Πολυτεχνείο Κρήτης
Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος
Πρόγραμμα Μεταπτυχιακών Σπουδών
Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική

Επεξεργασία υγρών αποβλήτων που προέρχονται από την υδρομεταλλουργική εξαγωγή γαλλίου Ga και γερμανίου Ge από ιπτάμενη τέφρα

Τσολάκη Ευθυμία

Υπεύθυνος καθηγητής:
κ. Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Εξεταστική επιτροπή:
κ. Νικόλαος Νικολαΐδης
κ. Διονύσιος Μαντζαβίνος

Χανιά, Οκτώβρης 2005

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια των μεταπτυχιακών σπουδών μου στο Π.Μ.Σ. «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική» του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης. Το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος.

Αισθάνομαι την ανάγκη να ευχαριστήσω τον Καθηγητή του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο για την ανάθεση του θέματος της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής διατριβής και για τη βοηθειά του καθ΄όλη την διάρκεια της.

Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον μεταδιδακτορικό συνεργάτη του Εργαστηρίου Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος κ. Δημήτρη Καλδέρη, για την συνεργασία μας και για την πολύτιμη καθοδήγηση και βοηθειά του.

Να μην παραλείψω να ευχαριστήσω τους προπτυχιακούς, μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές που εργάζονται στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος, καθώς και την υπεύθυνη κ. Ελισάβετ Κουκουράκη για το άψογο κλίμα συνεργασίας που επικρατούσε καθ’ όλη τη διάρκεια εκπόνησης της μεταπτυχιακής μου διατριβής.

Τέλος τους καθηγητές του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος κ. Διονύσιο Μαντζαβίνο και κ. Νικόλαο Νικολαΐδη για τη συμμετοχή τους στην εξεταστική μου επιτροπή.

Τσολάκη Ευθυμία

Χανιά, Οκτώβρης 2005

Abstract

The purpose of this thesis is the determination of the appropriate technology/ies to treat the wastewater stream of the hydro metallurgic extraction of gallium and germanium from fly ash.

In the wastewater stream, metals like As, Ni and Sb appear in high concentrations (42.4, 41.63 and 18.33 ppm).

Lab – scale experiments were conducted with synthetic water (pH = 5.35). Three sets of experiments were carried out.

In the first one, we used $Ca(OH)_2$ (optimum dose 15 gr) for chemical precipitation. This method achieved removal of As (99,89%), Ni (99,99%) and Sb (97,22%).

The second one was coagulation with $FeCl_3$ in two different pH. The optimum dose of $FeCl_3$ was 900 mg/L at pH = 5.35, while the removals of As and Sb were 80 and 52% respectively. At pH = 10.5, removal was 19% for As and 66% for Sb. The optimum dose for $FeCl_3$ was 125 mg/L.

The last one was treatment with reverse osmosis. This method achieved removal of As 89%, Sb >93% and Ni >97.5%.

Finally, after precipitation with $Ca(OH)_2$, the distribution of colloids was examined. The samples were filtrated with membrane filters of porous size 5 μm, 3 μm, 1 μm and 0.45 μm and the concentrations of As and Sb were measured. The results showed that the colloids which appear in the wastewater were settled very slow.

Περίληψη

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι η εύρεση τεχνολογίας ή συνδυασμό τεχνολογιών για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων που προέρχονται κατά την υδρομεταλλουργική εξαγωγή γαλλίου και γερμανίου από ιπτάμενη τέφρα.

Το ρεύμα των υγρών αποβλήτων περιείχε μέταλλα σε μεγάλες συγκεντρώσεις όπως, As (42,4 ppm), Ni (41,63 ppm) και Sb (18,33ppm). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με συνθετικό δείγμα [pH = 5,35] που παρασκευάστηκε στο εργαστήριο.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων. Αρχικά στο συνθετικό δείγμα εφαρμόστηκε κατακρήμνιση με $Ca(OH)_2$ (βέλτιστη δόση 15 gr) και επιτεύχθηκε απομάκρυνση As (99,89%), Ni (99,99%) και Sb (97,22%).

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων, το δείγμα, επεξεργάστηκε με κροκιδωτική ουσία $FeCl_3$ σε δύο τιμές pH. Σε pH = 5,35 η βέλτιστη δόση προέκυψε στα 900 mg/L $FeCl_3$ και τα ποσοστά απομάκρυνσης του As και του Sb ήταν 80 και 52% αντίστοιχα. Σε pH = 10,5 τα ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων As και Sb προσέγγισαν το 19 και 66 % αντίστοιχα με βέλτιστη δόση $FeCl_3$ στα 125 mg/L.

Τέλος το συνθετικό δείγμα επεξεργάστηκε με την τεχνολογία της αντίστροφης όσμωσης. Τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν για το As 89%, το Sb >93% και για το Ni >97,5%.

Επίσης μελετήθηκε η κατανομή των σωματιδίων στο επεξεργασμένο λύμα μετά την κροκίδωση με $Ca(OH)_2$. Έγινε διήθηση με φίλτρα μεμβράνης πόρων 5 μm, 3 μm, 1 μm και 0,45 μm. Στα διηθημένα δείγματα έγιναν μετρήσεις του As και του Sb και βρέθηκε ότι τα κολλοειδή καθιζάνουν πολύ αργά.

Πίνακας Περιεχομένων

Ευχαριστίες i
Abstract ii
Περίληψη iii
Πίνακας Περιεχομένων v
Διαγράμματα vii
Εικόνες viii
Πίνακες viii
Σχήματα x

Κεφάλαιο 1 ..... - 11 -
Εισαγωγή ..... - 11 -

Κεφάλαιο 2 ..... - 13 -
Βιβλιογραφική Αναδρομή ..... - 13 -
2.1 Γενικά στοιχεία για την μονάδα ELCOGAS IGCC ..... - 13 -
2.2 Ιπτάμενη Τέφρα ..... - 15 -
2.3 Γερμάνιο (Ge) ..... - 18 -
2.3.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του Ge ..... - 18 -
2.3.2 Μέθοδοι ανάκτησης γερμανίου ..... - 18 -
2.3.2.1 Επίπλευση ..... - 19 -
2.3.2.2.Καταβύθιση ..... - 20 -
2.3.2.3 Εκχύλιση σε οργανική φάση ..... - 20 -
2.3.2.4 Προσρόφηση σε ρητίνη ή πηκτή ..... - 20 -
2.3.2.5. Cloud point extraction ..... - 21 -
2.3.2.6 Διαχωρισμός με υγρές μεμβράνες ..... - 23 -

2.3.3 Χρήσεις του γερμανίου ..... - 23 -
2.4 Γάλλιο (Ga) ..... - 24 -
2.4.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του Ga ..... - 24 -
2.4.2 Μέθοδοι διαχωρισμού γαλλίου ..... - 25 -
2.4.2.1 Εκχύλιση με διαλύτη ..... - 26 -
2.4.2.2 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό ..... - 26 -
2.4.2.3 Ιοντοεναλλαγή ..... - 27 -
2.4.3 Χρήσεις του γαλλίου ..... - 28 -
2.5 Ανάκτηση γερμανίου από την ιπτάμενη τέφρα που προέρχεται από την μονάδα IGCC - Elcogas ..... - 30 -

Κεφάλαιο 3 ..... - 41 -
Πειραματική Διαδικασία ..... - 41 -
3.1 Δείγματα και Υλικά ..... - 41 -
3.1.1 Συνθετικό Δείγμα ..... - 41 -
3.1.2 Υλικά ..... - 42 -
3.2 Πειραματικές Διατάξεις ..... - 43 -
3.2.1. Ατομική απορρόφηση ..... - 43 -
3.2.2 Συσκευή Κροκίδωσης (Jar Test) ..... - 43 -
3.2.3.Συσκευή Αντίστροφης Όσμωσης ..... - 47 -
3.3 Αναλυτικές Μέθοδοι ..... - 51 -
3.3.1.Μέτρηση - pH ..... - 51 -
3.3.2.Test τοξικότητας ..... - 51 -
3.3.3 Συσκευές Διήθησης ..... - 51 -
3.3.4 Ολικός Οργανικός άνθρακας (TOC) ..... - 52 -

Κεφάλαιο 4 ..... - 53 -
Αποτελέσματα ..... - 53 -
4.1. Κατακρήμνιση με $Ca(OH)_2$ ..... - 54 -
4.2 Κροκίδωση με $FeCl_3$ ..... - 58 -
4.3 Αντίστροφη όσμωση ..... - 66 -

Κεφάλαιο 5 ..... - 72 -
Συμπεράσματα - Προτάσεις..... - 72 -

Βιβλιογραφία ..... - 74 -
Ελληνική Βιβλιογραφία..... - 74 -
Ξένη βιβλιογραφία..... - 74 -

Παράρτημα..... - 77 -
Παράρτημα I ..... - 77 -
Αρχές Χημικής Κροκίδωσης ..... - 77 -
Αντίστροφη ώσμωση ..... - 77 -
Παράρτημα II ..... - 77 -
Εφαρμογές τεχνολογιών απομάκρυνσης αρσενικού από τα υγρά απόβλητα . - 77 -
Παράρτημα III ..... - 77 -
Καμπύλες αναφοράς ατομικής απορρόφησης ..... - 77 -

Διαγράμματα

Διάγραμμα 1 Βελτιστοποίηση της απομάκρυνσης του As με $Ca(OH)_2$ ..... - 54 -
Διάγραμμα 2 Κατανομή του As μετά τη διήθηση ..... - 56 -
Διάγραμμα 3 Κατανομή του Sb μετά τη διήθηση ..... - 56 -
Διάγραμμα 4 Ποσοστό απομάκρυνσης As στο pH=5.35 μετά την επεξεργασία με $FeCl_3$ ..... - 58 -
Διάγραμμα 5 Ποσοστό απομάκρυνσης Sb στο pH=5,35 μετά την επεξεργασία με $FeCl_3$ ..... - 59 -
Διάγραμμα 6 Διακύμανση του pH μετά την μετά την επεξεργασία με $FeCl_3$ (αρχικό pH= 5,35) ..... - 60 -
Διάγραμμα 7 Κροκίδωση με $FeCl_3$ – Ολικό και διαλυτό αρσενικό ..... - 61 -
Διάγραμμα 8 Κροκίδωση με $FeCl_3$ – Ολικό και διαλυτό αντιμόνιο..... - 61 -

Διάγραμμα 9 Κροκίδωση As μετά την επεξεργασία με $FeCl_3$ σε αρχικό pH=10.5 - 63 -
Διάγραμμα 10 Κροκίδωση Sb μετά την επεξεργασία με $FeCl_3$ σε αρχικό pH=10,5 - 64 -
Διάγραμμα 11 Διακύμανση του pH με αρχικό pH=10,5 ..... - 64 -
Διάγραμμα 12 Σύγκριση αποτελεσμάτων μετά από διήθηση..... - 65 -
Διάγραμμα 13 Αντίστροφη όσμωση και κατακρήμνιση με $Ca(OH)_2$ ..... - 70 -

Εικόνες

Εικόνα 1 Χάρτης τοποθεσίας μονάδας ..... - 14 -
Εικόνα 2 Διάγραμμα ροής εργοστασίου IGCC Elcogas..... - 15 -
Εικόνα 3 Συσκευή jar test ..... - 44 -
Εικόνα 4 Συσκευή αντίστροφης όσμωσης..... - 47 -
Εικόνα 5 Μεμβράνη σπειροειδούς μορφής ..... - 50 -
Εικόνα 6 Κολλοειδή και τυπικές διαστάσεις..... - 79 -
Εικόνα 7 Διεργασίες μεμβρανών ..... - 85 -
Εικόνα 8 Ωσμωτική Πίεση – Ωσμωτική ισορροπία – Αντίστροφη ώσμωση ..... - 86 -

Πίνακες

Πίνακας 1 Συγκεντρώσεις στοιχείων στην ιπτάμενη τέφρα του Puertollano ..... - 16 -
Πίνακας 2 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στην ιπτάμενη τέφρα του Puertollano .. - 17 -
Πίνακας 3 Ορυκτολογική σύσταση ιπτάμενης τέφρας του Puertollano ..... - 17 -
Πίνακας 4 Βιβλιογραφικές αναφορές που αφορούν τον διαχωρισμό του γερμανίου με τη μέθοδο της επίπλευσης..... - 20 -
Πίνακας 5 Ρητίνες που δημιουργήθηκαν για την ανάκτηση του γερμανίου ..... - 21 -
Πίνακας 6 Περιεχόμενο ιπτάμενης τέφρας κατά την καύση του άνθρακα σε Ga (μg/g) από διάφορες μονάδες παραγωγής ενέργειας ..... - 25 -
Πίνακας 7 Αναλύσεις ιπτάμενης τέφρας #129 (%wt) ..... - 31 -
Πίνακας 8 Αναλύσεις ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας #129 ..... - 31 -
Πίνακας 9 Ποσοστά ανάκτησης γερμανίου από ιπτάμενη τέφρα..... - 32 -

Πίνακας 10 Συνθήκες καλύτερης εκχύλισης ιπτάμενης τέφρας ..... - 33 -
Πίνακας 11 Υδατικά δείγματα από τη μονάδα ELCOGAS – Χαρακτηρισμός ..... - 34 -
Πίνακας 12 Συγκεντρώσεις μετάλλων και ιόντων των δειγμάτων που παραλήφθηκαν από την μονάδα ELCOGAS IGCC ..... - 34 -
Πίνακας 13 Ανάκτηση γερμανίου με χρήση των υδάτινων ρευμάτων της μονάδας IGCC (θ = 25°C, W/FA = 10L/kg, t = 24 h) ..... - 35 -
Πίνακας 14 Βέλτιστες συνθήκες ..... - 35 -
Πίνακας 15 Test τοξικότητας ..... - 36 -
Πίνακας 16 Χαρακτηριστικά δειγμάτων μετά την εξαγωγή του γερμανίου ..... - 37 -
Πίνακας 17 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων μετά την εξαγωγή του γερμανίου ..... - 38 -
Πίνακας 18 Τιμές τοξικότητας των δειγμάτων μετά την εξαγωγή του γερμανίου. - 38 -
Πίνακας 19 Ανάκτηση γερμανίου χρησιμοποιώντας διαφορετικούς συμπλοκοποιητές- 39 -
Πίνακας 20 Χαρακτηριστικά του συνθετικού δείγματος ..... - 41 -
Πίνακας 21 Σύσταση συνθετικού δείγματος ..... - 42 -
Πίνακας 22 Παράμετροι λειτουργίας ..... - 49 -
Πίνακας 23 Αποτελέσματα αντίστροφης όσμωσης ..... - 66 -
Πίνακας 24 Τιμές τοξικότητας στην αντίστροφη όσμωση ..... - 67 -
Πίνακας 25 Συγκέντρωση κατεχόλης στην αντίστροφη όσμωση ..... - 67 -
Πίνακας 26 Κυριότερες κροκιδωτικές ουσίες ..... - 84 -
Πίνακας 27 Πλεονεκτήματα Μειονεκτήματα Τεχνολογιών απομάκρυνσης του αρσενικού ..... - 89 -
Πίνακας 28 Εφαρμογές τεχνολογιών ..... - 90 -

Σχήματα

Σχήμα 1 Κατανομή του γερμανίου στην ιπτάμενη τέφρα Puertollano ..... - 30 -
Σχήμα 2 Εκροές της μονάδας IGCC – Elcogas ..... - 33 -
Σχήμα 3 Διάγραμμα ροής αντίστροφης όσμωσης ..... - 48 -
Σχήμα 4 Ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων και σύγκριση των διεργασιών.. - 71 -

Κεφάλαιο 1

Εισαγωγή

Παγκοσμίως σε όλες τις βιομηχανικές μονάδες, είναι έντονη η περιβαλλοντική διάθεση για τη μείωση του κόστους παραγωγής. Σε μονάδες παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας, είναι επιθυμητή τόσο η εξοικονόμηση ενέργειας και πόρων, όσο και η εξασφάλιση των περιβαλλοντικών συνθηκών. Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία για την απόκτηση του μεταπτυχιακού διπλώματος «Περιβαλλοντική και Υγειονομική Μηχανική», έγινε στα πλαίσια του προγράμματος "HiValue" ακρωνύμιο του Production of High Value Materials from Clean Coal Gasification By-Products. Το πρόγραμμα είναι χρηματοδοτούμενο από την Ευρωπαϊκή ένωση και το Εργαστήριο «Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος συμμετέχει στην ομάδα εργασίας του. Το πρόγραμμα πραγματοποιήθηκε για την ανάκτηση χρήσιμων υλικών από την ιπτάμενη τέφρα που προέρχεται από την μονάδα παραγωγής ηλεκτρισμού του Puertollano της Ισπανίας.

Σκοπός μας ήτανε η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων τα οποία προερχότανε από την εξαγωγή του Ge και του Ga από την ιπτάμενη τέφρα που προέρχεται από την μονάδα ELCOGAS IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle). Η διαδικασία που επιλέχθηκε για την ανάκτηση του Ge ήταν η ιονική επίπλευση. Σε ένα ρεύμα ροής, η υδατική φάση περιείχε μέταλλα

όπως As, Ni, Sb σε συγκεντρώσεις πάνω από τα επιτρεπόμενα όρια. Αυτή λοιπόν η διπλωματική εργασία περιλαμβάνει πειράματα που αφορούν την επεξεργασία ή μια σειρά επεξεργασιών με σκοπό την μείωση των μετάλλων της υδατικής φάσης κάτω από τα επιθυμητά όρια που ορίζει η Ευρωπαϊκή Ένωση.

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων προσομοιώθηκε συνθετικό δείγμα καθώς δεν ήταν δυνατή η αποστολή του από την Ισπανία για λόγους ασφαλείας. Για την εύρεση της κατάλληλης τεχνολογίας από την διεθνή βιβλιογραφία, επιλέχθηκαν οι τεχνολογίες κατακρήμνισης με $Ca(OH)_2$, κροκίδωση με $FeCl_3$ και αντίστροφη ώσμωση. Τα πειράματα και τα αποτελέσματα θα παρουσιαστούν παρακάτω.

.

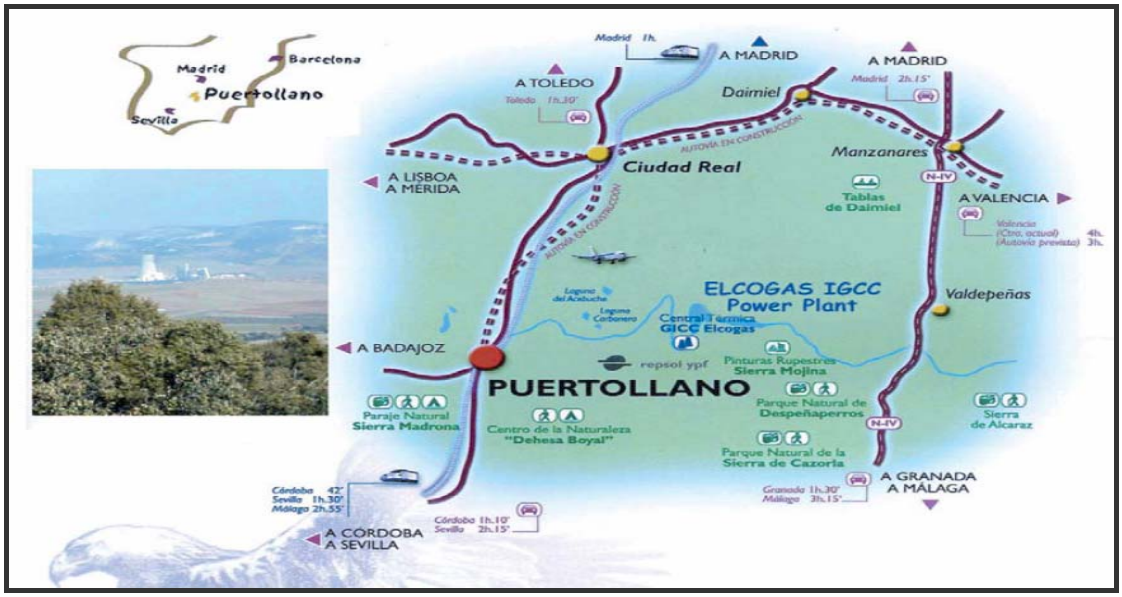
Κεφάλαιο 2

Βιβλιογραφική Αναδρομή

2.1 Γενικά στοιχεία για την μονάδα ELCOGAS IGCC

Η μονάδα ELCOGAS IGCC (Integrated Gasification Combined Cycle) είναι μια μονάδα παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας ισχύος 335 MW που βρίσκεται στο Puertollano. Ήταν απόρροια συνεργασίας Ισπανών μηχανικών και μεγάλων πολυεθνικών εταιρειών της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Κατασκευάστηκε το 1992, στην επαρχία Ciudad Real 200 km νότια της Μαδρίτης στα πλαίσια του ευρωπαϊκού προγράμματος THERMIE (www.elcogas.es). Διαθέτει καυστήρα χωρητικότητας 2600 τόνων καύσιμου/ημέρα και τουρμπίνες καύσιμου και ατμού ισχύος 200 MW και 135 MW αντίστοιχα. Το καύσιμο που χρησιμοποιείται είναι ένα μείγμα 50% κατά βάρος άνθρακα που προέρχεται από τοπικά ορυχεία και παρέχεται στην μονάδα από το μεταλλείο της εταιρείας ENCASUR και πετρελαϊκού κοκ που δίνεται από το διυλιστήριο της REPSOL-YPF που βρίσκεται στο Puertollano. Ο άνθρακας είναι bituminous coal, ενώ το πετρέλαιο είναι προϊόν του διυλιστηρίου και έχει υψηλό περιεχόμενο σε θείο.

Η μονάδα βρίσκεται 10 km δυτικά του Puertollano, καλύπτοντας συνολική έκταση 480.000 m^2 (Εικόνα 1).



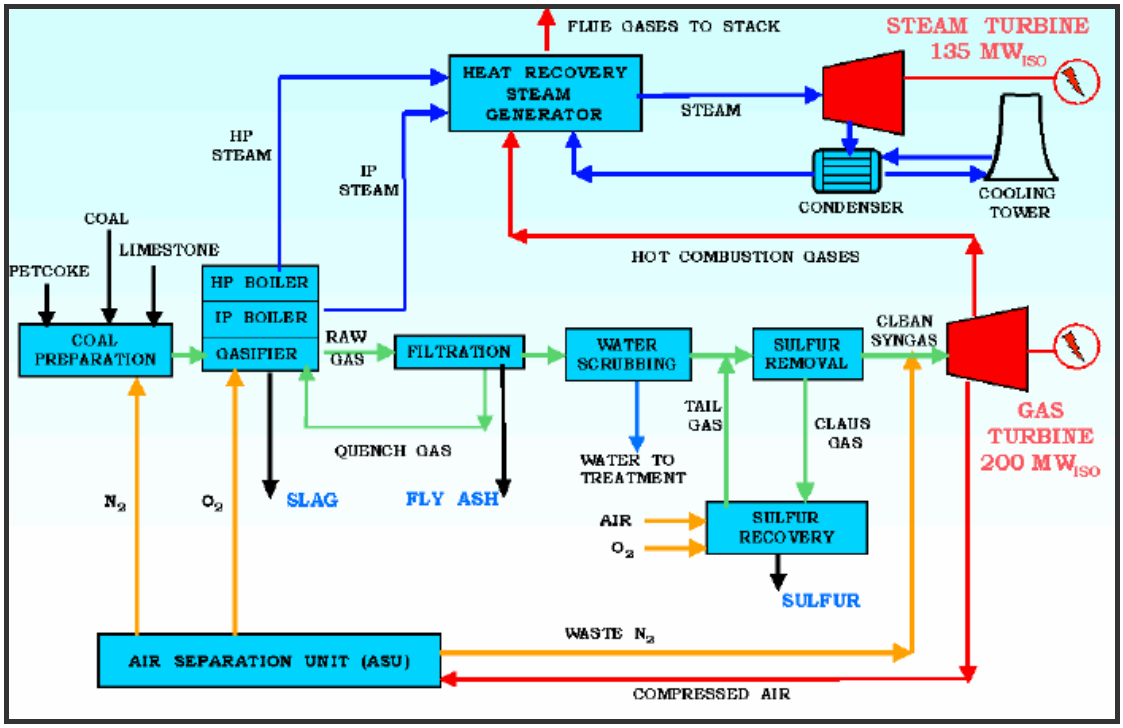
Εικόνα 1 Χάρτης τοποθεσίας μονάδας

[Πηγή: Elcogas book]

Η περιοχή του Puertollano έχει μια σημαντική βιομηχανική δομή, αποθέματα φυσικού αερίου και βεβαίως ευκολία στη πρόσβαση από το οδικό και σιδηροδρομικό δίκτυο της χώρας.

Γενικά, τα παραπροϊόντα από τις συμβατικές μονάδες καύσης άνθρακα περιλαμβάνουν 10% περίπου σκωρία και 90% ιπτάμενη τέφρα σε αντίθεση με τη παραγωγή τους στην μονάδα του Puertollano που περιλαμβάνει ετησίως, 12000 τόνους ιπτάμενη τέφρα και 90000 τόνους slag (Oriol et al. 2001).

Στην Εικόνα 2 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της μονάδας IGCC Elcogas.



Εικόνα 2 Διάγραμμα ροής εργοστασίου IGCC Elcogas
[Πηγή:Technical report Hivalue 1]

2.2 Ιπτάμενη Τέφρα

Κάθε χρόνο παράγονται πάνω από 100 εκατομμύρια τόνους ιπτάμενης τέφρας από τις χώρες της Ευρωπαϊκής Ένωσης και τις ΗΠΑ. Κυρίως χρησιμοποιείται από τα εργοστάσια παραγωγής τσιμέντου και σκυροδέματος. Άλλες χρήσεις περιλαμβάνουν, βιομηχανίες κεραμικών, σύνθεση ζεολίθων υψηλής ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων, προσθετικό σε συστήματα επεξεργασίας βιομηχανικών και υγρών αποβλήτων, σταθεροποιητή εδάφους σε περιοχές ορυχείων, ανόργανο γέμισμα σε ασφαλτικό μείγμα και ως σταθεροποιητής εδάφους σε αγροτικές περιοχές.

Με βάση το περιεχόμενο σε CaO οι ιπτάμενες τέφρες μπορούν να καταταχθούν σε δύο ομάδες (Oriol et al.,2005 – B):

- Ομάδα υψηλού – CaO: Χαρακτηρίζονται από σχετικά υψηλό περιεχόμενο σε CaO (περίπου 6%) και SiO_2 (57%)
- Ομάδα χαμηλού – CaO: Χαρακτηρίζονται από σχετικά χαμηλό περιεχόμενο σε CaO (περίπου 3%) και SiO_2 (54 - 56%)

Η ιπτάμενη τέφρα που προέρχεται από το Puertollano χαρακτηρίζεται από υψηλό περιεχόμενο σε SiO_2 και το υψηλό ποσοστό SiO_2/AlO_3 κατά βάρος όταν συγκρίνετε με συμβατική ιπτάμενη τέφρα από κονιοποιημένο άνθρακα. Χάρη στην ιδιαιτερότητα της τέφρας, αυτή ξεχωρίζει για το υψηλό ποσοστό των μετάλλων Ga, Ge (σε διαλυμένη μορφή GeS_2,GeS) και εξαγωνικού GeO_2, καθώς και των μετάλλων Ni, V. Λαμβάνοντας υπόψιν τις τιμές των μετάλλων στην αγορά, (441 Euro/kg Ga, 1000 Euro/kg Ge, 10 Euro/kg Ni, 15 Euro/kg V www.metalprices.com), είναι επιθυμητή η οικονομική εκμετάλλευση της ιπτάμενης τέφρας.

