



ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΗΛΕΚΤΡΟΛΟΓΙΑΣ

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**<< ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΤΩΝ ΖΕΟΛΙΘΩΝ ΣΤΗΝ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΝΕΡΟΥ
ΚΑΙ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ >>**



ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ

Κατσαράκης Νικόλαος

ΣΠΟΥΔΑΣΤΗΣ

Μητρογιάννης Ιωάννης

ΕΙΣΑΓΩΓΗ-ΣΚΟΠΟΣ

Εδώ και εκατοντάδες χρόνια ο άνθρωπος καλείται να έρθει αντιμέτωπος με τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις που προκλήθηκαν από τον ίδιο στο φυσικό περιβάλλον. Η αλόγιστη ρύπανση των υδάτων, του εδάφους και του αέρα, η μείωση της βιοποικιλότητας, αλλά και κλιματική αλλαγή λόγω της αύξησης της παγκόσμιας θερμοκρασίας, είναι μόνο κάποια ενδεικτικά περιβαλλοντικά προβλήματα που πρέκυσαν λόγω της ελλιπούς πρόληψης της ρύπανσης.

Οι καθημερινές ανθρώπινες δραστηριότητες συνοδεύονται από παραγωγή αποβλήτων, ορισμένα από τα οποία είναι πολύ επικύνδυνα για την υγεία μας και τα ζώα. Η απομάκρυνση των βλαβερών ουσιών κρίνεται απαραίτητη πριν καταλήξουν σε υδάτινους αποδέκτες όπως π.χ. λίμνες, θάλασσες και ποτάμια.

Τα υγρά απόβλητα είναι ύδατα και παράγονται από τις ανάγκες των ανθρώπων όπως η αφόδευση, η χρήση του μπάνιου, η προετοιμασία του φαγητού, είτε από δημόσια κτήρια, νοσοκομεία, εργοστάσια κτλ. Η ποιότητα και η ποσότητα των βιομηχανικών αποβλήτων μεταβάλλεται συνεχώς και δεν είναι εύκολο να προσδιοριστεί, αφού πολλές βιομηχανίες ρίχνουν ανεπεξέργαστα τα απόβλητά τους στο αποχετευτικό δίκτυο μιας πόλης.

Η απομάκρυνση των ανεπιθύμητων σωματιδίων, των βαρέων μετάλλων και των θρεπτικών ουσιών από τα υδατικά συστήματα μπορεί να επιτευχθεί με διάφορες μεθόδους, μεταξύ των οποίων είναι και η προσρόφηση τους σε διάφορα υλικά. Ένα από αυτά τα υλικά είναι και ο ζεόλιθος, γνωστό υλικό του ελληνικού υπεδάφους, φθηνό και ακίνδυνο, αφού προηγουμένος έχει υποστεί τροποποίηση.

Σκοπός αυτής της εργασίας ήταν η μελέτη του ζεόλιθου ως μέσω επεξεργασίας και απορρύπανσης του νερού και των υγρών αποβλήτων.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

	Σελ.
Εισαγωγή-σκοπός	2
Πίνακας εικόνων	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 – ΖΕΟΛΙΘΟΣ	
1.1 Ιστορικό	6
1.2 Επιστημονικά στοιχεία	7
1.3 Δομή	7
1.4 Άλλα προσροφυτικά ορυκτά	
1.4.1 Κλινοπτιλόλιθος	9
1.4.2 Βερμικουλίτης	12
1.4.3 Ατταπουλγίτης	14
1.4.4 Μπεντονίτης	16
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 - ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΛΑΒΕΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ	
Εισαγωγή	21
2.1 Βλαβερές ουσίες στα υγρά απόβλητα	21
2.2 Προσρόφηση	23
2.3 Προσροφητικές διεργασίες	24
2.4 Βασικές αρχές προσρόφησης	26
2.5 Τροποποίηση Ορυκτών	27
2.6 Ιοντοεναλλαγή	30
2.7 Ιοντοεναλλακτική ιδιότητα	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 - ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΒΛΑΒΕΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ	
3.1 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων απο υγρά βιομηχανικά απόβλητα με τη χρήση κλινοπτιλόλιθου	33
3.2 Χρήση φυσικού κλινοπτιλόλιθου και τροποποιημένου με ιόντα Fe κλινοπτιλόλιθου για την απομάκρυνση ιόντων Mn^{2+} και Zn^{2+} απο πόσιμο νερό	35
3.3 Προσρόφηση ψευδαργύρου απο υδατικά διαλύματα με τη χρήση μπετονίτη	36
3.4 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων απο το νερό με ρόφηση και χρήση επιφανειοδραστικό-τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη	38
3.5 Απομάκρυνση κατιόντων καδμίου, ψευδαργύρου, μαγγανίου και χρωμίου απο υδατικά διαλύματα με τη χρήση αργιλοπυριτικού ορυκτού	39
Βιβλιογραφία	41

ΠΙΝΑΚΑΣ ΕΙΚΟΝΩΝ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εικόνα 1.1 Το ορυκτό Ζεόλιθος

Εικόνα 1.3 a) η μορφή του τετράεδρου

Εικόνα 1.3 b) η κυψελλωτή δομή του ζεόλιθου

Εικόνα 1.4.1 a) η κυψελωτή δομή του κλινοπτιλόλιθου

Εικόνα 1.4.2 a) το ορυκτό βερμικουλίτης

Εικόνα 1.4.2 b) η δομή του βερμικουλίτη

Εικόνα 1.4.3 a) ατταπουλγίτης σε κόκκους

Εικόνα 1.4.3 b) η δομή του ατταπουλγίτη

Εικόνα 1.4.4 a) το ορυκτό μπεντονίτης

Εικόνα 1.4.4 b) η δομή του μπεντονίτη κατά τους Hofmann, Endell, Wilm, Marshall, Maegdefrau and Hendricks

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Εικόνα 2.4 Διαφορές φυσικής και χημικής προσρόφησης

Εικόνα 2.5 Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης

Εικόνα 2.6 a) το μόριο HDTMA-Br (Δεκαέξυλο-τριμέθυλοαμμωνιοβρω- μίδιο)

Εικόνα 2.6 b) προσρόφηση κατιόντων, ανιόντων και μη πολικών οργανικών ενώσεων σε χημικά τροποποιημένο ζεόλιθο

Εικόνα 2.7 εκλεκτικότητα ανιοανταλλαγής ρητινών με σειρά φθίνουσας προτίμησης

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

Εικόνα 3.1 a) Μεταβολή στις συγκεντρώσεις των μετάλλων στην εκροή των λυμάτων στη δεξαμενή εξουδετέρωσης της βιομηχανίας Telka-Rabak Electrolytic copper σε συνάρτηση με το χρόνο

Εικόνα 3.1 b) Αναγέννηση του επεξεργασμένου φορτισμένου κλινοπτιλόλιθου από τη δεξαμενή εξισορρόπησης αποβλύτων της Telka-Rabak Electrolytic copper industry.

Εικόνα 3.1.c) Κατιοανταλλακτικές ικανότητες των στηλών κλινοπτιλόλιθου για τα ιόντα μετάλλων

Εικόνα 3.2 Προσροφούμενες συγκεντρώσεις Zn (x) σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων Zn για όλα τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με το clin και το σύστημα clin-Fe

Εικόνα 3.3 a) Προσροφητική ικανότητα των 2 τύπων μπεντονίτη κατά τη διάρκεια 2 ημερών

Εικόνα 3.3.b) Αλλαγές στην ισορροπία απομάκρυνσης του Zn^{2+} για pH από 3 ως 8.

Εικόνα 3.4 Επίδραση του pH ισορροπίας στη ρόφηση των Cu^{2+} και Zn^{2+} με τη χρήση 2.5 g/l μονιμοριλλονίτη τροποποιημένου με 20 mM SDS.

Εικόνα 3.5 a) Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση των a) Cd^{2+} , b) Zn^{2+} , c) Mn^{2+} και d) Cr^{3+} όταν γίνεται η ιοντοεναλλαγή με το βερμικουλίτη στους 298(+)(-) $^{\circ}\text{C}$ με αρχική συγκέντρωση κατιόντων 0.01 mol L^{-1}

Εικόνα 3.5 b) Επίδραση pH στην προσρόφηση των κατιόντων a) Cd^{2+} , b) Zn^{2+} , c) Mn^{2+} και d) Cr^{3+} από βερμικουλίτη στους 298(+)(-) $^{\circ}\text{C}$ με αρχική συγκέντρωση κατιόντων 0.01 mol L^{-1}

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

ΖΕΟΛΙΘΟΣ

1.1 Ιστορικό

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη αργυλοπυριτικά ορυκτά που χρησιμοποιούνται μεταξύ άλλων ως προσροφητικά και καταλύτες. Ο όρος δημιουργήθηκε το 1756 από τον Σουηδό ορυκτολόγο Άξελ Κρόνστεντ, ο οποίος παρατήρησε ότι με την ταχεία θέρμανση σιλιβίτη παράγεται μεγάλη ποσότητα ατμού από νερό το οποίο είχε απορροφηθεί από το υλικό. Με βάση αυτή την παρατήρηση ονόμασε το υλικό ζεόλιθος, από τις ελληνικές λέξεις «ζέω» (βράζω) και «λίθος» (πέτρα). Ο ζεόλιθος μπορεί να είναι αυτοφυής ή να παράγεται βιομηχανικά.

