

Τουρναβίτου Αφροδίτη

## [ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ]

Η Ερυθρά ιλύς ως πρώτη ύλη σύνθεσης προσροφητικού υλικού σε νανο-κλίμακα, για την απομάκρυνση καδμίου από υδατικά διαλύματα.

*Εξεταστική επιτροπή:*

*Πεντάρη Δέσποινα (Λέκτορας) (Επιβλέπουσα)*

*Κομνίτσας Κωνσταντίνος (Καθηγητής)*

*Αλεβίζος Γεώργιος (Επίκουρος Καθηγητής)*

ΧΑΝΙΑ, 2014



## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κα Δέσποινα Πεντάρη για την πολύτιμη βοήθειά της σε κάθε στάδιο αυτής της εργασίας, καθώς και την υπομονή και ευγένεια που έδειξε καθόλη την διάρκεια της συνεργασίας μας. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τους κους Κομνίτσα Κωνσταντίνο και Αλεβίζο Γεώργιο για τις εύστοχες παρατηρήσεις τους, που εμπλούτισαν την εργασία μα και τις γνώσεις μου.

Επιπλέον, θέλω να ευχαριστήσω την κα Ρεπούσκου, την κα Παντελάκη και τον κο Στρατάκη για την εργαστηριακή βοήθεια που μου προσέφεραν. Καθώς και το εργαστήριο Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών στη σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος για την ανάλυση ICP-MS.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου για στήριξη και την αγάπη που μου έχει προσφέρει.

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Η πρόταση της εργασίας αυτής είναι η αξιοποίηση της E.I. για την παρασκευή νανοσωματιδίων μεταλλικού σιδήρου (**nano Zero-Valent Iron**). Το υλικό αυτό μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε μια πληθώρα εφαρμογών, από ιατρικές μέχρι περιβαλλοντικές. Αυτό που εξετάζεται εδώ είναι η χρήση του nZVI ως προσροφητικό μέσο για την απομάκρυνση καδμίου(Cd) από υδατικά διαλύματα.

Χρησιμοποιήθηκε αεροξηραμένη Ερυθρά Ιλύς (E.I.) που διαλυτοποιήθηκε με επίδραση οξέων. Έπειτα πραγματοποιήθηκε εν ψυχρώ αναγωγή των ιόντων σιδήρου του διαλύματος αυτού με βοροϋδρίδιο του νατρίου. Από την προηγούμενη αντίδραση παρασκευάστηκαν σωματίδια μεταλλικού σιδήρου με μέγεθος κόκκου στη νάνο-κλίμακα(nZVI). Παράλληλα παρασκευάστηκε ένα ακόμα υλικό nZVI, στο οποίο προηγήθηκε επίδραση Θειακεταμιδίου στο διάλυμα E.I πριν την αναγωγή του με βοροϋδρίδιο. Αυτή η ενδιάμεση αντίδραση έγινε με τη σκέψη να απομακρυνθεί το ασβέστιο από το διάλυμα. Ακολούθησε χαρακτηρισμός των προϊόντων αυτών με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), περιθλασιμετρία ακτίνων-X (XRD) και μέτρηση ειδικής επιφάνειας με φυσική ρόφηση αερίου (BET). Προέκυψε ότι ο σίδηρος που παρασκευάστηκε με ενδιάμεσο στάδιο το θειακεταμίδιο είχε καλύτερες ιδιότητες, έτσι αυτό ήταν το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση καδμίου από υδατικά διαλύματα.

Η διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας του σιδήρου και του μηχανισμού προσρόφησης έγινε με κινητικά πειράματα και πειράματα ισορροπίας (ισόθερμες). Τα πειραματικά δεδομένα των κινητικών πειραμάτων συγκρίθηκαν με τα κινητικά μοντέλα πρώτης και δευτέρας τάξης καθώς και με τα μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης. Ενώ τα πειραματικά δεδομένα των ισόθερμων συγκρίθηκαν με τα μοντέλα των Freundlich και Langmuir στη γραμμική τους μορφή. Από τα κινητικά πειράματα προσρόφησης προκύπτει ότι σε 24 ώρες επιτυγχάνεται ισορροπία. Το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης έχει πάρα πολύ καλό συντελεστή συσχέτισης ( $R^2$ ) 0,9996. Σε κατάσταση ισορροπίας ο nZVI παρουσιάζει αρκετά καλή προσροφητική ικανότητα της τάξεως των 58 mg καδμίου ανά

γραμμάριο σιδήρου όπως υπολογίστηκε θεωρητικά και επιβεβαιώθηκε πειραματικά.

Στα πειράματα ισορροπίας το μοντέλο του Langmuir παρουσιάζει πολύ καλή προσαρμογή με τα δεδομένα μας με συντελεστή συσχέτισης ( $R^2$ ) 0,9912. Συνεπώς μπορεί να υποτεθεί ότι η προσρόφηση είναι μονοστρωματική. Επιπλέον από τα πειράματα ισορροπίας προκύπτει ότι για συγκέντρωση καδμίου 5 mg/L προσροφάται το 92%, για συγκέντρωση 50 mg/L το 62%, ενώ για συγκέντρωση 100 mg/L προσροφάται το 23%. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του παρασκευασθέντος υλικού είναι 69,75 mg Cd/g nZVI για υδατικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 200 mg Cd/L σε χρόνο 24h. Η αναλογία που χρησιμοποιήθηκε σε όλα τα πειράματα προσρόφησης, κινητικά και ισορροπίας, ήταν 0,05 g προσροφητή ανά 100 mL διαλύματος καδμίου και οι συνθήκες μέτρησης ήταν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

#### ABSTRACT

In the present thesis, an efficient method of synthesizing nanoscale (1-100 nm) iron particles (nZVI) is presented using red mud as the iron source. Red mud is a waste product generated in the industrial production of alumina by the Bayer process while nZVI has been widely proposed as an effective sorbent for waste water treatment. The nanoscale iron was synthesized by reductive precipitation with sodium borohydride. The synthesized sorbent was characterized by powder X Ray Diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM-EDX) while its sorption efficiency, for Cd removal, was investigated with kinetic and equilibrium studies performed in batch conditions.

The experiments showed that sorption equilibrium was achieved within 24 h and that maximum adsorption capacity of nZVI for  $\text{Cd}^{2+}$  was 70 mg/g. data proved to fit better to the pseudo second-order kinetic model and the Langmuir equation.

These results suggest that, with the described procedure, nZVI can be synthesized using red mud as the iron precursor and the that nZVI could be employed as an efficient adsorbent for the removal of cadmium from contaminated water systems.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

---

ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....	4
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....	6
A.1 ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ .....	9
A.2 ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥΣ .....	9
A.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	9
A.2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΚΑΙ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ BAYER .....	10
A.2.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ .....	12
A.2.4 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ .....	13
A.3 ΝΑΝΟΥΛΙΚΑ .....	16
A.3.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ .....	18
A.3.2 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ .....	19
A.3.2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΥ.....	19
A.3.2.2 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ .....	20
A.4 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ .....	22
A.4.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ .....	22
A.4.2 ΚΑΔΜΙΟ .....	24
A.4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ. ....	25
A.5 Η ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΩΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ .....	27
A.5.1 ΡΟΦΗΣΗ .....	27
A.5.2 ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ .....	29
A.5.3 ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ .....	31
B.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-X {XRF} .....	34
B.1.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ XRF .....	34

B.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ {AAS} .....	35
B.2.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟΥ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ.....	36
B.3 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ {ICP-MS}.....	38
B.3.1 ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΠΛΑΣΜΑ- ICP .....	39
B.3.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ICP-MS .....	40
B.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ {XRD} .....	41
B.4.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ. ....	43
B.4.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΟΚΚΩΝ .....	44
B.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΠΟΡΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΟΥ (ΒΕΤ). ....	45
B.5.1 ΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΣΤΕΡΕΟ. ....	45
B.5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .....	45
B.6 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM) .....	47
B.6.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ .....	47
Γ.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ .....	49
Γ.2 ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥΣ-ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ .....	49
Γ.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ .....	51
Γ.3.1 ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ .....	51
Γ.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΙΑΚΕΤΑΜΙΔΙΟΥ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ. ....	52
Γ.3.3 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΒΟΡΟΥΔΡΙΔΙΟ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ. ....	53
Γ.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ .....	54
Δ.1 ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΔΜΙΟΥ .....	57
Δ.1.1 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ .....	57
Δ.1.2 ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ .....	58

Δ.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ .....	58
Δ.2.1 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ .....	58
Δ.2.2 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ .....	63
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ .....	69



---

# ΜΕΡΟΣ Α΄

---

ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

## A.1 ΣΤΟΧΟΙ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

---

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η σύνθεση νανο-μεταλλικού σιδήρου, χρησιμοποιώντας ερυθρά ιλύ σαν πηγή σιδήρου και η διερεύνηση της προσροφητικής του ικανότητας στην απομάκρυνση καδμίου (Cd), από υδατικά διαλύματα. Η επίτευξη του στόχου αυτού συμβάλλει στην επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως η διαχείριση της ερυθράς ιλύος και ο καθαρισμός υδατικών διαλυμάτων από βαρέα μέταλλα, ενώ παράλληλα επιτυγχάνει τη σύνθεση ενός υλικού υψηλής προστιθέμενης αξίας.

Στο Α΄ Μέρος αναφέρεται ότι είναι χρήσιμο γύρω από την ερυθρά ιλύ, τα νανουλικά και τον τρόπο παρασκευής τους, κάποιες βασικές έννοιες για την κατανόηση της διαδικασίας προσρόφησης και όποια άλλη θεωρητική έννοια είναι αναγκαίο να εξηγηθεί. Στο Δεύτερο Μέρος αναφέρονται συνοπτικά τα όργανα και οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν στο χαρακτηρισμό του υλικού. Στο Μέρος Γ περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία για την παρασκευή του υλικού και τα πειράματα προσρόφησης καδμίου από το υλικό αυτό. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται και σχολιάζονται στο τέταρτο μέρος (Μέρος Δ). Τέλος αναφέρονται τα συμπεράσματα από την εκπόνηση των πειραμάτων και την επεξεργασία των δεδομένων που προέκυψαν (Μέρος Ε).

## A.2 ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥΣ

---

### A.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

Η ερυθρά ιλύς αποτελεί το παραπροϊόν της επεξεργασίας του βωξίτη για την παραγωγή αλουμίνας με τη διεργασία Bayer. Η διεργασία Bayer αποτελείται από τέσσερα κύρια στάδια, στο τελευταίο από τα οποία λαμβάνεται η αλουμίνη. Η ερυθρά ιλύς παράγεται στο δεύτερο στάδιο της ανωτέρω διεργασίας. Αποτελείται

από το τμήμα του βωξίτη που δεν αντιδρά, το τμήμα του βωξίτη που έχει αντιδράσει προς το σχηματισμό άλλων ενώσεων, από συστατικά που εισάγονται στη διεργασία και από τα υδροξείδια του αργιλίου που δεν ανακτώνται.

Για το 2012 εκτιμάται ότι η παραγόμενη ποσότητα ερυθράς ιλύος φτάνει τους 100 Mt στερεών παγκοσμίως [1]. Η παραπάνω ποσότητα κατατάσσει την ερυθρά ιλύ στις πρώτες θέσεις μεταξύ των παραγόμενων παραπροϊόντων πίσω από τις παραγόμενες τέφρες που προέρχονται από την καύση του λιγνίτη και τις μεταλλουργικές σκωρίες[2].

Η **Αλουμίνιο της Ελλάδος(ΑτΕ)** είναι η εταιρεία στην οποία ανήκει το μοναδικό εργοστάσιο της Ελλάδος για παραγωγή πρωτόχυτου αλουμινίου. Βρίσκεται στο Νομό Βοιωτίας και ιδρύθηκε το 1960 από τη γαλλική εταιρεία Πεσινέ(Pechiney). Από το 2005, η εταιρεία ανήκει στον όμιλο Μυτιληναίου. Το εργοστασιακό συγκρότημα της Εταιρείας είναι ένα από τα λίγα πλήρως καθετοποιημένα εργοστάσια στην Ευρώπη που παράγει και αλουμίνα και αλουμίνιο. Η μέση ετήσια παραγωγή αλουμίνας της ΑτΕ, για το έτος 2012 έφτασε τους 757.517 t. Για κάθε τόνο αλουμίνας παράγονται από 1 έως 2 τόνοι ερυθράς ιλύος, ανάλογα τη σύσταση του βωξίτη. Δεδομένης της παραπάνω ποσότητας και των προβλημάτων που δημιουργεί, η έρευνα για την αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος είναι εκτεταμένη.

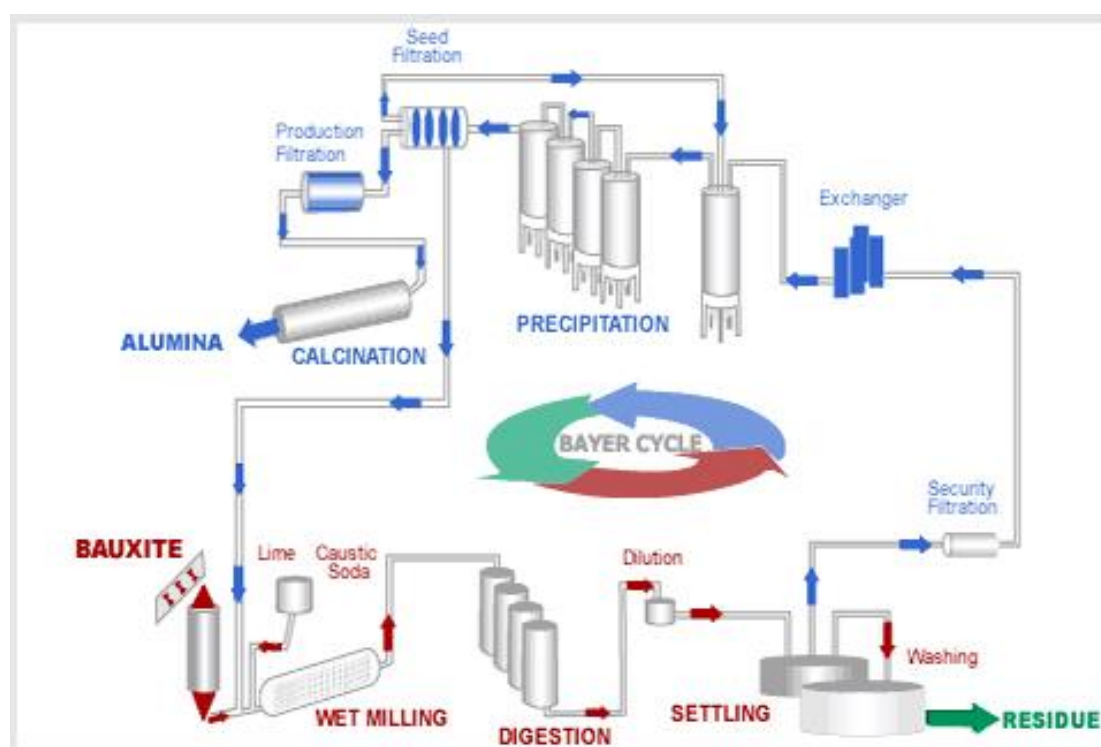
#### **A.2.2 ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΑΛΟΥΜΙΝΑΣ ΚΑΙ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ BAYER**

---

Βιομηχανικά η διεργασία Bayer συνίσταται στη χημική προσβολή του βωξίτη σε αυτόκλειστα δοχεία υψηλής πίεσης και θερμοκρασίας με υδροξείδιο του νατρίου. Τυπικά για την παραγωγή 1 τόνου αλουμίνας απαιτούνται μεταξύ 1,9 και 3,6 τόνοι βωξίτη[3], μεγέθη τα οποία είναι συνάρτηση της ποιότητας του βωξίτη και της απόδοσης της διεργασίας Bayer. Η διεργασία είναι κυκλική με την έννοια της ανάκτησης και επαναχρησιμοποίησης του μεγαλύτερου μέρους του υδροξειδίου του νατρίου. Αποτελείται από τέσσερα κύρια στάδια τα οποία είναι η προσβολή (digestion), η καθίζηση (clarification/settling), κρυστάλλωση

(crystallization/precipitation) και διαπύρωση (calcination). Στην Εικόνα Α.2.1 φαίνεται σχηματικά η διεργασία Bayer.

Τρεις είναι οι κύριες πρώτες ύλες που εισάγονται στη διάρκεια της διεργασίας. Η βασική είναι ο βωξίτης, ενώ ανάλογα με το στάδιο παρατηρούμε την προσθήκη υδροξειδίου του νατρίου ( $\text{NaOH}$ ), οξειδίου ή υδροξειδίου του ασβεστίου ( $\text{CaO}/\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) καθώς και μικρών ποσοτήτων οργανικών προσθέτων.



Εικόνα Α.2.1 : Διάγραμμα ροής της διεργασίας Bayer.

( <http://alteo-alumina.com/en/alumina-refining> )

Αρχικά ο βωξίτης θραύεται. Ακολουθεί η υγρή άλεση του βωξίτη με ανάμιξή του με υδροξείδιο του νατρίου ( $\text{NaOH}$ ) και οξείδιο του ασβεστίου ( $\text{CaO}$ ). Το ανωτέρω αιώρημα οδηγείται στη διάταξη χημικής προσβολής με αντλίες. Το υδροξείδιο του νατρίου αντιδρά με τα υδροξείδια και οξυ-υδροξείδια του αργιλίου στο βωξίτη και σχηματίζει κορεσμένο διάλυμα υδροξειδίου αργλικού νατρίου. Οι ενώσεις που δε διαλυτοποιούνται αποτελούν την ερυθρά ιλύ και διαχωρίζονται στο στάδιο της καθίζησης.

Μετά το στάδιο της χημικής προσβολής, ακολουθεί ο διαχωρισμός της ερυθράς ιλύος που αποτελεί το σύνολο των αδιάλυτων ενώσεων που προήλθαν από το προηγούμενο στάδιο. Ο διαχωρισμός γίνεται με καθίζηση σε δεξαμενές μεγάλης επιφάνειας (πλυντήρια), διαδικασία που βασίζεται στο διαφορετικό ειδικό βάρος της ερυθράς ιλύος από αυτό του αργιλικού νατρίου.

Η ερυθρά ιλύς, σχεδόν απαλλαγμένη από αργιλικό νάτριο, οδηγείται σε δονούμενα κόσκινα για την αφαίρεση χονδρόκοκκων υλικών και κατόπιν αποτίθεται. Το υπερκείμενο υγρό πλούσιο σε αργιλικό νάτριο οδηγείται σε φίλτρα στα οποία συγκρατούνται τα υπολείμματα ιλύος και επιστρέφεται στην έξοδο του σταδίου της χημικής προσβολής.

Το αργιλικό νάτριο μετά τους εναλλάκτες θερμότητας και την προσθήκη κροκιδωτικού, οδηγείται σε δεξαμενές όπου αναμιγνύεται με ένυδρη αλουμίνα. Η τελευταία προστίθεται προκειμένου να λειτουργήσει σαν πυρήνας και να επιταχυνθεί η ανάπτυξη κρυστάλλων. Στη συνέχεια, το αιώρημα με αντλίες οδηγείται στις δεξαμενές κρυστάλλωσης. Τα συσσωματώματα της ένυδρης αλουμίνας διηθούνται.

Η ένυδρη αλουμίνα διαπυρώνεται σε περιστροφικούς κλιβάνους ή ρευστο-στερεές κλίνες σε θερμοκρασίες  $>960^{\circ}\text{C}$ . Όλο το δεσμευμένο νερό απομακρύνεται και έτσι παράγεται αλουμίνα.

### A.2.3 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΣΥΣΤΑΣΗ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ

---

Η ερυθρά ιλύς όπως είδαμε και στην προηγούμενη ενότητα, λαμβάνεται από το δεύτερο στάδιο της διεργασίας Bayer. Πρακτικά λαμβάνεται σε μορφή υδατικού διαλύματος με βασικό pH (ανάμεσα στην τιμή 10 και 12.5) και μεγάλη ιοντική ισχύ. Η χημική και ορυκτολογική της σύσταση περιλαμβάνει οξείδια του σιδήρου, και ενώσεις του αργιλίου, του ασβεστίου, του πυριτίου, του τιτανίου και του νατρίου [4]. Η παραπάνω περιγραφόμενη σύσταση διαφέρει από εργοστάσιο σε εργοστάσιο δεδομένης της άμεσης εξάρτησής της από τις χρησιμοποιούμενες πρώτες ύλες και από τις συνθήκες της διεργασίας. Αποτελεί ένα ιδιαίτερα λεπτομερές υλικό με ένα μεγάλο ποσοστό κόκκων να παρουσιάζουν μέγεθος κάτω από  $1\mu\text{m}$ . Στους Πίνακες A.2.1 και A.2.2 φαίνεται η σύσταση της ερυθράς ιλύος διαφόρων εργοστασίων.

**Πίνακας Α.2.1: Τυπικές συστάσεις ερυθράς ιλύος διαφόρων εργοστασίων. [5]**

	ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε.	ALCOA MOBILE	REYNOLDS ARKANSAS
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	14,7	16-20	12-15
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	44,75	30-40	55-60
SiO <sub>2</sub> (%)	7,48	11-14	4-6
TiO <sub>2</sub> (%)	5,8	10-11	4-5
CaO (%)	18,00	5-6	5-10
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,218	-	-
Ni (ppm)	1044	-	-
Co (ppm)	71	-	-
Pb (ppm)	130	-	-
Mn (ppm)	637	-	-
Cu (ppm)	54	-	-
Zn (ppm)	55	-	-

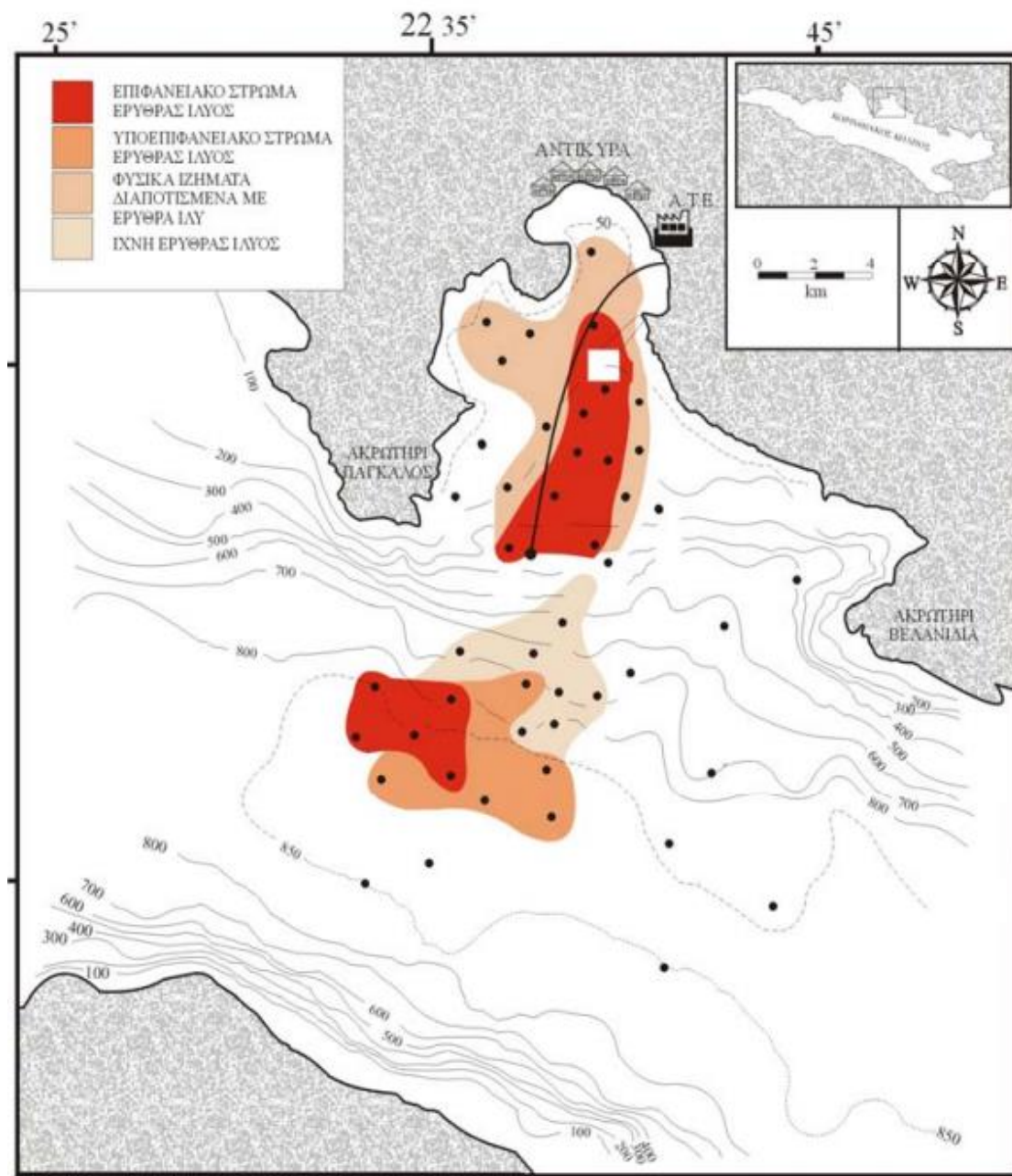
**Πίνακας Α.2.2: Μέση χημική ανάλυση ερυθράς ιλύος (ξηρό) ελληνικού διασπορικού Βωξίτη [6]**

Χημικά Είδη	% wt
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16,22
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	47,74
CaO	10,73
SiO <sub>2</sub>	6,08
TiO <sub>2</sub>	5,93
Na <sub>2</sub> O	2,51
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,21
-SO <sub>3</sub>	0,60
-CO <sub>2</sub>	1,63
H <sub>2</sub> O	8,19
Σύνολο	100

#### A.2.4 ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ

Η απόθεση της ερυθράς ιλύος μπορεί να γίνει είτε στη στεριά είτε στη θάλασσα. Για τον Ελλαδικό χώρο και για τη μόνη βιομηχανία παραγωγής αλουμίνας, την «Αλουμίνιο της Ελλάδας»(ΑτΕ), κατά το παρελθόν η απόθεση της ερυθράς ιλύος γινόταν στη θάλασσα και πιο συγκεκριμένα στον κόλπο της Αντίκυρας στον Κορινθιακό κόλπο (Εικόνα Α.2.2). Από το 2009, έγινε σταδιακή εγκατάσταση

φιλτροπρεσσών (Εικόνα Α.2.3), με τις οποίες αφαιρείται το νερό κι έτσι η απόθεση στην ξηρά αφορά πλέον στερεά κατάλοιπα βωξίτη και όχι ερυθρά ιλύ.



