα Πύργου κ.ά. Η πρώτη συστηματική έρευνα στην Ελλάδα έγινε κατά την περίοδο 1964-65 από το τ. Ι.Γ.Ε.Υ. στον τυρφώνα Φιλίππων, όπου εντοπίστηκε το τεράστιο κοιτάσμα τύρφης με βέβαια αποθέματα της τάξεως των  $4 \cdot 10^9$

κυβικών μέτρων και με ποιοτικά χαρακτηριστικά πολύ ικανοποιητικά, όπως κατώτερη θερμαντική ικανότητα 2000 Kcal/Kgr σε ποσοστό υγρασίας 35% και τέφρα επί ξηρού 25%.

Η αλματώδης αύξηση της χρησιμοποίησης της τύρφης στη γεωργία, προσανατόλισε την έρευνα στην Ελλάδα και προς αυτή την κατεύθυνση. Στον τυρφώνα Κορώνης Πρεβέζης από μελέτες που έγιναν αποδείχθηκε ότι η τύρφη της Κορώνης είναι δυνατόν να θεωρηθεί εμπορεύσιμη και κατάλληλη για γεωργικούς σκοπούς και κυρίως για οπωροκηπευτικά και σιτηρά (Παπανικολάου Κ., 2003).

## 1.2 ΙΟΝΤΟΑΝΤΑΛΛΑΓΗ

### 1.2.1 Γενικά

Η ιοντοανταλλαγή είναι μια φυσικοχημική διεργασία κατά την οποία επιτυγχάνεται μεταφορά ιόντων από μια υγρή φάση σε ένα αδιάλυτο στερεό και αντίστροφα. Πολλοί φυσικοί άργιλοι μπορούν να δράσουν σαν ιοντοεναλλάκτες, επειδή είναι αδιάλυτα πολυμερή υλικά με χαλαρή δομή και με πολλά μεταλλικά ιόντα, που μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα. Το αδιάλυτο στερεό διαθέτει ευκίνητα ανιόντα ή κατιόντα, ικανά για αντιστρεπτή και στοιχειομετρική ανταλλαγή με ιόντα ίδιου φορτίου από το διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη, με το οποίο έρχεται σε επαφή (π.χ., το  $\text{Ca}^{+2}$  αντικαθιστά το  $\text{Na}^{+2}$  ή το  $\text{SO}_4^{-2}$  αντικαθιστά το  $\text{Cl}^-$ ). Επειδή τα εναλλασσόμενα ιόντα υφίστανται αλλαγή φάσης, καθώς μεταβαίνουν από το διάλυμα πάνω στην επιφάνεια του στερεού ή αντίστροφα, η ιοντοανταλλαγή τυπικά μπορεί να ταξινομηθεί ως μια διεργασία ρόφησης.

Οι αρχές της ιοντοανταλλαγής μελετήθηκαν για πρώτη φορά στα μέσα του 1800 με την ανακάλυψη φυσικών υλικών, όπως είναι η πράσινη άμμος, η άργιλος, ο βωξίτης κ.ά., τα οποία παρουσίαζαν ιοντοεναλλακτικές ιδιότητες. Από τα ορυκτά της αργίλου, οι φυσικού ζεόλιθοι ήταν τα πρώτα υλικά ιοντοανταλλαγής, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για την αποσκλήρυνση του νερού σε βιομηχανική κλίμακα. Οι ζεόλιθοι που χρησιμοποιήθηκαν για το σκοπό αυτό ήταν σύμπλοκα αργιλοπυριτικά ορυκτά έχοντας ως ευκίνητο ιόν το νάτριο. Τα συνθετικά αργιλοπυριτικά ορυκτά παρασκευάζονται, αλλά τα περισσότερα συνθετικά μέσα ιοντοανταλλαγής είναι ρητίνες ή πολυμερή φαινολών. Σήμερα, σχεδόν όλες οι εφαρμογές της ιοντοανταλλαγής βασίζονται αποκλειστικά στη χρήση των συνθετικών ρητινών, εξαιτίας των υψηλών αποδόσεων και των ελεγχόμενων ιδιοτήτων τους (Μήτρακας Μ., 2001).

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

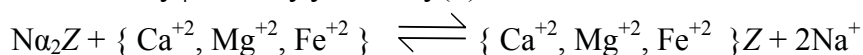
είναι τέτοια, ώστε τυχόν οξειδωτικοί ή θερμικοί παράγοντες να μην επιταχύνουν την καταστροφή της.

Τέσσερις τύποι ιοντοανταλλακτικών ρητινών χρησιμοποιούνται: (1) οι ισχυρώς κατιονικές ρητίνες (SAC), έχοντας μια ισχυρή όξινη ενεργή ομάδα, (2) οι ασθενώς κατιονικές ρητίνες (WAC), έχοντας μια ασθενή όξινη ενεργή ομάδα, (3) οι ισχυρώς ανιονικές ρητίνες (SBA), έχοντας ισχυρές βασικές ενεργές ομάδες, και (4) οι ασθενώς ανιονικές ρητίνες (WBA), έχοντας ασθενείς βασικές ενεργές ομάδες (Tchobanoglous G., Schroeder E., 1985).

### 1.2.2 Χαρακτηριστικές Αντιδράσεις Ιοντοανταλλαγής

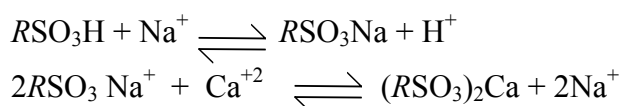
Κάποια τυπικά παραδείγματα αντιδράσεων ιοντοανταλλαγής για τα φυσικά και τα συνθετικά μέσα ιοντοανταλλαγής δίδονται παρακάτω.

- Για τους φυσικούς ζεόλιθους (Z):

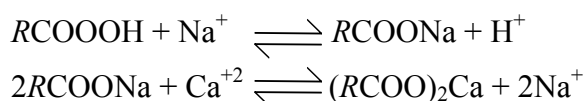


- Για τις συνθετικές ρητίνες (R):

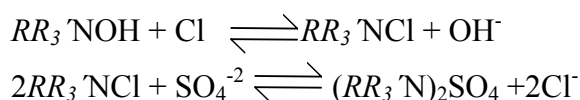
- *Ισχυρώς κατιονικές ρητίνες:*



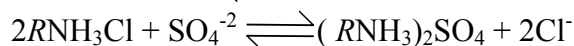
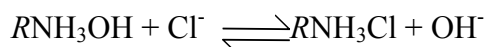
- *Ασθενώς κατιονικές ρητίνες:*



- *Ισχυρώς ανιονικές ρητίνες:*



- Ασθενώς ανιονικές ρητίνες:

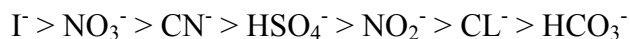
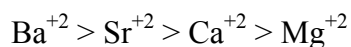
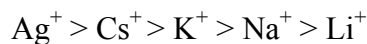


### **1.2.3 Αναγέννηση των Ιοντοεναλλακτών**

Μετά από κάποια περίοδο λειτουργίας, τα συστήματα ιοντοανταλλαγής έχουν κορεστεί, πράγμα το οποίο συμβαίνει διότι προσεγγίζουν την ισορροπία με το διάλυμα τροφοδοσίας. Η διαδικασία της αναγέννησης είναι σχετικά απλή. Ένα πυκνό υδατικό διάλυμα του αρχικού ευκίνητου ιόντος έρχεται σε επαφή με την ρητίνη, και η ισορροπία μετατοπίζεται σε εκείνο το οποίο ευνοεί την αρχική κατάσταση. Κατά την αποσκλήρυνση του νερού και στις περισσότερες εφαρμογές της ιοντοανταλλαγής, χρησιμοποιείται ένα πυκνό υδατικό διάλυμα NaCl. Αν θα πρέπει να μετακινηθούν όλα τα κατιόντα, χρησιμοποιείται ένα σκληρό οξειδωτικό για την αναγέννηση, όπως το H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Το πυκνό υδατικό διάλυμα που χρησιμοποιείται μπορεί να παρουσιάζει ένα δύσκολο πρόβλημα διάθεσης. Οι κοινωνίες στις οποίες χρησιμοποιείται ένας μεγάλος αριθμός οικιακών αποσκληρυντών νερού, συνήθως επιτρέπουν την εκροή αυτών των πυκνών υδατικών διαλυμάτων στα υγειονομικά αποχετευτικά δίκτυα. Μια αύξηση στα ολικά διαλυμένα στερεά (TDS) του νερού, σε μια τέτοια κοινωνία, προβλέπεται να είναι ακριβώς διπλάσια, σε σύγκριση με μια κοινωνία όπου δεν χρησιμοποιούνται αποσκληρυντές νερού (Tchobanoglous G., Schroeder E., 1985).

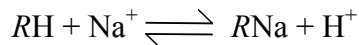
### **1.2.4 Επιλεκτικότητα**

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



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

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



Η ισορροπία εκφράζεται σύμφωνα με τον παρακάτω τύπο:

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

όπου

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

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

$[\text{H}^+]$  = η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{H}^+$  στο διάλυμα

$[\text{Na}^+]$  = η συγκέντρωση των ιόντων  $\text{Na}^+$  στο διάλυμα

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

Ο συντελεστής επιλεκτικότητας εξαρτάται από τη φύση και το σθένος των ιόντων, καθώς και από τη συγκέντρωση των ιόντων στο διάλυμα. Στην πράξη, οι συντελεστές επιλεκτικότητας



προσδιορίζονται με εργαστηριακές μετρήσεις και συνήθως είναι έγκυροι μόνο στις συνθήκες στις οποίες έχουν γίνει οι μετρήσεις.

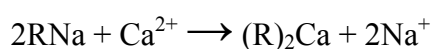
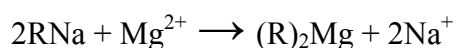
### ***1.2.5 Ιοντοεναλλακτική Ικανότητα***

Οι ζεόλιθοι και οι ρητίνες κατατάσσονται σύμφωνα με την ιοντοεναλλακτική τους ικανότητα, τα ισοδύναμα των κατιόντων ή ανιόντων που μπορούν να εναλλαχθούν ανά μονάδα μάζας. Τυπικές τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των ρητινών κυμαίνονται μεταξύ 2 έως 10 eq/kg. Οι ζεόλιθοι έχουν ιοντοεναλλακτική ικανότητα που κυμαίνεται από 0,05 έως 0,1 eq/kg. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα μετράται μετατρέποντας τη ρητίνη σε μια γνωστή μορφή. Μια κατιονική ρητίνη μπορεί να εκπλυθεί με ένα ισχυρό οξειδωτικό έτσι ώστε να μετατραπούν όλες οι περιοχές ιοντοεναλλαγής στη μορφή των  $H^+$ , ή μπορεί να εκπλυθεί με ένα ισχυρό πυκνό υδατικό διάλυμα NaCl έτσι ώστε να μετατραπούν όλες οι περιοχές στη μορφή  $Na^+$ . Ένα διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης ενός εναλλάξιμου ιόντος (π.χ.  $Ca^{+2}$ ) μπορεί τότε να προστεθεί έως ότου να ολοκληρωθεί η ιοντοεναλλαγή, και η τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας μπορεί να μετρηθεί, ή στην περίπτωση που έχουμε μια ανιονική ρητίνη, η ρητίνη τιτλοδοτείται με μια ισχυρή βάση (Tchobanoglous G., Schroeder E., 1985).

### ***1.2.6 Εφαρμογές της Ιοντοεναλλαγής***

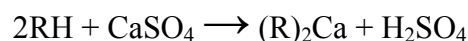
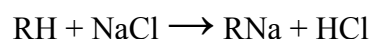
#### ***➤ Αποσκλήρυνση***

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



➤ Απιονισμός

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



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

➤ Απαλκαλίωση

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

➤ Άλλες Εφαρμογές

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

- ο Απομάκρυνση νιτρικών από το νερό.
- ο Ανάκτηση μετάλλων από τα απόβλητα επιμετάλλωσης.
- ο Ανάκτηση αργύρου από τα απόβλητα της κινηματογραφικής βιομηχανίας.
- ο Ανάκτηση νικοτίνης από τα απόβλητα των ξηραντηρίων καπνού.
- ο Ανάκτηση του  $Cr^{6+}$  από τα απόβλητα επιμετάλλωσης.
- ο Απομάκρυνση  $NH_4^+$  από τα απόβλητα μονάδων αμμωνίας (Μήτρακας Μ., 2001).

**1.2.7 Η χρήση της τύρφης ως προσροφητικού μέσου εμπορικής αξίας**

Τα τελευταία χρόνια, αξιοσημείωτο ενδιαφέρον έχει εστιαστεί στη χρήση της τύρφης ως προσροφητικού μέσου εμπορικής αξίας για την απομάκρυνση των τοξικών μετάλλων από τα

μολυσμένα νερά. Ποικίλες έρευνες έχουν δημοσιευτεί για την ικανότητα της τύρφης να δεσμεύει διαλυμένα μέταλλα, θρεπτικά, αιωρούμενα στερεά, οργανικό φορτίο, πετρέλαια και οσμές από τις οικιακές και βιομηχανικές εκροές (Malterer *et al.*, 1996). Οι Lalancette και Coupal (McLellan and Rock, 1986) βρήκαν ότι η τύρφη είναι αποτελεσματική στην απομάκρυνση Hg από το νερό, κάνοντας και πειράματα στήλης και πειράματα κατά παρτίδες. Συμπέραναν ότι η τύρφη θα μπορούσε να είναι επίσης αποτελεσματική για την απομάκρυνση άλλων μετάλλων, όπως των Cd, Zn, Pb και Cu, έχοντας σουλφίδια χαμηλής διαλυτότητας. Αυτό επαληθεύτηκε σε μια επόμενη έρευνα, αποδεικνύοντας ότι τα Hg, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Cr(VI), Cr(III), Ag, Pb και Sb μπορούν να επεξεργαστούν αποτελεσματικά, φέρνοντας σε επαφή τα υγρά απόβλητα με την προερχόμενη από βρύα τύρφη (peat moss), και στη συνέχεια ακολουθώντας μια συγκεκριμένη διαδικασία. Βρήκαν ότι η ρόφηση ήταν ελαφρώς υψηλή, γεγονός το οποίο οφειλόταν στον πολικό χαρακτήρα των ενεργών ομάδων της τύρφης. Οι Chaney και Hundemann (1979) ανέφεραν ότι η προερχόμενη από σφάγνα τύρφη (sphagnum peat) ήταν αποτελεσματική στην απομάκρυνση του Cd από υποχλωριώδη-οξειδωμένα απόβλητα επιμετάλλωσης που περιείχαν κυανιούχο κάδμιο. Βρήκαν ότι η συγκέντρωση του διαλυμένου Cd είχε μειωθεί, περίπου από 560 μg/l σε συγκεντρώσεις μικρότερες των 3 μg/l. Οι Sharma και Forster (1993) βρήκαν ότι η προερχόμενη από σφάγνα τύρφη (sphagnum peat) ήταν αποτελεσματική για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από τα υδατικά διαλύματα. Οι Gardea-Torresdey *et al.* (1996) βρήκαν ότι η προερχόμενη από βρύα και σφάγνα τύρφη (sphagnum peat moss) μπορούσε να προσροφήσει  $16.1 \pm 1.40$  mg Cu(II) ανά γραμμάριο τύρφης (peat moss), σε τιμή του pH ίση με 4.0. Οι Zhipei *et al.* (1984) επεξεργάστηκαν υγρά απόβλητα με διαφορετικές τύρφες από την Κίνα και βρήκαν τις ακόλουθες ικανότητες απομάκρυνσης: 35-100% του Pb, 34-98% του Cd, 21.3-96.4% του Ni, και 17-96.9% του Zn. Οι Coupal και Lalancette (1976) συμπέραναν ότι η τύρφη μπορεί να προσροφήσει τα περισσότερα μέταλλα πολύ αποτελεσματικά, πάνω από 4% του ξηρού βάρους της τύρφης. Βρήκαν ότι για διαλύματα με συγκεντρώσεις μετάλλων μικρότερες από 10 ppm, 1.5 lb τύρφης μπορεί να καθαρίσει μέχρι και 250 gal υγρών αποβλήτων. Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα μέταλλα για τα οποία έχουν γίνει έρευνες, καθώς και οι ερευνητές που ασχολήθηκαν.

Πίνακας 1.2.7.1 Συγγραφείς που ασχολήθηκαν με απομάκρυνση βαρέων μετάλλων με χρήση τύρφης

Συγγραφέας	Μέταλλα που μελετήθηκαν
Aho and Tummavori (1984)	Cu(II)
Bencheikh-Lehocine (1989)	Zn
Bloom and McBride (1979)	Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), La(III), Al(III), Ca
Boyd <i>et al.</i> (1981)	Cu(II), Fe(III)
Brown (1993)	Cu, Cd, Zn, Pb, Al
Bunzl (1974a,b) and Bunzl <i>et al.</i> (1976)	Pb(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ca(II)
Boulanger (1989)	Cr(6+)
Chen <i>et al.</i> (1990)	Cu
Chaney and Hundeman (1979)	Cd
Chistova <i>et al.</i> (1990)	Fe(III), Cu(II), Cr(III), Zn(II), Ni(II), Pb(II), Ba(II)
Coupal and Lalancette (1976)	Hg, Cd, Zn, Cu, Fe, Ni, Cr(VI), Cr(III), Ag, Pb, Sb
Crist <i>et al.</i> (1996)	Mg, Mn, Ca, Ni, Zn, Cd, Cu, Pb
Dissanayake and Weerasooriya (1981)	Cu
Eger <i>et al.</i> (1980)	Ni, Cu
Gamble <i>et al.</i> (1970)	Cu(II)
Gamble <i>et al.</i> (1976)	Mn(II)
Gardea-Torresdey <i>et al.</i> (1996)	Cu
Glooschenko and Copobianco (1982)	Zn, Pb, Cr, Cu, Hg
Gossett <i>et al.</i> (1986)	Cu(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II)
Ho <i>et al.</i> (1995)	Ni
Horacek <i>et al.</i> (1994)	Cu, Pb, Zn
Lalancette and Coupal (1972)	Hg
Leslie (1974)	Cd, Cr(III & VI), Cu, Fe, Pb, Ni, Zn
Maslennikov and Kiselva (1989)	Cu(II), Zn(II), Fe(II), Ca(II)
McKay and Porter (1997)	Cu, Cd, Zn
Ong and Swanson (1966)	Cu
Pakarnin <i>et al.</i> (1980)	Pb, Cu, Zn, Mn
Parkash and Brown (1976)	Zirconium, Titanium
Sharma and Forster, C.F. (1993)	Cr(IV)
Shikowski and Viraraghavan (1993)	Cr
Smith <i>et al.</i> (1976, 1977)	Ba(II), Cu(II)
Spinti <i>et al.</i> (1995)	Fe, Al, Pb, Cu, Cd, Zn, Ca, Mn, Mg, Na
Trujillo <i>et al.</i> (1991)	Al, Cd, Zn, Ca, Mn, Mg
Viraraghavan and Dronamraju (1995)	Cu, Ni, Zn

Viraraghavan and Kappor (1995)	Hg
Wolf <i>et al.</i> (1977)	Pb, Cd, Cu, Zn
Zhipei <i>et al.</i> (1984)	Pb, Cd, Zn, Ni, Cr

### 1.2.8 Ο μηχανισμός της διεργασίας της Ιοντοανταλλαγής

Ο μηχανισμός με τον οποίο προσροφώνται τα ιόντα των μετάλλων επάνω στην τύρφη, έχει γίνει θέμα πολλών συζητήσεων. Διαφορετικές μελέτες έχουν φτάσει σε διαφορετικά συμπεράσματα. Ποικιλομορφίες στον τύπο της τύρφης, στην προεπεξεργασία της τύρφης, στη μεθοδολογία, και στα μέταλλα που μελετώνται, κάνει τη σύγκριση των αποτελεσμάτων αρκετά δύσκολη. Οι υπάρχουσες θεωρίες περιλαμβάνουν τη διεργασία της ιοντοανταλλαγής, της επιφανειακής προσρόφησης, της χημικής προσρόφησης, της συμπλοκοποίησης, και της προσρόφησης-συμπλοκοποίησης.

Η χουμοποίηση της τύρφης παράγει χουμικά και φουλβικά οξέα. Τα μέταλλα αντιδρούν με τις καρβοξυλικές και φαινολικές όξινες ομάδες των οξέων για την απελευθέρωση πρωτονίων, ή, σε αρκετά υψηλό pH, για την αντικατάσταση ενός υπάρχοντος μετάλλου με τις περιοχές των ανιόντων που έχουν (Crist *et al.*, 1996). Μελετώντας το νικέλιο, οι Ho *et al.* (1995) παρατήρησαν ότι, καθώς η αρχική συγκέντρωση αυξανόταν, το pH στην κατάσταση ισορροπίας μειωνόταν. Αυτό είναι σύμφωνο με τις αρχές της ιοντοανταλλαγής, δεδομένου ότι όσο περισσότερα ιόντα νικελίου προσροφώνται επάνω στην τύρφη, τόσο περισσότερα ιόντα υδρογόνου ελευθερώνονται, με αποτέλεσμα να έχουμε μείωση του pH.

Σε μερικές μελέτες, επιδιώχθηκε η ανάπτυξη της μεγίστης ικανότητας της τύρφης, ως μέσο προσρόφησης των μετάλλων, αυξάνοντας την ιοντοανταλλαγή. Αυτό επιτεύχθηκε με φυσική και χημική προεπεξεργασία της τύρφης, προτού έρθει σε επαφή με απόβλητα που περιείχαν μέταλλα. Ένας μεγάλος αριθμός συγγραφέων έχει παρατηρήσει ότι η τύρφη παρουσιάζει αυξανόμενες ιοντοεναλλακτικές ικανότητες μετά από επεξεργασία με φωσφορικό και/ή σουλφουρικό οξύ (Riley, 1935; Goetz, 1937; Smith *et al.*, 1976, 1977; Morine *et al.*, 1991). Από την άλλη μεριά, οι Dissanayake και Weerasooriya (1981) βρήκαν ότι η παρουσία του Na μείωνε τη ρόφηση των μετάλλων. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η μείωση της προσρόφησης, όταν τα μονοσθενή ιόντα, όπως αυτό του Na, είναι παρόντα, υποδηλώνει μια

ρυθμιστική δράση των ενεργών περιοχών. Οι Wolf *et al.* (1977) βρήκαν ότι, αυξάνοντας τη συγκέντρωση του Ca στην τύρφη, αυξάνεται η ρόφηση κάποιων σημαντικών μετάλλων, όπως των Pb, Cd, Cu και Zn, αλλά αυξανόμενη της συγκέντρωσης του Ca στο διάλυμα, η ρόφηση μειώνεται. Οι Horacek *et al.* (1994), μελετώντας τον γαιάνθρακα και την τύρφη, για τον καθαρισμό των υγρών αποβλήτων με χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων, βρήκαν ότι οι ενισχυμένες μορφές αυτών των υλικών με ασβέστιο παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή επιλεκτικότητα, με στόχο την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων λόγω του φαινομένου της ιοντοανταλλαγής, που ενισχύεται κατά πολύ από την παρουσία του ασβεστίου. Ο Brown (1993) μελέτησε 17 τύπους τύρφης και βρήκε έναν ισχυρό συσχετισμό ανάμεσα στα ολικώς εναλλάξιμα Ca, Mg και Fe επάνω στις τύρφες και την ικανότητά τους για ρόφηση των βαρέων μετάλλων.

Κάποιες άλλες έρευνες έχουν βρει ενδείξεις ότι η τύρφη προσλαμβάνει τα μέταλλα με συμπλοκοποίηση, επιφανειακή προσρόφηση και χημική προσρόφηση. Οι Gosset *et al.* (1986) βρήκαν ότι, στις μελέτες διαλείποντος έργου που έκαναν χωρίς τη χρήση ρυθμιστικών διαλυμάτων, ο αριθμός των πρωτονίων που ελευθερωνόταν ανά ιόν μετάλλου που δεσμευόταν στην τύρφη, ήταν πάντα χαμηλότερος του 0.25. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι, κάτω από αυτές τις συνθήκες, οι αντιδράσεις συμπλοκοποίησης και επιφανειακής προσρόφησης ήταν πιο σημαντικές, απ' ό,τι της ιοντοανταλλαγής. Οι Ho *et al.* (1995), μελετώντας τη ρόφηση του νικελίου επάνω στην τύρφη εκτελώντας πειράματα διαλείποντος έργου, βρήκαν ένδειξη ότι και η συμπλοκοποίηση και η ιοντοανταλλαγή έπαιξαν σημαντικό ρόλο στη διαδικασία ρόφησης.

Οι απόψεις δίστανται για το πώς συμβαίνει η συμπλοκοποίηση ανάμεσα στα χουμικά οξέα και στα ιόντα μετάλλων. Μια άποψη είναι ότι σχηματίζονται σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας, π.χ. συμβαίνει χηλικοποίηση, και η άλλη εκδοχή είναι ότι σχηματίζονται σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας, π.χ. διατηρείται η ενυδάτωση εσωτερικής σφαίρας και τα ιόντα δεσμεύονται ηλεκτροστατικά. Διάφορες μελέτες υποστηρίζουν την γενική άποψη ότι η αντίδραση των ιόντων των μετάλλων, όπως του Cu και του Fe, με χουμικά οξέα, είναι ένας από τους σχηματισμούς χηλικού δακτυλίου, ο οποίος συσχετίζεται με τη συνεχόμενη αρωματική καρβοξυλομάδα COOH και με τις φαινολικές υδροξυλομάδες OH ή, λιγότερο κοινά, δύο γειτονικές ομάδες COOH οι οποίες συμμετέχουν στις αντιδράσεις

ιοντοανταλλαγής, δεσμεύουν ιόντα μετάλλων με απελευθέρωση ιόντων  $H^+$  (Gamble *et al.*, 1970; Van Dijk, 1971; Schnitzer and Khan, 1972; Stevenson and Ardakani, 1972; Vinkler *et al.*, 1976; Schnitzer, 1978; Boyd *et al.*, 1981). Άλλες μελέτες αμφισβήτησαν το γεγονός ότι συμβαίνει χηλικοποίηση. Σε κάποια έρευνα, οι Gamble *et al.* (1976) βρήκαν ένδειξη ότι το  $Mn(II)$  σχηματίζει σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας με φουλβικό οξύ, και γι' αυτό δεσμεύεται ηλεκτροστατικά. Αυτό υποστηρίχθηκε και από τους Bloom και McBride (1979), οι οποίοι, κατόπιν εκτενών ερευνών με τύρφη εκπλυμένη με οξύ, κατέληξαν στο εξής συμπέρασμα: Η τύρφη και τα χουμικά οξέα πιθανότατα δεσμεύουν περισσότερο τα ιόντα των δισθενών μετάλλων, με εξαίρεση το  $Cu(II)$ , όπου δεσμεύονται κυρίως ως υδρογονωμένα ιόντα (σύμπλοκα εξωτερικής σφαίρας). Η δέσμευση του χαλκού εμφανίζει να συσχετίζει την εναλλαγή ενός ή δύο ενυδατωμένων υποκαταστατών με οξυγόνα από καρβοξυλομάδες (σύμπλοκα εσωτερικής σφαίρας).

Η επιφανειακή προσρόφηση είναι ένας άλλος μηχανισμός κατά τον οποίο τα ιόντα των μετάλλων μπορούν να δεσμεύονται στην τύρφη. Αυτός ο μηχανισμός είναι μια επιφανειακή αντίδραση όπου ένα θετικά φορτισμένο ιόν έλκεται σε μια αρνητικά φορτισμένη επιφάνεια, χωρίς εναλλαγή ιόντων ή ηλεκτρονίων. Η προσρόφηση αυξάνει με αύξηση του εμβαδού επιφάνειας της οργανικής ύλης. Αυξανόμενη της μεταμόρφωσης στα φυσικά ανθρακούχα αποθέματα, π.χ. από τύρφη σε λιγνίτη, σε γαιάνθρακα, έχουμε ως αποτέλεσμα τη συμπίκνωση, η οποία συντελεί σε μια μείωση του εμβαδού επιφάνειας και σε μια αντίστοιχη μείωση στην ικανότητα προσρόφησης (Ong and Swanson, 1966). Η τύρφη έχει εμβαδόν επιφάνειας  $>200m^2/g$ , και έχει μεγάλο πορώδες (95%) (Asplund *et al.*, 1976).

Οι Chen *et al.* (1990) μελέτησαν τη σταθεροποίηση της τύρφης χρησιμοποιώντας ένα διάλυμα  $Cu(NO_3)_2$ . Βρήκαν ότι το ποσό των σταθεροποιημένων ιόντων χαλκού ήταν μεγαλύτερο σε σύγκριση με τα ισοδύναμα ιόντα που ελευθερώνονταν, αποδεικνύοντας ότι κάποιος άλλος μηχανισμός υπήρχε, εκτός από την ιοντοανταλλαγή. Οι Chen *et al.* (1990) βρήκαν ότι ένα σημαντικό ποσό του  $NO_3^-$  τοποθετήθηκε επάνω στην τύρφη, αποδεικνύοντας ότι ένα ισοδύναμο ποσό χαλκού σταθεροποιήθηκε από την τύρφη, έτσι ώστε να εξισορροπήσει τα σταθεροποιημένα αρνητικά φορτισμένα ιόντα. Αυτό το μηχανισμό ρόφησης τον ονόμασαν προσρόφηση-σύμπλοκοποίηση, π.χ. τη σταθεροποίηση ενός ισοδύναμου ποσού κατιόντων και ανιόντων από την τύρφη, χωρίς καμιά απελευθέρωση

ιόντων. Ο βαθμός στον οποίο οι δύο μηχανισμοί επηρεάζουν την πρόσληψη χαλκού, βρέθηκε ότι εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση χαλκού, το pH και τον τύπο της τύρφης.

Επίσης, βρέθηκε ένδειξη ότι κατά τη χημική προσρόφηση, μια ισχυρή μορφή προσρόφησης κατά την οποία ιόντα δεν εναλλάσσονται, αλλά ηλεκτρόνια ίσως εναλλάσσονται, μπορεί να θεωρηθεί ότι συσχετίζεται με τη δέσμευση μετάλλων από την τύρφη. Οι Sharma και Forster (1993) μελέτησαν τη ρόφηση του εξασθενούς χρωμίου επάνω στην τύρφη και βρήκαν ότι η μέθοδος είναι πιο αποτελεσματική σε χαμηλά pH και ότι ο δεσμός τύρφης-Cr(IV) είναι τόσο ισχυρός ώστε 1 M NaOH δεν μπορούσε να ελευθερώσει περισσότερο από 50% του ολικού προσροφημένου μετάλλου. Κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η δέσμευση αυτή ήταν μια αντίδραση χημικής προσρόφησης.

Το 1966 οι Ong και Swanson αμφισβήτησαν τη θεωρία κατά την οποία τα χουμικά οξέα ήταν κυρίως υπεύθυνα για τη δέσμευση των μετάλλων στην τύρφη και στον λιγνίτη. Οι έρευνές τους επικεντρώθηκαν στη ρόφηση του χαλκού από την τύρφη και τον λιγνίτη. Βρήκαν ότι τα χουμικά οξέα αποσπώμενα από την τύρφη και τον λιγνίτη είναι ικανά να συμπλοκοποιούν τον χαλκό στο διάλυμα. Οι μελέτες υπέρυθρης φασματοσκοπίας (IR) έδειξαν ότι το σύμπλοκο ήταν πιθανώς η καρβοξυλική ομάδα και θα μπορούσε να θεωρηθεί ένα χηλικό σύμπλοκο όμοιο με εκείνο που βρίσκεται στο οργανικό φορτίο του εδάφους, και κατ' αυτό τον τρόπο συμφωνούν ότι τα χουμικά οξέα είναι τουλάχιστον εν μέρει υπεύθυνα για την προσρόφηση του χαλκού. Ωστόσο, η ρόφηση του χαλκού από την τύρφη και τον λιγνίτη, από τα οποία τα χουμικά οξέα είχαν μετακινηθεί, δεν μειώθηκε όπως ήταν αναμενόμενο, αλλά αντιθέτως, αυξήθηκε. Συνεπώς, οι διαδικασίες ρόφησης δεν θα έπρεπε να εξηγηθούν αποκλειστικά από το σχηματισμό συμπλόκων χουμικών οξέων. Η αυξανόμενη ικανότητα ρόφησης της τύρφης και του λιγνίτη για το χαλκό, από όπου τα χουμικά οξέα είχαν μετακινηθεί, θα μπορούσε να εξηγηθεί σαν συνέπεια του αυξανόμενου εμβαδού επιφάνειας του οργανικού φορτίου, το οποίο είχε μετατεθεί για την προσρόφηση των μετάλλων. Οι Ong και Swanson κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι τα χουμικά οξέα στη διαλυτή τους μορφή είναι υπεύθυνα για τη σταθεροποίηση των μετάλλων, αλλά στη στερεή τους μορφή έχουν ελάχιστα διαφορετικές ικανότητες και μπορούν να παίξουν έναν πολύ δευτερεύων ρόλο στη διεργασία ρόφησης. Επίσης παρατήρησαν ότι, σε σχέση με όλα τα συστήματα που μελετήθηκαν, η ρόφηση από το οργανικό φορτίο ήταν ταχεία, και σχεδόν επιτεύχθηκε μέγιστη προσρόφηση



μέσα σε 20 min, υπονοώντας επιφανειακή αντίδραση. Συμπεράναν ότι η πρόσληψη ιόντων μετάλλων από την τύρφη και το λιγνίτη οφειλόταν κυρίως σε υδρολυτική προσρόφηση, η οποία θα μπορούσε να θεωρηθεί σαν μια απλή αντίδραση συμπύκνωσης ανάμεσα στα προϊόντα υδρόλυσης των ιόντων των μετάλλων και στις ενεργές ομάδες ρόφησης, π.χ. μια έλξη ανάμεσα στην αρνητική φορτισμένη επιφάνεια και σε ένα θετικά φορτισμένο ιόν μετάλλου.

Βασισμένοι στις έρευνες που έχουν διεξαχθεί μέχρι σήμερα, θα μπορούσαμε να πούμε πως η ρόφηση των μετάλλων από την τύρφη δεν είναι αποτέλεσμα ενός μηχανισμού, αλλά διαφόρων. Οι μηχανισμοί αυτοί συσχετίζονται μεταξύ τους και η σημαντικότητά τους φαίνεται να εξαρτάται από τα υλικά και τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται.

### ***1.2.9 Οι Κινητικές Απομάκρυνσης των Βαρέων Μετάλλων***

Ένα άλλο θέμα συζήτησης είναι η ταχύτητα της ρόφησης, για ακόμη μια φορά, οι διαφορές στον τύπο της τύρφης, η προεπεξεργασία, η μεθοδολογία και τα προς εξέταση μέταλλα, τα οποία κάνουν τη σύγκριση των αποτελεσμάτων αρκετά δύσκολη. Οι Bunzl (1974a,b) και Bunzl *et al.* (1976) μελέτησαν την προσθήκη κατιόντων μετάλλου σε προ-οξειδωμένες τύρφες προερχόμενες από βρύα (peat moss) σε πειράματα διαλείποντος έργου, έτσι ώστε να μελετήσουν τις κινητικές δέσμευσης των ιόντων μετάλλων στην τύρφη. Βρήκαν τιμές αντίδρασης από 10-30 s. Σε μια τελειώς διαφορετική περίπτωση, ο Boulanger (1989), ο οποίος μελέτησε τη ρόφηση του Cr(6+) πάνω σε τύρφη προερχόμενη από σφάγνα (sphagnum peat), ανέφερε ότι χρειάστηκαν μερικές εκατοντάδες ώρες για να επιτευχθεί ισορροπία. Ωστόσο, οι περισσότεροι συγγραφείς φαίνεται να συμφωνούν σε μια περιοχή τιμών 20-60 min για τα περισσότερα δισθενή ιόντα (Ong and Swanson, 1966; Gosset *et al.* 1986).

Ποικίλες παράμετροι μπορούν να επηρεάσουν τις κινητικές αντίδρασης της ρόφησης μετάλλων πάνω σε τύρφη. Η μέθοδος προετοιμασίας της τύρφης και η φύση του νερού που θα επεξεργαστεί, μπορεί να έχουν μια σημαντική επίδραση στο χρόνο που απαιτείται ώστε να επιτευχθεί ισορροπία. Οι Bunzl (1974a,b) και Bunzl *et al.* (1976) θρυμμάτισαν και λειοτρίβισαν τα δείγματα τύρφης που είχαν και μετά τα τοποθέτησαν σε καλώς-αναδεδυμένο απιονισμένο νερό, ώσπου έφτασαν σε διόγκωση της ισορροπίας. Οι Gosset *et al.* (1986)

παρατήρησαν ότι αυτό μπορεί να εξηγεί γιατί ο Bunzl είχε τόσο σύντομους χρόνους αντίδρασης σε σύγκριση με τα δικά τους αποτελέσματα. Οι Gosset *et al.* (1986) χρησιμοποίησαν μη-λειτουργιζόμενα δείγματα τύρφης και τα υπέβαλλαν σε ξήρανση για 24 ώρες.