Στους Πίνακες 1, 2, 3 παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της ιπτάμενης τέφρας που προέρχεται από το Puertollano (Torrey et al., 1978).

Πίνακας 1 Συγκεντρώσεις στοιχείων στην ιπτάμενη τέφρα του Puertollano

Στοιχείο	Τιμή Συγκέντρωσης %wt
SiO_2	**58,6**
Al_2O_3	27,4
Fe_2O_3	7,3
CaO	**0,8**
MgO	1,0
Na_2O	0,3
K_2O	2,4
P_2O_5	0,1
TiO_2	0,7
MnO	0,1
SO_3	0,2
N	0,02
C	0,7
Moist	0,1
LOI	1,1
SiO_2/Al_2O_3	2,1

Πίνακας 2 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων στην ιπτάμενη τέφρα του Puertollano

Στοιχείο	Συγκεντρώσεις Ιχνοστοιχείων $mgkg^{-1}$
As	140
B	534
Ba	460
Be	14
Cd	5
Co	31
Cr	108
Cu	75
Ge	61
Hg	1,3
Li	185
Mo	11
Ni	96
Pb	1075
Rb	139
Sb	120
Se	7
Sn	10
Sr	131
Th	30
U	15
V	202
Zn	924

Πίνακας 3 Ορυκτολογική σύσταση ιπτάμενης τέφρας του Puertollano

Ορυκτό	%wt με ανάλυση XRD
Glass	65
Mullite	20,7
Quartz	10,4
Opaline SiO_2	<0,3
Anhydrite	<0,3
Calcite	<0,3
Lime	<0,1
Hematite	<0,3
Magnetite	3,5
Feldspar	<1,0
Ettringite	<1,0

Το γερμάνιο και το γάλλιο εμφανίζονται σε υψηλά ποσοστά στην ιπτάμενη τέφρα του Puertollano [Πίνακας 2].

2.3 Γερμάνιο (Ge)

2.3.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του Ge

Το γερμάνιο εμφανίζεται ως πρόσμιξη στα μεικτά θειούχα μεταλλεύματα και στο ορυκτό κάρβουνο, από το οποίο παραλαμβάνεται ως παραπροϊόν κατεργασίας ή καύσης. Η μέση τιμή της περιεκτικότητάς του στη λιθόσφαιρα είναι $7*10^{-4}$ % κατά μάζα, δηλαδή είναι μεγαλύτερη από τα άλλα γνωστά στοιχεία όπως : Cd, Bi, Pt κτλ.

Είναι στοιχείο που σχηματίζει ελάχιστα ορυκτά. Τα σημαντικότερα είναι: ο γερμανίτης, ο αργυρορίτης και ο ρενιερίτης. Η μέση περιεκτικότητα του στοιχείου στο στερεό φλοιό της γης είναι της τάξης των 1-10 ppm. Από τα ορυκτά που αναφέρθηκαν μόνο ο γερμανίτης είναι κατάλληλος για εμπορική ανάκτηση του στοιχείου λόγω της σχετικά μεγάλης περιεκτικότητας σε Ge (1%). Ο εμπλουτισμός και η ανάκτηση των ορυκτών αυτών από τα μεταλλεύματα γίνεται με επίπλευση.

Η ευκολία υδρόλυσης του τετρασθενούς γερμανίου και η τάση που έχει να σχηματίζει σύμπλοκα, καθιστούν σχεδόν ανύπαρκτη την ύπαρξη ελεύθερων κατιόντων σε υδατικά διαλύματα. Σημαντική επίσης είναι η τάση του να σχηματίζει πολυγερμανικά ιόντα όταν βρίσκεται σε συγκεντρώσεις μεγαλύτερες από 0.005 M (www.webelements.com).

2.3.2 Μέθοδοι ανάκτησης γερμανίου

Στη βιβλιογραφία πολύ λίγες μελέτες έχουν αναφερθεί στον διαχωρισμό του γερμανίου. Έτσι ενδεικτικά αναφέρουμε τις παρακάτω:

- Επίπλευση (Matis et al. 1998)
- Συγκαταβύθιση
- Ανάκτηση σε οργανική φάση (Nalini and Ramakrishna, 1996)
- Προσρόφηση σε ρητίνη ή gel (Gokturk et al., 2000)
- Κατακρήμνιση με τανίνες
- Cloud Point Extraction (Boyukbayram and Volkan, 2000)
- Διαχωρισμός με υγρές μεμβράνες (Tutkun et al., 1999)

Από την ιπτάμενη τέφρα μπορούμε να ανακτήσουμε το γερμάνιο με τις μεθόδους: πυρομεταλλουργίας, εξάχνωσης και υδρομεταλλουργίας.

Η υδρομεταλλουργία εμφανίζεται πιο ελκυστική σε σχέση με τις άλλες μεθόδους, τόσο από περιβαλλοντικής, όσο και οικονομικής άποψης. Με την εφαρμογή της υδρομεταλλουργίας, προκύπτουν μεγάλοι όγκοι αραιών διαλυμάτων, στα οποία είναι δυνατή η εφαρμογή διαφόρων μεθόδων διαχωρισμού που περιλαμβάνουν την ιονανταλλαγή, την καταβύθιση, την εκχύλιση και την επίπλευση.

2.3.2.1 Επίπλευση

Ο Sebba (1962) [1], απομάκρυνε τα πολυμερισμένα γερμανικά ιόντα και $Ge\ Cl_6^{-2}$ με κατιονικούς συλλέκτες με τη μέθοδο της ιονικής επίπλευσης. Το γερμάνιο συνυπάρχει κυρίως με το αρσενικό και ο διαχωρισμός τους είναι αρκετά δύσκολος, όταν βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα. Ο Sebba πρότεινε τη μετατροπή τους με την προσθήκη HCl στα αντίστοιχα χλωρίδια. Έτσι εξαιτίας του διαφορετικού φορτίου, το ένα θα επιπλέει εκλεκτικά σε σχέση με το άλλο, με τη βοήθεια ενός κατιονικού συλλέκτη.

Στον Πίνακα 4 αναφέρονται διάφορες βιβλιογραφικές αναφορές που αφορούν στον διαχωρισμό του γερμανίου με τη μέθοδο της επίπλευσης.

Πίνακας 4 Βιβλιογραφικές αναφορές που αφορούν τον διαχωρισμό του γερμανίου με τη μέθοδο της επίπλευσης [1]

Συγγραφέας	Συλλέκτης	Συμπλοκοποιητής
Seiffulina et al. (1973)	Οξικό άλας ρητινικής αμίνης	Ταννικό οξύ Γαλλικό οξύ
Seiffulina et al. (1975)	Οξική ρητινική αμίνη Αλειφατικές αμίνες	Κιτρικό οξύ Τρυγικό οξύ
Egorov – Starobinevits (1980)	Οξική ρητινική αμίνη	Τριυδροξυ – φλουορόνες
Gol'man at al. (1971)	Δωδεκυλαμίνη Βρωμιούχο ακετυλ - τριμεθυλ - αμμώνιο	Πυρογαλλόλη Κατεχόλη

2.3.2.2.Καταβύθιση

Η σπουδαιότερη μέθοδος διαχωρισμού του γερμανίου από υδατικά διαλύματα είναι η καταβύθιση με τανίνες (Seiffulina, et. al, 1973) [1].

2.3.2.3 Εκχύλιση σε οργανική φάση

Οι διαλύτες μπορούν να είναι [1]:

- Kerosene (Novosel and Logomerac, 1966)
- MIBK (Goto et. al, 1958)
- LIX 63 (De Schepper, 1976)
- Kelex 100 (Rudenko and Kovtun, 1969)

2.3.2.4 Προσρόφηση σε ρητίνη ή πηκτή

Το γερμάνιο στα υδατικά διαλύματα διαλύεται ως υδροξύ, $Ge(OH)_4$ και οξοανιόντα $GeO(OH)_3^-$, έτσι, δεν μπορεί να προσροφηθεί σε συμβατικές χηλικές ρητίνες.

Το τετρασθενές γερμάνιο μπορεί να προσροφηθεί σε μια ισχυρά βασική ρητίνη ανιοντοαλλαγής, κάτι που δεν πραγματοποιείται στην περίπτωση άλλων ανιόντων. Το γερμάνιο (IV) σχηματίζει με ευκολία σύμπλοκα με πολυ – όλες ή σάκχαρα. Οι εμπορικά διαθέσιμες ρητίνες N – methylglucamine και Sephadex gel χρησιμοποιούνται για τον διαχωρισμό και την προσυγκέντρωση του γερμανίου. Οι ρητίνες δεν έχουν υψηλή εκλεκτικότητα στο γερμάνιο, όταν υπάρχει βόριο, λόγω του ότι προσροφούν πολύ ισχυρά και το βόριο.

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται ενδεικτικά ρητίνες που δημιουργήθηκαν για την ανάκτηση του γερμανίου

Πίνακας 5 Ρητίνες που δημιουργήθηκαν για την ανάκτηση του γερμανίου

Πηγή	Ρητίνη
Inukai et al.,(1998)	o Πολυστυρενική χηλική ρητίνη τύπου 1,2 – διόλης και 1,3 – διόλης o Ρητίνη χιτοσάνης o Ρητίνη τύπου 2,3 – διυδροξυ – πρπυλ., τύπου 1,2 – διόλης χιτοσάνης
Gokturk et al., (2000)	Σίλικα –Μέρκαπτο σίλικα

2.3.2.5. Cloud point extraction

Cloud point είναι η θερμοκρασία πάνω από την οποία υδατικά διαλύματα μη-ιονικών ή διπολικών τασιενεργών γίνονται θολά (Stalikas, 2002). Η cloud point extraction χρησιμοποιήθηκε πρώτη φορά το 1976, για την εκχύλιση μετάλλων. Η μεθοδολογία της cloud point extraction για την ανάλυση μετάλλων είναι πολύ εύκολη. Μερικά mL από συμπυκνωμένο τασιενεργό μέσο προστίθενται σε μερικές δεκάδες ή εκατοντάδες mL ενός υδατικού διαλύματος. Στη συνέχεια προστίθεται το χηλικό μέσο, όπου είναι απαραίτητο, μαζί με την τασιενεργή ουσία, και διαλύεται σε ένα οργανικό διαλύτη ή απευθείας στο νερό (αυτό εξαρτάται από τη διαλυτότητά του).

Το διάλυμα θερμαίνεται μέχρι το cloud point και ο διαχωρισμός των φάσεων γίνεται συνήθως μετά από φυγοκέντρηση.

Η cloud point extraction για την προσυγκέντρωση του γερμανίου είναι μια καινούργια τεχνική η οποία προσφέρει πολλά πλεονεκτήματα σε σχέση με την κλασική εκχύλιση υγρού-υγρού με κοινούς οργανικούς διαλύτες, που περιλαμβάνουν πειραματική ευκολία, κόστος και δυνατότητα χρησιμοποίησης μη τοξικών και λιγότερο επικίνδυνων αντιδραστηρίων (Böyükbayram and Volkan, 2000).

Σε αυτή τη μελέτη αναπτύχθηκε μια βελτιστοποιημένη τεχνική για την προσυγκέντρωση του γερμανίου χρησιμοποιώντας cloud point extraction. Ο Capitan et al., έχουν αναφέρει τη χρήση της κερκετίνης ως αντιδραστήριο συμπλοκοποίησης για το γερμάνιο σε αιθανολικά μέσα. Ο σχηματισμός του συμπλόκου μεταξύ του γερμανίου και της κερκετίνης ήταν το σημείο κλειδί για την παραγωγή ποσοτικών αποτελεσμάτων. Οι ανακτήσεις για το γερμάνιο με τη συγκεκριμένη μέθοδο ήταν πολύ καλές περίπου στο 95 %.

2.3.2.6 Διαχωρισμός με υγρές μεμβράνες

Κατά τα τελευταία χρόνια, η τεχνική διαχωρισμού που χρησιμοποιεί υγρές μεμβράνες έχει έχει εμφανιστεί μια πλεονεκτική μέθοδος για τον διαχωρισμό και την προσυγκέντρωση μετάλλων, σε σύγκριση με την εκχύλιση με διαλύτη (Tutkun, et al., 1999). Ο διαχωρισμός με υγρή μεμβράνη, ο οποίος συνδυάζει την εκχύλιση, τη διάχυση και την έκλουση σε ένα μόνο βήμα, προτιμάται καθώς αποτελεί μια από τις φθηνότερες τεχνικές διαχωρισμού εξαιτίας του χαμηλού κόστους. Η τεχνική με υγρή μεμβράνη μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε υδρομεταλλουργικές μεθόδους και μεθόδους επεξεργασίας υγρών αποβλήτων.

Ο Tutkun και οι συνεργάτες του εφάρμοσαν μια διαδικασία με γαλάκτωμα υγρής μεμβράνης για την εκχύλιση του γερμανίου από όξινα διαλύματα, που περιέχουν διάφορα ιόντα μετάλλων όπως Cu, Cd, Zn, Co, Fe χρησιμοποιώντας το μέσο Kelex 100 (Tutkun, et al, 1999).

2.3.3 Χρήσεις του γερμανίου

Το γερμάνιο είναι ένα στοιχείο χρώματος γκρι – άσπρο, χρησιμοποιείται ευρέως ως ακατέργαστο υλικό στη βιομηχανία ημιαγωγών και ως καταλύτης στη βιομηχανία πλαστικών.

Το γερμάνιο έχει αποκτήσει μεγάλη σημασία με την ανάπτυξη και την ευρεία χρήση των ημιαγωγών, που αποτελούν το κυριότερα πεδίο χρήσης του. Οι εφαρμογές του στους ημιαγωγούς, υπεραγωγούς, ηλιακές κυψέλες, υπέρυθρα οπτικά όργανα, ανιχνευτές μετάλλων ακτίνων – γ, ηλεκτροπτικούς κρυστάλλους, αλλά και καταλύτες, φάρμακα, σε συνδυασμό με τη σπανιότητά του, έχουν οδηγήσει την τιμή του σε υψηλά επίπεδα (1000 Euro/kg).

Η ύπαρξη του σε θειούχα ορυκτά και η επακόλουθη εμφάνισή του στα απόβλητα των βιομηχανιών που τα κατεργάζονται, κάθε άλλο παρά ανεπιθύμητη είναι. Η ανάκτηση του γερμανίου από τα μεταλλεύματα αυτά μπορεί να γίνει οικονομικά συμφέρουσα, εφόσον ανακτώνται και άλλα μέταλλα. Στην εξαγωγική τους λοιπόν διαδικασία, το γερμάνιο παρουσιάζεται συμπυκνωμένο και έτσι εμπορικά εκμεταλλεύσιμο.

2.4 Γάλλιο (Ga)

2.4.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες του Ga

Οι φυσικές και ηλεκτρικές του ιδιότητες το καθιστούν ως το μοναδικό ημιαγωγό που βρίσκει εφαρμογές σε πληθώρα κυκλωμάτων. Έχει την ικανότητα να αντανακλά την ακτινοβολία. Απαντάται σε πολύ μικρές ποσότητες σε πετρώματα και ορυκτά. Η μεγαλύτερη πηγή του από τα ορυκτά είναι ο βωξίτης που περιέχει από 0,001-0,008% γάλλιο (Gutierrez, et al., 1997). Μαζί με υδράργυρο, το καίσιο και το ρουβίδιο είναι τα μοναδικά μέταλλα που μπορούν να είναι σε υγρή μορφή σε θερμοκρασίες δωματίου. Έχει από τα μεγαλύτερα φάσματα στην υγρή κατάσταση και παρουσιάζει χαμηλή πίεση αερίων ατμών ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες. Τέλος, έχει την τάση να ψύχεται κάτω από το σημείο πάγου.

Η κύρια πηγή του προέρχεται από την παραγωγική διαδικασία του αλουμινίου και του ψευδαργύρου (Purrada 1999, Nishihama et al. 1999). Η πιο γνωστή διαδικασία ονομάζεται Bayer και αφορά στην παραγωγή αλουμινίου από ορυκτά του βωξίτη. Το γάλλιο απαντάται στα υγρά απόβλητα. Όσον αφορά στον ψευδάργυρο, προέρχεται από την υδρομεταλλουργική του διαδικασία.

Άλλη πηγή και μάλιστα από τις σημαντικότερες έχει σχέση με την παραγωγή ιπτάμενης τέφρας κατά την καύση του άνθρακα. Η διαδικασία της καύσης του άνθρακα συγκεντρώνει το γάλλιο στον πυθμένα και στην ιπτάμενη τέφρα με τις συγκεντρώσεις του γαλλίου να κυμαίνονται από 0,001-0,3%, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 6

Πίνακας 6 Περιεχόμενο ιπτάμενης τέφρας κατά την καύση του άνθρακα σε Ga (μg/g) από διάφορες μονάδες παραγωγής ενέργειας

Α/Α	Τοποθεσία	Περιεχόμενο σε Ga (μg/g)
1	Ontario Hydro,Lakeview	64,3±2,7
2	N.B Power, Dalhousie Generating Station	55,0±4,2
3	N.B. Power, Grand Lake Generating Station	86,8±4,8
4	Saskatchewan Power, Popiar River	112±2,6
5	Saskatchewan Power, Shand	120±0,6
6	Trasaita Utilities, Sondance, Alberia	104±1,0
7	Trasaita Utilities, Keephills Plant, Alberia	80 ±4,7
8	Alberia Power Limited, Sheemess Generating Station	62,1±3,5
9	Wabamun Genarating Plant, Alberia	66,6±3,7
10	Ontario Hydro, Nanticoke	56,5±5,3
11	Manhoba Hydro, Brandon	64,6±4,1
12	City Power Plant, Changsha, P.R. China	37,5±5,4
13	Hadera Power Plant, Israel	60,0±3,3

Δεν έχουν αναφερθεί προβλήματα τοξικότητας του γαλλίου. Μπορεί να προμηθευτεί σε μορφή μεγάλης καθαρότητας (99.99999+%). Η τιμή του ανέρχεται σε 441Euro/kg (www.metaprices.com).

2.4.2 Μέθοδοι διαχωρισμού γαλλίου

Οι κυριότερες μέθοδοι ανάκτησης του γαλλίου είναι οι παρακάτω:

- Χημική καταβύθιση,
- Εκχύλιση με διαλύτη,
- Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό και

- Ιοντοανταλλαγή

2.4.2.1 Εκχύλιση με διαλύτη

Η εκχύλιση με διαλύτη είναι μια από τις πιο υποσχόμενες τεχνικές για την ανάκτηση του γαλλίου σε επίπεδα μικρογραμμαρίων από τις πηγές του (Mihaylov and Distin, 1992). Το όξινο διάλυμα θειικών από την υδρομεταλλουργική παραγωγή του ψευδαργύρου είναι μια σημαντική πηγή γαλλίου (Hoffman, 1989). Μελέτες έχουν γίνει από τους Bhat and Sundararajan, (1967), White and Ross, (1961), Levin, et al, (1967), Inoue, et al, (1988), και Hirayama (2001).

2.4.2.2 Εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό

Η εκχύλιση με υπερκρίσιμο ρευστό (supercritical fluid extraction, SFE), η οποία έχει πρόσφατα αναφερθεί ως μια πλεονεκτική μέθοδος για την απομάκρυνση ιόντων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και στερεά υλικά, χρησιμοποιεί υπερκρίσιμο ρευστό αντί για τον συνηθισμένο οργανικό διαλύτη (Laintz, et al., 1992). Ανάμεσα στα υπερκρίσιμα ρευστά που χρησιμοποιούνται στην SFE, το διοξείδιο του άνθρακα χρησιμοποιείται ευρέως λόγω κάποιων ιδιοτήτων του, όπως η σχετικά χαμηλή κρίσιμη θερμοκρασία και πίεση, η μη – τοξικότητα, η μη εύκολη ανάφλεξη και η υψηλή καθαρότητα, παρόλο που η διαλυτική του ικανότητα είναι μικρότερη από αυτή των οργανικών διαλυτών, όπως π.χ. το χλωροφόρμιο (Hawthorne, 1990). Η εκχύλιση των περισσότερων μεταλλικών ιόντων με υπερκρίσιμο διοξείδιο του άνθρακα (SF-CO_2), το οποίο είναι υψηλά μη πολικός διαλύτης, από υγρά και στερεά δείγματα, είναι δύσκολη, επειδή απαιτείται ουδετεροποίηση των μεταλλικών ιόντων.

Στην εκχύλιση SF-CO_2 είναι σημαντική η επιλογή του κατάλληλου χηλικού εκλουστικού. Διάφορα χηλικά εκλουστικά, είναι τα παρακάτω:

- διθειοκαρβαμίδια
- παράγωγα της β-δικετόνης,
- αιθέρες
- στέματα,
- οργανοφωσφορικά οξέα και
- 7-(1-βινυλ-3,3,5,5-τετραμεθυλ εξυλ)-8-κουινολινόλη (Kelex 100)

Ο Ougiyanagi και οι συνεργάτες του μελέτησαν την εκχύλιση του γαλλίου με 2–methyl-8-quinolonol, (HMQ),2-methyl-5-hexylomethyl-8-quinolonol, (HMO_6Q) και 5-hexylomethyl-8-quinolonol, (HO_6Q), από ένα όξινο διάλυμα με υπερκρίσιμο ρευστό (SF) CO_2 (Ougiyanagi, et al., 2000).

2.4.2.3 Ιοντοεναλλαγή

Πρόσφατα, έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό η τεχνική που βασίζεται στη χρωματογραφία έκλουσης για την προσυγκέντρωση ιχνοστοιχείων (Van Grieken, 1982). Αυτή η τεχνική έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα: α) σχετικά υψηλό παράγοντα συγκέντρωσης και β) δυνατότητα επεξεργασίας μεγάλων όγκων δείγματος σε ένα κλειστό σύστημα, ώστε να ελαχιστοποιείται ο κίνδυνος επιμόλυνσης.

Ο Rao ανέπτυξε μια μέθοδο που χρησιμοποιεί στήλη ιοντοανταλλαγής Muromac A-1 για την εκλεκτική προσυγκέντρωση και διαχωρισμό του γαλλίου από άλλα στοιχεία, όπως Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Mn, Fe, Cd και In (Rao, 1995).

2.4.3 Χρήσεις του γαλλίου

Χρησιμοποιείται ευρύτατα στην ηλεκτρονική βιομηχανία υπό μορφή κυρίως GaAs.

Η κύρια χρήση του γαλλίου αφορά στην εφαρμογή του σε ολοκληρωμένα αναλογικά συστήματα και χρησιμοποιείται σε οπτικοηλεκτρονικές συσκευές, όπως στις φωτοδιόδους (LED –Ligth emitting diodes) (www.wikipedia.com).

Άλλες χρήσεις αφορούν σε:

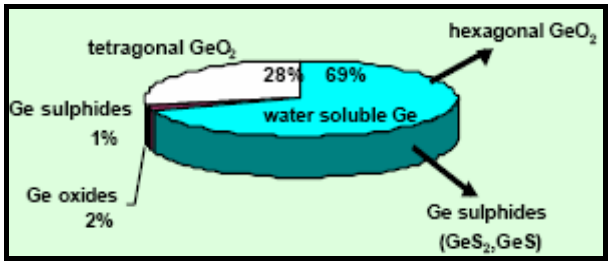
- Κατασκευή καθρεφτών (διαποτίζει το γυαλί ή την πορσελάνη)
- Παραγωγή τρανζίστορ
- Σχηματίζει κράματα με πολλά μέταλλα και χρησιμοποιείται ως συστατικό κραμάτων χαμηλού σημείου τήξης. Οι πυρήνες πλουτωνίου των πυρηνικών όπλων, χρησιμοποιούν ένα κράμα που περιέχει γάλλιο για την σταθεροποίηση των αλλότροπων του πλουτωνίου. Όσον αφορά στη χρήση του γαλλίου σε κράματα, έρευνα έχει πραγματοποιηθεί επίσης και για τη χρήση του στα οδοντιατρικά αμαλγάματα. Τέλος, η προσθήκη του σε ποσότητες 2% σε κόλλες μετάλλων (συγκολλήσεις) έχει βρεθεί ότι βοηθά τα χαρακτηριστικά ροής και ύγρανσης.
- Θερμόμετρα υψηλών θερμοκρασιών και σε πυρετικά θερμόμετρα ως κράμα ινδίου και κασσιτέρου, αντικαθιστώντας τον υδράργυρο. Το συγκεκριμένο κράμα έχει εμπορική ονομασία Galinstan, και έχει σημείο πήξης στους −20 °C.
- Έχει βρεθεί ότι κράμα γαλλίου και κασσιτέρου μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ψύξη των ηλεκτρονικών chips στη θέση του νερού. Χάρη στην αγωγιμότητά του, η θερμότητα μεταδίδεται 65 φορές καλύτερα σε σχέση με το νερό και έτσι θεωρείται καλύτερο ψυκτικό υγρό.

- Τα άλατα του γαλλίου, όπως gallium citrate και gallium nitrate, χρησιμοποιούνται ως μέσα ραδιοαντίθεσης στην ιατρική απεικόνιση, όπως Xray. Το ραδιενεργό ισότοπο που χρησιμοποιείται είναι το ^{67}Ga.

2.5 Ανάκτηση γερμανίου από την ιπτάμενη τέφρα που προέρχεται από την μονάδα IGCC - Elcogas

Τα στοιχεία προέρχονται από τις τεχνικές εκθέσεις του προγράμματος HiValue [Technical Reports 1,2,3]. Το γερμάνιο βρίσκεται σε υψηλά ποσοστά στην ιπτάμενη τέφρα του Puertollano IGCC σε υδατική μορφή hexagonal Ge - GeO_2, GeS και GeS_2.

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται η κατανομή του γερμανίου στην ιπτάμενη τέφρα που προέρχεται από το Puertollano.



Σχήμα 1 Κατανομή του γερμανίου στην ιπτάμενη τέφρα Puertollano

Το 70 – 80% του γερμάνιου βρέθηκε να υπάρχει στη διαλυτή του μορφή ως hexagonal – GeO_2 και GeS_2, ενώ μόλις το 29% εμφανίζεται να είναι στην μορφή του σουλφιδίου και του tetragonal GeO_2. Τα αποτελέσματα αυτά ενθαρρύνουν τη χρήση του νερού ως μέσο ανάκτησης του γερμανίου. Κάτι τέτοιο θα έχει μικρό περιβαλλοντικό και οικονομικό κόστος. Επίσης, η ανάκτηση του γερμανίου από την ιπτάμενη τέφρα με νερό, δεν θα αλλάξει τις ιδιότητες του υπολείμματος, το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για περαιτέρω ανάκτηση μετάλλων.

Για την ανάκτησή του από την ιπτάμενη τέφρα πραγματοποιήθηκαν από τους συμμετέχοντες στο πρόγραμμα 2 σειρές πειραμάτων υδρομεταλλουργικής εξαγωγής:

- Εκχύλιση του γερμανίου με χρήση απιονισμένου νερού
- Εκχύλιση του γερμανίου χρησιμοποιώντας υδάτινα ρεύματα της ίδιας της μονάδας IGCC - Elcogas

Το δείγμα ιπτάμενης τέφρας που χρησιμοποιήθηκε και στις δύο περιπτώσεις ήταν το δείγμα με κωδικό #129 και είχε τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζονται στους Πίνακες 7 και 8

Οι αναλύσεις έχουν πραγματοποιηθεί με ICP – OES (Integrated Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy) και ICP – MS (Mass Spectrometry).