Εικόνα Α.2.2: Γενικός βυθομετρικός χάρτης του κεντρικού Κορινθιακού κόλπου στον οποίο εμφανίζεται η παρουσία της ερυθράς ιλύος στον πυθμένα με τη μορφή επιφανειακού και υποεπιφανειακού στρώματος, διαποτισμού φυσικών ιζημάτων και ιχνών. [5]

Το 2012 σταμάτησε οριστικά η διάθεση ερυθράς ιλύος στη θάλασσα, οπότε το σύνολο των βωξιτικών καταλοίπων είτε αποτίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής, είτε αξιοποιείται σε διάφορες εφαρμογές. Μερικά παραδείγματα τέτοιων εφαρμογών μπορεί να είναι:

1. Στη **μεταλλουργία**, για την ανάκτηση κύριων και δευτερευόντων συστατικών της ερυθράς ιλύος, όπως σιδήρου, τιτανίου, αργιλίου[10], χρωμίου, βαναδίου καθώς και σπάνιων γαιών [11].
2. Στη **παραγωγή δομικών υλικών** ως πρώτη ύλη για την παραγωγή τσιμέντου, κεραμιδιών και τούβλων καθώς και ως μονωτικό υλικό[3,12].
3. **Χρήση ως καταλύτης**[4].
4. **Χρήση ως αδρανές υλικό** σε οδικές κατασκευές [8,9] .
5. **Χρήση ως προσροφητικό υλικό** για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και άλλων ενώσεων από υδατικά διαλύματα[13-21]. Χαρακτηριστικά εργασίες αναφέρουν τη χρήση της ως υπόστρωμα για τη ρόφηση φθορίου ( $F^-$ ), νιτρικών ( $NO_3^-$ ), φωσφορικών ( $PO_4^{3-}$ ), αρσενικού (As), χρωμίου (Cr) καθώς και ψευδαργύρου (Zn), καδμίου (Cd), χαλκού (Cu), μολύβδου (Pb) και νικελίου (Ni).
6. Σε **γεωργικές χρήσεις**. Λόγω της αλκαλικής φύσης της ερυθράς ιλύος έχει χρησιμοποιηθεί σε όξινα εδάφη, σε αμμώδη εδάφη για την κατακράτηση φωσφόρου [22] καθώς και σε εδάφη με ανεπάρκεια σιδήρου.
7. Σε **βιομηχανικές χρήσεις**, ως ρυθμιστής pH στην έκπλυση σωρού μεταλλεύματος χρυσού[23], στην απομάκρυνση θειούχων ενώσεων από κηροζίνη, στην υδρογόνωση άνθρακα και αρωματικών ενώσεων, καθώς και ως χρωστική ουσία σε αντιδιαβρωτικά χρώματα θαλάσσης.



Εικόνα Α.2.3: Φιλτρόπρεσσα ([http://redmud.org/wp-content/uploads/2013/08/HPFP\\_side\\_view\\_2\\_resized.gif](http://redmud.org/wp-content/uploads/2013/08/HPFP_side_view_2_resized.gif))



Ενδεικτικά, στον Πίνακα Α.2.3 φαίνεται η διάθεση της ερυθράς ιλύος για το έτος 2010 (στοιχεία ΑτΕ).

**Πίνακας Α.2.3: Διάθεση ερυθράς ιλύος για το έτος 2010.**

Τρόπος Διάθεσης	Ερυθρά ιλύς (tn)
ΧΥΤΑ	545.164,0
Στη θάλασσα	201.203,0
Αξιοποίηση	8.483,4

### A.3 ΝΑΝΟΥΛΙΚΑ

---

Ο όρος νανοϋλικό αναφέρεται σε ένα φυσικό, φυσικά παραγόμενο ή τεχνητό υλικό στο οποίο περιέχονται σωματίδια είτε σε μη δεσμευμένη μορφή είτε ως σύμπυγμα ή συσσωμάτωμα. Το 50% τουλάχιστον των σωματιδίων που περιέχονται σε ένα νανοϋλικό έχουν μία ή περισσότερες διαστάσεις σε κλίμακα μεγέθους 1 nm – 100 nm (Σύμφωνα με σύσταση της Ευρωπαϊκής Ένωσης στις 18/10/2011) [24].<sup>1</sup>

Όλα τα υλικά που υπάρχουν στο μακρόκοσμο, όπως είναι τα μεταλλικά, τα ημιαγώγιμα, τα κεραμικά ή τα πολυμερή, μπορούν να κατασκευαστούν και στη νανομετρική κλίμακα. Για την ταξινόμηση των νανοϋλικών υπάρχουν διάφορες προσεγγίσεις, οι οποίες στηρίζονται σε κάποιο χαρακτηριστικό γνώρισμα των υλικών, όπως για παράδειγμα οι διαστάσεις τους, η χημική τους σύνθεση, η διαδικασία παραγωγής τους, τα πεδία εφαρμογής τους, κ.τ.λ. Ένα είδος ταξινόμησης είναι η μορφή του νανοϋλικού στο χώρο. Με βάση αυτή την ταξινόμηση υπάρχουν τέσσερις τύποι, τα νανოსωματίδια, τα νανοκαλώδια/νανοσωλήνες, τα νανοστρώματα και οι νανοπόροι. Από τις τέσσερις αυτές κατηγορίες θα μας απασχολήσουν μόνο τα νανοςωματίδια, τα οποία και αναλύονται εκτενέστερα στην επόμενη παράγραφο[25]. Ενώ στον Πίνακα Α.3.1 παρουσιάζονται και κάποιες άλλες προσεγγίσεις ταξινόμησης.

---

<sup>1</sup> α) ως «σωματίδιο» νοείται μικροσκοπικό τμήμα υλικού με καθορισμένα φυσικά άκρα,  
β) ως «σύμπηγμα» νοείται ομάδα χαλαρά συνδεδεμένων σωματιδίων ή συσσωματωμάτων, όπου το προκύπτον εξωτερικό εμβαδόν ισούται περίπου με το άθροισμα των εμβαδών των επιμέρους συστατικών  
γ) ως «συσσωμάτωμα» νοείται σωματίδιο που περιλαμβάνει σωματίδια συνδεδεμένα με ισχυρούς δεσμούς.



**Πίνακας Α.3.1: Ταξινόμηση νανοϋλικών με βάση διαφορετικές παραμέτρους[25].**

Ταξινόμηση	Παραδείγματα
<b>Διαστάσεις</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• 3 διαστάσεις &lt; 100 nm</li> <li>• 2 διαστάσεις &lt; 100 nm</li> <li>• 1 διάσταση &lt; 100 nm</li> </ul>	Σωματίδια, κβαντικές τελείες, κοίλες σφαίρες, κ.α. Σωλήνες, καλώδια, ίνες, κ.α. Στρώματα, επιχρίσματα, κ.α.
<b>Σύνθεση φάσεων</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Μονοφασικά στερεά</li> <li>• Πολυ-φασικά στερεά</li> <li>• Πολυ-φασικά συστήματα</li> </ul>	Κρυσταλλικά, άμορφα σωματίδια, κ.α. Επικαλυμμένα σωματίδια, σύνθετα πλέγματα, κ.α. Κολλοειδή, αεροζόλ, ferrofluids, κ.α
<b>Διαδικασία κατασκευής</b> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Αντίδραση στην αέρια φάση</li> <li>• Αντίδραση στην υγρή φάση</li> <li>• Μηχανικές διαδικασίες</li> </ul>	Σύνθεση με φλόγα, συμπύκνωση, CVD, κ.α. Sol-gel, υδροθερμικές διεργασίες, καταβύθιση, κ.α. Λειοτρίβηση σε σφαιρόμυλο, πλαστική παραμόρφωση, κ.α.

Στη νανοτεχνολογία, ένα σωματίδιο ορίζεται ως ένα μικρό σε διαστάσεις αντικείμενο το οποίο συμπεριφέρεται ως μία ολοκληρωμένη μονάδα τόσο όσον αφορά την κίνηση του στο χώρο αλλά και όσον αφορά τις ιδιότητες του[26]. Τα σωματίδια στη νανομετρική κλίμακα μπορούν να χωριστούν σε επιμέρους κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθός τους. Την πρώτη κατηγορία αποτελούν τα λεπτά σωματίδια (fine particles), των οποίων οι διαστάσεις κυμαίνονται από 100 - 2500 nm, ενώ τη δεύτερη κατηγορία αποτελούν τα πολύ λεπτά σωματίδια (ultra fine particles) ή αλλιώς νανοσωματίδια, των οποίων οι διαστάσεις κυμαίνονται από 1 - 100 nm. Στην ευρύτερη κατηγορία των σωματιδίων στη νανοκλίμακα δε συμπεριλαμβάνονται τα ξεχωριστά μόρια, αν και το μέγεθός τους βρίσκεται σε αυτό το εύρος.

Τα νανοσωματίδια μπορούν να κατασκευαστούν είτε με φυσικές ή χημικές μεθόδους. Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες που εμφανίζουν τα νανοσωματίδια είναι ο λόγος της επιφάνειας προς τη μάζα τους, ο οποίος είναι αρκετά μεγαλύτερος σε σχέση με άλλα υλικά και σωματίδια. Εξαιτίας αυτής της ιδιότητας οι αντιδράσεις των νανοσωματιδίων γίνονται με πολύ πιο γρήγορους ρυθμούς. Επιπλέον, εξαιτίας της μεγάλης επιφάνειας τους τα νανοσωματίδια έχουν την ικανότητα να απορροφούν και να μεταφέρουν και άλλα σύνθετα υλικά. Ακόμη, η μεγάλη επιφάνεια των νανοσωματιδίων αυξάνει τον αριθμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των διαφόρων υλικών στα νανοςύνθετα υλικά, των

οποίων κύρια συστατικά στοιχεία αποτελούν τα νανοσωματίδια. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα νανοςύνθετα υλικά να παρουσιάζουν αυξημένη αντοχή καθώς επίσης και θερμική και χημική αντίσταση. Επιπρόσθετα, αξίζει να αναφερθεί το γεγονός ότι τα νανοσωματίδια διαθέτουν διαστάσεις πολύ μικρότερες από αυτές του κρίσιμου μήκους κύματος του φωτός γεγονός που τα καθιστά διαφανή. Η ιδιότητα αυτή των νανοσωματιδίων βρίσκει εφαρμογή στους τομείς της κοσμετολογίας και της συσκευασίας.

Μέχρι σήμερα έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι για την παρασκευή μεταλλικών νανοσωματιδίων. Μερικές από αυτές είναι: χημική εναπόθεση ατμών (CVD), συμπύκνωση αδρανών αερίων, παλμική εκτομή με λέιζερ, παραγωγή με σπινθήρα εκκένωσης, θερμική αποσύνθεση, θερμική αναγωγή των οξειδίων, υδρογόνωση των μεταλλικών συμπλοκών και η αναγωγή από υδατικά διαλύματα σιδήρου. Οι παραπάνω μέθοδοι είναι είτε “top down” ή “bottom up”. Οι τεχνικές top down βασίζονται στη λογική του κατακερματισμού μιας δομής σε μικρότερες, ενώ στον αντίποδα βρίσκονται οι τεχνικές bottom up που σκοπός τους είναι η σύνθεση μιας δομής από μικρότερες.

### A.3.1 ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ

---

**1. Ιατρική.** Η νανοτεχνολογία μπορεί να βοηθήσει την ιατρική σε επίπεδο διάγνωσης, αλλά και θεραπείας. Αναφέρεται ενδεικτικά ότι έχουν αναπτυχθεί συσκευές που απεικονίζουν με ακρίβεια τις βιολογικές λειτουργίες του ανθρώπινου οργανισμού. Επίσης είναι δυνατόν να χρησιμοποιηθούν νανοσωματίδια για τη μεταφορά θεραπευτικών ουσιών, αλλά και για τη διάγνωση ασθενειών σε κυτταρικό επίπεδο. Σημαντική είναι και η μελέτη της νανοτεχνολογίας προς την κατεύθυνση της ανάπτυξης χειρουργικών εργαλείων και ρομποτικών συστημάτων, τα οποία θα ελαχιστοποιήσουν τους κινδύνους που προκύπτουν κατά τη διάρκεια μίας ιατρικής διαδικασίας.

**2. Ενεργειακές εφαρμογές.** Η νανοτεχνολογία προσφέρει λύσεις για τη μείωση των αρνητικών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, που προκύπτουν από την παραγωγή, την αποθήκευση και τη χρήση της ενέργειας.

**3. Νανοηλεκτρονική.** Η νανοηλεκτρονική στοχεύει στην κατασκευή μικρότερων και γρηγορότερων ολοκληρωμένων κυκλωμάτων και στη δημιουργία νέων ηλεκτρονικών στοιχείων, τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε πολλούς τομείς της καθημερινότητας του ανθρώπου, όπως είναι η γρηγορότερη επικοινωνία, η δημιουργία ισχυρών συστημάτων αποθήκευσης πληροφορίας, η χρήση όσο το δυνατόν μικρότερων σε μέγεθος υπολογιστικών συστημάτων, η ανάπτυξη συστημάτων έξυπνων αισθητήρων, κ.τ.λ.

**4. Γεωχημεία.** Είναι γνωστό ότι υπάρχουν πολλά υλικά στη γη που απαντώνται ως μικροσκοπικά σωματίδια ή λεπτές μεμβράνες, ειδικά σε περιβάλλοντα χαμηλής θερμοκρασίας, αλλά και σε περιβάλλοντα μέσης-υψηλής θερμοκρασίας. Ως παραδείγματα συμμετοχής νανοδιεργασιών σε γεωχημικές διεργασίες αναφέρονται: η αποσάθρωση των ορυκτών, η αλληλεπίδραση ορυκτών-βακτηριδίων και η μεταφορά μετάλλων κατά την Όξινη Απορροή Μεταλλίων. Με την κατανόηση αυτών των φυσικών διαδικασιών, είναι δυνατόν να καταφέρουμε να εμποδίσουμε τη δημιουργία των φαινομένων αυτών ή να επιτύχουμε την εργαστηριακή τους σύνθεση.

### A.3.2 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ

---

Ο σίδηρος σε χύδην μορφή έχει πολλές εφαρμογές στην καθημερινότητα του ανθρώπου όπως στη δόμηση, την αυτοκινητοβιομηχανία και άλλα. Επίσης είναι ένα υλικό που χρησιμεύει στην κατασκευή μαγνητών, λόγω της διάταξης των ηλεκτρονίων του. Τα νανοσωματίδια σιδήρου διατηρούν τις μαγνητικές τους ιδιότητες, η ικανότητα αυτή καθιστά τα νανοσωματίδια χρήσιμα στην ιατρική. Ενώ η μεγάλη ειδική τους επιφάνεια καθιστά τα νανοσωματίδια σιδήρου εν δυνάμει χρήσιμα σαν προσροφητικό υλικό.

#### A.3.2.1 ΣΥΝΘΕΣΗ ΝΑΝΟΣΙΔΗΡΟΥ

---

Η παρασκευή μικρο-ποσότητας Νανοσιδήρου μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση απλών χημικών αντιδραστηρίων και τον ελάχιστο εξειδικευμένο εργαστηριακό εξοπλισμό[29]. Η αναγωγή σιδηρούχων αλάτων με βοροϋδρίδιο είναι η πιο

διαδεδομένη μέθοδος[30]. Η μέθοδος αυτή παράγει εξαιρετικά δραστικά σωματίδια, όμως τα σωματίδια αυτά είναι συχνά πολυδιασκορπισμένα, και το μέγεθός τους κυμαίνεται από δεκάδες έως εκατοντάδες νανόμετρα και έτσι είναι επιρρεπή σε συσσωμάτωση. Τα ακριβά αντιδραστήρια και η παραγωγή μεγάλων ποσοτήτων αερίου υδρογόνου καθιστούν δύσκολη τη βιομηχανική εφαρμογή αυτής της μεθόδου.

Μια άλλη μέθοδος για τη παρασκευή νανο-σιδήρου είναι η καρβοθερμική αναγωγή δισθενούς σιδήρου[33]. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιείται θερμική ενέργεια και αναγωγικοί παράγοντες σε αέρια μορφή ( $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ , κ.α), οι οποίοι παράγονται κατά τη θερμική αποσύνθεση υλικών με βάση τον άνθρακα, ώστε να πραγματοποιηθεί η αναγωγή οξειδίων του σιδήρου ή υδατικού δισθενούς σιδήρου. Νανოსωματίδια σιδήρου μπορούν επίσης να παραχθούν με ηλεκτρόλυση, αλλά και με αναγωγή δισθενούς σιδήρου χρησιμοποιώντας πολυφαινολικά εκχυλίσματα φυτών (π.χ. καφές, πράσινο τσάι).

Στη παρούσα διπλωματική εργασία η σύνθεση του νανοσιδήρου γίνεται με αναγωγή των ιόντων σιδήρου, που έχουν προέλθει από τη διαλυτοποίηση οξειδίων του σιδήρου που περιέχονται στην ερυθρά ιλύ, με βοροϋδρίδιο του νατρίου(bottom up μέθοδος). Η διαδικασία σύνθεσης θα παρουσιαστεί και αναλυθεί εκτενέστερα στο Γ Μέρος της εργασίας.

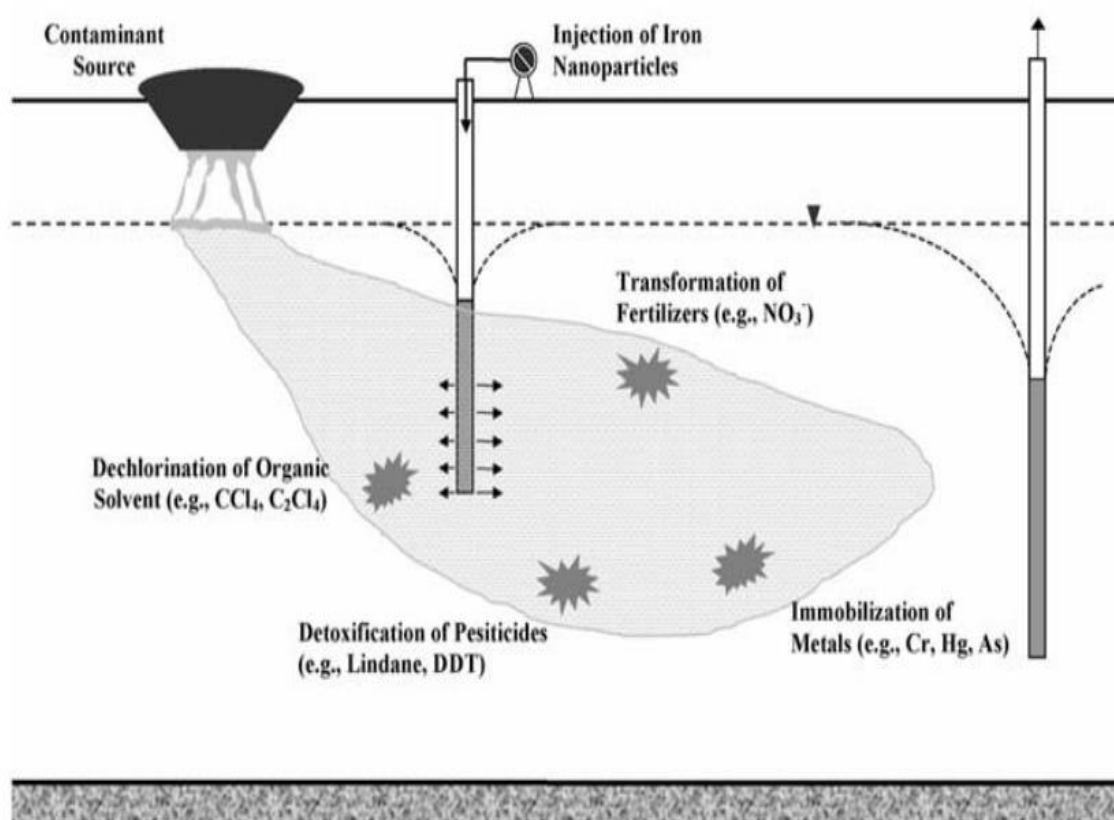
---

#### A.3.2.2 ΝΑΝΟΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΣΙΔΗΡΟΥ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

---

Τα νανოსωματίδια σιδήρου παρέχουν τη δυνατότητα για πιο οικονομική και αποδοτική περιβαλλοντική αποκατάσταση. Δύο είναι οι παράγοντες που συμβάλλουν στη χρήση των νανοςωματιδίων ως ένα εξαιρετικά ευέλικτο εργαλείο στην περιβαλλοντική αποκατάσταση[34]. Ο πρώτος είναι το μικρό τους μέγεθος (1-100nm). Τα νανοςωματίδια μεταφέρονται εύκολα με τη ροή των υπογείων υδάτων, λόγω αυτού μπορεί να εγχυθεί υπό πίεση ή/και με τη βαρύτητα, πολφός νερού-νανοςωματιδίων σε μολυσμένη κηλίδα που πρέπει να καθαριστεί. Τα νανοςωματίδια μπορούν να παραμείνουν εν αιωρήσει μεγάλες χρονικές περιόδους ώστε να δημιουργηθεί ζώνη καθαρισμού in situ.