Οι Viraraghavan και Karoor (1995) ανέφεραν ως ισορροπία προσρόφησης το διάστημα των 5 ωρών για τη ρόφηση του υδραργύρου επάνω στην τύρφη. Παρατήρησαν ότι αυτό δεν είχε καμία σχέση με την ισορροπία των 30 min για τη ρόφηση του υδραργύρου που αναφέρθηκε από τους Lalancette και Coupal (1972). Οι Viraraghavan και Karoor διαμόρφωσαν θεωρίες γι' αυτό, λέγοντας ότι η διαφορά μπορεί να οφειλόταν σε διαφορές στις ικανότητες της τύρφης που χρησιμοποιούνταν, ή σε διαφορές στο νερό που επεξεργαζόταν. Οι Lalancette και Coupal (1972) χρησιμοποίησαν ένα διάλυμα με ιόντα υδραργύρου, ενώ οι Viraraghavan και Karoor (1995) χρησιμοποίησαν ακατέργαστα απόβλητα, τα οποία περιείχαν άλλους μολυντές οι οποίοι μπορεί να επενέβησαν στη ρόφηση του υδραργύρου. Σε κινητικές μελετών διαλείποντος έργου για τα Cu, Ni και Zn, οι Viraraghavan και Dronamraju (1995) παρατήρησαν χρόνο ισορροπίας ίσο με 2 ώρες. Ανέφεραν ότι οι Ong και Swanson (1966) βρήκαν χρόνους ισορροπίας ίσους με 20 min για τη ρόφηση του χαλκού επάνω στην τύρφη και πρότειναν ότι η διαφορά αυτή θα μπορούσε να εξηγηθεί εξαιτίας δύο παραγόντων. Ο πρώτος ήταν ότι οι Ong και Swanson (1966) χρησιμοποιούσαν τύρφη επεξεργασμένη με οξύ, ενώ οι Viraraghavan και Dronamraju (1995) χρησιμοποιούσαν τύρφη που δεν είχε υποστεί επεξεργασία. Ο δεύτερος παράγοντας ήταν ότι οι Ong και Swanson (1966) χρησιμοποιούσαν ένα διάλυμα θεικού χαλκού, ενώ οι Viraraghavan και Dronamraju (1995) χρησιμοποιούσαν ακατέργαστα απόβλητα.

#### **1.2.10 Η Χημική Συγγένεια της Τύρφης για τα Μέταλλα**

Ένας βασικός παράγοντας που πρέπει να ληφθεί υπόψη είναι η χημική συγγένεια κάθε ξεχωριστού μετάλλου για την τύρφη. Οι ποικίλοι μηχανισμοί που συζητήθηκαν δεν είναι κατάλληλοι για όλα τα ιόντα ισότιμα. Οι έρευνες που έχουν εξετάσει και απλά και σύνθετα συστήματα χημικών συστατικών, έχουν βρει διαφορές ανάμεσα στους τύπους των μετάλλων.

Οι Gosset *et al.* (1986) μελέτησαν τα Ni(II), Cu(II), Zn(II) και Cd(II) να δεσμεύονται επάνω στην τύρφη. Βρήκαν ότι σε απλά συστήματα χημικών συστατικών η μέγιστη ικανότητα ήταν όμοια (180-200 mmol/kg), ανεξάρτητα από τον τύπο του μετάλλου. Ωστόσο, το pH στο οποίο θα συνέβαινε η δεδομένη εκατοστιαία απομάκρυνση, ποίκιλε. Σε pH 4.0, απομακρύνθηκε το 90% του Cu(II), σε pH 4.5, απομακρύνθηκε το 90% του Ni(II), σε pH 5.6, το 90% του Cd(II), και σε pH 6.7, απομακρύνθηκε το 90% του Zn(II). Σε αντίθεση με τους Gosset *et al.* (1986), οι Ho *et al.* (1995), μελετώντας την προσρόφηση του νικελίου σε πειράματα κατά παρτίδα, πάνω σε τύρφη προερχόμενη από βρύα και σφάγνα (sphagnum moss peat), παρατήρησε μια διαφορά ανάμεσα στις μέγιστες ικανότητες προσρόφησης. Για το Cr(VI), η τύρφη παρουσίασε μια μέγιστη ικανότητα προσρόφησης, ίση με 119 mg/g (2.28 mmol/g), 16.4mg/g (0.26 mmol/g) για τον Cu, και 9.18 mg/g (0.16 mmol/g) για το Ni. Για αυτά τα τρία μέταλλα, η τιμή του βέλτιστου pH ήταν χαμηλότερο για το Cr(IV) και υψηλότερο για το Ni, δείχνοντας μια αντίθετη τάση σε σχέση με τη μέγιστη ικανότητα προσρόφησης.

Όλοι οι συγγραφείς, συζητώντας αυτό το θέμα, συμφωνούν ότι η φυσική ικανότητα της τύρφης να συγκρατεί τα κατιόντα σχετίζεται με το pH του διαλύματος. Οι Gosset *et al.* (1986) κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι η εκατοστιαία απομάκρυνση των μετάλλων από το διάλυμα, επάνω στην τύρφη, ποικίλει από 0% σε σχεδόν 100%, για τιμές pH 4-5. Το pH θα πρέπει να είναι χαμηλότερο από 8, απαραίτητα, έτσι ώστε να υπάρχει σημαντική ρόφηση. Απαιτείται το pH να είναι μεγαλύτερο του 3.0 για να εμποδίσουν τα ιόντα μετάλλων να εναλλαχθούν από τα υδρογονωμένα ιόντα, το οποίο θα έχει ως αποτέλεσμα εκχύλιση ή αναδιάλυση των μετάλλων από την τύρφη (Randall *et al.*, 1974; Coupal and Lalancette, 1976). Κάτω από το εύρος τιμών pH 3.0-3.5, η απομάκρυνση των περισσότερων ιόντων μετάλλων από το διάλυμα διακόπτεται, με εξαίρεση το Cr(IV). Το βέλτιστο pH ποικίλει, το οποίο εξαρτάται από το μέταλλο που πρέπει να απομακρυνθεί. Το εύρος τιμών για το βέλτιστο pH, για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από την τύρφη προερχόμενη από βρύα και σφάγνα (sphagnum moss peat) είναι 1.5-3.0 (Sharma and Forster, 1993). Η μέγιστη προσρόφηση για τον Cu(II) επάνω στην τύρφη βρέθηκε να συμβαίνει σε pH 4.0 (Gosset *et al.*, 1986; Gardea-Torresdey *et al.*, 1996), για τον Zn(II) σε ένα pH υψηλότερο του 5.5, και για το Cd(II) για pH υψηλότερο του 5.0 (Gosset *et al.*, 1986). Για τον υδράργυρο, οι Lalancette και Coupal (1972), και οι Viraraghavan και Kapoor (1995) ανέφεραν ως βέλτιστο

pH, το pH μεταξύ των τιμών 5.0-5.5. Μια γενικότερη υπόθεση που θα μπορούσε να διατυπωθεί για τη ρόφηση των περισσότερων δισθενών ιόντων επάνω στην τύρφη, είναι ότι το pH θα έπρεπε να είναι στο εύρος τιμών 3-8, με βέλτιστο εύρος το διάστημα 3.5-6.5.

Σε μια προσπάθεια για περαιτέρω κατανόηση της διαδικασίας ρόφησης των βαρέων μετάλλων επάνω σε τύρφη και λιγνίτη, διάφοροι ερευνητές έκαναν πειράματα χρησιμοποιώντας μικτά διαλύματα μετάλλων. Οι Chaney και Hundemann (1979) παρατήρησαν ότι η παρουσία άλλων ιόντων μπορεί να επηρεάσει τη ρόφηση κάθε ξεχωριστού ιόντος. Οι Ong και Swanson (1966) κατέληξαν στο συμπέρασμα πως διάφορα μέταλλα μέσα σε ένα διάλυμα ανταγωνίζονται μεταξύ τους για τις ανοικτές περιοχές που είναι διαθέσιμες για το οργανικό φορτίο. Εκείνα που έχουν το μεγαλύτερο ιοντικό δυναμικό (αναλογία φορτίου σε ιοντική ακτίνα) θα μπορούσαν να απομακρυνθούν πρώτα, και εάν οι περιοχές δεν είχαν κορεστεί ακόμη, τότε εκείνα που έχουν χαμηλότερο ιοντικό δυναμικό θα μπορούσαν να απομακρυνθούν, με τη σειρά. Ο Brown (1993) εξέτασε απλά και μικτά διαλύματα μετάλλων και βρήκε ότι σε μικτά διαλύματα μετάλλων, η πρόσληψη ενός ξεχωριστού ιόντος μπορεί να είναι μικρότερη, παρά απ' το να ήταν μόνο του, αλλά η ολική ικανότητα προσρόφησης από την τύρφη αυξήθηκε.

Διάφορες μελέτες έχουν αναφερθεί για την ταξινόμηση με βάση τη χημική συγγένεια, για το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής επάνω στην τύρφη. Οι Pakarinen *et al.* (1981) ανέφεραν την παρακάτω σειρά για τη ρόφηση των μετάλλων επάνω στην τύρφη:  $Pb(II) > Cu(II) > Zn(II) > Mn(II)$ . Οι Maslennikov και Kiselva, (1989), βρήκαν μια όμοια σειρά χημικής συγγένειας:  $Cu(II) > Zn(II) > Fe(II) > Ca(II)$ . Οι Chistova *et al.* (1990), εξέτασαν την κοκκώδη τύρφη, και βρήκαν μια ελαφρώς διαφορετική σειρά:  $Fe(II) > Cu(II) > Cr(II) > Zn(II) > Ni(II)$ .

Διάφοροι ερευνητές έχουν χρησιμοποιήσει τις ισόθερμες ρόφησης για να εξετάσουν τη σημασία των διαφορετικών παραγόντων κατά τη ρόφηση των ιόντων των μετάλλων από την τύρφη. Η κατανομή των ιόντων των μετάλλων ανάμεσα στην υγρή φάση και στο μέσο προσρόφησης είναι ένα μέτρο της θέσης της ισορροπίας στη διαδικασία προσρόφησης και μπορεί γενικότερα να εκφραστεί από μια ή περισσότερες σειρές ισόθερμων ρόφησης. Το σχήμα μιας ισόθερμης ρόφησης μπορεί να μελετηθεί από την άποψη ότι μπορεί να προβλέψει

εάν ένα σύστημα ρόφησης είναι “ευνοϊκό” ή “μη-ευνοϊκό”. Οι πιο δημοφιλείς θεωρίες ισόθερμων ρόφησης είναι του Langmuir και του Freundlich.

#### Η ισόθερμη ρόφησης του Freundlich

Η εξίσωση του Freundlich είναι εμπειρική, αλλά περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια και έχει τη μορφή:

$$q_e = k_f C^{1/n}$$

όπου:

$k_f$ : σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού

$n$ : σταθερά προσρόφησης

$\frac{1}{n}$ : πυκνότητα προσρόφησης

$q_e$ : προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή

$C$ : η συγκέντρωση της εναπομένουσας διαλυμένης ουσίας

Η παραπάνω εξίσωση πολλές φορές χρησιμοποιείται με τη γραμμικοποιημένη μορφή της:

$$\log \frac{C_0 - C}{D_0} = \log k_f + \frac{1}{n} \log C$$

ή

$$\log q_e = \log k_f + \frac{1}{n} \log C$$

όπου:

$D_0$ : η δόση του άνθρακα, βάρος ανά μονάδα όγκου

#### Η ισόθερμη ρόφησης Langmuir

Ο Langmuir υπέθεσε ότι σχηματίζεται ένα μονό στρώμα της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή και ότι υπάρχει ομοιομορφία των επιφανειακών ενεργειών. Η εξίσωση του Langmuir είναι απόρροια κινητικών και θερμοδυναμικών θεωρήσεων. Η εξίσωση του Langmuir έχει τη μορφή:

$$q_e = \frac{q_{\max} KC}{1 + KC}$$

όπου:

$q_e$ : προσροφημένη μάζα ανά μονάδα μάζας προσροφητή

$q_{\max}$ : σταθερά που είναι η μέγιστη τιμή του  $q_e$ , όταν αυξάνεται το  $C_e$ . Και αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μόνο μοριακό στρώμα της προσροφώμενης ουσίας

$K$ : σταθερά που συσχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης

$C$ : η συγκέντρωση της εναπομένουσας διαλυμένης ουσίας (Γκέκας Β., Πρωιμάκη Σ., 2002)

Η παραπάνω εξίσωση πολλές φορές χρησιμοποιείται με τη γραμμικοποιημένη μορφή της:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K} \frac{1}{C} + \frac{1}{q_{\max}}$$

ή

$$\frac{C}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K} + \frac{C}{q_{\max}}$$

## 1.3 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

### 1.3.1 Γενικά

Τα βαρέα μέταλλα, αν και συνιστούν μαζί με τα συνθετικά οργανικά τις δύο κύριες ομάδες συντηρητικών ρύπων στο περιβάλλον, είναι φυσικά συστατικά του στερεού φλοιού της γης. Σαν *βαρέα μέταλλα* χαρακτηρίζονται τα μέταλλα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από  $5.0 \text{ g/cm}^3$  (Förstner and Wittmann 1983) ή, κατ' άλλους, ατομικό βάρος μεγαλύτερο του 20, που είναι το ατομικό βάρος του Ca (Mason 1991). Ο όρος 'βαρέα μέταλλα' συνήθως αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκάνδιο) και του 84 (πολώνιο) τα οποία βρίσκονται στα φυσικά ύδατα. Στη βιβλιογραφία, συχνά αναφέρεται και για τα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου όπως ο μόλυβδος, το νικέλιο, ο υδράργυρος, το βανάδιο, το κάδμιο, ο κασσίτερος, ο ψευδάργυρος, ο χαλκός, το μαγγάνιο, κτλ.

Από πλευράς φυσικής αφθονίας, τα βαρέα μέταλλα καλύπτουν μεγάλο εύρος συγκεντρώσεων. Κάποια από αυτά, όπως το αργίλλιο και ο σίδηρος, είναι από τα αφθονότερα στοιχεία της λιθόσφαιρας, με συγκεντρώσεις εκφραζόμενες % κατά βάρος, ενώ τα περισσότερα και πλέον τοξικά απαντώνται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στα φυσικά συστήματα και χαρακτηρίζονται σαν *ιχνοστοιχεία*.

Συγκεκριμένα, ως ιχνοστοιχεία αναφέρονται τα στοιχεία με συγκέντρωση  $<0.1 \%$ , στη λιθόσφαιρα (Förstner and Wittmann 1983), ή με συγκέντρωση μικρότερη του 1 ppm στο θαλασσινό νερό, ενώ από άλλους έχει προταθεί σαν ορισμός η περιοχή συγκεντρώσεων 0.05 έως 50 nM στο θαλασσινό νερό (Bruland 1983).

Παρά τις ιδιαίτερα χαμηλές τους συγκεντρώσεις, τα βαρέα μέταλλα έχουν πολύ μεγάλη σημασία για την ζωή των οργανισμών, στους οποίους επιδρούν θετικά ή αρνητικά. Παρεμβαίνουν στις βιοχημικές τους λειτουργίες με ποικίλους τρόπους, συμμετέχοντας έτσι στις μεταβολικές διαδικασίες και επηρεάζοντας τη φυσιολογία των οργανισμών. Ανάλογα με τη σημασία τους για την ανθρώπινη ζωή, τα βαρέα μέταλλα διακρίνονται σε απαραίτητα και μη απαραίτητα. *Απαραίτητα* θεωρούνται τα βαρέα μέταλλα όταν ανιχνεύονται σε σταθερές συγκεντρώσεις στους υγιείς ιστούς. Σε περίπτωση στέρησης τους προκαλούνται

διαταραχές, οι οποίες μπορούν να αποδοθούν σε συγκεκριμένη βιοχημική διαδικασία και εξαφανίζονται μετά από επαναχορήγηση. Αξίζει να σημειωθεί ότι από τα 30 απαραίτητα για τη ζωή στοιχεία, 17 είναι μέταλλα και 4 μεταλλοειδή.

Τα βασικότερα απαραίτητα μέταλλα καθώς και η χρονολογία κατά την οποία διασαφηνίσθηκε ο βιολογικός τους ρόλος φαίνονται στον πίνακα 1.3.1.1 (Van Loon 1985). Τα βαρέα μέταλλα για τα οποία δεν έχει βρεθεί μέχρι σήμερα κάποια θετική επίδραση στη ζωή θεωρούνται *μη απαραίτητα*. Όμως, καθώς προχωρά η έρευνα σχετικά με το ρόλο των βαρέων μετάλλων στα βιολογικά συστήματα αποδεικνύεται ότι συχνά είναι δύσκολη η διάκριση ανάμεσα στα απαραίτητα και μη απαραίτητα στοιχεία.

Πίνακας 1.3.1.1 Απαραίτητα ιχνοστοιχεία και χρονολογία ανακάλυψης του βιοχημικού τους ρόλου.

Στοιχείο	Χρονολογία	Στοιχείο	Χρονολογία	Στοιχείο	Χρονολογία
Fe	17 <sup>ος</sup> αι.	Co	1935	Sn	1970
Cu	1928	Mo	1953	V	1971
Mn	1931	Se	1957	Ni	1973
Zn	1934	Cr	1959		

Η τοξικότητα ενός μετάλλου είναι ανεξάρτητη από το αν είναι απαραίτητο ή μη-απαραίτητο στοιχείο για τη ζωή αλλά εξαρτάται από τη συγκέντρωση του στο περιβάλλον και τους οργανισμούς. Έτσι, ακόμη και στοιχεία σαφώς τεκμηριωμένα ως απαραίτητα, όπως το κοβάλτιο, ο σίδηρος, ο χαλκός και ο ψευδάργυρος, γίνονται τοξικά σε υψηλές συγκεντρώσεις, ενώ άλλα όπως το νικέλιο, το βανάδιο και το σελήνιο, επίσης απαραίτητα, εμφανίζουν τοξικότητα σε πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις. Τέλος, μέταλλα όπως ο μόλυβδος, ο υδράργυρος και το κάδμιο είναι μη απαραίτητα και τοξικά.

Από περιβαλλοντική σκοπιά, δύο παράγοντες έχουν ιδιαίτερη σημασία για την ταξινόμηση των στοιχείων, η τοξικότητα και η διαθεσιμότητα, η οποία καθορίζει την ευκολία με την οποία προσλαμβάνονται από τους οργανισμούς. Με βάση αυτά τα κριτήρια, τα στοιχεία μπορούν να ταξινομηθούν σε (α) μη επικίνδυνα, (β) τοξικά αλλά πολύ δυσδιάλυτα ή πολύ σπάνια και (γ) πολύ τοξικά και διαθέσιμα (Wood 1974). Επέκταση της προηγούμενης ταξινόμησης αποτελεί η κατάταξη που περιλαμβάνει και τα ιόντα των στοιχείων. Σύμφωνα με αυτή, διακρίνονται τρεις κατηγορίες ιόντων:



- α. πολύ τοξικά:  $\text{Au}^+, \text{Ag}^+, \text{Tl}^+, \text{Cu}^+, \text{Pd}^{2+}, \text{Pt}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Pb}^{4+}, \text{Bi}^{3+}$
- β. ενδιάμεσης τοξικότητας:  $\text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}, \text{Sn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Cr}^{2+}, \text{Ti}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{V}^{2+}, \text{Sb}, \text{As}, \text{Sn}^{4+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Ga}^{3+}$
- γ. χαμηλής τοξικότητας:  $\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Sc}^{3+}$ , σπάνιες γαίες.

Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους, σε αντίθεση με τις οργανικές ουσίες, δεν αποικοδομούνται αλλά παραμένουν στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα και συσσωρεύονται. 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.

Η παρουσία βαρέων μετάλλων στα απόβλητα προκύπτει από την ευρεία χρήση τους στις βιομηχανίες μετάλλων και από την επακόλουθη απόρριψή τους στο περιβάλλον. Τα απόβλητα που απορρίπτονται χωρίς προεπεξεργασία σε συστήματα επεξεργασίας οικιακών αποβλήτων, μπορεί να περιέχουν υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων τα οποία με τη σειρά τους είναι ικανά να προκαλέσουν δυσμενείς επιπτώσεις στη βιολογική επεξεργασία των αποβλήτων. Η παρουσία των βαρέων μετάλλων στα υγρά απόβλητα, έχει δυσμενείς επιπτώσεις τόσο στον υδάτινο και εδαφικό αποδέκτη, όσο και στους μικροοργανισμούς της ενεργού ιλύος, παρεμποδίζοντας τη βιολογική τους δράση. Εξαιτίας της τοξικότητάς τους στην υδρόβια και ανθρώπινη ζωή, επιτρέπονται χαμηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στα επεξεργασμένα απόβλητα.

### 1.3.2 Πηγές Εισόδου Μετάλλων στο Περιβάλλον

Οι πηγές εισόδου των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον διακρίνονται σε φυσικές και ανθρωπογενείς. Στις φυσικές πηγές ανήκουν η διάβρωση των ακτών από τα ποτάμια και τις θάλασσες, τα ιζήματα που απελευθερώνουν βαρέα μέταλλα με χημικές διεργασίες καθώς και η σκόνη που μεταφέρεται με τον άνεμο από τις ακτές και που περιέχει τα βαρέα μέταλλα σε σωματιδιακή μορφή.

Οι ανθρωπογενείς πηγές ως αποτέλεσμα της έντονης ανθρώπινης δραστηριότητας, αποτελούν σημαντική αιτία εισόδου μεγάλων ποσοτήτων βαρέων μετάλλων στο φυσικό περιβάλλον. Τα βαρέα μέταλλα και οι ενώσεις τους χρησιμοποιούνται κυρίως από τη βιομηχανία και συγκεκριμένα από διυλιστήρια πετρελαίου, χαλυβουργία, πετροχημικά εργοστάσια, αλλά και στην παραγωγή λιπασμάτων. Η κατάληξή τους είναι το θαλάσσιο περιβάλλον μέσω των συστημάτων διάθεσης υγρών αποβλήτων καθώς και με τη βοήθεια των ατμοσφαιρικών κατακρημνίσεων των αερολυμάτων που παράγονται από εργοστάσια παραγωγής ενέργειας, εγκαταστάσεις οικιακής θέρμανσης και καύσης απορριμμάτων. Επίσης, τα αστικά απόβλητα (κατεργασμένα ή ακατέργαστα) αποτελούν σημαντική πηγή εισόδου των βαρέων μετάλλων εξαιτίας αυτών που περιέχονται στα ένζυμα των απορρυπαντικών των λυμάτων (Φυτιάνος, 1996).

Επίσης, μέσω της απόρριψης των όμβριων υδάτων, μεγάλες ποσότητες μετάλλων και κυρίως Pb καταλήγουν στους θαλάσσιους αποδέκτες. Στις πηγές εισόδου των βαρέων μετάλλων ανήκουν και οι ναυπηγικές δραστηριότητες κατά τις οποίες γίνεται χρήση τοξικών μετάλλων στην εφαρμογή των υφαλοχρωμάτων.

### **1.3.3 Χρώμιο**

Παρόλο που το χρώμιο υφίσταται με τις χημικές μορφές από  $-2$  έως  $+6$ , μόνο οι δυο οξειδωτικές καταστάσεις του, οι  $+3$  και  $+6$ , έχουν περιβαλλοντική σημασία. Το χρώμιο είναι στοιχείο που συναντάται στον φλοιό της γης, στον αέρα, στα επιφανειακά και υπόγεια νερά. Απελευθερώνεται στο περιβάλλον και στις δύο οξειδωτικές του καταστάσεις σε μεγάλες ποσότητες, ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων, με κύρια την χρήση του στη βιομηχανία, όπως στις βιομηχανίες παραγωγής μελανιού, χρωμάτων και χρωστικών ουσιών, παραγωγής ανοξειδωτού χάλυβα και πυρίμαχων σκευών, επιμεταλλώσεις, ενώ χρησιμοποιείται στη βυρσοδεψία και στο βάψιμο των υφασμάτων.

Στα νερά βρίσκονται κυρίως άλατα του εξασθενούς χρωμίου, επειδή είναι ευδιάλυτα, ενώ σπάνια υπάρχει σαν τρισθενές, γιατί οι ενώσεις του είναι αδιάλυτες και καθιζάνουν. Στην ατμόσφαιρα βρίσκεται στα αεροζόλ και παρασύρεται από τη βροχή ή εναποτίθεται στο έδαφος ρυπαίνοντας τα επιφανειακά νερά. Η μέσα συγκέντρωση στο νερό της βροχής είναι

0,2 – 1  $\mu\text{g/L}$ , στο θαλασσινό 0,05  $\mu\text{g/L}$  και στα φυσικά νερά 0,5 – 2  $\mu\text{g/L}$ , ενώ στα υπόγεια είναι πολύ χαμηλή. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις οφείλονται σε ρύπανση από βιομηχανικά απόβλητα. Το μέγιστο επιτρεπτό επίπεδο ρύπανσης σε χρώμιο για πόσιμο νερό είναι 0,05mg/L ολικού χρωμίου.

Οι επιδράσεις του χρωμίου στην υγεία εξαρτώνται από τη μορφή του. Το εξασθενές χρώμιο είναι πολύ τοξικό, καρκινογενές και μεταλλαξιογόνο για τα ζώα και τους ανθρώπους. Προκαλεί βλάβες στο δέρμα και το συκώτι. Όσον αφορά το τρισθενές χρώμιο, δεν έχει βρεθεί ότι προκαλεί βλάβες στην υγεία. Αντιθέτως, σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι βασικό θρεπτικό για τον άνθρωπο συμβάλλοντας στην καλή λειτουργία του μεταβολισμού.

Πιο αναλυτικά, το Cr που απαντάται στα συστήματα επεξεργασίας υγρών αποβλήτων προέρχονται από τα λύματα των παρακάτω βιομηχανικών μονάδων:

- Από βιομηχανίες γαλβανισμού όπου μέταλλα επικαλύπτονται με ένα στρώμα χρωμίου παράγοντας μεγάλους όγκους υγρών αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε χρώμιο. Τα απόβλητα αυτά στη συνέχεια οδηγούνται σε ειδικά συστήματα επεξεργασίας π.χ. μέσω συστημάτων μεμβρανών ή άλλων μεθόδων κατά τις οποίες το  $\text{Cr}^{+6}$  μετατρέπεται σε  $\text{Cr}^{+3}$  και καθιζάνει με τη μορφή υδροξειδίου.
- Από βιομηχανίες υφαντουργίας οι οποίες χρησιμοποιούν ενώσεις χρωμίου, όπως χρωστικές ουσίες και χρωμικά συμπλέγματα βαφών σε διάφορες διεργασίες τους. Η μεγάλη παραγωγή χρωμικών χρωστικών ενώσεων καταλήγει έμμεσα στα στερεά απόβλητα μέσω των χρωματισμένων στερεών προϊόντων των βιομηχανιών. Γι' αυτό γίνονται προσπάθειες να χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία λιγότερο τοξικές χρωμικές τιτανιούχες χρωστικές ουσίες.
- Από βιοτεχνίες επεξεργασίας δέρματος. Η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ένωση για τη δέψη των δερμάτων είναι το θεικό χρώμιο. Η πρόσληψη του χρωμίου από το δέρμα δεν είναι πλήρης οπότε ενώσεις χρωμίου διαφεύγουν μαζί με άλλα υγρά που χρησιμοποιούνται, αλλά και από τα νερά που προέρχονται από το ξέπλυμα και τη χρώση των δερμάτων.

- Από κάποιες ακόμη εφαρμογές των ενώσεων χρωμίου σε κατασκευαστικές βιομηχανίες (με τη μορφή χρωστικών ουσιών), σε τυπογραφικές βιομηχανίες, σε βιομηχανίες πετρελαίου, υφαντουργικές βιοτεχνίες, καθώς και σε βιομηχανίες παραγωγής σπέρτων και πυροτεχνημάτων (Τσάκων Α., 2002).

#### 1.3.4 Σίδηρος

Ο σίδηρος βρίσκεται στο νερό κυρίως με τη δισθενή του μορφή και μπορεί να προέρχεται από διάλυση πετρωμάτων ή από ρύπανση του νερού. Αποτελεί απαραίτητο ιχνοστοιχείο για τον άνθρωπο και οι απαιτούμενες ποσότητες είναι 1-2 mg/ημέρα, ενώ για μερικούς 7-35 mg/ημέρα. Το πόσιμο νερό δεν αποτελεί την κύρια πηγή σιδήρου για τον άνθρωπο. Συγκεντρώσεις 0.1-0.2 mg/L θεικού ή χλωριούχου σιδήρου δίνουν χαρακτηριστική μεταλλική γεύση και χρώμα στο νερό. Ο σίδηρος στο νερό προκαλεί προβλήματα στα πλυντήρια και υφαντήρια και στους αγωγούς διανομής νερού (ευνοείται η ανάπτυξη βακτηριδίων και δημιουργούνται αποθέσεις). Η έλλειψή του προκαλεί αναιμία και μπορεί να συνδεθεί με καρδιοαγγειακές παθήσεις. Αντίθετα, η πρόσληψη μεγάλων ποσοτήτων σιδήρου προκαλεί βλάβη στους ιστούς εξαιτίας της συσσώρευσής του.

Σχεδόν όλα τα υπόγεια νερά περιέχουν  $\text{Fe}^{2+}$  σε συγκεντρώσεις που κυμαίνονται από 0.01 μέχρι 10 mg/L. Μεγαλύτερες συγκεντρώσεις σιδήρου μέχρι και 50 mg/L περιέχονται σε ορισμένα γεωθερμικά νερά. Άλλες περιπτώσεις, όπου μπορεί να βρεθεί σίδηρος σε δισθενή μορφή, είναι στις υπολίμνιες περιοχές που παρουσιάζουν έλλειψη οξυγόνου και σε εγκλεισμούς που βρίσκονται σε κατάσταση ευτροφισμού.

Η παρουσία του σιδήρου στα υπόγεια νερά αποδίδεται στη διαλυτοποίηση διαφόρων ορυκτών, κυρίως οξειδίων και θειούχων, καθώς επίσης ανθρακικών και πυριτικών αλάτων. Ο  $\text{Fe}^{2+}$  βρίσκεται συνήθως στα πυριτικά ορυκτά, όπως είναι οι αμφίβολοι και οι μαρμαρυγίες. Συχνά βρίσκεται επίσης με τη μορφή οξειδίων, όπως είναι ο μαγνητίτης ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), ο αιματίτης ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) και ο λειμονίτης ( $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ). Τα θειούχα (πυρίτης,  $\text{FeS}_2$ ) και τα ανθρακικά ορυκτά (σιδηρίτης,  $\text{FeCO}_3$ ) αποτελούν επίσης σημαντικές πηγές σιδήρου (Μήτρακας Μ., 2001).

### 1.3.5 Χαλκός

Η μορφή με την οποία βρίσκεται ο χαλκός στο νερό εξαρτάται από την τιμή του pH και τη συγκέντρωση των ανθρακικών και των υπόλοιπων ανιόντων. Είναι απαραίτητο ιχνοστοιχείο στον ανθρώπινο μεταβολισμό. Εκτελεί διάφορες βιολογικές λειτουργίες στα συστήματα πρωτεϊνών-ενζύμων, όπως είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων και οξυγόνου, η κατάλυση βασικών οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων κ.ά. Μια από τις βασικότερες λειτουργίες του είναι η σύνθεση της αιμογλοβίνης. Η έλλειψή του εμφανίζει διάφορα συμπτώματα όπως αναιμία, δυσμορφία στα οστά των παιδιών, απομυέλωση, σκελετικές ατέλειες κ.ά.

Ο χαλκός συναντάται πολύ συχνά στο φλοιό της γης με τη μορφή σουλφιδίων, οξειδίων (κυπρίτης, μαλαχίτης, αζουρίτης, χαλκοκυρίτης, βορνίτης) και σπανιότατα ως μέταλλο. Τα άλατα του χαλκού είναι τοξικά στα υδρόβια φυτά και χρησιμοποιούνται (κυρίως ο θεικός χαλκός) για να ανασταλεί η ανάπτυξη των φυκών. Λόγω της διάβρωσης των χάλκινων σωληνώσεων, σημαντικές ποσότητες χαλκού διαλύονται στο πόσιμο νερό. Αν το νερό μείνει στάσιμο 12 ώρες στις σωληνώσεις, η συγκέντρωση χαλκού μπορεί να υπερβεί τα 20 mg. Γι' αυτό το λόγο η Υγειονομική Διάταξη αναφέρει δύο ενδεικτικά επίπεδα: στην έξοδο των εγκαταστάσεων και μετά από ηρεμία 12 ωρών στις σωληνώσεις. Ως βιομηχανικές πηγές του χαλκού μπορούν να θεωρηθούν οι βιομηχανίες παραγωγής χάλκινων συρμάτων, οι βιομηχανίες καύσης γαιάνθρακα, οι βιομηχανίες επιμεταλλώσεων, τα βυρσοδευεία, οι κινηματογραφικές βιομηχανίες, τα εντομοκτόνα, τα μυκητοκτόνα και οι βιομηχανίες παραγωγής σιδήρου και χάλυβα. Στο υπόγειο νερό, μπορεί να εντοπισθεί ως βιομηχανικός μολυντής.

Ο χαλκός προσδίδει χρώμα και στυπτική γεύση στο πόσιμο νερό. Δημιουργεί λεκέδες στα υφάσματα και στα είδη υγιεινής. Δεν υπάρχουν ενδείξεις ότι προκαλεί βλάβες στην υγεία. Ωστόσο, σε μεγάλες συγκεντρώσεις στο νερό μπορεί να προκαλέσει ηπατικές και νεφρικές βλάβες, διαταραχές στο κεντρικό νευρικό σύστημα, την ασθένεια Wilson, την ασθένεια Addison, θαλασσαιμία, το σύνδρομο Banti και διαβήτη (Μήτρακας Μ., 2001).

### 1.3.6 Κανονισμοί για τα Βαρέα Μέταλλα

Σύμφωνα με την τροποποίηση και συμπλήρωση της Πράξης Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 «Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο II της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976 (Α' 15)», δίνονται κάποιες οριακές τιμές για τα βαρέα μέταλλα - “Οριακές τιμές ποιότητας του υδατικού περιβάλλοντος” - οι ανώτατες συγκεντρώσεις επικίνδυνων ουσιών ή παραμέτρων, σε υδατικές περιοχές που επηρεάζονται από τις απορρίψεις των ουσιών αυτών.

Πίνακας 1.3.6.1. Ποιοτικοί στόχοι για μέταλλα

Ουσία	Οριακή τιμή - Στόχος ποιότητας υδατικού περιβάλλοντος* μg/l
Αρσενικό	30
Βάριο	500
Χρώμιο	50
Κοβάλτιο	20
Χαλκός	50
Μόλυβδος	20
Νικέλιο	100
Αργίλιο	400
Σίδηρος (διαλυτό κλάσμα)	200
Μαγγάνιο	100
Ψευδάργυρος	1000

\*Οι συγκεντρώσεις που αναφέρονται αντιστοιχούν στο μέσο όρο των αποτελεσμάτων, που προσδιορίστηκαν σε ένα έτος.