Οι ζεόλιθοι απαντούν ως γεωλογικά αποθέματα σε όλο τον κόσμο, ιδίως σε πετρώματα που τμηματικά ή στο σύνολό τους έχουν ηφαιστειογενή προέλευση. Έτσι εξηγείται η συχνή παρουσία τους σε γεωγραφικές περιοχές με ηφαιστειογενή δραστηριότητα. Προέρχονται από την υδροθερμική εξαλλοίωση διάφορων αργιλοπυριτικών ορυκτών, όπως αστρίων και αστριοειδών και καλύπτουν κυρίως μικρές κοιλότητες, σχισμές και αρμούς βασαλτικών λαβών και λιγότερο συχνά γρανιτών και γνευσίων.



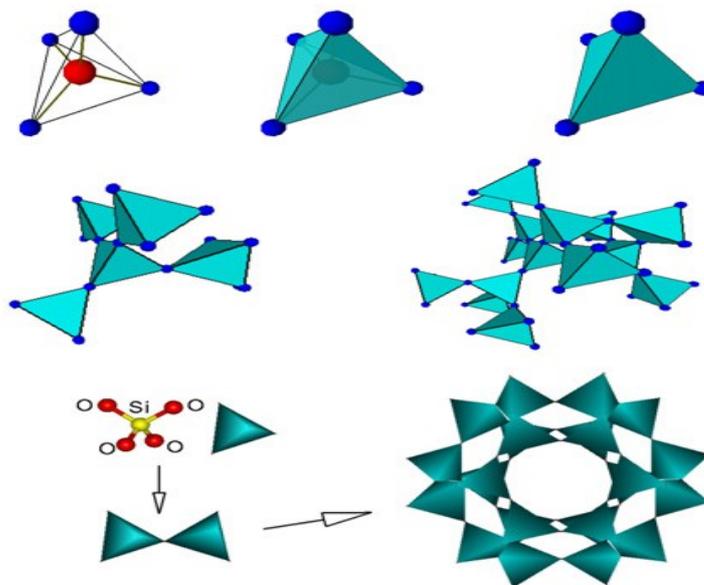
Εικόνα 1.1 Το ορυκτό Ζεόλιθος

1.2 Επιστημονικά Στοιχεία

Η συνήθης περιεκτικότητα του είναι Πυρίτιο έως 68% Άργιλλιο ως 11% Κάλιο ως 4% Άσβεστο ως 1% και σέ μικρότερα ποσοστά Μαγνήσιο, Σίδηρο και Μαγγάνιο. Όλα τα στοιχεία αυτά υπάρχουν στη δομή του υπό μορφή οξειδίων. Ένα φυσικό προϊόν που μπορεί να “παγιδεύσει” μέταλλα και οργανικές ενώσεις τις οποίες στη συνέχεια μπορεί να αποσύρει με ασφάλεια, και αυτό επειδή ο ζεόλιθος είναι ένα από τα λίγα αρνητικά φορτισμένα ορυκτά στη φύση.

1.3 Δομή

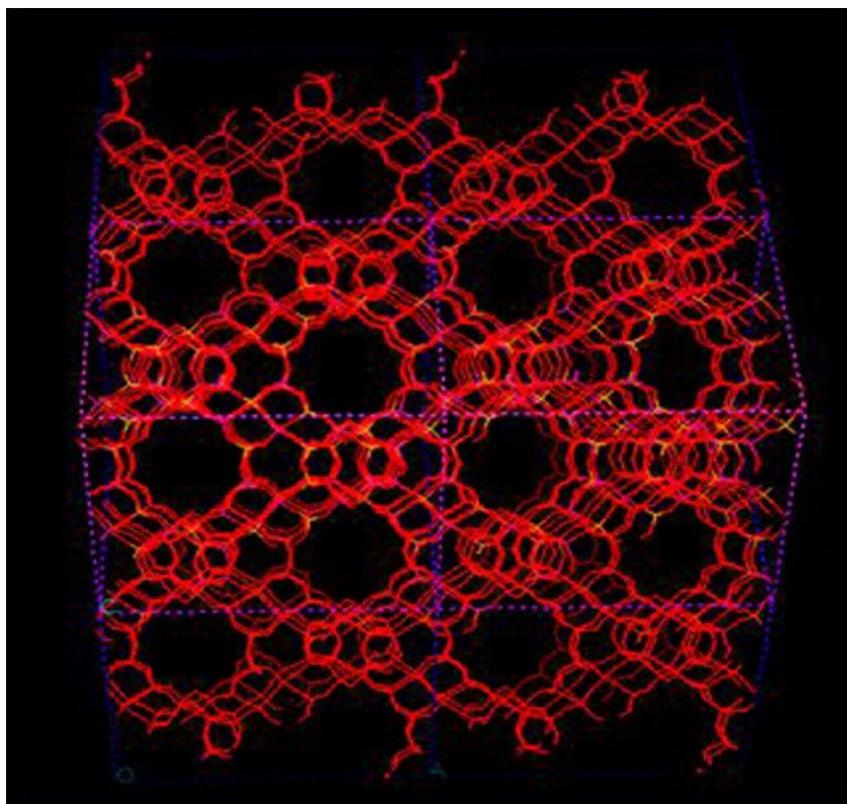
Η βασική δομική τους μονάδα είναι το τετράεδρο $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{-4}$. Τα τετράεδρα εννώνονται μεταξύ τους και σχηματίζουν πολύεδρα δημιουργώντας ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσης τους τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες αφ'ενός μεν με νερό και αφετέρου με κατιόντα (Ca, Na, K) υπό ανταλλάξιμη μορφή. Τα μόρια νερού απο κοινού με τα κατιόντα έχουν τη δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η δομή του πλέγματος.



Εικόνα 1.3 a) Η μορφή του τετράεδρου

Σε κενά του πλέγματος των ζεόλιθων φιλοξενούνται διάφορα ποσά μορίων H₂O και εφόσον ανήκει στην κατηγορία των τεκτοπυριτικών ορυκτών, οι ζεόλιθοι αναπτύσσονται τρισδιάστατα στο χώρο, με αναλογία O:(Al+Si) ίση με 2. Είναι αρκετά σταθερό υλικό θερμικά στο εύρος των 500 –1000 οC, και μάλιστα , κάποια είδη αντέχουν σε αρκετά αλκαλικό και κάποια άλλα σε αρκετά όξινο περιβάλλον, ενώ κάποια άλλα είδη είναι ανθεκτικά στη ραδιενέργεια.

Διαθέτουν κανάλια μήκους 0,22 – 0,80 nm και κοιλότητες 0,66–1,18 nm, έχουν μεγάλη Εναλλακτική Ικανότητα Κατιόντων (C.E.C.), της τάξης των 200-300 cmol kg, ενώ για τους ελληνικούς φυσικούς ζεόλιθους κυμαίνεται από 96 έως 216 cmol kg. Οι μεγάλοι κενοί χώροι στη δομή των ζεόλιθων επιτρέπουν την είσοδο (αλλά και την εύκολη έξοδο και ανταλλαγή) κατιόντων μεγάλων διαστάσεων όπως νατρίου, καλίου, βαρίου, ασβεστίου καθώς και μορίων όπως νερού, αμμωνιακών και νιτρικών ιόντων. Ο όγκος των πόρων στην κρυσταλλική δομή των ζεόλιθων φτάνει έως και το 50% του αφυδατωμένου ορυκτού. Λόγω της δομής τους έχουν σχετικά μικρό ειδικό βάρος.