Πίνακας 7 Αναλύσεις ιπτάμενης τέφρας #129 (%wt)

Στοιχείο	Τιμή Συγκέντρωσης %wt
SiO_2	**52,29**
Al_2O_3	21,92
Fe_2O_3	4,27
CaO	**3,35**
MgO	0,61
Na_2O	0,61
K_2O	3,90
P_2O_5	0,49
TiO_2	0,62
MnO	0,03

Πίνακας 8 Αναλύσεις ιχνοστοιχείων ιπτάμενης τέφρας #129

Στοιχείο	Συγκεντρώσεις Ιχνοστοιχείων $mgkg^{-1}$
As	898,3
Ba	445,9
Be	14,5
Cd	26,9
Co	62,4
Cr	109,5
Cu	356,9
Ge	432,1
Ga	324,4
Li	270,7
Mo	139,5
Ni	2268
Pb	4330
Rb	309,8
Sb	338,1

Se	18,9
Sn	30,9
Sr	112
Th	22,8
U	11,8
V	6047
Zn	6963

1η περίπτωση: Χρησιμοποίηση απιονισμένου νερού στην υδρομεταλλουργική επεξεργασία

Οι συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ήταν:

Εκλουστικό: απιονισμένο νερό
Αναλογία H_2O/FA: 2, 5, 10 L/kg
Θερμοκρασία: 25, 50, 90, 100 °C
Χρόνος ανάκτησης: 6, 12, 24 h

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 9

Πίνακας 9 Ποσοστά ανάκτησης γερμανίου από ιπτάμενη τέφρα

	5L/kg						10 L/kg							
T(°C)	25		50		90		25		50		90		150	
t(h)	6	24	6	24	6	24	6	24	6	24	6	24	6	24
#70 FA	68	74	77	78	**85**	51	74	84	80	81	72	60	**88**	5
#129 FA	51	51	50	49	68	60	55	62	60	62	**77**	-	71	59

[Πηγή: Oriol et al. 2005 – A]

Παρατηρούμε ότι το υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης εμφανίζεται στην περίπτωση που χρησιμοποιήσαμε 10L H_2O/kg FA με ανάδευση για 6 h στους 150°C. Αυτή όμως η τιμή δεν αποτελεί και την βέλτιστη. Έτσι προκύπτει ότι και με μικρότερη αναλογία νερού/ιπτάμενης τέφρας, προκύπτει ικανοποιητική ανάκτηση του γερμανίου. Στον Πίνακα 10 παρουσιάζονται οι βέλτιστες συνθήκες.

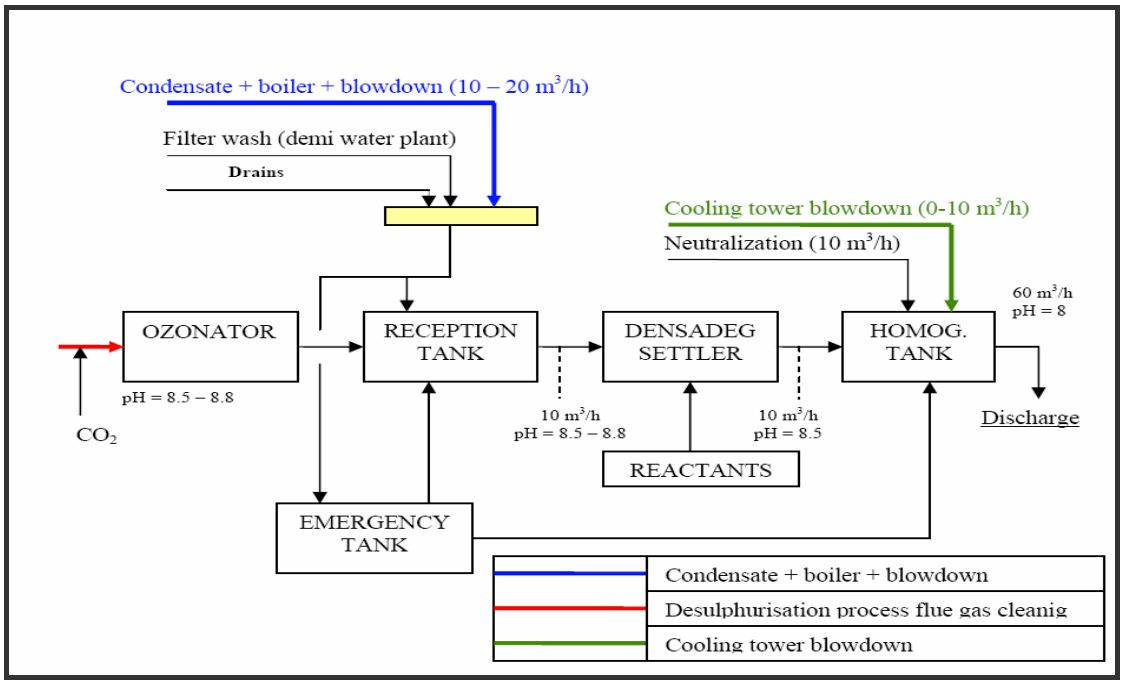
Πίνακας 10 Συνθήκες καλύτερης εκχύλισης ιπτάμενης τέφρας

Συνθήκες	Χαρακτηριστικά
Θερμοκρασία	90°C
Αναλογία H_2O/ιπτάμενη τέφρα	5L/kg
Χρόνος εκχύλισης	6 h

[Πηγή: Oriol et al. 2005 – A]

2η περίπτωση: Εκχύλιση του γερμανίου με χρήση νερού που προέρχεται από ρεύματα της μονάδας IGCC Elcogas

Τρία υδάτινα ρεύματα της μονάδας θεωρήθηκε ότι είναι κατάλληλα για να χρησιμοποιηθούν στην υδρομεταλλουργική επεξεργασία. Στο Σχήμα 2, παρουσιάζονται οι εκροές της μονάδας IGCC – Elcogas του Puertollano.



Σχήμα 2 Εκροές της μονάδας IGCC – Elcogas

[Πηγή: Oriol et al. 2005 – B]

Από το Διάγραμμα ροής της μονάδας IGCC – Elcogas έχουν επιλέγει τα παρακάτω υδατικά ρεύματα:

Cooling tower blowndown με παροχή < 10 m^3/h

Condensate +boiler + blowndown με παροχή 10 – 20 m^3/h

Desulphurisation process cleaning με παροχή < 10 m^3/h

Έτσι παραλήφθηκαν τρία διαφορετικά δείγματα από την μονάδα IGCC Elcogas. Οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας & Διαχείρισης Περιβάλλοντος του Πολυτεχνείου Κρήτης.

- Cooling tower blow – down stream: Δείγματα #10, #14
- Strippers stream: Δείγματα #11, #15
- Wastewater treatment plant effluent: Δείγματα #12, #16

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων για τα τρία υδάτινα ρεύματα παρουσιάζονται στους Πίνακες 11 και 12.

Πίνακας 11 Υδατικά δείγματα από τη μονάδα ELCOGAS – Χαρακτηρισμός

Προέλευση	**Cooling tower blow – down stream**		**Strippers stream**		**Wastewater treatment plant effluent**	
Κωδικός δείγματος	#10	#14	#11	#15	#12	#16
pH	7,33	7,5	8,55	8,8	8,49	8,14
Αγωγιμότητα (μS/cm)	697	680	20800	20500	2430	2064
TOC (mg O_2/L)	15	17,6	582	628,3	17	40,5
COD (mg/L)	57	128	1336	1160,5	78	176,3
BOD_5 (mg O_2/L)	20	12	41	14	30	32
Αιωρούμενα στερεά (g/L)	12	0,034	0,124	0,178	0,032	0,1

Πίνακας 12 Συγκεντρώσεις μετάλλων και ιόντων των δειγμάτων που παραλήφθηκαν από την μονάδα ELCOGAS IGCC

Προέλευση	**Cooling tower blow – down stream**		**Strippers stream**		**Wastewater treatment plant effluent**	
Κωδικός δείγματος	#10	#14	#11	#15	#12	#16
F^- (mg/L)	2	<1	607,4	493	5,2	<1
Cl^- (mg/L)	78	56	935	3125	463	<1
Br^- (mg/L)	-	<1	-	153	-	<1
SO_4^{-2} (mg/L)	100,2	108	1201	3120	210,7	<1
NH_4^+ (mg/L)	<2	<1	37,9	326	2,7	76
NO_3^- (mg/L)	-	<1	-	<1	-	<1
PO_4^{-3} (mg/L)	-	<1	-	<1	-	<1

Zn (μg/L)	-	2445	-	198	-	1373
Cu (μg/L)	15,4	25	123,4	<1	25,8	4
Cd (μg/L)	3,4	<1	2,4	7	<1	<1
Sb (μg/L)	-	17	-	<1	-	<1
Cr (μg/L)	8,6	2	n.m.	75	78,3	3
Pb (μg/L)	4,8	19	285	934	54,4	33
V (μg/L)	-	<1	-	1042	-	<1
Ga (μg/L)	-	<1	-	18	-	<1
Ge (μg/L)	-	<1	-	<1	-	<1
As (μg/L)	8300	52	500	844	3900	67
Ni (μg/L)	3,5	156	n.m.	<1	3,94	<1

Στον Πίνακα 13 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της υδρομεταλλουργικής εξαγωγής του γερμανίου από την ιπτάμενη τέφρα με κωδικό #129 που προέρχεται από το Puertollano (Πίνακες 7, 8) και ανάμιξή της με τα υδάτινα ρεύματα της μονάδας IGCC – Elcogas (#10, #11, #12)

Πίνακας 13 Ανάκτηση γερμανίου με χρήση των υδάτινων ρευμάτων της μονάδας IGCC (θ = 25°C, W/FA = 10L/kg, t = 24 h)

	#129 FA +#11	**#129 FA +#10**	**#129 FA +#12**
pH	8,0	6,7	9,3
IC(μS/cm)	1229	287,5	19500
Ge (%)	51	57	32
As (%)	29	46	32
Sb (%)	32	29	45
Ni (%)	-	8	0,4

Το υψηλότερο ποσοστό ανάκτησης παρατηρήθηκε με χρήση του υδάτινου ρεύματος Cooling tower blow – down stream.

Πραγματοποιήθηκαν πολλές σειρές πειραμάτων για την εύρεση των κατάλληλων συνθηκών. Οι βέλτιστες συνθήκες χρησιμοποιώντας αυτό το ρεύμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 14

Πίνακας 14 Βέλτιστες συνθήκες

Συνθήκες	**Χαρακτηριστικά**
Θερμοκρασία	90°C
Αναλογία H_2O/ιπτάμενη τέφρα	5L/kg
Χρόνος εκχύλισης.	6 h

Σε αυτές τις συνθήκες, τα ποσοστά ανάκτησης ήτανε: 64 % για το Ge, 26% για το As, 43,2% για το Sb και 5% για το Ni.

Test Τοξικότητας

Πραγματοποιήθηκαν δύο τεστ τοξικότητας

LC_{50}: Daphnia magna organisms

EC_{50}: Vibrio Fischeri luminescent bacteria (acute toxicity)

	Cooling tower blow – down stream		**Strippers stream**		**Wastewater treatment plant effluent**	
	#10	#14	#11	#15	#12	#16
	LC_{50}					
24 hours	-	n.e.	-	11,65	-	n.e.
48 hours	-	n.e.	-	10,88	-	n.e.
	EC_{50}					
5 min	-	n.e.	55%	15,17	-	n.e.
15 min	-	n.e.	-	8,78	-	n.e.

Πίνακας 15 Test τοξικότητας

Συνοπτικά αναφέρουμε ότι το υδάτινο ρεύμα της εκροής του Cooling tower blow – down stream, επιλέχθηκε λόγω του ότι παρουσιάζει:

- ικανοποιητική παροχή
- υψηλά ποσοστά ανάκτησης γερμανίου (>50%)

-- Ανάκτηση του γερμανίου από την ιπτάμενη τέφρα χρησιμοποιώντας ως leachate το υδάτινο διάλυμα που προέρχεται από την ανάμιξη ιπτάμενης τέφρας και νερού από το ρεύμα *Cooling tower blow – down stream* (Font et al., 2005)

Η ανάκτηση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση:

ιονικής επίπλευσης (Matis et al., 1988, 1991)

→ pyrogallol και dodecylamine

→και catechol και dodecylamine

προσρόφησης →ενεργό άνθρακα

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στους Πίνακες 16 και 17.

Πίνακας 16 Χαρακτηριστικά δειγμάτων μετά την εξαγωγή του γερμανίου

	Επίπλευση με pyrogallol και dodecylamine		**Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα**		**Επίπλευση με catechol και dodecylamine**
	#1	**#2**	**#3**	**#4**	**#5**
pH	3,4	3,7	10	8,7	7,5
Αγωγιμότητα (μS/cm)	639	577	572	515	680
TOC (mg/L)	66,7	308,7	80,8	56,8	17,6
COD (mg/L)	321,3	1046	258	233	128
BOD_5	22	58	22	42	12
Αιωρούμενα στερεά (g/L)	-	-	-	-	0,034

[Πηγή:Technical report Hivalue 3]

Πίνακας 17 Συγκεντρώσεις ιχνοστοιχείων μετά την εξαγωγή του γερμανίου

	Επίπλευση με pyrogallol και dodecylamine		**Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα**		**Επίπλευση με catechol και dodecylamine**
	#1	**#2**	**#3**	**#4**	**#5**
F^- (mg/L)	29,6	33,4	10,9	9,8	78
Cl^- (mg/L)	7,1	11,2	5,6	6,7	26
Br^- (mg/L)	4	4,7	1,4	1	<1
SO_4^{-2} (mg/L)	98,2	92,3	65,5	60,4	90
NH_4^+ (mg/L)					<1
NO_3^- (mg/L)					<1
PO_4^{-3} (mg/L)	2,5	3,9	1,5	1,6	<1
Zn (μg/L)	-	-	-	-	141
Cu (μg/L)	-	-	-	-	18
Cd (μg/L)	-	-	-	-	3
Sb (mg/L)	-	-	-	-	18,33
Cr (μg/L)	-	-	-	-	7
Pb (μg/L)	-	-	-	-	43
V (μg/L)	-	-	-	-	87
Ga (μg/L)	<1	<1	3,1	1,5	<1
Ge (μg/L)	<1	<1	17,1	18,4	<1
As (mg/L)	64	66,7	34,3	35,6	42,4
Ni (mg/L)	-	-	-	-	41,63

[Πηγή:Technical report Hivalue 3]

Οι τιμές της τοξικότητας των δειγμάτων παρουσιάζονται στον Πίνακα 18

Πίνακας 18 Τιμές τοξικότητας των δειγμάτων μετά την εξαγωγή του γερμανίου

	Επίπλευση με pyrogallol και dodecylamine		**Προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα**		**Επίπλευση με catechol και dodecylamine**
	#1	#2	#3	#4	#5
	LC_{50}				
24 hours	10,3	2,2	26,3	22,3	0,94
48 hours	8,6	1,7	22,4	17,3	0,66
	EC_{50}				
5 min	8,74	2,1	33,4	51,3	4,79
15 min	7,7	1,5	21,1	33,9	3,34

[Πηγή:Technical report Hivalue 3]

Η διαφορά στην τιμή της τοξικότητας μεταξύ των δειγμάτων #4 (προέρχεται από την μονάδα Elcogas και συγκεκριμένα από το strippers stream) και #5

(μετά την εξαγωγή του γερμανίου από την ιπτάμενη τέφρα εφαρμόζοντας επίπλευση με catechol και dodecylamine) μπορεί να οφείλεται στο γεγονός της εμφάνισης μεγάλων συγκεντρώσεων As (42,4 ppm) και F^- (78 ppm) στο δείγμα με κωδικό #5.

Τα ποσοστά ανάκτησης του γερμανίου με χρήση των παραπάνω χημικών αντιδραστηρίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 19.

Πίνακας 19 Ανάκτηση γερμανίου χρησιμοποιώντας διαφορετικούς συμπλοκοποιητές

Ligand	Ανάκτηση (%)			
	Ge	As	Sb	Ni
Pyrogallol	100	13	13	55
Catechol	100	24	17	49
Resocin	34	43	32	56
Hidroquinone	20	19	20	23

[Πηγή:Technical report Hivalue 3]

Τα υψηλότερα ποσοστά ανάκτησης παρουσιάζονται με την catechol και την pyrogallol. Επιλέγεται όμως η catechol λόγω του χαμηλού της κόστους.
Η catechol χρησιμοποιείται στη διαδικασία ως το συστατικό που θα βοηθήσει στην συμπλοκοποίηση του γερμανίου. Η κατεχόλη είναι οργανική ουσία. Ο χημικός τύπος της κατεχόλης είναι $C_6H_6O_2$ και το μοριακό της βάρος 110,11gr/mol. Απαντάται σε ταμπλέτες ωχρού χρώματος ή σε μορφή μονοκλινικών κρυστάλλων, οι οποίοι αποχρωματίζονται κατά την έκθεση τους στον αέρα και είναι διαλυτοί στο νερό. Η οσμή της είναι αμυδρή ελαφρώς φαινολική. Η πίεση αερίων ατμών είναι 0,03 mmHg στους 20°C και $\log K_{ow}$=0,88.

Από πειράματα βρέθηκε ότι η αναλογία κατεχόλης/γερμάνιο πρέπει να είναι 1/20 (Arroyo et al., 2005).

Η επίδραση του pH είναι πολύ σημαντική. Και πάλι πειραματικά προέκυψε η τιμή του pH = 5,35.

Από τις παραπάνω μελέτες διαφαίνεται ότι είναι εφικτή η ανάκτηση του γερμανίου σε ικανοποιητικό ποσοστό (Πίνακας 19) από την ιπταμένη τέφρα του Puertollano, εφαρμόζοντας υδρομεταλλουργική επεξεργασία της ιπτάμενης τέφρας και του υδάτινου ρεύματος του *Cooling tower blow – down stream* σε συνδυασμό της catechol και της dodecylanime.

Μετά το διαχωρισμό της στερεής φάσης όμως, στο υδατικό ρεύμα της συγκεκριμένης διεργασίας συναντώνται μέταλλα, όπως As, Ni και Sb, σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις (42,4 ppm ,41,63 ppm και 18,33 ppm, αντίστοιχα). Το γερμάνιο εμφανίζεται σε συγκεντρώσεις <1 ppm κάτι το οποίο καθιστά την τεχνολογία της ιονικής επίπλευσης ικανή για την ανάκτησή του. Λαμβάνοντας υπόψιν την περιβαλλοντική επιβάρυνση του συστήματος, αναγκαία είναι η επεξεργασία του συγκεκριμένου ρεύματος με τεχνολογίες απομάκρυνσης των μετάλλων As, Sb και Ni. Στα κεφάλαια που ακολουθούν παρουσιάζονται οι τεχνολογίες που επιλέχθηκαν για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων και τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξάχθηκαν στο Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρισης Περιβάλλοντος στα πλαίσια του προγράμματος HIVALUE και για το σκοπό της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας.

Κεφάλαιο 3

Πειραματική Διαδικασία

3.1 Δείγματα και Υλικά

3.1.1 Συνθετικό Δείγμα

Για τη διεξαγωγή των πειραμάτων παράχθηκε συνθετικό δείγμα που προσομοιάζει το προερχόμενο από την υδρομεταλλουργική επεξεργασία του γερμανίου από ιπτάμενη τέφρα.

Ανάλογα με τον όγκο που απαιτούνταν για κάθε σειρά πειραμάτων παρασκευαζόταν και ανάλογη ποσότητα συνθετικού δείγματος, μετρούνταν η συγκέντρωση των μετάλλων, και γινόταν ρύθμιση του pH. Το συνθετικό δείγμα είχε τα παρακάτω συστατικά:

Πίνακας 20 Χαρακτηριστικά του συνθετικού δείγματος

Χαρακτηριστικό	Τιμή	Μονάδα
Αγωγιμότητα	468	μS/cm
TOC	167,2	mg/L
COD	648,3	mg O_2/L
BOD_5	4	mg O_2/L
Αιωρούμενα στερεά (SS)	0,016	g/L
pH	5,35	

Πίνακας 21 Σύσταση συνθετικού δείγματος

Μέταλλα Ιόντα	Συγκέντρωση	Μονάδες	Μορφή
Cu	18	ppb	Άλας $CuSO_4 \cdot 5H_2O$
Zn	141	ppb	Άλας $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$
Cd	3	ppb	Δ/μα 10000 ppm
Sb	18,33	ppm	Δ/μα 10000 ppm
Pb	50	ppb	Δ/μα 10000 ppm
V	87	ppb	Άλας VCl_3
As	42,4	ppm	Άλας $Na_2HAsO_4 \cdot 7H_2O$
Cr	7	ppb	Άλας $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Ni	41,63	ppm	Δ/μα 10000 ppm
F^-	78	mg/L	Άλας NaF
Catechol	0,3	gr/L	Στερεή

Με το παραπάνω συνθετικό δείγμα, πραγματοποιήθηκαν όλα τα πειράματα.

3.1.2 Υλικά

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν σε όλη τη διάρκεια των πειραμάτων ήταν της κατάλληλης καθαρότητας και εγκεκριμένα. Όλα τα πρότυπα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν για την κατασκευή των καμπύλων αναφοράς στην ατομική απορρόφηση παρασκευάστηκαν με απιονισμένο νερό.

3.2 Πειραματικές Διατάξεις

3.2.1. Ατομική απορρόφηση

Οι συγκεντρώσεις των μετάλλων μετρήθηκαν με ατομική απορρόφηση με τη μέθοδο του φούρνου γραφίτη για συγκεντρώσεις < 1ppm, ή με φλόγα για συγκεντρώσεις > 1ppm. Το όργανο της ατομικής απορρόφησης είναι της εταιρείας Analtytik- Jena (AAS 6 VARIO – Carl Zeiss Technology). Κάθε φορά τα δείγματα οξινιζόταν με διάλυμα HNO_3, καθώς από τις προδιαγραφές του οργάνου απαιτείται τα δείγματα να έχουν όξινο pH, έτσι ώστε να μην υπάρχουν παραμποδίσεις.

3.2.2 Συσκευή Κροκίδωσης (Jar Test)

Για την εύρεση της βέλτιστης δόσης της κροκιδωτικής ουσίας χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος των *αναδευομένων φιαλών ύδατος* (Jar Test). Η βέλτιστη δόση αναφέρεται στην ποσότητα του κροκιδωτικού, το οποίο με την προσθήκη του στο τεχνητό λύμα, θα προκαλέσει τις μεγαλύτερες απομακρύνσεις στις τιμές των επιλεγόμενων παραμέτρων. Η παράμετρος που επιλέχθηκε στη συγκεκριμένη μεταπτυχιακή διατριβή ήταν η συγκέντρωση των μετάλλων.

Για τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Jar Test F.6/S της VELP SCIENTIFICA. Είναι μια συσκευή που αποτελείται από 6 διαφορετικά γυάλινα δοχεία όγκου 2 L έκαστο, ταυτόχρονης ανάδευσης. Σε κάθε δοχείο τοποθετείτε η ίδια ποσότητα υγρού απόβλητου ή νερού (συνήθως 1 ή 2 L) και διαφορετική δόση κροκιδωτικού. Οι ταχύτητες στις οποίες λειτουργεί η συσκευή είναι : 10 – 15 – 30 – 45 –60 – 90 –120 – 150 – 200 rpm.

Ο εργαστηριακός έλεγχος αποτελείται από 3 φάσεις:

Ταχεία Ανάμιξη (Rapid Mix)

Προστίθεται το κροκιδωτικό, και το προς επεξεργασία απόβλητο αναδεύεται για σύντομο χρονικό διάστημα (π.χ. 5 min) σε υψηλές στροφές (π.χ. 200 rpm). Στη φάση αυτή διασπείρεται το κροκιδωτικό και επέρχεται εξουδετέρωση των κολλοειδών. Η φάση αυτή αντιστοιχεί στη *κροκίδωση*.

Αργή Ανάδευση (Slow Mix)

Η φάση αυτή αντιστοιχεί στη *συσσωμάτωση*. Οι συνθήκες ανάδευσης είναι από 15-30 min σε 40-60 rpm.

Καθίζηση (Settling)

Συνήθως πραγματοποιείτε από 30 – 90 min και εν συνεχεία λαμβάνεται δείγμα από το υπερκείμενο υγρό και γίνονται οι απαιτούμενες μετρήσεις.

Στην Εικόνα 5 παρουσιάζεται η συσκευή jar test που χρησιμοποιήθηκε

Εικόνα 3 Συσκευή jar test

Το συνθετικό δείγμα κάθε φορά πριν επεξεργαστεί ήταν γνωστής συγκέντρωσης και γνωστού pH.

Σε κάθε πειραματικό σετ ακολουθούσαμε την παρακάτω διαδικασία:

- → Προσθήκη 1 L συνθετικού δείγματος
- → Ανάδευση στα 200 rpm
- → Προσθήκη κροκιδωτικού και ανάδευση για 5 min (200 rpm)
- → Ανάδευση στα 45 rpm για 15 min
- → Καθίζηση για 90 min
- → Συλλογή δείγματος

Πειράματα με χρήση $Ca(OH)_2$

Για την εκτέλεση του πειράματος, χρησιμοποιήθηκε $Ca(OH)_2$. Με τη συσκευή jar test πραγματοποιήθηκαν οι κατακρημνίσεις. Κάθε φορά σε όγκο 1 L τεχνητού λύματος προστίθονταν διαφορετικές ποσότητες κροκιδωτικής ουσίας. Το εύρος της ποσότητας του κροκιδωτικού κυμάνθηκε από 1 – 21 gr. Το pH ρυθμιζόταν κάθε φορά με διάλυμα NaOH 0.1M, έτσι ώστε πριν την έναρξη της μεθόδου να είναι όπως αυτό του συνθετικού λύματος, δηλαδή pH = 5, 35.

Το συνθετικό δείγμα επεξεργαζόταν, συλλέγονταν τα δείγματα και μετρόνταν οι συγκεντρώσεις των μετάλλων.

Πειράματα με χρήση ένυδρο $FeCl_3$

Για τα πειράματα κροκίδωσης με ένυδρο $FeCl_3$, χρησιμοποιήθηκε διάλυμα 0,1 M. Κατασκευάστηκε από στερεό $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ [M = 270,3 g/mol] της εταιρείας Fluka. Πραγματοποιήθηκαν δυο σειρές πειραμάτων, η πρώτη στο pH = 5,35 (φυσικό συνθετικό δείγμα) και η άλλη στο pH = 10,5. Η επεξεργασία των υγρών αποβλήτων ακολούθησε τη διαδικασία που περιγράφηκε στην Ενότητα 3.2.2. Μετά το τέλος της επεξεργασίας, συλλέγονταν δείγματα τα οποία εν συνεχεία αναλύονταν στην ατομική απορρόφηση προκειμένου να προκύψει η συγκέντρωση των μετάλλων.

Jar Test για εύρεση βέλτιστης ποσότητας $FeCl_3$ σε pH = 5, 35

Το εύρος της ποσότητας του κροκιδωτικού ήταν από 25 - 200 mg/L.

Jar Test για εύρεση βέλτιστης ποσότητας $FeCl_3$ σε pH = 10, 5

Το εύρος της ποσότητας του κροκιδωτικού ήταν από 25 - 155 mg/L.

Η συλλογή των δειγμάτων πραγματοποιούνταν από την επιφάνεια του επεξεργασμένου πλέον απόβλητου. Οι μετρήσεις στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία αφορούσαν στη μέτρηση των συγκεντρώσεων των μετάλλων (As, Ni, Sb).