Επίσης, αναφέρονται στοιχεία για τα όρια ανίχνευσης των μετάλλων. Με την έννοια αυτή εννοούμε τη μικρότερη ποσότητα που είναι δυνατόν να προσδιορισθεί ποσοτικά μέσα σ' ένα δείγμα, με βάση μια δεδομένη μέθοδο εργασίας και η οποία δεν θεωρείται μηδενική. Στον παρακάτω πίνακα παρατίθενται οι τιμές των ορίων ανίχνευσης των βαρέων μετάλλων:

Πίνακας 1.3.6.2. Όρια ανίχνευσης

Ουσία	Όριο ανίχνευσης µg/l
Αρσενικό	1,0
Βάριο	11,0
Χρώμιο	0,2
Κοβάλτιο	0,8
Χαλκός	0,4
Μόλυβδος	0,8
Νικέλιο	0,4
Αργίλιο	1,0
Σίδηρος (διαλυτό κλάσμα)	1,0
Μαγγάνιο	0,3
Ψευδάργυρος	0.3

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 – ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### 2.1 Προέλευση Δειγμάτων

Στην παρούσα μελέτη εξετάστηκαν οκτώ διαφορετικά δείγματα γαιάνθρακα, ως προς την ικανότητά τους για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων των μετάλλων αυτών. Τα δείγματα αυτά προέρχονταν από τρεις διαφορετικές περιοχές του Ελλαδικού χώρου. Συγκεκριμένα, από την περιοχή της Θεσσαλίας (ΤΗ1, ΤΗ2, ΤΗ3), της Μακεδονίας (ΜΤ1, ΜΤ2, ΜΤ3) και της Κρήτης (ΚΠ3, ΚΠ4). Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η ακριβής προέλευσή τους καθώς και ο λιθότυπος του κάθε δείγματος:

Πίνακας 2.1.1 Προέλευση και Λιθότυπος κάθε δείγματος

Δείγμα	Περιοχή	Λιθότυπος
ΤΗ1	ΕΥΝΙΑΔΑ	Τύρφη, πλούσια σε αργιλικό υλικό
ΤΗ2	ΕΥΝΙΑΔΑ	Τύρφη, πλούσια σε αργιλικό υλικό
ΤΗ3	ΕΥΝΙΑΔΑ	Τύρφη, πλούσια σε αργιλικό υλικό
ΜΤ1	ΔΡΑΜΑ	Τύρφη, πλούσια σε αργιλικό υλικό, με φυτικά υπολείμματα, και χρώμα καφέ και μαύρο
ΜΤ2	ΔΡΑΜΑ	Τύρφη, πλούσια σε αργιλικό υλικό, με φυτικά υπολείμματα, και χρώμα καφέ και μαύρο
ΜΤ3	ΔΡΑΜΑ	Τύρφη, πλούσια σε αργιλικό υλικό, με φυτικά υπολείμματα, και χρώμα καφέ και μαύρο
ΚΠ3	ΠΛΑΚΙΑΣ	Φυλλώδης Λιγνίτης
ΚΠ4	ΠΛΑΚΙΑΣ	Ανθρακομιγής Λιγνίτης, πλούσιος σε αργιλικά υλικά

### 2.2 Προσεγγιστική και Στοιχειακή Ανάλυση

Οι τιμές της προσεγγιστικής και στοιχειακής ανάλυσης είναι απαραίτητο να είναι γνωστές πριν από κάθε είδους μελέτη, όπως προαναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο. Ο ΙΓΜΕ μας παρείχε τα στοιχεία αυτά, τα οποία παρατίθενται στον παρακάτω πίνακα:



Πίνακας 2.2.1 Αποτελέσματα Στοιχειακής και Προσεγγιστικής Ανάλυσης

	Τέφρα %	Πτητικά %	Μόνιμος C %	C %	H %	O %	N %	S %	Θερμογόνος Δύναμη (MJ/Kg)
TH1	47,6	66,03	33,97	55,74	5,64	33,76	2,66	2,20	21633,5
TH2	58,8	66,29	33,71	55,13	5,73	34,59	2,72	1,83	18820,6
TH3	37,4	66,90	33,10	59,74	5,04	30,50	3,11	1,61	22718,7
MT1	52,5	64,42	35,58	58,29	5,45	29,03	2,13	5,10	21826,8
MT2	41,5	67,86	32,14	61,58	5,35	25,69	2,25	5,13	23560,2
MT3	40,2	67,46	32,54	62,40	4,76	27,58	2,51	3,08	23183,4
KΠ3	72,0	61,72	38,28	52,10	4,63	26,33	1,18	15,76	17501,6
KΠ4	83,2	81,11	18,89	41,64	5,35	32,76	1,24	19,01	11665,6

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της προσεγγιστικής ανάλυσης, όπως βλέπουμε από τον πίνακα, η περιεκτικότητα σε τέφρα κυμαίνεται από 37,4 έως 83,2%, οι πτητικές ουσίες από 61,72 έως 81,11%, ενώ ο μόνιμος άνθρακας από 18,89 έως 38,28%. Όσον αφορά τις τιμές της στοιχειακής ανάλυσης, η περιεκτικότητα σε άνθρακα κυμαίνεται από 41,64% έως 62,40%, του υδρογόνου από 4,63% έως 5,73%, του οξυγόνου από 25,69% έως 34,59%, του αζώτου από 1,18% έως 3,11% και του ολικού θείου από 1,61% έως 19,01%. Η τιμή της θερμογόνου δύναμης κυμαίνεται από 11665,6 MJ/Kg έως 23560,2 MJ/Kg.

### 2.3 Επεξεργασία των Δειγμάτων

Τα δείγματα υπέστησαν κάποιας μορφής ενεργοποίηση προκειμένου να ενισχυθεί η ιοντοεναλλακτική τους ικανότητα. Η διαδικασία είναι σχετικά απλή και έχει ως εξής: Αρχικά τα δείγματα κοκκομετρικού κλάσματος ( $-63\mu\text{m}$ ) εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό, ώστε να απομακρυνθεί τελείως η περιεχόμενη ποσότητα εδάφους, που πιθανότατα υπήρχε στα αρχικά δείγματα. Λήφθηκε ποσότητα 15 ml (περίπου 10 gr) από κάθε δείγμα, προστέθηκε πενταπλάσια ποσότητα της αρχικής HCl 1M (75ml), και αναδεύτηκαν για 30 λεπτά, σε μαγνητικό αναδευτήρα, σε ταχύτητα 300 U/min. Στη συνέχεια, η ποσότητα αυτή υπέστη φυγοκέντρωση για 15 λεπτά σε 3000 rpm, απομακρύνθηκε η υπερκείμενη ποσότητα, και η εναπομένουσα ποσότητα εκπλύθηκε με δεκαπλάσια ποσότητα της αρχικής απιονισμένου νερού. Δηλαδή, προστέθηκαν 150ml απιονισμένου νερού, αναδεύτηκαν για 15 λεπτά, και ακολούθησε φυγοκέντρωση για 15

λεπτά σε 3000 rpm. Απομακρύνθηκε το υπερκείμενο στρώμα, και έτσι ολοκληρώθηκε η πρώτη έκπλυση.

Στη συνέχεια, ακολούθησε προσθήκη NaOH 1M στο δείγμα, μετά την πρώτη έκπλυση. Η διαδικασία ήταν ακριβώς η ίδια με πριν. Πενταπλάσια ποσότητα της αρχικής (75ml) προστέθηκε, ακολούθησε ανάδευση για 30 λεπτά σε 300 U/min και φυγοκέντρωση για 15 λεπτά σε 3000 rpm. Στη συνέχεια έγινε δεύτερη έκπλυση –όπως περιγράφηκε παραπάνω -, και μετά την αφαίρεση του υπερκείμενου στρώματος, το εναπομένον δείγμα υπέστη ξήρανση σε φούρνο στους 70°C για 24 h.

Παρατήρηση: Τα δείγματα από την περιοχή της Θεσσαλίας (TH1, TH2, TH3) δεν ξηράθηκαν πλήρως μέσα σε 24 ώρες. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στη σύστασή τους. Συνεπώς, αφέθηκαν στο φούρνο για 24 ώρες ακόμη, ώστε να έχουμε πλήρη ξήρανση.

Μετά την ξήρανση, τα δείγματα ήταν πολύ συμπαγή και σκληρά, οπότε λειοτριβήθηκαν ώστε να έχουμε ένα αρκετά λεπτόκοκκο κλάσμα (-63μm). Αξίζει να αναφερθεί ότι μετά την ξήρανση τα δείγματα έχασαν βάρος, η τελική ποσότητά τους μειώθηκε σε σχέση με την αρχική. Η φάση της επεξεργασίας των δειγμάτων ολοκληρώθηκε σ' αυτό το σημείο.

## 2.4 Ειδική Επιφάνεια

Ειδική επιφάνεια ενός κόκκου ονομάζουμε τη σχέση της εξωτερικής του επιφάνειας προς το βάρος του:

$$S_w = \frac{S}{W} = \frac{f * d^2}{K * p * d^3}$$

ή

$$S_w = \frac{f}{K * p} * \frac{1}{d}$$

Όπου  $S_w$  η ειδική επιφάνεια του κόκκου,  $S$  η εξωτερική επιφάνεια του κόκκου,  $W$  το βάρος του κόκκου,  $d$  η διάμετρός του,  $K$ =σταθερά,  $p$  η πυκνότητα,  $f=\pi=3,14$ ,  $K=\pi/6=0,524$ .

Η ειδική επιφάνεια είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου του κόκκου. Όσο μικραίνει ο κόκκος μεγαλώνει η ειδική του επιφάνεια.

Σε ένα σύνολο κόκκων διαφόρων μεγεθών η ειδική επιφάνεια δίνεται από τον τύπο:

$S_w = \text{ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ} / \text{ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ}$  ή

$$S_w = \frac{\Sigma \Delta S}{\Sigma \Delta W}$$

όπου  $\Delta S$  και  $\Delta W$  η επιφάνεια και το βάρος των επιμέρους κλασμάτων. Η γνώση της ειδικής επιφάνειας δεν οδηγεί σε συμπεράσματα για την κατανομή του μεγέθους των κόκκων, αλλά αποτελεί δείκτη της λεπτότητας του υλικού σε σύνολο.

#### Υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας

Η ειδική επιφάνεια ενός κοκκώδους υλικού μπορεί να υπολογιστεί ή να μετρηθεί με τον τρόπο που περιγράφεται πιο κάτω:

Υπολογισμός από την κατανομή κατά μέγεθος

##### *A. Κατανομή βάρους κατά μέγεθος.*

Εάν είναι γνωστή η κατανομή του βάρους των κόκκων κατά κλάσμα μεγέθους, τότε η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται από στοιχεία ειδικού πίνακα:

$$S_w = \frac{\Sigma \Delta S}{\Sigma \Delta W} = \frac{f}{K * p} * \frac{\Sigma(\frac{\Delta W}{D})}{\Sigma \Delta W}$$

Όπου  $\Delta W$  το βάρος του κλάσματος με μέσο μέγεθος  $D$ .

##### *B. Κατανομή αριθμού κόκκων κατά μέγεθος.*

Εάν η μέτρηση γίνεται με μικροσκόπιο ή άλλη μέθοδο που μετρά τον αριθμό των κόκκων στα διάφορα κλάσματα μεγέθους, τότε η ειδική επιφάνεια μπορεί να υπολογιστεί από στοιχεία πινάκων.

$$S_w = \frac{\Sigma \Delta S}{\Sigma \Delta W} = \frac{f}{K * p} * \frac{\Sigma(D^2 \Delta N)}{\Sigma(D^3 \Delta N)}$$

Όπου  $\Delta N$  ο αριθμός των κόκκων στο κλάσμα με μέσο μέγεθος  $D$ .

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας για τα αρχικά κλάσματα ( $-63\mu\text{m}$ ) των δειγμάτων τύρφης:

Πίνακας 2.4.1 Τιμές Ειδικής Επιφάνειας δειγμάτων

ΔΕΙΓΜΑ	ΕΙΔΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ (m <sup>2</sup> /gr)
TH1	3,08
TH2	13,99
TH3	3,13
MT1	3,02
MT2	4,2
MT3	3,7
ΚΠ3	8,57
ΚΠ4	10,75

### 2.5 Ιοντοεναλλακτική Ικανότητα

Η μελέτη της συμπεριφοράς των δειγμάτων τύρφης ως προς το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής, έγινε με κορεσμό της τύρφης με ιόντα αμμωνίου. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας είναι τα εξής: οξικό αμμώνιο ( $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ ) 1N, καυστικό νάτριο ( $\text{NaOH}$ ) 5N, βορικό οξύ ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 1N, θειικό οξύ ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 0.05N, ισοροπυλική ή αιθυλική ή μεθυλική αλκοόλη, δείκτης ερυθρό του μεθυλίου και δείκτης πράσινο βρωμοκρεζόλης.

Ο κορεσμός του υλικού έγινε με οξικό αμμώνιο. Συγκεκριμένα, 0.5gr υλικού, τα οποία έχουν ξηραθεί στους 100°C, τοποθετούνται σε πλαστικό φιαλίδιο. Προστίθενται 10 ml οξικού αμμωνίου (pH=7) και το υλικό ανακινείται τουλάχιστον για 5 λεπτά, ώστε να επιτευχθεί πλήρης ανάμειξη. Ακολουθεί φυγοκέντρηση 13 λεπτών στις 9000rpm και απομάκρυνση του υγρού. Προστίθενται εκ νέου 10ml οξικού αμμωνίου, ακολουθεί ανακίνηση για 5 λεπτά και στη συνέχεια παραμένει σε ηρεμία για τουλάχιστον 8 μέρες.

Το αιώρημα μεταφέρεται με προσοχή σε σωλήνες φυγοκεντρικού διαχωριστή και αφού γίνει φυγοκέντρηση για 13 λεπτά στις 9000rpm και απομακρυνθεί το υγρό, πραγματοποιούνται 5 εκπλύσεις με 25 ml μεθυλικής αλκοόλης για να απομακρυνθεί η περίσσεια οξικού αμμωνίου. Η κάθε έκπλυση ακολουθείται από φυγοκέντρηση 13 λεπτών.

Το υλικό μεταφέρεται στο σφαιρικό αντιδραστήρα της συσκευής Kjeldahl. Η διάταξη της συσκευής περιλαμβάνει:

1. Μανδύα θέρμανσης στον οποίο τοποθετείται φιάλη με απιονισμένο νερό. Το νερό χρησιμοποιείται για παραγωγή ατμού.
2. Τρίλαιμη φιάλη η οποία στο πάνω μέρος φέρει εξάρτημα διοχέτευσης των ατμών προς το δείγμα και προς το σύστημα ψύξης.
3. Χωνί με στρόφιγγα.
4. Σύστημα ψύξης ατμών.
5. Κωνική φιάλη συλλογής αμμωνίας.

Το δείγμα μεταφέρεται ως αιώρημα, με τη βοήθεια απιονισμένου νερού στην τρίλαιμη φιάλη η οποία συνδέεται με ελαστικό σωλήνα με τη φιάλη του μανδύα. Ο ατμός που παράγεται εκεί, εισέρχεται στην τρίλαιμη φιάλη όπου και θερμαίνει το περιεχόμενο δείγμα.

Το χωνί με τη στρόφιγγα περιέχει περίσσεια NaOH 5N (25-30ml είναι αρκετά), τα οποία διοχετεύονται στο δείγμα αφού το τελευταίο έχει θερμανθεί. Το NaOH παρέχει ιόντα νατρίου στο διάλυμα τα οποία ανταλλάσσονται με τα ιόντα του αμμωνίου που υπάρχουν στα κελιά της τύρφης.

Το αμμώνιο υφίσταται απόσταξη και συγκεντρώνεται με τη μορφή ατμών αμμωνίας στο πάνω μέρος της φιάλης, οι οποίοι οδηγούνται στον ψυκτήρα όπου υγροποιούνται. Η παραγόμενη αμμωνία συλλέγεται σε κωνική φιάλη η οποία περιέχει διάλυμα 25ml βορικού οξέος  $H_3BO_3$  1N, 5 σταγόνες δείκτη πράσινου βρωμοκρεζόλης και 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Το αρχικό χρώμα του διαλύματος είναι βυσσινί. Η προσθήκη της αμμωνίας μεταβάλλει το χρώμα του διαλύματος σε βαθύ πράσινο. Η αντίδραση συνεχίζεται για 20 λεπτά μετά την αλλαγή χρώματος, ώστε να μεταφερθεί όλη η αμμωνία στο διάλυμα.

Το τελικό διάλυμα τιτλοδοτείται με διάλυμα θεικού οξέος  $H_2SO_4$  0.05N. Το τέλος της τιτλοδότησης σηματοδοτείται με την αλλαγή χρώματος του διαλύματος σε πολύ ανοικτό ροζ (τελικό σημείο). Τέλος καταγράφεται ο όγκος του χρησιμοποιούμενου θεικού οξέος.

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα δίνεται από τον τύπο:

$$CEC = \frac{A * V}{W * 100}$$

Όπου:

CEC= ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε meq/gr

A= ισχύς του θεικού οξέος, (0.05N)

V= όγκος του θεικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση

W= βάρος ξηρού δείγματος, σε gr (Μακρή Π., 2003).

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των τιμών της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των μη ενεργοποιημένων και των ενεργοποιημένων δειγμάτων.

Πίνακας 2.5.1 Ιοντοεναλλακτική Ικανότητα Δειγμάτων

ΔΕΙΓΜΑ	ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (CEC–meq/100gr)	
	Μη Ενεργοποιημένα Δείγματα	Ενεργοποιημένα Δείγματα
TH1	88,8	100,44
TH2	88,1	117,9
TH3	91,1	132,34
MT1	37,76	92,34
MT2	71,8	115,8
MT3	38,7	100,84
ΚΠ3	43,16	60,9
ΚΠ4	27,25	43,46

Οι τιμές, για τα μεν μη ενεργοποιημένα δείγματα κυμαίνονται από 27,25% έως 91,1%, ενώ για τα δε ενεργοποιημένα κυμαίνονται από 43,46% έως 132,34%. Είναι εμφανές ότι οι τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας ενισχύθηκαν σημαντικά μετά την ενεργοποίηση.

## 2.6 Πειραματική Διαδικασία

Στην παρούσα διατριβή εκτελέστηκαν πειράματα διαλείποντος έργου ώστε να μελετηθεί η ικανότητα των δειγμάτων τύρφης και λιγνίτη για τη απομάκρυνση των ιόντων βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα αυτών, με κυρίαρχο μηχανισμό απομάκρυνσης την

ιοντοανταλλαγή. Σημειώθηκε εναλλαγή ιόντων μεταξύ των μη ενεργοποιημένων και ενεργοποιημένων δειγμάτων, και των ιόντων των βαρέων μετάλλων. Συγκεκριμένα, τα βαρέα μέταλλα που μελετήθηκαν ήταν ο χαλκός  $\text{Cu}^{+2}$ , ο σίδηρος  $\text{Fe}^{+3}$  και το χρώμιο  $\text{Cr}^{+6}$ . Η επιλογή αυτών των μετάλλων δεν ήταν τυχαία, αλλά βασίστηκε στη μελέτη των τιμών των συγκεντρώσεών τους στα υγρά απόβλητα και στο πόσιμο νερό, όσον αφορά τον Ελλαδικό χώρο. Ειδικότερα στην περίπτωση του χρωμίου ( $\text{Cr}^{+6}$ ), το οποίο είναι αρκετά τοξικό, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον η μελέτη του, διότι ακόμη και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις προκαλεί σημαντικά προβλήματα στους υδάτινους αποδέκτες.

## 2.7 Παράμετροι που εξετάστηκαν

Προκειμένου να έχουμε μια ολοκληρωμένη και σαφή εικόνα της συμπεριφοράς των υπό εξέταση δειγμάτων, αρκετές παράμετροι λήφθηκαν υπόψη, οι σημαντικότερες των οποίων ήταν:

1. Το pH
  2. Η ποσότητα των δειγμάτων τύρφης και λιγνίτη που προστέθηκε στα διαλύματα των βαρέων μετάλλων
  3. Οι συγκεντρώσεις των βαρέων μετάλλων στα υδατικά διαλύματα αυτών, και
  4. Οι χρόνοι ανάδευσης
1. Το pH θεωρείται καθοριστικός παράγοντας σε πειράματα ιοντοανταλλαγής, όπως έχει αποδειχθεί και από προηγούμενες μελέτες. Οι περιοχές τιμών του pH που επιλέχθηκαν για την παρούσα μελέτη ήταν 6,5-7,5, 9-10, και σε μερικές περιπτώσεις 4-5,5. Η ρύθμιση της τιμής του pH πραγματοποιήθηκε με προσθήκη πολύ μικρών ποσοτήτων διαλύματος  $\text{NaOH}$  1M, με χρήση μικροπιπέτας (eppendorf Research, 20-200  $\mu\text{L}$ ). Με προσθήκη μερικών σταγόνων παρατηρούνταν αύξηση της τιμής του pH, και ρυθμιζόνταν στα επιθυμητά επίπεδα κάθε φορά.
  2. Η ποσότητα του δείγματος που προστίθετο ήταν πάντα σταθερή -0,1gr- σε 200 ml διαλύματος μετάλλου. Στηριζόμενοι σε προηγούμενες μελέτες που βρήκαμε στη βιβλιογραφία, θεωρήσαμε ότι ήταν επαρκής ποσότητα ώστε να επιτευχθεί απομάκρυνση των ιόντων των βαρέων μετάλλων. Το κοκκομετρικό κλάσμα της τύρφης ήταν πάντα το ίδιο (-63 $\mu\text{m}$ ), και η επιλογή του στηρίχθηκε στο γεγονός ότι όσο πιο λεπτόκοκκο κλάσμα έχουμε, αυξάνει η ειδική επιφάνεια, και συνεπώς αναμένουμε να έχουμε μεγαλύτερη απομάκρυνση.

3. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις για κάθε μέταλλο. Για τον χαλκό και το σίδηρο επιλέχθηκαν οι συγκεντρώσεις των 10 και 30 ppm, ενώ για το χρώμιο οι συγκεντρώσεις των 5 και 10 ppm. Τα διαλύματα αυτά προέκυψαν από κάποια standard διαλύματα, τα οποία έχουν ως εξής:

Πίνακας 2.7.1 Standard διαλύματα βαρέων μετάλλων

ΜΕΤΑΛΛΟ	Standard Διάλυμα
Χαλκός	$C_{(Cu)}=1000\text{ppm}$ Παρασκευάστηκε με $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ και $\text{HNO}_3$ ( $\approx 0.05\text{M}$ )
Σίδηρος	$C_{(Fe)}=1000\text{ppm}$ Παρασκευάστηκε με $\text{Fe}(\text{NO}_3)_2$ και $\text{HNO}_3$ ( $\approx 0.05\text{M}$ )
Χρώμιο	$C_{(Cr)}=1000\text{ppm}$ Παρασκευάστηκε με $\text{K}_2\text{CrO}_4$ και $\text{H}_2\text{O}$

Στη συνέχεια, με κάποιες αραιώσεις, λήφθηκαν οι επιθυμητές συγκεντρώσεις για κάθε διάλυμα μετάλλου. Για τον χαλκό και τον σίδηρο οι αραιώσεις ήταν οι ίδιες διότι είχαμε τις ίδιες συγκεντρώσεις και για τα δύο μέταλλα. Αρχικά, για τα 10 ppm, λήφθηκε ποσότητα 40 ml από το standard διάλυμα, και με αραιώση ως τα 2000ml προέκυψε διάλυμα συγκέντρωσης 20 ppm, και στη συνέχεια με λήψη ποσότητας 100ml και αραιώση ως τα 200ml, προέκυπτε η επιθυμητή συγκέντρωση των 10 ppm στην επιθυμητή ποσότητα των 200 ml. Για τη συγκέντρωση των 30 ppm λήφθηκε ποσότητα 120ml από το standard διάλυμα του καθενός μετάλλου αντίστοιχα, με αραιώση ως τα 2000ml προέκυψε διάλυμα συγκέντρωσης 60ppm, και στη συνέχεια με λήψη ποσότητας 100ml και αραιώση ως τα 200ml, προέκυπτε η επιθυμητή συγκέντρωση των 30ppm στην επιθυμητή ποσότητα των 200ml.

Στην περίπτωση του χρωμίου, οι διαδικασίες αραιώσης ήταν ελαφρώς διαφορετικές. Συγκεκριμένα, για το διάλυμα συγκέντρωσης 5ppm λήφθηκε ποσότητα 5ml από το standard διάλυμα χρωμίου, και έγινε αραιώση ως τα 1000ml. Αντίστοιχα, για τη



συγκέντρωση των 10ppm, λήφθηκε ποσότητα 10ml από το standard διάλυμα χρωμίου, και έγινε αρραίωση ως τα 1000ml.

4. Η ανάδευση πραγματοποιήθηκε σε μεταλλικούς αναδευτήρες (SELECTA floccumatic) τεσσάρων θέσεων, στη σταθερή ταχύτητα των 300 U/min. Η ποσότητα των διαλυμάτων που αναδεύονταν ήταν 200ml. Το μέγιστο χρονικό διάστημα ανάδευσης ήταν 24 ώρες, και γινόταν λήψη ποσότητας διαλύματος μετά από χρονικό διάστημα 1/2, 1 ώρας, 2 ωρών και 24 ωρών. Στόχος ήταν να βρεθεί το χρονικό σημείο κατά το οποίο συνέβαινε μέγιστη απομάκρυνση των ιόντων των μετάλλων.

## **2.8 Αναλυτική Περιγραφή της Πειραματικής Διαδικασίας**

### *1<sup>ο</sup> ΒΗΜΑ*

Το πρώτο βήμα κατά την εκτέλεση των πειραμάτων διαλείποντος έργου, ήταν η ρύθμιση της τιμής του pH. Αρχικά λαμβανόταν ποσότητα 200ml από κάθε διάλυμα μετάλλου, σε ποτήρια ζέσεως των 500ml, και ρυθμιζόταν η τιμή του pH, με προσθήκη NaOH 1M, όπως προαναφέρθηκε. Για τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις κάθε διαλύματος μετάλλου, γινόταν μέτρηση της αρχικής τιμής του pH, και ρυθμιζόταν ανάλογα στα επιθυμητά επίπεδα. Για τον χαλκό και το σίδηρο, η αρχική τιμή του pH για το διάλυμα των 10ppm ήταν 3,2 και για το διάλυμα των 30ppm ήταν 2,8. Για το χρώμιο, η αρχική τιμή του pH για τα διαλύματα των 5 και 10ppm ήταν περίπου 7. Αξίζει να αναφέρουμε σε αυτό το σημείο ότι δεν υπήρχε δυνατότητα υποβάθμισης της τιμής του pH για το χρώμιο, ώστε να έχουμε τιμές μεταξύ 4-5, πράγμα το οποίο ήταν εφικτό για τα άλλα δύο μέταλλα, με προσθήκη NaOH (αφού αρχικό pH≈3). Όπως προαναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο, οι περιοχές τιμών του pH στις οποίες εκτελέστηκαν τα πειράματα, ήταν 4-5,5, 6,5-7,5 και 9-10.

### *2<sup>ο</sup> ΒΗΜΑ*

Κατόπιν της ρύθμισης του pH στα επιθυμητά επίπεδα, γινόταν η προσθήκη του δείγματος. Όπως προαναφέρθηκε, χρησιμοποιήθηκαν οκτώ διαφορετικά δείγματα από τρεις διαφορετικές περιοχές της Ελλάδος (Θεσσαλία-TH1,TH2,TH3, Μακεδονία-MT1,MT2,MT3 και Κρήτη-ΚΠ3,ΚΠ4). Χρησιμοποιήθηκαν τα μη ενεργοποιημένα και τα ενεργοποιημένα δείγματα, ώστε να μελετηθεί κατά πόσο ενισχύθηκε η ιοντοεναλλακτική τους ικανότητα. Η ποσότητα του δείγματος ήταν πάντα σταθερή,

0,1gr, και προστίθεντο πάντα σε ποσότητα 200ml διαλύματος του κάθε μετάλλου. Μετά την προσθήκη αυτής της ποσότητας σε κάθε διαφορετική συγκέντρωση του κάθε μετάλλου, ακολουθούσε ανάδευση.

### 3<sup>ο</sup> ΒΗΜΑ

Η ανάδευση γινόταν σε μεταλλικούς αναδευτήρες (φωτογραφία 1) σε σταθερή ταχύτητα 300U/min. Καθ' όλη τη διάρκεια της ανάδευσης γινόταν έλεγχος ώστε να έχουμε πλήρη ανάδευση, να μην προσκολλάται ποσότητα δείγματος στα τοιχώματα των ποτηριών ζέσεων. Γινόταν λήψη ποσότητας διαλύματος 15ml μετά από χρονικό διάστημα 1/2, 1 ώρας, 2 ωρών και 24 ωρών, και τοποθετούνταν σε πλαστικά φιαλίδια των 50ml (FALCON-BLUE MAX<sup>TM</sup> 50ml Polypropylene Conical Tube), όπου στη συνέχεια ακολουθούσε φυγοκέντρωση. Αξίζει να αναφέρουμε ότι μετά από κάθε λήψη ποσότητας 15ml, γινόταν μέτρηση της τιμής του pH.



Φωτογραφία 1 – Ανάδευση

### 4<sup>ο</sup> ΒΗΜΑ

Μετά από κάθε ανάδευση, γινόταν φυγοκέντρωση των 15ml που λαμβάνονταν. Η φυγοκέντρωση γινόταν για 15min σε ταχύτητα 3000 rpm, και κατόπιν λαμβάνονταν το

υπερκεείμενο στρώμα, ποσότητα ίση με 10ml. Στόχος ήταν να έχουμε όσο το δυνατόν γινόταν πιο διαυγές διάλυμα, το οποίο ήταν βασική προϋπόθεση κατά τις μετρήσεις που ακολουθούσαν (ευαισθησία οργάνου).

#### 5<sup>ο</sup> ΒΗΜΑ

Το τελικό βήμα κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν οι μετρήσεις της πτώσης των συγκεντρώσεων (5, 10 και 30 ppm) των τριών διαλυμάτων των μετάλλων ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  και  $\text{Cr}^{+6}$ ). Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις ήταν ένα σπεκτροφωτόμετρο (C100 Multiparameter Ion Specific Meter, HANNA INSTRUMENTS- Φωτογραφία 2). Το εύρος συγκεντρώσεων στο οποίο γινόταν οι μετρήσεις στη συγκεκριμένη συσκευή ήταν πολύ χαμηλότερο από τις αρχικές συγκεντρώσεις των διαλυμάτων των μετάλλων, οπότε έπρεπε να γίνουν κάποιες αραιώσεις. Συγκεκριμένα, στην περίπτωση του χαλκού και του σιδήρου, το εύρος συγκεντρώσεων για τη συσκευή ήταν 0-5ppm, ενώ για το χρώμιο ήταν 0-1ppm. Οπότε, για τον χαλκό και το σίδηρο, γινόταν αραιώση των 10ml στα 25ml για τη συγκέντρωση των 10ppm, ενώ για τη συγκέντρωση των 30ppm γινόταν αραιώση των 10 ml στα 100ml. Για το χρώμιο, για τη συγκέντρωση των 10ppm η αραιώση των 10ml γινόταν στα 100ml, ενώ για τη συγκέντρωση των 5ppm γινόταν αραιώση των 10ml στα 25ml. Κατ' αυτόν τον τρόπο, οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων των μετάλλων βρισκόταν στο εύρος τιμών μέτρησης του οργάνου, οπότε ακολουθώντας τις οδηγίες της οργάνου, γινόταν οι μετρήσεις της πτώσης της συγκέντρωσης. Τέλος, πρέπει να αναφερθεί ότι οι τιμές του οργάνου, πολλαπλασιάζονταν με κάποιο συντελεστή, ώστε να έχουμε τις τιμές της πραγματικής πτώσης της συγκέντρωσης, λόγω των αραιώσεων που προηγήθηκαν για να γίνουν οι μετρήσεις στο εύρος τιμών μέτρησης του οργάνου.



Φωτογραφία 2 –Σπεκτροφωτόμετρο

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ & ΣΥΖΗΤΗΣΗ

### 3.1 Εισαγωγή

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της πτώσης της συγκέντρωσης των διαλυμάτων των μετάλλων ( $\text{Cu}^{+2}$ ,  $\text{Fe}^{+3}$  και  $\text{Cr}^{+6}$ ) με τη χρήση οκτώ δειγμάτων λιγνίτη και τύρφης, ως μέσα προσρόφησης. Οι τιμές παρουσιάζουν ιδιαίτερο ενδιαφέρον, τόσο για τα μη ενεργοποιημένα, όσο και για τα ενεργοποιημένα δείγματα. Παρουσιάζονται οι μεταβολές στην τιμή της συγκέντρωσης μετά την πάροδο 1/2, 1, 2 και 24 ωρών ανάδευσης, και επίσης καταγράφεται και η μεταβολή της τιμής του pH. Επίσης, έχει υπολογιστεί και ο συντελεστής q, ο αδιάστατος συντελεστής απομάκρυνσης, ο οποίος ορίζεται ως εξής:

$$q = \frac{(C_o - C) * V_{\text{διαλ}}}{m_{\text{δείγμ}}} \quad (\text{mg/g})$$

όπου:

$C_o$  = η αρχική συγκέντρωση των διαλυμάτων των μετάλλων, σε mg/L

$C$  = η συγκέντρωση των διαλυμάτων των μετάλλων κατά τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή, σε mg/L

$V_{\text{διαλ}}$  = ο όγκος του διαλύματος των μετάλλων, ο οποίος σε κάθε περίπτωση είναι σταθερός και ισούται με 0,2L

$m_{\text{δείγμ}}$  = η ποσότητα του δείγματος που προστίθεται κάθε φορά στα 0,2L του διαλύματος κάθε μετάλλου, και παραμένει αμετάβλητη καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, και είναι ίση με 0,1gr

### 3.2 Απομάκρυνση ιόντων Χαλκού ( $\text{Cu}^{+2}$ )

Στην περίπτωση του μετάλλου του χαλκού, εκτελέστηκαν πειράματα σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, στη συγκέντρωση των 10 και 30 ppm. Και στις δύο περιπτώσεις τα πειράματα έγιναν κατά τον ίδιο τρόπο, με τη μόνη διαφορά ότι στην περίπτωση των 10 ppm το pH ρυθμίστηκε σε περιοχές τιμών 9,5-10 και 7, ενώ στην περίπτωση των 30 ppm το pH ρυθμίστηκε σε περιοχές τιμών 7 και 4-5,5. Μετρήθηκε η τιμή της συγκέντρωσης μετά την πάροδο 1, 2 και 24 ωρών ανάδευσης, και γινόταν και παράλληλη μέτρηση της τιμής του pH. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων,

καθώς και η μεταβολή της τιμής του pH, και δίδονται αναλυτικές εξηγήσεις μελετώντας τη συμπεριφορά του κάθε δείγματος χωριστά.

### 3.2.1 Απομάκρυνση ιόντων Χαλκού ( $\text{Cu}^{+2}$ ) – Συγκέντρωση 10 ppm

Αρχικά έγιναν κάποια πειράματα για να εξεταστεί κατά πόσο η ενεργοποίηση των δειγμάτων ενίσχυσε την ιοντοεναλλακτική τους ικανότητα ή όχι. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται ενδεικτικά τα αποτελέσματα μετρήσεων για το μη ενεργοποιημένο και ενεργοποιημένο δείγμα ΚΠ3, μετά την πάροδο 1 και 2 ωρών ανάδευσης, σε τιμή αρχικού pH μεταξύ 6 και 7.

Πίνακας 3.2.1.1. Δείγμα ΚΠ3 – Ενεργοποιημένο και Μη Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ3 Μη Ενεργοποιημένο			ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ3 Ενεργοποιημένο		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C(ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	6,93	10	-	6,16
1	5,775	8,45	6,41	1,65	16,7	6,98
2	6,1	7,8	5,91	1,625	16,75	6,82

Είναι εμφανές ότι η ενεργοποίηση λειτούργησε θετικά στην περίπτωση του χαλκού, για το δείγμα ΚΠ3. Δηλαδή, με την προσθήκη HCl 1M και NaOH 1M, απελευθερώθηκαν ενεργές ομάδες, ικανές για την ανταλλαγή ιόντων με το ιόντα του χαλκού, και συνεπώς ενισχύθηκε κατά πολύ η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του δείγματος. Από τις τιμές του συντελεστή q, βλέπουμε πως μετά από 1 ώρα, για το μη ενεργοποιημένο δείγμα  $q=8,45\text{mg/g}$ , ενώ για το ενεργοποιημένο,  $q=16,7\text{mg/g}$ , σχεδόν είναι διπλάσια η τιμή του. Αυτή η ένδειξη μας οδήγησε στο να ασχοληθούμε αποκλειστικά με τα ενεργοποιημένα δείγματα, όπου σημειώθηκε και πολύ μεγαλύτερη πτώση στην τιμή της συγκέντρωσης του διαλύματος του χαλκού, για όλα τα δείγματα.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων σε δύο διαφορετικές περιοχές τιμών του pH, 9-9,5 και 6, για τα ενεργοποιημένα δείγματα MT1, MT2 και MT3. Οι μετρήσεις έγιναν μετά την πάροδο 1, 2 και 24 ωρών. Επίσης, αναγράφεται και η μεταβολή της τιμής του pH του διαλύματος του χαλκού.