Ο δεύτερος σημαντικός παράγοντας είναι ότι τα νανοσωματίδια σιδήρου παρέχουν τεράστια ευελιξία τόσο σε *in situ* όσο και σε *ex situ* εφαρμογές. Για παράδειγμα, τα νανοσωματίδια εύκολα μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν πολφός σε κατάλληλους αντιδραστήρες για τον καθαρισμό μολυσμένων εδαφών, ιζημάτων και στερεών αποβλήτων. Εναλλακτικά, νανοσωματίδια σιδήρου αγκυρώνονται σε στερεό πλέγμα ενεργοποιημένου άνθρακα ή/και ζεόλιθου, για παράδειγμα, και χρησιμοποιούνται σε καθαρισμό υδάτων, λυμάτων και απαερίων. Έχει ήδη αποδειχθεί ότι η υποεπιφανειακή έγχυση πολφού με αιωρούμενα νανοσωματίδια μετασχηματίζει αποτελεσματικά χλωριωμένες οργανικές ενώσεις [35,36]. Στην Εικόνα Α.3.1 φαίνονται παραδείγματα πιθανών εφαρμογών του νανοσιδήρου, ενώ στον Πίνακα Α.3.1 μπορούμε να δούμε μερικούς από τους πιο συχνά απαντούμενους περιβαλλοντικούς ρύπους που μπορούν να καθαριστούν με νανοσωματίδια σιδήρου.



Εικόνα Α.3.1: Νανοσωματίδια σιδήρου για επί τόπου αποκατάσταση. Έχει αποδειχθεί ότι υπάρχουν πολλά πλεονεκτήματα σε αυτή την τεχνική: (1) αποτελεσματική σε μεγάλη ποικιλία ρύπων, (2) οικονομική και (3) μη τοξική [34].

**Πίνακας Α.3.1: Κοινοί περιβαλλοντικοί ρυπαντές που μπορούν να μετασχηματιστούν από νανοσίδηρο [34].**

Chlorinated methanes	Trihalomethanes
Carbon tetrachloride (CCl <sub>4</sub> )	Bromoform (CHBr <sub>3</sub> )
Chloroform (CHCl <sub>3</sub> )	Dibromochloromethane (CHBr <sub>2</sub> Cl)
Dichloromethane (CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )	Dichlorobromomethane (CHBrCl <sub>2</sub> )
Chloromethane (CH <sub>3</sub> Cl)	Chlorinated ethenes
Chlorinated benzenes	Tetrachloroethene (C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )
Hexachlorobenzene (C <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> )	Trichloroethene (C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> )
Pentachlorobenzene (C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> )	<i>cis</i> -Dichloroethene (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Tetrachlorobenzenes (C <sub>6</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> )	<i>trans</i> -Dichloroethene (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Trichlorobenzenes (C <sub>6</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub> )	1,1-Dichloroethene (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> )
Dichlorobenzenes (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub> )	Vinyl chloride (C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl)
Chlorobenzene (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Cl)	Other polychlorinated hydrocarbons
Pesticides	PCBs
DDT (C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub> )	Dioxins
Lindane (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl <sub>6</sub> )	Pentachlorophenol (C <sub>6</sub> HCl <sub>5</sub> O)
Organic dyes	Other organic contaminants
Orange II (C <sub>16</sub> H <sub>11</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>4</sub> S)	N-nitrosodimethylamine (NDMA) (C <sub>4</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O)
Chrysoidine (C <sub>12</sub> H <sub>13</sub> ClN <sub>4</sub> )	TNT (C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub> )
Tropaeolin O (C <sub>12</sub> H <sub>9</sub> N <sub>2</sub> NaO <sub>5</sub> S)	Inorganic anions
Acid Orange	Dichromate (Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> <sup>2-</sup> )
Acid Red	Arsenic (AsO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> )
Heavy metal ions	Perchlorate (ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> )
Mercury (Hg <sup>2+</sup> )	Nitrate (NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )
Nickel (Ni <sup>2+</sup> )	
Silver (Ag <sup>+</sup> )	
Cadmium (Cd <sup>2+</sup> )	

## A.4 ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗ ΡΥΠΑΝΣΗ ΑΠΟ ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

### A.4.1 ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

Ο όρος βαρέα μέταλλα συνήθως αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (σκάνδιο) και του 84(πολώνιο). Ενώ πολλές φορές αναφέρονται στη βιβλιογραφία και ως τα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου[37]. Κάποια βαρέα μέταλλα είναι απαραίτητα για τους οργανισμούς σε μικρές ποσότητες(π.χ. χαλκός, ψευδάργυρος, μαγγάνιο). Συχνά τα βαρέα μέταλλα βρίσκονται στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών, όπως η αποσάθρωση πετρωμάτων και ορυκτών. Είναι συντηρητικοί ρύποι, δηλαδή η συνολική μάζα τους παραμένει σταθερή παρόλο που μπορεί να αλλάξει η χημική τους μορφή. Δεν μπορούν να μετατραπούν σε αβλαβή προϊόντα, όπως συχνά συμβαίνει με τις τοξικές οργανικές ενώσεις.

Τα βαρέα μέταλλα σχετίζονται με πλήθος ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Στη χημική βιομηχανία χρησιμοποιούνται ενώσεις που περιέχουν βαρέα μέταλλα, σε διάφορες ποσότητες, είτε σαν πρώτη ύλη είτε σαν καταλύτες. Πολλές βιομηχανίες χρησιμοποιούν χάλκινους σωλήνες για την ψύξη των μηχανημάτων τους και λόγω της διάβρωσης σημαντικές ποσότητες χαλκού οδηγούνται στη θάλασσα. Τα αστικά λύματα περιέχουν επίσης κάποιες ποσότητες βαρέων μετάλλων που προέρχονται από την κατανάλωση διαφόρων βιομηχανικών προϊόντων που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων, από τη χρήση ορισμένων τύπων απορρυπαντικών κλπ. Η καύση απορριμμάτων είναι ένας ακόμη παράγων εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε σωματίδια που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων και στη συνέχεια καταλήγουν με τα νερά της βροχής στη θάλασσα. Τα πτητικά μέταλλα (Cd, Zn, Hg, Pb) εκπέμπονται από τις καμινάδες. Ακόμη, φυτοφάρμακα, παρασιτοκτόνα, ζιζανιοκτόνα και οξέα πάνω από ένα όριο, προκαλούν δηλητηριάσεις, ανάσχεση της ανάπτυξης και της φωτοσύνθεσης, εκλεκτική συσσώρευση και απορρόφηση σε ορισμένα είδη. Οι υπτάμενες τέφρες περιέχουν σημαντικές συγκεντρώσεις αρσενικού, χρωμίου και σεληνίου, τα οποία εναποτίθενται στα ύδατα και στο έδαφος. Τα βαρέα μέταλλα αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης, όταν η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει τα ανώτερα επιτρεπτά όρια για το νερό. Κρίνεται αναγκαίος ο προσδιορισμός της ανώτερης επιτρεπτής συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων κατά την εναπόθεση φορτίου αποβλήτων από τις βιομηχανίες και τις κοινότητες.

Για λόγους ασφαλείας έχουν οριστεί κάποια μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον, τα οποία αν ξεπεραστούν μπορούν να θέσουν σε κίνδυνο την υγεία των ζώντων οργανισμών. Τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα, όπως έχουν οριστεί από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των Η.Π.Α., παρουσιάζονται στον Πίνακα Α.4.1(EPA,2006). Αν η συγκέντρωση των μετάλλων στο νερό υπερβεί τα ανώτερα επιτρεπτά όρια αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης.

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Αν ληφθεί υπόψη ο μεγάλος

αριθμός των ενζύμων στα ζώντα κύτταρα , τότε το εύρος της τοξικής δράσης είναι πολύ μεγάλο.

**Πίνακας Α.4.1: Μέγιστα Επίπεδα Ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα(Πηγή: ΕΡΑ,2006)**

<http://water.epa.gov/drink/contaminants/index.cfm#one>

ΜΕΤΑΛΛΑ	MCL (mg/l)
Αντιμόνιο	0,006
Αρσενικό	0,010
Βάριο	2
Βηρύλλιο	0,004
Κάδμιο	0,005
Χρώμιο	0,1
Χαλκός	1,3
Μόλυβδος	0,0015
Υδράργυρος	0,002
Σελήνιο	0,05
Θάλλιο	0,002

Η χημική μορφή ενός μετάλλου προσδιορίζει και την τοξικότητά του. Συχνά τα ελεύθερα ένυδρα μεταλλικά ιόντα είναι τοξικά για την υδρόβια χλωρίδα και πανίδα, ενώ το σύμπλοκο του μετάλλου δεν είναι. Η χημική μορφή επηρεάζει επίσης το βαθμό της προσρόφησης ή της δέσμευσης σε σωματίδια.

#### A.4.2 ΚΑΔΜΙΟ

Είναι σχετικά νέο μέταλλο, ανακαλύφθηκε το 1818 από το Γερμανό μεταλλουργό Strohmeyer. Υπάρχει σε διάφορες ποσότητες στον αέρα, το νερό και τις τροφές. Το κάδμιο δεν έχει δικά του ορυκτά με μόνη ίσως εξαίρεση το σπάνιο **γρηνοκίτη**, CdS . Ωστόσο, το μέταλλο λαμβάνεται εύκολα από τα συνηθισμένα ορυκτά του ψευδαργύρου, όπως ο **σφαλερίτης**, ZnS , στα οποία βρίσκεται πάντοτε σε μικρά ποσοστά (συνήθως μικρότερα του 1%). Αργυρόλευκο με ελαφριά γαλάζια απόχρωση και εύτηκτο μέταλλο, το οποίο μοιάζει πολύ με τον ψευδάργυρο. Σε καθαρή μορφή είναι αρκετά μαλακό και μπορεί να κοπεί με τη βοήθεια λεπίδας. Οξειδώνεται επιφανειακά στον αέρα.



**Εφαρμογές [38]:** Επαναφορτιζόμενες μπαταρίες (μπαταρίες Ni-Cd), προστατευτικές επικαλύψεις σιδηρών αντικειμένων (επικαδμιώσεις), εύτηκτα κράματα, χρώματα (το θειούχο κάδμιο θεωρείται ως ένα από τα πολυτιμότερα κίτρινα χρώματα), πυρηνικοί αντιδραστήρες (οι ράβδοι ασφαλείας με τις οποίες ελέγχεται η πορεία της πυρηνικής αντίδρασης αποτελούνται από καθαρό κάδμιο, λόγω της ιδιότητάς του να απορροφά νετρόνια). Λόγω της τοξικότητάς του γίνεται προσπάθεια περιορισμού της χρήσης του ιδίου και των ενώσεών του και αντικατάστασής του, όπου είναι δυνατόν, από μη τοξικά μέταλλα με παραπλήσιες ιδιότητες (όπως π.χ. ο κασσίτερος).

Για το γενικότερο πληθυσμό, που δεν απασχολείται στη βιομηχανία, πηγή μόλυνσης είναι η τροφή και τα μολυσμένα ύδατα, επίσης επειδή το κάδμιο υπάρχει στον καπνό, το κάπνισμα θα πρέπει να θεωρηθεί πηγή μόλυνσης. Επίσης πηγή μόλυνσης μπορεί να αποτελέσουν τα φωσφορικά λιπάσματα, τα οποία μπορεί να περιέχουν κάδμιο.

#### **A.4.3 ΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΤΟΥ ΚΑΔΜΙΟΥ ΣΤΟΝ ΑΝΘΡΩΠΙΝΟ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟ.**

---

Η τοξικολογία του καδμίου είναι πολύπλοκη επειδή προσβάλλει πολλά συστήματα[39]. Μετά την εισπνοή εισέρχεται στους πνεύμονες και σημειώνεται κατακράτηση 25-30%, η οποία εξαρτάται από το μέγεθος και τη διαλυτότητα των σωματιδίων που περιέχουν το κάδμιο. Η απορρόφηση από το έντερο είναι μικρή, περίπου 5-10%, ο ρυθμός δε της απορρόφησης αυξάνει σε άτομα με χαμηλά αποθέματα σιδήρου. Μετά την απορρόφηση το κάδμιο σχηματίζει μεταλλοθειονεΐνη, μια πρωτεΐνη χαμηλού μοριακού βάρους. Η πρωτεΐνη αυτή στο μόριό της περιέχει θειο-αμινοξέα που η λειτουργία τους είναι να ρυθμίζουν στους ιστούς τα επίπεδα των ουσιωδών μετάλλων, ειδικά δε του ψευδαργύρου και του χαλκού. Το κάδμιο εισέρχεται στο μόριο της μεταλλοθειονεΐνης, επειδή ο μεταβολισμός του είναι παρόμοιος με εκείνον του ψευδαργύρου και περίπου 80-90% του καδμίου είναι ενωμένο με αυτή την πρωτεΐνη. Στη συνέχεια το σύμπλεγμα καδμίου - μεταλλοθειονεΐνης μεταφέρεται στους νεφρούς με την κυκλοφορία, όπου και προκαλεί καταστροφή των σωληναρίων, όταν η συγκέντρωση του καδμίου υπερβεί τα 200 mg/ kg βάρος.

Ο χρόνος ημιζωής του καδμίου στο σώμα είναι μεγάλος, περίπου 7-30 χρόνια και η αποβολή του αργή. Η κύρια οδός αποβολής είναι από τα ούρα. Το κάδμιο συσσωρεύεται κυρίως στους νεφρούς και το ήπαρ και σε μικρότερες ποσότητες σε άλλα όργανα. Οξεία δηλητηρίαση από εισπνοή ατμών οξειδίου του καδμίου μπορεί να συμβεί κατά τη χύτευσή του, τα φαινόμενα της οποίας εμφανίζονται μετά από 4-10 ώρες με δύσπνοια, βήχα, βάρος στο στήθος και αίσθημα καύσου. Εμφανίζονται επίσης συμπτώματα, όπως το σύνδρομο του πυρετού από καπνούς μετάλλου με ρίγη και μυαλγίες εντοπιζόμενες στη μέση και τα άκρα. Μετά 24 - 48 ώρες από την έκθεση παρουσιάζεται οξύ πνευμονικό οίδημα, το οποίο σε ελαφρές περιπτώσεις υποχωρεί μετά μία εβδομάδα περίπου και σε βαριές περιπτώσεις η δύσπνοια είναι επιδεινούμενη με συρρίπτουσα αναπνοή και αιμοπτύσεις. Στις περιπτώσεις αυτές μέσα σε μία εβδομάδα επισυμβαίνει ο θάνατος. Το κάδμιο έχει ενοχοποιηθεί και ως καρκινογόνο, χωρίς όμως να υπάρχουν ισχυρές αποδείξεις γι' αυτό. Έτσι ενώ παλαιότερα εθεωρείτο ότι οι εργαζόμενοι σε εργασίες με κάδμιο ανέπτυσαν καρκίνο του προστάτη, νεώτερες επιδημιολογικές έρευνες δεν επιβεβαίωσαν κάτι τέτοιο, ούτε για τον καρκίνο του προστάτη ούτε για άλλες μορφές καρκίνου.

Η φυσιολογική αποβολή του καδμίου από τα ούρα είναι κάτω από 2 mg/την ημέρα και αυξάνει με την ηλικία. Η μέση τιμή της φυσιολογικής συγκέντρωσης στο αίμα είναι κάτω από 10 mg κάδμιο ανά γραμμάριο του συνολικού αίματος. Οι συγκεντρώσεις στο αίμα δε συσχετίζονται με τη χρόνια ή την οξεία έκθεση στο μέταλλο. Οι οριακές τιμές για τη σκόνη του καδμίου είναι 200  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  ως μέση τιμή 8ωρης απασχόλησης και 600  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  η τιμή οροφής (Occupational Safety and Health Administration). Η ACGIH (American Conference of Governmental Industrial Hygienists) συνιστά ως όριο τιμής οροφής των ατμών του οξειδίου του καδμίου τα 50  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  και για μέση τιμή 8ωρης απασχόλησης τα 50  $\mu\text{g}$  για τη σκόνη και τα άλατα του καδμίου ([www.acgih.org](http://www.acgih.org)).

## A.5 Η ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΩΣ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

---

### A.5.1 ΡΟΦΗΣΗ

---

Η ρόφηση αναφέρεται στις διεργασίες που είναι γνωστές ως απορρόφηση (absorption) και προσρόφηση (adsorption), ενώ χρησιμοποιείται για να περιγράψει και την ιοντοανταλλαγή (ion-exchange). Η διαφορά μεταξύ προσρόφησης και απορρόφησης είναι ότι η προσρόφηση αφορά την προσκόλληση του ρύπου στην επιφάνεια ενός στερεού σωματιδίου, ενώ η απορρόφηση χαρακτηρίζει την πρόσληψη του ρύπου και την ενσωμάτωση στη φυσική δομή του στερεού.

Ο όρος ρόφηση περιλαμβάνει κάθε είδος συγκράτησης ουσιών από την εξωτερική επιφάνεια στερεών, υγρών και από την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους ή υγρών. Στο διφασικό σύστημα ρευστών-στερεών η διαχωριστική επιφάνεια αποτελεί ιδιαίτερη φάση και όχι μια οριακή γεωμετρική επιφάνεια, όπου οι φυσικές και θερμοδυναμικές ιδιότητες της κάθε φάσης μεταβάλλονται συνεχώς μεταξύ των δύο ομοιογενών φάσεων. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται στη διεπιφάνεια καλείται προσροφούμενο υλικό, ενώ η επιφάνεια πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα συσσώρευση καλείται προσροφητής ή υπόστρωμα. Το αντίθετο της προσρόφησης είναι η εκρόφηση.

Η προσρόφηση μιας ουσίας σε μια επιφάνεια οφείλεται κυρίως στη δράση των δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στα μόρια, άτομα ή ιόντα της προσροφούμενης ουσίας και την επιφάνεια του προσροφητή. Ανάλογα με τη φύση των δυνάμεων αυτών διακρίνονται δύο σημαντικές κατηγορίες προσρόφησης[40]: η φυσική, και η χημική προσρόφηση. Η φυσική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από σχετικά ασθενείς διαμοριακές δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως τύπου Van der Waals ως και ηλεκτροστατικές δυνάμεις πολώσεως. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητή δεν υπερβαίνει το 0,1 eV ανά μόριο. Αντίθετα κατά τη χημική προσρόφηση (χημειορρόφηση) η φύση των δυνάμεων είναι χημική (συνήθως ομοιοπολικοί δεσμοί). Εμφανίζονται ανακατατάξεις μεταξύ των ηλεκτρονίων του συστήματος με

αποτέλεσμα την ανάπτυξη χημικών δεσμών και το σχηματισμό ενός χημικού συστατικού που συνίσταται από το στερεό υλικό και από ένα στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. Επομένως στη χημειορρόφηση λαμβάνει χώρα πραγματική χημική αντίδραση που συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας. Ωστόσο, η χημική προσρόφηση διακρίνεται από τη χημική αντίδραση, αφού περιορίζεται στην επιφάνεια του προσροφητή.

Η προσρόφηση συνήθως περιγράφεται μέσα από τις ισόθερμες, δηλαδή, η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό υλικό ως συνάρτηση της πίεσής του (εάν αέριο) ή της συγκέντρωσής του (εάν υγρό) σε σταθερή θερμοκρασία. Η προσροφημένη ποσότητα σχεδόν πάντα κανονικοποιείται από τη μάζα του προσροφητικού υλικού επιτρέποντας τη σύγκριση των διαφορετικών υλικών. Τα πειραματικά δεδομένα συγκρίνονται με κάποιες εξισώσεις ώστε να κατανοηθεί και να ερμηνευθεί η διαδικασία. Έχουν προταθεί διάφορες εξισώσεις είτε εμπειρικές είτε βασιζόμενες σε φυσικοχημικά ή θερμοδυναμικά μοντέλα. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν η εξίσωση ισόθερμης Langmuir και η εξίσωση ισόθερμης Freundlich.

Για την κατανόηση του φαινομένου της προσρόφησης εκτός από τη μελέτη της ισορροπίας είναι απαραίτητη και η μελέτη του ρυθμού προσέγγισης στην ισορροπία, ο οποίος ρυθμίζεται από την ταχύτητα με την οποία τα μόρια της διαλυμένης ουσίας μεταφέρονται από την υγρή φάση στην επιφάνεια του στερεού. Η μεταφορά των μορίων επηρεάζεται από παράγοντες όπως το μέγεθος των σωματιδίων του στερεού και της προσροφούμενης ουσίας, τις διαστάσεις των πόρων και τις ρευστοδυναμικές συνθήκες.

Οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία για την περιγραφή των κινητικών μοντέλων είναι τα εξής:

- Η εξίσωση του κινητικού μοντέλου πρώτης τάξεως
- Η εξίσωση του κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξεως
- Η εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξεως ( ή εξίσωση Lagergren)

- Η εξίσωση κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως.

Η συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των προβλεπόμενων από τα μοντέλα τιμών έγινε υπολογίζοντας τους αντίστοιχους συντελεστές συσχέτισης (εγγύτητα τιμών  $R^2$  στο 1). Μια σχετικά υψηλή τιμή του  $R^2$  υποδεικνύει ότι το μοντέλο περιγράφει επιτυχώς το μηχανισμό της προσρόφησης.

#### **Χωρητικότητα προσρόφησης $q_t$ [41,42]**

Η ποσότητα του ρύπου που έχει απορροφηθεί από το προσροφητικό μέσο ( mg Cd ανά γραμμάριο nZVI) υπολογίστηκε, σύμφωνα με τη σχέση:

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m_s}$$

όπου:

$q_t$ : χωρητικότητα της προσρόφησης (mg/g)

$C_t$  και  $C_0$ : είναι οι συγκεντρώσεις του καδμίου στο διάλυμα σε χρόνο  $t$  και αρχικά, αντίστοιχα, και οι δύο εκφρασμένες σε mg/L

$V$  : είναι ο όγκος του διαλύματος των αποβλήτων, εκφρασμένος σε L

$m_s$ : είναι η μάζα του nZVI, εκφρασμένη σε g.

#### **A.5.2 ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΚΙΝΗΤΙΚΗΣ**

---

##### **Η εξίσωση κινητικής πρώτης τάξεως**

Το μοντέλο αυτό προϋποθέτει ότι ο ρυθμός της προσρόφησης επηρεάζεται από τη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο απόβλητο διάλυμα και τον αριθμό των ελεύθερων θέσεων για προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή. Τότε, η κινητική της προσρόφησης μπορεί να περιγραφεί από μια πρώτης τάξεως

εξίσωση:  $\frac{dC}{dt} = -kC ,$

ολοκληρώνοντας την εξίσωση προκύπτει η εξίσωση:

$$C_t = C_0 \cdot \exp(-k_1 t)$$

Η εξίσωση μπορεί να αναδιαμορφωθεί για να αποκτήσει τη γραμμική μορφή της εξίσωσης :

$$\ln C_t = \ln C_0 + (-k_1) \cdot t$$

όπου  $C_t$  και  $C_0$  είναι οι συγκεντρώσεις του ρύπου στο διάλυμα σε χρόνο  $t$  και αρχικά, αντίστοιχα, και οι δύο εκφρασμένες σε mg/L και  $k_1$  είναι η σταθερά της ταχύτητας για εξίσωση πρώτης τάξεως εκφρασμένη σε  $\text{h}^{-1}$ .

### Η εξίσωση κινητικής δευτέρας τάξεως

Η κινητική της προσρόφησης μπορεί επίσης να περιγραφεί από μια δευτέρας τάξεως εξίσωση:

$$\frac{dC}{dt} = -kC^2,$$

Ολοκληρώνοντας την παραπάνω εξίσωση προκύπτει η

$$Ct = \frac{C_0}{1 + k_2 t}$$

Η τελευταία μπορεί να αναδιαμορφωθεί για να αποκτήσει τη γραμμική μορφή της εξίσωσης :

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_0} + k_2 t$$

όπου  $C_t$  και  $C_0$  είναι οι συγκεντρώσεις του ρύπου στο διάλυμα σε χρόνο  $t$  και αρχικά, αντίστοιχα, και οι δύο εκφρασμένες σε mg/L και  $k_2$  είναι η σταθερά της ταχύτητας για εξίσωση δευτέρας τάξεως εκφρασμένη σε  $(\text{L/mg}) \text{ h}^{-1}$ .