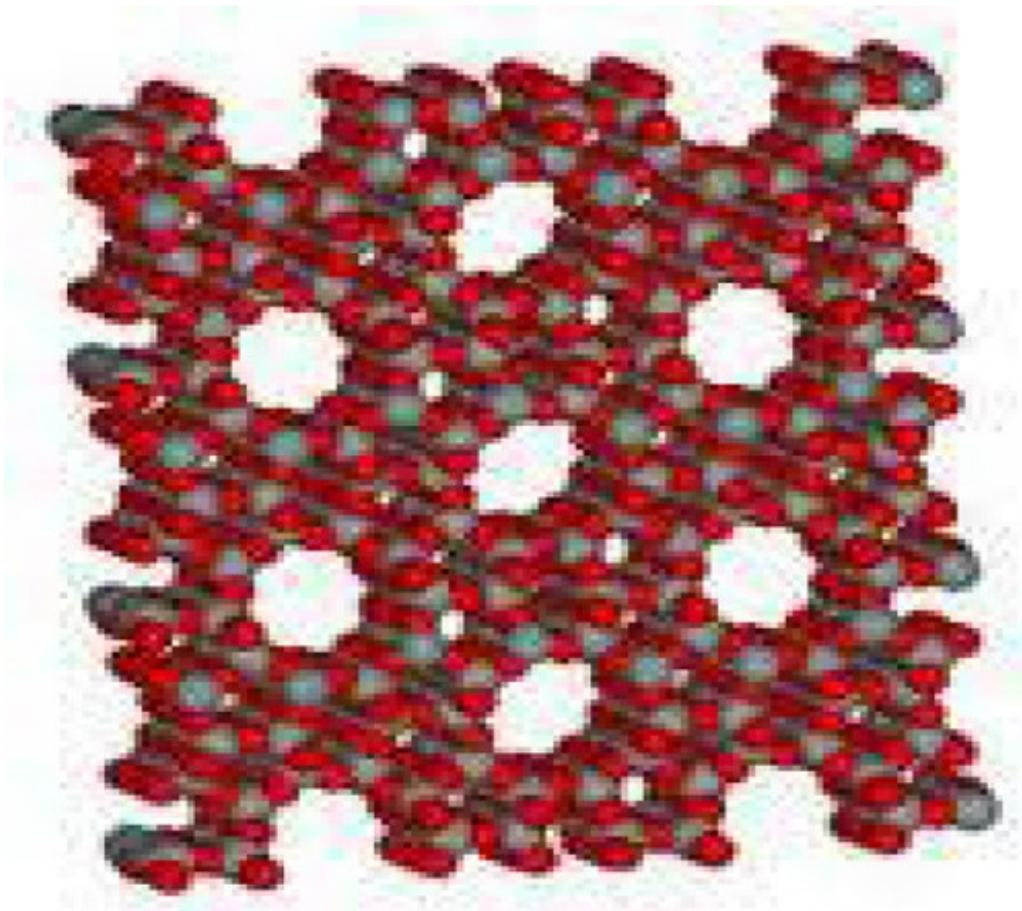
Εικόνα 1.3 b) Η κυψελωτή δομή του ζεόλιθου

1.4 Άλλα προσροφυτικά υλικά

1.4.1 ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ

Ο πιο συνηθισμένος φυσικός ζεόλιθος είναι ο κλινοπτιλόλιθος με χημικό τύπο $(Ca,Mg,Na,K)_6(Al_6Si_{30}O_{72})20H_2O$, ο οποίος μαζί με τον μορντενίτη είναι τα πιο συχνά είδη ζεόλιθων που συναντά κανείς στην Ελλάδα, με ποσοστό που κυμαίνεται από 23 έως 79%.

Το ορυκτό περιγράφεται ως μικρή, κοκκώδης, ομοιογενής, ελαφρώς πράσινη μάζα. Οι κρύσταλλοί του έχουν αιχμηρές ακμές και είναι τελείως καθαροί χωρίς ορατές προσμίξεις. Οι κρύσταλλοί του αποτελούνται από τετράεδρα πυριτίου και οκτάεδρα αργιλίου τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με κοινά οξυγόνα, σχηματίζοντας τρισδιάστατους σχηματισμούς, με μικρούς και μεγάλους κενούς χώρους (κανάλια), χαρακτηριστικό της δομής των ζεόλιθων.



Εικόνα 1.4.1 α) Η κυψελωτή δομή του κλινοπτιλόλιθου

Τα κανάλια του κλινοπτιλόλιθου έχουν μέγεθος από 0.44 – 0.72 nm. Παρουσιάζει χημική σταθερότητα στους 600 -800 °C και η C.E.C. του είναι της τάξης των 200 cmol kg⁻¹. Η αναλογία Si/Al στον κλινοπτιλόλιθο ποικίλει από 4 έως 5,3. Οι κενοί χώροι καταλαμβάνονται από μόρια νερού αλλά και από εναλλακτικά κατιόντα, κυρίως Na⁺, Ca²⁺, K⁺ τα οποία εναλλάσσονται εύκολα με κατιόντα του εξωτερικού διαλύματος. Τα κύρια εναλλακτικά κατιόντα του κλινοπτιλόλιθου είναι το Na⁺ και το K⁺.

Οι εφαρμογές του είναι χρήσιμες στη γεωργία, στην κτηνοτροφία αλλά και τον άνθρωπο γενικότερα. Πιο αναλυτικά, στη γεωργία :

1. Λόγω της υψηλής ικανότητας ανταλλαγής κατιόντων συγκρατεί τα στοιχεία (N-K-Ca-Mg-ιχνοστοιχεία) που ρίχνουμε με τα λιπάσματα, ανόργανα και οργανικά, και τα αποδίδει στο φυτό όταν αυτό έχει ανάγκη. Ειδική μνεία πρέπει να γίνει για το άζωτο, διότι οι απώλειες μετά την εφαρμογή των αζωτούχων λιπασμάτων είναι πολύ μεγάλες (τα φυτά εκμεταλεύονται περίπου το 50% του αζώτου λόγω έκπλυσης, απονιτροποίησης και εξαέρωσης)
2. Συγκρατεί το νερό σε ποσότητα 40 - 50% του όγκου του και μειώνει τις ανάγκες για πότισμα ανάλογα με τον τύπο του εδάφους από 30 - 60%.
3. Αυξάνει τη διαθεσιμότητα PH - Zn.
4. Εξισορροπεί το PH
5. Βελτιώνει τη δομή μειώνοντας τη συμπίεση και αυξάνει τον αερισμό.
6. Κατάλληλο και για βιολογική καλλιέργεια αφού είναι φυσικό προϊόν.
7. Λειτουργεί συσσωρευτικά και δεν αποσαθρώνεται όπως άλλα βελτιωτικά εδάφους.
8. Δεν κοστίζει ακριβά διότι το κόστος εφαρμογής πρέπει να διαιρεθεί με όλα τα χρόνια που αποδίδει στις καλλιέργειες
9. Συνδιάζεται άριστα με τους ενεργούς μικροοργανισμούς ενδυναμώνοντας τη δράση τους.

Ως πυριτικό υλικό εναποθέτει πυρίτιο στα κυτταρικά τοιχώματα των μίσχων μειώνοντας το πλάγιασμα, επηρεάζει την απορόφηση και

μετατόπιση πολλών μάκρο και μικρο θρεπτικών στοιχείων, ενισχύει την αντοχή σε ασθένειες και εχθρούς (ωίδιο-αφίδες-κυκλοκόνιο)

Επίσης, προστατεύει από το στρες σε αντίξοες συνθήκες, ενισχύει τα φυτά σε αβιοτικές πιέσεις (ξηρασία- παγετό). Αυξάνει την φωτοσυνθετική απόδοση - ξηρά ουσία, μειώνει την πρόσληψη νατρίου, συμβάλλει στην αντοχή των φυτών στην αλατότητα και στα τοξικά επίπεδα Mn, Fe, και P. Σε υδροπονική καλλιέργεια αύξησε τις αποδόσεις δημιουργώντας παχύτερο, λευκότερο και υγιέστερο ριζικό σύστημα.

Στην κτηνοτροφία :

1. Λόγω της υψηλής ιοντοανταλλακτικής ικανότητας λειτουργεί ως αποδέκτης της περίσσειας αμμωνίας την οποία προσροφά και αποδίδει στο ζώο όταν την έχει ανάγκη. Η υπόλοιπη αποβάλλεται κάνοντας την κοπριά ασύγκριτα δυνατότερη.
2. Βελτιώνει τις φυσικές ιδιότητες των ζωοτροφών (λειτουργώντας ως αντισυσσωματικός παράγοντας) αυξάνοντας τη ρευστότητα και μειώνοντας τα επίπεδα υγρασίας.
3. Επηρεάζει θετικά την διαδικασία της πέψης βελτιώνοντας τη απορόφηση των N, Ca, και δημιουργώντας υψηλότερη πυκνότητα οστών.
4. Αυξάνει την βιωσιμότητα μέσω πρόληψης κάποιων ασθενειών (διάρροια μόσχων).
5. Αποβάλλει από τα ζώα αμμωνία, υδρόθειο βαρέα μέταλλα, CO₂
6. Προσροφά και αποβάλλει μυκοτοξίνες (αφλατοξίνες) οι οποίες είναι δευτερογενείς τοξικοί μεταβολίτες μυκήτων που επηρεάζουν το 25% της παγκόσμιας παραγωγής τροφίμων.
7. 250 γρ. ανα κιλό κοπριάς μειώνει 100% τις οσμές.
8. Σε μία εβδομάδα χορήγησης σταθεροποιείται το PH.