3.2.3.Συσκευή Αντίστροφης Όσμωσης

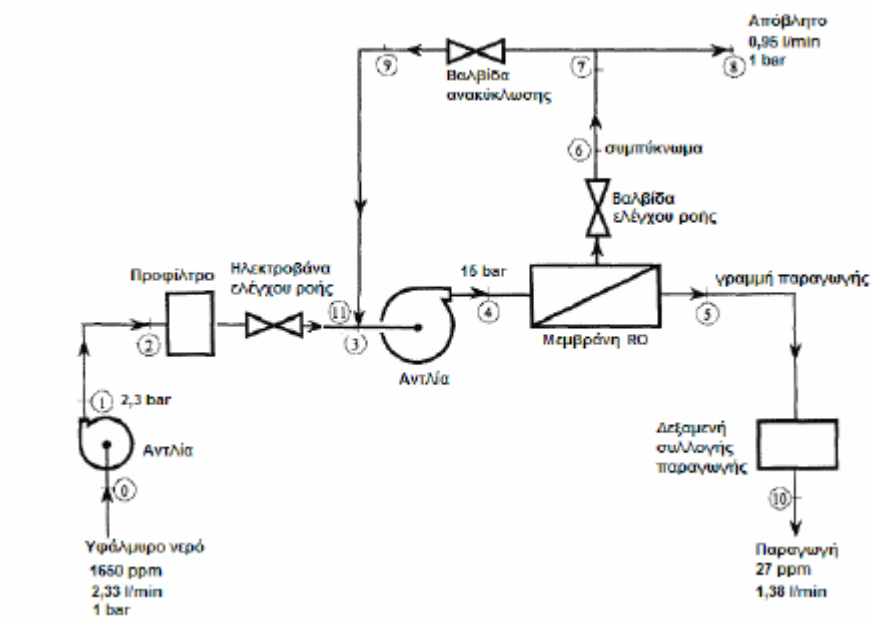
Η πειραματική συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των πειραμάτων είναι προϊόν της εταιρείας GE OSMONICS και συγκεκριμένα το μοντέλο RO-E2-0375-DLX5. Διαθέτει μια μεμβράνη, της οποίας το υλικό κατασκευής είναι: Desal AG2521TF.

Η μονάδα περιλαμβάνει μονάδα προεπεξεργασίας για την προστασία των μεμβρανών και για μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Η συσκευή παρουσιάζεται στην Εικόνα 6.

Εικόνα 4 Συσκευή αντίστροφης όσμωσης

3.2.3.1 Σύντομη περιγραφή

Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται το διάγραμμα ροής της αντίστροφης όσμωσης.



Σχήμα 3 Διάγραμμα ροής αντίστροφης όσμωσης
[Πηγή Διπλωματική εργασία Παρασκάκη Ιωάννα]

Το προς επεξεργασία απόβλητο αντλείται από μια δεξαμενή μέσω πιεστικού, με πίεση περίπου 2.3 atm, και περνάει αρχικά από το προφίλτρο όπου συγκρατούνται τα αιωρούμενα στερεά με διάμετρο πάνω από 5 μm. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια φυγοκεντρικής αντλίας υψηλής πίεσης, που διαθέτει μανόμετρο για τον συνεχή οπτικό έλεγχο της πίεσης, το ρεύμα τροφοδοσίας οδηγείται στην ημιπερατή μεμβράνη. Εκεί διαχωρίζεται σε δύο ρεύματα: το συμπύκνωμα (concentrate) και το διήθημα (permeate). Το τελευταίο είναι απαλλαγμένο από κολλοειδή, διαλυμένες ανόργανες και οργανικές ουσίες, και βακτήρια.

Η αντλία της υψηλής πίεσης εξασφαλίζει την αναγκαία πίεση για την εφαρμογή της αντίστροφης όσμωσης. Η ποσότητα του συμπυκνώματος ρυθμίζεται με τη βαλβίδα ελέγχου ροής συμπυκνώματος και στη συνέχεια ένα

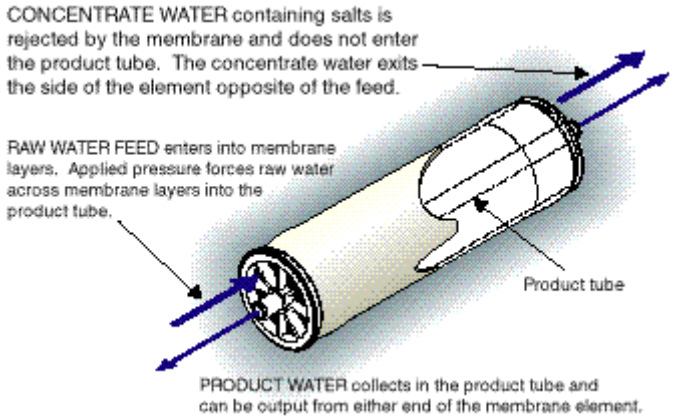
μέρος της βαλβίδας ανακυκλοφορίας, ανακυκλώνεται προς την αντλία, ενώ το υπόλοιπο περνάει από ροόμετρο και αποτελεί το ρεύμα του συμπυκνώματος μετά την επεξεργασία στη μία έξοδο της συσκευής. Η ανακυκλοφορία του συμπυκνώματος εφαρμόζεται για την επίτευξη υψηλότερης ανάκτησης της συσκευής και η ποσότητα του συμπυκνώματος που ανακυκλώνεται επιστρέφει στο σημείο εισόδου της αντλίας υψηλής πίεσης, όπου συνενώνεται με την τροφοδοσία και οδηγείται στη μεμβράνη. Το ρεύμα του υπερδιηθήματος αρχικά περνάει από αισθητήρα αγωγιμότητας και από ροόμετρο και στη συνέχεια εκρέει από την άλλη έξοδο της συσκευής. Μέσω των ροόμετρων, είναι δυνατή η παρακολούθηση των παροχών των δύο ρευμάτων εκροής της μονάδας αντίστροφης όσμωσης, ενώ η παροχή του ρεύματος υπολογίζεται από το άθροισμα τους. Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται οι παράμετροι λειτουργίας της μονάδας αντίστροφης όσμωσης.

Πίνακας 22 Παράμετροι λειτουργίας

Παράμετροι Λειτουργίας	Τιμή
Πίεση λειτουργίας	14-15 bar = 220 psi
Μέγιστος συντελεστής ανάκτησης	50%
Ονομαστική απομάκρυνση	95-98%
Θερμοκρασία Λειτουργίας	13-30 °C
Θερμοκρασία Σχεδιασμού	25 °C
Ελάχιστη πίεση στο σημείο εισαγωγής / τροφοδοσίας	2 bar = 30 psi
pH λειτουργίας	5,5 – 8,5
Ρυθμός Διηθήματος	0,04 - 0,07 m^3/h (0,2- 0,3 gpm)
Ρυθμός τροφοδοσίας	(1) 0,11356 m^3/h = 114 L/h = 1,9 L/min (0,2 gpm concentrate + 0,3 permeate) (2) 0,1249 m^3/h = 125 L/h = 2,08 L/min (0,25 gpm concentrate + 0,3 permeate) (3) 0,136 m^3/h = 136 L/h = 2,26 L/min (0,3 gpm concentrate + 0,3 permeate)

3.2.3.2 Στοιχεία μεμβράνης

Η μεμβράνη Desal AG2521TF της εργαστηριακής διάταξης της αντίστροφης όσμωσης είναι σπειροειδούς διαμόρφωσης (spiral wound) κατασκευασμένη από λεπτό film πολυαμιδικού υλικού. Ο τύπος καθώς και ο τρόπος λειτουργίας της μεμβράνης σπειροειδούς διαμόρφωσης παρουσιάζεται στην Εικόνα 7.



Εικόνα 5 Μεμβράνη σπειροειδούς μορφής

3.3 Αναλυτικές Μέθοδοι

3.3.1.Μέτρηση - pH

Για τη μέτρηση του pH χρησιμοποιήθηκε η συσκευή pH-METER GLP 21 της εταιρείας **CRISON**. Το όργανο καθημερινά βαθμονομούνταν με ρυθμιστικά διαλύματα pH = 4 και pH = 7.

3.3.2.Test τοξικότητας

Για τον προσδιορισμό της τοξικότητας των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το Microtox Model 500 Analyser της εταιρείας Azur. Οι μικροοργανισμοί που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι *Vibrio fischeri* (κοινώς γνωστοί ως *Photobacterium phosphoreum*, αριθμός B-11177). Τα συγκεκριμένα βακτήρια έχουν την ικανότητα να φωσφορίζουν. Η συσκευή Microtox, μετράει την ακτινοβολία ορισμένου μήκους κύματος που προσπίπτει πάνω στους μικροοργανισμούς του δείγματος, πριν και μετά την εισαγωγή του στα φιαλίδια, όπου είναι εγκλιματισμένοι οι μικροοργανισμοί. Το test τοξικότητας που χρησιμοποιούμε είναι το $\mathbf{EC_{50}}$ που ορίζεται ως η ποσότητα της ουσίας που προκαλεί το 50% της αναμενόμενης βιολογικής δράσης (effective concentration). Όσο μικρότερη είναι η τιμή τόσο πιο τοξικό είναι το δείγμα.

3.3.3 Συσκευές Διήθησης

Η διήθηση των δειγμάτων πραγματοποιούνταν με 2 τρόπους. Εάν ήταν μεγάλος ο προς διήθηση όγκος, χρησιμοποιούνταν συσκευές διήθησης ενώ αν επιθυμούσαμε όγκο έως 20 mL είχαμε στη διάθεση μας syringe filters της εταιρείας PALL (GHP Acrodisc, glass fiber 25 mm, GF/0.45 μm).

3.3.4 Ολικός Οργανικός άνθρακας (TOC)

Η μέτρηση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στον αυτόματο αναλυτή οργανικού άνθρακα TOC – 5000A Total Organic Analyzer Carbon της εταιρείας Shimadzu. Τα δείγματα κάθε φορά πρέπει να διηθούνται με Acrodisc syring filters 0.45 μm (GHP Acrodisc 25) της εταιρείας PALL GelmanSciences, οπότε στην πραγματικότητα το όργανο καταγράφει το διαλυμένο οργανικό άνθρακα (DOC). Η ποσότητα των δειγμάτων ήταν 15 mL και σε κάθε δείγμα προστίθονταν και 150 μL HCL 2N (Shimadzu).

Η μέτρηση στηρίζεται στην καταλυτική οξείδωση (με παροχή υπερκάθαρου αέρα) σε υψηλές θερμοκρασίες των οργανικών μη πτητικών ενώσεων του νερού σε CO_2 και στη μέτρηση του διοξειδίου του άνθρακα φασματοφωτομετρικά στην περιοχή του υπέρυθρου.

Υπάρχουν δύο μέθοδοι προσδιορισμού:

1. TOC = NPOC + POC
2. TOC = TC – IC

Χρησιμοποιήθηκε η πρώτη μέθοδος όπου NPOC = μη πτητικός οργανικός άνθρακας και POC = πτητικός οργανικός άνθρακας. Κάνοντας sparging με αέριο, απομακρύνονται τα τυχόν πτητικά συστατικά που περιέχονται στα δείγματα, οπότε POC ≈ 0.

Κεφάλαιο 4

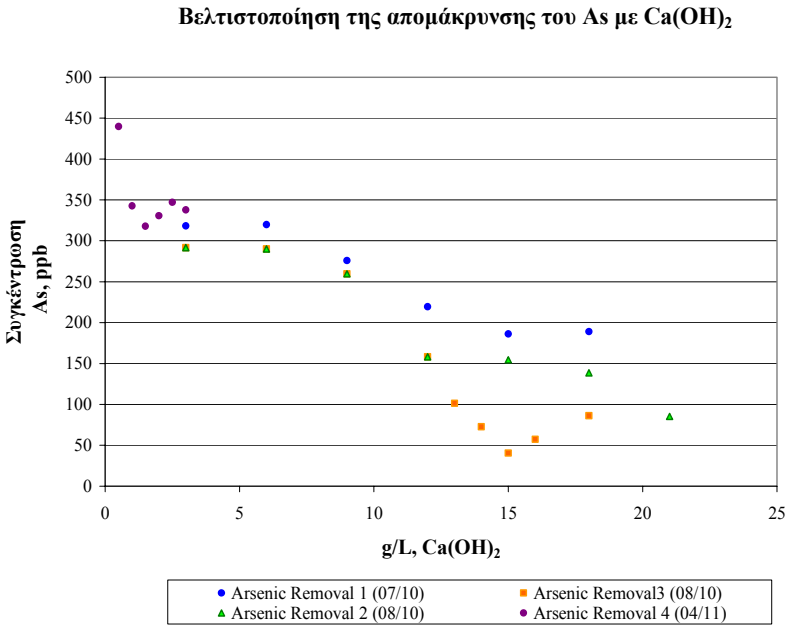
Αποτελέσματα

Τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν έγιναν με σκοπό την εύρεση μιας τεχνολογίας ή συνδυασμό τεχνολογιών που θα μας επέτρεπαν την απομάκρυνση του As κυρίως, και κατά δεύτερον του Ni και του Sb, από τη υδρομεταλλουργική εξαγωγή του Ge από ιπτάμενη τέφρα. Υπάρχουν πλήθος τεχνολογιών για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων σύμφωνα με την διεθνή βιβλιογραφία. Εμείς καταλήξαμε στις παρακάτω:

- Χημική Κατακρήμνιση με $Ca(OH)_2$ - (Precipitation with $Ca(OH)_2$)
- Κροκίδωση με $FeCl_3$ - (Coagulation with $FeCl_3$)
- Αντίστροφη όσμωση - (Reverse osmosis)

4.1. Κατακρήμνιση με $Ca(OH)_2$

Πραγματοποιήθηκαν 4 σειρές jar test έτσι ώστε να προσεγγιστεί η κατάλληλη δόση της κροκιδωτικής ουσίας. Η αρχική συγκέντρωση του As ήταν 45 ppm, ενώ μετά την κροκίδωση με $Ca(OH)_2$ έφτασε μέχρι και τα 50 ppb (στα 15 gr). Στο Διάγραμμα 1 παρουσιάζεται η διακύμανση των συγκεντρώσεων του αρσενικού ως προς την συγκέντρωση της κροκιδωτικής ουσίας που χρησιμοποιήθηκε.



Διάγραμμα 1 Βελτιστοποίηση της απομάκρυνσης του As με $Ca(OH)_2$

Με όλες τις δόσεις του κροκιδωτικού, επιτυγχάνθηκε απομάκρυνση As > 99%. Η τιμή των 15 gr $Ca(OH)_2$ θεωρήθηκε η βέλτιστη. Από το Διάγραμμα 1 θα πρέπει επίσης να παρατηρήσουμε ότι, με δόση κροκιδωτικής ουσίας από 0,5 – 5 gr, πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση του As της τάξης του 98 με 99%.

Το pH μετρόνταν μετά το τέλος της διαδικασίας σε κάθε δοχείο. Προέκυψε ότι σε όλα τα δοχεία και με την προσθήκη του $Ca(OH)_2$ το pH κυμαινότανε από [11,5-12,5] με αρχική τιμή pH = 5,35.

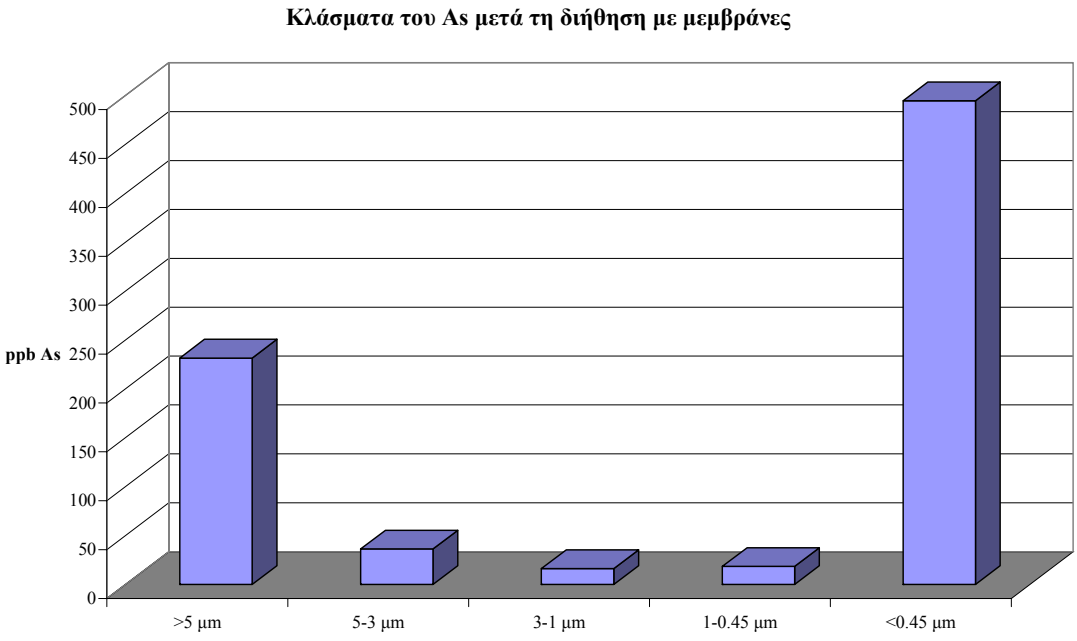
Στην περίπτωση της βέλτιστης δόσης των 15 gr, μετρήθηκε η συγκέντρωση του Sb και βρέθηκε 587 ppb (αρχική - 21 ppm, απομάκρυνση - 97%), ενώ οι συγκεντρώσεις του Ni και του Pb ήταν μη ανιχνεύσιμες με τη μέθοδο της απορρόφησης με το φούρνο γραφίτη.
Η μέτρηση της τοξικότητας των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στα τελικά δείγματα μετά την επεξεργασία και από τις μετρήσεις προέκυψαν μη τοξικά.

4.1.1 Προσέγγιση της κατανομής των σωματιδίων

Το πείραμα πραγματοποιήθηκε για τη μελέτη της κατανομής των σωματιδίων στο επεξεργασμένο λύμα μετά την κροκίδωση με $Ca(OH)_2$. Έγινε διήθηση με φίλτρα μεμβράνης πόρων 5 μm, 3 μm, 1 μm και 0,45 μm. Στα διηθημένα δείγματα έγιναν μετρήσεις του As και του Sb. Οι κατανομές αφορούν στο συνθετικό δείγμα που προκύπτει μετά την επεξεργασία του αρχικού με 1 gr $Ca(OH)_2$.

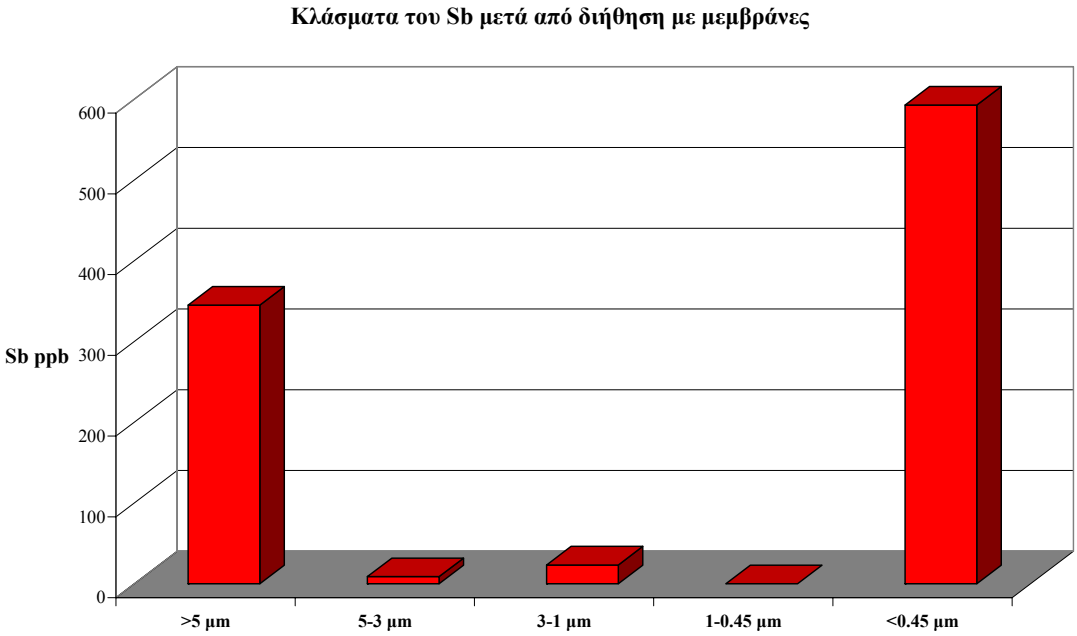
Εν συνεχεία συλλέχθηκε ποσότητα δείγματος και διηθήθηκε με φίλτρα μεμβράνης πόρων 5 μm, 3 μm, 1 μm και 0,45 μm.

Τα αποτελέσματα απεικονίζονται στα Διαγράμματα 2 και 3.



Διάγραμμα 2 Κλάσματα του As μετά τη διήθηση

Στο Διάγραμμα 2 εμφανίζονται τα κλάσματα των σωματιδίων του As. Στην πρώτη στήλη παρουσιάζεται το κλάσμα του αρσενικού με μεγέθη >5 μm, στη δεύτερη με μέγεθος 3-5μm, στη τρίτη 1-3 μm, στη τέταρτη 0,45-1μm και στη τελευταία <0,45μm. Το κλάσμα του αρσενικού που παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή είναι των σωματιδίων <0,45μm.



Διάγραμμα 3 Κλάσματα του Sb μετά τη διήθηση

Στο Διάγραμμα 3 εμφανίζονται τα κλάσματα των σωματιδίων του Sb. Στην πρώτη στήλη παρουσιάζεται το κλάσμα του αρσενικού με μεγέθη >5 μm, στη δεύτερη με μέγεθος 3-5μm, στη τρίτη 1-3 μm, στη τέταρτη 0,45-1μm και στη τελευταία <0,45μm. Το κλάσμα του αρσενικού που παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή είναι των σωματιδίων <0,45μm.

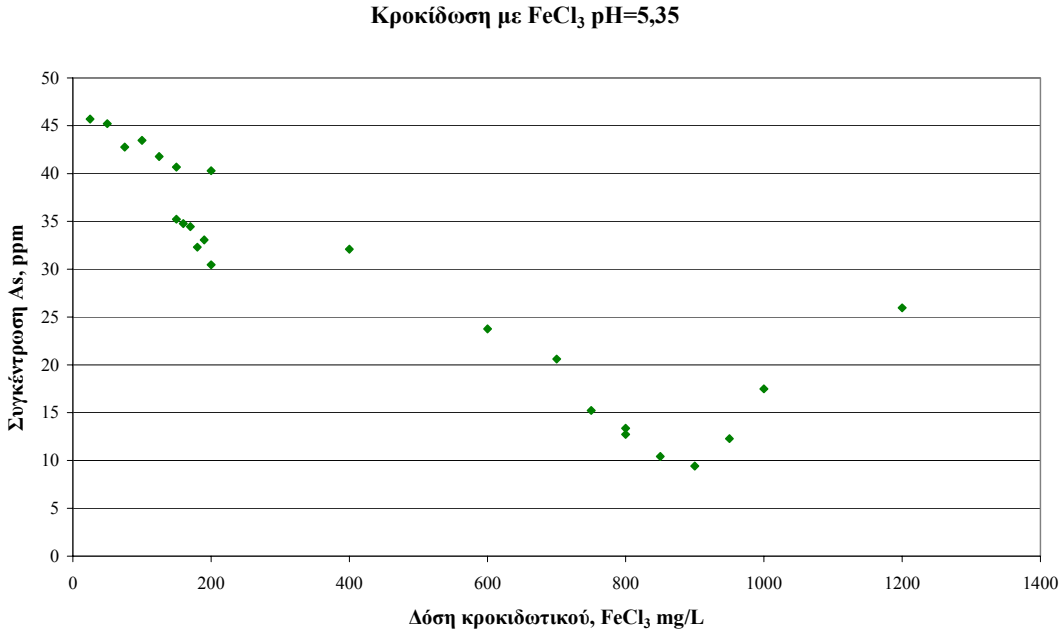
4.2 Κροκίδωση με $FeCl_3$

Οι δόσεις τις κροκιδωτικής ουσίας στα διαγράμματα είναι ως προς την ποσότητα του $FeCl_3$. Κάθε φορά το pH μετριόταν στην αρχή και στο τέλος της διαδικασίας.

4.2.1 Jar Test για εύρεση βέλτιστης ποσότητας $FeCl_3$ σε pH = 5,35

Πραγματοποιήθηκαν 4 σειρές jar test.

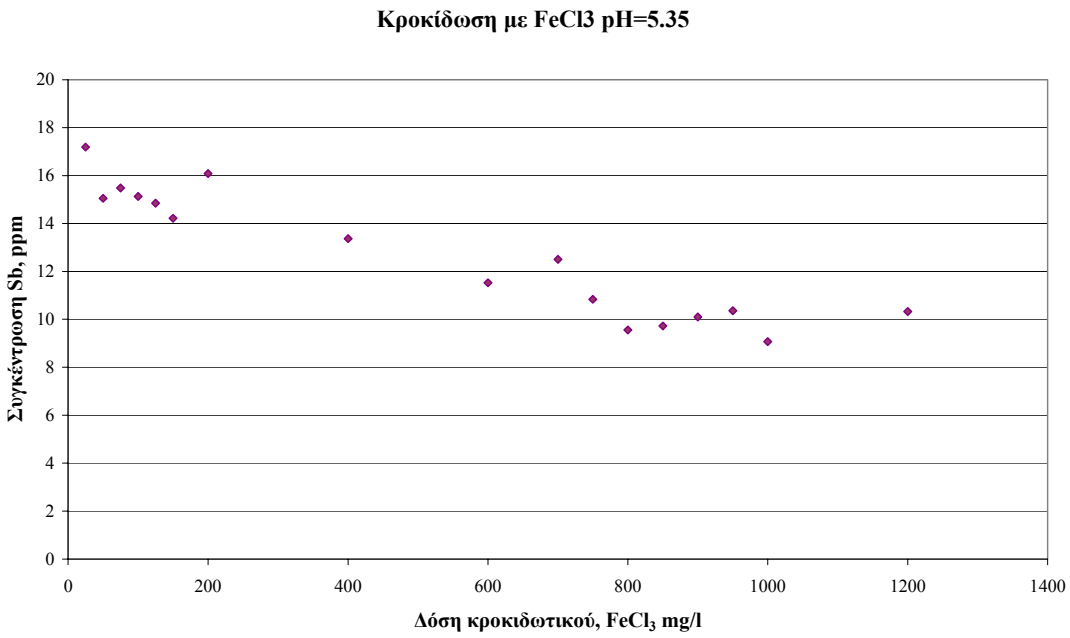
Στο Διάγραμμα 4 παρουσιάζεται η διακύμανση της συγκέντρωσης του As ως προς τη δόση της κροκιδωτικής ουσίας [25 – 1200 mg/L]. Η αρχική συγκέντρωση As ήταν 45 ppm. Με την κροκίδωση με $FeCl_3$ επιτεύχθηκε να μειωθεί η συγκέντρωση του στα 9 ppm.