### Η εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξεως ( ή εξίσωση Lagergren)

Η εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξεως ή εξίσωση Lagergren εκφράζεται γενικά ως εξής:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

όπου  $q_e$  και  $q_t$  είναι οι χωρητικότητες προσρόφησης (εκφρασμένες σε mg/g) στην κατάσταση ισορροπίας και τη χρονική στιγμή  $t$  (εκφρασμένη σε h) αντίστοιχα, και  $k_1$  είναι η σταθερά της ταχύτητας ψευδο-πρώτης τάξεως, εκφρασμένη σε  $h^{-1}$ . Μετά την ολοκλήρωση και την εφαρμογή των οριακών συνθηκών:  $q = 0$  σε  $t = 0$  και  $q = q_t$  σε  $t \neq 0$ , έχουμε τα ακόλουθο αποτέλεσμα:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t$$

### Η εξίσωση κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως

Η διαφορική μορφή που περιγράφει την εξίσωση ψευδο-δευτέρας τάξεως έχει ως εξής:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2$$

όπου  $q_e$  και  $q_t$  είναι οι χωρητικότητες προσρόφησης (εκφρασμένες σε mg/g) στην κατάσταση ισορροπίας και τη χρονική στιγμή  $t$  (εκφρασμένη σε h) αντίστοιχα. Μετά την ολοκλήρωση και την εφαρμογή των οριακών συνθηκών:  $q = 0$  σε  $t = 0$  και  $q = q_t$  σε  $t \neq 0$ , έχουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

όπου  $k_2$  είναι η σταθερά της ταχύτητας προσρόφησης, εκφρασμένη σε  $g/(mg \cdot h)$ . Εάν η εξίσωση κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως είναι ισχύουσα, τότε το διάγραμμα του  $t/q_t$  σε σχέση με το  $t$  θα πρέπει να δίνει ευθεία γραμμή, από την οποία οι τιμές του  $k_2$  και  $q_e$  μπορούν να προσδιοριστούν από το σημείο τομής και την κλίση του διαγράμματος, δηλαδή,  $q_e = 1/\text{slope}$  και  $k_2 = \text{slope}^2 / \text{τομή}$ .

### A.5.3 ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ

#### Η εξίσωση ισόθερμης Langmuir

Η εξίσωση αυτή αναπτύχθηκε για την περιγραφή της ρόφησης αερίων σε στερεές επιφάνειες [43].

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$$

$K_L$  : σταθερά ισορροπίας Langmuir ( $L \cdot g^{-1}$ )

$q_e$  : χωρητικότητα προσρόφησης (mg/g)

$q_m$  : μέγιστη ποσότητα προσροφημένης ουσίας ανά γραμμάριο προσροφητή (mg/g)

$C_e$  : συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία (mg/L)

Βάσει των παραπάνω εξισώσεων εάν γίνει διάγραμμα του  $1/q_e$  έναντι του  $1/C_e$  τότε μπορούν να υπολογιστούν οι σταθερές  $q_m$  και  $K_L$ .

Οι προϋποθέσεις για την παραγωγή της εν λόγω ισόθερμου είναι οι παρακάτω:

- Υπάρχει σταθερός αριθμός θέσεων ρόφησης στο προσροφητικό υλικό.
- Σε κατάσταση ισορροπίας, σχηματίζεται μία μόνο στοιβάδα προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό υλικό (χημειορόφηση).
- Η θερμότητα ρόφησης ( $\Delta H$ ) είναι σταθερή για όλα τα σημεία, δηλαδή υπάρχει ομοιογενής επιφάνεια προσροφητικού υλικού.
- Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν.

### Η εξίσωση ισόθερμης Freundlich

Η ισόθερμος Freundlich είναι εφαρμόσιμη τόσο σε μονοστρωματική (χημειορρόφηση) όσο και σε πολυστρωματική προσρόφηση (φυσιορρόφηση). Η χρήση της βασίζεται στην υπόθεση ότι το προσροφόμενο υλικό προσροφάται επάνω σε ετερογενή επιφάνεια.

Ο Freundlich θεώρησε ότι η ισόθερμος σχηματίζεται από μια σειρά μονομοριακών στοιβάδων οι οποίες είναι προσροφημένες σε μια επιφάνεια η οποία αποτελείται από ετερογενή κέντρα. Στην περίπτωση αυτή, το ολικό ποσό που προσροφάται είναι ίσο με το άθροισμα των ισόθερμων Langmuir, το καθένα με τη δική του θερμότητα προσρόφησης. Επίσης σύμφωνα με το Freundlich, σε μεγάλες καλύψεις υφίσταται αλληλεπίδραση μεταξύ των ροφημένων μορίων.

Όπως η ισόθερμος Langmuir, έτσι και η ισόθερμος Freundlich αποτελεί διπαραμετρική εξίσωση. Οι παράμετροι  $K_F$  και  $1/n$  μπορούν να προσδιορισθούν από την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων με τη χρήση της παρακάτω σχέσης :



$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση, εάν τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης παρασταθούν σε άξονες  $\log q_e$  και  $\log C_e$ , θα διαγράφουν ευθεία γραμμή (εφόσον λαμβάνει χώρα προσρόφηση κατά Freundlich). Οι παράμετροι  $K_F$  και  $1/n$  της ισόθερμου, μπορούν τότε εύκολα να προσδιορισθούν από την τεταγμένη επί την αρχή και την κλίση της εν λόγω ευθείας αντίστοιχα.

$q_e$  : χωρητικότητα προσρόφησης (mg/g)

$C_e$  : συγκέντρωση ισορροπίας προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα (mg/L)

$K_F$  : σταθερά Freundlich (ένδειξη της μέγιστης ποσότητας προσρόφησης)

$(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})(\text{L} \cdot \text{mg})^{1/n}$

$n$  : εκθέτης Freundlich ενδεικτικός της έντασης της προσρόφησης, που ποικίλλει ανάλογα με την ετερογένεια του στερεού προσροφητικού υλικού [44].

---

## ΜΕΡΟΣ Β΄

---

ΟΡΓΑΝΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΥ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΘΗΚΑΝ ΓΙΑ ΤΟ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟ ΤΟΥ  
ΥΛΙΚΟΥ

### B.1 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΦΘΟΡΙΣΜΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-X {XRF}

---

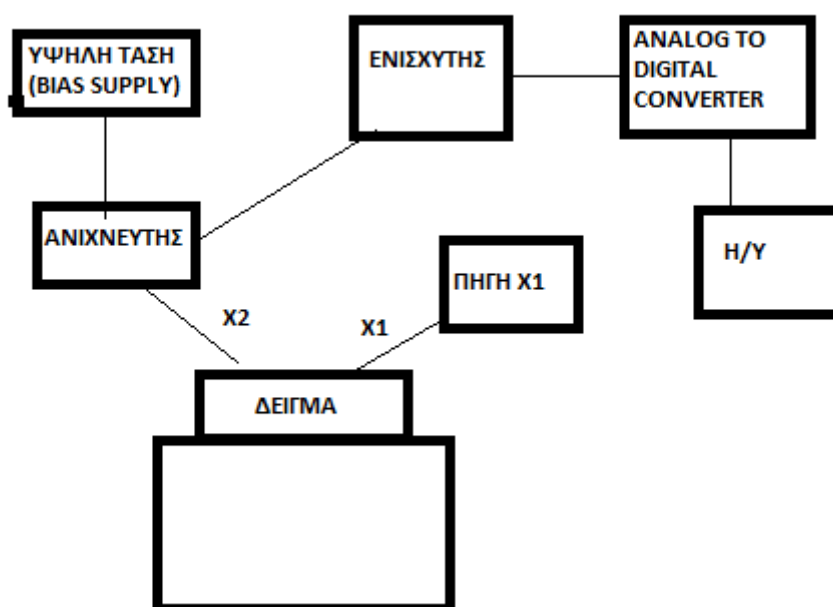
Η τεχνική της φασματομετρίας ακτίνων - X φθορισμού (X - Ray Fluorescence) είναι μια ευρέως διαδεδομένη αναλυτική τεχνική. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά της τεχνικής XRF είναι ο ταυτόχρονος και γρήγορος προσδιορισμός στοιχείων από όλο σχεδόν τον περιοδικό πίνακα ( $Z = 14 - 92$ ), αλλά και η μεγάλη ευαισθησία στην ανάλυση με ανιχνευτικά όρια που κυμαίνονται μέχρι την περιοχή των ppm (mg/L). Κατά την ακτινοβολήση ενός ατόμου με φωτόνια κατάλληλης ενέργειας μπορούμε να απομακρύνουμε ένα ηλεκτρόνιο από την ατομική του τροχιά. Όταν ένα ηλεκτρόνιο απομακρύνεται από εσωτερική στοιβάδα του ατόμου, ηλεκτρόνιο από ανώτερη στοιβάδα, υψηλότερης ενέργειας μεταφέρεται στην στοιβάδα του απομακρυσμένου ηλεκτρονίου και καλύπτει το κενό. Η μετάβαση αυτή γίνεται σύμφωνα με τους κανόνες της κβαντικής θεωρίας και συνοδεύεται από εκπομπή χαρακτηριστικού ποσού ενέργειας. Από αυτήν τη δευτερογενώς εκπεμπόμενη ακτινοβολία γίνεται ο ποιοτικός και, εφόσον υπάρχουν τα κατάλληλα πρότυπα, ο ποσοτικός προσδιορισμός ενός δείγματος.

#### B.1.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ XRF

---

Οι πρωτογενείς ακτίνες-X1 που εκπέμπονται από την πηγή προξενούν εκπομπή χαρακτηριστικών δευτερογενών ακτίνων-X2 από το δείγμα (φθορισμός) των οποίων οι ενέργειες είναι μικρότερες από την ενέργεια των πρωτογενών ακτίνων-X1[45], εξαρτώνται δε από τα στοιχεία που περιέχει το δείγμα. Οι χαρακτηριστικές αυτές ακτινοβολίες ανιχνεύονται στον ανιχνευτή, όπου και μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα, που στη συνέχεια ενισχύεται στον προενισχυτή και στον ενισχυτή του συστήματος. Στη συνέχεια το ενισχυμένο σήμα μετατρέπεται από αναλογικό σε ψηφιακό στον ADC (Analog to Digital Converter) και καταγράφεται στον ηλεκτρονικό υπολογιστή (H/Y). Από την ενέργειά τους προσδιορίζεται το είδος των στοιχείων του

δείγματος (ποιοτική ανάλυση) και από την έντασή τους η σύσταση του δείγματος(ποσοτική ανάλυση). Στην Εικόνα B.1.1 φαίνεται μια σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας ενός φασματοφωτομέτρου XRF.



Εικόνα B.1.1: Διάταξη XRF

Υπάρχουν δύο ειδών φασματόμετρα φθορισμού ακτίνων Χ, αυτά που κάνουν ανάλυση με διαχωρισμό της ενέργειας της ακτινοβολίας (EDS) και αυτά που κάνουν την ανάλυση με διαχωρισμό του μήκους κύματος (WLD).

Το φασματόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες της εργασίας ήταν το S2 Ranger της εταιρίας Bruker του εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

## B.2 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ {AAS}

Οι βασικές αρχές λειτουργίας στις οποίες βασίζεται η Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης (ΦΑΑ) μπορούν να διατυπωθούν ως εξής:

- Όλα τα άτομα μπορούν να απορροφούν ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία. Όταν τα άτομα απορροφούν ακτινοβολία, τα ηλεκτρόνια τους από τη θεμελιώδη κατάσταση διεγείρονται σε υψηλότερης ενέργειας τροχιές.

- ii. Τα μήκη κύματος στα οποία απορροφάται ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία είναι χαρακτηριστικό του κάθε χημικού στοιχείου.

Κάθε μετάπτωση από τις διάφορες ηλεκτρονιακές στάθμες χαρακτηρίζεται από διαφορετική ενέργεια που αντιστοιχεί σε διαφορετικό μήκος κύματος. Στη ΦΑΑ ενδιαφέρουν οι μεταπτώσεις που ξεκινούν από τη θεμελιώδη κατάσταση και καταλήγουν σε μια διεγερμένη. Στο ατομικό φάσμα ενός στοιχείου οι μεταπτώσεις αυτές αντιστοιχούν στις ονομαζόμενες γραμμές συντονισμού γ. Το ποσό της ακτινοβολίας που απορροφάται είναι ανάλογο της συγκέντρωσης των απορροφούντων ατόμων στο δείγμα. Δηλαδή ισχύει ο νόμος των Lambert-Beer [46].

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T = e \cdot b \cdot c, \quad [B.1]$$

όπου

A : είναι η απορρόφηση της ακτινοβολίας από το δείγμα

P<sub>0</sub> : είναι η ισχύς της εξερχόμενης ακτινοβολίας

T: είναι η διαπερατότητα

b είναι η απόσταση που διανύει η δέσμη της ακτινοβολίας

e: μοριακή απορροφητικότητα

c: συγκέντρωση

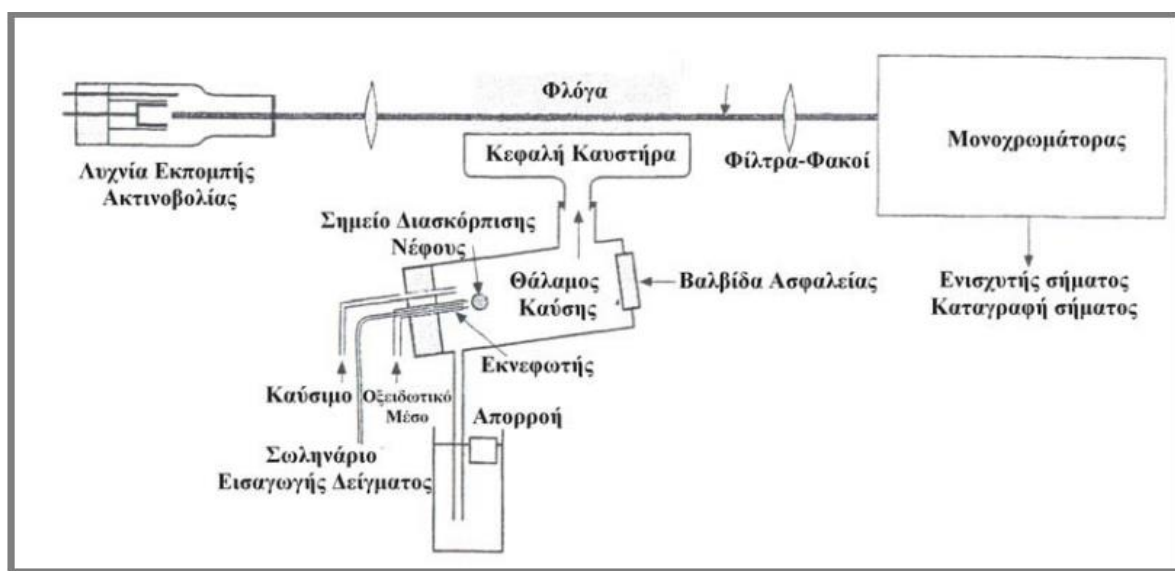
για την ποσοτική ανάλυση με τις μεθόδους ΦΑΑ, μετريέται πρώτα η απορρόφηση μιας σειράς πρότυπων διαλυμάτων των οποίων η συγκέντρωση είναι γνωστή, κατασκευάζεται καμπύλη αναφοράς και κατόπιν μετρίεται η απορρόφηση των άγνωστων δειγμάτων και συγκρίνονται με εκείνες των προτύπων.

### B.2.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΟΥ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ

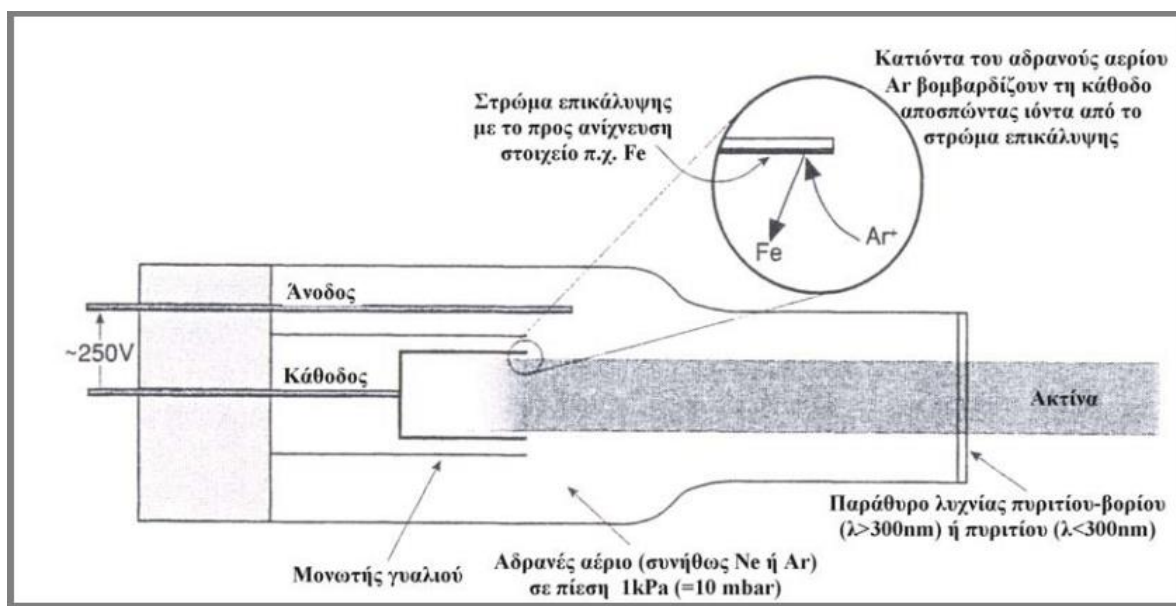
---

Ένα φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης αποτελείται από τα εξής βασικά τμήματα (Εικόνα B.2.1):

1. **Μια πηγή χαρακτηριστικής ακτινοβολίας.** Στη ΦΑΑ για την ανάλυση κάθε στοιχείου, συνήθως χρησιμοποιείται διαφορετική πηγή ακτινοβολίας. Ως επί το πλείστον χρησιμοποιούνται καθοδικές λυχνίες, οι λεγόμενες Λυχνίες Κοίλης Καθόδου(H.C.L)(Hollow Cathode Lamp). Η Εικόνα Β.2.2 παρουσιάζει τη διάταξη μιας κυλινδρικής λυχνίας.
2. **Ένα ατομοποιητή** για τη δημιουργία ελεύθερων ατόμων, συνήθως με τη βοήθεια της θερμότητας.
3. **Ένα μονοχρώματα** για την επιλογή και απομόνωση μιας στενής περιοχής από την εκπεμπόμενη ακτινοβολία.
4. **Έναν ανιχνευτή** για τη μέτρηση του ποσοστού ακτινοβολίας. Η εκπεμπόμενη από την πηγή ακτινοβολία αφού απομονωθεί από το μονοχρώματα, πρέπει να μετατραπεί σε ηλεκτρικό σήμα, να ενισχυθεί και στη συνέχεια να μετρηθεί. Αυτή η μετατροπή στα φασματοφωτόμετρα ατομικής απορρόφησης γίνεται σχεδόν αποκλειστικά σε φωτοπολλαπλασιαστές, διότι κανένας άλλος τύπος ανιχνευτή δεν παρέχει ανάλογη ευαισθησία στην περιοχή μήκους κύματος που γίνονται οι αναλύσεις ατομικής απορρόφησης.
5. Ηλεκτρονικό όργανο επεξεργασίας του σήματος.



Εικόνα Β.2.1: Διάταξη φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (Gill 1997)[46]



Εικόνα Β.2.2: Διάταξη κυλινδρικής λυχνίας [46]

Ο τρόπος ανάλυσης με φλόγα είναι ο πιο συνηθισμένος για τη ΦΑΑ παρόλο που τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί και μέθοδοι χωρίς φλόγα. Η φλόγα είναι μια χημική αντίδραση που γίνεται σε αέρια φάση. Η ιδανική φλόγα πρέπει να απελευθερώνει την απαιτούμενη ποσότητα θερμικής ενέργειας για τη διάσπαση των χημικών δεσμών του δείγματος. Διαφορετικά δείγματα απαιτούν διαφορετικά είδη φλόγας, τα οποία επιτυγχάνονται με κατάλληλους συνδυασμούς καυσίμων και οξειδωτικού.

Ο τύπος της συσκευής που χρησιμοποιήθηκε είναι με φλόγα. Το μοντέλο του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας της σχολής Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, είναι το A Analyst 100 της Perkin Elmer.

### Β.3 ΦΑΣΜΑΤΟΜΕΤΡΙΑ ΜΑΖΑΣ ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟΥ ΠΛΑΣΜΑΤΟΣ {ICP-MS}

Η φασματομετρία μάζας με πηγή επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα (ICP-MS) είναι η σύζευξη δύο τεχνικών. Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι μια πηγή ιόντων για την ανόργανη φασματομετρία μάζας (Inorganic Mass Spectrometry) με την υψηλή θερμοκρασία που παρέχει στην περιοχή του διασπά πλήρως τις ενώσεις του

δείγματος στα άτομά τους και προσφέρει ικανοποιητικό ιονισμό των περισσότερων στοιχείων του περιοδικού πίνακα[47].

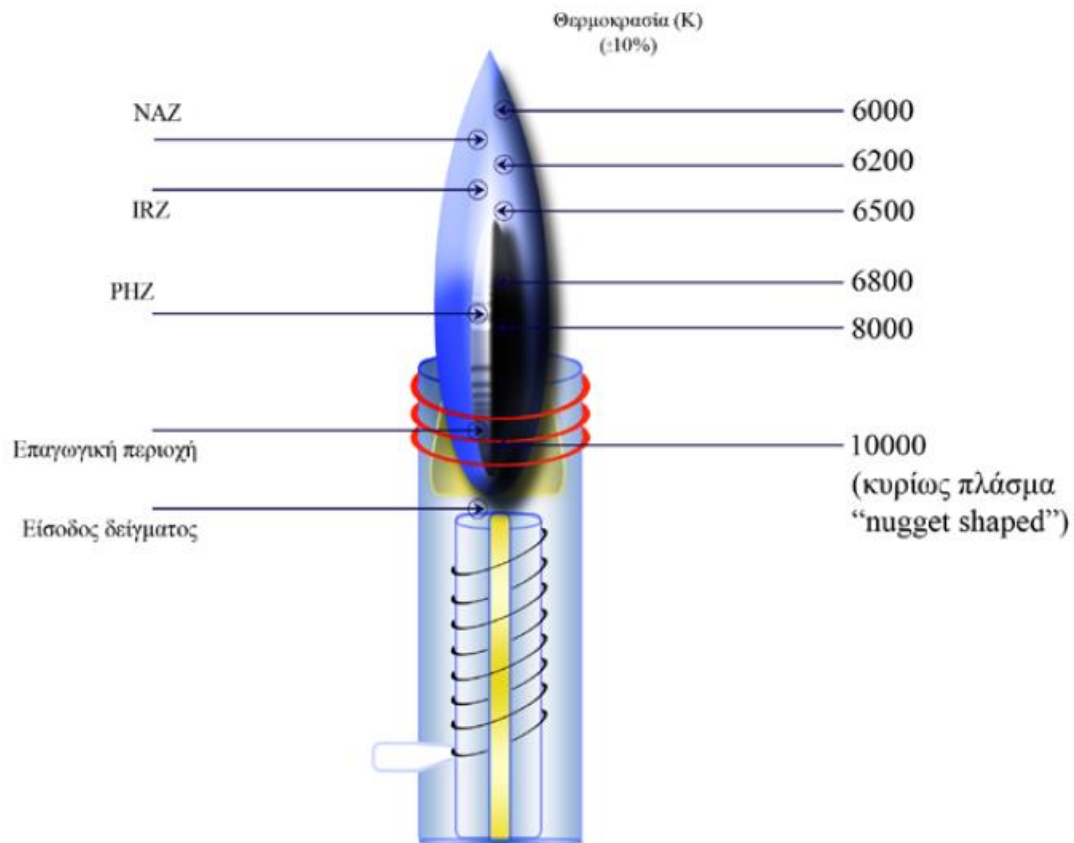
Έτσι σχεδόν όλα τα στοιχεία του περιοδικού πίνακα μπορούν να προσδιοριστούν με την τεχνική ICP-MS. Με όρια ανίχνευσης 0,01-1ng/mL, η τεχνική εφαρμόζεται επιτυχώς στους τομείς της γεωχημικής έρευνας, του περιβάλλοντος, της πυρηνικής χημείας κ.α.