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

1.4.2 ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ

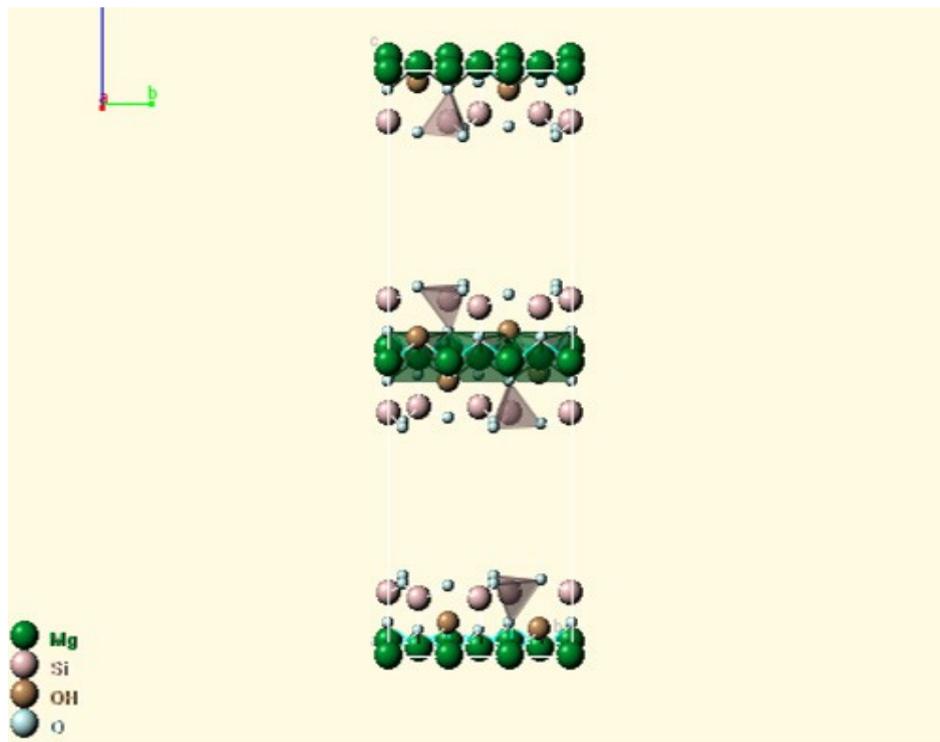
Ο βερμικουλίτης έχει χημικό τύπο $(Mg,Fe,Al)_3(Al,Si)_4O_{10}(OH)_2 \cdot 4H_2O$ και η απόχρωση του είναι λευκή έως και καστανή. Το όνομα του προέρχεται από το λατινικό “Vermiculair, to breed worms”.

Στη δομή του έχει δύο τετράεδρα Si με ένα ενδιάμεσο φύλλο οκταέδρου Al. Στα οκτάεδρα Al υπάρχει ισόμορφη αντικατάσταση του Mg^{2+} από Al ή Fe^{2+} . Χαρακτηριστικό του βερμικουλίτη είναι ότι δεσμεύει ενδοστοιβαδικό K^+ και το καθιστά μη διαθέσιμο για τη θρέψη των φυτών. Ο βερμικουλίτης αποτελείται από φύλλα τριοκταεδρικής μίκας (ή τάλκη) διαχωριζόμενα από στρώματα μορίων νερού.

Ο βερμικουλίτης έχει μια υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων C.E.C. 65 -140 meq/100 g που σημαίνει ότι μπορεί να αποθηκεύσει θρεπτικά στοιχεία, ειδικό βάρος 0.9 -1.4 g/cm³ και πορώδες της τάξης 96%. Έχει την ιδιότητα επίσης να αυξάνει τον όγκο του μέχρι και 100 φορές σε σχέση με τον αρχικό όταν το ορυκτό θερμαίνεται ενώ στη φυσική του μορφή, το ορυκτό αποτελείται από μια αλλοιωμένη μορφή μίκας και διπλά στρώματα νερού (Gruner). Όταν αναμειχθεί με τύρφη, παρέχει την δυνατότητα συγκράτησης και απόδοσης μεγάλων ποσοτήτων νερού ενώ όταν χρησιμοποιηθεί μαζί με τύρφη και άμμο στα υποστρώματα μειώνει την απώλεια αζώτου, φωσφόρου και καλίου λόγω απορροής.



Εικόνα 1.4.2 a) Το ορυκτό βερμικουλίτης



Εικόνα 1.4.2 b) η δομή του βερμικουλίτη

Όπως και στη περίπτωση του ζεόλιθου, υπάρχει ο φυσικός και ο επεξεργασμένος βερμικουλίτης, ανάλογα με το σκοπό για τον οποίο θα χρησιμοποιηθεί. Ο φυσικός βερμικουλίτης χρησιμοποιείται κυρίως για το καθαρισμό νερού για τη προσρόφηση τοξικών μετάλλων. Ο επεξεργασμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται σε ορισμένους τομείς της βιομηχανίας, στις οικοδομικές εργασίες, στη γεωργία και στο περιβάλλον, ανάλογα με το μέγεθος των κόκκων του υλικού και κατά συνέπεια του βαθμού μηχανικής άλεσης που έχει υποστεί αυτό. Παρασκευάζεται με έντονη θέρμανση στους 800 οC, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται μια πολλαπλή διαστολή του όγκου του υλικού. Ορισμένες από τις χρήσεις του είναι οι εξής:

- Ως μονωτικό υλικό.
- Στην προστασία χαλύβδινων δοκών και γενικά σαν επίστρωση κατά της υγρασίας.
- Ως πληρωτικό μέσο σε ελαστικά με λεία επιφάνεια, και σε ασφαλτοστρώσεις.

- Σε μίγματα compost, ως προσροφητικό σε κτηνοτροφικές μονάδες, και για τη βελτίωση της δομής λασπωδών εδαφών.
- Ως υλικό επώασης, στην προστασία των πετρελαιοαγωγών και σαν υλικό εσωτερικών επενδύσεων.
- Ως φίλτρο για τη δέσμευση ρύπων από βιομηχανικές και αγροτικές δραστηριότητες.
- Σε διακοσμητικά γυψομάραμα.
- Ως διηλεκτρικό σε ηλεκτρικούς πίνακες.
- Στα εκρηκτικά για τη μείωση της επικινδυνότητάς τους.
- Για τη δημιουργία ιζώδους σε έλαια.
- ως πρόσθετο σε χαρτί χειροτεχνίας, κ.α.

Ο βερμικουλίτης συναντάται παντού στον κόσμο αλλά τα σημαντικότερα σημεία εξόρυξης του σήμερα βρίσκονται στη Νότιο Αφρική, Κίνα, Ζιμπάμπουε, Βραζιλία και Η.Π.Α.

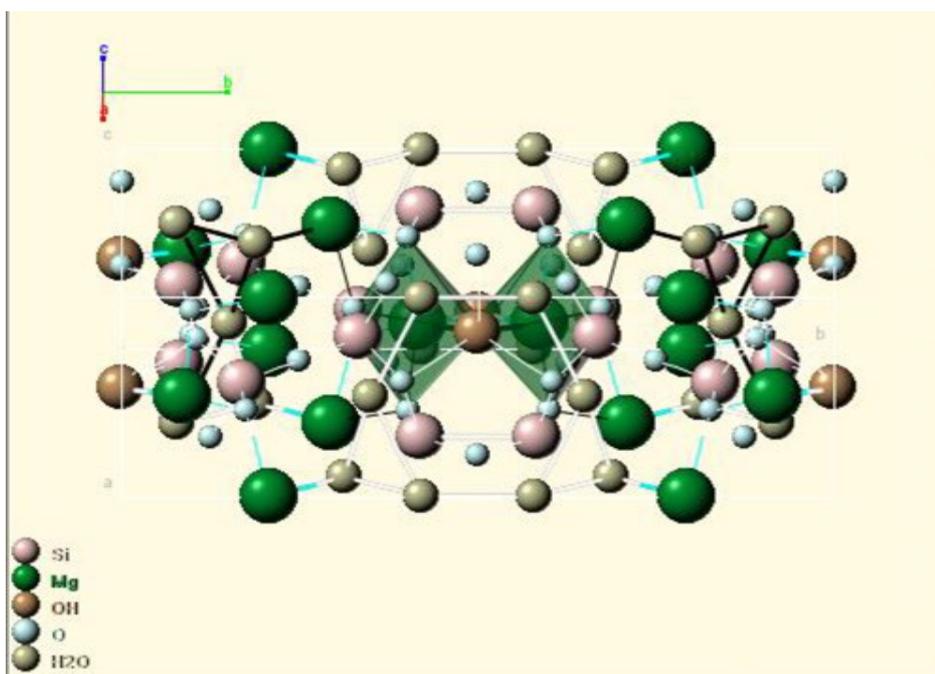
1.4.3 ΑΤΤΑΠΟΥΛΓΙΤΗΣ

Ο ατταπουλγίτης είναι ένα ένυδρο αργιλοπυριτικό υλικό με χημικό τύπο $Mg_{1.5}Al_{0.5}Si_4O_{10}(OH) \cdot 4(H_2O)$, όπου το μαγνήσιο έχει μερικώς αντικατασταθεί από μαγνήσιο ή και από σίδηρο. Είναι πλούσιος σε πυριτικά άλατα μαγνησίου και αργιλίου. Ανήκει στην ομάδα των χορμιτών και συνήθως εμφανίζεται στη φύση μαζί με τον σεπιόλιθο.