Διάγραμμα 4 Ποσοστό απομάκρυνσης As στο pH=5.35 μετά την επεξεργασία με $FeCl_3$

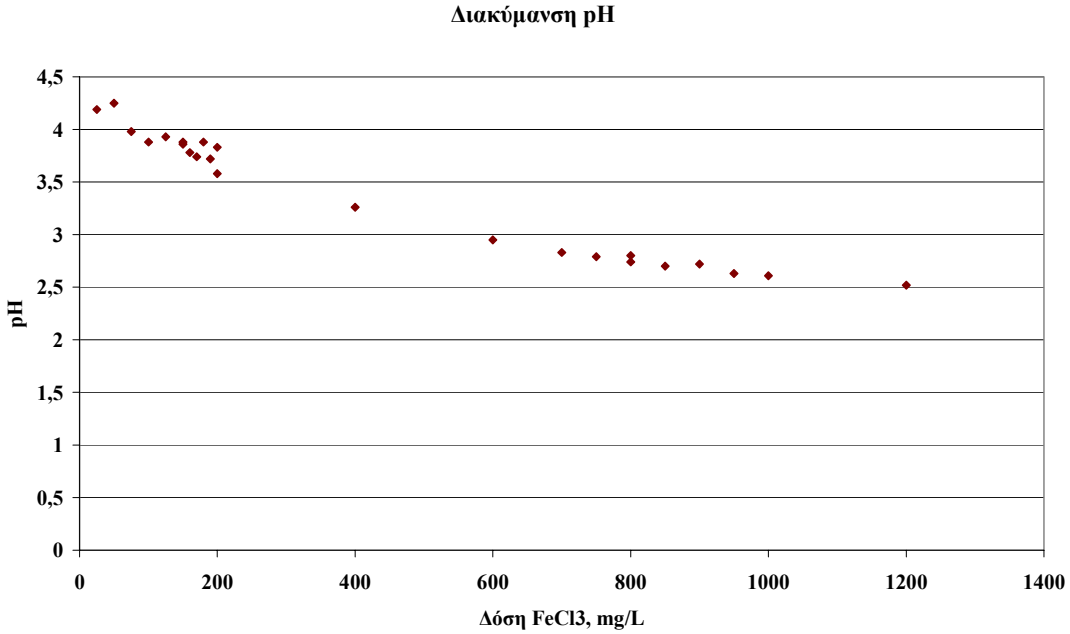
Η βέλτιστη δόση παρατηρείται στα 850 mg/L, όπου εκεί η απομάκρυνση είναι της τάξης του 80%.

Όσον αφορά το αντιμόνιο τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Διάγραμμα 5. Παρατηρούμε ότι, με την αύξηση της κροκιδωτικής ουσίας μειώνεται η συγκέντρωση του αντιμονίου και έτσι αυξάνεται η απομάκρυνση. Όταν το τεχνητό λύμα έχει επεξεργαστεί με δόση κροκιδωτικής ουσίας = 850 mg/L, η συγκέντρωση του αντιμονίου είναι περίπου 10 ppm. Δηλαδή πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση της τάξης του 50%



Διάγραμμα 5 Ποσοστό απομάκρυνσης Sb στο pH=5,35 μετά την επεξεργασία με $FeCl_3$

Το αρχικό pH των jars ήταν 5,35. Με την προσθήκη του $FeCl_3$ και μετά το τέλος της επεξεργασίας, το pH μετριόταν. Η διακύμανση του pH παρουσιάζεται στο Διάγραμμα 6.

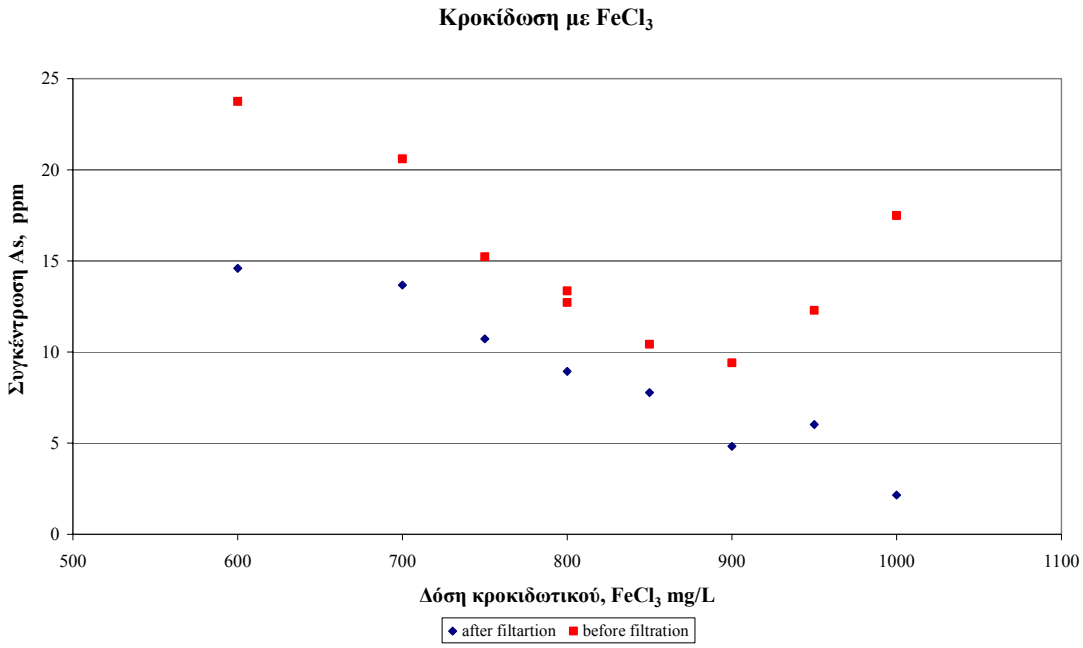


Διάγραμμα 6 Διακύμανση του pH μετά την μετά την επεξεργασία με $FeCl_3$ (αρχικό pH= 5,35)

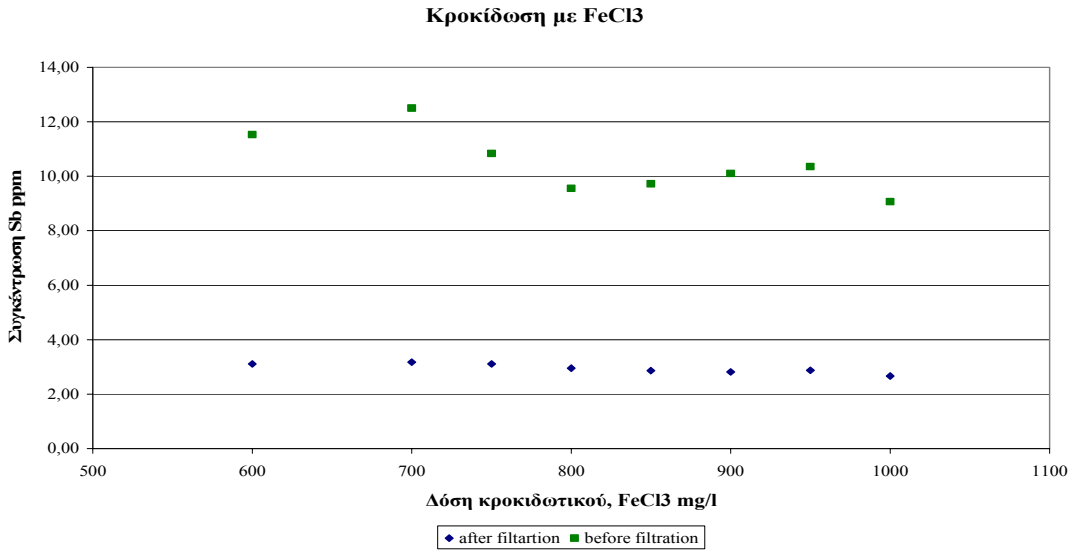
Παρατηρείται ότι, *με την αύξηση του κροκιδωτικού, το pH μειώνεται*. Από τη δόση των 25 mg/L, έως τη δόση των 600 mg/L, παρατηρείται μία μείωση του pH της τάξης της 1 μονάδας. Μετά δεν εμφανίζεται μεγάλη αλλαγή στην τιμή του pH έως τη δόση των 1200 mg/L.

Θεωρήθηκε σκόπιμο να μετρηθούν και δείγματα μετά από διήθηση με φίλτρα 0,45 μm (η διήθηση πραγματοποιήθηκε με syring filters) έτσι ώστε να μετρήσουμε το διαλυτό αρσενικό και αντιμόνιο.

Στο Διάγραμμα 7 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του ολικού και του διαλυτού As ως προς την δόση της κροκιδωτικής ουσίας, ενώ στο Διάγραμμα 8 παρουσιάζεται η συγκέντρωση του ολικού και του διαλυτού Sb ως προς την δόση της κροκιδωτικής ουσίας



Διάγραμμα 7 Κροκίδωση με $FeCl_3$ – Ολικό και διαλυτό αρσενικό



Διάγραμμα 8 Κροκίδωση με $FeCl_3$ – Ολικό και διαλυτό αντιμόνιο

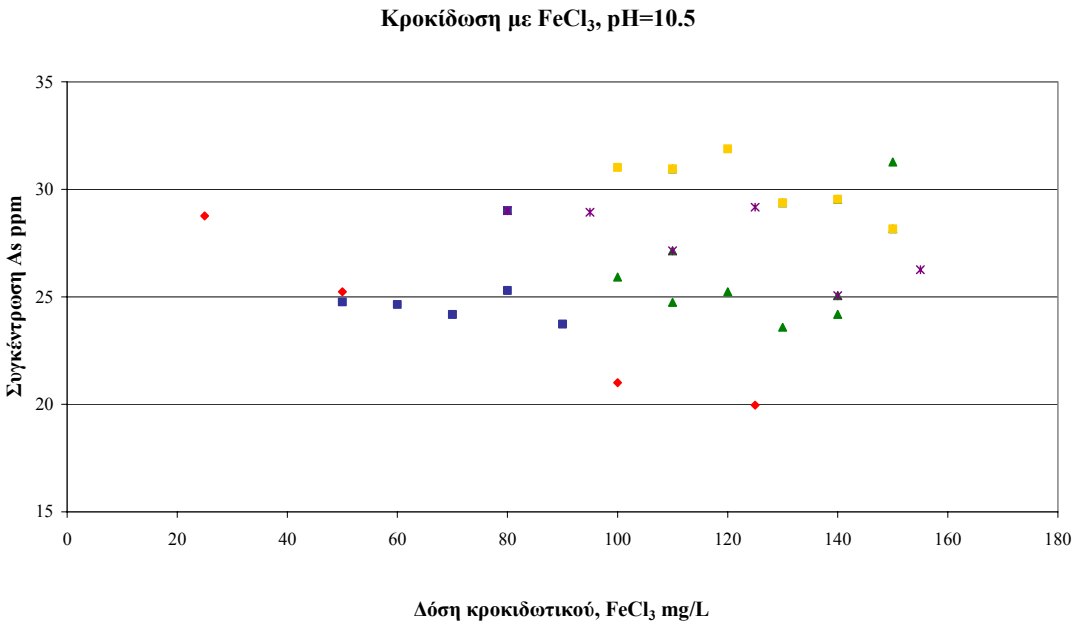
Όπως φαίνεται υπάρχει κάποια διαφορά στις συγκεντρώσεις πριν και μετά τη διήθηση. Στην περίπτωση του αρσενικού, το εύρος της διαφοράς κυμαίνεται μεταξύ [3 - 15 ppm] ενώ του αντιμονίου [6 – 10 ppm]. Υπάρχουν στο τέλος της διαδικασίας στο επεξεργασμένο υγρό απόβλητο, σωματίδια τα οποία δεν έχουν κροκιδωθεί.

Η βέλτιστη δόση στην κροκίδωση του τεχνητού υγρού απόβλητου στο pH= 5,35, προέκυψε στα 900 mg/L.

4.2.2 Jar Test για εύρεση βέλτιστης ποσότητας $FeCl_3$ σε pH = 10,5

Το τεχνητό απόβλητο ρυθμίστηκε με NaOH 4M. Πραγματοποιήθηκαν 5 σειρές jar test έτσι ώστε να έχουμε καλύτερη εικόνα για τα αποτελέσματα. Στο Διάγραμμα 9 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του αρσενικού ως προς τις δόσεις της κροκιδωτικής ουσίας.

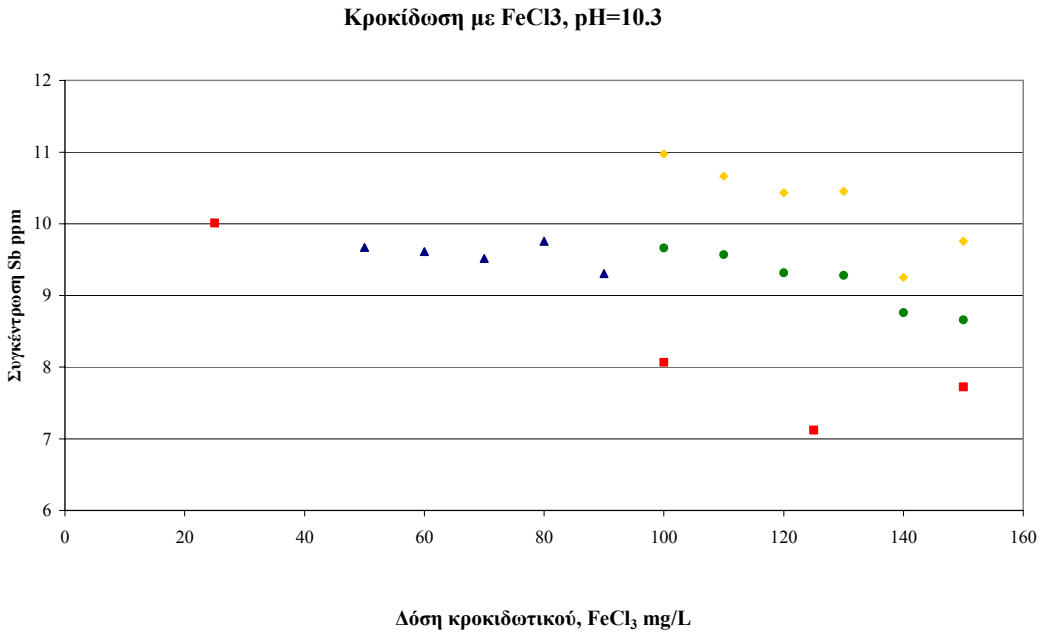
Η αρχική συγκέντρωση As ήταν 45 ppm. Με την κροκίδωση με $FeCl_3$ επιτεύχθηκε να μειωθεί η συγκέντρωση του στα 22 ppm, ποσοστό της τάξης του 50%.



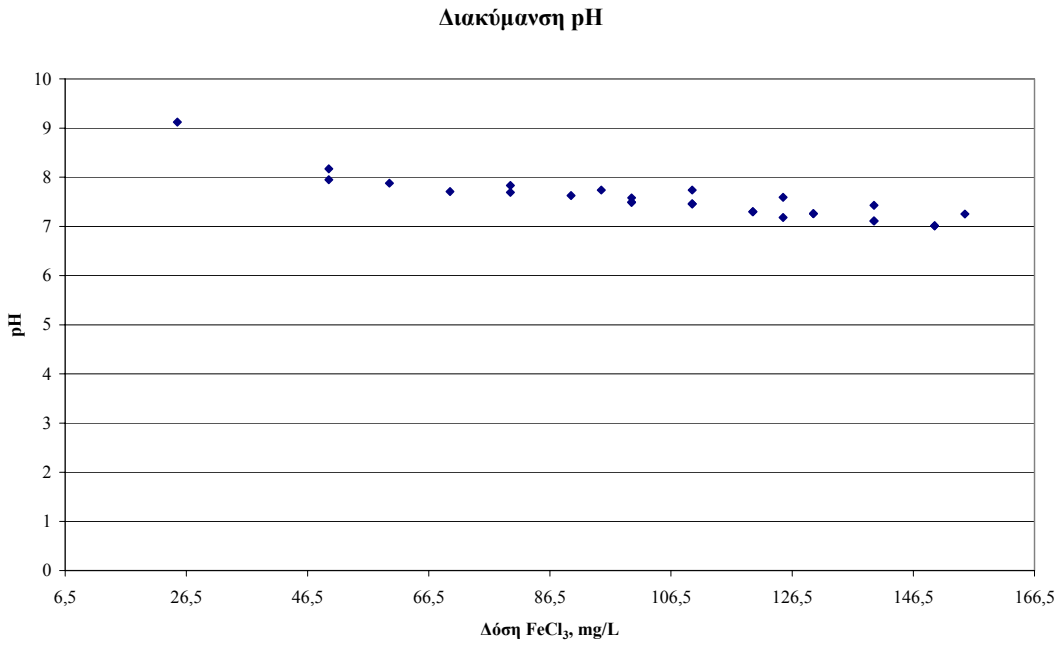
Διάγραμμα 9 Κροκίδωση As μετά την επεξεργασία με $FeCl_3$ σε αρχικό pH=10.5

Σε όλες τις δόσεις, η απομάκρυνση του As κυμάνθηκε από 30-55%

Όσον αφορά στο αντιμόνιο στο Διάγραμμα 10 παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις του αντιμονίου ως προς τη κροκιδωτική ουσία. Η αρχική συγκέντρωση του Sb ήταν 18 ppm και πραγματοποιήθηκε απομάκρυνση της τάξης του 50 – 70%.



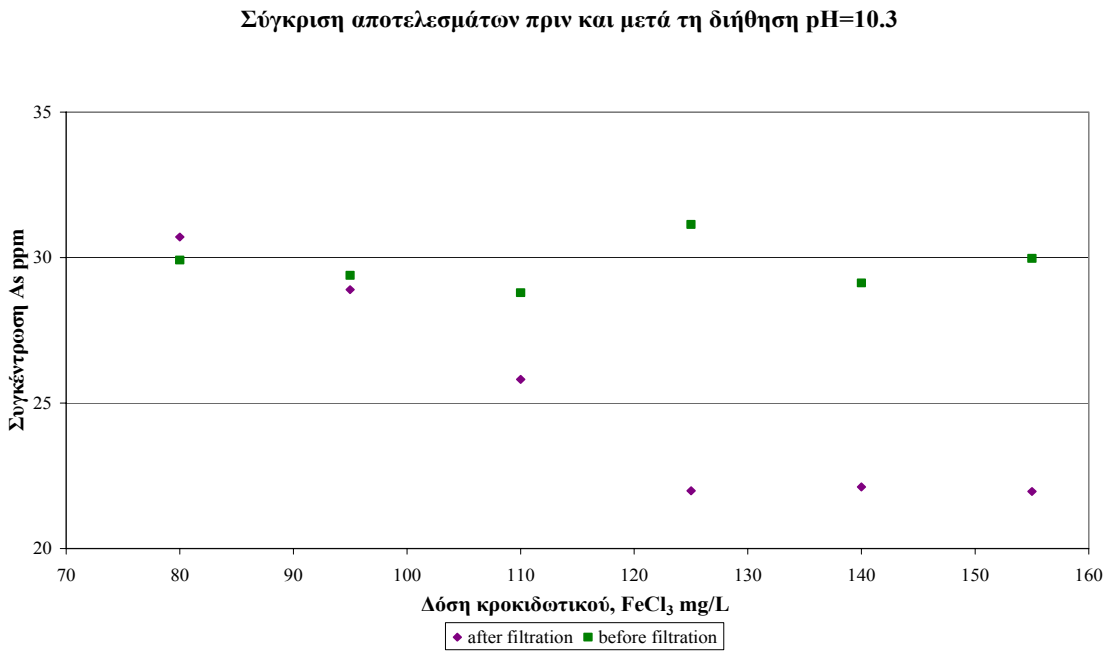
Διάγραμμα 10 Κροκίδωση Sb μετά την επεξεργασία με $FeCl_3$ σε αρχικό pH=10,5



Διάγραμμα 11 Διακύμανση του pH με αρχικό pH=10,5

Το pH με την προσθήκη του κροκιδωτικού, όπως προκύπτει από το Διάγραμμα 11 μειώνεται. Μετριόταν μετά το τέλος της επεξεργασίας.

Θεωρήθηκε σκόπιμο να μετρηθούν και δείγματα μετά από διήθηση με φίλτρα 0,45 μm (η διήθηση πραγματοποιήθηκε με syring filters).Έτσι προέκυψαν τα παρακάτω αποτελέσματα:



Διάγραμμα 12 Σύγκριση αποτελεσμάτων μετά από διήθηση

Όπως φαίνεται μετά τη δόση των 95 mg/L κροκιδωτικής ουσίας υπάρχει διαφορά στις συγκεντρώσεις μεταξύ των δειγμάτων πριν και μετά τη διήθηση. Η μέγιστη διαφορά παρατηρείται στην ποσότητα των 125 mg/L όπου η διαφορά είναι της τάξης των 10 περίπου ppm. Υπάρχουν στο τέλος της διαδικασίας στο επεξεργασμένο λύμα σωματίδια τα οποία δεν έχουν καταφέρει να κροκιδωθούν.

Η βέλτιστη δόση στην διαδικασία με αρχικό pH = 10,5 προέκυψε στα 125 mg/L

4.3 Αντίστροφη όσμωση

5.3.1 Πείραμα 1: Αντίστροφη όσμωση

Για τη μέθοδο της αντίστροφης όσμωσης, παρασκευάστηκαν 30L τεχνητού λύματος με τα χαρακτηριστικά που παρουσιάζονται στον Πίνακα 9 . Εν συνεχεία το λύμα διηθήθηκε με φίλτρα πόρων 0,45μm για την απομάκρυνση των αιωρούμενων σωματιδίων και την αποφυγή 'φραξίματος' της συσκευής. Η ταχύτητα εξόδου του συμπυκνώματος ήτανε 16 gal/hr = 1.008 mL/min, ενώ του διηθήματος 18 gal/hr = 1.134 mL/min

Κατά την επεξεργασία με την αντίστροφη όσμωση, το 80% του τελικού επεξεργασμένου όγκου του απόβλητου αντιστοιχούσε στο διήθημα ενώ το 14% στο συμπύκνωμα. Ένα ποσοστό της τάξης του 6% «χάθηκε» στην αρχή της λειτουργίας της συσκευής.

Συνολικά όλη η διαδικασία διήρκεσε περίπου 10 λεπτά. Τα δείγματα του διηθήματος και του συμπυκνώματος συλλέγονταν σε δύο δοχεία και εν συνεχεία μετρήθηκαν τα μέταλλα του As, Ni και Sb.

Τα αποτελέσματα από την επεξεργασία παρουσιάζονται στον Πίνακα 23

Πίνακας 23 Αποτελέσματα αντίστροφης όσμωσης

	As/ppm	Sb/ppm	Ni/ppm
Αρχική συγκέντρωση	63,2	14,3	41,2
Συγκέντρωση στο διήθημα	6,9	<1	<1
Συγκέντρωση στο συμπύκνωμα	95,6	30,4	95,4
% Απομάκρυνση	89,00	>93	>97,5

Παρατηρούμε από τα αποτελέσματα ότι και στα τρία μέταλλα η απομάκρυνση κυμαίνεται πάνω από 89%.

Όσων αφορά την μέτρηση της τοξικότητας των δειγμάτων της αντίστροφης όσμωσης, τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 24. Το συμπύκνωμα είναι το πιο τοξικό από αυτά, καθώς σε αυτό παρατηρούνται και οι χαμηλότερες τιμές του EC_{50}%. Το γεγονός αυτό, μπορεί να εξηγηθεί από την ύπαρξη των μετάλλων As, Ni και Sb σε μεγάλες συγκεντρώσεις, στο ρεύμα του συμπυκνώματος. Μετά ακολουθεί το αρχικό δείγμα και τέλος το συμπύκνωμα.

Πίνακας 24 Τιμές τοξικότητας στην αντίστροφη όσμωση

Test τοξικότητας (EC_{50} %)			
	Αρχικό Δείγμα	**Διήθημα**	**Συμπύκνωμα**
5 min	6.44	10.69	2.74
15 min	4.06	7.81	1.32

4.3.2 Μέτρηση της κατεχόλης

Μετά την επεξεργασία του λύματος των 30 L και παράλληλα με την μέτρηση των μετάλλων, κρίθηκε αναγκαία και η μέτρηση της κατεχόλης. Από την στιγμή που το λύμα ήταν τεχνητό, η μόνη οργανική ουσία που περιείχε ήταν η συγκεκριμένη οργανική ουσία. Έτσι μπορέσαμε να την υπολογίσουμε με τη συσκευή του TOC με τη διαδικασία που περιγράφηκε στην Ενότητα 4.2.7. Προέκυψαν τα ακόλουθα αποτελέσματα:

Πίνακας 25 Συγκέντρωση κατεχόλης στην αντίστροφη όσμωση

	Αρχικό λύμα	**Διήθημα**	**Συμπύκνωμα**
Συγκέντρωση κατεχόλης	$2{,}47 \cdot 10^{-3}$ M	$0{,}63 \cdot 10^{-3}$ M	$4{,}37 \cdot 10^{-3}$ M
Όγκος	30 L	18 L	12 L

Αρχικά η ποσότητα της κατεχόλης ήταν $2{,}47\cdot10^{-3}$ M σε όγκο 30 L. Μετά την επεξεργασία με την συσκευή της αντίστροφης όσμωσης προέκυψαν δύο ρεύματα. Από τους όγκους προκύπτει ότι, το διήθημα είναι σε ποσοστό 60%, ενώ το συμπύκνωμα σε ποσοστό 40 %. Το πρώτο του διηθήματος είχε όγκο 18 L και η κατεχόλη είχε συγκέντρωση $0{,}63\cdot10^{-3}$ M, ενώ στο δεύτερο του συμπυκνώματος, η κατεχόλη εμφανιζόταν σε συγκέντρωση $4{,}37\cdot10^{-3}$ M και ο όγκος ήτανε 12 L.

Ισοζύγιο μάζας για την κατεχόλη

Γνωρίζοντας τη συγκέντρωση της κατεχόλης και τον αντίστοιχο όγκο, μπορούμε να υπολογίσουμε το ισοζύγιο μάζας καθώς και σε ποιο ποσοστό εμφανίζεται στο διήθημα και στο συμπύκνωμα.

Ισοζύγιο μάζας

$$2{,}47\cdot10^{-3}M\times30L = 0{,}63\cdot10^{-3}M\times18L + 4{,}37\cdot10^{-3}M\times12L + \text{Α}\pi\acute{\omega}\lambda\epsilon\iota\epsilon\varsigma \Rightarrow$$
$$74{,}1 = 63{,}78 + \text{Α}\pi\acute{\omega}\lambda\epsilon\iota\epsilon\varsigma \Rightarrow$$
$$\text{Α}\pi\acute{\omega}\lambda\epsilon\iota\epsilon\varsigma = 10{,}32$$

Στην αρχή της επεξεργασίας με την συσκευή της αντίστροφης όσμωσης, όγκος περίπου 6 λίτρων «χάθηκε», ώστε να μπορέσει η μεμβράνη να καθαρίσει από προηγούμενα πειράματα.

Όσον αφορά το ποσοστό της κατεχόλης στο διήθημα και στο συμπύκνωμα, θα προκύψει από το σχετικό κλάσμα.