### B.3.1 ΕΠΑΓΩΓΙΚΑ ΣΥΖΕΥΓΜΕΝΟ ΠΛΑΣΜΑ- ICP

---

Το πλάσμα περιγράφεται γενικά ως «*αέριο που περιέχει θετικά ιόντα και ελεύθερα ηλεκτρόνια ουδέτερου κατά προσέγγιση φορτίου*». Το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα είναι ένας ειδικός τύπος πλάσματος που τροφοδοτείται με ισχύ από μια γεννήτρια ραδιοσυχνότητας εξ επαγωγής. Τα αέρια που χρησιμοποιούνται είναι το αργό, ήλιο και αέρας. Τα πιο διαδεδομένα είναι το αργό και ακολουθεί το ήλιο, διότι παρουσιάζουν καλύτερα χαρακτηριστικά για ατομοποίηση, ιονισμό και διέγερση του προσδιοριζόμενου στοιχείου και επιπλέον είναι ευρύτατα διαθέσιμα στο εμπόριο.

Το πλάσμα (ICP) δημιουργείται μέσα στο πυρσό(torch) ο οποίος αποτελείται από τρεις ομόκεντρους σωλήνες χαλαζία, που περιβάλλονται από σπείρες επαγωγικού πηνίου συνδεδεμένου με μια γεννήτρια υψηλής ραδιοσυχνότητας (Εικόνα B.3.1). Το πλάσμα δημιουργείται όταν το αδρανές αέριο (αργό) περάσει μέσα από το δεύτερο εσωτερικό σωλήνα χαλαζία και με τη βοήθεια ηλεκτρικής εκκένωσης (σπινθήρας) σχηματιστούν ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία επιταχύνονται υπό την επίδραση μαγνητικού πεδίου και συγκρούονται με άτομα αργού σχηματίζοντας ιόντα και επιπλέον ελεύθερα ηλεκτρόνια, δημιουργώντας έτσι ένα κατάλληλο περιβάλλον ατομοποίησης και διέγερσης. Αυτό το περιβάλλον είναι το επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα, θερμοκρασίας μέχρι 6000 K στην περιοχή που ονομάζεται συνήθως αναλυτική ζώνη (NAZ, Normal Analytical Zone) όπως φαίνεται στην Εικόνα B.3.1, όπου παρουσιάζονται οι διάφορες θερμοκρασιακές περιοχές της φλόγας.



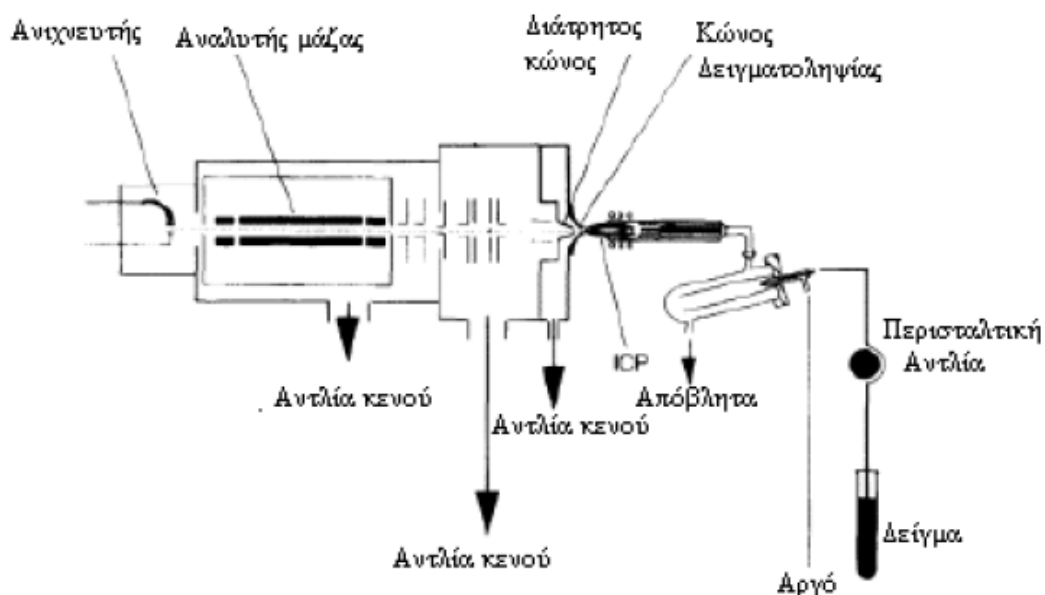
Εικόνα Β.3.1: Θερμοκρασιακές περιοχές και ζώνες σε μια τυπική πηγή επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος[47].

### Β.3.2 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ ΤΟΥ ICP-MS

Ένα όργανο ICP-MS έχει σαν ατομοποιητή το ICP . Τα κυριότερα μέρη του οργάνου παρουσιάζονται στην Εικόνα Β.3.2 και είναι:

1. Το σύστημα εισαγωγής δείγματος
2. Η πηγή ιόντων ICP
3. Το σύστημα εισαγωγής των ιόντων
4. Σύστημα κενού
5. Ο αναλυτής μάζας
6. Ο ανιχνευτής των ιόντων
7. Ο ηλεκτρονικός υπολογιστής με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η διαχείριση και η αποτίμηση των δεδομένων.





Εικόνα Β.3.2: Τα μέρη ενός φασματομέτρου μάζας με επαγωγικά συζευγμένο πλάσμα[47].

Το μοντέλο του οργάνου που χρησιμοποιήθηκε ήταν το 7500CX της Agilent, του εργαστηρίου Υδρογεωχημικής Μηχανικής και Αποκατάστασης Εδαφών, στο τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος.

## Β.4 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X {XRD}

Το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων-X πάνω στους κρυστάλλους οφείλεται στην αλληλεπίδραση τους με τα ηλεκτρόνια των ατόμων των κρυστάλλων, που έχει σαν αποτέλεσμα τη σκέδαση των ακτίνων-X. η ικανότητα ενός ατόμου να σκεδαννύει ακτίνες-X είναι, μεταξύ άλλων, ανάλογη προς τον αριθμό των ηλεκτρονίων του. Κατά τη σύγκρουση των ακτίνων-X με τα ηλεκτρόνια των ατόμων τα ηλεκτρόνια ωθούνται[48]:

- α) σε εξαναγκασμένες ταλαντώσεις και ταυτόχρονη εκπομπή ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας-X (κλασσική σκέδαση) και
- β) σε ακτινοβολία μικρότερης συχνότητας από ότι της πρωτογενούς ακτινοβολίας, ως επακόλουθο αλμάτων τους από διάφορες ενεργειακές στάθμες σε άλλες ή και εξοστρακισμό των εξωτερικών ηλεκτρονίων από τα άτομα(σκέδαση COMPTON).

Τα άτομα γίνονται έτσι σημεία από τα οποία εκπέμπονται κύματα, τα οποία στη περίπτωση της κλασσικής σκέδασης είναι σύμφωνα και κατά συνέπεια είναι δυνατόν να συμβάλλουν με αποτέλεσμα να προκύπτουν λόγω διαφορών φάσης, διαφορές των εντάσεων τους. Όταν η διάταξη των ατόμων είναι μια περιοδική κανονικά επαναλαμβανόμενη διάταξη, αποτέλεσμα της κλασσικής σκέδασης των ακτίνων-Χ στα άτομα, είναι το φαινόμενο της περίθλασης ακτίνων-Χ.

Τα μήκη κύματος των ακτίνων Χ είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τις αποστάσεις των ατόμων στα κρυσταλλικά υλικά. Έτσι οι κρύσταλλοι δρουν σαν φράγματα περίθλασης για τις ακτίνες Χ. Εφόσον τα άτομα είναι διατεταγμένα περιοδικά στο πλέγμα, οι σκεδαζόμενες ακτίνες έχουν μια ορισμένη συσχέτιση φάσης μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να εμφανίζεται απόσβεση στις περισσότερες διευθύνσεις σκέδασης εκτός από αυτές όπου εμφανίζεται ενίσχυση λόγω συμβολής.

Η συνθήκη για ενισχυτική συμβολή δίνεται από τον νόμο του Bragg:

$$n_B \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta_B \quad \text{[B.2]}$$

όπου:

- $\lambda$ : το μήκος κύματος της ακτινοβολίας,
- $d$ : η απόσταση των επιπέδων στην εξεταζόμενη κρυσταλλογραφική διεύθυνση,
- $\theta_B$ : η γωνία περίθλασης(ή γωνία Bragg),
- $n_B$ : ένας ακέραιος που δείχνει την τάξη της περιθλώμενης ακτινοβολίας.

Οι τεχνικές περίθλασης ακτίνων –Χ από σκόνη βασίζονται στο ότι το φάσμα περίθλασης (fraction pattern) των ακτίνων-Χ είναι μοναδικό για κάθε κρυσταλλική ουσία. Επομένως αν υπάρχει πλήρης ταύτιση μεταξύ των φασμάτων περίθλασης του αγνώστου και του πρότυπου δείγματος, η χημική ταυτοποίηση θεωρείται βέβαιη.

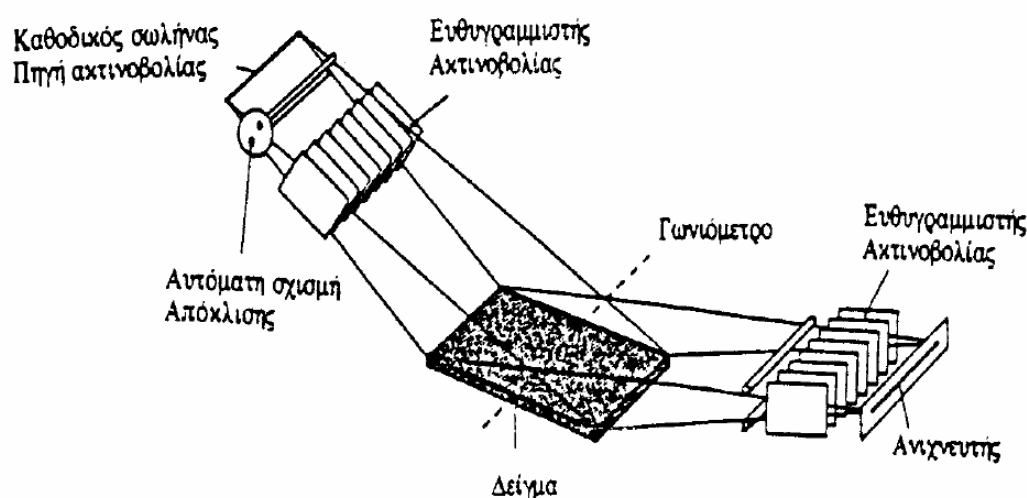
#### Β.4.1 ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑ ΤΟΥ ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΟΥ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.

Με τη μέθοδο του περιθλασιμέτρου ακτίνων-Χ είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεων των ακτίνων-Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως.

Οι ακτίνες Χ που εκπέμπονται από την άνοδο περνούν από ένα αυτόματο διάφραγμα απόκλισης, από τον κύριο ευθυγραμμιστή των ακτίνων και πέφτουν πάνω στο δείγμα το οποίο με τη βοήθεια του γωνιομέτρου μπορεί να περιστρέφεται δημιουργώντας κάθε φορά διαφορετική γωνία πρόσπτωσης. Η περιθλώμενη ακτινοβολία περνά από ένα διάφραγμα διάχυσης από το δευτερεύοντα ευθυγραμμιστή και καταλήγει σε ένα ανιχνευτή. Τα δεδομένα συλλέγονται με το κατάλληλο λογισμικό και δίνουν το φάσμα της προς εξέτασης ουσίας.

Στην Εικόνα Β.4.1 φαίνεται η διάταξη του περιθλασίμετρου κόνεως ακτίνων Χ. Για την εκτέλεση των πειραμάτων της περίθλασης ακτίνων-Χ χρησιμοποιήθηκε το όργανο D8 Advance της εταιρίας Bruker AXS του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, με πηγή ακτίνων-Χ CuKα ( $\lambda=1.54184 \text{ \AA}$ ) και καταμετρητή LynxEye με φίλτρο Ni. Οι συνθήκες μελέτης ήταν: από  $4-70^\circ$ , με βήμα  $0,02^\circ/0,2 \text{ sec}$ , τάση ρεύματος 35 KV και ένταση ρεύματος 35 mA.

Τα ακτινοδιαγράμματα μελετήθηκαν με το υπολογιστικό πακέτο Eva Diffracplus.



Εικόνα Β.4.1: Σχηματική απεικόνιση της διάταξης του περιθλασίμετρου ακτίνων Χ.

#### B.4.2 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΟΥ ΜΕΓΕΘΟΥΣ ΚΟΚΚΩΝ

Το μέγεθος  $L$  των κρυσταλλιτών δίνεται από την προσεγγιστική σχέση **B.3** [49] (εξίσωση Scherrer):

$$L = \frac{K \cdot \lambda}{\cos\theta \cdot B} \quad [\text{B.3}]$$

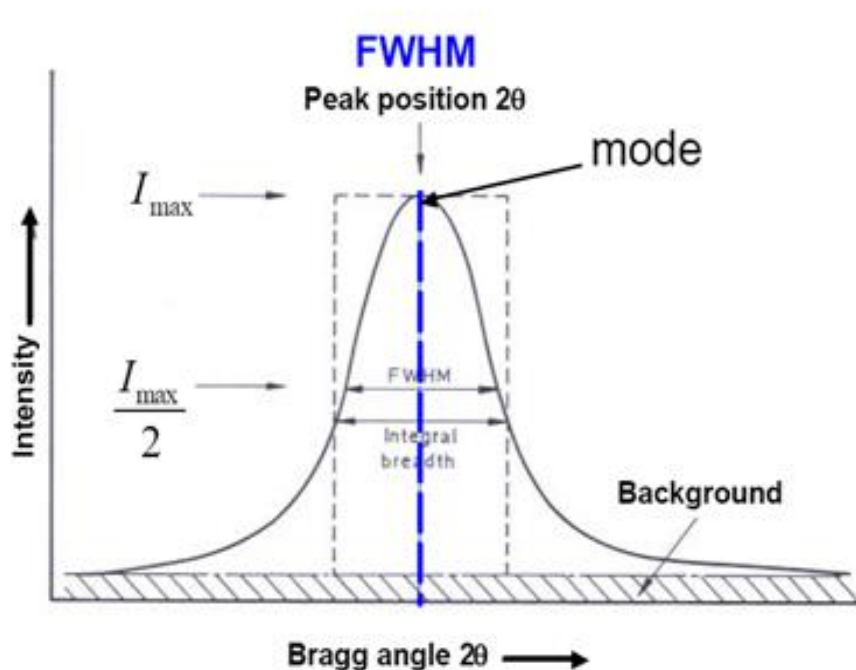
Όπου  $\lambda$ : το μήκος κύματος σε nm,

$\theta$ : η γωνία Bragg

$K$ : η σταθερά Scherrer, σχετίζεται με το σχήμα του κρυστάλλου, για σφαιρικό σχήμα θεωρείται ίση με 0,9

$B$ : το πλάτος του σήματος στο μισό της μέγιστης έντασης (ή FWHM) σε rad.

Η ανάλυση χρησιμοποιεί το πλάτος του σήματος στο μισό του μεγίστου (**Full Width at Half Maximum FWHM**) [Εικόνα B.4.2.] . Καθώς το μέγεθος των κόκκων μειώνεται το πλάτος του σήματος διευρύνεται.



Εικόνα B.4.2: Υπολογισμός του πλάτους σήματος στο μισό της κορυφής της έντασης (FWHM).

## B.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΗΣ ΕΙΔΙΚΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΚΑΤΑΝΟΜΗΣ ΤΩΝ ΠΟΡΩΝ ΜΕ ΦΥΣΙΚΗ ΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΟΥ (BET).

---

Η μέθοδος BET, σύμφωνα με τη θεωρία των Brunauer, Emmett και Teller (1938) (B.E.T.), στηρίζεται στη ρόφηση αερίου σε στερεό. Συγκεκριμένα όταν ένα δείγμα στερεού περιβάλλεται με ένα ροφημένο στρώμα αερίου, με την κατάλληλη οργανολογία μπορεί να ανιχνευθεί η επιφανειακή τραχύτητα αλλά και η εσωτερική δομή των πόρων σε ατομικό επίπεδο. Επομένως το φαινόμενο της ρόφησης αερίου σε στερεές επιφάνειες είναι ένα πολύ σημαντικό εργαλείο για να πάρει κανείς πληροφορίες σχετικά με τη μορφολογία επιφανειών και τη μικροδομή των υλικών.

### B.5.1 ΡΟΦΗΣΗ ΑΕΡΙΟΥ ΣΕ ΣΤΕΡΕΟ.

---

Γενικά, ρόφηση, ως ένα βαθμό, πάντοτε συμβαίνει όταν μια καθαρή στερεή επιφάνεια έρχεται σε επαφή με ένα αέριο. Αυτό γίνεται αντιληπτό από τη μείωση της πίεσης του αερίου και την αύξηση του βάρους του στερεού. Μετρώντας τις μεταβολές αυτές, μετά την αποκατάσταση ισορροπίας μεταξύ αερίου και στερεού, μπορεί να υπολογιστεί το ποσό του αερίου που ροφήθηκε το οποίο θα εξαρτάται από την απόλυτη θερμοκρασία  $T$ , την πίεση  $P$ , και το δυναμικό αλληλεπίδρασης  $E$  μεταξύ αερίου και στερεού. Η γραφική παράσταση του ποσού που ροφάται συναρτήσει της πίεσης  $P$  υπό σταθερή θερμοκρασία ονομάζεται ισόθερμος ρόφησης για τη συγκεκριμένη διεπιφάνεια στερεού-αερίου. Το δυναμικό ρόφησης είναι εκείνο που κάνει την ισόθερμο ρόφησης χαρακτηριστική για το ζεύγος στερεού-αερίου, καθώς εξαρτάται από τις ιδιότητες τους αλλά και την έκταση της ρόφησης.

### B.5.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

---

Το δείγμα, αφού ξηρανθεί και αφαιρεθεί κάθε ίχνος υγρασίας, τοποθετείται σ' ένα γυάλινο σωλήνα ειδικής κατασκευής και συνδέεται αεροστεγώς στη συσκευή.

Αρχικά, γίνεται βαθμονόμηση της συσκευής με την ακόλουθη διαδικασία. Σε πρώτη φάση γίνεται εκκένωση του σωλήνα, για την αφαίρεση του ατμοσφαιρικού αέρα. Στη συνέχεια, μετρείται ο νεκρός όγκος, δηλαδή ο όγκος του δοχείου που δεν καταλαμβάνεται από το δείγμα. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιείται αέριο άζωτο το οποίο συμπεριφέρεται σαν ιδανικό αέριο και ροφάται ελάχιστα από τα περισσότερα υλικά. Μετά από εκ νέου εκκένωση, το δοχείο βυθίζεται σε υγρό άζωτο και η θερμοκρασία τους μειώνεται στους 77K. Κατά την τελική φάση της βαθμονόμησης, αέριο άζωτο διοχετεύεται στο δοχείο μέχρι συγκεκριμένης και προκαθορισμένης πίεσης. Αφού πραγματοποιηθεί η παραπάνω διαδικασία οι τιμές αποθηκεύονται στη μνήμη της διάταξης.

Έπειτα όλα τα παραπάνω επαναλαμβάνονται αφού πρώτα όμως προστεθεί το προς ανάλυση δείγμα στο σωλήνα. Λόγω της ρόφησης μορίων του αερίου στην επιφάνεια του δείγματος η πίεση στο δοχείο που περιέχει το δείγμα ελαττώνεται πράγμα που οδηγεί σε επιπλέον προσθήκη αερίου ώστε αυτή να διατηρηθεί σταθερή. Συνεχείς επαναλήψεις οδηγούν στην αποκατάσταση ισορροπίας στην πίεση αυτή. Ο όγκος που συνολικά ροφήθηκε υπολογίζεται από την πτώση πίεσης σε κάθε επανάληψη. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται για την επόμενη τιμή σχετικής πίεσης μέχρι τη συμπύκνωση του αερίου στην επιφάνεια σε σχετική πίεση ίση με τη μονάδα. Σαν αποτέλεσμα της όλης διαδικασίας παίρνουμε τα ζεύγη ( $P/P_0$ ,  $V$ ) της σχετικής πίεσης και του αντίστοιχου ροφούμενου όγκου. Η γραφική παράσταση αυτών μας δίνει την ισόθερμο ρόφησης για το συγκεκριμένο δείγμα στη συγκεκριμένη θερμοκρασία από την οποία με βάση κάποια θεωρία ρόφησης μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για την ειδική επιφάνεια και την κατανομή πόρων του υλικού. Ουσιαστικά η μέτρηση λαμβάνεται από την διαφορά της ποσότητας αερίου στο κενό και το γεμάτο με δείγμα σωλήνα.

Το μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία για τον προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας είναι το Nova 2200 της Quantachrome του εργαστηρίου Εμπλουτισμού στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

## B.6 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM)

---

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Electron Microscope) επιτρέπει την παρατήρηση επιφάνειας στερεών με υψηλή ευκρίνεια και σε συγκεκριμένα σημεία εστίασης με τη χρήση ηλεκτρονικής δέσμης [50]. Για τη δημιουργία ειδώλου του προς εξέταση αντικειμένου σε μια οθόνη, το SEM χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια και ηλεκτρομαγνητικούς φακούς. Εκτός από την παρατήρηση του δείγματος σε μεγάλη μεγέθυνση, το SEM μπορεί να δώσει και στοιχειακή μικροανάλυση των συστατικών στο σημείο παρατήρησης, αφού συνδιαστεί με EDS (Energy Dispersive Spectrometry). Ο βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια προκαλεί τη διέγερση των ατόμων στην περιοχή εστίασης και την επακόλουθη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας και ακτίνων X που είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο. Πιο συγκεκριμένα, αναλύει την ένταση και το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, επιτρέποντας έτσι τη στοιχειακή ανάλυση στο εξεταζόμενο σημείο.

### B.6.1 ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ

---

Το SEM αποτελείται από:

- α. την ηλεκτρονική οπτική κολόνα
- β. το θάλαμο δοκιμών και ανιχνευτών.

Η ηλεκτρονική οπτική κολόνα περιέχει το θάλαμο ηλεκτρονικού πιστολιού (electron gun) όπου γεννιέται η δέσμη ηλεκτρονίων και από την περιοχή ηλεκτρομαγνητικών φακών, οι οποίοι εστιάζουν τη δέσμη σε ένα πάρα πολύ μικρό σημείο (beam spot, probe) με όσο το δυνατόν μεγάλη πυκνότητα ηλεκτρονίων. Η εστιασμένη ηλεκτρονική δέσμη (probe) προσπίπτει στην επιφάνεια του δοκιμίου που δημιουργεί εκπομπές ανάλογα με τις ιδιότητες του υλικού στο σημείο πρόσπτωσης. Επίσης η δέσμη σαρώνει την επιφάνεια του δοκιμίου σε παράλληλες ευθείες γραμμές μέσα σε ένα πάρα πολύ μικρό τετράγωνο και προβάλλει την επιφάνεια αυτή στην οθόνη του υπολογιστή, δημιουργώντας έτσι μια μεγάλη μεγέθυνση. Βασική αρχή του SEM είναι λοιπόν, ο συγχρονισμός της σάρωσης της δέσμης με τη

σάρωση μιας εξωτερικής οθόνης. Όσο μικρότερη είναι η επιφάνεια σάρωσης, τόσο μεγαλύτερη είναι η μεγέθυνση.