Εικόνα 1.4.3 α) Ατταπουλγίτης σε κόκκους

Έχει μια ιδιαίτερα ανοικτή δομή με επιμήκεις κρυστάλλους και εμφανίζεται συνήθως με ινώδη - επιμήκη μορφή. Η δομή του μπορεί να χαρακτηριστεί τύπου αλυσίδας καθώς όταν διασπείρεται, οι βελονοειδείς - ελασματοειδείς κρύσταλλοι του, περίπου 1μm μήκος και 0,01μm πλάτος, είναι αδρανείς και δεν διογκώνονται, αλλά σχηματίζουν ένα τυχαίας διάταξης δικτυωτό πλέγμα παγιδεύοντας υγρά και παρέχοντας πυκνωτικές, ανασταλτικές και θιξοτροπικές (κολλοειδείς) ιδιότητες. Ο ατταπουλγίτης έχει μια εξαιρετική πορώδη δομή και το χαλαρά συγκροτημένο νερό του μπορεί να απομακρυνθεί διαμέσου θέρμανσης, με συνέπεια να αυξάνονται οι προσροφητικές ιδιότητες του.



Εικόνα 1.4.3 b) η δομή του ατταπουλγίτη

Επίσης, ο ατταπουλγίτης είναι σταθερός σε υψηλές θερμοκρασίες και δεν κροκιδώνεται από ηλεκτρολύτες. Έτσι, λόγω των ιδιοτήτων του, ο ατταπουλγίτης βρίσκει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, όπως:

- σε χρώματα, καλλυντικά και ειδικές μελάνες.
- σε υγρά καθαριστικά/απορρυπαντικά και σαμπουάν.
- σε καλαφατιστικά και σφραγιστικά υλικά, στιλβωτικά και συγκολλητικά.
- ως υλικό καθαρισμού για προσρόφηση ακαθαρσιών ζώων
- ως φορέας υγρών.

- ως συνεκτικό μέσο ζωοτροφών.
- ως πολφοί γεώτρησης όταν το νερό είναι πλούσιο σε άλατα ή ακόμη και σε γεωτρήσεις γεωθερμικών πηγών.

Η ικανότητα προσρόφησης του ατταπουλγίτη, με σειρά είναι:

νερό > αλκοόλες > οξέα > αλδεΐδες > κετόνες > n-ολιφίνες > φυσικοί εστέρες > αρωματικές ενώσεις > κυκλοπαραφίνες > παραφίνες.

Ο ατταπουλγίτης σχηματίζεται κάτω από ειδικές συνθήκες, με παρουσία διαλυμάτων πλούσιων σε Mg όπως είναι οι πυθμένες των αλμυρών λιμνών ή από την αποσάθρωση σερπεντινικών πετρωμάτων. Σε μικρές ποσότητες όμως βρίσκονται σε σύγχρονους θαλάσσιους πηλόλιθους που συνδέονται με ηφαιστειακή δραστηριότητα. Τα παγκόσμια αποθέματα για τον ατταπουλγίτη είναι 3 εκατ. τόνοι.

1.4.4 ΜΠΕΝΤΟΝΙΤΗΣ

Υπάρχουν διαφορετικοί τύποι μπεντονίτη, ο καθένας παίρνει το όνομά του από το αντίστοιχο κυρίαρχο στοιχείο, όπως το κάλιο (K), νατρίου (Na), ασβέστιο (Ca), και αλουμινίου (Al). Μπετονίτες καλούνται οι άργιλοι που περιέχουν το ορυκτό μοντμοριλλονίτη σε αναλογία άνω των 80 %. Η δομή τους μελετήθηκε το 1933 από τους Hoffman, Endell και Wilm και στη συνέχεια από τους Maegdefrau και Hoffman, Marshall και Hendricks.

Οι μπεντονίτες είναι πλαστικές και κολλοειδείς άργιλοι και έχουν την ιδιότητα να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και φέρουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα της αύξησης του αρχικού τους όγκου (διόγκωσης). Όταν η αναλογία του μοντμοριλλονίτη είναι κάτω του 80 % (συνήθως 60 - 80 %), τότε μιλάμε για μπεντονική άργιλο, ενώ σε αναλογία κολλοειδών (πάνω από 80 %) στο ορυκτό μοντμοριλλονίτη, χαρακτηρίζονται πλουσιότερες σε MgO.



Εικόνα 1.4.4 a) το ορυκτό μπεντονίτης

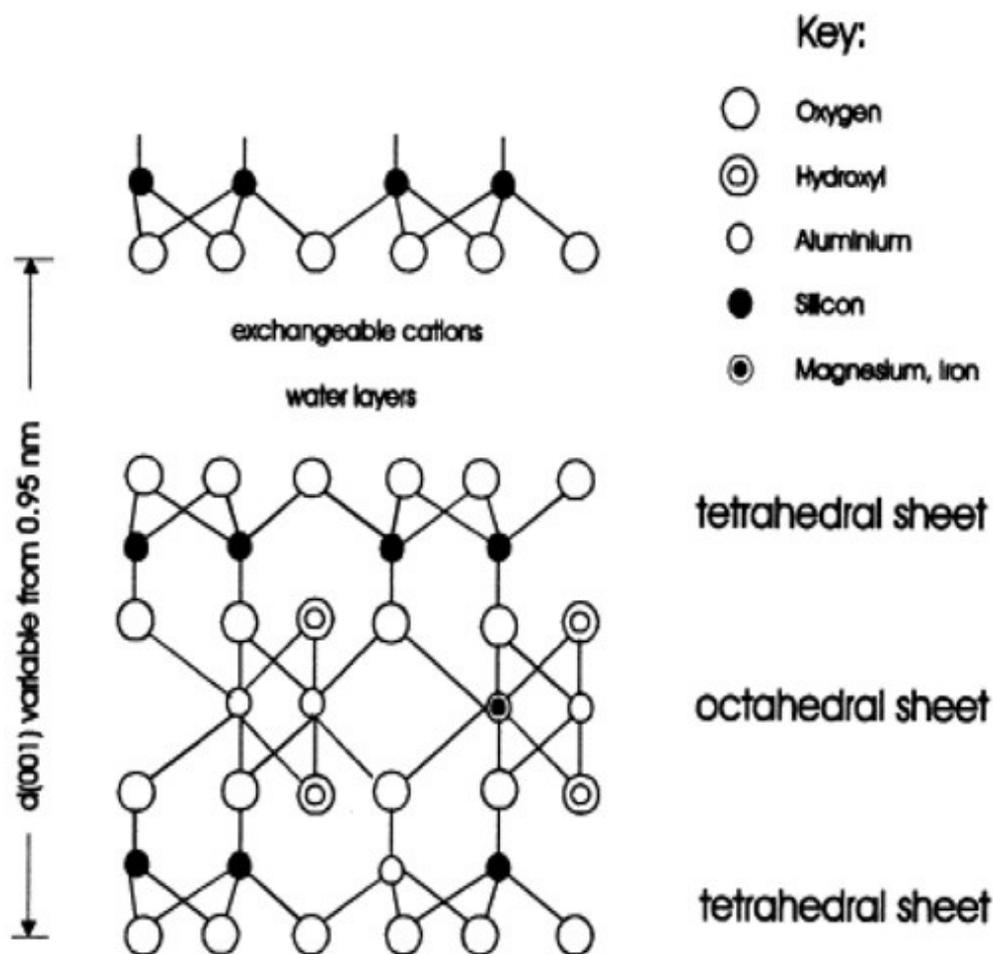
Στη φύση υπάρχουν πολλές διαφορετικές μορφές μπεντονίτη. Η διαφορά τους έγκειται κυρίως στη σχέση των περιεχομένων οξειδίων του αργιλίου προς τα αλκάλια, παρατηρήθηκε δηλαδή ότι η σχέση των αλκαλίων ($K_{20}+Na_{20}$) προς τα οξείδια του αργιλίου (Al_2O_3) αυξάνει ή μειώνει την ιδιότητα διόγκωσης των μπεντονιτών. Έτσι, οι μπεντονίτες διακρίνονται κυρίως σε δύο κατηγορίες, τους διογκούμενους και τους μη διογκούμενους, παράλληλα με όλες τις ενδιάμεσες μεταβατικές μορφές.