Πίνακας 3.2.1.2 Δείγμα MT1 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT1			ΔΕΙΓΜΑ: MT1		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	9,9	10	-	6,1
1	8,775	2,45	9,47	6,625	6,75	8,40
2	7,45	5,1	8,45	4,6	10,8	7,55
24	2,6	14,8	7,02	2,35	15,3	6,39

Πίνακας 3.2.1.3 Δείγμα MT2 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT2			ΔΕΙΓΜΑ: MT2		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	8,75	10	-	6,2
1	7,325	5,35	9,57	5,025	9,95	8,48
2	6,175	7,65	8,58	4,15	11,7	7,96
24	2,2	15,6	7,12	2,12	15,76	6,87

Πίνακας 3.2.1.4 Δείγμα MT3 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT3			ΔΕΙΓΜΑ: MT3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	9,51	10	-	6,36
1	8,175	3,65	9,62	7,25	5,5	9,48
2	6,6	6,8	9,03	5,1	9,8	8,99
24	2,15	15,7	7,18	2,375	15,25	7,68

Για τα δείγματα της κατηγορίας MT, τα οποία προέρχονται από την περιοχή της Μακεδονίας, βλέπουμε ότι το pH παίζει καθοριστικό ρόλο στην κινητική της αντίδρασης της ιοντοανταλλαγής. Η διακύμανση των τιμών του επηρεάζει κατά πολύ τη μεταβολή του συντελεστή q.

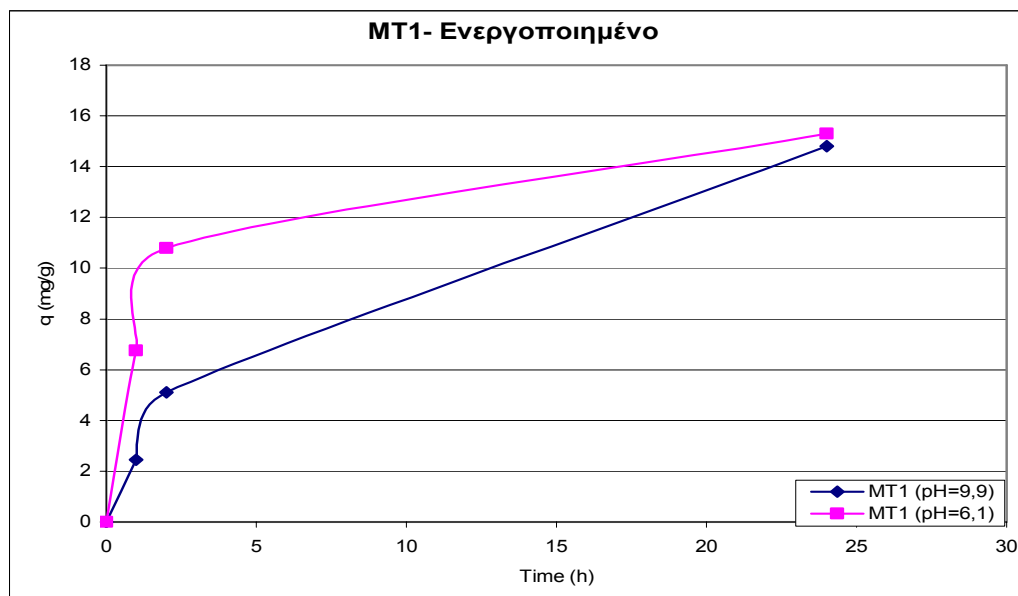
Αρχικά, θα πρέπει να πούμε ότι έχουμε ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα όταν το pH κυμαίνεται σε τιμές κοντά στο 6. Μια σημαντική διαφορά που διακρίνουμε μεταξύ των δύο διαφορετικών περιοχών τιμών του pH, είναι ότι όταν το pH είναι κοντά στο 6, παρατηρούμε μια περισσότερο απότομη αύξηση του συντελεστή q κατά την πρώτη ώρα, απ' ότι συμβαίνει όταν το pH είναι ίσο με 10. Βέβαια, μετά την πάροδο των 24 ωρών, η τιμή του q κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα. Χαρακτηριστικά, το MT2 είναι το δείγμα που

παρουσιάζει την καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τα MT1 και MT3, έχει τον μεγαλύτερο συντελεστή απομάκρυνσης. Βέβαια, αυτό οφείλεται και στην υψηλή τιμή της ιοντοεναλλακτικής του ικανότητας, σε σύγκριση με τα MT1 και MT3. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, οι τιμές για το MT1 είναι 92,34%, για το MT3 είναι 100,84%, ενώ για το MT2 είναι 115,8%.

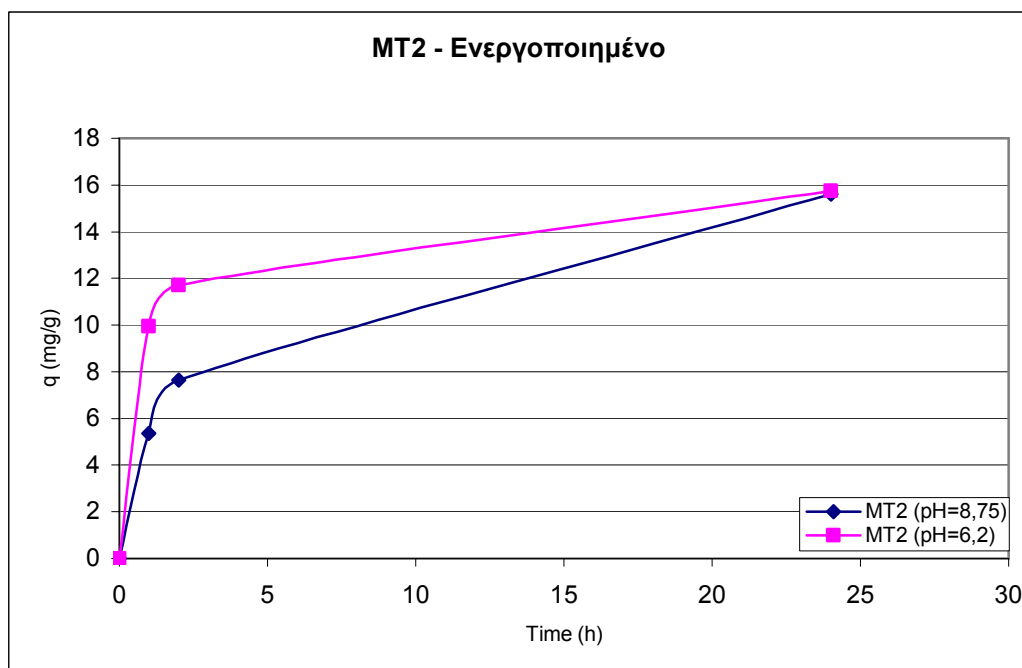
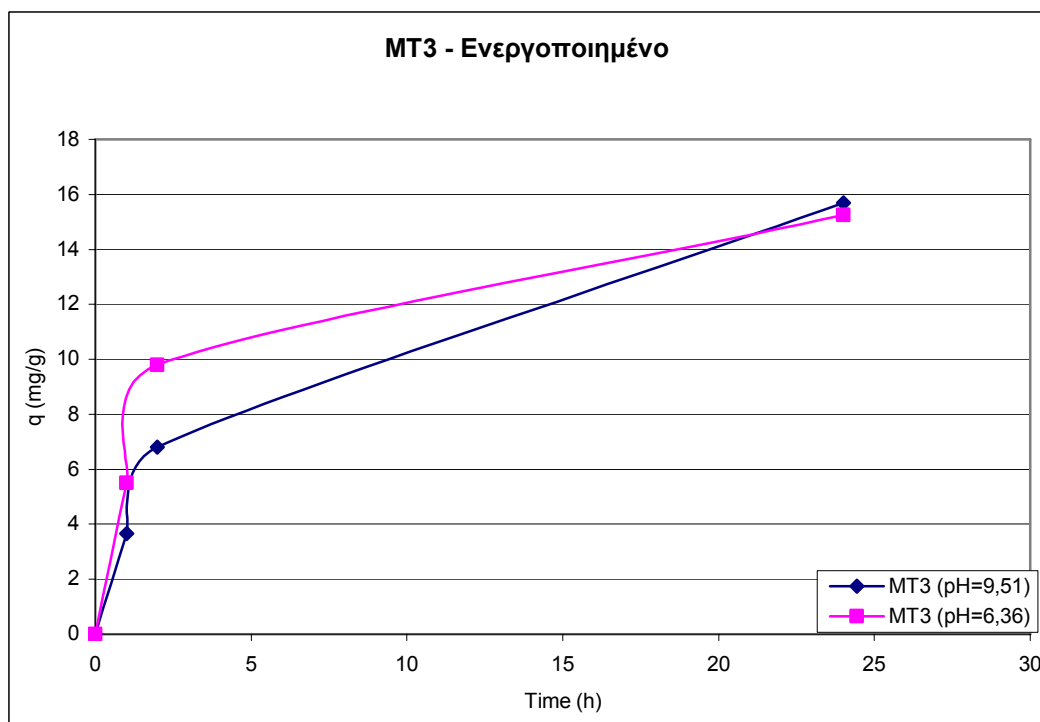
Όσον αφορά τη διακύμανση των τιμών του pH, πρέπει να σχολιάσουμε ότι η τιμή του αυξάνει μετά την πρώτη ώρα, γεγονός που οφείλεται στην προσθήκη της ποσότητας του δείγματος που έχει υποστεί ενεργοποίηση. Η αρχική τιμή του pH που αναγράφεται στους πίνακες αναφέρεται στο διάλυμα του χαλκού, χωρίς την προσθήκη της ποσότητας του δείγματος. Στη συνέχεια, βλέπουμε ότι κατά τη δεύτερη ώρα η τιμή του pH ελαττώνεται όσο το  $q$  αποκτά τη μέγιστη τιμή του. Δηλαδή, με την πάροδο του χρόνου ο συντελεστής  $q$  παρουσιάζει μια αυξητική τάση.

Παρακάτω βλέπουμε τα γραφήματα στα οποία φαίνεται πιο έντονα αυτή η απότομη πτώση της συγκέντρωσης, σε  $\text{pH} \approx 6$ . Επίσης είναι εμφανές ότι τα δείγματα έχουν καλύτερη απόδοση σε  $\text{pH} \approx 6$ , και όχι σε υψηλότερο.

Γράφημα 3.2.1.1 MT1 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε  $\text{pH}=9,9$  και  $\text{pH}=6,1$





Γράφημα 3.2.1.2 MT2 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε  $\text{pH}=8,75$  και  $\text{pH}=6,2$ Γράφημα 3.2.1.3 MT3 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε  $\text{pH}=9,51$  και  $\text{pH}=6,36$ 

Είναι εμφανές ότι μετά την πάροδο 24 ωρών, ο συντελεστής  $q$  κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα, δηλαδή έχει πιθανόν επέλθει κορεσμός της ίδιας επιφάνειας του προσροφητικού μέσου στο ίδιο σημείο, και για τις δύο περιοχές τιμών του  $\text{pH}$ , και έχει τη μέγιστη τιμή

του στο συγκεκριμένο χρονικό σημείο. Συγκεκριμένα για το δείγμα MT2, φαίνεται πολύ καθαρά η απότομη πτώση της συγκέντρωσης, σε σχέση με τα MT1 και MT3. Βέβαια, βλέποντας τη μορφή των καμπυλών, δεν είμαστε σε θέση να γνωρίζουμε εάν βρισκόμαστε σε ισορροπία.

Επίσης, παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα ενεργοποιημένα δείγματα TH1, TH2 και TH3, για περιοχές τιμών του pH 9-10 και 6-7. Ομοίως, φαίνεται καθαρά ότι έχουμε καλύτερα αποτελέσματα στην περιοχή τιμών του pH 6-7.

Πίνακας 3.2.1.5 Δείγμα TH1 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH1			ΔΕΙΓΜΑ: TH1		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	9,98	10	-	6,38
1	5,725	8,55	10,13	3,975	12,05	9,23
2	4,775	10,45	9,75	3,7	12,6	8,75
24	4,55	10,9	9,48	3,875	12,25	8,72

Πίνακας 3.2.1.6 Δείγμα TH2 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH2			ΔΕΙΓΜΑ: TH2		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	10,15	10	-	6,49
1	9	2	10,24	7,3	5,4	9,72
2	8,475	3,05	9,92	5,65	8,7	9,13
24	2,8	14,4	7,98	3,125	13,75	8,21

Πίνακας 3.2.1.7 Δείγμα TH3 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH3			ΔΕΙΓΜΑ: TH3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	10,04	10	-	6,57
1	5,5	9	9,95	4,95	10,1	9,26
2	4,5	11	9,56	3,45	13,1	8,90
24	3,75	12,5	9,03	2,925	14,15	8,36

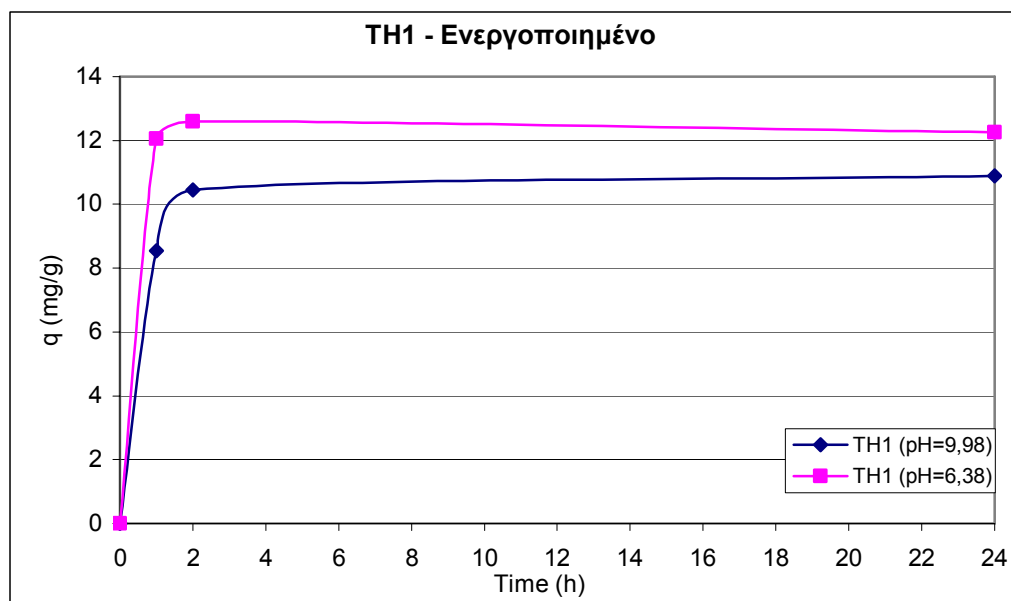
Για τα δείγματα της κατηγορίας TH, αρχικά βλέπουμε ότι όταν το pH είναι κοντά στο 7, έχουμε επίσης μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή  $q$ . Χαρακτηριστικά, για τα δείγματα TH1 και TH3, μπορούμε να πούμε ότι, ίσως μετά την πάροδο των δύο ωρών σταματά να συμβαίνει το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής, και βρισκόμαστε σε κατάσταση ισορροπίας, πράγμα που φαίνεται πιο έντονα για το TH1. Αυτό επίσης παρατηρείται και όταν το pH είναι ίσο με 10.

Για το δείγμα TH2 δεν παρατηρείται το ίδιο. Σε pH ίσο με 6,49 βλέπουμε ότι παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά, έχουμε μεγαλύτερη τιμή του συντελεστή  $q$  μετά την πρώτη και δεύτερη ώρα ανάδευσης, όπου παρατηρούμε μια σταδιακή αύξηση της τιμής του, μέχρι και την 24<sup>η</sup> ώρα, όπου διπλασιάζεται η τιμή του. Σε pH βασικό, μετά την πρώτη και δεύτερη ώρα ανάδευσης ο συντελεστής  $q$  παρουσιάζει μια ομαλή εκθετική αύξηση, ενώ μετά την πάροδο 24 ωρών τετραπλασιάζεται και ξεπερνά τον αντίστοιχο συντελεστή  $q$  σε pH=6,5. Αυτό μπορεί να μας οδηγήσει στο συμπέρασμα πως πιθανότατα μέχρι το διάστημα των δύο πρώτων ωρών έχει επέλθει ισορροπία στην αντίδραση της ιοντοανταλλαγής, έχουν καλυφθεί οι ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του δείγματος, ενώ κάποια στιγμή μεταξύ των 2 και 24 ωρών, η διαδικασία της ιοντοανταλλαγής συνεχίζει να συμβαίνει με στόχο πλέον να καλυφθούν οι ενεργές θέσεις στο εσωτερικό του δείγματος. Δηλαδή, τα ιόντα που έχουν απομείνει στο διάλυμα του χαλκού εναλλάσσονται με ιόντα ενεργών ομάδων που βρίσκονται στο εσωτερικό του προσροφητικού μέσου.

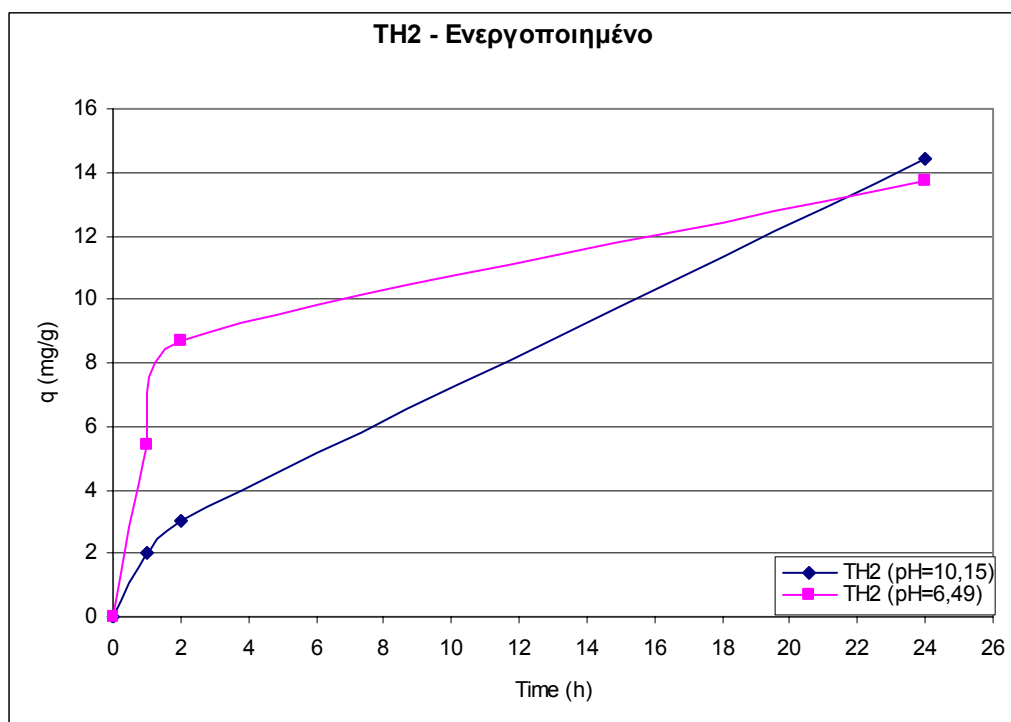
Όσον αφορά την τιμή του pH κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, βλέπουμε μια παρόμοια συμπεριφορά με τα δείγματα της κατηγορίας MT. Δηλαδή, αρχικά η τιμή του pH ανυψώνεται με την προσθήκη του δείγματος, κατά την πρώτη ώρα, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μια μικρή πτώση της τιμής του, αντιστρόφως ανάλογη με την αύξηση του συντελεστή  $q$ . Δηλαδή, η πτώση της τιμής του pH συνοδεύεται με αύξηση της απόδοσης των δειγμάτων.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα γραφήματα για τα δείγματα TH1, TH2 και TH3, όπου, φαίνεται η ενδεχόμενη κατάσταση ισορροπίας της αντίδρασης της ιοντοανταλλαγής για τα TH1 και TH3. Για το TH2, βλέπουμε τη διαφορετική συμπεριφορά, η οποία περιγράφηκε παραπάνω.

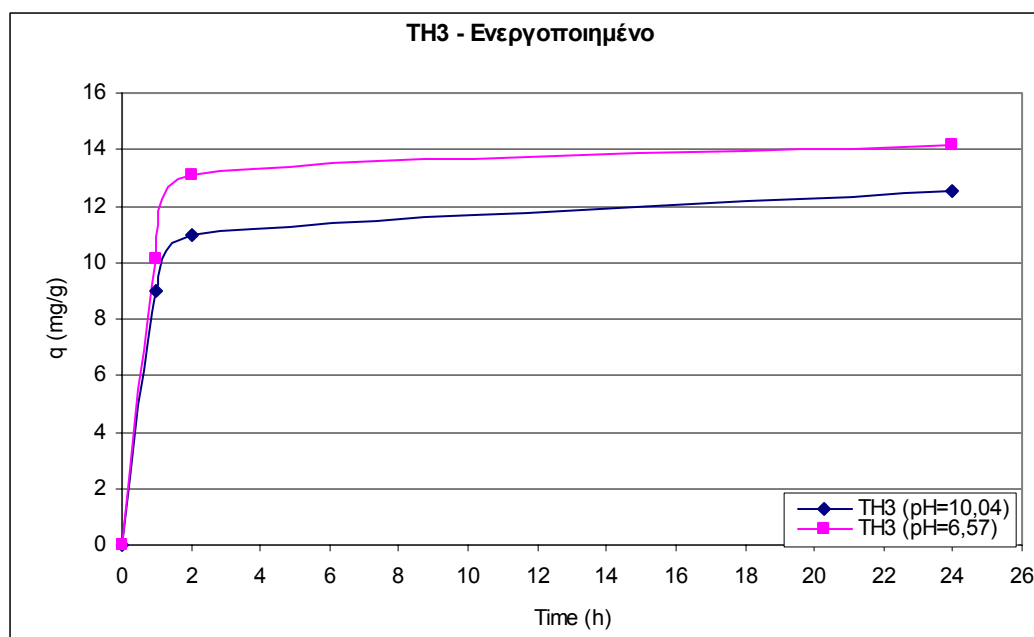
Γράφημα 3.2.1.4 TH1 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε  $pH=9,98$  και  $pH=6,38$



Γράφημα 3.2.1.5 TH2 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε  $pH=10,15$  και  $pH=6,49$



Γράφημα 3.2.1.6 TH3 - Μεταβολή του συντελεστή q με το χρόνο, σε pH=10,04 και pH=6,57



Επιπλέον, αξίζει να αναφέρουμε πως καλύτερη συμπεριφορά εκ των τριών δειγμάτων, παρουσιάζει το TH3, πράγμα το οποίο φαίνεται και από το παραπάνω γράφημα. Μπορεί να μην υπάρχει μια τόσο απότομη αύξηση του συντελεστή q κατά την πρώτη ώρα, όπως συμβαίνει για το TH1, αλλά μετά την πάροδο των 24 ωρών έχει την καλύτερη απόδοση. Αυτό οφείλεται κατά πολύ στην τιμή της ιοντοεναλλακτικής του ικανότητας, η οποία είναι υψηλότερη σε σύγκριση με τα TH1 και TH2, και ισούται με 132,34%.

Τέλος, παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα ενεργοποιημένα δείγματα ΚΠ3 και ΚΠ4 από την περιοχή της Κρήτης, για περιοχές τιμών του pH 9-10 και 6-7.

Πίνακας 3.2.1.8 Δείγμα ΚΠ3 – Ενεργοποιημένο

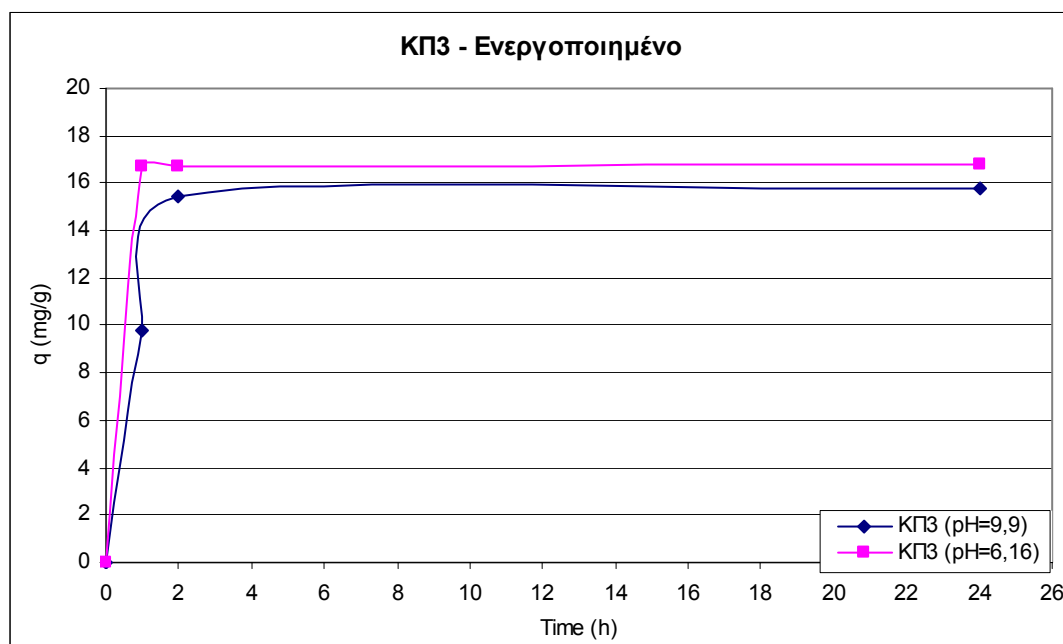
ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ3			ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	9,9	10	-	6,16
1	5,1	9,8	8,76	1,65	16,7	6,98
2	2,275	15,45	7,86	1,625	16,75	6,82
24	2,1	15,8	7,57	1,6	16,8	6,7

Πίνακας 3.2.1.9 Δείγμα ΚΠ4 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ4			ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ4		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	9,65	10	-	6,31
1	4,45	11,1	8,20	3,475	13,05	5,95
2	2,875	14,25	6,95	3,325	13,35	5,94
24	1,525	16,95	6,07	1,495	17,01	5,01

Για τα δείγματα της κατηγορίας ΚΠ, από την περιοχή της Κρήτης, βλέπουμε πως έχουμε πολύ καλύτερα αποτελέσματα, σε σύγκριση με τα δείγματα από την περιοχή της Θεσσαλίας και της Μακεδονίας. Σε περιοχές τιμών του pH μεταξύ 6-7, παρατηρούμε ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα, όπως και στα προηγούμενα δείγματα. Ιδιαίτερα στην περίπτωση του ΚΠ3 έχουμε απότομη αύξηση του συντελεστή q κατά την πρώτη ώρα, για αρχικό pH ίσο με 6,16. Συγκριτικά με το ΚΠ4, το ΚΠ3 παρουσιάζει μεγαλύτερη τιμή ιοντοεναλλακτικής ικανότητας, γεγονός το οποίο επιβεβαιώνεται και από τα παραπάνω αποτελέσματα. Μετά την πάροδο 1 ώρας η τιμή του συντελεστή q ισούται με 16,7 και κατόπιν σταθεροποιείται. Μπορούμε να πούμε με σιγουριά ότι επέρχεται ισορροπία αμέσως μετά την πρώτη ώρα κιόλας. Αυτό φαίνεται πολύ καθαρά και στο παρακάτω γράφημα.

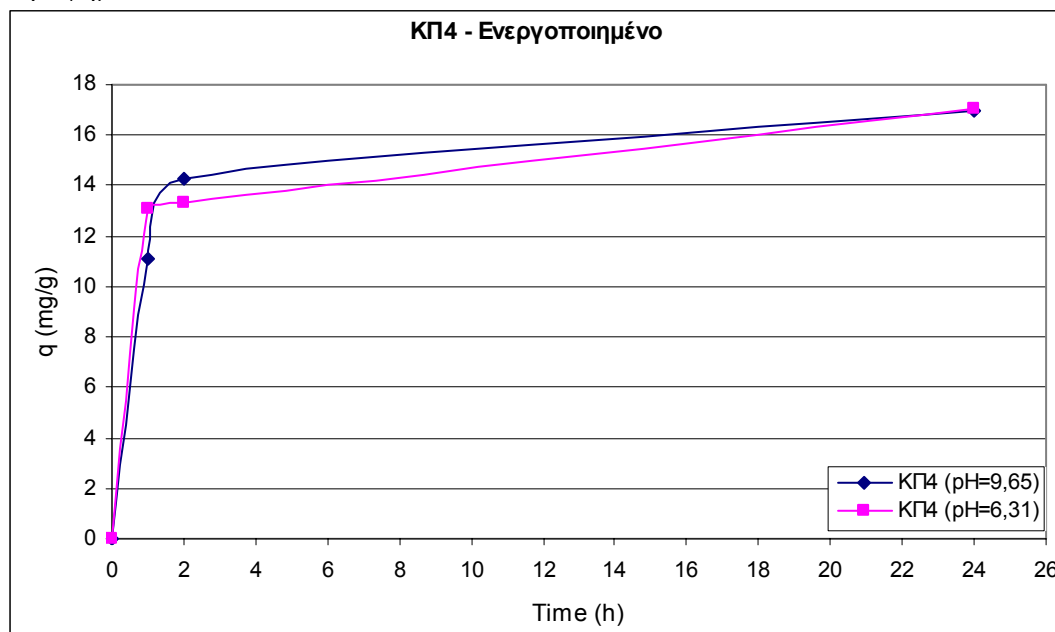
Γράφημα 3.2.1.7 ΚΠ3 - Μεταβολή του συντελεστή q με το χρόνο, σε pH=9,9 και pH=6,16



Όσον αφορά τη διακύμανση των τιμών του pH, δεν παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά με τα προηγούμενα δείγματα (MT, TH). Για αρχικό pH περίπου ίσο με 6, βλέπουμε πως η τιμή του pH κατά την πρώτη ώρα (μετά την προσθήκη του δείγματος) δεν αυξάνεται σε τιμές κοντά στο 9, αλλά κυμαίνεται σχεδόν στα ίδια επίπεδα. Συγκεκριμένα, για το ΚΠ3 υπάρχει μια μικρή αύξηση, ενώ για το ΚΠ4, μια μικρή πτώση. Στη συνέχεια, παρατηρείται σταδιακή πτώση της τιμής του, έως και την 24<sup>η</sup> ώρα, με ταυτόχρονη αύξηση της τιμής του συντελεστή q, πράγμα το οποίο συνέβαινε και για τα δείγματα των άλλων δύο κατηγοριών.

Σε βασικό pH, η συμπεριφορά του δείγματος είναι ελαφρώς διαφορετική. Η διαφορά είναι ότι δεν έχουμε τόσο μεγάλη τιμή του συντελεστή q κατά την πρώτη ώρα. Ο συντελεστής q εκείνη τη στιγμή είναι ίσος με 9,8 σε pH βασικό, ενώ σε pH σχεδόν ουδέτερο είναι ίσος με 16,7, δηλαδή σχεδόν διπλάσιος. Στη συνέχεια όμως βλέπουμε πως έχουμε την ίδια εξέλιξη, ο συντελεστής q κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και για τις δύο τιμές pH, και όπως φαίνεται και από το γράφημα 3.2.1.7, πιθανότατα αποκαθίσταται ισορροπία στην αντίδραση της ιοντοανταλλαγής.

Το δείγμα ΚΠ4 δεν παρουσιάζει τόσο καλή απόδοση όσο το ΚΠ3. Σε αρχικό pH ίσο με 6,31 ο συντελεστής q κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα για τις δύο πρώτες ώρες, ενώ, μετά την πάροδο 24 ωρών, έχει ελαφρώς μεγαλύτερη τιμή. Σε pH βασικό, το ΚΠ4 δεν παρουσιάζει τόσο καλή απόδοση, αν εξαιρέσουμε τη δεύτερη ώρα, όπου η τιμή του συντελεστή q είναι ελαφρώς μεγαλύτερη απ' ό,τι σε pH ουδέτερο. Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η συμπεριφορά του ΚΠ4, σε pH βασικό και ουδέτερο.

Γράφημα 3.2.1.8 ΚΠ4 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε  $\text{pH}=9,65$  και  $\text{pH}=6,31$ 

Όσον αφορά τη διακύμανση των τιμών του  $\text{pH}$  με την πάροδο του χρόνου, παρατηρείται η ίδια συμπεριφορά όπως και για το ΚΠ3. Επίσης, παρατηρείται σταδιακή πτώση της τιμής του  $\text{pH}$ , η οποία συνοδεύεται με παράλληλη αύξηση του συντελεστή  $q$ .

Κατόπιν της εξέτασης της συμπεριφοράς των οκτώ δειγμάτων, είμαστε σε θέση να πούμε πως καθοριστικός παράγοντας κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ήταν το  $\text{pH}$ . Διαπιστώθηκε, πως για τη συγκέντρωση των 10 ppm του διαλύματος του χαλκού, η ευνοϊκότερη περιοχή τιμών του  $\text{pH}$  ήταν μεταξύ 6 και 7. Σ' αυτές τις τιμές σημειώθηκαν οι μεγαλύτερες τιμές του συντελεστή απομάκρυνσης  $q$ . Σε βασικό  $\text{pH}$  δεν παρατηρήθηκε τόσο καλή απόδοση των δειγμάτων, σε γενικές γραμμές. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: Καθώς αυξάνει η τιμή του  $\text{pH}$  στο διάλυμα, αυξάνουν τα υδροξυλιόντα στο διάλυμα, τα οποία δρουν ανταγωνιστικά με τα ιόντα των μετάλλων. Συγκεκριμένα, καλύπτουν, με δεσμούς υδρογόνου, τις ομάδες κατιόντων υδρογόνου που βρίσκονται στο προσροφητικό μας μέσο. Συνεπώς, η ανύψωση της τιμής του  $\text{pH}$  δρα κατασταλτικά στο φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής.

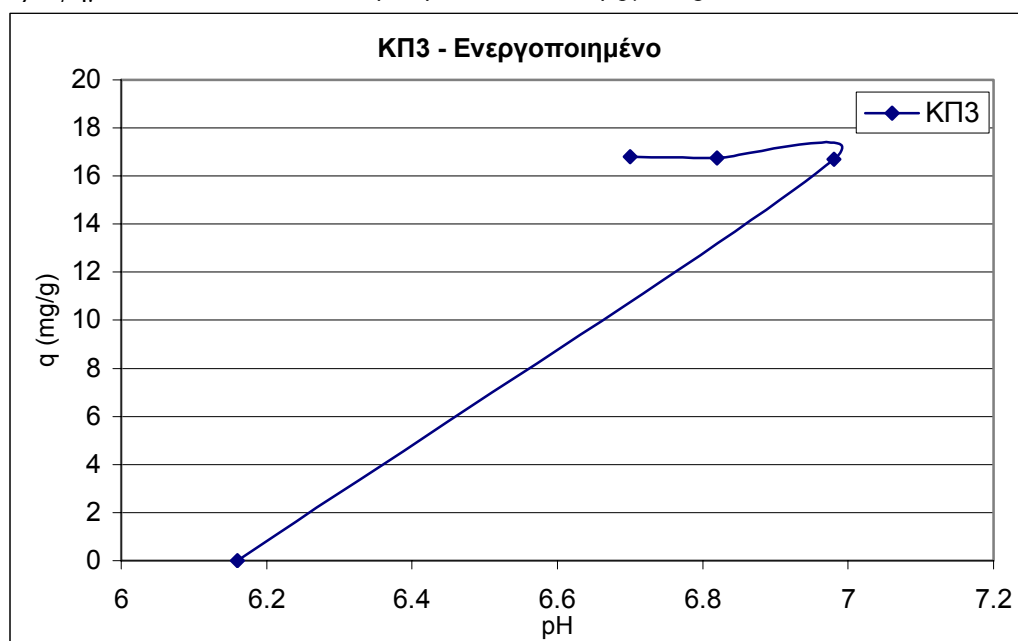
Ωστόσο, συγκρίνοντας τα αποτελέσματα για τα δείγματα ΚΠ3 και ΚΠ4 σε βασικό  $\text{pH}$ , με τα αποτελέσματα των κατηγοριών ΤΗ και ΜΤ σε  $\text{pH}$  σχεδόν ουδέτερο, βλέπουμε ότι τα ΚΠ παρουσιάζουν πολύ καλύτερη συμπεριφορά, ακόμη και σε βασικό  $\text{pH}$ . Αυτή η διαπίστωση μας οδηγεί να συμπεράνουμε πως τα δείγματα από την περιοχή της Κρήτης



παρουσιάζουν την καλύτερη συμπεριφορά λόγω της σύστασής τους. Ενδέχεται να περιλαμβάνουν κάποιες ενεργές ομάδες οι οποίες να παίζουν σημαντικό ρόλο στις διεργασίες ιοντοανταλλαγής και ρόφησης.

Θα είχε πολύ ενδιαφέρον να δούμε τη μεταβολή της τιμής του pH σε συνάρτηση με το συντελεστή απομάκρυνσης  $q$ . Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται η συσχέτιση αυτών των δύο παραγόντων, για το δείγμα ΚΠ3.