Τα δείγματα εξετάστηκαν στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL 5400 συνδεδεμένο με το σύστημα μικροανάλυσης EDS INCA ENERGY 300 της εταιρίας OXFORD στο εργαστήριο Πετρολογίας και Οικονομικής Γεωλογίας στη Σχολή Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

Το προς εξέταση υλικό πρέπει να είναι καλός αγωγός του ηλεκτρισμού. Αυτός ο περιορισμός οφείλεται στο ότι το ηλεκτρικό ρεύμα της δέσμης πρέπει να κλείνει το κύκλωμα, αλλιώς θα συσσωρεύεται πάνω στην εξεταζόμενη επιφάνεια, εάν το αντικείμενο δεν είναι γειωμένο ή είναι μονωτής του ηλεκτρικού ρεύματος. Με τη διαρκή συσσώρευση φορτίου (charging) πολύ γρήγορα το αντικείμενο αποκτά αρνητικό δυναμικό που αντιτίθεται στην παραπέρα πρόσκρουση του αρνητικού φορτίου της δέσμης, την απωθεί και σταματάει η κανονική λειτουργία και ο σχηματισμός καθαρών εικόνων από το αντικείμενο. Για αυτούς τους λόγους τα δείγματα επιγραφιώθηκαν με το όργανο Vacuum Evaporator JEE-4X της εταιρίας JEOL..



---

## ΜΕΡΟΣ Γ

---

ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΟΥ ΥΛΙΚΟΥ

### Γ.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

Η πειραματική διαδικασία έχει ως εξής:

#### Α' Στάδιο:

- Εν θερμώ διαλυτοποίηση της Ερυθράς Ιλύος (Ε.Ι.) με χρήση νιτρικού και υδροχλωρικού οξέος και παρασκευή υδατικού διαλύματος Ε.Ι.
- Χρήση βοροϋδριδίου του Νατρίου ( $\text{NaBH}_4$ ) ώστε να αναχθούν τα ιόντα του σιδήρου σε σίδηρο μηδενικού φορτίου.
- Επίδραση θειακεταμιδίου στο διάλυμα Ε.Ι. για την απομάκρυνση του ασβεστίου και έπειτα αναγωγή των ιόντων του διαλύματος που προκύπτει με χρήση βοροϋδριδίου του Νατρίου.
- Χαρακτηρισμός των προϊόντων που προκύπτουν από τις παραπάνω διαδικασίες.

#### Β' Στάδιο:

- Δοκιμές προσρόφησης ρύπου Cd με χρήση του μεταλλικού σιδήρου (ZVI) που παρασκευάστηκε στο Α' στάδιο, σαν προσροφητικό μέσο.
- Αξιολόγηση της προσροφητικής ικανότητας του ZVI με τη βοήθεια κινητικών πειραμάτων και των πειραμάτων ισορροπίας.

### Γ.2 ΕΡΥΘΡΑ ΙΛΥΣ-ΠΡΟΕΛΕΥΣΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ

---

Το δείγμα της ερυθράς ιλύος που χρησιμοποιήθηκε είναι από την εταιρεία Αλουμίνιο της Ελλάδος. Από το δείγμα έχει απομακρυνθεί η υγρασία (σιδηραλουμίνη) και είναι όπως φαίνεται στην Εικόνα Γ.2.1.

Μετά την ξήρανση του δειγμάτος υπολογίστηκε η Απώλεια Πύρωσης % τοποθετώντας τα ξηρά δείγματα σε φούρνο στους  $1050^\circ\text{C}$  για 4 ώρες. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα Γ.2.2. Η Απώλεια Πύρωσης επιτρέπει τη

διαφυγή των πτητικών συστατικών. Η διαδικασία θεωρείται ότι έχει ολοκληρωθεί όταν πάψει η μεταβολή της μάζας του υλικού.



**Εικόνα Γ.2.1: Δείγμα της σιδηραλουμίνας που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία.**

**Πίνακας Γ.2.1: Απώλεια Πύρωσης % στα δείγματα Ερυθράς Ιλύος**

	Βάρος Κάψας(g)	Μικτό Βάρος δείγματος (g)	Βάρος Δείγματος (g)	Μικτό βάρος μετά την θέρμανση(g)	Απώλεια Πύρωσης %
<b>ΔΕΙΓΜΑ</b>	34,5425	35,5641	1,0216	35,4423	11,92

Έπειτα εφαρμόστηκε στο δείγμα Φασματοσκοπία Φθορισμού Ακτίνων-Χ {XRF}(περιγράφεται αναλυτικά στο εδάφιο Β.1), για την εκτίμηση της χημικής σύστασης του δείγματος. Η σύσταση του υλικού φαίνεται στον Πίνακα Γ.2.2.

**Πίνακας Γ.2.2: Αποτελέσματα XRF (ξηρά δείγματα)**

	CaO%	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	SiO <sub>2</sub> %	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	NiO%	TiO <sub>2</sub> %	Α.Π.
<b>ΔΕΙΓΜΑ</b>	11.92	49.82	6.37	14.89	0.05	5.03	11.92

Α.Π.: Απώλεια Πύρωσης

## Γ.3 ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΤΩΝ ΠΡΟΪΟΝΤΩΝ ΣΙΔΗΡΟΥ

### Γ.3.1 ΔΙΑΛΥΤΟΠΟΙΗΣΗ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ

Το πρώτο στάδιο για την παρασκευή του υλικού είναι η διαλυτοποίηση της ερυθράς ιλύος με επίδραση οξέων σε θερμό περιβάλλον (το διάλυμα που προκύπτει από την παρακάτω διαδικασία θα ονομαστεί Διάλυμα Α).

Για τη διαλυτοποίηση χρησιμοποιήθηκαν πέντε ποτήρια ζέσεως με ερυθρά ιλύ (όπως φαίνονται οι μάζες τους στον Πίνακα Γ.3.1) που στο καθένα προστέθηκαν 50mL υδροχλωρικού οξέος (HCl της Sigma Aldrich purum p.a., fuming 37%,  $\geq 37\%$  (T)) και 25mL νιτρικού οξέος (HNO<sub>3</sub> της Panreac, Nitric Acid 65% PA-ISO).

Τα δείγματα θερμαίνονται μέχρι προχωρημένης εκλύσεως λευκών ατμών, σχεδόν μέχρι ξηρού. Έπειτα προστίθεται θερμό HCl και ανακινούμε τα ποτήρια. Τα δείγματα ενώνονται και διηθούνται όλα μαζί σε ογκομετρική φιάλη των 200mL. Το φίλτρο που χρησιμοποιήθηκε είναι Whatman No 5.

Έγινε πολύ καλή έκπλυση των ποτηριών ζέσεως καθώς και του ηθμού με HCl και απιονισμένο νερό.

Ο ηθμός απορρίπτεται και τα στερεά που έχει κατακρατήσει θεωρείται ότι είναι πυριτικά.

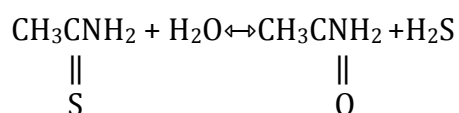
Πίνακας Γ.3.1: Μάζα ερυθράς ιλύος

Δείγμα	1	2	3	4	5	Σύνολο
Ιλύς σε g	0,8544	0,9672	1,2215	0,8999	0,8723	<b>4,8153</b>

Η συγκέντρωση σε σίδηρο, του Διαλύματος Α (διαλυτοποιημένη Ε.Ι.) μετρήθηκε σε φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα να είναι 8475 mg/L και το pH είναι 0.

### Γ.3.2 ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΙΑΚΕΤΑΜΙΔΙΟΥ ΣΤΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΕΡΥΘΡΑΣ ΙΛΥΟΣ.

Τα ιόντα του σιδήρου, σε αλκαλικό περιβάλλον, σχηματίζουν με την επίδραση του θειακεταμιδίου ( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ ), θειούχα άλατα. Τα τελευταία είναι ευδιάλυτα με την επίδραση αραιού οξέος. Πρέπει όμως να ληφθεί μέριμνα ώστε το διάλυμα να μην είναι πολύ βασικό, για αυτό το λόγο χρησιμοποιούμε ρυθμιστικό διάλυμα  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $\text{NH}_4\text{OH}$ . Το ιόν του θείου παρέχεται από τον ασθενή ηλεκτρολύτη  $\text{H}_2\text{S}$ , που είναι σε αέρια μορφή και είναι ελάχιστα διαλυτό στο νερό. Εργαστηριακά το  $\text{H}_2\text{S}$  παράγεται εύκολα με την υδρόλυση του θειακεταμιδίου. Το θειακεταμίδιο που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας Sigma-Aldrich.



Η μέθοδος αυτή δημιουργίας του  $\text{H}_2\text{S}$  είναι πιο βολική επειδή ελαχιστοποιεί τη διαφυγή του αερίου στην ατμόσφαιρα (το οποίο είναι τοξικό και με άσχημη οσμή). Επίσης σχηματίζονται καθαρότερα, πιο συμπαγή και πιο εύκολα στη διαχείριση θειούχα ιζήματα.

Τα στερεά που προέκυψαν διαλυτοποιήθηκαν με  $\text{HCl}$  και  $\text{HNO}_3$  και προέκυψαν πάλι οξειδία σιδήρου.

Σε 80 mL διαλυτοποιημένης Ερυθράς Ιλύος (Διάλυμα Α) προστέθηκαν 13,5mL θειακεταμίδιο συγκέντρωσης 1 M με pH 6, 50mL Ρυθμιστικό διάλυμα  $\text{NH}_4\text{Cl}$ - $\text{NH}_4\text{OH}$  με pH 10 και 9mL Αμμωνία. Η αντίδραση πραγματοποιείται για pH 8. Τα στερεά που προέκυψαν διαλυτοποιήθηκαν και αραιώθηκαν μέχρι τα 250mL (Διάλυμα Β). Με φασματοόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα υπολογίστηκε η συγκέντρωση σιδήρου να είναι 2582 mg/L σε αυτό το διάλυμα και το pH να είναι 0.

Για να γίνει έλεγχος της αποτελεσματικότητας απομάκρυνσης του Ασβεστίου (Ca) στάλθηκαν στο ICP-MS δύο δείγματα. Το ένα είναι διαλυτοποιημένη ερυθρά ιλύς, ενώ το δεύτερο είναι το Διάλυμα Γ που προκύπτει μετά τη διαλυτοποίηση των στερεών που σχηματίστηκαν από την επίδραση θειακεταμιδίου στο ίδιο διάλυμα Ε.Ι., με τη διαδικασία που περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο. Τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα Γ.3.2.

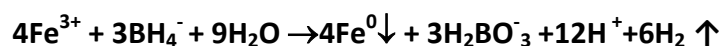
**Πινάκας Γ.3.2: Σύγκριση συγκεντρώσεων στοιχείων Διαλύματος Γ με το διάλυμα Ερυθράς Ιλύος από το οποίο προήλθε.**

Στοιχείο	Concentration Units	Διάλυμα Ερυθράς ιλύος	Διάλυμα Γ
Ca	mg/L	25,5	1,2
Ti	μg/L	3170	2423,5
Fe	mg/L	117,5	106,5

Στον Πίνακα Γ.3.2. φαίνεται ότι καταφέραμε να απομακρύνουμε σχεδόν όλο το ασβέστιο, διατηρώντας παράλληλα τη συγκέντρωση του σιδήρου στα αρχικά επίπεδα.

### Γ.3.3 ΑΝΑΓΩΓΗ ΤΟΥ ΣΙΔΗΡΟΥ ΜΕ ΒΟΡΟΥΔΡΙΔΙΟ ΤΟΥ ΝΑΤΡΙΟΥ.

Παρασκευάζεται διάλυμα βορουϊδριδίου του νατρίου 3% (στα 100mL νερού 3g NaBH<sub>4</sub> και 1g NaOH) και διηθείται για την απομάκρυνση τυχόν στερεών. Σε κωνική φιάλη, σε παγόλουτρο, τοποθετείται το σιδηρούχο διάλυμα στο οποίο προστίθεται στάγδην το διάλυμα βορουϊδριδίου του νατρίου. Ο τρισθενής σίδηρος ανάγεται σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση[42]:



Από τη διαδικασία αυτή προέκυψαν στερεά σωματίδια, τα οποία εκπλύθηκαν πολύ καλά με ακετόνη ώστε να απομακρυνθεί το νερό και να αποφευχθεί η οξειδωσή τους και αφέθηκαν σε ξηραντήρα κενού ώσπου να απομακρυνθεί εντελώς η υγρασία.

Με τη μέθοδο αυτή παρασκευάστηκαν τρία προϊόντα σιδήρου:

**Προϊόν Α.** Από το Διάλυμα Β(αυτό που προέκυψε από την επίδραση του θειακεταμιδίου), συγκέντρωσης 2.582 mg/L σιδήρου, όπως μετρήθηκε στο φασματόμετρο ατομικής απορρόφηση με φλόγα του εργαστηρίου, χρησιμοποιήθηκαν 28mL στα οποία προστέθηκαν στάγδην 110mL NaBH<sub>4</sub> 3%.

**Προϊόν Β.** Αντέδρασαν 24mL διαλύματος ερυθράς ιλύος συγκέντρωσης 3.800 mg/L σε σίδηρο, με 80 mL NaBH<sub>4</sub> 3%.

**Προϊόν Γ.** Παρασκευή υδατικού διαλύματος  $\text{FeCl}_3$  συγκέντρωσης  $2.300\text{mg/L}$  σιδήρου, όπως μετρήθηκαν στο φασματομέτρο ατομικής απορρόφησης, από το οποίο αντέδρασαν  $60\text{mL}$  με  $14\text{mL}$   $\text{NaBH}_4$ .

Στην Εικόνα Γ.3.1 φαίνεται το Προϊόν Α, που παρασκευάστηκε με ενδιάμεσο στάδιο την επίδραση θειακεταμίδιου.



Εικόνα Γ.3.1: Τελικό προϊόν σιδήρου που παρασκευάστηκε με αναγωγή και αντίδραση με θειακεταμίδιο.

Τα προϊόντα που προέκυψαν χαρακτηρίστηκαν με XRD και SEM και μετρήθηκε η ειδική τους επιφάνεια με BET.

## Γ.4 ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΠΡΟΪΟΝΤΟΣ

---

### 1.BET

Η ειδική επιφάνεια του **Προϊόντος Α** μετρήθηκε με την μέθοδο BET  $36,59\text{ m}^2/\text{g}$ . Τα αποτελέσματα αυτά θεωρούνται καλά αν τα συγκρίνουμε με ανάλογα αποτελέσματα από τη βιβλιογραφία [30],[32],[34], όπου αναφέρονται τιμές από  $14,5$  μέχρι  $37,7\text{ m}^2/\text{g}$ .

Η ειδική επιφάνεια του **Προϊόντος Β** μετρήθηκε  $28,29\text{ m}^2/\text{g}$ .

Η ειδική επιφάνεια του **Προϊόντος Γ** μετρήθηκε  $26,3\text{ m}^2/\text{g}$ .

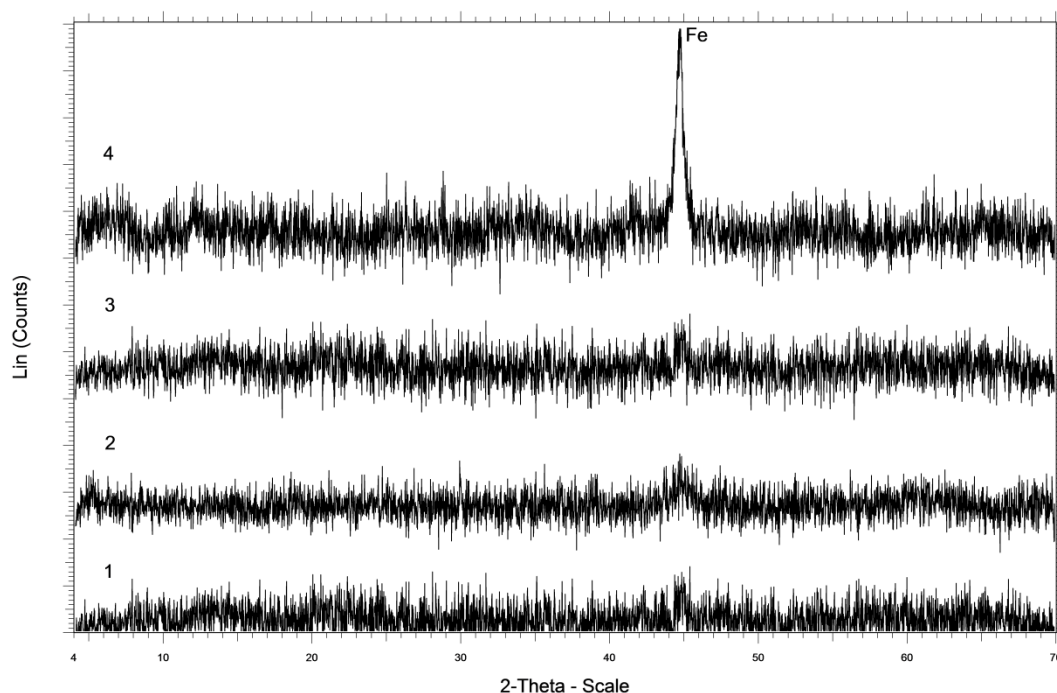
### 2.XRD

Στην Εικόνα Δ.1.1 φαίνονται ακτινοδιαγράμματα των προϊόντων που παρασκευάστηκαν.

Το Νο1 αντιστοιχεί στο **Προϊόν Γ**. Το Νο2 στο **Προϊόν Β**, το Νο 3 στο **Προϊόν Α** και το Νο 4 σε εμπορικό μεταλλικό νανοσίδηρο της εταιρίας Leco. Για όλα τα δείγματα παρατηρείται η χαρακτηριστική κορυφή του σιδήρου για γωνία  $2\theta$  ίση με 45 μοίρες. Τα μεγέθη κρυσταλλιτών που υπολογίστηκαν από XRD με τον τύπο του Scherrer φαίνονται στον Πίνακα Γ.4.1.

**Πίνακας Γ.4.1: Μεγέθη κρυσταλλιτών όπως υπολογίστηκαν από το XRD.**

No 1	Προϊόν Γ	54 nm
No 2	Προϊόν Β	93 nm
No 3	Προϊόν Α	84 nm
No 4	εμπορικός μεταλλικός νανοσίδηρος	14 nm

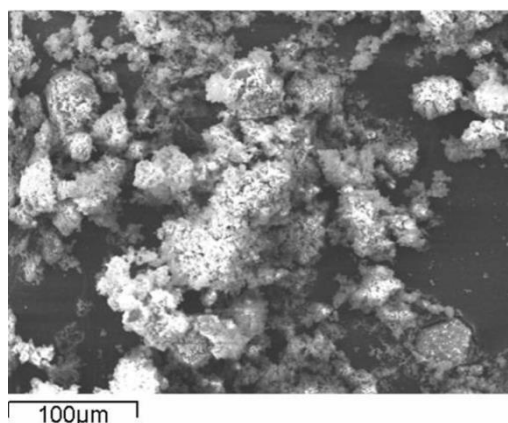


**Εικόνα Γ.4.1: Ακτινοδιαγράμματα των προϊόντων σιδήρου**

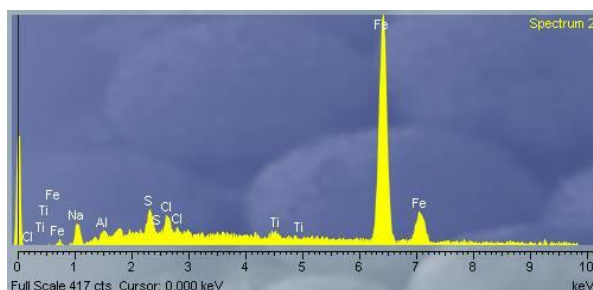
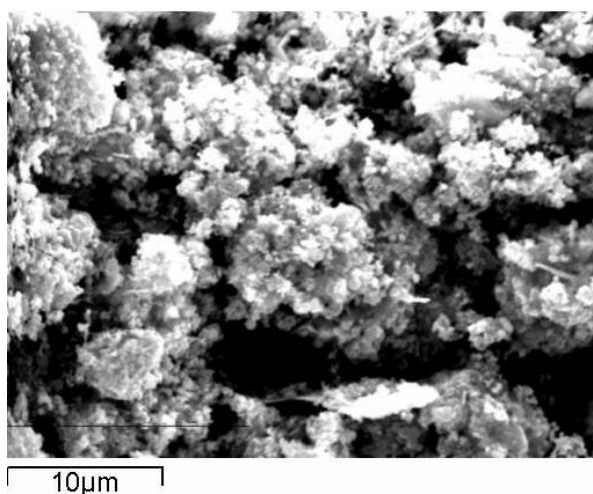
#### **4.SEM**

Όλα τα δείγματα έχουν την μορφή της Εικόνας Γ.4.2, όπου παρατηρούνται συστοιχίες σωματιδίων νανοσιδήρου. Στις Εικόνες Γ.4.3 και Γ.4.4 εμφανίζονται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση τα υλικά που παρασκευάστηκαν με τα αντίστοιχα φάσματα

τους από το EDS. Παρατηρείται η κοινή τους μορφολογία ενώ από το φάσμα της Εικόνας Γ.4.3 επιβεβαιώνεται η απομάκρυνση του ασβεστίου στο **Προϊόν Α**, που παρασκευάστηκε με ενδιάμεσο στάδιο την επίδραση θειακεταμιδίου. Αντιθέτως στο φάσμα της Εικόνας Γ.4.4, που αντιστοιχεί στο **Προϊόν Β**, υπάρχει και ασβέστιο στο τελικό προϊόν.

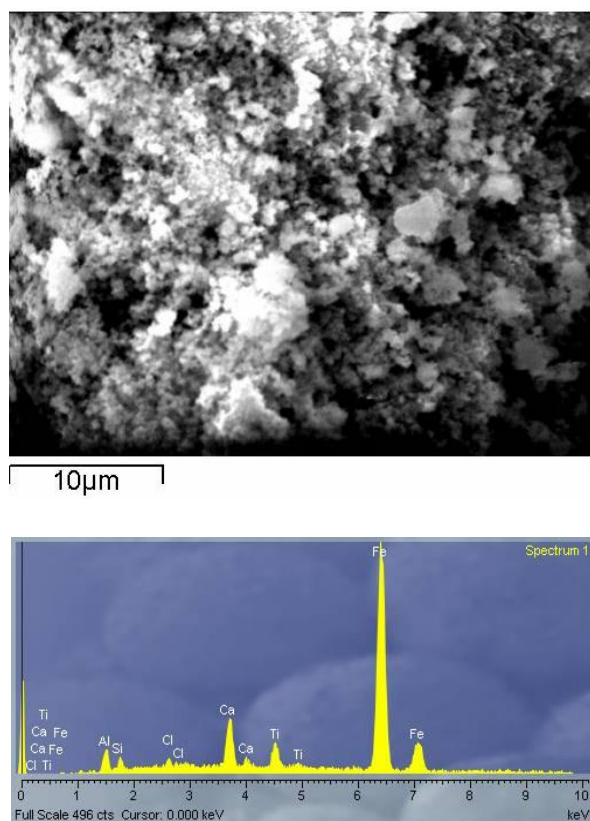


Εικόνα Γ.4.2: Φωτογραφία SEM του υλικού που παρασκευάστηκε



Εικόνα Γ.4.3: Φωτογραφία SEM του Προϊόντος Α(από Ερυθρά Ιλύ και θειακεταμίδιο) και το αντίστοιχο EDS





Εικόνα Γ.4.4: Φωτογραφία SEM του Προϊόντος Β (από Ερυθρά Ιλύ ) και το αντίστοιχο EDS

---

## ΜΕΡΟΣ Δ

---

### ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

#### Δ.1 ΔΟΚΙΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΚΑΔΜΙΟΥ

---

##### Δ.1.1 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

---

Σε φιαλίδια των 15mL (Εικόνα Δ.1.1), εισήχθη υδατικό διαλύματα καδμίου (Cd) συγκέντρωσης 100 mg/L και 0,0075 g nZVI που παρασκευάστηκαν στο προηγούμενο στάδιο. Η αναλογία αυτή στερεών προς διάλυμα επιλέχθηκε από τη Βιβλιογραφία[42]. Τα δείγματα αφέθηκαν να ανακινούνται για χρόνους 0,5h, 1h, 3h, 5h, 10h, 24h, 48h και 72h. Επίσης παρασκευάστηκε διάλυμα των 15mL καδμίου

με συγκέντρωση 100 mg/L, χωρίς την προσθήκη προσροφητικού υλικού, ώστε να ελέγξουμε αν υπάρχει απορρόφηση καδμίου από το δοχείο ή το πώμα του. Τέλος, παρασκευάστηκε τυφλό διάλυμα με νερό και προσροφητικό υλικό για να ελεγχθεί αν το προσροφητικό αποβάλλει κάδμιο. Τα δείγματα διηθήθηκαν με φίλτρο Whatman No5 και οι συγκεντρώσεις του καδμίου στα διηθήματα προσδιορίστηκαν στο φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα του εργαστηρίου.