Οι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι αυτές οι άργιλοι, οι οποίοι μπορούν να προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι του 20πλάσιου του αρχικού ξηρού όγκου τους ή σε περίσσιο νερό παραμένουν εν αιώρηση. Όσο η περιεκτικότητα των αλκαλίων αυξάνεται, με αντίστοιχη βέβαια μείωση των οξειδίων αργιλίου, σιδήρου κλπ, τόσο εντονότερη γίνεται η ιδιότητα της διόγκωσης και αντιστρόφως. Για το λόγο αυτό οι διογκούμενοι μπεντονίτες καλούνται και νατριούχοι ή καλιούχοι. Επίσης, οι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι πορώδεις.

Οι μη διογκούμενοι μπεντονίτες είναι αντίστοιχα αυτές οι άργιλοι, οι οποίες προσροφούν μεν κατά περισσότερο νερό σε σχέση προς άλλες πλαστικές άργιλους, δεν διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και

καθιζάνουν εντός του νερού ταχέως, έχοντας όψη και υφή, που παραπέμπει σε δέρμα κροκόδειλου.

Ο μπεντονίτης αποτελείται από ένα κεντρικό φύλλο οκταέδρων αργιλίου και δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου, με τις κορυφές όλων των τετραέδρων να έχουν την ίδια διεύθυνση, προς το κέντρο της μονάδας. Τα φύλλα των τετραέδρων και οκταέδρων συνδυάζονται έτσι ώστε οι κορυφές των τετραέδρων κάθε φύλλου SiO_4 και ένα από τα στρώματα υδροξυλίων του φύλλου οκταέδρων να δημιουργούν ένα κοινό στρώμα. Τα άτομα που είναι κοινά στο στρώμα τετραέδρων και οκταέδρων μετατρέπονται σε O αντί OH . Τα στρώματα είναι συνεχόμενα προς τις $-a$ και $-b$ κατευθύνσεις, ενώ είναι προσκολλημένα το ένα πάνω στο άλλο προς την c κατεύθυνση. Το νερό και άλλα πολικά μόρια έχουν τη δυνατότητα να διεισδύσουν μεταξύ των στρωμάτων των μονάδων προκαλώντας τη διόγκωση του πλέγματος του μοντιμοριλλονίτη προς τη $-c$ κατεύθυνση



Εικόνα 1.4.4 b) η δομή του μπεντονίτη κατά τους Hofmann, Endell, Wilm, Marshall, Maegdefrau and Hendricks

Μεταξύ των μονάδων πυριτικών τετραέδρων εμφανίζονται εναλλάξιμα κατιόντα με αποτέλεσμα η διάσταση του $-c$ άξονα του αφυδατωμένου μοντμοριλλονίτη να εξαρτάται από το μέγεθος του ενδιάμεσου στρώματος κατιόντων αυξανόμενη όσο αυξάνεται και το μέγεθος του κατιόντος.

Ο μπεντονίτης είναι κυανοπράσινος στα βαθύτερα στρώματα, ενώ στην επιφάνεια παρουσιάζεται κιτρινοπράσινος ή τεφρός και μετά από ξήρανση αποκτά ανοιχτόχρωμα χρώματα. Έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα και η διόγκωση του είναι αναστρέψιμη, έτσι όταν βυθίζεται σε νερό ή άλλα υγρά, διασκορπίζεται σε κολλοειδή τεμαχίδια μεγέθους 1-100 μm και διογκώνεται από 15 έως 30 φορές του αρχικού ξηρού βάρους του αυξάνοντας το ιξώδες και τη θιξοτροπία του υγρού.

Είναι το φθηνότερο όλων των υλικών ξήρανσης και είναι πολύ αποτελεσματικός σε θερμοκρασίες μικρότερες από 50°C προσροφώντας υδρατμούς μέχρι 40% του βάρους του σε υγρασία 100%.

Ορισμένες από τις χρήσεις του μπεντονίτη, ακατέργαστου η και κατεργασμένου, είναι οι εξής:

- για πολφούς γεωτρήσεων
- στην έρευνα και παραγωγή πετρελαίου και φυσικού αερίου
- στην παρασκευή αντιόξινων δισκίων ή εκδόχων φαρμακευτικών προϊόντων, αποξεστικών καθαριστικών, υλικών ξήρανσης ή πήκτωσης και προϊόντων σωματικής περιποίησης
- ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες
- ως προσροφητικό πρόσθετο σε προϊόντα
- ως συνδετικό υλικό
- ως καταλύτης
- ως σταθεροποιητικό εδάφους και πηγή αποθήκευσης θρεπτικών συστατικών και υγρασίας
- για στεγανοποίηση των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων όσο και για την ταφή ραδιενεργών αποβλήτων

- στη κατεργασία υδάτων και βιομηχανικών αποβλήτων για απορρόφηση βαρέων μετάλλων και/η οργανικών ρυπαντών

Οι μπεντονίτες σχηματίζονται κάτω υπό ειδικές συνθήκες, από εξαλλοίωση πλούσιων σε πυρίτιο ηφαιστειακών πετρωμάτων ή φεμικών ορυκτών όπως βιοτίτη, πιθανόν μετά την απόθεση τους σε θάλασσες ή λίμνες, καθώς και από αποσάθρωση τοφιτών. Οι περισσότερες αποθέσεις έχουν δημιουργηθεί σε σχετικά μικρό βάθος και είναι νεότερες από 140 εκατ. χρόνια. Τεράστιες αποθέσεις που έχουν προέλθει από τοφίτες πλούσιους σε ηφαιστειακό γυαλί, σχηματίζουν εκτεταμένους και συνεχείς στρωματογραφικούς ορίζοντες ή στρώματα πάχους αρκετών μέτρων. Σήμερα, ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται με ευρύτερη έννοια στο εμπόριο, όπου αναφέρεται σε διάφορες αργιλικές αποθέσεις ποικίλου χρώματος που περιέχουν κυρίως σμηκτικά ορυκτά και παρουσιάζουν πολύ μεγάλη επιφανειακή έκταση, εξαιτίας του ελάχιστου μεγέθους των κόκκων τους. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διογκώνονται στο νερό ή να λιώνουν και να ενεργοποιούνται από διάφορα οξέα.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ ΒΛΑΒΕΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ

2.1 Εισαγωγή

Η αναποτελεσματική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων απο οποιαδήποτε δραστηριότητα μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα τη ρύπανση υπογείων και επιφανειακών υδάτων. Αυτό οφείλεται σε διάφορους παράγοντες όπως η προβληματική λειτουργία και συντήρηση ενός υφιστάμενου συστήματος βιολογικού καθαρισμού, η μή στεγνότητα δεξαμενών αποθήκευσης ή/και επεξεργασίας ή η απ'ευθείας διάθεση των υγρών αποβλήτων χωρίς καμιά προεπεξεργασία. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα διάφορες βλαβερές ουσίες να διαρρέουν στα υπόγεια ή στα επιφανειακά ύδατα.

2.2 Βλαβερές ουσίες στα υγρά απόβλητα

- **Ολικά αιωρούμενα στερεά (TSS) και θολότητα (NTU) :** στα επιφανειακά νερά τα αιωρούμενα στερεά μπορεί να οδηγήσουν σε αποθέσεις ιλύος που πνίγουν τα ψάρια και τα αυγά τους, και οδηγούν σε βενθικό εμπλουτισμό, τοξικότητα και επιπλέον απαιτήσεις οξυγόνου. Υπερβολική θολότητα (στην ουσία κολλοειδή στερεά που παρεμποδίζουν τη διείσδυση του φωτός) μπορεί να εμποδίσουν την ηλιακή ακτινοβολία, να προκαλέσουν ζημιές στην υδρόβια ζωή και να μειώση την ικανότητα των υδρόβιων φυτών να αυξήσουν τη συγκέντρωση του διαλελυμένου οξυγόνου στο νερό. Στις περιπτώσεις πόσιμου νερού, η θολότητα είναι αρκετά δυσάρεστη και μειώνει την αποτελεσματικότητα της απολύμανσης.
- **Βιοαποικοδομήσιμες οργανικές ουσίες (BOD) :** Η βιολογική σταθεροποίηση των ουσιών αυτών στο υδάτινο περιβάλλον μπορεί να προκαλέσει τη σημαντική μείωση των συγκεντρώσεων διαλελυμένου οξυγόνου με αποτέλεσμα την επικράτηση ανοξικών

συνθηκών, επιβλαβών για την υδρόβια ζωή. Οι συνθήκες αυτές γεύσης στο πόσιμο νερό.