Γράφημα 3.2.1.9 ΚΠ3 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το pH



Έστω και για μικρή περιοχή τιμών του pH, βλέπουμε ότι υπάρχει μια σημαντική συσχέτιση μεταξύ της τιμής του pH και του συντελεστή  $q$ . Αρχικά βλέπουμε πως με την προσθήκη του δείγματος παρατηρείται ανύψωση της τιμής του pH, αλλά από την πρώτη ώρα και μετά, η μικρή πτώση της τιμής του pH συνοδεύεται με πολύ μικρή αύξηση της τιμής του συντελεστή  $q$ .

### 3.2.2 Απομάκρυνση ιόντων Χαλκού ( $\text{Cu}^{+2}$ ) – Συγκέντρωση 30 ppm

Αρχικά, όπως και για τη συγκέντρωση των 10 ppm, έγινε μια σύγκριση μεταξύ μη ενεργοποιημένων και ενεργοποιημένων δειγμάτων. Ενδεικτικά, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων για το δείγμα ΚΠ3, σε  $\text{pH} \approx 7$ .

Πίνακας 3.2.2.1. Δείγμα ΚΠ3 – Ενεργοποιημένο και Μη Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ3 Μη Ενεργοποιημένο			ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ3 Ενεργοποιημένο		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	6,85	30	-	7,04
1	11,4	37,2	6,45	2,5	55	7,03
2	10,7	38,6	6,10	2,9	54,2	6,81

Είναι εμφανές πως και για τη συγκέντρωση των 30 ppm, τα ενεργοποιημένα δείγματα παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά. Αυτό μας οδηγεί στο να ασχοληθούμε αποκλειστικά με τα ενεργοποιημένα δείγματα, όπως και στην περίπτωση των 10 ppm.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα μετρήσεων για τα οκτώ δείγματα. Αξίζει να αναφέρουμε πως σε αυτή τη σειρά των πειραμάτων οι περιοχές τιμών του pH ήταν διαφορετικές. Δεδομένου ότι στην περίπτωση των 10 ppm είχαμε καλύτερα αποτελέσματα για pH σχεδόν ουδέτερο, επιλέξαμε να συνεχίσουμε τα πειράματα ρυθμίζοντας το pH σε περιοχές τιμών 6-7, και σε ακόμη χαμηλότερες, 4-5,5. Κατά τ' άλλα, τα πειράματα διεξήχθησαν όπως και προηγουμένως, δηλαδή παίρναμε μετρήσεις μετά την πρώτη, δεύτερη και 24<sup>η</sup> ώρα ανάδευσης, και γινόταν και παράλληλη μέτρηση της τιμής του pH.

Αρχικά, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δείγματα από την περιοχή της Μακεδονίας (MT1, MT2 και MT3).

Πίνακας 3.2.2.2 Δείγμα MT1 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT1			ΔΕΙΓΜΑ: MT1		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	7,04	30	-	5,6
1	10,3	39,4	8,42	10,4	39,2	6,08
2	16,8	26,4	8,75	8,4	43,2	6,06
24	13	34	8,37			

Πίνακας 3.2.2.3 Δείγμα MT2 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT2			ΔΕΙΓΜΑ: MT2		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	6,92	30	0	5,23
1	8	44	9,74	5,9	48,2	5,88
2	16,9	26,2	9,85	5,1	49,8	6,07
24	12	36	9,67			

Πίνακας 3.2.2.4 Δείγμα MT3 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT3			ΔΕΙΓΜΑ: MT3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	7	30	0	5,25
1	16,5	27	7,78	9,8	40,4	6,16
2	21,8	16,4	7,94	6,5	47	6,21
24	7,5	45	7,53			

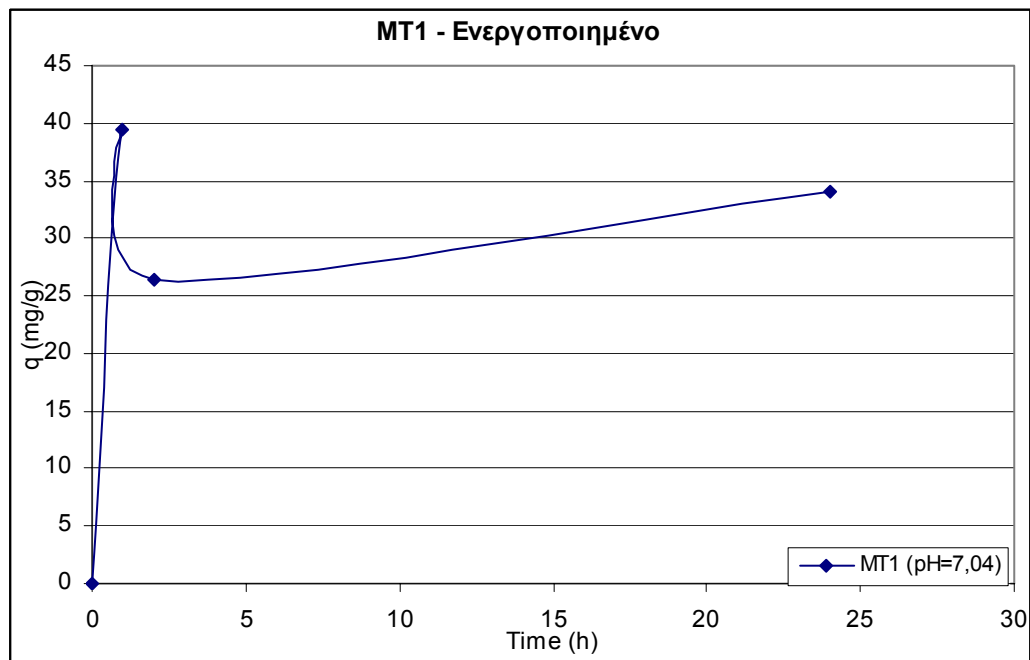
Σε πρώτη φάση, μπορούμε να πούμε πως για τη συγκέντρωση των 30 ppm σημειώνεται καλύτερη απόδοση των δειγμάτων της κατηγορίας MT, σε pH κοντά στο 5. Δηλαδή, βλέπουμε ότι σε ακόμη χαμηλότερο pH έχουμε ακόμη καλύτερα αποτελέσματα. Βέβαια, αξίζει να αναφέρουμε, πως συγκρίνοντας την απόδοση των δειγμάτων από την περιοχή της Μακεδονίας (MT) στις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, σημειώνονται σαφώς καλύτερα αποτελέσματα στη μεγαλύτερη συγκέντρωση, των 30 ppm.

Από τα τρία δείγματα καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το MT2 με αρχικό pH 5,23, το οποίο έχει το μεγαλύτερο q, ίσο με 49,8, μετά τη δεύτερη ώρα. Είναι και το δείγμα με την υψηλότερη τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας. Σε γενικές γραμμές όμως θα μπορούσαμε να πούμε πως και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν μια ομαλή πτώση της τιμής της συγκέντρωσης, σε pH κοντά στο 5.

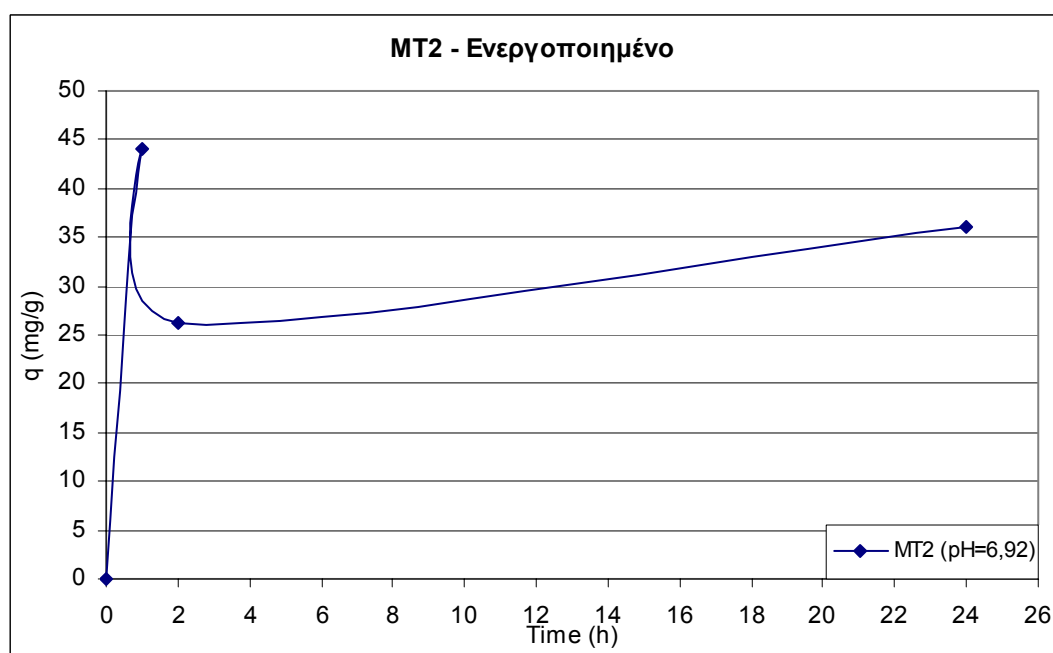
Αντίθετα, για pH κοντά στο 7, και τα τρία δείγματα παρουσίασαν μια περίεργη συμπεριφορά. Αρχικά, μετά την πάροδο της πρώτης ώρας έχουμε μια σημαντική αύξηση του συντελεστή q, κατά τη δεύτερη ώρα έχουμε πτώση – για το MT2 πτώση σχεδόν στη μισή τιμή –, και κατά την 24<sup>η</sup> ώρα αύξηση της τιμής του συντελεστή q. Συγκεκριμένα, για

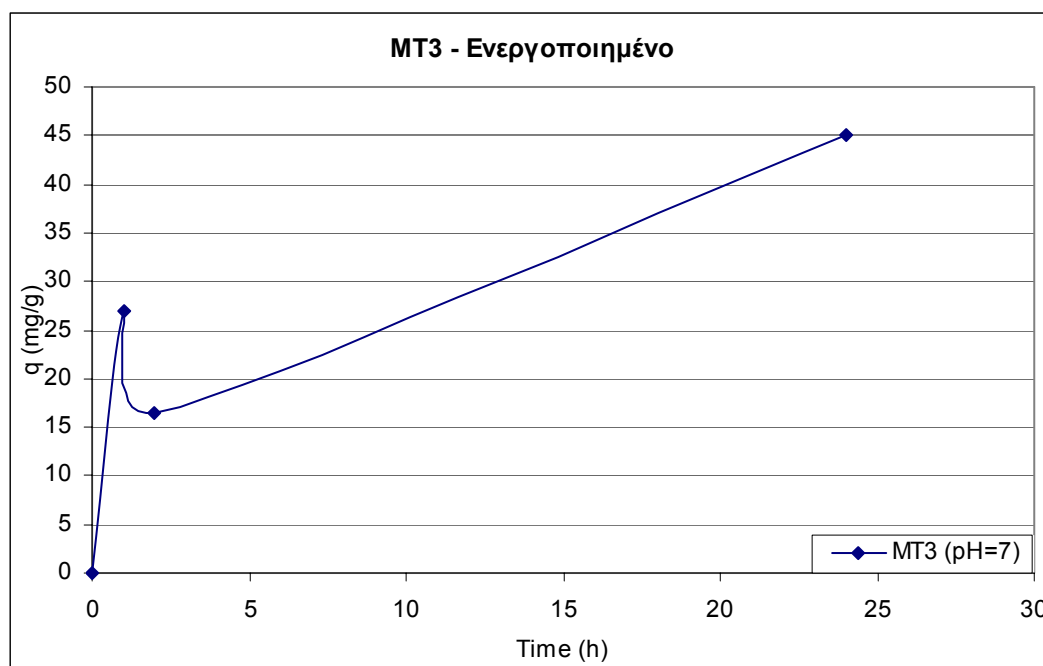
το MT3, ο συντελεστής  $q$  κατά την 24<sup>η</sup> ώρα είναι αρκετά υψηλότερος απ' ό,τι κατά την πρώτη ώρα. Στα παρακάτω γραφήματα φαίνεται πολύ πιο έντονα αυτή η παρατήρηση.

Γράφημα 3.2.2.1 MT1 – Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε pH=7,04



Γράφημα 3.2.2.2 MT2 – Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε pH=6,92



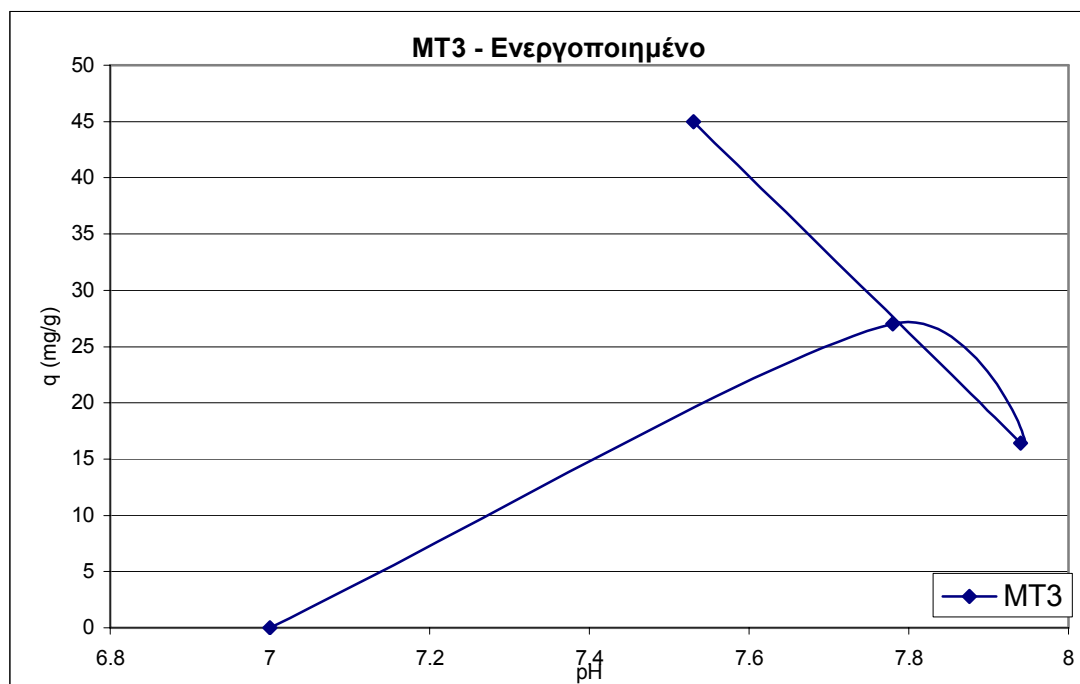
Γράφημα 3.2.2.3 MT3 – Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε pH=7

Μια πιθανή εξήγηση της παραπάνω συμπεριφοράς είναι ότι, κατά το χρονικό διάστημα της πρώτης ώρας συμβαίνει έντονη εναλλαγή κατιόντων μετάλλου από το διάλυμα με κατιόντα υδρογόνου από το προσροφητικό μέσο, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα την απότομη αύξηση του συντελεστή απομάκρυνσης  $q$ . Μετά την πρώτη ώρα όμως συμβαίνει το αντίθετο. Ο συντελεστής  $q$  μειώνεται, και παράλληλα παρατηρείται αύξηση της τιμής του pH. Αυτή η συμπεριφορά πιθανότατα σχετίζεται με τη συμπεριφορά του συνοδεύοντος ιόντος του μετάλλου. Μάλλον συμβαίνει μια αρκετά έντονη εναλλαγή μεταξύ του συνοδεύοντος ιόντος του μετάλλου στο διάλυμα και των υδροξυλίων που υπάρχουν στο ενεργοποιημένο δείγμα (δεδομένου ότι τα δείγματα υπέστησαν επεξεργασία με NaOH και HCl), και συνεπώς παρατηρείται μια έξοδος υδροξυλίων, από το δείγμα στο διάλυμα του χαλκού. Οπότε, αυξανόμενων των υδροξυλίων στο διάλυμα του χαλκού, έχουμε μια ανύψωση στην τιμή του pH. Με βάση αυτή την εξήγηση είναι λογικό να έχουμε και πτώση της τιμής του συντελεστή  $q$ .

Στη συνέχεια, μετά την πάροδο των 24 ωρών, βλέπουμε πως η τιμή του συντελεστή  $q$  αυξάνεται αισθητά, πράγμα το οποίο μας δείχνει πως συνεχίζουν να πραγματοποιούνται διεργασίες απομάκρυνσης των ιόντων χαλκού από το διάλυμα.

Μια σημαντική παράμετρος που θα έπρεπε να ληφθεί υπόψη σ' αυτή την περίπτωση, είναι η διακύμανση των τιμών του pH. Μελετώντας τις αντίστοιχες τιμές του pH για τις συγκεκριμένες χρονικές στιγμές, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι υπάρχει άμεση συσχέτιση μεταξύ του συντελεστή  $q$  και του pH. Χαρακτηριστικά, για το δείγμα MT3 φαίνεται έντονα αυτή η συσχέτιση, από το παρακάτω γράφημα.

Γράφημα 3.2.2.4 MT3 – Μεταβολή του pH με τον συντελεστή  $q$



Βλέπουμε πως καθώς το pH μειώνεται, μετά την πρώτη ώρα, η τιμή του συντελεστή  $q$  αυξάνει. Συγκεκριμένα, στη δεύτερη ώρα η τιμή του pH ανυψώνεται από 7,78 σε 7,94 ενώ ο συντελεστής  $q$  πέφτει από 27 σε 16,4 mg/g. Αντίθετα, κατά την 24<sup>η</sup> ώρα που η τιμή του pH πέφτει από 7,94 σε 7,53, παρατηρείται μια σημαντική αύξηση της τιμής του συντελεστή  $q$ , από 16,5 σε 45.

Αυτός ο συσχετισμός μπορεί να εξηγηθεί πολύ απλά, με βάση τη διεργασία της ιοντοανταλλαγής. Όπως προαναφέρθηκε, η ανύψωση της τιμής του pH δρα κατασταλτικά στην αντίδραση της ιοντοανταλλαγής, διότι έχουμε αύξηση των υδροξυλιόντων και ελάττωση των κατιόντων υδρογόνου στο διάλυμα του χαλκού. Ως γνωστόν τα κατιόντα υδρογόνου εναλλάσσονται με τα κατιόντα των μετάλλων, συνεπώς σε βασικό pH, η αντίδραση της ιοντοανταλλαγής δεν ενισχύεται, αλλά συμβαίνει το αντίθετο.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δείγματα από την περιοχή της Θεσσαλίας (TH1, TH2 και TH3). Κατά τον ίδιο τρόπο, έχουμε μετρήσεις μετά την πρώτη, δεύτερη και 24<sup>η</sup> ώρα ανάδευσης, και παράλληλη μέτρηση της τιμής του pH.

Πίνακας 3.2.2.5 Δείγμα TH1 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH1		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	7,28
1	23,7	12,6	10,05
2	22,6	14,8	9,78
24	12	36	8,45

Πίνακας 3.2.2.6 Δείγμα TH2 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH2			ΔΕΙΓΜΑ: TH2		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	7,33	30	-	3,96
1	26,8	6,4	9,45	11,3	37,4	6,13
2	25,7	8,6	8,71	9,1	41,8	6,18
24	13,2	33,6	7,51			

Πίνακας 3.2.2.7 Δείγμα TH3 – Ενεργοποιημένο

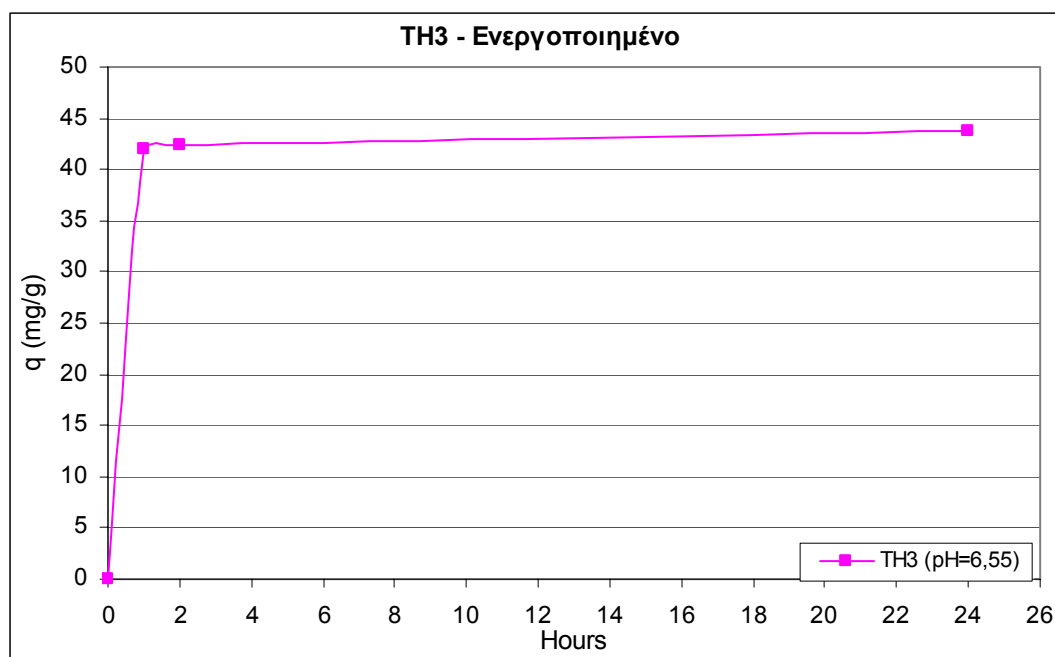
ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH3			ΔΕΙΓΜΑ: TH3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	6,55	30	-	4,18
1	9	42	7,57	7,3	45,4	7,35
2	8,8	42,4	7,42	7,9	44,2	6,99
24	8,1	43,8	7,52			

Αρχικά θα πρέπει να πούμε πως τα δείγματα της κατηγορίας TH, παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά σε  $pH \approx 4$  απ' ό τι σε  $pH \approx 7$ . Σε αντίθεση με τα δείγματα της προηγούμενης κατηγορίας, βλέπουμε ότι τα δείγματα από την περιοχή της Θεσσαλίας παρουσιάζουν καλύτερη συμπεριφορά σε συγκέντρωση 10 ppm.

Σε τιμές του pH κοντά στο 7, και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν μια ομαλή εκθετική αύξηση του συντελεστή q, και καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το TH3, το οποίο έχει

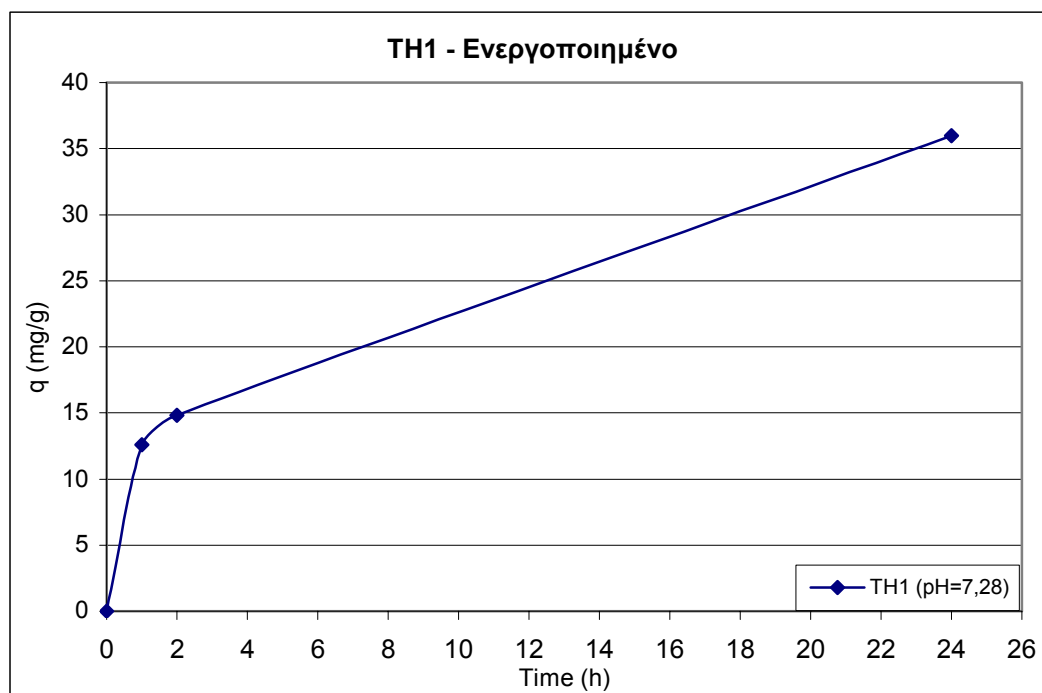
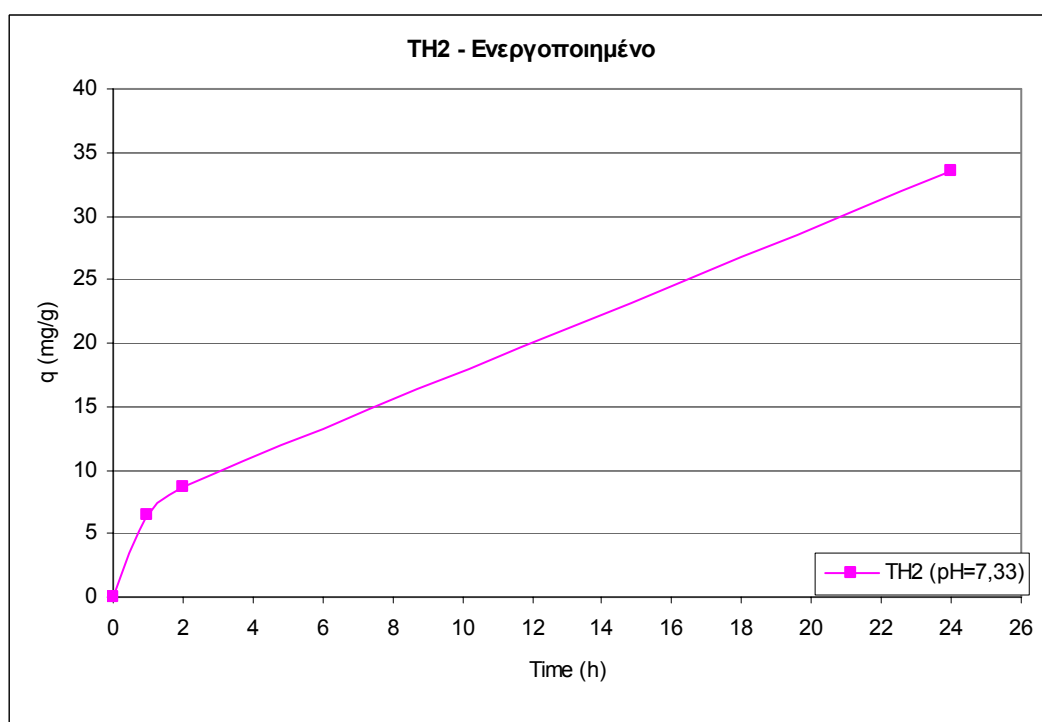
και την υψηλότερη τιμή ιοντοεναλλακτικής ικανότητας. Παρατηρούμε πως από την πρώτη ώρα κιόλας βρισκόμαστε σε ισορροπία, αφού η τιμή του  $q$  κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα, την πρώτη και τη δεύτερη ώρα. Όμως, μετά την πάροδο 24 ωρών η τιμή του συντελεστή  $q$  αυξάνεται ελάχιστα. Αυτό φαίνεται πιο έντονα στο παρακάτω διάγραμμα.

Γράφημα 3.2.2.5 TH3 – Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε  $\text{pH}=6,55$



Για τα δείγματα TH1 και TH2 υπάρχει μια περισσότερο ομαλή αύξηση της τιμής του συντελεστή  $q$  όταν  $\text{pH} \approx 7$ . Συγκεκριμένα, μετά την πάροδο της πρώτης και δεύτερης ώρας ο συντελεστής  $q$  κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα, ενώ μετά από 24 ώρες αυξάνεται υπερβολικά. Χαρακτηριστικά, για το δείγμα TH2 σχεδόν τετραπλασιάζεται κατά την 24<sup>η</sup> ώρα. Στα παρακάτω γραφήματα φαίνεται πιο καθαρά η συμπεριφορά αυτών των δύο δειγμάτων.



Γράφημα 3.2.2.6 TH1 – Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε  $\text{pH}=7,28$ Γράφημα 3.2.2.7 TH2 – Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε  $\text{pH}=7,33$ 

Σε  $\text{pH}\approx 4$ , έχουμε πολύ καλύτερα αποτελέσματα για τα δείγματα TH2 και TH3. Έχουμε μια απότομη πτώση της τιμής της συγκέντρωσης μετά την πρώτη ώρα, και κατά τη δεύτερη ώρα οι τιμές κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα. Ίσως μπορούμε να πούμε πως βρίσκόμαστε σε ισορροπία μετά από την πάροδο της πρώτης ώρας.

Τέλος, παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα για τα δείγματα από την περιοχή της Κρήτης (ΚΠ3, ΚΠ4). Παρουσιάζονται μετρήσεις μετά την πάροδο 1, 2 και 24 ωρών ανάδευσης, καθώς και παράλληλη μέτρηση της τιμής του pH.

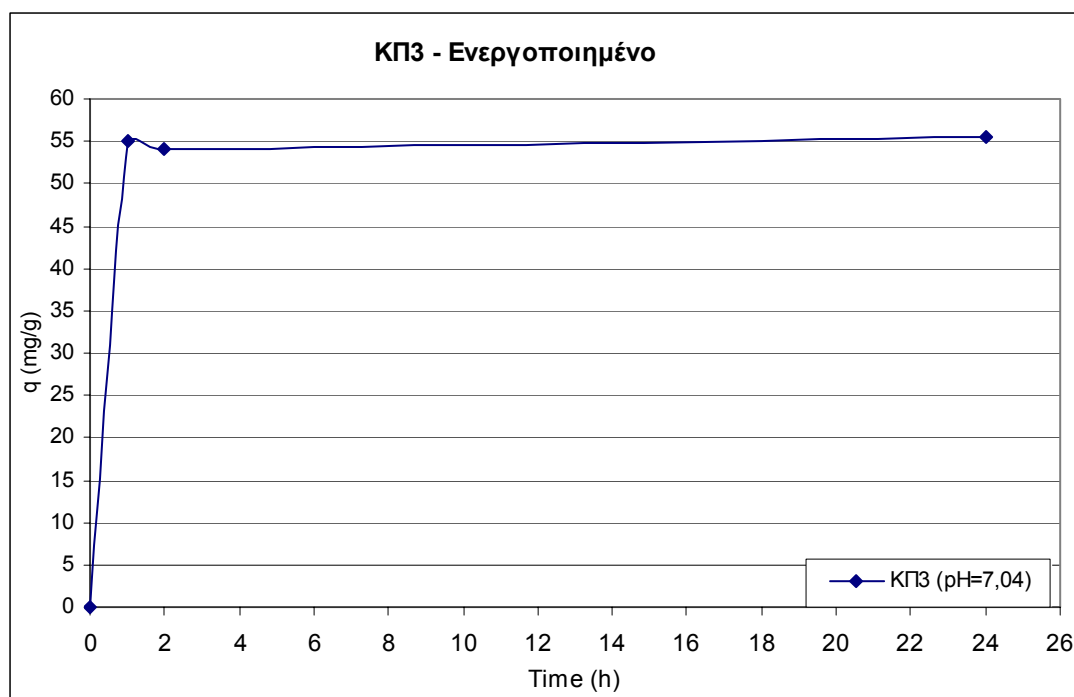
Πίνακας 3.2.2.8 Δείγματα ΚΠ3, ΚΠ4 – Ενεργοποιημένα

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ3			ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ4		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	7,04	30	-	6,56
1	2,5	55	7,03	16,7	26,6	5,85
2	2,9	54,2	6,81	16,8	26,4	5,83
24	2,2	55,6	6,69	17,2	25,6	5,73

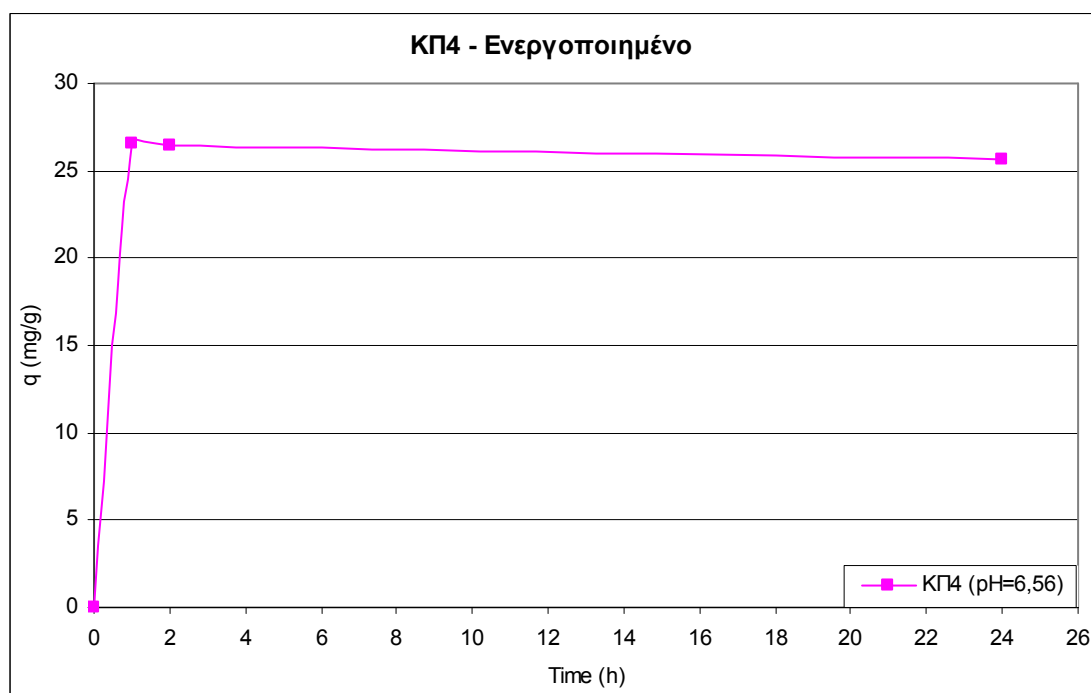
Στα δύο αυτά δείγματα έγιναν πειράματα μόνο για  $pH \approx 7$ , και παρ' όλα αυτά, παρουσίασαν πολύ καλή συμπεριφορά. Συγκεκριμένα, το ΚΠ3 έχει την καλύτερη απόδοση σε σχέση με όλα τα δείγματα που εξετάστηκαν στα 30 ppm, ακόμη και σε σχέση με τα άλλα δείγματα που εξετάστηκαν σε  $pH \approx 4$ . Επομένως σε αυτό το σημείο επιβεβαιώνεται η υψηλή τιμή της ιοντοεναλλακτικής του ικανότητας, σε σύγκριση με το δείγμα ΚΠ4. Επίσης, αξίζει να αναφερθεί ότι είχε επίσης καλύτερη απόδοση στη συγκέντρωση των 30 ppm, και όχι στη συγκέντρωση των 10 ppm, πράγμα το οποίο ισχύει και για το ΚΠ4.

Μια σημαντική παρατήρηση όσον αφορά τη διακύμανση των τιμών του pH, είναι ότι κατά την πρώτη ώρα, αφού είχε προστεθεί η ποσότητα του δείγματος, δεν παρατηρήθηκε μεταβολή στην τιμή του pH, ενώ για τα δείγματα των άλλων δύο κατηγοριών παρατηρούνταν αύξηση έως και 3 μονάδων. Αυτό παρατηρήθηκε και για τη συγκέντρωση των 10 ppm, για τα δείγματα ΚΠ, και πιθανότατα οφείλεται στη σύστασή τους.

Από τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα βλέπουμε πως από την πρώτη ώρα βρισκόμαστε ήδη σε ισορροπία, με μέγιστη τιμή του συντελεστή q, ίση με 55, η οποία διατηρείται στα ίδια επίπεδα μετά την πάροδο 24 ωρών. Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται έντονα αυτή η κατάσταση ισορροπίας.

Γράφημα 3.2.2.8 ΚΠ3 – Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε  $\text{pH}=7,04$ 

Όσον αφορά το ΚΠ4, δεν έχουμε τόσο απότομη πτώση της τιμής της συγκέντρωσης, αλλά σε γενικές γραμμές συμβαίνει το ίδιο πράγμα με το ΚΠ3. Δηλαδή αποκαθίσταται ισορροπία ήδη από την πρώτη ώρα, όπως φαίνεται και στο παρακάτω γράφημα.