**Εικόνα Δ.1.1: Φιάλη των 15mL με πώμα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα προσρόφησης(κινητικά και ισόθερμες).**



#### Δ.1.2 ΕΞΙΣΩΣΕΙΣ ΙΣΟΘΕΡΜΩΝ

---

Σε φιάλες των 15mL αναμείχθηκαν 0,0075g nZVI από το υλικό που παρασκευάστηκε σε προηγούμενο στάδιο με υδατικά διαλύματα καδμίου συγκεντρώσεων 5, 10, 20, 50, 100, 200, 400 mg/L και αφέθηκαν να ανακινούνται για 24 ώρες. Για κάθε συγκέντρωση παρασκευάστηκαν δύο δείγματα για καλύτερο έλεγχο της διαδικασίας. Έπειτα τα δείγματα διηθήθηκαν με φίλτρο Whatman No5 και μετρήθηκαν στο φασματόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα του εργαστηρίου.

### Δ.2 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

---

#### Δ.2.1 ΚΙΝΗΤΙΚΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ

---

Στον Πίνακα Δ.2.1 φαίνεται η συγκέντρωση προσροφημένης ουσίας στη στερεή φάση( $q_t$  σε mg Cd/g nZVI) καθώς και η συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα (mg/L Cd) μετά από τους αντίστοιχους χρόνους. Τα αντίστοιχα Διαγράμματα Δ.2.1 και Δ.2.2 απεικονίζουν τη μεταβολή της συγκέντρωσης του καδμίου στο χρόνο.

**Πίνακας Δ.2.1: Συγκέντρωση ρύπου σε κάθε χρονική περίοδο.**

Χρόνος (ώρες)	Cd (mg/L) στο διάλυμα [C <sub>t</sub> ]	μάζα nZVI (g)	$q_t$ (mg Cd/g nZVI)
0	100	0,0075	0
0,5	82,75	0,0075	34,5
1	76,84	0,0076	45,71
3	77,66	0,0076	44,09
5	74,76	0,0073	51,86
10	72,40	0,0078	53,08
24	72,13	0,0072	58,06
48	70,58	0,0076	58,06
72	72,68	0,0075	54,64

$$q_t = (C_0 - C_t)V/m$$

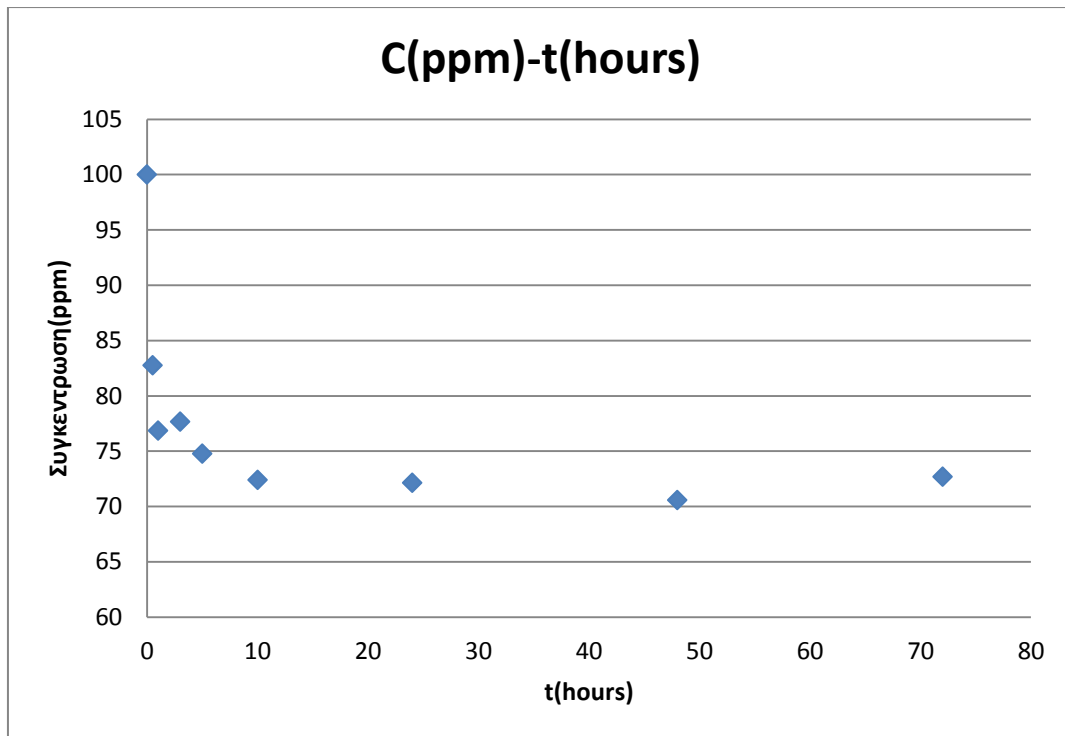
$q_t$  : mg προσροφημένου καδμίου ανά g nZVI

$C_0$ : αρχική συγκέντρωση καδμίου σε mg/L

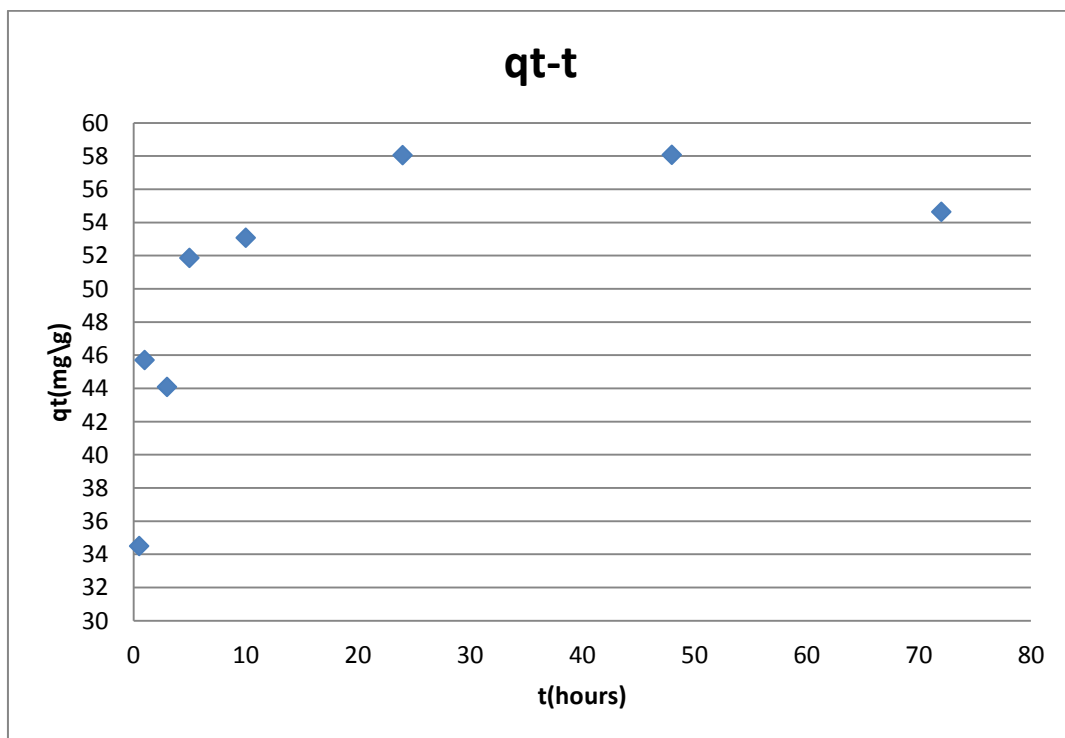
$C_t$ : συγκέντρωση καδμίου μετά από χρόνο  $t$  σε mg/L

$V$ : όγκος ρυπασμένου διαλύματος σε L

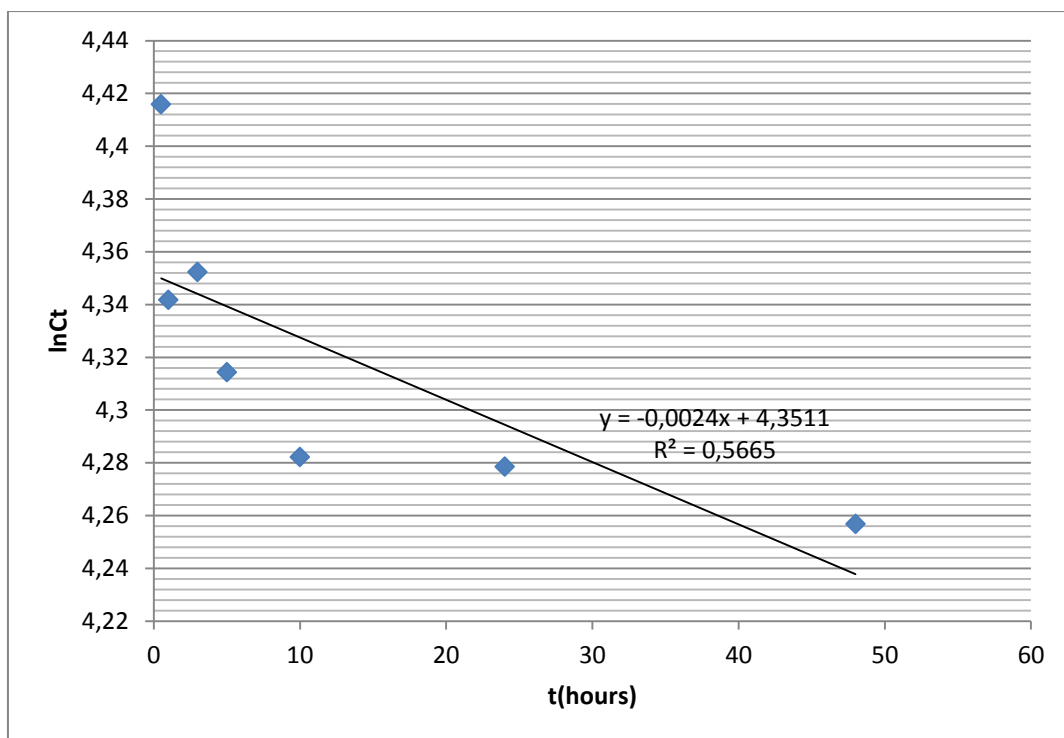
$m$ : μάζα προσροφητικού υλικού [nZVI] σε g



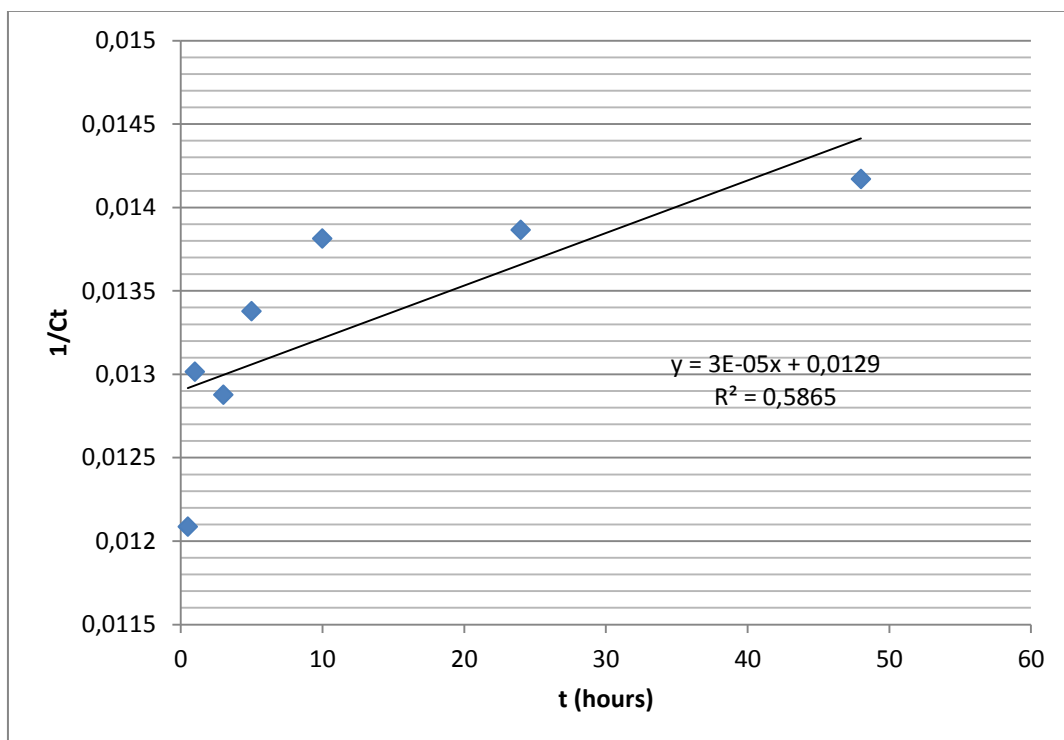
**Διάγραμμα Δ.2.1: Μεταβολή της συγκέντρωσης του Cd στο διάλυμα σε συνάρτηση με το χρόνο**



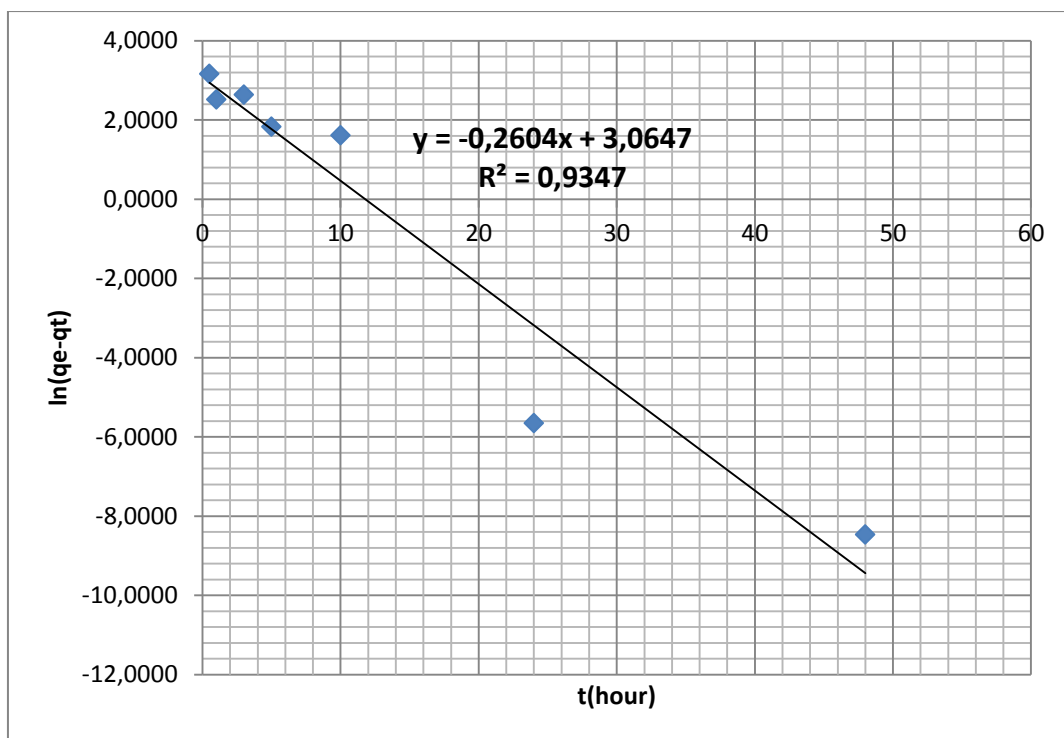
**Διάγραμμα Δ.2.2: Μεταβολή της συγκέντρωσης ρύπου στη στερεά φάση σε συνάρτηση με το χρόνο.**



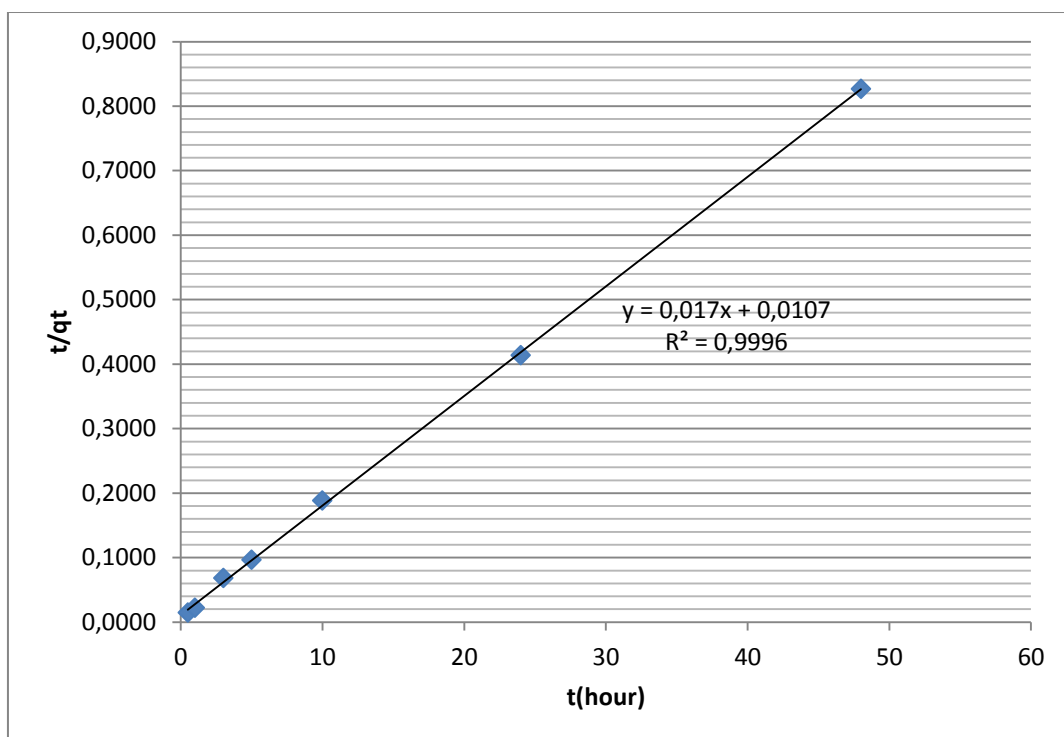
Διάγραμμα Δ.2.3: Η κινητική πρώτης τάξεως για την προσρόφηση του Cd σε nZVI.



Διάγραμμα Δ.2.4: Η κινητική δεύτερης τάξης για την προσρόφηση του Cd σε nZVI.



**Διάγραμμα Δ.2.5:** Η κινητική ψευδο-πρώτης τάξης για την προσρόφηση του Cd σε nZVI.



**Διάγραμμα Δ.2.6:** Η κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης για την προσρόφηση του Cd σε nZVI.

Στον Πίνακα Δ.2.2 φαίνονται τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων προσρόφησης.

**Πίνακας Δ.2.2: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων κινητικών πειραμάτων.**

	K	R <sup>2</sup>	q <sub>e,cal</sub> (mg Cd/g nZVI)	q <sub>e,exp</sub> (mg Cd/g nZVI)
1 <sup>η</sup> τάξης	-0,0024h <sup>-1</sup>	0.5665	-	-
2 <sup>η</sup> τάξης	3*10 <sup>-5</sup> L/(mg•h)	0.5865	-	-
Ψευδοπρώτης τάξης	0,2604 h <sup>-1</sup>	0.9347	21,428	58,066
Ψευδοδευτέρας τάξης	0,027 g/(mg•h)	0.9996	58,823	58,066

Σαφέστατα, η προσρόφηση του καδμίου σε nZVI ακολουθεί κινητική ψευδο-δευτέρας τάξεως, όπως καταδεικνύεται στον Πίνακα Δ.2.2. Άρα, το στάδιο προσδιορισμού της ταχύτητας της διεργασίας προσρόφησης για το σύστημα καδμίου - nZVI μπορεί να είναι μια ενεργοποιημένη διεργασία ή χημειορόφηση, όπου λαμβάνει χώρα αμοιβαία συνεισφορά ή ανταλλαγή ηλεκτρονίων σθένους μεταξύ του προσροφητικού υλικού και της προσροφούμενης ουσίας [41].

#### Δ.2.2 ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Οι συγκεντρώσεις του καδμίου στα διαλύματα μετρήθηκαν με φασματοόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα του εργαστηρίου. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων φαίνονται στον Πίνακα Δ.2.3.

**Πίνακας Δ.2.3: Συγκέντρωση Cd πριν και μετά τη διαδικασία προσρόφησης.**

Αρχική συγκέντρωση Cd (mg/L)	Τελική συγκέντρωση Cd (mg/L)	Τελική συγκέντρωση Cd (mg/L)	μ.ο mg/L Cd (Ce)
5	0,41	0,30	0,36
10	1,41	1,75	1,58
20	6,20	6,56	6,38
50	18,02	20,04	19,02
100	75,40	78,28	76,84
200	166,21	164,04	165,12
400	364,25	372,55	368,40

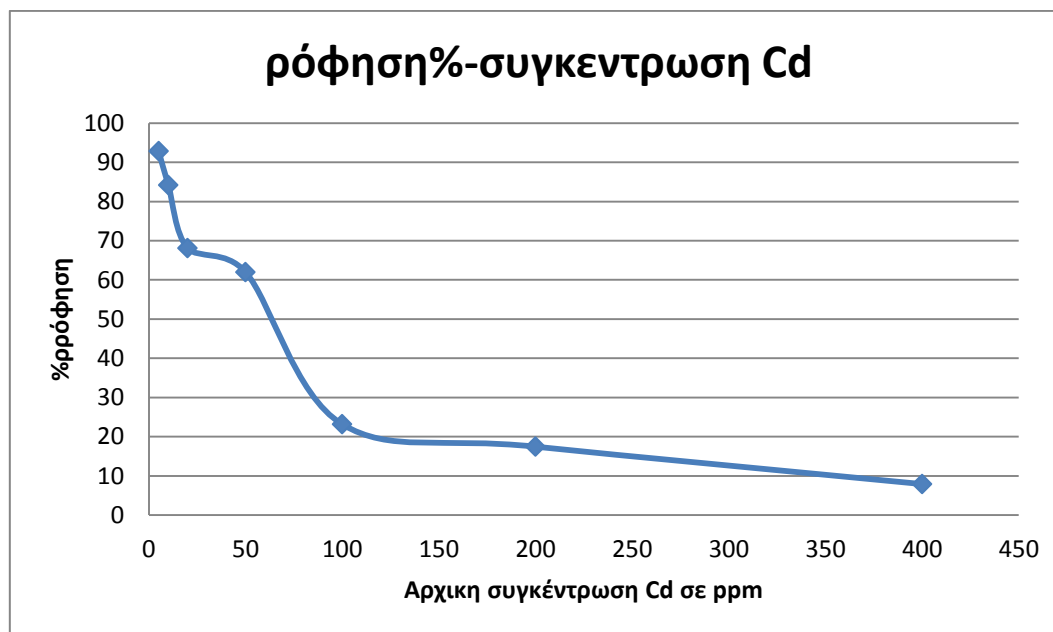
Αρχικά έγινε μια εκτίμηση της απορρόφησης σε ποσοστό επί τοις εκατό με χρήση του ακόλουθου τύπου:

$$\text{ρόφηση \%} = \frac{\text{αρχική συγκέντρωση} - \text{τελική συγκέντρωση}}{\text{αρχική συγκέντρωση}} \times 100\%$$

Και τα αποτελέσματα φαίνονται στον Πίνακα Δ.2.4 καθώς και στο Διάγραμμα Δ.2.7.