Η ολική ποσότητα της κατεχόλης θα είναι:

$$M_{o\lambda} = 0{,}63\cdot10^{-3}\times18 + 4{,}37\cdot10^{-3}\times12 = 63{,}78\times10^{-3}$$

Σχετικό κλάσμα της κατεχόλης στο διήθημα

- $\Delta\iota\acute{\eta}\theta\eta\mu\alpha = \frac{0{,}63 \cdot 10^{-3} \times 12}{63{,}78 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = 17{,}8\%$

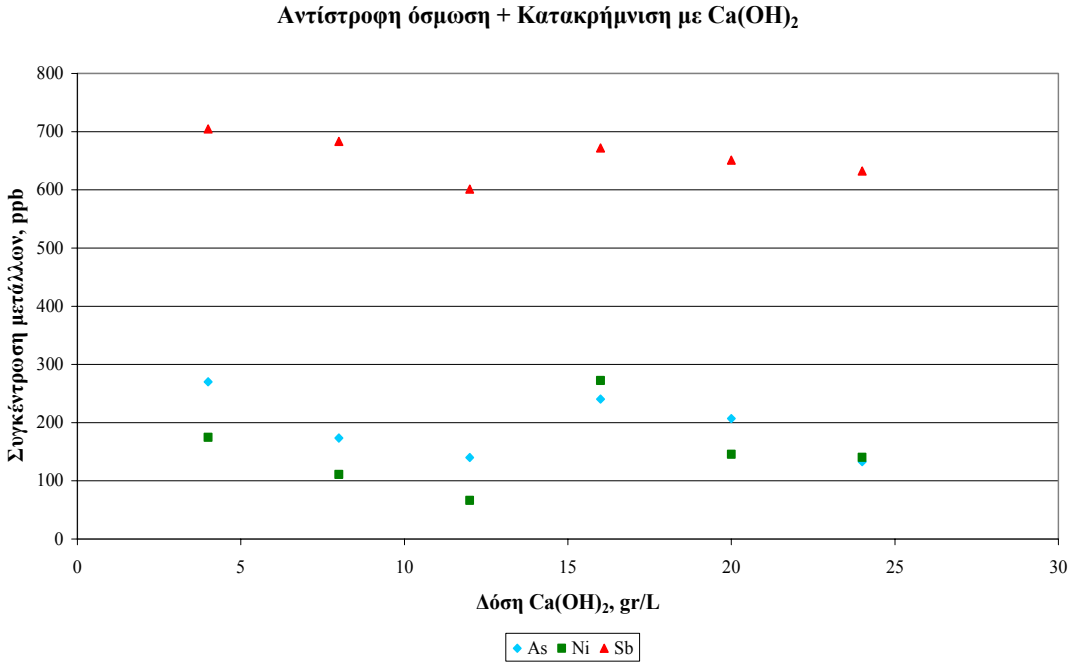
Σχετικό κλάσμα της κατεχόλης στο συμπύκνωμα

- Συμπύκνωμα = 100%-17,8% = 82,2%

Παρατηρούμε ότι η κατεχόλη έχει την τάση να εμφανίζεται στο ρεύμα του συμπυκνώματος σε ποσοστό 82,2%, ενώ στο διήθημα σε ποσοστό 17,8%. Γνωρίζουμε ότι η κατεχόλη χρησιμοποιείται για την ανάκτηση του γερμανίου ως συμπλοκοποιητής. Με την επαναχρησιμοποιήση της το όφελος θα ήτανε περιβαλλοντικό και οικονομικό. Θα μπορούσαμε έτσι συνεχόμενα πειράματα αντίστροφης όσμωσης, να την συμπυκνώσουμε και να την επαναχρησιμοποιήσουμε.

4.3.3 Πείραμα 2: Κροκίδωση του συμπυκνώματος της αντίστροφης όσμωσης

Με την ποσότητα των 12 L του συμπυκνώματος, πραγματοποιήθηκε σειρά jar test έτσι ώστε να προκύψει η βέλτιστη δόση του κροκιδωτικού. Το κροκιδωτικό που επιλέχθηκε ήταν το $Ca(OH)_2$ αφού είχε τα καλύτερα αποτελέσματα. Έτσι με την διαδικασία που περιγράφεται στην Ενότητα 5.1, επιλέχθηκε αρχικά δόσεις της ουσίας από 4-24 gr.
Οι αρχικές συγκεντρώσεις των μετάλλων As, Ni και Sb ήταν 95,6, 95,4 και 30,4 ppm, αντίστοιχα.



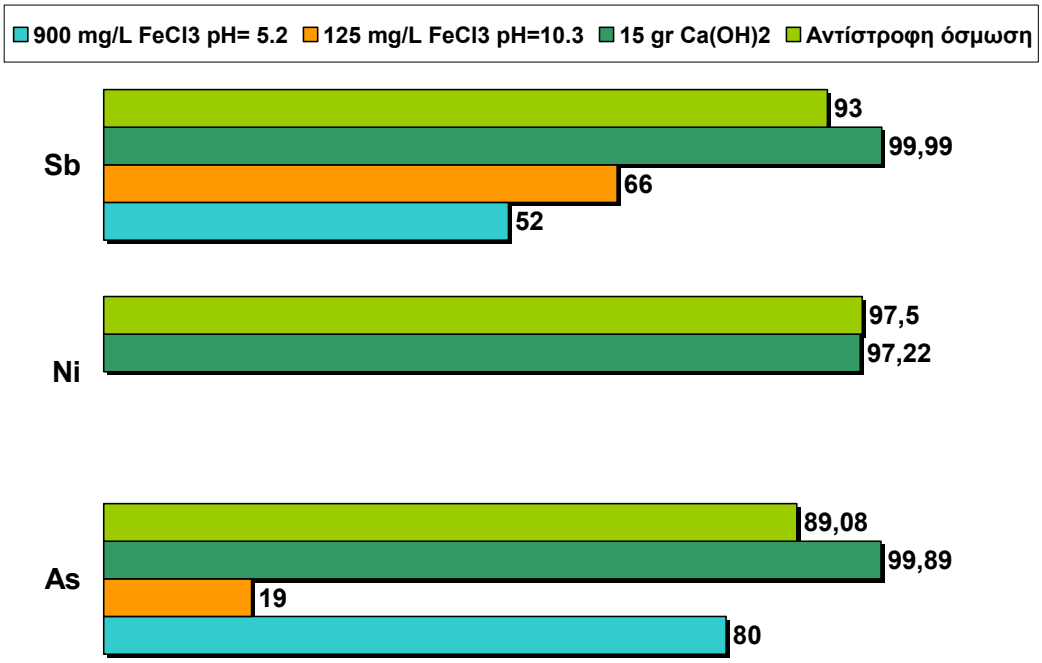
Διάγραμμα 13 Αντίστροφη όσμωση και κατακρήμνιση με $Ca(OH)_2$

Η συγκέντρωση των μετάλλων As, Sb, Ni έχει μειωθεί σημαντικά. Στην περίπτωση του As (αρχική συγκέντρωση – 95,6 ppm) και Ni (αρχική συγκέντρωση - 95,4 ppm) σε ποσοστό άνω του 95%, ενώ στην περίπτωση του Sb (αρχική συγκέντρωση – 30,4 ppm) σε ποσοστό μεγαλύτερο του 97%.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση η επιλογή της βέλτιστης δόσης, θα βασιστεί σε εκείνη που παράγει το λιγότερο ίζημα, δηλαδή στη μικρότερη των 4 gr. Θα μπορούσαμε να χρησιμοποιήσουμε και μικρότερη ποσότητα lime για να έχουμε τη δημιουργία όσο το δυνατόν μικρότερης ποσότητας ιζήματος. Η συγκέντρωση της κατεχόλης μετρήθηκε με τη συσκευή του TOC με τη διαδικασία που περιγράφηκε στην Ενότητα 4.2.7. Σε όλα τα jars, η συγκέντρωση της κατεχόλης ήτανε περίπου $4{,}37 \cdot 10^{-3}$ M± $0{,}6 \cdot 10^{-3}$ M.
Επομένως με αυτόν τον τρόπο θα μπορέσουμε να ανακτήσουμε την κατεχόλη χωρίς την παρουσία μετάλλων και να την επαναχρησιμοποιήσουμε.

4.3.4 Σύγκριση τεχνολογιών και αποτελεσμάτων

Για καλύτερη εικόνα των πειραμάτων ακολουθεί στο Σχήμα 4 μια σύγκριση των τεχνολογιών και των ποσοστών απομάκρυνσης των μετάλλων του αρσενικού, νικελίου και αντιμονίου.



Σχήμα 4 Ποσοστά απομάκρυνσης των μετάλλων και σύγκριση των διεργασιών

Η καλύτερη απομάκρυνση του As επιτεύχθηκε με την κατακρήμνιση με $Ca(OH)_2$ και σε ποσοστό 99,89% ενώ το Ni σε 97,22% και το Sb.σε ποσοστό 99,99%

Κεφάλαιο 5

Συμπεράσματα - Προτάσεις

Μετά το τέλος των πειραμάτων μπορούμε να εξάγουμε τα παρακάτω συμπεράσματα.

- Η καλύτερη απομάκρυνση των μετάλλων As, Ni και Sb πραγματοποιήθηκε στην περίπτωση της επεξεργασίας του τεχνητού απόβλητου με $Ca(OH)_2$. Τα ποσοστά απομάκρυνσης ήτανε 99,99, 97,22, και 99,99 % αντίστοιχα, ενώ η βέλτιστη δόση βρέθηκε να είναι στα 15 gr.
- Το κυρίως πρόβλημα είναι η επεξεργασία του ιζήματος που προέκυπτε κάθε φορά από την σειρά των jar test. Στη συγκεκριμένη εργασία, τα ιζήματα δεν επεξεργαζόταν περαιτέρω, αλλά συλλέγονταν σε ειδικά δοχεία και παραλήφθηκαν από την Τεχνική Υπηρεσία του Πολυτεχνείου Κρήτης.
- Η διεργασία με την κροκίδωση με $FeCl_3$ στο pH = 5,35 εμφανίζει βέλτιστη δόση στα 900 mg/L και ποσοστά απομάκρυνσης για το As 80% και για το Sb 52%. Σε αντίθεση στο pH = 10,3 τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν 19 και 52% αντίστοιχα ενώ η βέλτιστη δόση 125 mg/L.

- Με την τεχνολογία της αντίστροφης όσμωσης, τα αποτελέσματα ήταν ικανοποιητικά. Τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν για το As 89,08% για το Sb 93% και για το Ni 97,5%.
- Η οργανική ουσία της κατεχόλης μπορεί να συμπυκνωθεί με τη βοήθεια της αντίστροφης όσμωσης, αφού εμφανίζεται σύμφωνα με τις μετρήσεις στο ρεύμα της συμπύκνωσης σε ποσοστό 82,2%. Έχουμε την δυνατότητα έτσι με συνεχόμενες σειρές πειραμάτων αντίστροφης όσμωσης να καταλήξουμε σε ένα τελικό συμπύκνωμα , μικρού όγκου σε σχέση με το αρχικό και το οποίο θα περιέχει την κατεχόλη σε μεγάλες συγκεντρώσεις. Θα έχουμε την δυνατότητα τότε να την επαναχρησιμοποιήσουμε. Το όφελος θα είναι περιβαλλοντικό και οικονομικό.
- Τα πειράματα χημικής κατακρήμνισης στο συμπύκνωμα της αντίστροφης όσμωσης, έδειξαν ότι η κατεχόλη δεν επηρεάζεται από την διεργασία, ενώ τα μέταλλα απομακρύνονται.
- Τέλος, από την κατανομή των σωματιδίων προκύπτει ότι το αρσενικό βρίσκεται σε σημαντικό ποσοστό στα σωματίδια με μέγεθος πόρων <0.45μm δηλαδή στη διαλυτή της μορφή. Επομένως αν επιθυμούμε καλύτερα αποτελέσματα ως προς την απομάκρυνση, θα πρέπει να αυξήσουμε το χρόνο καθίζησης του προς επεξεργασία απόβλητου. Σε αυτήν την περίπτωση, θα πρέπει να λάβουμε υπόψιν το οικονομικό και περιβαλλοντικό κόστος της συγκεκριμένης ενέργειας.

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Αντωνίου Χρύσα *Ανασκόπηση μεθόδων για την ανάκτηση Ge και Ga από ιπτάμενη τέφρα* Ανάλυση ερευνητικού θέματος (Πολυτεχνείο Κρήτης - 2003)
2. Γκέκας Χρ. Βασίλειος *Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμού για Μηχανικούς Περιβάλλοντος* Εκδόσεις Τζιόλα (Θεσσαλονίκη 2002) [ISBN 960 – 8050 – 83 – 9]
3. Λέκκας Δ. Θεμιστοκλής *Περιβαλλοντική Μηχανική Ι Διαχείριση Υδατικών Πόρων* Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος (Μυτιλήνη 1996) [ISBN 960 – 8505 – 0 – 7]
4. Παρασκάκη Ιωάννα *Επεξεργασία υφάλμυρων νερών μέσω εργαστηριακής μονάδας αντίστροφης όσμωσης* Ανάλυση ερευνητικού θέματος (Πολυτεχνείο Κρήτης - 2005)

Ξένη βιβλιογραφία

5. Arroyo Fatima et.al., *Varorization of fly ash from the Puertollano IGCC plant through a germanium recovery process* (www.iec.tu-freiberg.de/conference/pdf/39_Arroyo.pdf (Seville 2005)
6. Bhat T.R., Sundararajan S.J., J. Less *Common Metals*, 12, 231, (1967)
7. Böyükbayram A.E., Volkan M., *Cloud point preconcentration of germanium and determination by hydride generation atomic absorption spectrometry,* Spectrochimica Acta, Part B 55, 1073-1080, (2000)
8. Philip Brandhuber and Gary Amy *Alternative methods for membrane filtration of arsenic from drinking water* Desalination, Volume 117, Issues 1-3, , Pages 1-10, (20 September 1998)
9. B. Doušová, D. Koloušek, F. Kovanda, V. Machovič and M. Novotná *Removal of As(V) species from extremely contaminated mining* Applied Clay Science, In Press, Corrected Proof, Available online (16 July 2004)
10. Elcogas book *Club Espanol de la Energia: Puertollano IGCC: Elcogas*
11. EPA *Wastewater Technology Fact Sheet: Chemical Precipitation*, [832 – F – 00 – 018] (September 2000)
12. Göktürk G., Delzendeh M., Volkan M., *Preconcentration of germanium on mercapto-modified silica gel*, Spectrochimica Acta, Part B 55, 1063-1071, (2000)
13. Gutiérrez B., Pazos C., Coca J., *Recovery of gallium from coal fly ash by a dual reactive extraction process*, Waste Management & Researce, 15, 371-382, (1997)
14. Binbing Han, Timothy Runnells, Julio Zimbron and Ranil Wickramasinghe *Arsenic removal from drinking water by flocculation and microfiltration* Desalination, Volume 145, Issues 1-3, Pages 293-298, (10 September 2002)

15. Hawthorne S.B., Analytical Chemistry, 62, 633A, (1990)
16. Hirayama N., Horita Y., Oshima S., Kubono K., Kokusen H., Honjo T., *Selective extraction of gallium from aluminum and indium using tripod phenolic ligands*, Talanta, 53, 857-862, (2001)
17. Hoffman J.E., 24 Sir Julius Wemher Memorial Lecture, *Extraction Metallurgy*, 89, IMM, London, p. 5-16, (1989)
18. Inoue K., Baba Y., Yoshizuka K., Sol. Extr. Ion Exch., 6, 381, (1988)
19. Inoue K., Baba Y., Yoshizuka K., Symp. on Sol. Extr., Tokyo, Japan, p.31, (1988)
20. Inukai Y., Chinen T., Matsuda T., Kaida T., Yasuda S., *Selective separation of germanium (IV) by 2,3 – dihydroxypropyl chitocan resin,* Analytica Chemica Acta, 371, 187 – 193, (1998)
21. M. Leist, R. J. Casey and D. Caridi *The management of arsenic wastes: problems and prospects* Journal of Hazardous Materials, Volume 76, Issue 1, Pages 125-138, (28 August 2000)
22. Lin Y., Wai C.M., Anal. Chem, 66, 1971, (1994)
23. Badal Kumar Mandal and Kazuo T. Suzuki *Arsenic round the world: a review* Talanta, Volume 58, Issue 1, Pages 201-235, (16 August 2002)
24. Matis K.A., Stalidis G.A., Zoumboulis A.I., *Flotation of germanium from dilute solutions*, Separation scienceand technology, 23 (4 & 5), 347-362, (1988)
25. Mihaylov I., Distin P.A., Hydrometallurgy, 28, 13, (1992)
26. Mihaylov I., Distin P.A., *Gallium solvent extraction from acidic solutions with octyl phenyl acid phosphate (OPAP)* reagents, Hydrometallurgy, 37, 221-234, (1995)
27. R.R. Moskalyk *Gallium :the backbone of the electronics industry* Minerals Enginnering 16 ,921 – 929, (2003)
28. Nalini S., Ramakrishna T.V., *An indirect method for the spectrofluorometric determination of trace amounts of germanium after extraction as an ion association complex with rhodamine B in the presence of chromotropic acid*, Talanta, 43, 1437-1441, (1996)
29. Nashine N., Mishra R.K., *Selective extractive spectrophotometric determination of germanium with N-hydoxy-N, N΄-diphenylbenzamidine and iodide*, Analytica Chimica Acta, 285, 365-368, (1994)
30. Robert Y. Ning *Arsenic removal by reverse osmosis* Desalination, Volume 143, Issue 3, Pages 237-241, (10 June 2002)
31. Oriol Font, et a*l. Occurrence and distribution of valuable metals in fly ash from Puertollano IGCC power plant, Spain, I*nternational Ash Ultilization Symposium Center of Applied Energy Research, University of Kentucky, Paper – 98 (2001)
32. Oriol Font, et a*l. Ge extraction from gasification fly ash,* Fuel 84 1384 – 1392 (2005 - A)
33. Oriol Font, et a*l. Speciation of major and selected trace elements in IGCC fly ash,* Fuel 84 1364 – 1371 (2005 - B)
34. Ougiyanagi J., Choi S-Y., Ishikawa N., Imura H., Oryama T., Ohahsi K., *Extraction behavior of Ga(III) and Pd(II) with 2-methyl-8-quinolinol*

derivatives into supercritical fluid CO_2, Progress in Nuclear Energy, 37, No 1-4, 435-440, (2000)

35. *Production of high added value materials from clean coal gasification by products (HiValue)*
    Technical Report 1: 1 January 2002 – 31 December 2002
36. P*roduction of high added value materials from clean coal gasification by products (HiValue)*
    Technical Report 2: 1 January 2003 – 31 December 2003
37. *Production of high added value materials from clean coal gasification by products (HiValue)*
    Technical Report 3: 1 January 2004 – 31 December 2004
38. Rao C.R.M., *Selective preconcentration of gallium using Muromac A-1 ion exchange column*, Analytica Chimica Acta, 318, 113-116, (1995)
39. Stalikas C.D., *Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis*, Trends in analytical chemistry, vol. 21, no. 5, 343-355, (2002)
40. Torrey S., (ed.) *Coal Ash Utilization*, N.D.C., N. Jercey, (1978)
41. Tutkun O., Demircan N., Kumbasar R.A., *Extraction of germanium from acidic leach solutions by liquid membrane technique*, Clean Products and Processes, 1, 148-153, (1999)
42. Van Grieken R., *Analytica Chemica Acta*, 143, 3, (1982)
43. White J.C., Ross W.J., *US At. Energy Comm. Rept*., NAS-NS, 3102, (1961)

Ιστοσελίδες διαδικτύου

44. www.metaprices.com
45. www.epa.gov
46. www.lenntech.com
47. www.wikipedia.org
48. www.webelements.com

Παράρτημα

Παράρτημα I

Αρχές Χημικής Κροκίδωσης

Αντίστροφη ώσμωση

Παράρτημα II

Εφαρμογές τεχνολογιών απομάκρυνσης αρσενικού από τα υγρά απόβλητα

Παράρτημα III

Καμπύλες αναφοράς ατομικής απορρόφησης

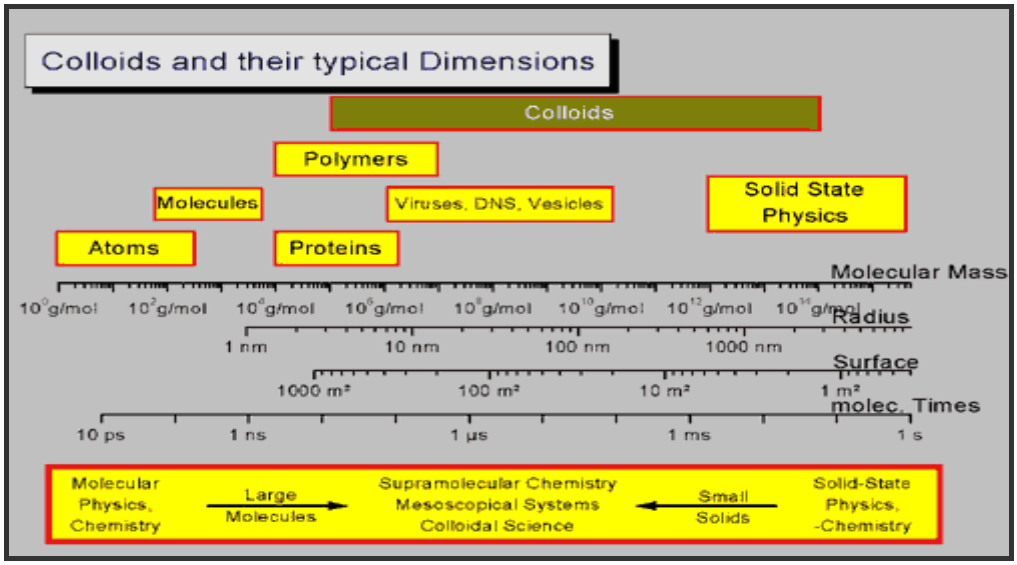
Αρχές Χημικής κροκίδωσης

Κολλοειδή Σωματίδια

Τα σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 10 μm καλούνται κολλοειδή. Τα κολλοειδή συνήθως παραμένουν αιωρούμενα στα υδατικά συστήματα λόγω του ότι η βαρυτική καθίζηση είναι μικρότερη της τάξης των 0,01cm/sec. Στην Εικόνα 5 παρουσιάζεται το φάσμα του μεγέθους των ενγενών σωματιδίων που υπάρχουν στο νερό.

Τα κολλοειδή σωματίδια που βρίσκονται στα υγρά απόβλητα, έχουν ένα δίκτυο αρνητικά φορτισμένο. Το μέγεθος τους(0,01-1 μm) είναι τέτοιο ώστε οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων να θεωρούνται μικρότερες σε σχέση με τις δυνάμεις απώθησης του ηλεκτρικού φορτίου.

Τα κολλοειδή σωματίδια, είναι αόρατα στο γυμνό μάτι, και κινούνται με μεγάλες ταχύτητες κίνησης Brown (η ταχύτητα είναι μεταξύ 0,004 m/s στην περίπτωση των μεγαλύτερων μορίων και 100 m/s για την περίπτωση των μικρότερων σωματιδίων). Αυτά τα μόρια έχουν επίσης μια πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια (αντιστρόφως ανάλογη προς τη διάμετρο μορίων). Είναι επομένως πιο ευαίσθητα στα επιφανειακά φαινόμενα απ' ό,τι στις βαρυτικές δυνάμεις. Κατά συνέπεια, τα μεγαλύτερα κολλοειδή σωματίδια θα έχουν έναν φυσικό χρόνο καθίζησης πέρα από ένα βάθος 1 m του ύδατος, περίπου δύο ετών. Τα κολλοειδή σωματίδια μπορούν επομένως να σχηματίσουν αιωρήματα που, είναι πολύ σταθερά στη διάρκεια του χρόνου.



Εικόνα 6 Κολλοειδή και τυπικές διαστάσεις

Σταθερότητα των κολλοειδών

Ως σταθερότητα ορίζεται η αντίσταση που παρουσιάζουν τα κολλοειδή στη συσσωμάτωση. Η σταθερότητα ενός αιωρήματος κολλοειδών είναι πολύπλοκη υπόθεση. Πολλές δυνάμεις μπορούν να συνυπάρχουν και να επενεργούν μεταξύ δύο κολλοειδών. Οι δυνάμεις επίσης διαφοροποιούνται με την αλλαγή των συνθηκών όπως το pH, η θερμοκρασία, η συγκέντρωση των αλάτων. Η σταθερότητα τους εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ των δύο τύπων αντιθέτων δυνάμεων που εμπλέκονται. Αυτές είναι η δυνάμεις τύπου Van der Waals', οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις και οι δυνάμεις που οφείλονται σε προσροφημένα μακρομόρια. Αυτές οι δύο δυνάμεις δρουν διαφορετικά, εξαρτώμενες από την εγγενή φύση των κολλοειδών, τα οποία είναι είτε υδρόφιλα, (τα μόρια ύδατος προσροφώνται επάνω στην επιφάνειά τους), είτε αντίθετα, υδροφοβικά.

Λέγοντας *υδρόφιλα* εννοούμε τα κολλοειδή που έχουν την ικανότητα να διασκορπίζονται εύκολα στο νερό και η σταθερότητα τους εξαρτάται κυρίως από τη συγγένεια τους με αυτό και όχι από τα μικρά ηλεκτρικά φορτία (συνήθως αρνητικά) που έχουν. Έτσι, προσροφούν μόρια από το μέσο διασποράς όποτε διογκώνονται και αυξάνουν το ιξώδες του συστήματος.

Σε αντίθεση, *υδρόφοβα* καλούνται αυτά που δεν έχουν χημική συγγένεια με το νερό και η σταθερότητα τους οφείλεται στις απωστικές δυνάμεις και επομένως τα διασπαρμένα σωματίδια δεν παρουσιάζουν την τάση προσροφήσεως μορίων από το μέσο της διασποράς.

Αποσταθεροποίηση κολλοειδών διαλυμάτων: Η αποσταθεροποίηση των κολλοειδών διαλυμάτων είναι μια διαδικασία που επιτρέπει την συσσωμάτωση των κολλοειδών και επομένως την καλύτερη απομάκρυνση τους. Υπάρχουν τέσσερις μηχανισμοί αποσταθεροποίησης των κολλοειδών:

Συμπίεση της διπλής στοιβάδας: Γίνεται με την προσθήκη ιόντων αντίθετου ηλεκτρικού φορτίου από το φορτίο των κολλοειδών. Έτσι εξουδετερώνονται τα αρνητικά φορτισμένα κολλοειδή που υπάρχουν συνήθως στα υγρά απόβλητα. Οι χημικές ουσίες που προστίθενται είναι κυρίως άλατα αργιλίου και σιδήρου. Ένα καλό παράδειγμα αποσταθεροποίησης των κολλοειδών αποτελεί το νερό των ποταμών όταν αναμιγνύεται με το θαλασσινό στις εκβολές. Τα αιωρούμενα κολλοειδή αποφορτίζονται μόλις έρθουν σε επαφή με το υψηλής ιοντικής ισχύος θαλασσινό νερό, συσσωματώνονται και καθιζάνουν. Στο φαινόμενο αυτό οφείλεται και ο σχηματισμός των δέλτα στις εκβολές των ποταμών.

Προσρόφηση και εξουδετέρωση των φορτίων: προκαλείται με την προσθήκη ηλεκτρολυτών ή ισχυρών οξέων ή βάσεων. Στη δόση εξουδετερώνονται τα φορτία ενώ στην υπερβολική (overdose) λαμβάνει χώρα επανασταθεροποίηση (restabilization) αλλά με αντίθετο φορτίο. Λόγω της υδρόλυσης που λαμβάνει χώρα, τα σύμπλοκα της, προσροφούνται στην επιφάνεια του κολλοειδούς και εξουδετερώνουν τα ηλεκτρικά φορτία. Είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι λόγω της διπλής στοιβάδας, δεν είναι δυνατή η επανασταθεροποίηση των κολλοειδών με αντιστροφή φορτίου. Ο πειραματικός προσδιορισμός της βέλτιστης δόσης πραγματοποιείται με το λεγόμενο Jar Test.