Γράφημα 3.2.2.9 ΚΠ4 – Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε  $\text{pH}=6,56$ 

### 3.3 Απομάκρυνση ιόντων Σιδήρου ( $Fe^{+3}$ )

Στην περίπτωση του μετάλλου του σιδήρου, εξετάστηκαν τα οκτώ δείγματα σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, 10 και 30 ppm, όπως και για τον χαλκό. Οι μετρήσεις έγιναν μετά την πάροδο 1, 2 και 24 ωρών ανάδευσης, και το αρχικό pH ρυθμίστηκε σε περιοχές τιμών κοντά στο 7 και στο 9, για τα ενεργοποιημένα δείγματα. Για τα μη ενεργοποιημένα δείγματα, έγιναν μετρήσεις μόνο μετά την πάροδο 2 ωρών ανάδευσης, και το αρχικό pH ήταν σχεδόν ουδέτερο. Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων, στις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις.

#### 3.3.1 Απομάκρυνση ιόντων Σιδήρου ( $Fe^{+3}$ ) – Συγκέντρωση 10 ppm

Θα ξεκινήσουμε την παρουσίαση των αποτελεσμάτων, ξεκινώντας με τα δείγματα της κατηγορίας MT, από την περιοχή της Μακεδονίας. Αρχικά, έγινε σύγκριση των μη ενεργοποιημένων και ενεργοποιημένων δειγμάτων ως προς την απόδοσή τους για την απομάκρυνση των ιόντων σιδήρου. Ενδεικτικά, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η συμπεριφορά του MT1, μη ενεργοποιημένου και ενεργοποιημένου, σε pH περίπου 7,5. Οι μετρήσεις έγιναν μετά από χρονικό διάστημα 2 ωρών ανάδευσης. Επίσης, έγινε και παράλληλη μέτρηση της τιμής του pH, πριν από κάθε μέτρηση.

Πίνακας 3.3.1.1 Δείγμα MT1 – Μη ενεργοποιημένο - Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT1 Μη ενεργοποιημένο			ΔΕΙΓΜΑ: MT1 Ενεργοποιημένο		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	7,43	10	-	7,7
2	0,525	18,95	6,91	5,825	8,35	8,31

Από τον παραπάνω πίνακα είναι εμφανές πως η ενεργοποίηση που υπέστησαν τα δείγματα δεν ενίσχυσε την ιοντοεναλλακτική τους ικανότητα. Βλέπουμε ότι έχουμε σαφώς καλύτερα αποτελέσματα για το μη ενεργοποιημένο MT1, αφού ο συντελεστής απομάκρυνσης q είναι πολύ μεγαλύτερος απ' ότι για το ενεργοποιημένο MT1. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι το αρχικό διάλυμα σιδήρου περιλαμβάνει τρισθενή σίδηρο ( $Fe^{+3}$ ), και όταν έχουμε πολυσθενή ιόντα μετάλλων αναμενόμενο είναι να συμβαίνουν περισσότερο πολύπλοκα και ανταγωνιστικά φαινόμενα, απ' ότι αν έχουμε μονοσθενή και δισθενή ιόντα.

Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα μη ενεργοποιημένα δείγματα της κατηγορίας MT μετά από την πάροδο 2 ωρών ανάδευσης. Η τιμή του αρχικού pH κυμαίνονταν από 6,5-7,5. Επίσης, έγινε και παράλληλη μέτρηση της τιμής του pH.

Πίνακας 3.3.1.2 Δείγματα MT1, MT2, MT3 – Μη Ενεργοποιημένα

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT1			ΔΕΙΓΜΑ: MT2			ΔΕΙΓΜΑ: MT3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	7,43	10	-	6,36	10	-	7,47
2	0,525	18,95	6,91	1,25	17,5	6,29	1,325	17,35	7,09

Παρατηρούμε πως τα τρία δείγματα παρουσίασαν παρόμοια συμπεριφορά, αλλά ελαφρώς καλύτερη απόδοση είχε το MT1, παρ' ότι είναι το δείγμα με τη χαμηλότερη τιμή της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας. Όσο για την τιμή του pH, παρατηρούμε πως μετά την πάροδο 2 ωρών ανάδευσης, παρατηρείται μια μικρή πτώση και για τα τρία δείγματα.

Παρακάτω, εξετάζεται η συμπεριφορά του ενεργοποιημένου δείγματος MT1, σε pH σχεδόν ουδέτερο, και σε pH βασικό. Οι μετρήσεις έγιναν μετά από την πάροδο 1, 2 και 24 ωρών ανάδευσης.

Πίνακας 3.3.1.3 Δείγμα MT1 - Ενεργοποιημένο

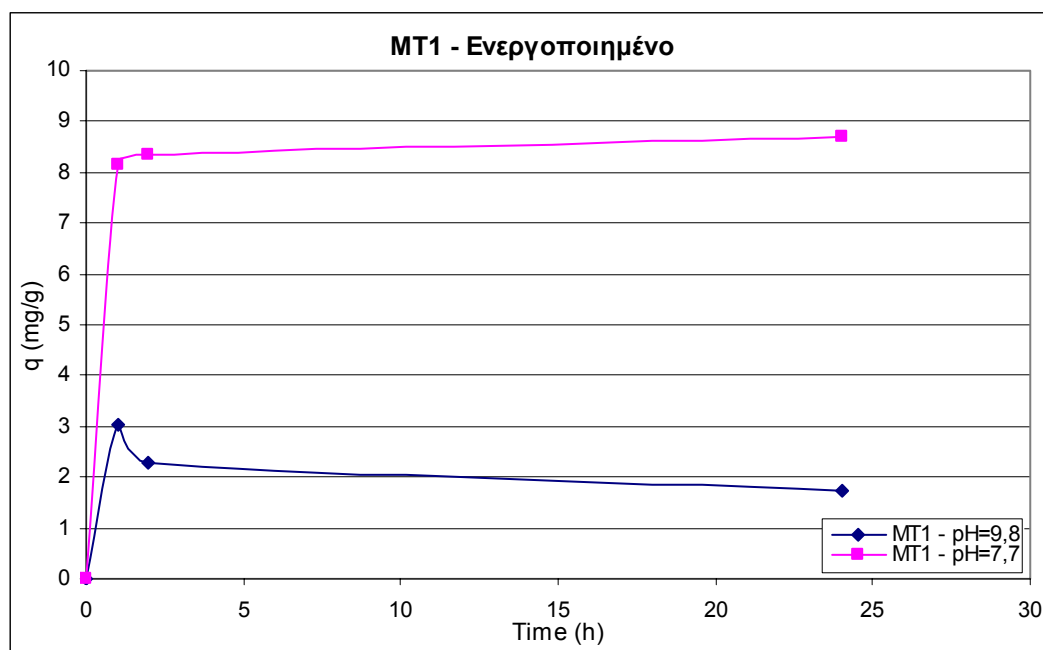
ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT1			ΔΕΙΓΜΑ: MT1		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	9,8	10	-	7,7
1	8,475	3,05	9,49	5,925	8,15	9,2
2	8,85	2,3	9	5,825	8,35	8,31
24	9,125	1,75	8,8	5,641	8,718	8,1

Βλέπουμε πως το ενεργοποιημένο MT1 έχει καλύτερη απόδοση σε pH σχεδόν ουδέτερο. Ο συντελεστής q έχει αρκετά μεγαλύτερη τιμή, και παρατηρούμε πως παρουσιάζει μια πολύ μικρή εκθετική αύξηση από την πρώτη έως και την 24<sup>η</sup> ώρα. Όσο για το pH,

βλέπουμε πως η τιμή του αυξάνει μετά την προσθήκη του δείγματος –κατά την πρώτη ώρα- και στη συνέχεια παρατηρείται μια μικρή πτώση. Σε βασικό pH, το MT1 παρουσιάζει διαφορετική συμπεριφορά. Ο συντελεστής  $q$  παρουσιάζει μια εκθετική μείωση, από την πρώτη έως και την 24<sup>η</sup> ώρα, με ταυτόχρονη μείωση της τιμής του pH.

Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται πολύ πιο έντονα η καλύτερη απόδοση του MT1, σε pH ουδέτερο.

Γράφημα 3.3.1.1 MT1 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε pH=9,8 και pH=7,7



Στη συνέχεια, εξετάστηκαν τα δείγματα από την περιοχή της Θεσσαλίας. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζεται η απόδοση των τριών μη ενεργοποιημένων δειγμάτων (TH1, TH2, TH3) σε αρχικό pH 6-7, μετά την πάροδο 2 ωρών ανάδευσης.

Πίνακας 3.3.1.4 Δείγματα TH1, TH2, TH3 – Μη ενεργοποιημένα

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH1			ΔΕΙΓΜΑ: TH2			ΔΕΙΓΜΑ: TH3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	6,6	10	-	6,2	10	-	6,9
2	1,025	17,95	6,52	1,05	17,9	6,48	1,35	17,3	6,72

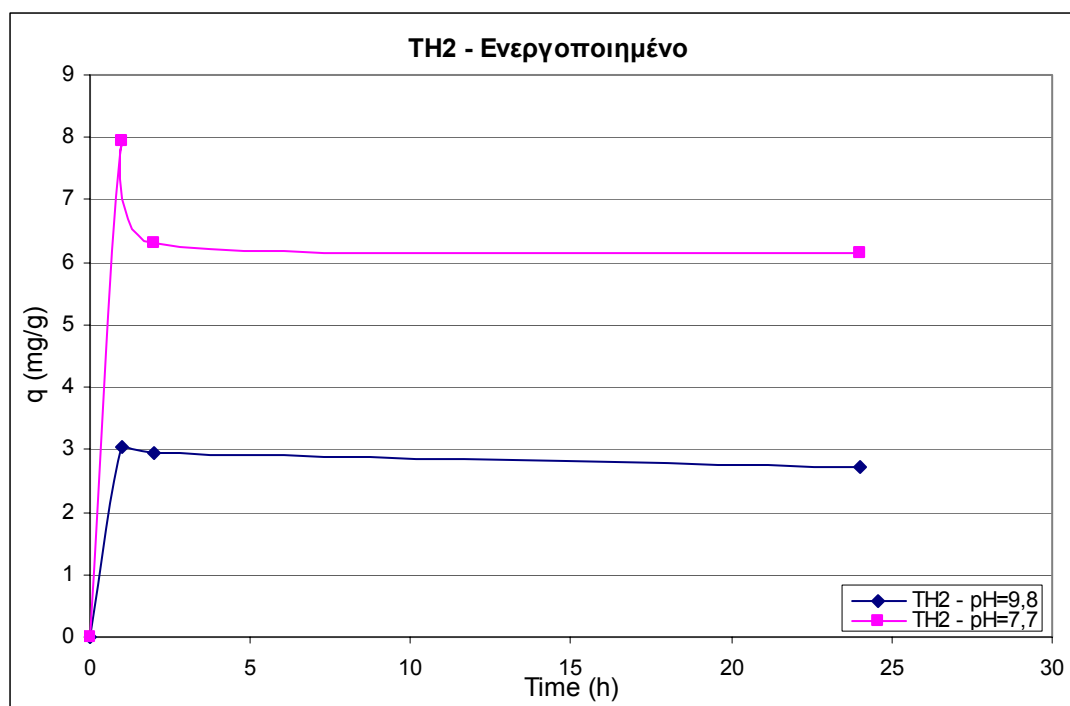
Παρατηρούμε ότι και τα τρία δείγματα παρουσιάζουν εξίσου καλή απόδοση, ο συντελεστής  $q$  κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα. Η τιμή του pH επίσης κυμαίνεται σχεδόν στα ίδια επίπεδα μετά την πάροδο 2 ωρών ανάδευσης.

Στη συνέχεια, εξετάστηκε η συμπεριφορά του ενεργοποιημένου δείγματος TH2, σε pH σχεδόν ουδέτερο και βασικό. Όπως και στην περίπτωση του MT1, καλύτερη απόδοση σημειώθηκε σε pH=7.7. Οι μετρήσεις έγιναν μετά την πάροδο 1, 2 και 24 ωρών ανάδευσης, και φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

Πίνακας 3.3.1.5 Δείγμα TH2 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH2			ΔΕΙΓΜΑ: TH2		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	9,8	10	-	7,7
1	8,475	3,05	9,79	6,025	7,95	9,3
2	8,525	2,95	8,83	6,85	6,3	8,61
24	8,64	2,72	8,02	6,92	6,16	8,27

Ο συντελεστής  $q$  είναι σχεδόν διπλάσιος σε ουδέτερο pH απ' ότι σε βασικό, για κάθε χρονικό διάστημα, πράγμα το οποίο φαίνεται και από το παρακάτω γράφημα. Ωστόσο, βλέπουμε ότι η τιμή του συντελεστή  $q$  μειώνεται ελαφρώς, με την πάροδο του χρόνου, πράγμα αντίθετο απ' ότι συνέβαινε για το MT1. Αυτό μπορεί να οφείλεται στη διαφορετική σύσταση των δύο υλικών.

Γράφημα 3.3.1.2 TH2 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε pH=9,8 και pH=7,7

Τέλος, παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα για τα δείγματα από την περιοχή της Κρήτης. Όπως και για τα προηγούμενα δείγματα, αρχικά μελετώνται τα μη ενεργοποιημένα δείγματα ΚΠ3 και ΚΠ4, μετά την πάροδο 2 ωρών ανάδευσης σε pH σχεδόν ουδέτερο. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.3.1.6 Δείγματα ΚΠ3, ΚΠ4 – Μη ενεργοποιημένα

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ3			ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ4		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	6,1	10	-	6,7
2	0,85	18,3	4,75	0,45	19,1	5,96

Παρατηρούμε πως το ΚΠ4 παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά, ακόμη και σε σύγκριση με όλα τα υπόλοιπα μη ενεργοποιημένα δείγματα (ΜΤ και ΤΗ), για ίδια περιοχή τιμών pH. Αυτή η κατηγορία δειγμάτων παρουσίασε καλύτερη συμπεριφορά και στην περίπτωση του χαλκού. Η απόδοση αυτών των δειγμάτων πιθανότατα οφείλεται στη σύστασή τους.



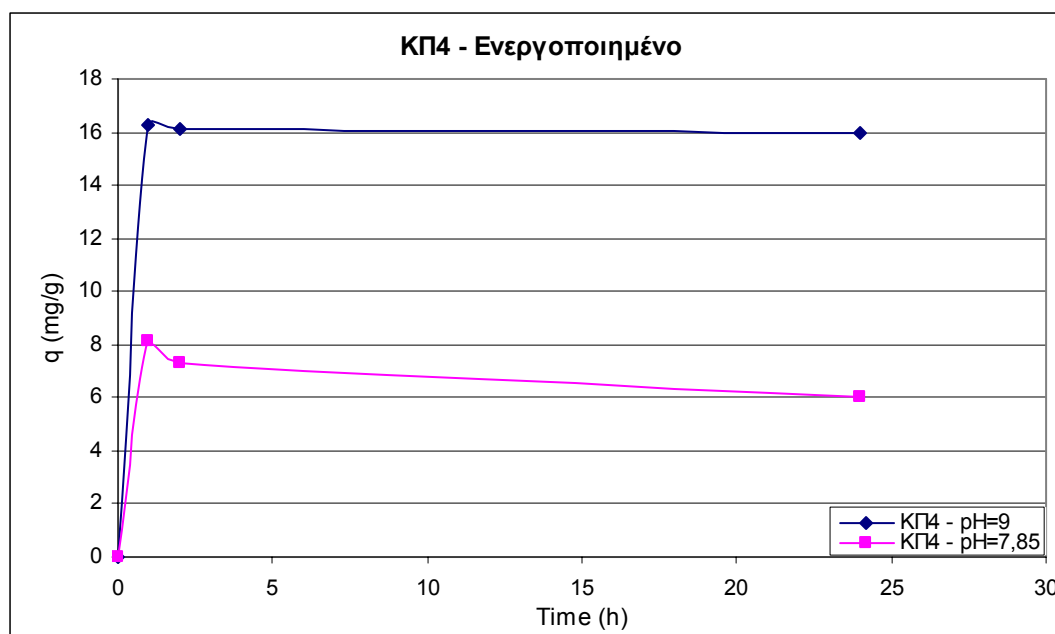
Στη συνέχεια, εξετάζεται το ενεργοποιημένο δείγμα ΚΠ4, μετά την πάροδο 1, 2 και 24 ωρών ανάδευσης, σε pH=7,85 και σε pH=9.

Πίνακας 3.3.1.7 Δείγμα ΚΠ4 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ4			ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ4		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	9	10	-	7,85
1	1,85	16,3	7,29	5,925	8,15	7,13
2	1,95	16,1	7,25	6,35	7,3	7,14
24	2	16	7,09	6,975	6,05	7,28

Αντίθετα με τις άλλες δύο κατηγορίες δειγμάτων, το ΚΠ4 παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά σε pH ίσο με 9. Ο συντελεστής απομάκρυνσης q παρουσιάζει σχεδόν διπλάσια τιμή σε βασικό pH απ' ότι σε pH ίσο με 7,85, και βλέπουμε πως η τιμή του συντελεστή q μειώνεται, με παράλληλη πτώση της τιμής του pH. Όμως, σε pH ίσο με 7,85 συμβαίνει το εξής περίεργο: η τιμή του pH δεν ανυψώνεται με την προσθήκη του ενεργοποιημένου δείγματος, μετά την πάροδο 1 ώρας, αλλά υποβιβάζεται. Αυτό συναντάται μόνο στα δείγματα της κατηγορίας ΚΠ, ενώ στα ΜΤ και ΤΗ παρατηρούμε μια ανύψωση της τιμής του pH κατόπιν της προσθήκης του ενεργοποιημένου δείγματος. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη διαφορετική σύσταση αυτών των δειγμάτων, και παρουσιάζουν μια ιδιαίτερη συμπεριφορά, διότι έχουν καλύτερη απόδοση σε βασικό pH και όχι σε ουδέτερο. Αυτό φαίνεται πιο έντονα στο παρακάτω γράφημα.

Γράφημα 3.3.1.3 ΚΠ4 - Μεταβολή του συντελεστή q με το χρόνο, σε pH=9 και pH=7,85



### 3.3.2 Απομάκρυνση ιόντων Σιδήρου ( $Fe^{+3}$ ) – Συγκέντρωση 30 ppm

Στη συνέχεια, ασχοληθήκαμε με τη συγκέντρωση των 30 ppm, όπου οι συνθήκες ήταν σχεδόν οι ίδιες, με τη διαφορά ότι τα ενεργοποιημένα δείγματα εξετάστηκαν μόνο σε μια περιοχή τιμών του pH, κοντά στο 7.

Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα μη ενεργοποιημένα δείγματα από την περιοχή της Μακεδονίας. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν μετά την πάροδο 2 ωρών ανάδευσης, και το pH ήταν σχεδόν ουδέτερο. Από τον παρακάτω πίνακα βλέπουμε πως το δείγμα με την καλύτερη απόδοση ήταν το MT1, όπως και στην περίπτωση των 10 ppm.

Πίνακας 3.3.2.1 Δείγματα MT1, MT2, MT3 – Μη ενεργοποιημένα

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT1			ΔΕΙΓΜΑ: MT2			ΔΕΙΓΜΑ: MT3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	6,7	30	-	7,83	30	-	7,3
2	1	58	6,85	2,6	54,8	6,46	2,5	55	7,36

Επίσης, αξίζει να αναφέρουμε πως το συγκεκριμένο δείγμα είχε καλύτερη απόδοση στη συγκέντρωση των 30 ppm. Όσον αφορά την τιμή του pH, βλέπουμε ότι κυμαίνεται στα

ίδια επίπεδα, με εξαίρεση το δείγμα MT2 όπου παρατηρείται κάποια πτώση της τιμής του.

Στη συνέχεια, μελετώνται τα ενεργοποιημένα δείγματα MT1 και MT3, σε αρχικό pH σχεδόν ουδέτερο, και οι μετρήσεις γίνονται μετά την πάροδο 1, 2 και 24 ωρών ανάδευσης. Πραγματοποιείται και ταυτόχρονη μέτρηση της τιμής του pH κάθε φορά. Στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Πίνακας 3.3.2.2 Δείγματα MT1, MT3 - Ενεργοποιημένα

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT1			ΔΕΙΓΜΑ: MT3		
	C (ppm)	q (mg/g)	Ph	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	6,6	30	-	6,7
1	4,3	51,4	8,91	4	52	9,4
2	4,1	51,8	8,20	3,8	52,4	8,97
24	7,3	45,4	8,03	7,2	45,6	8,32

Παρατηρούμε πως ο συντελεστής q έχει μια αρκετά υψηλή τιμή, από την πρώτη ώρα κιόλας. Στη συνέχεια, βλέπουμε πως η τιμή του αυξάνεται ελαφρώς κατά τη δεύτερη ώρα, ενώ μετά την 24<sup>η</sup> ώρα παρατηρείται πτώση της τιμής του. Αυτό συμβαίνει και για τα δύο δείγματα. Αξίζει να αναφέρουμε πως το ενεργοποιημένο δείγμα MT1 παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά στη συγκέντρωση των 30 ppm, και όχι των 10 ppm. Επίσης, κάνοντας μια σύγκριση μεταξύ των ενεργοποιημένων δειγμάτων MT1 και MT3, παρατηρούμε πως ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά κατά την πρώτη και δεύτερη ώρα παρουσιάζει το MT3, αλλά κατά την 24<sup>η</sup> ώρα, η τιμή του q κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα και για τα δύο δείγματα.

Όσον αφορά την τιμή του pH, βλέπουμε πως αρχικά, μετά την προσθήκη των δειγμάτων, το pH ανυψώνεται σχεδόν κατά 2,5 μονάδες, ενώ κατά τη δεύτερη και 24<sup>η</sup> ώρα σημειώνεται πτώση της τιμής του. Η τιμή του συντελεστή q αυξάνει ελαφρώς κατά τη δεύτερη ώρα, ενώ κατά την 24<sup>η</sup> ώρα παρατηρείται πτώση της τιμής του.

Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δείγματα από την περιοχή της Θεσσαλίας (TH1, TH2, TH3). Επίσης, αρχικά μελετήθηκαν τα μη ενεργοποιημένα

δείγματα, μετά την πάροδο 2 ωρών ανάδευσης, σε pH σχεδόν ουδέτερο. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.3.2.3 Δείγματα TH1, TH2, TH3 – Μη ενεργοποιημένα

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH1			ΔΕΙΓΜΑ: TH2			ΔΕΙΓΜΑ: TH3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	7,12	30	-	5,7	30	-	7,8
2	2,4	55,2	6,56	1,9	56,2	6,7	3,3	53,4	6,8

Παρατηρούμε πως ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά εκ των τριών παρουσιάζει το TH2, και θα μπορούσαμε να πούμε πως παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα για τη συγκέντρωση των 30 ppm, όπως και το MT1. Γενικότερα όμως, η τιμή του συντελεστή q κυμαίνεται περίπου στα ίδια επίπεδα, και για τα τρία δείγματα. Όσον αφορά την τιμή του pH, παρατηρούμε μια μείωση της τιμής του κατά τη δεύτερη ώρα.

Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζεται η απόδοση των ενεργοποιημένων δειγμάτων TH1 και TH2, σε pH σχεδόν ουδέτερο. Οι μετρήσεις έγιναν μετά την πάροδο 1, 2 και 24 ωρών ανάδευσης, ενώ παράλληλα γινόταν μέτρηση της τιμής του pH.

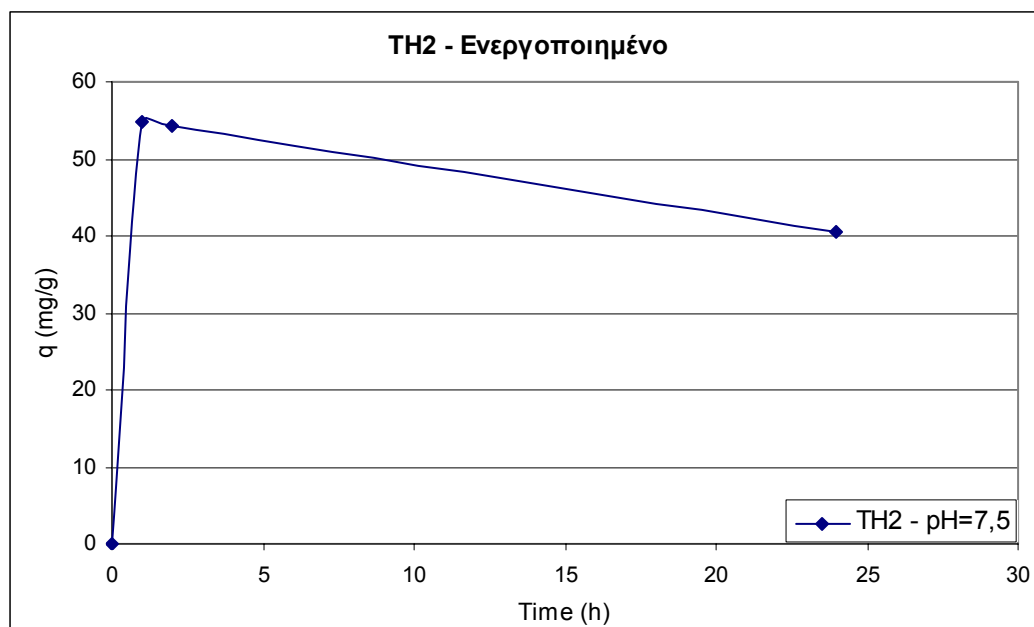
Πίνακας 3.3.2.4 Δείγματα TH1, TH2 - Ενεργοποιημένα

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH1			ΔΕΙΓΜΑ: TH2		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	7,15	30	-	7,5
1	9,1	41,8	9,38	2,6	54,8	9,28
2	8,8	42,4	9,12	2,8	54,4	8,37
24	14,5	31	7,56	9,7	40,6	8,02

Βλέπουμε πως καλύτερη συμπεριφορά παρουσιάζει το TH2, το οποίο παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά στη συγκέντρωση των 30 ppm, παρά στη συγκέντρωση των 10 ppm. Μετά την πρώτη ώρα παρατηρούμε μια πτώση του συντελεστή q, η οποία συνοδεύεται με παράλληλη πτώση της τιμής του pH. Βέβαια, από την αρχική τιμή του pH έως την πρώτη ώρα έχουμε αύξηση της τιμής του, λόγω της προσθήκης του ενεργοποιημένου δείγματος. Αξίζει να αναφέρουμε πως αυτή η συγκεκριμένη

συμπεριφορά παρατηρήθηκε επίσης για το TH2, στη συγκέντρωση των 10 ppm. Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται η μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, για το δείγμα TH2.

Γράφημα 3.3.1.4 TH2 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε pH=7,5



Τέλος, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δείγματα από την περιοχή της Κρήτης (ΚΠ3, ΚΠ4). Στον παρακάτω πίνακα βλέπουμε τα αποτελέσματα για τα μη ενεργοποιημένα δείγματα μετά την πάροδο 2 ωρών, σε pH σχεδόν ουδέτερο.

Πίνακας 3.3.2.5 Δείγματα ΚΠ3, ΚΠ4 – Μη ενεργοποιημένα

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ3			ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ4		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	5,95	30	-	7,16
2	2,3	55,4	5,01	2,2	55,6	6,33

Παρατηρούμε πως καλύτερη συμπεριφορά παρουσίασε το ΚΠ4, όπως και για τη συγκέντρωση των 10 ppm. Όσον αφορά τη συμπεριφορά του ΚΠ4 στις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις, τα αποτελέσματα κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα, αλλά μπορούμε να πούμε πως για τη συγκέντρωση των 10 ppm παρουσιάζει ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα.

Επίσης, εξετάστηκε το ενεργοποιημένο ΚΠ4 μετά την πάροδο 1, 2 και 24 ωρών ανάδευσης, ενώ το pH ήταν σχεδόν ουδέτερο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

*Πίνακας 3.3.2.6 Δείγμα ΚΠ4 - Ενεργοποιημένο*

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ4		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	30	-	7,55
1	3,1	53,8	7,38
2	3,1	53,8	7,36
24	3,7	52,6	7,25

Μια σημαντική παρατήρηση είναι πως η τιμή του συντελεστή q παραμένει η ίδια κατά την πρώτη και δεύτερη ώρα, ενώ κατά την 24<sup>η</sup> ώρα η τιμή του μειώνεται ελαφρώς. Αυτό μπορεί να μας οδηγήσει στο συμπέρασμα πως πιθανόν να έχει επέλθει ισορροπία στην αντίδραση της ιοντοανταλλαγής, από την πρώτη ώρα κιόλας. Όσον αφορά τη διακύμανση των τιμών του pH, παρατηρούμε την ίδια συμπεριφορά του ΚΠ4 όπως και στη συγκέντρωση των 10 ppm. Συγκεκριμένα, η τιμή του pH κατά την πρώτη ώρα, μετά την προσθήκη του ενεργοποιημένου δείγματος, παρουσιάζει μια μικρή μείωση, και κατά τη δεύτερη και 24<sup>η</sup> ώρα εξακολουθεί να μειώνεται. Δεν παρατηρείται απότομη αύξηση της τιμής του pH, όπως για τα δείγματα των άλλων δύο κατηγοριών.

Επίσης, αξίζει να αναφέρουμε πως το ενεργοποιημένο ΚΠ4 παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά στη συγκέντρωση των 30 ppm, σε σύγκριση με τη συγκέντρωση των 10 ppm, και σε σύγκριση με τα ενεργοποιημένα δείγματα των άλλων δύο κατηγοριών, ήταν το δείγμα που παρουσίασε την καλύτερη απόδοση. Όσον αφορά τα μη ενεργοποιημένα δείγματα που μελετήθηκαν στη συγκέντρωση των 30 ppm, καλύτερη απόδοση παρουσίασε το δείγμα MT1, από την περιοχή της Μακεδονίας.

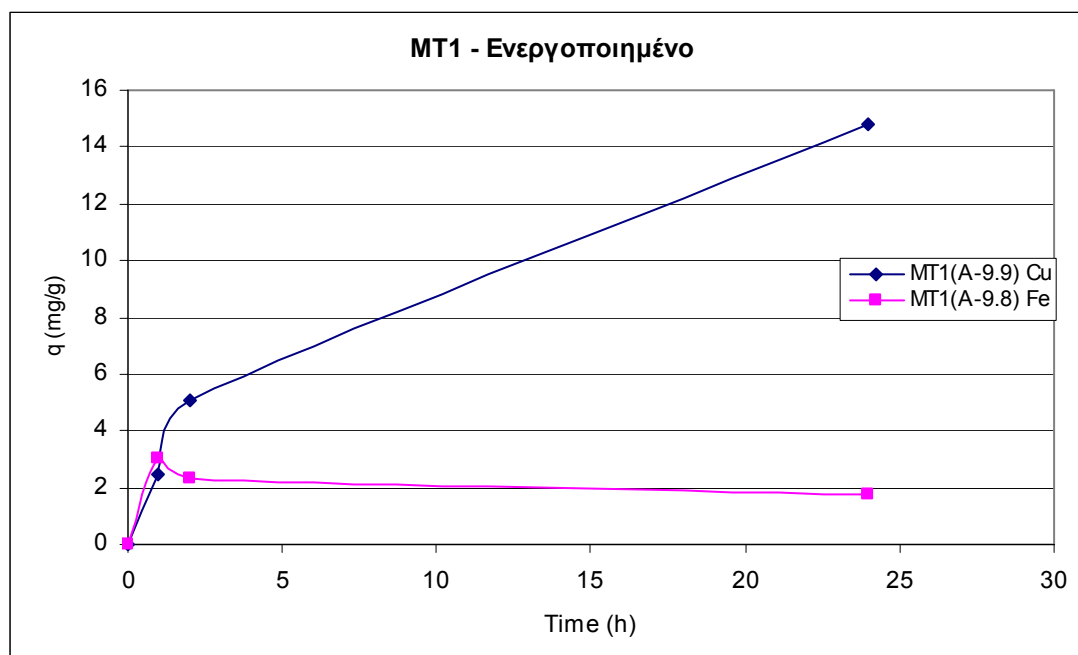
### ***3.3.3 Σύγκριση της Απόδοσης των Δειγμάτων ως προς την Απομάκρυνση ιόντων Χαλκού και Σιδήρου***

Σύμφωνα με τα παραπάνω αποτελέσματα, είδαμε ότι στην περίπτωση του σιδήρου δεν ευνόησε καθόλου η ενεργοποίηση των δειγμάτων, αφού είχαμε καλύτερη απόδοση των αρχικών δειγμάτων. Αντίθετα, στην περίπτωση του χαλκού, η ενεργοποίηση ενίσχυσε

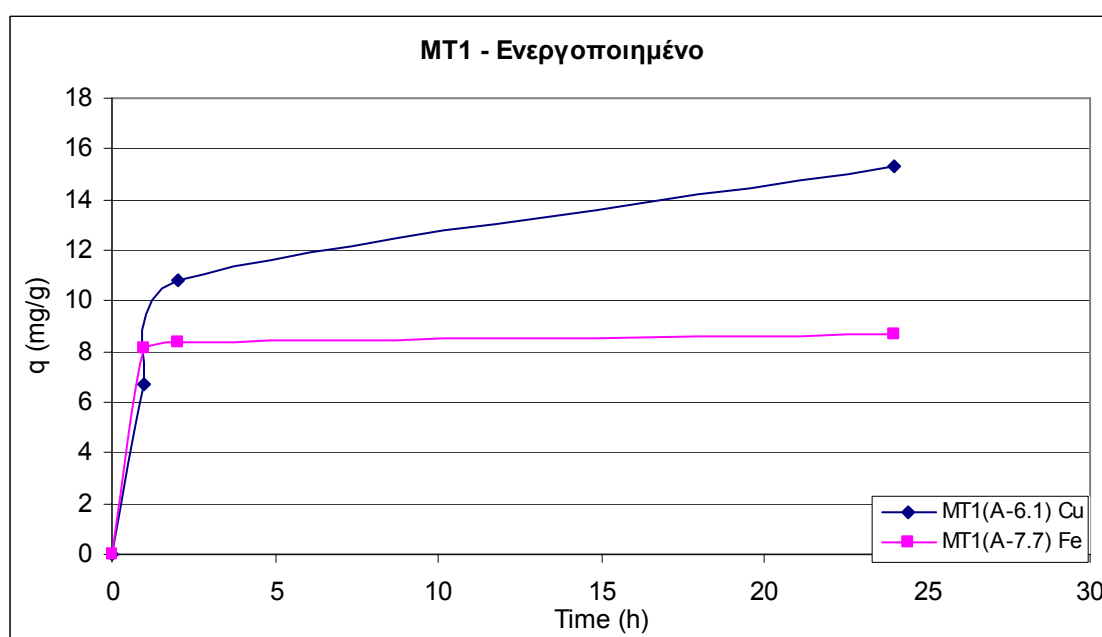
κατά πολύ την ιοντοεναλλακτική ικανότητα των δειγμάτων. Θέλοντας να κάνουμε μια σύγκριση της συμπεριφοράς των ενεργοποιημένων δειγμάτων για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού και σιδήρου, παρουσιάζουμε τα παρακάτω γραφήματα για τη συγκέντρωση των 10 και 30 ppm.