**Πίνακας Δ.2.4: Ποσοστό ρόφησης% Cd σε κάθε διάλυμα και συγκέντρωση ισορροπίας προσροφημένης ουσίας στη στερεή φάση( $q_e$ ).**

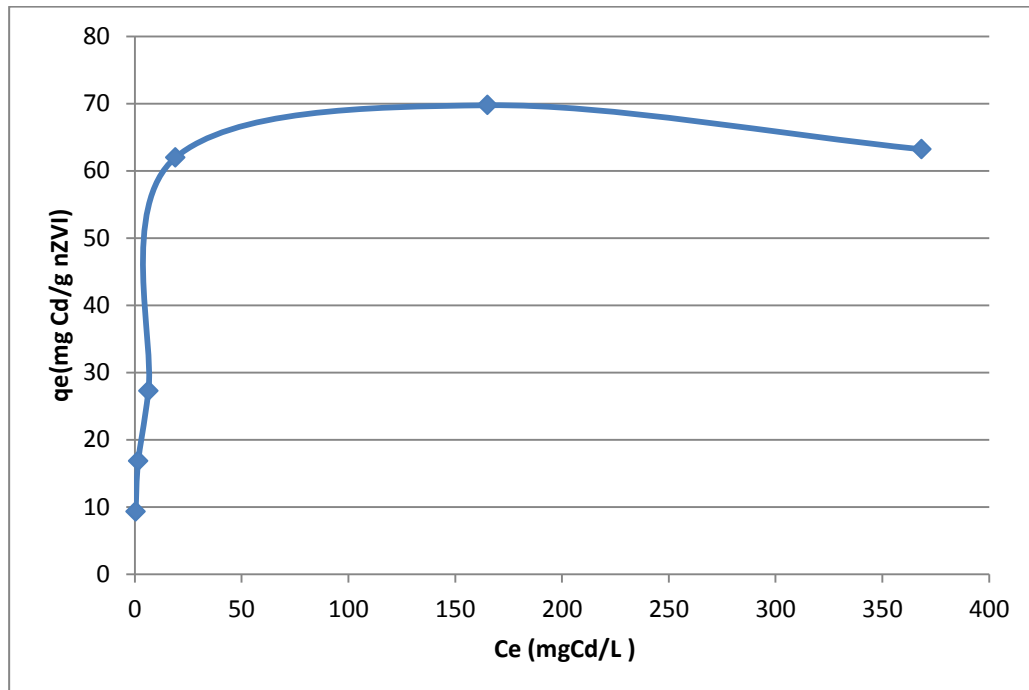
Αρχικά mg/L Cd	Τελικά mg/L Cd (Ce)	% ρόφηση	$q_e$ (mg Cd/g nZVI)
5	0,36	92,84	9,28
10	1,58	84,2	16,84
20	6,38	68,1	27,24
50	19,02	61,96	61,96
100	76,84	23,16	46,32
200	165,12	17,44	69,75
400	368,4	7,9	63,20



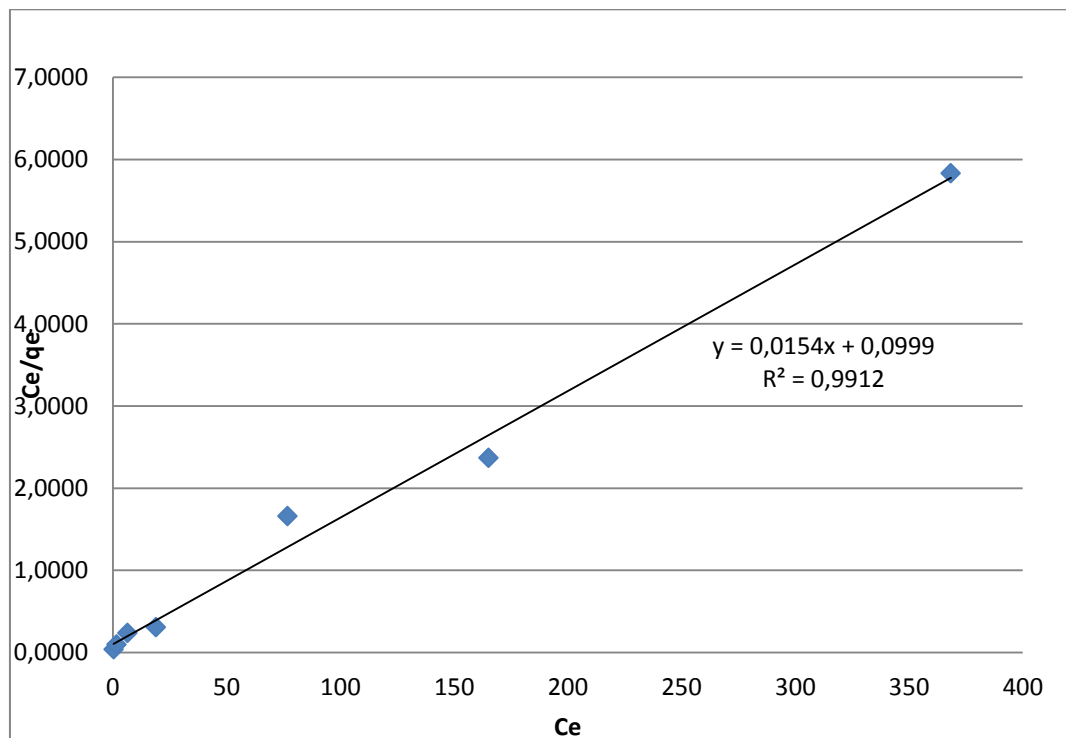
**Διάγραμμα Δ.2.7 :Ποσοστό ρόφησης% Cd σε κάθε διάλυμα**



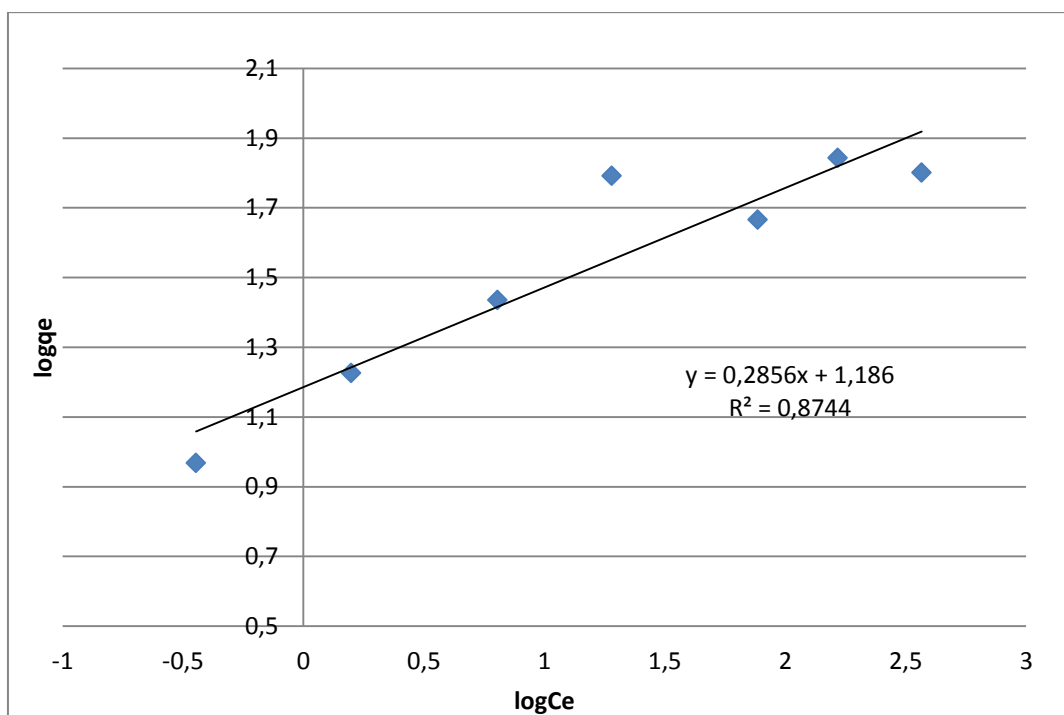
Κατασκευάστηκαν οι ισόθερμες Langmuir και Freundlich στην γραμμικοποιημένη τους μορφή, ώστε να εξακριβωθεί πιο μοντέλο ταιριάζει στα δικά μας αποτελέσματα.



**Διάγραμμα Δ.2.8: Διάγραμμα συγκέντρωσης ισορροπίας ( $C_e$ ) με χωρητικότητα προσρόφησης στην ισορροπία ( $q_e$ ).**



**Διάγραμμα Δ.2.9: Η ισόθερμη καμπύλη του Langmuir στη γραμμική της μορφή.**



**Διάγραμμα Δ.2.10:** Η ισόθερμη καμπύλη του Freundlich στη γραμμική της μορφή.

**Πίνακας Δ.2.5:** Συγκεντρωτικά αποτελέσματα ισόθερμων

	$K_F$	$n$	$R^2$
Freundlich	15,346	3,5014	0.8744
	$K_L$ (L/g)	$q_m$ (mg Cd/g nZVI)	$R^2$
Langmuir	6,487	64,935	0,9912

Από τον Πίνακα Δ.2.5 φαίνεται ότι το μοντέλο του Langmuir ανταποκρίνεται καλύτερα από αυτό του Freundlich. Το συμπέρασμα αυτό προκύπτει από τους συντελεστές συσχέτισης ( $R^2$ ). Ο συντελεστής που αντιστοιχεί στην καμπύλη του Langmuir είναι μεγαλύτερος από αυτόν του Freundlich και πολύ κοντά στη μονάδα.

---

## ΜΕΡΟΣ Ε΄

---

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ

Η προσπάθεια που έγινε να παρασκευαστεί μεταλλικός σίδηρος σε νανοκλίμακα υπήρξε επιτυχής. Από το χαρακτηρισμό των προϊόντων που παρασκευάστηκαν στις Ενότητες Γ.3.3 και Γ.3.4 προκύπτει ότι ο nZVI που παρασκευάστηκε με ενδιάμεσο βήμα την επίδραση με θειακεταμίδιο έχει καλύτερες ιδιότητες από αυτόν που παρασκευάστηκε απευθείας από την ερυθρά ιλύ. Έχει δηλαδή μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια  $36,59 \text{ m}^2/\text{g}$  έναντι  $28,29 \text{ m}^2/\text{g}$  που έχει το υλικό από την απευθείας παρασκευή από E.I., καθώς και μικρότερο μέγεθος κόκκων,  $84 \text{ nm}$  έναντι του υλικού από απευθείας παρασκευή E.I που είναι στα  $93 \text{ nm}$  (Βλέπε Ενότητα Γ.4). Από τις εικόνες του SEM και τα αντίστοιχα EDS φαίνεται ότι με την επίδραση του θειακεταμιδίου καταφέραμε να απομακρύνουμε εντελώς το ασβέστιο από το τελικό μας προϊόν. Εν κατακλείδι, το υλικό που χρησιμοποιήθηκε για τις δοκιμές προσρόφησης είναι αυτό που προέκυψε από την επίδραση θειακεταμιδίου στη διαλυτοποιημένη ερυθρά ιλύ πριν την αναγωγή του διαλύματος με βοροϋδρίδιο του νατρίου.

Από τα πειράματα προσρόφησης προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

1. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, η κινητική εξίσωση που ταιριάζει καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα είναι αυτή της ψευδο-δεύτερης τάξης. Ενώ από τα πειράματα ισοροπίας προκύπτει ότι η ισόθερμη Langmuir προσεγγίζει ικανοποιητικά τα δεδομένα μας. Από τα δύο παραπάνω μπορεί να υποτεθεί ότι η διεργασία που λαμβάνει χώρα είναι χημειορόφηση.
2. Μέσα στις δέκα πρώτες ώρες έχει προσροφηθεί η μεγαλύτερη ποσότητα καδμίου που μπορούσε να προσροφηθεί στην επιφάνεια του σιδήρου που παρασκευάσαμε. Ενώ στις 24 ώρες έχει επέλθει ισορροπία. Οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν σε συνθήκες περιβάλλοντος ( $T=25^\circ\text{C}$ ).
3. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του παρασκευασθέντος υλικού είναι  $69,75 \text{ mg Cd/g nZVI}$  για υδατικό διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης  $200 \text{ mg Cd/L}$ . Ενώ η θεωρητική μέγιστη ποσότητα προσροφημένης ουσίας ανά

γραμμαρίο προσροφητή ( $q_m$ ) όπως υπολογίζεται από το μοντέλο Langmuir είναι 64,935 mg Cd/g nZVI στη χρονική περίοδο των 24 ωρών.

4. Η τρίτη παρατήρηση αφορά την ποσότητα καδμίου που μπορεί να προσροφήσει το προσροφητικό μέσο με τη συγκεκριμένη αναλογία, 0,5 g nZVI ανά 1 L διαλύματος καδμίου. Φαίνεται ότι για συγκέντρωση μέχρι 5 mg/L καδμίου το ποσοστό προσρόφησης είναι της τάξεως του 93%. Ενώ για συγκέντρωση 50 mg/L Cd προσροφάται το 62% και όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του καδμίου τόσο μειώνεται το ποσοστό ρόφησης. Αυτό βέβαια δεν είναι πρόβλημα διότι οι συγκεντρώσεις καδμίου σε ρυπασμένο περιβάλλον είναι της τάξεως του μηδέν κόμμα κάτι mg/L. Για παράδειγμα η μέγιστη τιμή ρύπανσης από κάδμιο στο πόσιμο νερό είναι 0,005 mg/L.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

- [1] [www.redmud.org](http://www.redmud.org)
- [2] [www.evipar.org](http://www.evipar.org)
- [3] Ιωάννης Β.Βαγγελάτος, **‘Αξιοποίηση της ερυθράς ιλύος στις βιομηχανίες τσιμέντου’**, Διδακτορική Διατριβή, Τμήμα Χημικών Μηχανικών του Πανεπιστημίου Πατρών, Πάτρα, Οκτώβριος 2008.
- [4] A.R Hind, S.K Bhargava, S.C Grocott, **The surface chemistry of Bayer process solids: a review**, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* Vol.146 (1999) pp. 359–374.
- [5] Γεώργιος Σ. Παπαθεοδώρου, Σημειώσεις του Μαθήματος **Περιβαλλοντική ωκεανογραφία**, Πάτρα 2010
- [6] E. Balomenos, I. Giannopoulou, D. Panias and I. Paspaliaris, **“A Novel Red Mud Treatment Process: Process design and preliminary results”**, *Travaux ICSOBA* Vol.36 No.40(2011) pp. 255-266, Edited and published by ICSOBA Secretariat Nagpur, India.
- [7] S. Sushil, V.S. Batra, **Catalytic applications of red mud, an aluminium industry waste: A review**, *Applied Catalysis B: Environmental* Vol.81 (2008) pp. 64-77.
- [8] <http://users.auth.gr/pxeskio/papers/IDETH.pdf>
- [9] <http://users.auth.gr/pxeskio/papers/health.pdf>
- [10] Y. Cengeloglu, E. Kir, M. Ersoz, **Recovery and concentration of Al(III), Fe(III), Ti(IV) and Na(I) from red mud**, *Journal of Colloid Interface Science*, Vol.244 No.2 (2001) pp. 342-346.
- [11] L.V Tsakanika, M.T Ochsenkuehn-Petropoulou, L.N.I Mendrinou, **Investigation of the separation of scandium and rare earth elements from red mud by use of reverse-phase HPLC**, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* Vol.379 No.5-6 (2004) pp. 796-802.

- [12] P.E Tsakiridis, S. Agatzini-Leonardou, P. Oustadakis, **Red Mud Addition in the Raw Meal for the Production of Portland Cement Clinker**, Journal Of Hazardous Materials, Vol.116 (2004) pp 103-110.
- [13] Y. Cengeloglu, E. Kir, M. Ersoz, **Removal of fluoride from aqueous solution by using red mud**, Separation and Purification Technology Vol.28 (2002) pp 81-86.
- [14] Y. Cengeloglu, A. Tor, M. Ersoz, G. Arslan, **Removal of nitrate from aqueous solution by using red mud**, Separation and Purification Technology, Vol.51, Issue 3 (2006) pp. 374-378
- [15] Y. Li, C. Liu, Z. Luan, X. Peng, C. Zhu, Z. Chen, Z. Zhang, J. Fan, Z. Jia, **Phosphate removal from aqueous solutions using raw and activated red mud and fly ash**, Journal of Hazardous Materials Vol.137 (2006) pp. 374–383.
- [16] J. Pradhan, S.N Das, R.S Thakur, **Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by using activated red mud**, Journal of Colloid and Interface Science, Vol.217 (1999) pp. 137–141.
- [17] L. Santona, P. Castaldi, P. Melis, **Evaluation of the interaction mechanisms between red muds and heavy metals**, Journal of Hazardous Materials Vol.136 (2006) pp. 324–329.
- [18] E. Lopez, B. Soto, M. Arias, A. Nunez, D. Rubinos, T. Barral, **Adsorbent properties of red mud and its use for wastewater treatment**, Water Research Vol.32 (1998) pp. 1314–1322.
- [19] A.I. Zouboulis, K.A. Kydros, **Use of red mud for toxic metals removal: The case of nickel**, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol.58, Issue 1(1993), pp. 95–101
- [20] A.I. Zouboulis, K.A. Kydros, K.A. Matis, **Removal of Toxic Metal Ions from Solutions Using Industrial Solid Byproducts**, Water Science & Technology Vol 27 No 10 pp. 83–93

- [21] Sushil Raj Kanel, Bruce Manning, Laurent Charlet, Heechul Choi, **Removal of Arsenic (III) from Groundwater by Nanoscale Zero-Valent Iron**, Environmental Science & Technology, Vol.39 (2005), pp. 1291-1298
- [22] R.N Summers, N.R Guise, D.D Smirk, **Bauxite residue (red mud) increases phosphorus retention in sandy soil catchments in Western Australia**, Nutrient Cycling in Agroecosystems Vol.34 No.1 (1993) pp. 85-94.
- [23] R.E Browner, **The use of bauxite waste mud in the treatment of gold ores**, Hydrometallurgy Vol.37 (1995) pp. 339–348.
- [24] <http://eurlex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2011:275:0038:0040:EL:PDF>
- [25] <http://www.zukuenftigetechnologien.de/11.pdf>
- [26] Ανδρέας Τ. Χατζηαφράτης, **Νανοδιηλεκτρικά στις ηλεκτρικές μονώσεις υψηλών τάσεων**, διπλωματική εργασία, Σχολή ηλεκτρολόγων μηχανικών και μηχανικών υπολογιστών, Ε.Μ.Π, Αθήνα, Ιούνιος 2012.
- [27] D. Nedra Karunaratne, **Nanotechnology in medicine**, J. Natn.Sci.Foundation Sri Lanka, Vol.35 No.3 (2007) pp. 149-152.
- [28] [http://blog.biocision.com/wpcontent/uploads/2011/04/nanomedicine\\_NEJM2010.pdf](http://blog.biocision.com/wpcontent/uploads/2011/04/nanomedicine_NEJM2010.pdf)
- [29] R.A. Crane, T.B. Scott, **Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology**, Journal of Hazardous Materials, Vol.211–212 (2012) pp. 112–125.
- [30] C.B. Wang, W.X. Zhang, **Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs**, Environmental Science & Technology, Vol.31 (1997), pp. 2154–2156.
- [31] J.T. Nurmi, P.G. Tratnyek, V. Sarathy, D.R. Baer, J.E. Amonette, K. Pecher, C. Wang, J.C. Linehan, D.W. Matson, R.L. Penn, M.D. Driessen **Characterization and**

**properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics**, Environmental Science & Technology, Vol.39 (2005), pp. 1221–1230.

[32] Y.P. Sun, X.Q. Li, J. Cao, W. Zhang, H.P. Wang, **Characterization of zero-valent iron nanoparticles**, Advances in Colloid and Interface Science Vol.120 (2006), pp. 47–56.

[33] L.B. Hoch, E.J. Mack, B.W. Hydutsky, J.M. Hershman, J.M. Skluzacek, T.E. Mallouk **Carbothermal synthesis of carbon-supported nanoscale zero-valent iron particles for the remediation of hexavalent chromium**, Environmental Science & Technology, Vol.42 (2008), pp. 2600–2605.

[34] Wei-xian Zhang: **Nanoscale iron particles for environmental remediation: An overview**, Journal of Nanoparticle Research Vol.5, (2003) pp. 323–332.

[35] Elliott D. & W. Zhang, 2001. **Field assessment of nanoparticles for groundwater treatment**. Environmental Science & Technology, Vol.35, pp. 4922–4926.

[36] Glazier R., R. Venkatakrishnan, F. Gheorghiu, L. Walata, R. Nash & W. Zhang, **Nanotechnology takes root**, Civil Engineering Vol.73 No.5, (2003) pp. 64–69.

[37] Β.Γκέκας, Ν.Φραντεσκάκη, Ε.Κατσιβέλα, **Τεχνολογίες επεξεργασίας τοξικών-επικίνδυνων αποβλήτων**, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη.

[38] <http://www.chem.uoa.gr/>

[39] [www.iatronet.gr](http://www.iatronet.gr)

[40] P.W.Atkins, **Φυσικοχημεία III**, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης.

[41] Yuh-Shan Ho, **Review of second-order models for adsorption systems**. Journal of Hazardous Materials Vol.136 Issue 3 (2006), pp 681–689.

[42] Hardiljeet K.Boparai, Meera Joseph, Denis M. O’Carroll: **Kinetics and thermodynamics of Cadmium ion removal by adsorption onto nano zerovalent iron particles**, Journal of Hazardous Materials Vol.186 (2011) pp. 458–465.



- [43] Langmuir, I., **The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum**. Journal of the American Chemical Society, Vol.40, (1918), pp. 1361-1403.
- [44] Freundlich, H.M.F., **Over the adsorption in solution**, Journal of Physical Chemistry Vol.57A, (1906) pp. 385-470.
- [45] Σημειώσεις από το μάθημα **Αναλυτικής και Ενόργανης Χημείας**, Ν.Καλλίθρακας-Κόντος, Χανιά 2004.
- [46][http://www.mred.tuc.gr/fileadmin/users\\_data/mred/yliko\\_labs/geochemistry/AS\\_atomic\\_absorption.pdf](http://www.mred.tuc.gr/fileadmin/users_data/mred/yliko_labs/geochemistry/AS_atomic_absorption.pdf)
- [47] Βογιατζής Χρήστος-Θεόδωρος ‘ **Διερεύνηση της χρήσης του υπτρίου ως εσωτερικού προτύπου για την ανάλυση υδατικών διαλυμάτων ψηλού οργανικού φορτίου με την τεχνική Icp-aes**, Μεταπτυχιακή εργασία, Α.Π.Θ, Θεσσαλονίκη 2010
- [48] Γ. Κωστάκης, Σημειώσεις του μαθήματος **Γενική Ορυκτολογία**, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά 2005.
- [49] Ahmad Monshi, Mohammad Reza Foroughi, Mohammad Reza Monshi, **Modified Scherrer Equation to Estimate More Accurately Nano-Crystallite Size Using XRD**, World Journal of Nano Science and Engineering ,Vol. 2 (2012), pp. 154-160.
- [50] Goldstein J, Newbury D, Joy D, Lyman C, Echlin P, Lifshin E, Sawyer L and Michael J. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis**. 3<sup>rd</sup> edition (2003), Springer.
- [51] Glavee G.N, Klabunde K.J, Sorensen C.M, Hadjipanayis G.C, **Chemistry of Borohydride Reduction of Iron (II) and Iron (III) Ions in Aqueous and Nonaqueous Media. Formation of Nanoscale Fe, FeB, and Fe<sub>2</sub>B Powders**, Inorganic Chemistry, Vol.34 (1995) pp. 28-35.
- [52] Hochella M.F., **There’s plenty of room at the bottom: Nanoscience in geochemistry**, Geochimica et Cosmochimica Acta, Vol.66 No.5 (2002) pp.735-743.