Παρασυρμός από ίζημα: Τα φυσικά κολλοειδή, παγιδεύονται στο ίζημα και καταβυθίζονται λόγω βαρύτητας. Παρόλο που δεν υπάρχει περίπτωση επανασταθεροποίησης, απαιτούνται μεγάλες δόσεις ως προς την προσρόφηση των ιόντων στην επιφάνεια

Προσρόφηση που προκαλεί τη γεφύρωση των στερεών: Ο βασικός μηχανισμός αποσταθεροποίησης των κολλοειδών με τη χρήση πολυηλεκτρολυτών είναι η διασωματιδιακή γεφύρωση και δευτερεύων λόγω υπερδοσολογίας. Οι πολυηλεκτρολύτες είναι υδατοδιαλυτά οργανικά πολυμερή τα οποία φέρουν ενεργές ομάδες οι οποίες αντιδρούν με τις ενεργές ομάδες στην επιφάνεια των σωματιδίων. Υπάρχουν οι παρακάτω κατηγορίες πολυηλεκτρολυτών ανάλογα με το φορτίο που φέρουν:

α) κατιονικός πολυηλεκτρολύτης (φέρει θετικά φορτία)
β) ανιονικός πολυηλεκτρολύτης (φέρει αρνητικά φορτία)
γ) μη ιοντικός πολυηλεκτρολύτης (δεν φέρει ηλεκτρικά φορτία)

Χρησιμοποιούνται μόνοι τους ή σε συνδυασμό με ανόργανα κροκιδωτικά. Το υψηλό τους κόστος τους αντισταθμίζεται με τις μικρές δόσεις που χρησιμοποιούνται (σε επίπεδα < 1 mg/L).
Γενικά, η σταθερότητα του κολλοειδούς προέρχεται από τις ηλεκτρικές απωστικές δυνάμεις όταν υπερισχύουν των άλλων δυνάμεων ενώ η αποσταθεροποίηση επιτυγχάνεται με την προσθήκη κατάλληλων ηλεκτρολυτών. ε ηλεκτρικές απωστικές δυνάμεις.

Χημική Κατακρήμνιση (Chemical coagulation)

Κροκίδωση

Η κροκίδωση είναι η διαδικασία της αποσταθεροποίησης των κολλοειδών σωματιδίων έτσι ώστε να προκύψει ανάπτυξη μεγαλύτερων σωματιδίων ως αποτέλεσμα της σύγκρουσης τους. Οι μηχανισμοί με τους οποίους προκαλείται η σύγκρουση και συγκόλληση των αιωρούμενων στερεών, καλείται συσσωμάτωση.

Ο αγγλικός όρος coagulation, ορίζεται από συγγραφείς, ως η διεργασία που περιλαμβάνει τόσο τη μείωση του ηλεκτρικού δυναμικού γύρω από το αιωρούμενο στερεό και επομένως και των ηλεκτροστατικών δυνάμεων απώθησης, όσο και τη σύγκρουση και τη σύγκρουση των αιωρούμενων στερεών.
Κατά άλλους coagulation ορίζεται η διεργασία που έχει ως αποτέλεσμα τη μείωση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων απώθησης των αιωρούμενων στερεών που μέτρο της είναι η μείωση του ζήτα δυναμικού (Λέκκας, 1996).
Είναι μια ευρέος διαδεδομένη τεχνολογία για την απομάκρυνση των μετάλλων και άλλων ανόργανων συστατικών, στερεών λιπαρών ουσιών καθώς και οργανικών από τα υγρά απόβλητα. Αποτελεί μία από τις βασικότερες διεργασίες επεξεργασίας υγρών αποβλήτων. Γενικά η κατακρήμνιση είναι μια μέθοδος κατά την οποία τα προς επεξεργασία συστατικά βρίσκονται στην διαλυτή ή αιωρούμενη φάση και με την προσθήκη του κροκιδωτικού καθιζάνουν ως στερεά. Στη συνέχεια μπορούν να διηθηθούν, να φυγοκεντριθούν ή να απομακρυνθούν από την υδατική φάση.

Η χημική κατακρήμνιση πραγματοποιείται με προσθήκη χημικών ουσιών στα λύματα ώστε να επιτευχθεί μεταβολή της φυσικής κατάστασης των διαλυμένων και αιωρούμενων σωματιδίων και να διευκολυνθεί η απομάκρυνση τους από τα λύματα με καθίζηση.
Η χημική κατακρήμνιση και η διεργασία της κροκίδωσης χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση της οργανικής ύλης, των θρεπτικών συστατικών, μετάλλων και άλλων ρυπαντικών ουσιών από τα υγρά απόβλητα. Πρόκειται για δύο διαφορετικές διεργασίές που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση διαφόρων ουσιών από το νερό, αν και στη διεργασία της κροκίδωσης συμπεριλαμβάνεται η χημική κατακρήμνιση.

Η κροκίδωση βασίζεται κυρίως στην αποσταθεροποίηση κολλοειδών διαλυμάτων, ενώ η χημική κατακρήμνιση βασίζεται στη δημιουργία ενός αδιάλυτου ιζήματος (EPA, 2000)

Κροκιδωτικές χημικές ουσίες

Στη διεργασία κροκίδωσης-συσσωμάτωσης το κύριο λειτουργικό κόστος οφείλεται στη χρήση κροκιδωτικών χημικών ενώσεων. Η κατάλληλη επιλογή επομένως κροκιδωτικών συνεισφέρει στη μείωση του κόστους λειτουργίας με παράλληλη βελτιστοποίηση της επεξεργασίας του νερού (Λέκκας, 1996).
Οι δύο κύριες λειτουργίες των κροκιδωτικών είναι η αποσταθεροποίηση των σωματιδίων και η ισχυροποίηση των σχηματιζόμενων θρόμβων, ώστε να μειωθεί η πιθανότητα διάσπασής τους. Οι χημικές ουσίες οι οποίες εξυπηρετούν τον ένα ή και τους δύο παραπάνω σκοπούς, πρέπει να πληρούν και αρκετούς πρακτικούς περιορισμούς όπως:

-χαμηλό κόστος,
-εύκολη χρήση,
-διαθεσιμότητα και
-χημική σταθερότητα κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης.

Επιπλέον, το κροκιδωτικό πρέπει να σχηματίζει εξαιρετικά αδιάλυτες ενώσεις ή να απορροφάται ισχυρά στην επιφάνεια των σωματιδίων, έτσι ώστε η συγκέντρωση των διαλυτών υπολειμμάτων, τα οποία επιβαρύνουν το νερό κατά την επεξεργασία του, να είναι ελάχιστη.
Στην επεξεργασία του νερού χρησιμοποιούνται τόσο ανόργανα όσο και οργανικά κροκιδωτικά ανάλογα με την περίπτωση.

Στον Πίνακα 26 αναφέρονται οι κυριότερες κροκιδωτικές ουσίες

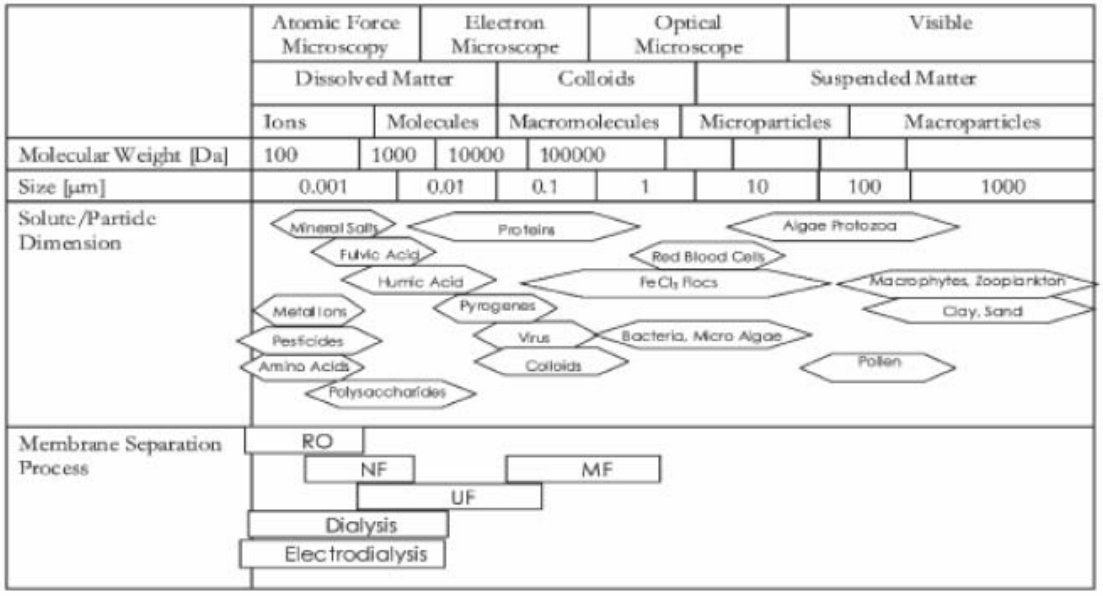
Πίνακας 26 Κυριότερες κροκιδωτικές ουσίες

Κροκιδωτική ουσία	Χαρακτηριστικά	Εμπορική μορφή
Lime – CaO , $Ca(OH)_2$	Είναι το κροκιδωτικό που παράγει την μεγαλύτερη ποσότητα ιζήματος αλλά είναι από τα πιο αποτελεσματικά	Ξηρή μορφή (υφή πούδρας)
$Fe(SO_4)_3$	Χρησιμοποιείται κυρίως για την αποσκλήρυνση του νερού σε συνδυασμό με το lime. Για να μπορέσει να λειτουργήσει αποτελεσματικά στα υγρά απόβλητα, αυτό θα πρέπει να περιέχει διαλυμένο οξυγόνο	
$FeCl_3$	Αντιδρά και δημιουργεί αδιάλυτα άλατα σιδήρου	Είναι διαθέσιμο σε ξηρή ή υγρή μορφή
Πολυμερή	Συνθετικές μεγάλου μοριακού βάρους ουσίες	Έτοιμο διάλυμα είτε σε ξηρή μορφή.

Στην παρούσα εργασία, επιλέχθηκαν οι κροκιδωτικές ουσίες $FeCl_3$ και $Ca(OH)_2$ λόγω της αποτελεσματικότητας τους.

Αντίστροφη όσμωση

Η αντίστροφη ώσμωση είναι μια φυσική διεργασία μεταφοράς μάζας. Η βασική ιδιότητα μεταφοράς μάζας είναι η πίεση. Στην Εικόνα 10 παρουσιάζονται οι διεργασίες μεμβρανών και το μέγεθος των σωματιδίων.



Εικόνα 7 Διεργασίες μεμβρανών

Η δρώσα δύναμη είναι η διαφορά μεταξύ της επιβαλλόμενης εξωτερικής πίεσης και της ωσμωτικής πίεσης της αρχικής παροχής του διαλύματος του οποίου πρόκειται να απομακρύνουμε τα διαλυμένα συστατικά.

Η απουσία πόρων στις μεμβράνες της αντίστροφης όσμωσης, έχει ως αποτέλεσμα η ροή δια μέσω της μεμβράνης να μη γίνεται με συμμεταφορά αλλά με διαχυτότητα – διαλυτότητα (Ning et al., 2002).

Η μελέτη της μεταφοράς μάζας κατά τη διεργασία της αντίστροφης όσμωσης χωρίζεται σε δύο μέρη:

- Μεταφορά της μάζας δια μέσω της μεμβράνης και περιγράφεται από θερμοδυναμικά μοντέλα (αναντιστρεπτή θερμοδυναμική, θεωρία Stefan – Maxwell)
- Μεταφορά στο οριακό στρώμα και περιγραφή από τη θεωρία του φιλμ (film)

Όσον αφορά την αποτελεσματικότητα της μεμβράνης σε σχέση με μια συγκεκριμένη διαλυμένη ουσία, μπορεί να μετρηθεί με τον συντελεστή απόρριψης ή συγκράτησης R.

Ο τύπος του αναφέρεται στην Εξίσωση 1

$$R = \left(\frac{C_R - C_P}{C_R} \right) \times 100\% \Rightarrow R = \left(1 - \frac{C_P}{C_R} \right) \times 100\%$$

Εξίσωση 1 Συντελεστής απόρριψης ή συγκράτησης R

όπου, C_R: η συγκέντρωση του συμπυκνώματος
C_P: η συγκέντρωση του διηθήματος

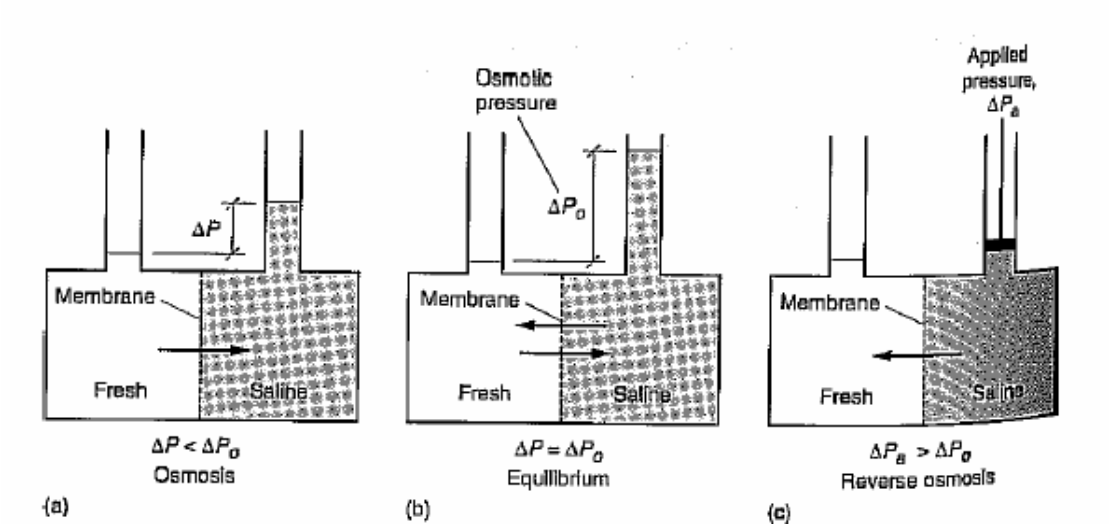
Ένας άλλος συντελεστής είναι ο συντελεστής ανάκτησης ο οποίος παρουσιάζεται στην Εξίσωση 2

$$Y = \frac{Q_P}{Q_F} \times 100\%$$

Εξίσωση 2 Συντελεστής ανάκτησης

όπου, Q_R: η ροή του συμπυκνώματος
Q_P: η ροή του διηθήματος

Στην Εικόνα 11 παρουσιάζεται η ωσμωτική ροή, η ωσμωτική ισορροπία και η αντίστροφη ώσμωση σε ένα σύστημα αφαλάτωσης.



Εικόνα 8 Ωσμωτική Πίεση – Ωσμωτική ισορροπία – Αντίστροφη ώσμωση

Η αντίστροφη ώσμωση έχει πολλές εφαρμογές που περιλαμβάνουν (Λέκκας Θ. 1996)

- Αφαλάτωση του νερού
- Παραγωγή πόσιμου νερού από νερά πηγαδιών ή υφάλμυρων νερών
- Επεξεργασία υγρών αποβλήτων
- Στην οινοβιομηχανία
- Στην ζυθοβιομηχανία για την παραγωγή μπύρας χαμηλής περιεκτικότητας σε αλκοόλη
- Στην φαρμακοβιομηχανία για την παραγωγή αποστειρωμένου και ελεύθερου πυρετογόνων νερού

Ενδεικτικά αναφέρουμε την εφαρμογή της αντίστροφης όσμωσης σε συνδυασμό με ιονοανταλλαγή σε επιφάνεια νερά που προέρχονταν από βιομηχανία παραγωγής συντηρητικών ξύλου (Γκέκας, 2002).
Η αρχική συγκέντρωση του As ανέρχονταν περίπου στα 25 mg/L και μετά την εφαρμογή της τεχνολογίας επιτεύχθηκε απομάκρυνση του σε ποσοστό 99% (τελική συγκέντρωση 0,0397 mg/L).

Τεχνολογίες απομάκρυνσης του αρσενικού

Πολλοί επιστήμονες έχουν ασχοληθεί με το θέμα του αρσενικού. (Brandhuber et al., 1998, Mandal et al.,2002 – a review). Σκοπός τους είναι η δημιουργία τεχνολογιών ικανών για την απομάκρυνση του αρσενικού λαμβάνοντας υπόψιν βέβαια όλες τις κοινωνικοοικονομικές παραμέτρους.

Οι κυριότερες τεχνολογίες επεξεργασίας του αρσενικού είναι:

- Κροκίδωση – Καθίζηση
- Προσρόφηση
- Ιονανταλλαγή
- Διήθηση με μεμβράνες

Εφαρμογές Τεχνολογιών απομάκρυνσης αρσενικού από τα υγρά απόβλητα

Γενικά, οι τεχνολογίες απομάκρυνσης του αρσενικού διακρίνονται στις κατηγορίες:

- Ιονανταλλαγή
- Προσρόφηση
- Υπερδιήθηση
- Αντίστροφη όσμωση
- Κατακρήμνιση ή προσρόφηση από μέταλλα

Στον Πίνακα 27 παρουσιάζονται εν συντομία οι τεχνολογίες απομάκρυνσης του αρσενικού και παρατίθενται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους.

Πίνακας 27 Πλεονεκτήματα Μειονεκτήματα Τεχνολογιών απομάκρυνσης του αρσενικού

Τεχνολογίες	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Οξείδωση /Καθίζηση		
• Αέρια Οξείδωση • Χημική Οξείδωση	• Σχετικά απλή, χαμηλού κόστους αλλά αργή • Σχετικά απλή και γρήγορη • Οξειδώνει κάποιες προσμίξεις και καταστρέφει μικρόβια	• Οι διαδικασίες απομακρύνουν μόνο ορισμένο μέρος του αρσενικού
Κροκίδωση - Καθίζηση		
• Κροκίδωση Στύψης • Κροκίδωση Σιδήρου	• Χαμηλό Κόστος • Απλή Διαδικασία • Χρησιμοποιούνται κοινά χημικά	• Παράγονται τοξικά απόβλητα • Μικρή απομάκρυνση του As(III) • Η προ οξείδωση μπορεί να είναι απαραίτητη
Διαδικασίες Προσρόφησης		
• Ενεργή Αλουμίνα • Σίδηρος επικαλυμμένος με άμμο • Ρητίνες Ιονανταλλαγής • Άλλα προσροφητικά	• Ευρέως γνωστή και εμπορικά διαθέσιμη • Καλώς ορισμένη μέθοδος • Πολλές δυνατότητες για περαιτέρω ανάπτυξη	• Παράγονται τοξικά απόβλητα • Χρειάζεται αντικατάσταση/ αναγέννηση • Υψηλό Κόστος • Τεχνολογία υψηλής τεχνολογίας και διατήρησης
Διαδικασίες Μεμβρανών		
• Νανοδιήθηση • Αντίστροφη όσμωση • Ηλεκτροδιάλυση	• Ικανότητα υψηλής απομάκρυνσης • Δεν παράγονται τοξικά • Ικανές για την απομάκρυνση και άλλων στοιχείων	• Πολλή υψηλό αρχικό κεφάλαιο και λειτουργικά έξοδα • Τεχνολογία υψηλής τεχνολογίας και διατήρησης • Παράγεται τοξικό νερό

Για τα πειράματα που πραγματοποιήσαμε, επιλέξαμε τις τεχνολογίες κροκίδωσης – κατακρήμνισης και αντίστροφης όσμωσης. Σύμφωνα με την βιβλιογραφία, το αρσενικό απομακρύνεται σε μεγαλύτερο ποσοστό όταν βρίσκεται στην πεντασθενή του μορφή από ότι όταν βρίσκεται στην τρισθενή του (Cheng el al, Scott et al, Hering et al.).

Πιο συγκεκριμένα, οι Hering et al., σε πειράματα που πραγματοποίησαν, χρησιμοποίησαν $FeCl_3$ ως κροκιδωτικό μέσο για την κροκίδωση. Η απομάκρυνση του As(V) κυμαινότανε σε 90 % έναντι 30% απομάκρυνση του As(III).

Οι Tokunaga et al., χρησιμοποίησαν διάφορα κροκιδωτικά για την απομάκρυνση του αρσενικού. Η απομάκρυνση του As(III) δεν ήτανε δυνατή, το μεγαλύτερο ποσοστό επιτεύχθηκε με κροκιδωτικό που περιείχε τρισθενή σίδηρο σε ποσοστό μόλις 40%. Πραγματοποιώντας όμως την ίδια σειρά πειραμάτων αλλά για το As(V), το ποσοστό απομάκρυνσης ήταν 76%.

Για αυτό το λόγο είναι απαραίτητη η αναγωγή του As(III) σε As(V).

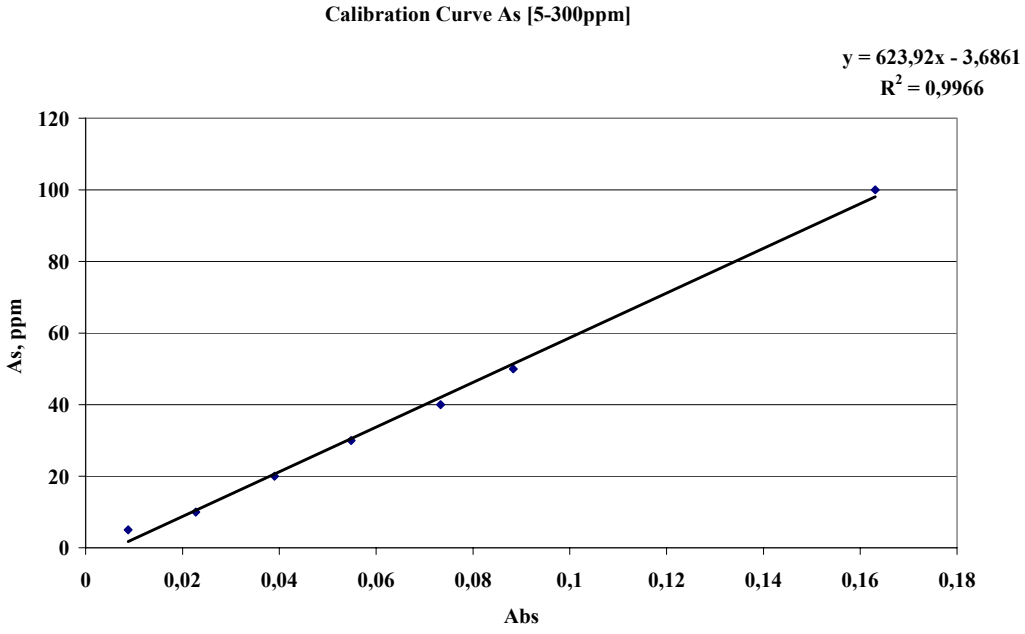
Πίνακας 28 Εφαρμογές τεχνολογιών

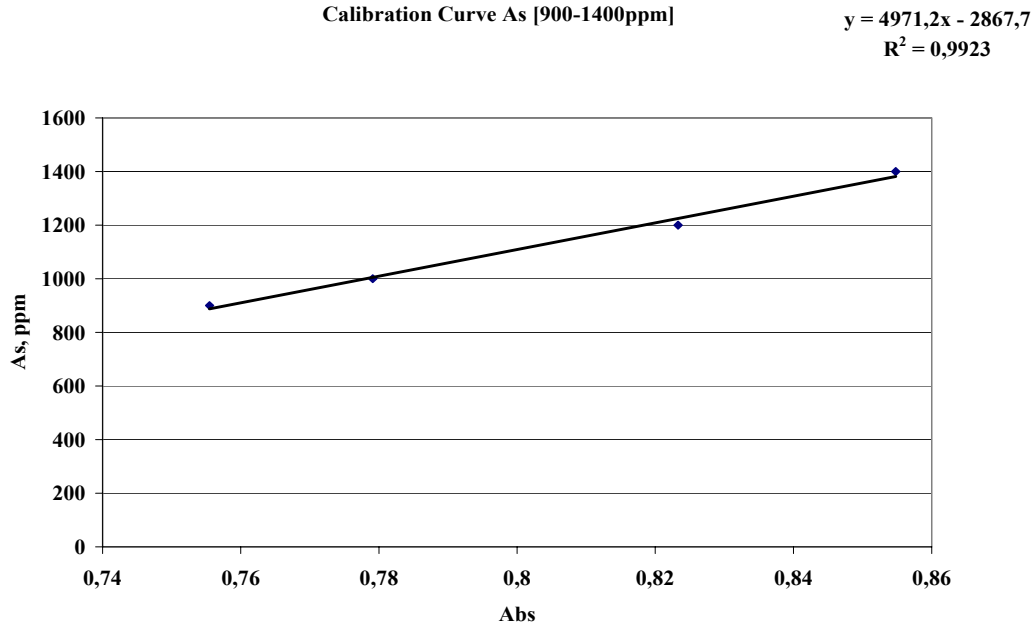
Τεχνολογία	pH	Κροκιδωτικό	Δόση (mg/L)	As (mg/L)	Απομάκρυνση (%)	Συγγραφέας
Χημική κατακρήμνιση	----	$FeCl_3$	500-1000	9.8	98-99	Harper and Kingham
Χημική κατακρήμνιση	----	$FeCl_3$	200-1000	31	86-93	Harper and Kingham
Χημική Κατακρήμνιση	5-8	$FeSO_4$	10-50	0.05	90-100	Gullenge and O Connor

Έχει διαπιστωθεί από τους Gullenge et al, Hering et al, Cheng et al., ότι τα κροκιδωτικά που έχουν ως βάση τον τρισθενή σίδηρο, Fe(III) είναι πιο κατάλληλα και πιο αποτελεσματικά σε σύγκριση με αυτά που έχουν το Al(III).