#### Συγκέντρωση 10 ppm

Γράφημα 3.3.3.1 MT1 – Σύγκριση της απόδοσής του ως προς Cu & Fe

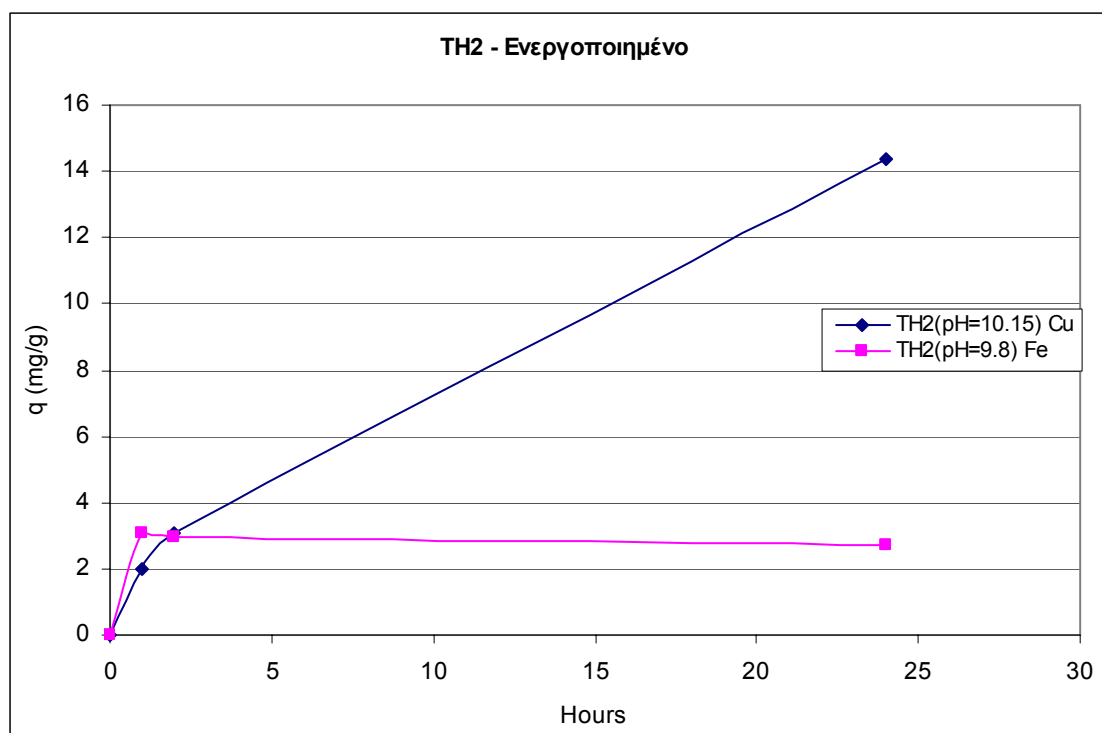


Γράφημα 3.3.3.2 MT1 – Σύγκριση της απόδοσής του ως προς Cu & Fe



Είναι εμφανές από τα δύο παραπάνω γραφήματα πως το MT1 παρουσιάζει πολύ καλύτερη συμπεριφορά ως προς την απομάκρυνση ιόντων χαλκού, κυρίως μετά την πάροδο 2 και 24 ωρών. Παρατηρούμε επίσης πως το MT1 έχει καλύτερη συμπεριφορά σε ουδέτερο pH, οι τιμές του συντελεστή  $q$  είναι υψηλότερες.

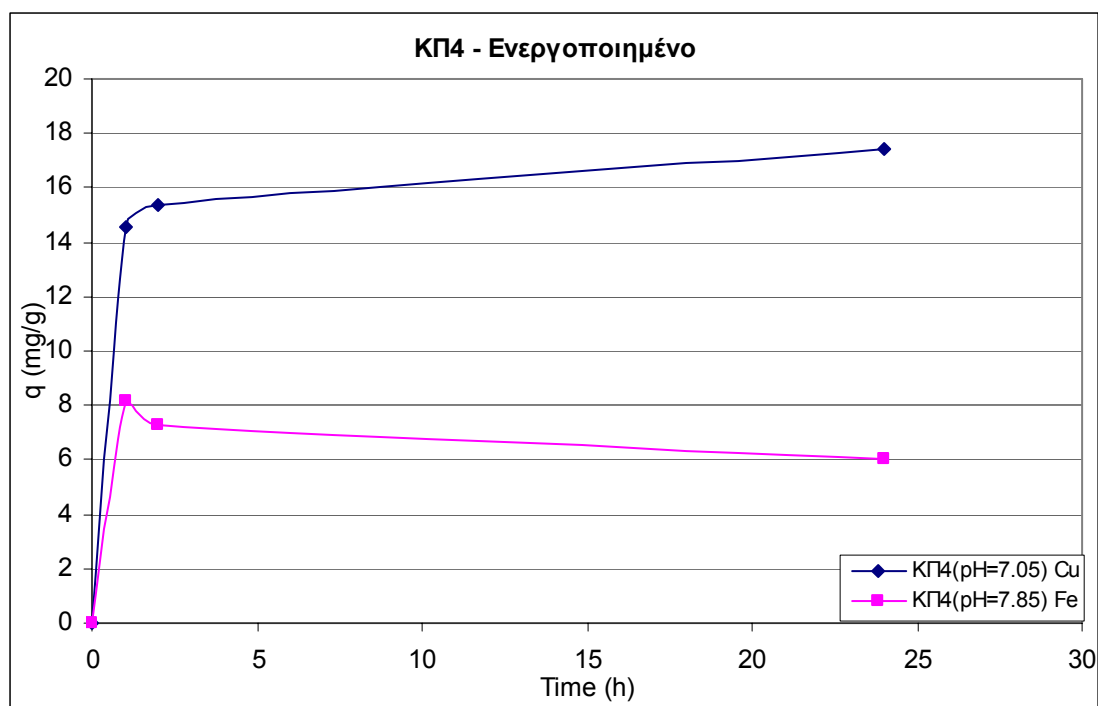
Γράφημα 3.3.3.3 TH2 – Σύγκριση της απόδοσής του ως προς Cu & Fe



Όσον αφορά το TH2, βλέπουμε πως αρχικά οι τιμές του συντελεστή  $q$  κυμαίνονται σχεδόν στα ίδια επίπεδα, αλλά μετά την πάροδο 24 ωρών το TH2 παρουσιάζει μεγαλύτερη επιλεκτικότητα για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού.



Γράφημα 3.3.3.4 ΚΠ4 – Σύγκριση της απόδοσής του ως προς Cu &amp; Fe

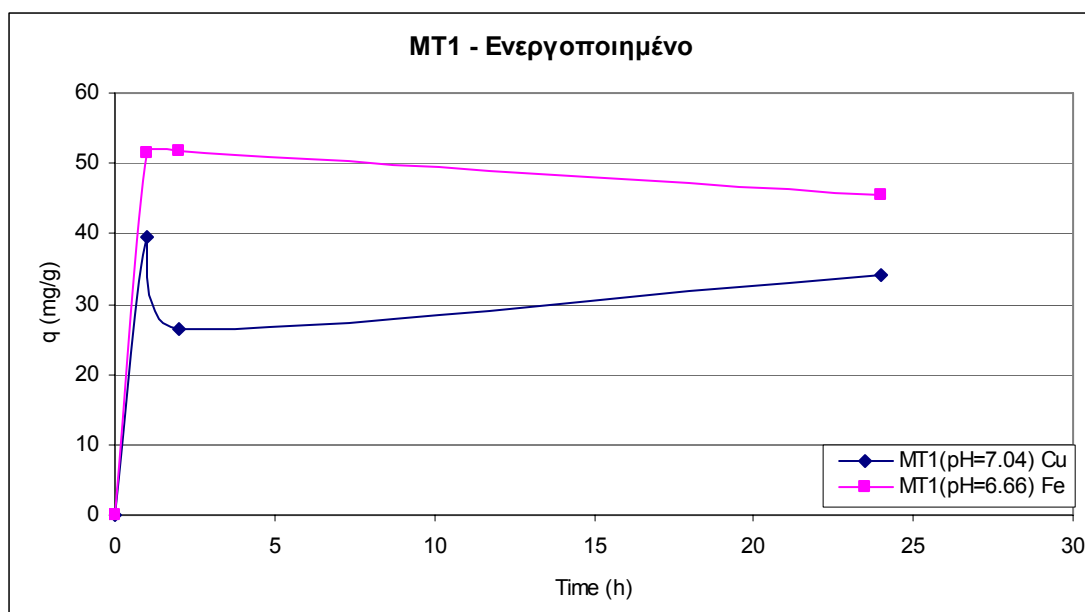


Επίσης, βλέπουμε πως και το δείγμα ΚΠ4 παρουσιάζει σαφώς καλύτερη συμπεριφορά για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού.

#### Συγκέντρωση 30 ppm

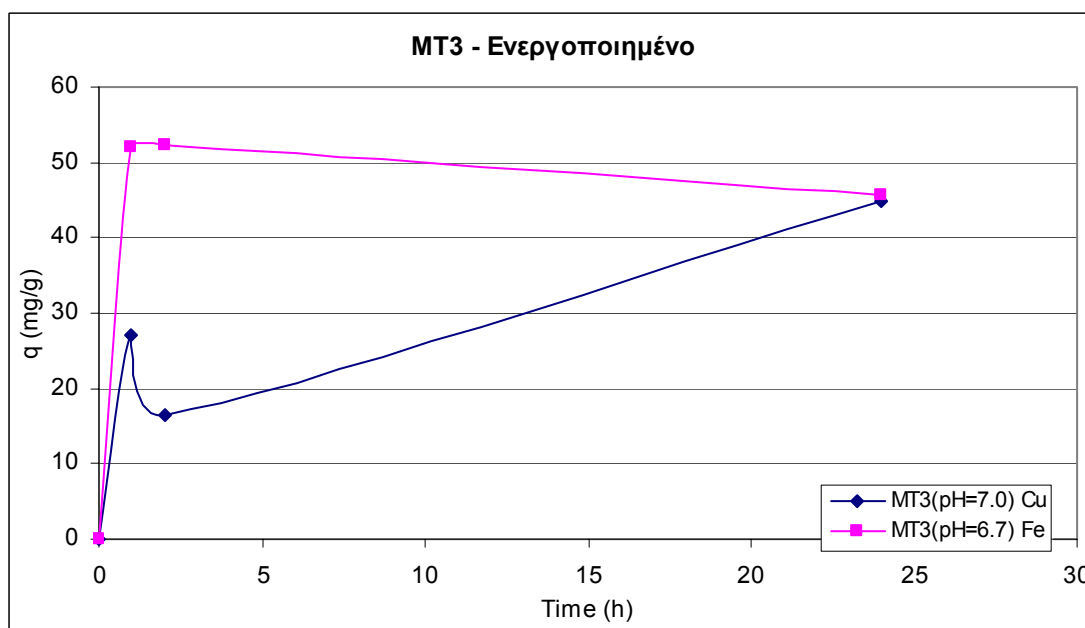
Στην περίπτωση των 30 ppm, δεν συμβαίνει το ίδιο. Τα ενεργοποιημένα δείγματα παρουσιάζουν μεγαλύτερη επιλεκτικότητα για τα ιόντα σιδήρου. Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά κάποια γραφήματα όπου φαίνεται αυτή η διαφορά, για τα δείγματα MT1, MT3 και TH1.

Γράφημα 3.3.3.5 MT1 – Σύγκριση της απόδοσής του ως προς Cu &amp; Fe

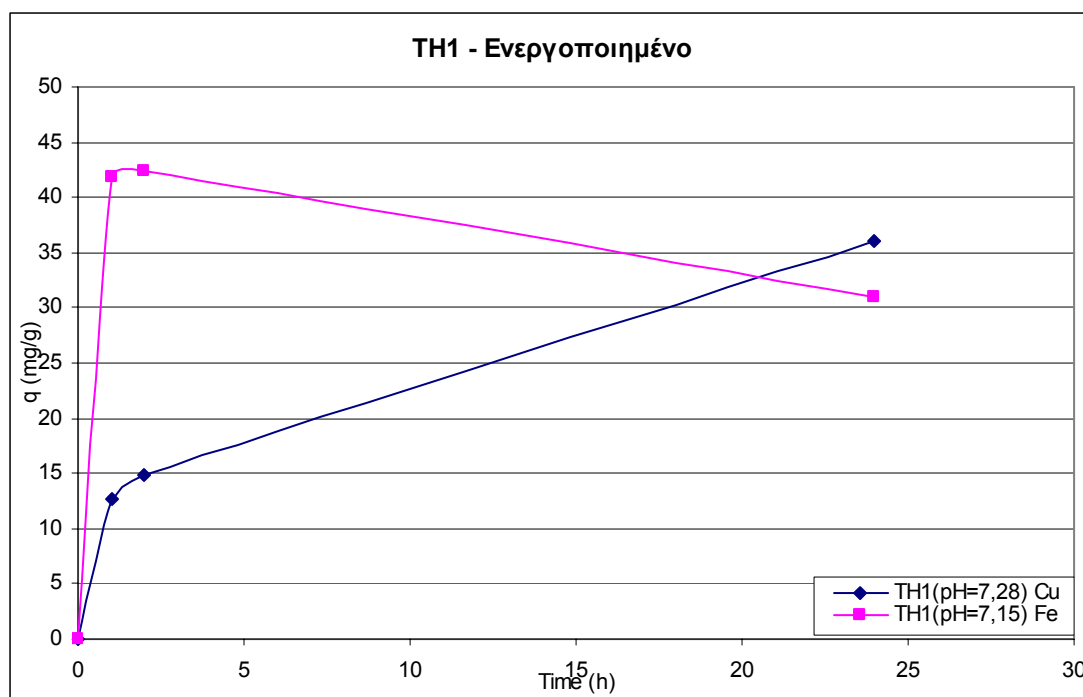


Από το παραπάνω γράφημα είναι σαφές πως το MT1 παρουσιάζει μεγαλύτερη επιλεκτικότητα ως προς τα ιόντα σιδήρου. Για το MT3 συμβαίνει το ίδιο κατά την πρώτη και δεύτερη ώρα, αλλά μετά την πάροδο 24 ωρών βλέπουμε πως απομακρύνει τον ίδιο αριθμό ιόντων χαλκού και σιδήρου.

Γράφημα 3.3.3.6 MT3 – Σύγκριση της απόδοσής του ως προς Cu &amp; Fe



Γράφημα 3.3.3.7 TH1 – Σύγκριση της απόδοσής του ως προς Cu &amp; Fe



Τέλος, στην περίπτωση του TH1, επίσης παρατηρούμε πως κατά την πρώτη και δεύτερη ώρα το δείγμα παρουσιάζει μεγαλύτερη επιλεκτικότητα ως προς τα ιόντα σιδήρου, αλλά μετά την πάροδο 24 ωρών, το TH1 παρουσιάζει ελαφρώς απόδοση ως προς την απομάκρυνση ιόντων χαλκού.

### 3.4 Απομάκρυνση ιόντων Χρωμίου ( $Cr^{+6}$ )

Στην περίπτωση του μετάλλου του χρωμίου εξετάστηκε η συμπεριφορά των οκτώ δειγμάτων, στις συγκεντρώσεις των 5 και 10 ppm διαλύματος χρωμίου. Κυρίως εξετάστηκαν τα ενεργοποιημένα δείγματα. Τα πειράματα διαφοροποιήθηκαν ελαφρώς. Οι μετρήσεις έγιναν μετά την πάροδο 1, 2 ωρών ανάδευσης, και σε κάποια δείγματα έγιναν μετρήσεις μετά την πάροδο μισής ώρας ανάδευσης. Επίσης, οι περιοχές τιμών του pH που εξετάστηκαν ήταν δύο: τιμές κοντά στο 7 (σχεδόν ουδέτερο), και τιμές κοντά στο 10 (βασικό). Υπολογίστηκε ο συντελεστής  $q$  σε κάθε μέτρηση, με παράλληλη μέτρηση της τιμής του pH. Παρακάτω παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα για τις δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις.

### 3.4.1 Απομάκρυνση ιόντων Χρωμίου ( $Cr^{+6}$ ) – Συγκέντρωση 5 ppm

Αρχικά, θα πρέπει να αναφερθεί πως στην περίπτωση του χρωμίου εξετάστηκαν μόνο τα ενεργοποιημένα δείγματα, για το λόγο ότι παρουσίασαν πολύ καλύτερη συμπεριφορά. Ενδεικτικά, στον παρακάτω πίνακα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το δείγμα MT2, μη ενεργοποιημένο και ενεργοποιημένο, σε pH βασικό.

Πίνακας 3.4.1.1 Δείγμα MT2 – Μη Ενεργοποιημένο και Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT2 Μη Ενεργοποιημένο			ΔΕΙΓΜΑ: MT2 Ενεργοποιημένο		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	5	-	9,17	5	-	9,91
1	4,585	0,83	6,58	4,155	1,69	9,85
2	4,51	0,98	6,57	4,185	1,63	8,99

Από τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα είναι εμφανές πως έχουμε καλύτερη απόδοση των ενεργοποιημένων δειγμάτων, και γι' αυτό το λόγο στη συνέχεια εξετάσαμε μόνο αυτά.

Παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δείγματα από την περιοχή της Μακεδονίας (MT1, MT2, MT3). Αρχικά, μελετώνται τα MT1 και MT2, μετά την πάροδο 1 και 2 ωρών ανάδευσης, σε pH βασικό. Ταυτόχρονα, γίνεται και μέτρηση της τιμής του pH. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Πίνακας 3.4.1.2 Δείγματα MT1 & MT2 - Ενεργοποιημένα

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT1			ΔΕΙΓΜΑ: MT2		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	5	-	9,57	5	-	9,91
1	4,25	1,5	9,58	4,155	1,69	9,85
2	4,355	1,29	8,48	4,185	1,63	8,99

Από τα στοιχεία του πίνακα βλέπουμε πως υπάρχει μια μικρή πτώση της συγκέντρωσης, μετά την πάροδο 1 και 2 ωρών. Η τιμή του pH κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα την πρώτη ώρα, ενώ κατά τη δεύτερη ώρα σημειώνεται πτώση της τιμής της.

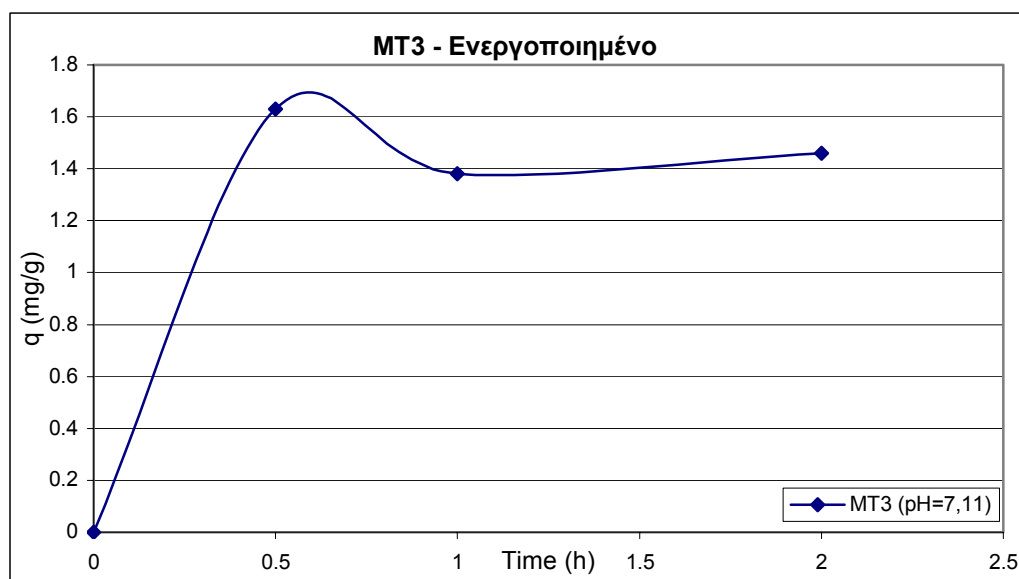
Στη συνέχεια, μελετάται η συμπεριφορά του δείγματος MT3, μετά την πάροδο 1/2, 1 και 2 ωρών ανάδευσης, σε pH ουδέτερο και βασικό.

Πίνακας 3.4.1.3 Δείγμα MT3 - Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT3			ΔΕΙΓΜΑ: MT3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	5	-	9,94	5	-	7,11
0,5	4,05	1,9	10,07	4,185	1,63	9,55
1	4,065	1,87	9,94	4,31	1,38	9,4
2	4,075	1,85	9,3	4,27	1,46	8,81

Παρατηρούμε ότι σε βασικό pH έχουμε ελαφρώς καλύτερα αποτελέσματα, ο συντελεστής απομάκρυνσης q έχει ελαφρώς υψηλότερη τιμή, αλλά παρουσιάζει μια μικρή πτώση μετά την πρώτη και δεύτερη ώρα. Όσον αφορά τη διακύμανση των τιμών του pH, παρατηρούμε ότι αρχικά έχουμε μια ανύψωση της τιμής του στην πρώτη ώρα (λόγω της προσθήκης του δείγματος), αλλά στη συνέχεια υπάρχει μια σταδιακή πτώση. Σε pH ουδέτερο παρατηρούμε μια διαφορετική συμπεριφορά. Κατά την πρώτη ώρα υπάρχει πτώση του q, αλλά στη συνέχεια παρατηρείται αύξηση της τιμής του. Αυτό φαίνεται πιο έντονα στο παρακάτω διάγραμμα.

Γράφημα 3.4.1.1 MT3 - Μεταβολή του συντελεστή q με το χρόνο, σε pH=7,11



Επίσης, αξίζει να αναφέρουμε πως το δείγμα MT3 παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα, σε σύγκριση με τα MT1 και MT2.

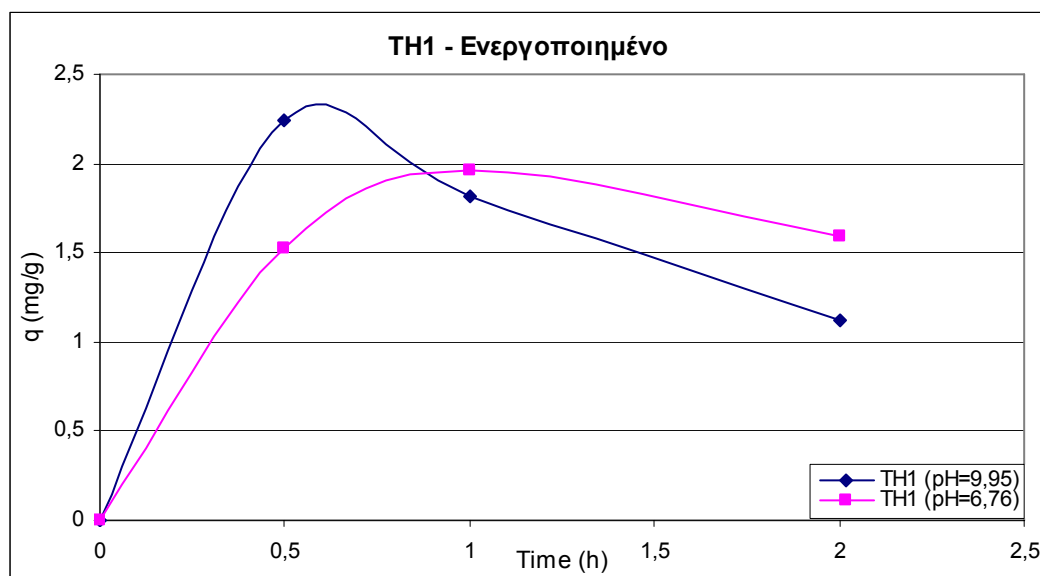
Συνεχίζουμε με την παρουσίαση των αποτελεσμάτων με τα δείγματα που προέρχονται από την περιοχή της Θεσσαλίας (TH1, TH2 και TH3). Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων μετά την πάροδο 0,5, 1 και 2 ωρών ανάδευσης για το TH1, σε pH βασικό και ουδέτερο.

Πίνακας 3.4.1.4 Δείγμα TH1 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH1			ΔΕΙΓΜΑ: TH1		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	5	-	9,95	5	-	6,76
0,5	3,88	2,24	10,16	4,01	1,98	9,83
1	4,09	1,82	9,96	4,02	1,96	9,63
2	4,44	1,12	9,52	4,205	1,59	8,78

Εδώ βλέπουμε ότι σε βασικό pH έχουμε καλύτερα αποτελέσματα μόνο μετά την πάροδο της μισής ώρας, ενώ στη μία και στις δύο ώρες ο συντελεστής q έχει υψηλότερες τιμές για pH ουδέτερο. Όσον αφορά τις τιμές του pH, και στις δύο περιπτώσεις παρατηρούμε μια ανύψωση της τιμής του στη μισή ώρα –προφανώς λόγω προσθήκης του δείγματος- αλλά στη συνέχεια παρατηρούμε μια σταδιακή πτώση. Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται η περίεργη συμπεριφορά του TH1, σε pH ουδέτερο και βασικό.

Γράφημα 3.4.1.2 TH1 - Μεταβολή του συντελεστή q με το χρόνο, σε pH=6,76 και pH=9,95



Στη συνέχεια, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για το TH2, σε βασικό pH, και για το TH3, σε βασικό και ουδέτερο pH.

Πίνακας 3.4.1.5 Δείγμα TH2 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH2		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	5	-	10,1
0,5	4,405	1,19	10,18
1	4,43	1,14	10,04
2	4,04	1,92	9,46

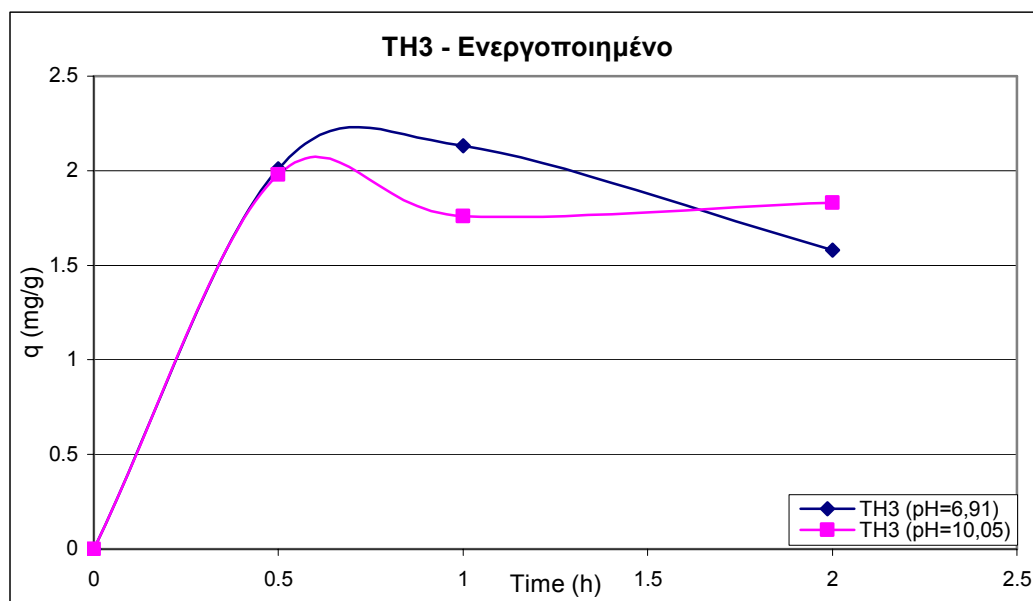
Πίνακας 3.4.1.6 Δείγμα TH3 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH3			ΔΕΙΓΜΑ: TH3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	5	-	10,05	5	-	6,91
0,5	4,01	1,98	10,12	3,995	2,01	9,83
1	4,12	1,76	9,95	3,935	2,13	9,73
2	4,085	1,83	9,35	4,21	1,58	9,18

Αρχικά, συγκρίνοντας την απόδοση των τριών δειγμάτων, παρατηρούμε πως έχουμε παρόμοιες τιμές, αλλά πρέπει να αναφέρουμε πως στη μισή ώρα, ελαφρώς καλύτερη απόδοση παρουσιάζει το TH1, ενώ κατά τη δεύτερη ώρα το TH2 είναι το δείγμα που έχει την υψηλότερη τιμή του συντελεστή q. Επίσης, και για τα τρία δείγματα σε βασικό pH, παρατηρούμε μια σταδιακή πτώση της τιμής του pH, μετά τη μισή ώρα.

Όσον αφορά τη συμπεριφορά του δείγματος TH3 σε pH βασικό και ουδέτερο, παρατηρούμε μια επίσης περίεργη συμπεριφορά, αλλά όχι όμοια με αυτή του TH1. Η μόνη ομοιότητα έχει να κάνει με τη διακύμανση των τιμών του pH, όπου κατά το πρώτο μισάωρο ανυψώνεται η τιμή του (λόγω προσθήκης του δείγματος), και στη συνέχεια παρατηρείται μια σταδιακή μείωση της τιμής του, μέχρι τη δεύτερη ώρα. Ο συντελεστής q κυμαίνεται στα ίδια επίπεδα στη μισή ώρα, κατά την πρώτη ώρα έχει μεγαλύτερη τιμή σε pH βασικό, ενώ κατά τη δεύτερη ώρα, βλέπουμε καλύτερη συμπεριφορά του δείγματος σε ουδέτερο pH. Παρακάτω, βλέπουμε τη γραφική απεικόνιση αυτής της συμπεριφοράς.

Γράφημα 3.4.1.3 TH3 - Μεταβολή του συντελεστή q με το χρόνο, σε pH=6,91 &amp; pH=10,05



Τέλος, παρουσιάζονται και τα αποτελέσματα για τα δείγματα από την περιοχή της Κρήτης (ΚΠ3, ΚΠ4). Το ΚΠ4 εξετάστηκε σε βασικό pH, ενώ το ΚΠ3 σε βασικό και ουδέτερο. Συγκρίνοντας τις τιμές του συντελεστή q, σε βασικό pH για τα δύο δείγματα, παρατηρούμε ότι το ΚΠ3 παρουσιάζει σαφώς καλύτερη συμπεριφορά. Όσον αφορά τις διακυμάνσεις των τιμών του pH, παρατηρούμε όμοια συμπεριφορά με τα προηγούμενα δείγματα, δηλαδή έχουμε μια σταδιακή πτώση της τιμής του, από την πρώτη μισή ώρα και έπειτα.

Πίνακας 3.4.1.7 Δείγμα ΚΠ4 - Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ4		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	5	-	9,9
0,5	4,665	0,67	9,18
1	4,455	1,09	7,86
2	4,56	0,88	7,41

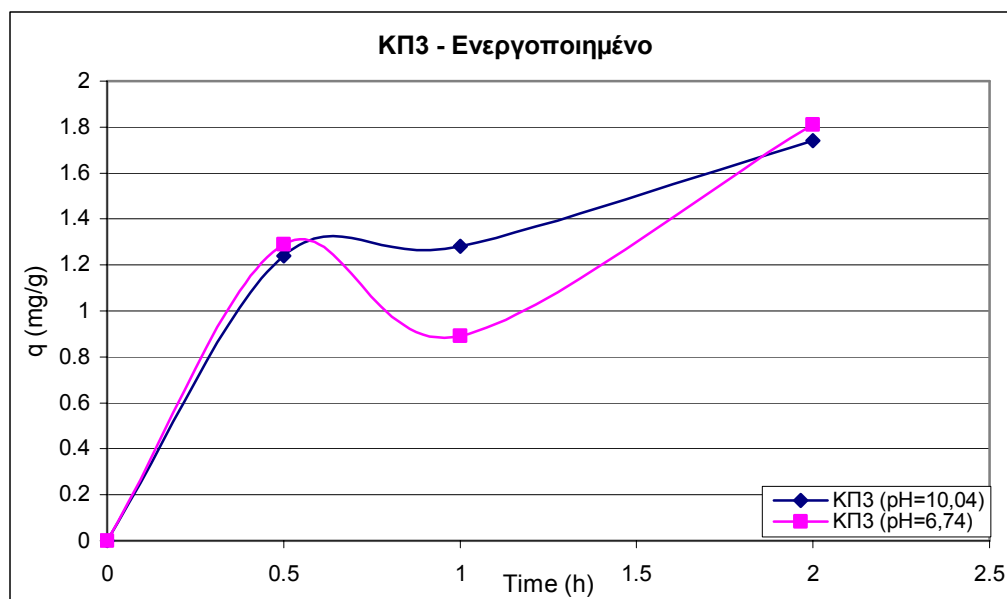


Πίνακας 3.4.1.8 Δείγμα ΚΠ3 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ3			ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	5	-	10,04	5	-	6,74
0,5	4,38	1,24	9,79	4,755	0,49	7,88
1	4,36	1,28	9,02	4,555	0,89	7,3
2	4,13	1,74	7,74	4,095	1,81	7,13

Στη συνέχεια, βλέποντας τα στοιχεία του παραπάνω πίνακα και συγκρίνοντας τις τιμές του συντελεστή q για το δείγμα ΚΠ3, παρατηρούμε πως μετά την πάροδο μισής και μίας ώρας το ΚΠ3 έχει καλύτερη απόδοση σε βασικό pH, ενώ κατά τη δεύτερη ώρα η τιμή του q είναι υψηλότερη σε ουδέτερο pH. Όσον αφορά το pH, μετά τη μισή ώρα παρατηρείται σταδιακή πτώση της τιμής του, και στις δύο περιπτώσεις. Μια σημαντική παρατήρηση όμως είναι, πως για το δείγμα ΚΠ3, σε αρχικό ουδέτερο pH, η τιμή του pH δεν ανυψώνεται σημαντικά κατά την πρώτη μισή ώρα, μετά την προσθήκη του δείγματος, πράγμα το οποίο συνέβη για τα δείγματα των δύο προηγούμενων κατηγοριών. Δηλαδή, ενώ για τα ΜΤ3 και ΤΗ1 η τιμή του pH αυξανόταν κατά 3 μονάδες περίπου μετά την προσθήκη του δείγματος, για το ΚΠ3 η τιμή του pH αυξάνει μόνο κατά μία μονάδα. Σε γενικές γραμμές, τα δείγματα από την περιοχή της Κρήτης παρουσιάζουν μια ιδιόμορφη συμπεριφορά, πράγμα το οποίο επιβεβαιώνεται και στην περίπτωση του σιδήρου και του χαλκού. Προφανώς, η συμπεριφορά αυτή οφείλεται στη σύσταση των δειγμάτων αυτής της κατηγορίας. Παρακάτω, παρουσιάζεται γραφικά η συμπεριφορά του δείγματος ΚΠ3, σε pH βασικό και ουδέτερο.

Γράφημα 3.4.1.4 ΚΠ3 - Μεταβολή του συντελεστή q με το χρόνο, σε pH=6,74 &amp; pH=10,04



### 3.4.2 Απομάκρυνση ιόντων Χρωμίου ( $Cr^{+6}$ ) – Συγκέντρωση 10 ppm

Στη συγκέντρωση των 10 ppm, εξετάστηκαν κατά τον ίδιο τρόπο τα ενεργοποιημένα δείγματα και μελετήθηκε η συμπεριφορά τους μετά την πάροδο 1,2 και 1/2 ώρας. Οι περιοχές τιμών του pH κυμαίνονταν μεταξύ 9-10 και 7. Αρχικά παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δείγματα από την περιοχή της Μακεδονίας (MT1, MT2, MT3).

Πίνακας 3.4.2.1 Δείγμα MT1 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT1		
	C (ppm)	Q (mg/g)	pH
0	10	-	9,68
1	9,33	1,34	9,51
2	9,35	1,3	8,74

Πίνακας 3.4.2.2 Δείγμα MT2 - Ενεργοποιημένο

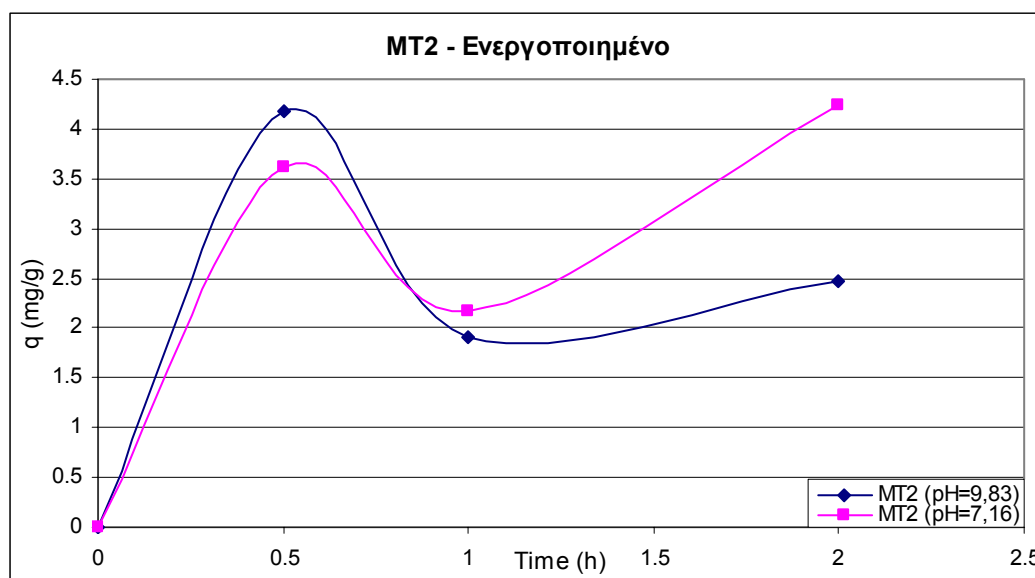
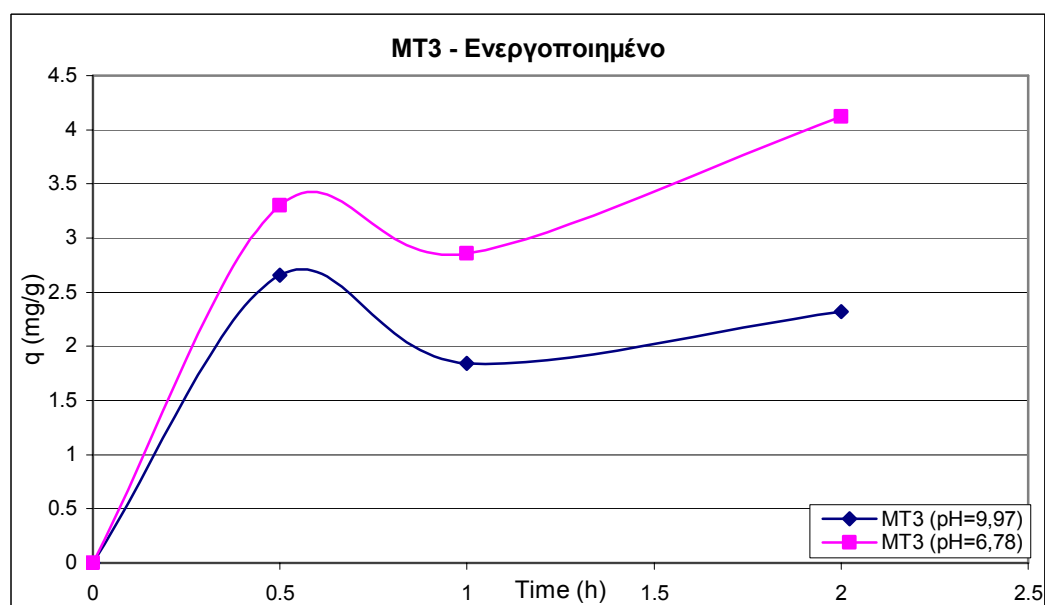
ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT2			ΔΕΙΓΜΑ: MT2		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	9,83	10	-	7,16
0,5	7,91	4,18	10,09	8,19	3,62	9,73
1	9,05	1,9	9,76	8,92	2,16	9,42
2	8,76	2,48	9,11	7,88	4,24	9,02

Πίνακας 3.4.2.3 Δείγμα MT3 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: MT3			ΔΕΙΓΜΑ: MT3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	9,97	10	-	6,78
0,5	8,67	2,66	10,07	8,35	3,3	9,62
1	9,08	1,84	9,88	8,57	2,86	9,23
2	8,84	2,32	9,38	7,94	4,12	8,6

Από τις τιμές των παραπάνω πινάκων είναι εμφανές πως την καλύτερη συμπεριφορά εκ των τριών δειγμάτων σε βασικό pH παρουσιάζει το δείγμα MT2, ενώ στη συγκέντρωση των 5 ppm καλύτερη απόδοση έχει το MT3. Όμως, ο συντελεστής q δεν παρουσιάζει ομαλή μεταβολή μεταξύ των τριών χρονικών διαστημάτων. Κατά την πρώτη ώρα η τιμή του ελαττώνεται σημαντικά, και κατά τη δεύτερη ώρα αυξάνεται κατά μία μονάδα, χωρίς όμως να ξεπερνά την αντίστοιχη τιμή του q κατά την πρώτη μισή ώρα. Η τιμή του pH παρουσιάζει σταδιακή πτώση και για τα τρία δείγματα, μετά τη πρώτη μισή ώρα.