- **Παθογόνοι μικροοργανισμοί :** τα παράσιτα, τα βακτήρια και οι ιοί μπορούν να προκαλέσουν μεταδιδόμενες ασθένειες μέσω άμμεσης/έμμεσης σωματικής επαφής ή κατάποσης μολυσμένου νερού ή οστρακόδερμων. Ιδιαίτερη απειλή αποτελούν τα λιμνάζοντα μερικώς επεξεργασμένα λύματα στην επιφάνεια του εδάφους, ή όταν αυτά μετακινούνται σε επιφανειακά νερά. Οι αποστάσεις μεταφοράς ορισμένων παθογόνων μικροοργανισμών (π.χ ιοί ή βακτήρια) σε επιφανειακά ή υπόγεια νερά μπορεί να είναι σημαντικές.
- **Άζωτο :** το άζωτο είναι ένα θρεπτικό συστατικό των υδρόβιων φυτών που μπορεί να συμβάλει στον ευτροφισμό και στην απώλεια διαλελυμένου οξυγόνου στα επιφανειακά νερά, ειδικότερα σε λίμνες, σε εκβολές ποταμών και σε κόλπους. Τα φύκη μπορεί να συμβάλλουν στην παραγωγή πρόδρομων ενώσεων τριαλογομεθανίων (THMs) που μπορεί να οδηγήσουν στο σχηματισμό καρκινογόνων THMs στο χλωριομένο πόσιμο νερό. Μεγάλες συγκεντρώσεις νιτρικών σε νερό που χρησιμοποιείται για πόση μπορεί να προκαλέσει μεθαιμοσφαιριναιμία στα βρέφη, και επιπλοκές κατά την κύηση. Νερό με υψηλές συγκεντρώσεις αζώτου μπορεί να προκαλέσει σημαντικές επιπτώσεις και στην υγεία των ζώων.
- **Φώσφορος :** ο φώσφορος είναι ένα θρεπτικό συστατικό των υδρόβιων φυτών που συμβάλλει στην εμφάνιση ευτροφισμού στα επιφανειακά ύδατα και στη μείωση των συγκεντρώσεων διαλελυμένου οξυγόνου.
- **Τοξικές οργανικές ενώσεις :** οι τοξικές οργανικές ενώσεις συναντώνται σε σχετικά ευρείας χρήσης χημικά και καθαριστικά προϊόντα οικιακής χρήσης και προκαλούν σημαντικά προβλήματα στις βιολογικές διεργασίες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων. Παραμένουν στα υπόγεια νερά και μπορούν να προκαλέσουν τη μόλυνση σε πηγές πόσιμου νερού. Μπορεί επίσης να προκαλέσουν προβλήματα σε επιφανειακά υδάτινα συστήματα αλλά και στην

ανθρώπινη υγεία μέσω της κατάποσης μολυσμένων υδάτινων οργανισμών όπως ψάρια ή οστρακόδερμα.

- **Βαρέα μέταλλα :** τα βαρέα μέταλλα όπως ο μόλυβδος και ο υδράργυρος στο νερό που χρησιμοποιείται για πόση μπορεί να προκαλέσει σημαντικά προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία. Σε υδατικά οικοσυστήματα , τα βαρέα μέταλλα μπορεί να είναι τοξικά για τους οργανισμούς και να συσσωρεύονται σε ψάρια και οστρακόδερμα που καταναλώνονται απο τους ανθρώπους.
- **Διαλελυμένες ανόργανες ενώσεις :** τα ιόντα του χλωρίου και του θείου μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα οσμής και γεύσεις σε νερό που χρησιμοποιείται για πόση. Το βόριο, το νάτριο, τα χλωριόντα και τα θειικά ιόντα μπορεί να περιορίσουν την εφαρμογή των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για επαναχρησιμοποίηση (π.χ άρδευση). Επίσης το νάτριο και σε μικρότερο βαθμό το κάλιο μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα στα εδαφικά συστήματα διάθεσης λυμάτων, αλλοιώνοντας τη δομή του εδάφους.

2.3 Προσρόφηση

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

Ο όρος προσρόφηση , χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη συσσώρευση διαλυμένων ιόντων, ατόμων ή και μορίων στη διεπιφάνεια στερεού – υγρού με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεού και ρευστού.

Για να αυξηθεί η συσσώρευση μιας διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια ονομάζεται προσροφούμενο υλικό και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η συσσώρευση ονομάζεται προσροφητικό μέσο ή προσροφητής.

2.4 Προσροφητικές διεργασίες

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

- Η φυσική προσρόφηση στην εξωτερική επιφάνεια ενός σωματιδίου βασίζεται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις όπως οι δυνάμεις van der - Waals. Γενικά, οι δυνάμεις van der - Waals είναι περίπου 100 φορές μικρότερες από εκείνες των ιοντικών και ομοιοπολικών δεσμών και είναι συνήθως αναστρέψιμες. Υπάρχει δηλαδή η δυνατότητα να αποκολληθούν τα μόρια της προσροφημένης ουσίας από τον προσροφητή κάτω από κατάλληλες συνθήκες (εκρόφηση). Εξάιρεση στον παραπάνω κανόνα αποτελεί ο δεσμός υδρογόνου, ο οποίος είναι αρκετά ισχυρότερος και οποίος εμφανίζεται σπάνια.
- Η χημική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από το σχηματισμό χημικών δεσμών μεταξύ των ιόντων ή των μορίων του διαλύματος και της επιφάνειας των σωματιδίων. Στη χημική προσρόφηση (ή χημειορόφηση) οι δεσμοί που δημιουργούνται μεταξύ προσροφητή και διαλυμένης ουσίας είναι ισχυροί χημικοί δεσμοί με ενέργεια της τάξεως των 200 - 400 kJ/mol. Η χημική προσρόφηση έχει συνήθως ως αποτέλεσμα τη δημιουργία μονοστοιβάδας και λαμβάνει χώρα σε μικρότερες θερμοκρασίες και υψηλότερες πιέσεις από τη φυσική, ενώ είναι λιγότερο εύκολα αντιστρέψιμη. Μερικά παραδείγματα αποτελούν οι διαδικασίες απορρόφησης διαχωρισμού που απαντώνται σε επιφανειακά οξείδια μετάλλων και η δημιουργία υμένιου υβριδίου, όπου στις επιφάνειες αυτές το νερό δημιουργεί ισχυρούς δεσμούς

- Τέλος, η προσρόφηση που βασίζεται στην ανταλλαγή ιόντων είναι μια χημική διεργασία, στην οποία το θετικό ή αρνητικό φορτίο της επιφάνειας των σωματιδίων εξουδετερώνεται από ιόντα ετερόνυμου φορτίου και συνήθως ιόντα με μεγαλύτερο σθένος αντικαθιστούν ιόντα με μικρότερος σθένος. Για ιόντα με το ίδιο σθένος σημαντικό ρόλο παίζει η ενυδατωμένη ακτίνα. Πολλοί φυσικοί άργιλοι μπορούν να δράσουν σαν ιοντοεναλλάκτες, επειδή είναι αδιάλυτα πολυμερή υλικά με χαλαρή δομή και με πολλά μεταλλικά ιόντα, που μπορούν να αντικατασταθούν από άλλα. Επειδή τα εναλλασσόμενα ιόντα υφίστανται αλλαγή φάσης, καθώς μεταβαίνουν από το διάλυμά πάνω στην επιφάνεια του στερεού ή αντίστροφα, η ιοντοανταλλαγή τυπικά μπορεί να ταξινομηθεί ως μια διεργασία ρόφησης.

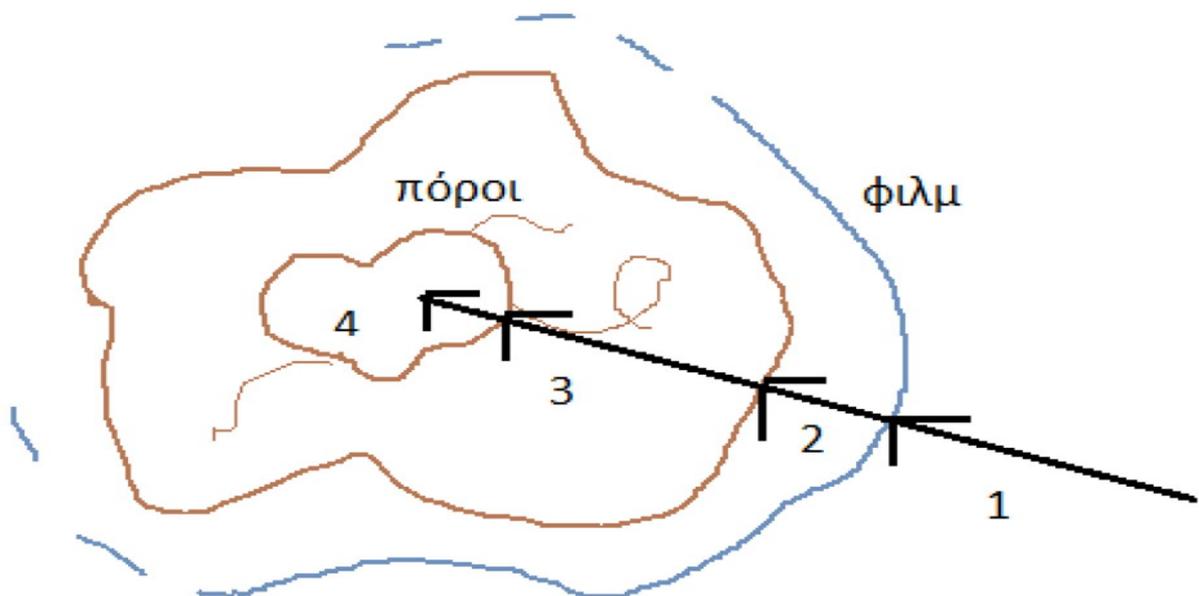
Παράμετρος	Φυσική ρόφηση	Χημική ρόφηση
Θερμότητα ρόφησης (ΔΗ)	χαμηλή, < 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης	υψηλή, > 2ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης
Φύση της προσροφούμενης φάσης	μονοστρωματική ή πολυστρωματική, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	μόνο μονοστρωματική,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