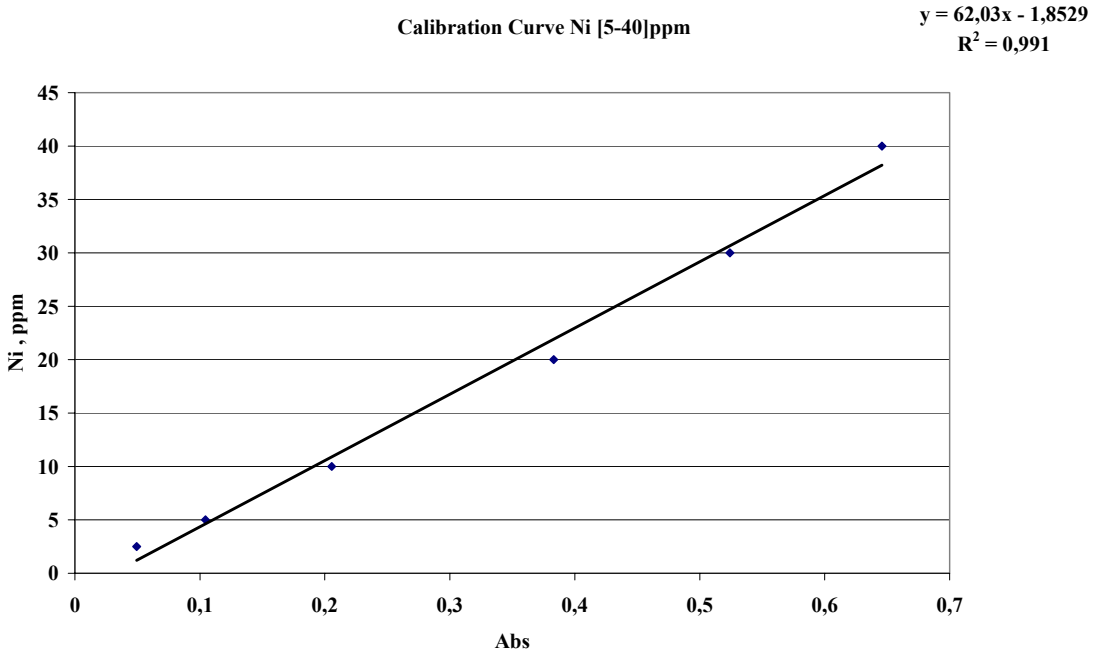
Καμπύλες αναφοράς ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιώντας φλόγα

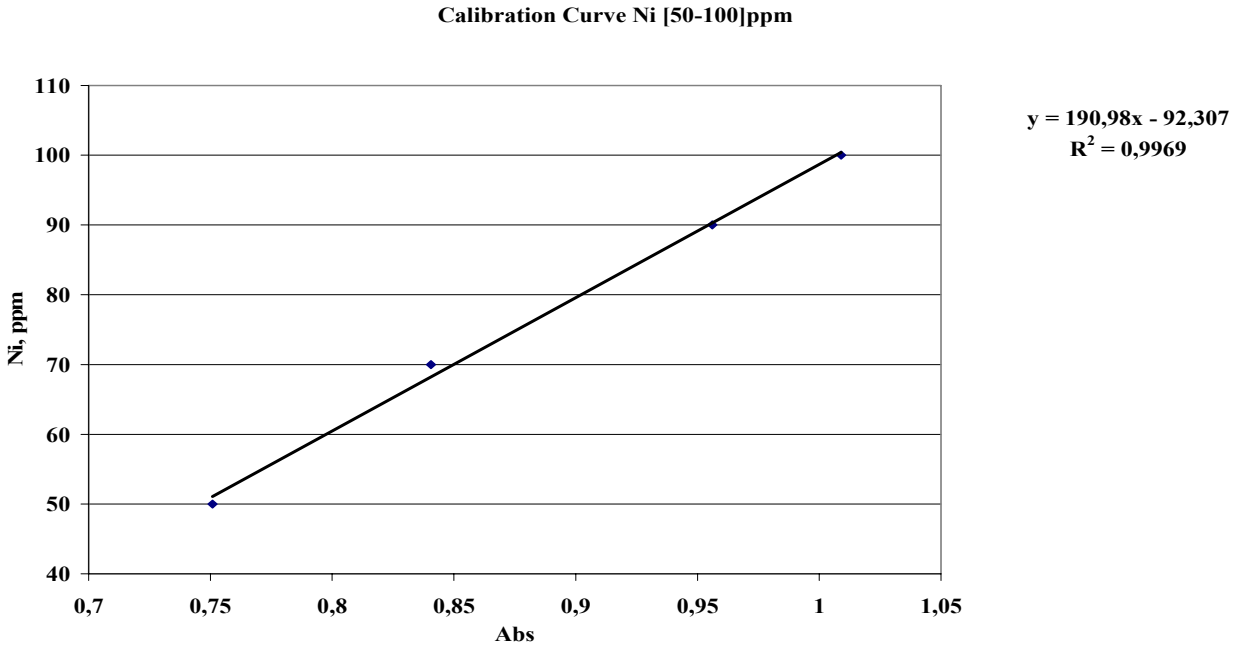
As

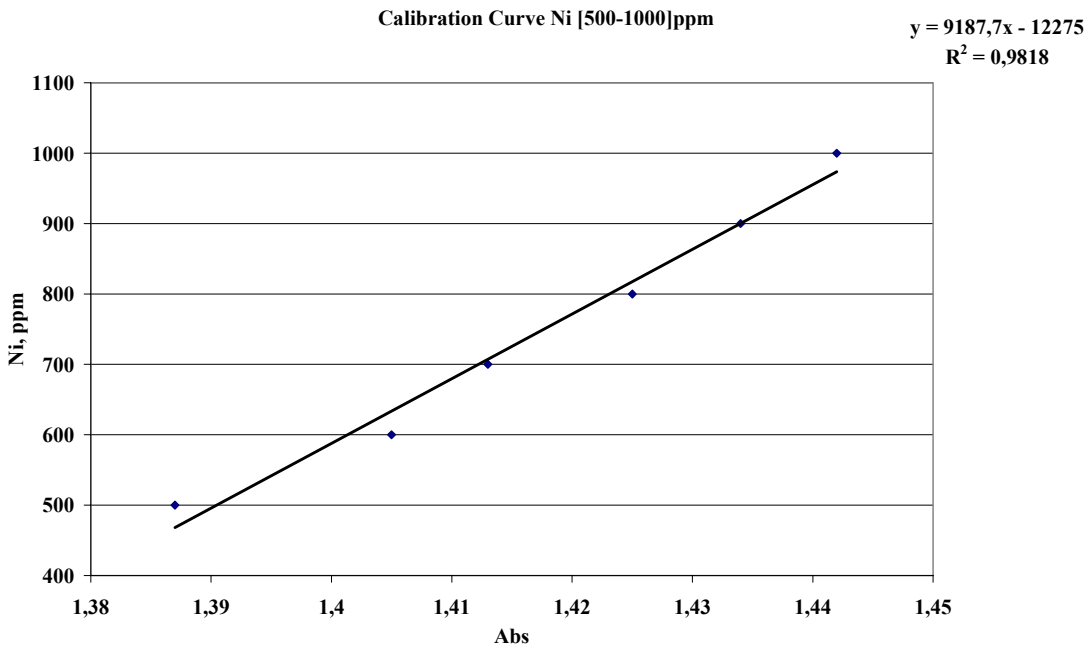




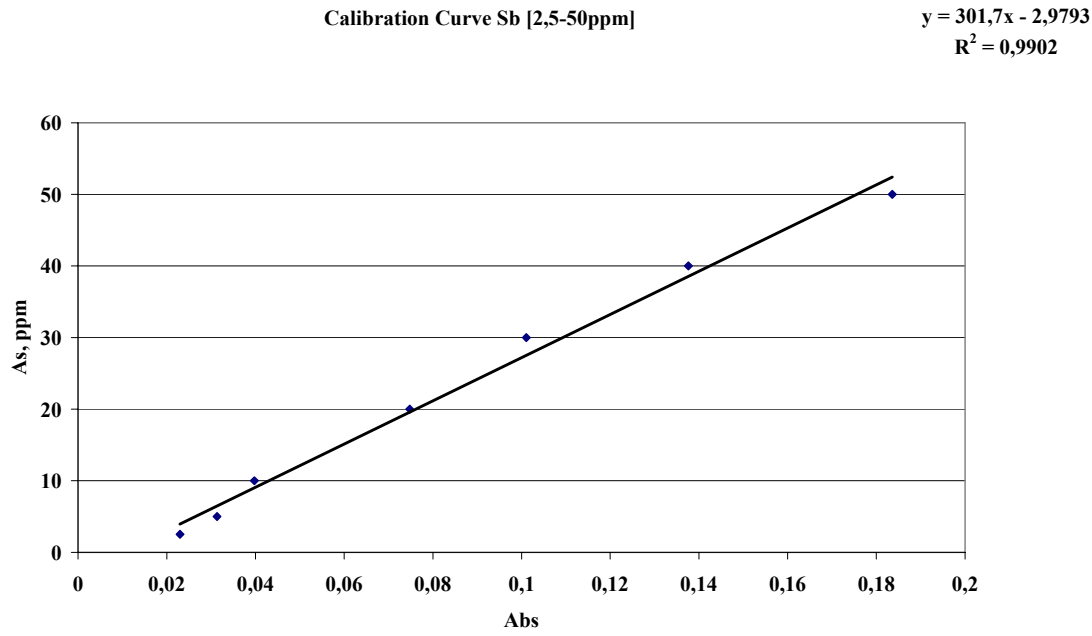
Ni

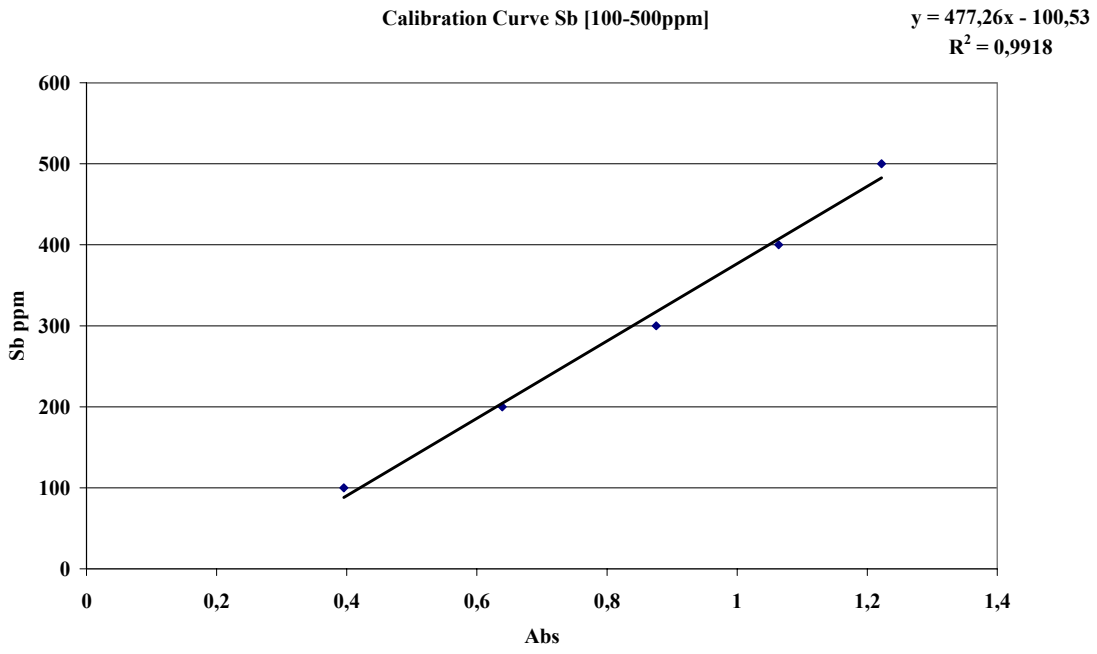

Calibration Curve Ni [5-40]ppm
y = 62,03x - 1,8529
R2 = 0,991
Ni , ppm
Abs
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
0,7


Calibration Curve Ni [50-100]ppm
y = 190,98x - 92,307
R2 = 0,9969
Ni, ppm
Abs
40
50
60
70
80
90
100
110
0,7
0,75
0,8
0,85
0,9
0,95
1
1,05


Calibration Curve Ni [500-1000]ppm
y = 9187,7x - 12275
R2 = 0,9818
1100
1000
900
800
700
600
500
400
Ni, ppm
1,38
1,39
1,4
1,41
1,42
1,43
1,44
1,45
Abs

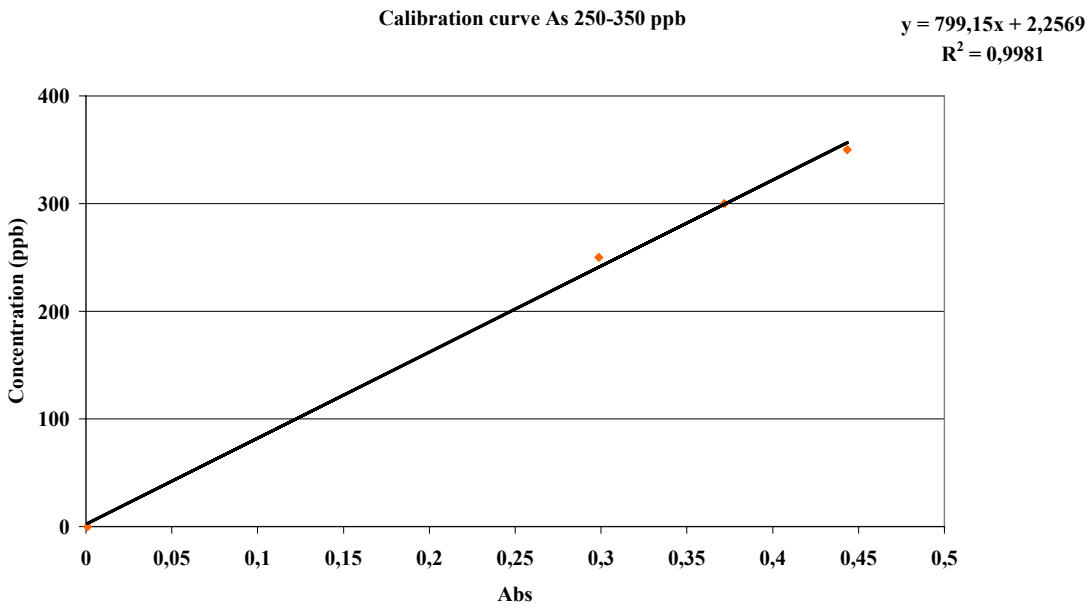
Sb


Calibration Curve Sb [2,5-50ppm]
y = 301,7x - 2,9793
R2 = 0,9902
60
50
40
30
20
10
0
As, ppm
0
0,02
0,04
0,06
0,08
0,1
0,12
0,14
0,16
0,18
0,2
Abs

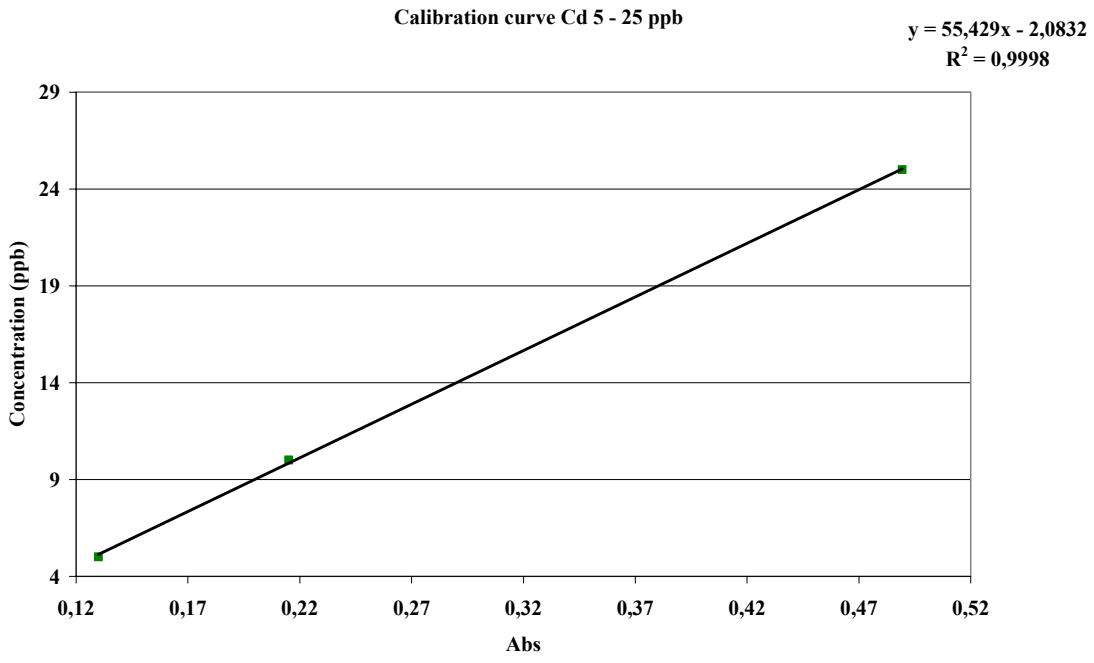


Καμπύλες αναφοράς ατομικής απορρόφησης χρησιμοποιώντας γραφίτη

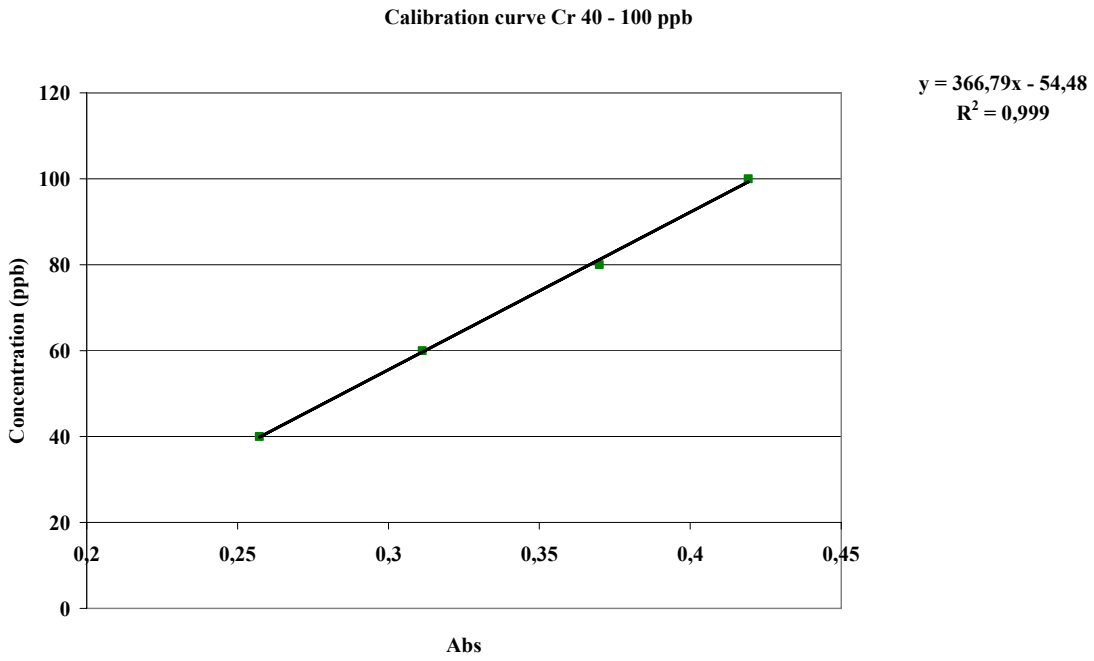
As



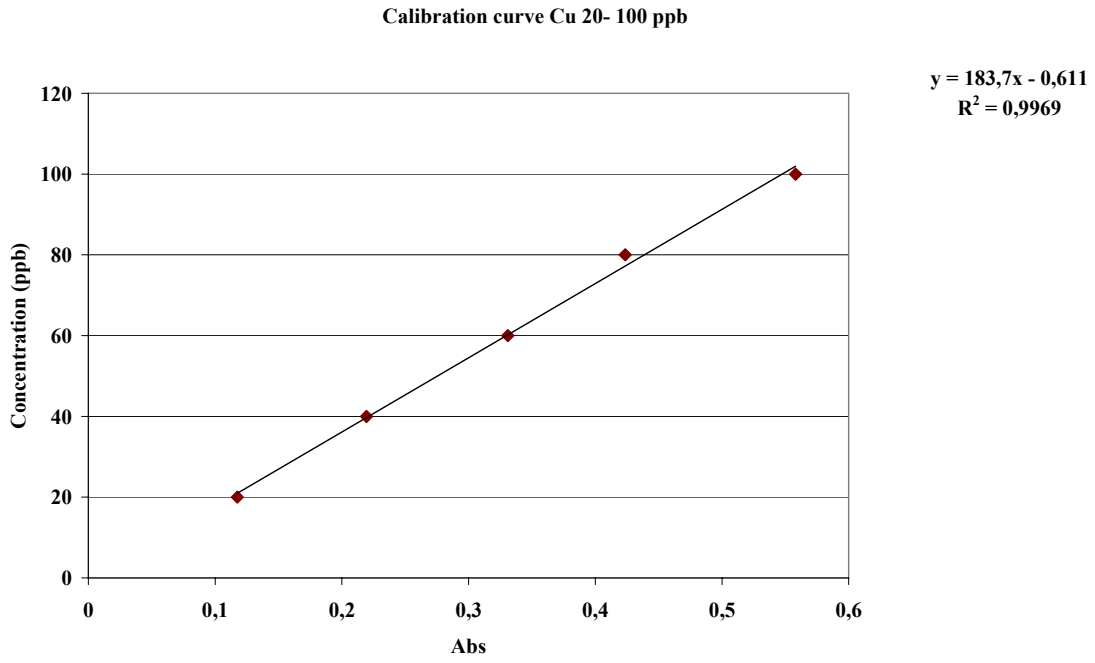
Cd


Calibration curve Cd 5 - 25 ppb
y = 55,429x - 2,0832
R2 = 0,9998
Concentration (ppb)
29
24
19
14
9
4
0,12
0,17
0,22
0,27
0,32
0,37
0,42
0,47
0,52
Abs

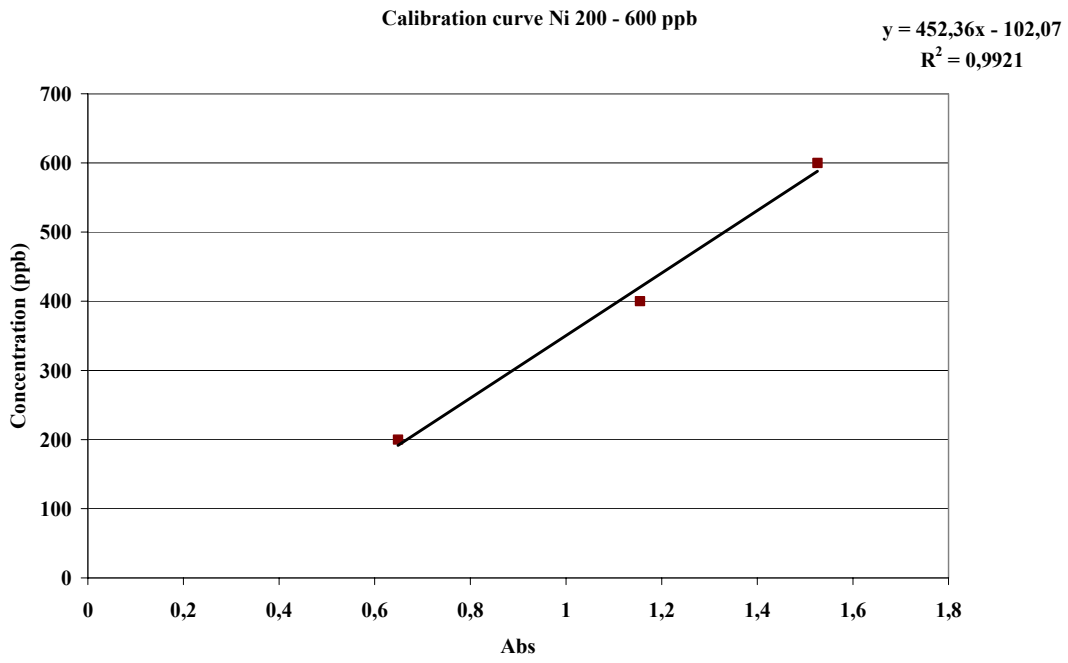
Cr


Calibration curve Cr 40 - 100 ppb
y = 366,79x - 54,48
R2 = 0,999
Concentration (ppb)
120
100
80
60
40
20
0
0,2
0,25
0,3
0,35
0,4
0,45
Abs

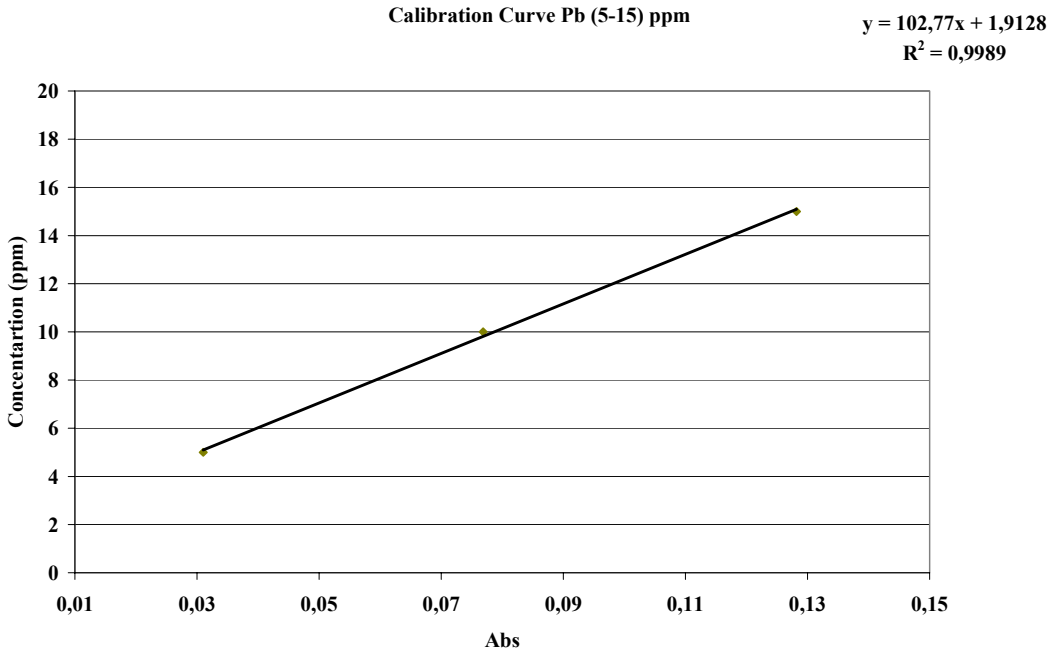
Cu


Calibration curve Cu 20- 100 ppb
y = 183,7x - 0,611
R2 = 0,9969
Concentration (ppb)
120
100
80
60
40
20
0
0
0,1
0,2
0,3
0,4
0,5
0,6
Abs

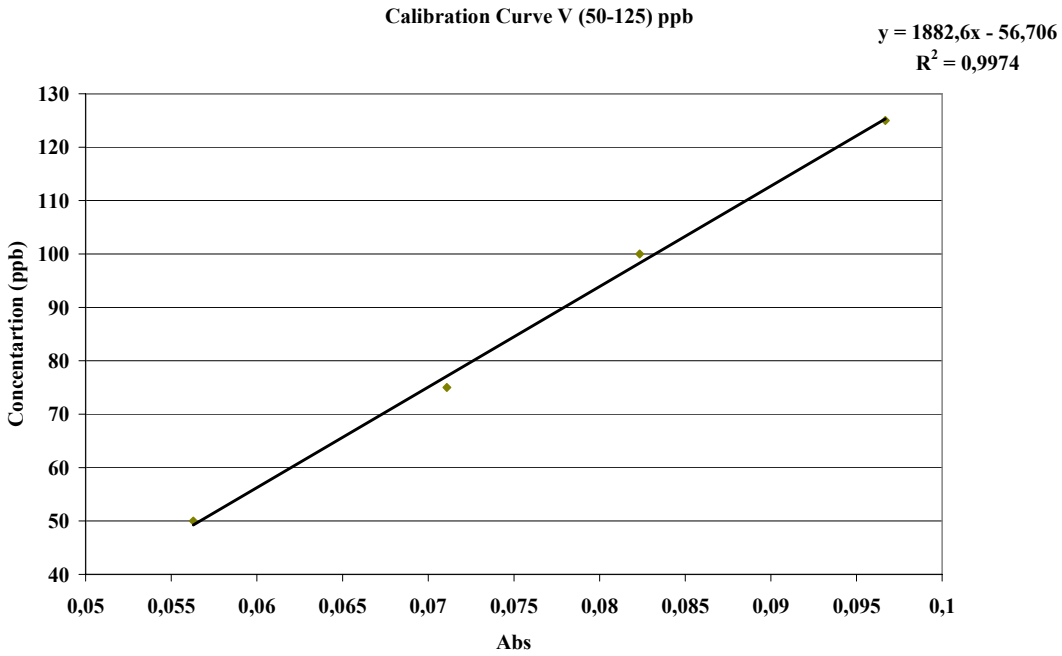
Ni


Calibration curve Ni 200 - 600 ppb
y = 452,36x - 102,07
R2 = 0,9921
Concentration (ppb)
700
600
500
400
300
200
100
0
0
0,2
0,4
0,6
0,8
1
1,2
1,4
1,6
1,8
Abs

Pb


Calibration Curve Pb (5-15) ppm
y = 102,77x + 1,9128
R2 = 0,9989
Concentartion (ppm)
20
18
16
14
12
10
8
6
4
2
0
0,01
0,03
0,05
0,07
0,09
0,11
0,13
0,15
Abs

V


Calibration Curve V (50-125) ppb
y = 1882,6x - 56,706
R2 = 0,9974
Concentartion (ppb)
130
120
110
100
90
80
70
60
50
40
0,05
0,055
0,06
0,065
0,07
0,075
0,08
0,085
0,09
0,095
0,1
Abs