Από τα στοιχεία των πινάκων 3.4.2.2 και 3.4.2.3, παρατηρούμε ότι το MT2 έχει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά μετά την πάροδο της πρώτης μισής ώρας, αλλά στη συνέχεια βλέπουμε ότι ο συντελεστής q έχει υψηλότερες τιμές για αρχικό pH ουδέτερο, όπου παρατηρείται σταδιακή αύξηση κατά τη δεύτερη ώρα. Γενικότερα, θα μπορούσαμε να πούμε πως το MT2 έχει καλύτερη απόδοση σε pH ουδέτερο. Όσον αφορά το MT3, βλέπουμε καθαρά πως παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά σε pH ουδέτερο. Βέβαια, ο συντελεστής q δεν μεταβάλλεται ομαλά με την πάροδο του χρόνου. Μετά την πάροδο της πρώτης ώρας μειώνεται, ενώ κατά τη δεύτερη ώρα διπλασιάζεται. Την ίδια συμπεριφορά παρουσιάζει και το MT2, για ουδέτερο pH. Οι συμπεριφορές αυτών των δύο δειγμάτων παριστάνονται γραφικά στα παρακάτω διαγράμματα, όπου φαίνεται πολύ καθαρά η καλύτερη απόδοση των δύο δειγμάτων σε pH ουδέτερο, και ειδικότερα του MT3.

Γράφημα 3.4.2.1 MT2 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε  $\text{pH}=7,16$  &  $\text{pH}=9,83$ Γράφημα 3.4.2.2 MT3 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε  $\text{pH}=6,78$  &  $\text{pH}=9,97$ 

Όσον αφορά τη διακύμανση των τιμών του  $\text{pH}$ , παρατηρείται ανύψωση της τιμής κατά την πρώτη μισή ώρα, αφού έχει γίνει η προσθήκη του δείγματος, και στη συνέχεια, μέχρι και τη δεύτερη ώρα σημειώνεται πτώση της τιμής του  $\text{pH}$ , και για τα δύο δείγματα, και στις δύο περιπτώσεις (για αρχικό βασικό και για αρχικό ουδέτερο  $\text{pH}$ ).

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα δείγματα από την περιοχή της Θεσσαλίας (TH1, TH2, TH3). Μελετώνται και τα τρία δείγματα σε βασικό

pH, και στη συνέχεια, το δείγμα με την καλύτερη συμπεριφορά –το TH3- μελετάται και σε ουδέτερο pH, και γίνεται σύγκριση της απόδοσής του.

Πίνακας 3.4.2.4 Δείγμα TH1 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH1		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	9,98
1	9,16	1,68	9,98
2	9,22	1,56	9,55

Πίνακας 3.4.2.5 Δείγμα TH2 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH2		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	9,9
0,5	8,87	2,26	10,1
1	8,77	2,46	9,82
2	8,75	2,5	9,44

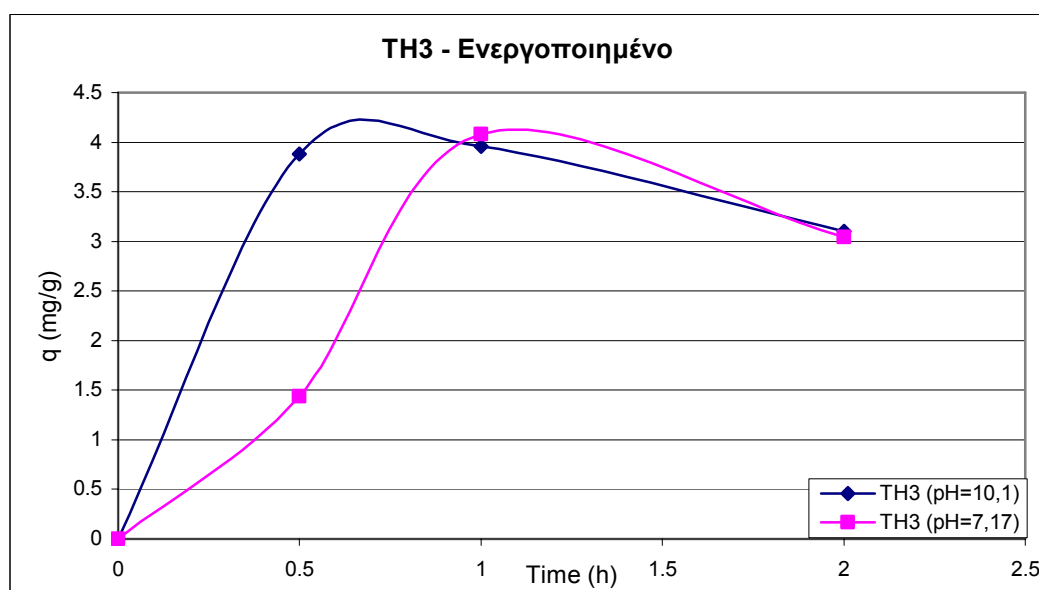
Όπως προαναφέραμε, καλύτερη συμπεριφορά εκ των τριών σε βασικό pH παρουσίασε το δείγμα TH3, όπου παρατηρούμε ότι αρχικά μετά την πάροδο της πρώτης ώρας η τιμή του q αυξήθηκε, ενώ στη συνέχεια παρατηρείται μικρή μείωση της τιμής του. Στη συγκέντρωση των 5 ppm, δεν έχει τέτοια τάση ο συντελεστής q, αλλά αντίθετα, μειώνεται η τιμή του κατά την πρώτη ώρα, και στη συνέχεια αυξάνεται. Όσον αφορά τη διακύμανση των τιμών του pH, όπως και στα δείγματα της προηγούμενης κατηγορίας, κατά την πρώτη και δεύτερη ώρα παρατηρείται σταδιακή πτώση της τιμής του.

Πίνακας 3.4.2.6 Δείγμα TH3 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: TH3			ΔΕΙΓΜΑ: TH3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	10,1	10	-	7,17
0,5	8,06	3,88	10,21	9,28	1,44	10,06
1	8,02	3,96	9,87	7,96	4,08	9,6
2	8,45	3,1	9,39	8,48	3,04	8,85

Παρατηρώντας τις τιμές του παραπάνω πίνακα, βλέπουμε πως κατά την πρώτη μισή ώρα έχουμε καλύτερα αποτελέσματα σε pH βασικό, αλλά στη συνέχεια βλέπουμε ότι οι τιμές του συντελεστή  $q$  κυμαίνονται στα ίδια επίπεδα. Στο παρακάτω γράφημα φαίνεται καλύτερα η συμπεριφορά του δείγματος TH3 σε pH βασικό και ουδέτερο. Όσον αφορά το pH κατά τη διάρκεια των πειραμάτων, μπορούμε να πούμε πως παρουσιάζει ακριβώς την ίδια συμπεριφορά όπως και προηγουμένως.

Γράφημα 3.4.2.3 TH3 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε pH=7,17 & pH=10,1



Τέλος, παρακάτω παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα δείγματα από την περιοχή της Κρήτης (ΚΠ3, ΚΠ4).

Πίνακας 3.4.2.7 Δείγμα ΚΠ4 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ4		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	10,06
1	9,2	1,6	8,13
2	8,89	2,22	7,67

Όπως είναι εμφανές από τα στοιχεία των πινάκων, καλύτερη συμπεριφορά σε βασικό pH παρουσιάζει το ΚΠ3, πράγμα το οποίο συνέβη και για τη συγκέντρωση των 5 ppm. Η τιμή του pH, όπως και στην περίπτωση των 5 ppm παρουσιάζει μια σταδιακή πτώση.

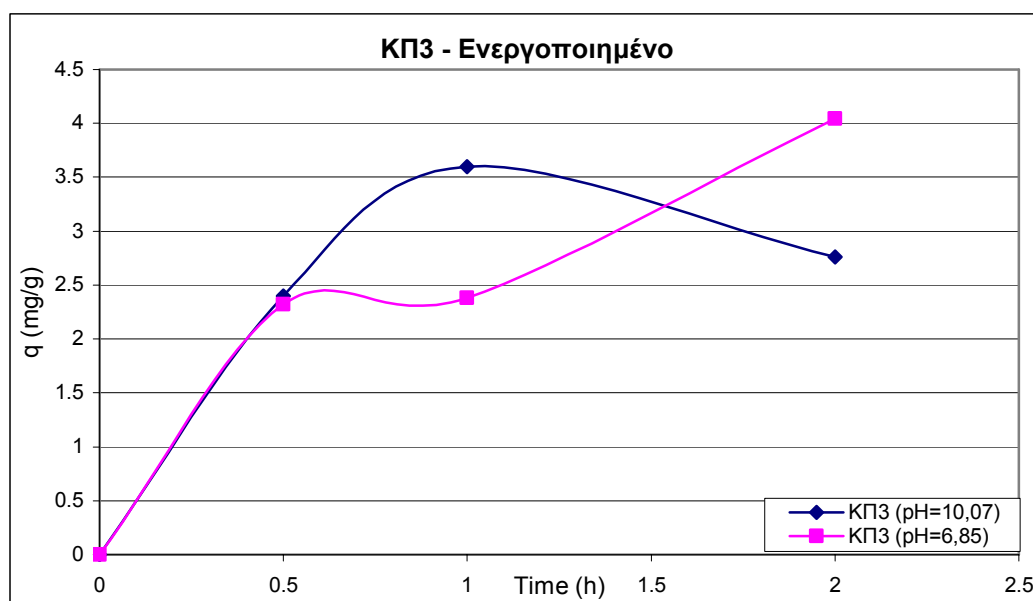
Όσον αφορά το συντελεστή  $q$ , παρατηρούμε ότι αρχικά αυξάνεται κατά τη μισή ώρα, και στη συνέχεια μειώνεται, μετά την πάροδο δύο ωρών.

Πίνακας 3.4.2.8 Δείγμα ΚΠ3 – Ενεργοποιημένο

ΧΡΟΝΟΣ (h)	ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ3			ΔΕΙΓΜΑ: ΚΠ3		
	C (ppm)	q (mg/g)	pH	C (ppm)	q (mg/g)	pH
0	10	-	10,07	10	-	6,85
0,5	8,8	2,4	9,43	8,84	2,32	7,46
1	8,2	3,6	8,47	8,81	2,38	7,27
2	8,62	2,76	7,68	7,98	4,04	7,15

Συγκρίνοντας τις τιμές του παραπάνω πίνακα για pH βασικό και ουδέτερο, παρατηρούμε πως μετά την πάροδο της μισής ώρας ο συντελεστής  $q$  έχει μια ελαφρώς περισσότερο αυξημένη τιμή σε pH βασικό, στην πρώτη ώρα εξακολουθεί να παρατηρείται υψηλότερη τιμή σε pH βασικό, με μια μικρή αύξηση της τιμής του, ενώ μετά την πάροδο 2 ωρών, βλέπουμε ότι το ΚΠ3 έχει καλύτερη απόδοση σε pH ουδέτερο. Η συμπεριφορά του δείγματος ΚΠ3 στις δύο διαφορετικές τιμές αρχικού pH, παριστάνεται γραφικά στο παρακάτω διάγραμμα.

Γράφημα 3.4.2. ΚΠ3 - Μεταβολή του συντελεστή  $q$  με το χρόνο, σε pH=6,85 & pH=10,07



Επίσης, αξίζει να αναφέρουμε και τις μεταβολές στην τιμή του pH, όπου παρατηρείται το ίδιο όπως και στην περίπτωση των 5 ppm, για αρχικό ουδέτερο pH. Δηλαδή, σε αντίθεση με τα υπόλοιπα ενεργοποιημένα δείγματα, η προσθήκη του δείγματος ΚΠ3 στο διάλυμα χρωμίου, δεν ανύψωσε και πολύ την τιμή του pH του διαλύματος. Αυτό επίσης παρατηρήθηκε και στα πειράματα για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού και σιδήρου, και πιθανότατα οφείλεται στη σύσταση του συγκεκριμένου δείγματος. Στη συνέχεια, μετά την πρώτη και δεύτερη ώρα, η τιμή του pH μειώνεται, όπως και για τα δείγματα των άλλων δύο κατηγοριών.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 - ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν μετά το τέλος των πειραμάτων είναι τα εξής:

1. Τα ενεργοποιημένα δείγματα παρουσίασαν καλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση ιόντων χαλκού και χρωμίου, ενώ τα μη ενεργοποιημένα ως προς την απομάκρυνση ιόντων σιδήρου.
2. Τα ενεργοποιημένα δείγματα από την περιοχή της Κρήτης (ΚΠ3, ΚΠ4) παρουσίασαν την καλύτερη απόδοση σε σχέση με τα δείγματα από την περιοχή της Μακεδονίας και της Θεσσαλίας, όσον αφορά την απομάκρυνση ιόντων χαλκού και σιδήρου.
3. Από την περιοχή της Μακεδονίας, το δείγμα με την μεγαλύτερη επιλεκτικότητα για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού ήταν το ΜΤ2, ενώ για την απομάκρυνση ιόντων σιδήρου, το ΜΤ1. Από την περιοχή της Θεσσαλίας, το δείγμα με την μεγαλύτερη επιλεκτικότητα για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού ήταν το ΤΗ3, ενώ για την απομάκρυνση ιόντων σιδήρου, το ΤΗ2. Τέλος, από την περιοχή της Κρήτης, το ΚΠ3 παρουσίασε μεγαλύτερη επιλεκτικότητα για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού, ενώ το ΚΠ4 για την απομάκρυνση ιόντων σιδήρου.
4. Τα ενεργοποιημένα δείγματα παρουσίασαν περιορισμένη απόδοση ως προς την απομάκρυνση ιόντων χρωμίου.
5. Συγκρίνοντας την απόδοση των ενεργοποιημένων δειγμάτων ως προς την απομάκρυνση ιόντων χαλκού και σιδήρου, για την συγκέντρωση των 10 ppm τα ενεργοποιημένα δείγματα παρουσίασαν μεγαλύτερη επιλεκτικότητα για την απομάκρυνση ιόντων χαλκού, ενώ για τη συγκέντρωση των 30 ppm παρουσίασαν μεγαλύτερη επιλεκτικότητα για την απομάκρυνση ιόντων σιδήρου.
6. Στα διαλύματα μεγαλύτερης συγκέντρωσης (30 ppm), τα δείγματα παρουσίασαν σε γενικές γραμμές καλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση ιόντων χαλκού και σιδήρου. Εξαιρέση αποτελούν τα δείγματα από την περιοχή της Θεσσαλίας, τα οποία παρουσίασαν καλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση ιόντων χαλκού από διαλύματα μικρότερης συγκέντρωσης (10 ppm).

7. Τα δείγματα με την υψηλότερη τιμή ιοντοεναλλακτικής ικανότητας ανά κατηγορία (MT, TH, KP), παρουσίασαν την καλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση ιόντων χαλκού. Αντίθετα, τα δείγματα με τη χαμηλότερη τιμή ιοντοεναλλακτικής ικανότητας παρουσίασαν καλύτερη απόδοση ως προς την απομάκρυνση ιόντων σιδήρου.
8. Ο παράγοντας pH έπαιξε καθοριστικό ρόλο κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων. Σε ουδέτερο pH παρατηρήθηκαν μεγαλύτεροι συντελεστές απομάκρυνσης ( $q$ ) των δειγμάτων στην περίπτωση του μετάλλου του σιδήρου, σε βασικό pH σημειώθηκαν μεγαλύτεροι συντελεστές απομάκρυνσης ( $q$ ) κατά τη μελέτη του μετάλλου του χρωμίου, ενώ σε αρκετά χαμηλές τιμές pH, ( $\approx 5$ ) είχαμε καλύτερα αποτελέσματα στην περίπτωση του χαλκού.
9. Η προσθήκη του ενεργοποιημένου δείγματος στο διάλυμα των μετάλλων, όταν το αρχικό pH ήταν ουδέτερο, είχε ως αποτέλεσμα την ανύψωση της τιμής του έως και 3 μονάδες (βασικό pH). Εξαίρεση αποτελούν τα ενεργοποιημένα δείγματα από την περιοχή της Κρήτης (KP3, KP4), όπου, η προσθήκη αυτών στα διαλύματα των μετάλλων δεν προκαλούσε σημαντική ανύψωση της τιμής του pH. Το pH κυμαινόταν στα ίδια επίπεδα, καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.
10. Στα πειράματα για την απομάκρυνση των ιόντων χαλκού, η διακύμανση των τιμών του pH επηρέασε σε μεγάλο βαθμό τη διακύμανση των τιμών του συντελεστή απομάκρυνσης  $q$ . Συγκεκριμένα, σταδιακή πτώση της τιμής του pH είχε ως αποτέλεσμα τη σταδιακή ανύψωση της τιμής του συντελεστή απομάκρυνσης.
11. Στα πειράματα για την απομάκρυνση ιόντων χρωμίου, επίσης παρατηρούνταν σταδιακή πτώση της τιμής του pH. Όμως, όσον αφορά τον συντελεστή απομάκρυνσης  $q$ , δεν παρουσίαζε ομαλή μεταβολή με το χρόνο.
12. Ο κυρίαρχος μηχανισμός απομάκρυνσης των ιόντων των βαρέων μετάλλων από διαλύματα αυτών, ήταν η ιοντοανταλλαγή. Αυτό το συμπέρασμα επιβεβαιώνεται από την επιλεκτικότητα που παρουσίασαν τα δείγματα για την απομάκρυνση των ιόντων των βαρέων μετάλλων. Ωστόσο, δεν αποκλείουμε πως ταυτόχρονα συνέβαιναν και άλλες διεργασίες απομάκρυνσης.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

### *Ελληνική Βιβλιογραφία*

1. Αλούπη Μ., 1999. *Μελέτη της Επίδρασης των Αστικών Απορροών στη Γεωχημεία των Βαρέων Μετάλλων στην Παράκτια Θαλάσσια περιοχή της Μυτιλήνης*, Διδακτορική Διατριβή, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ, Τμήμα Περιβάλλοντος.
2. Γκέκας Β., Φραντζεσκάκη Ν., Κατσίβελα Ε., 2002. *Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών – Επικίνδυνων Αποβλήτων*, Εκδόσεις Τζιόλα, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ.
3. Γκέκας Β., Πρωιμάκη Σ., 2002. *Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμού*, Εκδόσεις Τζιόλα, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ.
4. Μακρή Π., 2003. *Μελέτη της Επίδρασης του Βαθμού Λειοτριβήσεως στις Ιδιότητες του Χρώματος Πληρωτικών Υλικών (Τάλκης – Αλλοϋσίτης – Ασβεστόλιθος)*, Μεταπτυχιακή Διατριβή, ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.
5. Μήτρακας Μ., 2001. *Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού*, 2<sup>η</sup> Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ.
6. Παπανικολάου Κ., 2003. Σημειώσεις στο Μάθημα: «*Κοιτασματολογία Ενεργειακών Πόρων*», ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, ΧΑΝΙΑ.
7. Παπανικολάου Κ., 1994. *Διερεύνηση των Ποιοτικών Χαρακτηριστικών Λιγνιτών με Μεθόδους Οργανικής Πετρολογίας και Οργανικής Γεωχημείας*, Διδακτορική Διατριβή, ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.
8. Πατσιούρα Α., 2003. *Μελέτη της Χερσογενούς Επίσρασης στα Ιζήματα του Αργολικού Κόλπου*, Πτυχιακή Εργασία, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ, Τμήμα Περιβάλλοντος.
9. Τσάκων Α., 2002. *Μελέτη Τοξικότητας Εξασθενούς Χρωμίου ( $Cr^{+6}$ ) σε Πιλοτική Μονάδα Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων με τη Μέθοδο της Ενεργού Ιλύος*, Πτυχιακή Εργασία, ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΙΓΑΙΟΥ, Τμήμα Περιβάλλοντος.
10. Φυτιάνος Κ., 1996. *Η ρύπανση των θαλασσών*, University Studio Press, 2<sup>η</sup> Έκδοση, Θεσσαλονίκη.

### **Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία**

1. Aho M. and Tummavori J., 1984. *On the ion-exchange properties of peat, Part IV: the effects of experimental conditions on ion exchange properties of Sphagnum peat*, *Suo* 35(2), 47-53.
2. Aldrich C. and Feng D., 2000. *Removal of Heavy Metals from wastewater effluents by Biosorptive Flotation*, *Minerals Engineering*, Vol. 13, No. 10-11, 1129-1138.
3. Arpa C., Basyilmaz E., Bektas S., Genc O. and Yurum Y., 2000. *Cation exchange properties of low rank Turkish coals: Removal of Hg, Cd and Pb from waste water*, *Fuel Processing Technology* 68, 111-120.
4. Asplund D., Ekman E. and Thun R. (1976). *Countercurrent peat filtration of wastewater*. *Proceedings of 5<sup>th</sup> International Peat Congress*, Poznan 1, 358-371.
5. Bencheikh-Lehocine, M., 1989. *Zinc removal using peat adsorption*. *Environmental Technology Letters* 10, 101-108.
6. Bloom, P.R. and McBride, M.B., 1979. *Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat*. *Journal of the Soil Science Society of America* 43, 678-692.
7. Boulanger B. (1989) *Adsorption du chrome hexavalent en solution aqueuse par la tourbe et son residu solide d'hydrolyse*. Master thesis, Universite Laval, Sainte-Foy, Quebec, Canada.
8. Boyd, S.A., Sommers, L.E. and Nelson, D.W., 1981. *Copper(II) and iron(III) complexation by the carboxylate group of humic acid*. *Journal of the Soil Science Society of America* 45, 1241-1243.
9. Brown P.A., Gill S.A. and Allen S.J., 2000. *Metal Removal from wastewater using peat*, *Wat. Res.* Vol. 34, No. 16, 3907-3916.
10. Brown P. A. (1993) *The application of peat and lignite to the removal of heavy metals from industrial wastewater*. Ph.D dissertation, Queens University, Belfast.
11. Bruland K.W., 1983. *Trace Elements in Seawater*, Chap. 45 in *Chemical Oceanography*. Vol. 8, 2<sup>nd</sup> ed. J.P. Riley and R. Chester Eds., Academic Press, New York.
12. Bunzl, K., 1974a *Kinetics of ion exchange in soil organic matter. II. Ion exchange during continuous addition of Pb(2+)-ions to humic acid and peat*. *Journal of Soil Science* 25 3, 343-356.

13. Bunzl, K., 1974b *Kinetics of ion exchange in soil organic matter. III. Differential ion exchange reactions of Pb(2+)-ions in humic acid and peat*. Journal of Soil Science **25** 4, pp. 517–532.
14. Bunzl, K., Schmidt, W. and Sansoni, B., 1976. *Kinetics of ion exchange in soil organic matter. IV. Adsorption and desorption of Pb(2+), Cu(2+), Cd(2+), Zn(2+) and Ca(2+) by peat*. Journal of Soil Science **27** 1, 32–41.
15. Chaney, R.L. and Hundemann, P.T., 1979. *Use of peat moss columns to remove cadmium from wastewaters*. Journal of the Water Pollution Control Federation **51** 1, pp. 17–21.
16. Chen, X.-H., Gosset, T. and Thevenot, D.R., 1990. *Batch copper ion binding and exchange properties of peat*. Water Research **24** 12, pp. 1463–1471. Abstract
17. Chistova, L.R., Rogach, L.M., Sokolova, T.V. and Pekhtereva, V.S., 1990. *Removal of heavy metal ions from electroplating wastewaters by granulated peat*. Torf Prom-st. **2**, pp. 25–28.
18. Coates, D. 1987. *The facts on file Dictionary of Geology and Geophysics. Facts on File Publications*. New York, 357pp.
19. Coupal, B. and Lalancette, J.M., 1976. *The treatment of waste waters with peat moss*. Water Research **10**, pp. 1071–1076. Abstract
20. Crist, R.H., Martin, J.R., Chonko, J. and Crist, D.R., 1996. *Uptake of metals on peat moss: An ion exchange process*. Environmental Science and Technology **30**, pp. 2456–2461.
21. Dissanayake, C.B. and Weerasooriya, S.V.R., 1981. *Peat as a metal-trapping material in the purification of industrial effluents*. International Journal of Environmental Studies **17**, pp. 233–238.
22. Eger, P., Lapakko, K. and Otterson, P., 1980. *Trace metal uptake by peat: Interaction of a white cedar bog and mining stockpile leachate*. In: Proceedings of Sixth International Peat Congress, Dunluth, Minnesota, USA, Fisher, Eveleth, Minn, pp. 542–547.
23. Forstner U. and Wittmann, G.T.W., 1983. *Metal Pollution in the Aquatic Environment*, Springer-Verlag, Berlin.

24. Gamble, D.S., Schnitzer, M. and Hoffman, I., 1970. *Cu(2+)-fulvic acid chelation equilibrium in 0.1 M KCl at 25.0°C*. Canadian Journal of Chemistry **48**, pp. 3197–3204.
25. Gamble, D.S., Langford, C.H. and Tong, T.P.K., 1976. *The structure and equilibrium of a manganese (II) complex of fulvic acid studied by ion exchange and nuclear magnetic resonance*. Canadian Journal of Chemistry **54** 8, pp. 1239–1245.
26. Gardea-Torresdey, J.L., Tang, L. and Salvador, J.M., 1996. *Copper adsorption by esterified and unesterified fractions of Sphagnum peat moss and its different humic substances*. Journal of Hazardous Materials **48**, pp. 191–206.
27. Glooschenko, W.A. and Copobianco, J.A., 1982. *Trace element content of northern Ontario peat*. Environmental Science and Technology **16** 3, pp. 187–188.
28. Goetz P. (1937) *Process of making ion-exchanging preparations and product thereof*. US Patent 2,260,971.
29. Gossett, T., Trancart, J.-L. and Thevenot, D.R., 1986. *Batch metal removal by peat kinetics and thermodynamics*. Water Research **20** 1, pp. 21–26.
30. Ho Y.S. and McKay G., 2000. *The Kinetics of Sorption of Divalent Metal Ions onto Sphagnum moss peat*, Wat. Res. Vol.34, No 3, 735-742.
31. Ho, Y.S., Wase, D.A.J. and Forster, C.F., 1995. *Batch nickel removal from aqueous solution by Sphagnum moss peat*. Water Research **29** 5, pp. 1327–1332.
32. Horacek, J., Soukupova, L., Puncochar, M., Slezak, J., Drahos, J., Yoshida, K. and Tsutsumi, A., 1994. *Purification of waste waters containing low concentrations of heavy metals*. Journal of Hazardous Materials **37**, pp. 69–76. Abstract
33. Jochova M., Puncochar M., Horacek J., Stamberg K. and Vopalka D., 2004. *Removal of heavy metals from water by lignite-based sorbents*, Fuel xx, xxx-xxx.
34. Kadirvelu K. and Namasivayam C., 2003. *Activated Carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: Adsorption of Cd(II) from aqueous solution*, Advances in Environmental Research 7, 471-478.
35. Kadirvelu K., Thamaraiselvi K. and Namasivayam C., 2001. *Adsorption of nickel (II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from coirpith*, Separation and Purification Technology 24, 497-505.

36. Karabulut S., Karabakan A., Denizli A. and Yurum Y., 2000. *Batch Removal of Copper(II) and Zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals*, Separation and Purification Technology 18, 177-184.
37. Lalancette, J.M. and Coupal, B., 1972. *Recovery of mercury from polluted water through peat treatment*. In: Proceedings of the Fourth International Peat Congress, Otaniemi, Finland, pp. 213–218.
38. Leslie, M.D., 1974. *Peat: new medium for treating dye house effluent*. American Dyestuff Reporter **63** 8, pp. 15–18.
39. Malterer, T., McCarthy, B. and Adams, R., 1996. *Use of peat in waste treatment*. Mining Engineering **48**, pp. 53–56.
40. Maslennikov, B.I. and Kiselva, S.A., 1989. *Physico-chemical basis for the use of peat in ion-exchange technology and adsorption processes*. Torf. Prom-st. **5**, pp. 23–25.
41. Mason C.F., 1991. *Biology of Fresh Water Pollution*, 2<sup>nd</sup> Edition, J.Wiley and Sons, New York.
42. McKay, G. and Porter, J.F., 1997. *Equilibrium parameters for the sorption of copper, cadmium, and zinc ions onto peat*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology **69**, pp. 309–320.
43. McLellan, J.K. and Rock, C.A., 1988. *Pretreating landfill leachate with peat to remove metals*. Water, Air and Soil Pollution **37**, pp. 203–215.
44. Morine, G.H., Egge, J.J., Heglund, D.L. and Spigarelli, S.A., 1991. *Metal ion sorption characteristics of processed peats*. In: Grubach, D.N. and Malterer, T.J., Editors, 1991. *Peat and Peatlands: The Resource and Its Utilization Proceedings, Duluth, Minnesota, August 19–22*, US Committee of International Peat Society, Eveleth, MN, pp. 343–351.
45. Murakami K., Ozaki J. and Nishiyama Y., 1995. *Effects of surface treatment on cation exchange properties of Australian brown coals*, Fuel Processing Technology 43, 95-110.
46. Ong, L.H. and Swanson, V.E., 1966. *Adsorption of copper by peat, lignite, and bituminous coal*. Economic Geology **61**, pp. 1214–1231.

47. Pakarinen, P., Tolonen, K. and Soveri, J., 1981. *Distribution of trace metals and sulfur in the surface peat of Finnish raised bogs*. In: Proceedings of the Sixth International Peat Congress, Duluth, Minnesota, Fisher, Eveleth, Minn, pp. 645–648.
48. Parkash, A.S. and Brown, R.A.S., 1976. *Use of peat and coal for recovering zirconium from solution*. Canadian Mining and Metallurgical Bulletin **69**, pp. 59–64.
49. Randall, J.M., Bermann, R.L., Garret, V. and Waiss Jr, A.C., 1974. *Use of bark to remove heavy metal ions from waste solutions*. Forest Products Journal **24** 9, pp. 80–84.
50. Razvigorova M., Budinova T., Petrov N. and Minkova V., 1998. *Purification of Water by Activated Carbons from Apricot Stones, Lignites and Anthracite*. Wat. Res. Vol. 32, No 7, 2135-2139.
51. Riley R. (1935) *Making Carbonaceous zeolites*. US Patent 2,170,065.
52. Schnitzer, M., 1978. *Humic substances: chemistry and reactions*. In: Schnitzer, M. and Khan, Editors, 1978. Soil Organic Matter, Elsevier, New York, pp. 47–52.
53. Schnitzer, M. and Khan, S.U., 1972. *Reactions of humic substances with metal ions and hydrous oxides*. In: Humic Substances in the Environment, Marcel Dekker, New York.
54. Sharma, D.C. and Forster, C.F., 1993. *Removal of hexavalent chromium using sphagnum moss peat*. Water Research **27** 7, pp. 1201–1208. Abstract
55. Shiskowski, D.M. and Viraraghavan, T., 1993. *Removal of chromium from wastewater by peat filters*. Journal of Environmental Science and Health **A28** 5, pp. 967–981.
56. Smith, E.F., McCarthy, P. and Mark Jr, H.B., 1976. *The characterization of phosphoric acid-treated peat as a cation exchanger*. Journal of Environmental Science and Health—Environmental Science Engineering **A11** 2, pp. 179–189.
57. Smith, E.F., MacCarthy, P., Yu, T.C. and Mark Jr, H.B., 1977. *Sulfuric acid treatment of peat for cation exchange*. Journal of the Water Pollution Control Federation **49** 4, pp. 633–638
58. Spinti, M., Zhuang, H. and Trujillo, E.M., 1995. *Evaluation of immobilized biomass beads removing heavy metals from wastewaters*. Water Environment Research **67**, pp. 943–952.



59. Stevenson, F.J. and Ardakani, M.S., 1972. *Organic matter reactions involving micronutrients in soils*. In: Mortvedt, J.J., Editor, , 1972. *Micronutrients in Agriculture*, Soil Sci. Soc. of Am, Madison, Wis, pp. 79–114.
60. Tchobanoglous G., Schroeder E., 1985. *Water Quality – Characteristics, Modeling, Modification*, University of California at Davis.
61. Trujillo, E.M., Jeffers, T.H., Ferguson, C. and Stevenson, H.Q., 1991. *Mathematically modeling the removal of heavy metals from a wastewater using immobilized biomass*. *Environmental Science and Technology* **25** 9, pp. 1559–1565.
62. Van Dijk, H., 1971. *Cation binding of humic acids*. *Geoderma* **5**, pp. 53–67. Abstract
63. Van Loon J.C., 1985. *Selected Methods of Trace Metal Analysis-Biological and Environmental Samples*, John Wiley & Sons, New York.
64. Vinkler, P., LaKatos, B. and Meisel, J., 1976. *Infrared spectroscopic investigations of humic substances and their metal complexes*. *Geoderma* **15**, pp. 231–242. Abstract
65. Viraraghavan, T. and Dronamraju, M.M., 1995. *Removal of copper, nickel and zinc from wastewater by adsorption using peat*. *Journal of Environmental Science and Health* **A28** 6, pp. 1261–1276.
66. Viraraghavan, T. and Kapoor, A., 1995. *Adsorption of mercury from wastewater by peat*. *Journal of Environmental Science and Health* **A30** 3, pp. 553–556.
67. Wolf, A., Bunzl, K., Dietl, F. and Schmidt, W.F., 1977. *Effect of Ca(2+) ions on the adsorption of Pb(2+), Cu(2+), and Zn(2+) by humic substances*. *Chemosphere* **5**, pp. 207–213. Abstract
68. Wood J.M., 1974. *Biological Cycles for Toxic Elements in the Environment*, Science, 183: 1049-1052.
69. Zhipei, Z., Junlu, Y., Zenghui, W. and Piya, C., 1984. *A preliminary study of the removal of Pb(2+), Cd(2+), Zn(2+), Ni(2+), and Cr(2+) from wastewaters with several Chinese peats*. In: *Proceedings of the Seventh International Peat Congress*, Dublin, pp. 147–152.
70. Zuane J., 1990. *Handbook of DRINKING WATER QUALITY – Standards and Controls*, Department of Health, New York.