Εικόνα 2.4 Διαφορές φυσικής και χημικής προσρόφησης

2.5 Βασικές αρχές προσρόφησης

Η διαδικασία προσρόφησης ακολουθεί τα παρακάτω στάδια:

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



Εικόνα 2.5 Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης

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

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

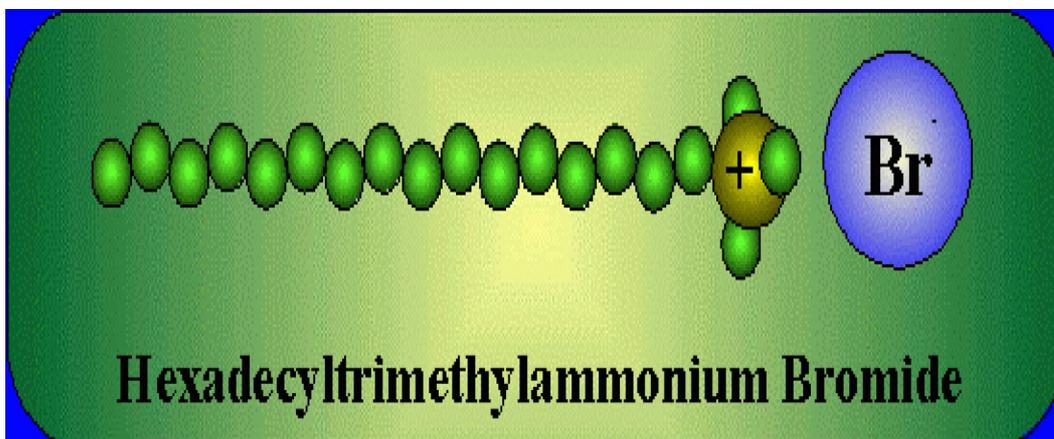
2.6 Τροποποίηση Ορυκτών

Οι φυσικοί ζεόλιθοι μπορούν να προσροφήσουν ανιόντα, μόνο εφόσον αποκτήσουν θετικό φορτίο στην εξωτερική τους επιφάνεια. Η τροποποίηση του επιφανειακού τους φορτίου γίνεται με την προσρόφηση :

- ανόργανων ενώσεων όπως το $Al_2(SO_4)_3$
- οργανικών τασιενεργών ενώσεων, όπως αμίνες για παράδειγμα η ολεϋλαμίνη $C_{18}H_{35}NH_2$
- αλάτων των τεταρτοταγών αμινών με αλογόνα, όπως για παράδειγμα το HDTMA-Cl , το HDTMA- H_2SO_4 , και κυρίως το HDTMA-Br

Για την τροποποίηση του εξωτερικού φορτίου του ζεόλιθου χρησιμοποιείται άλας Br- της τεταρτοταγούς αμίνης HDTMA-Br (δεκαεξυλο-τριμεθυλ-αμίνη, $C_{19}H_{42}N^+$), της οποίας το θετικά

φορτισμένο άκρο συνδέεται με 16 άτομα C σχηματίζοντας μια μακριά ανθρακική αλυσίδα . Γενικά, όσο πιο μακριά είναι η ανθρακική αλυσίδα τόσο πιο σταθερά συγκρατείται η τεταρτοταγής αμίνη στην επιφάνεια του.



Εικόνα 2.6 α) Το μόριο HDTMA-Br (Δεκαέξυλο-τριμέθυλο-αμμωνιοβρωμίδιο)

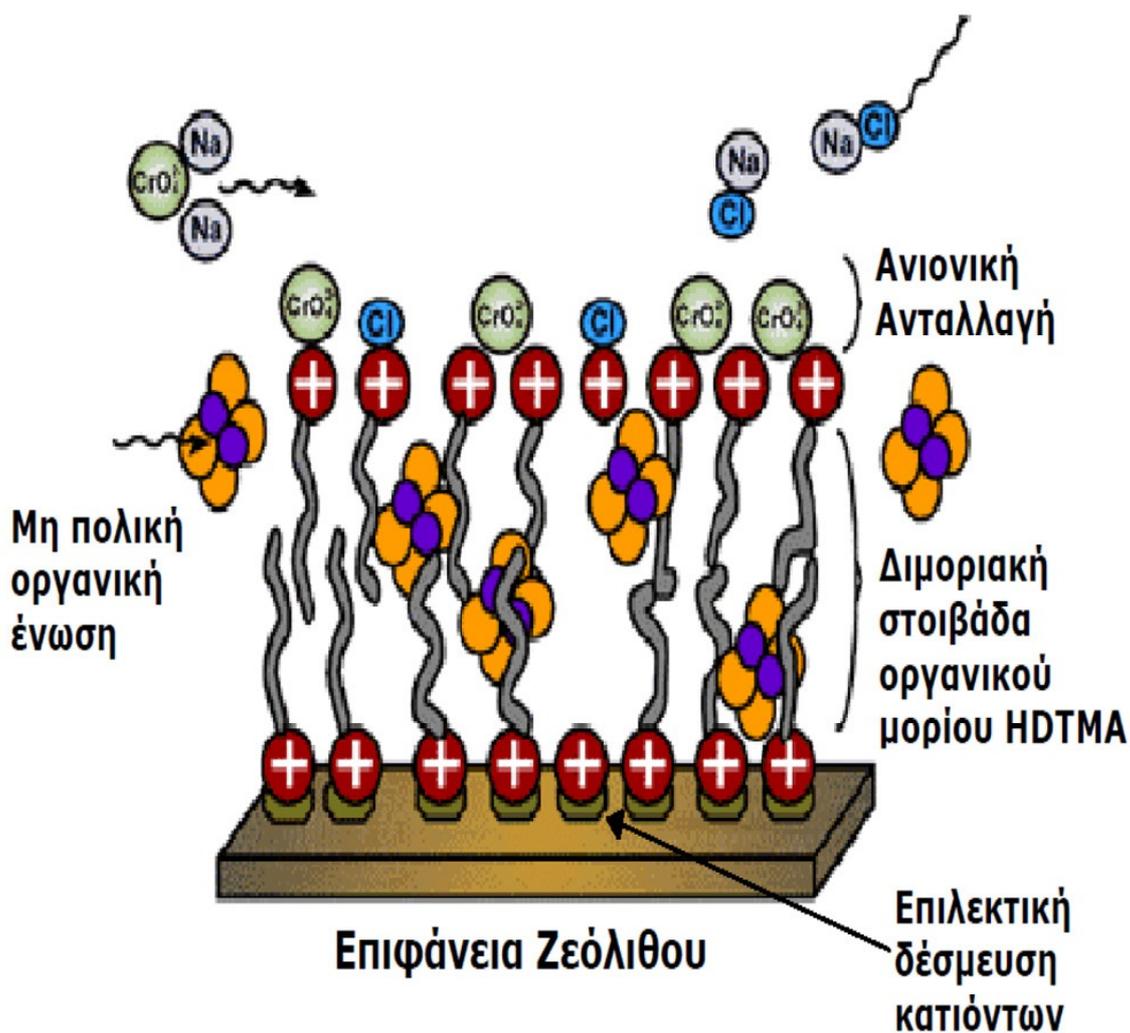
Το φορτίο του ζεόλιθου από αρνητικό μετατρέπεται σε ουδέτερο, όταν το οργανικό μόριο, σε ποσότητα ισοδύναμη ή μικρότερη με την εξωτερική εναλλακτική ικανότητα κατιόντων (E.C.E.C.) του, έλθει σε επαφή με τα κατιόντα της εξωτερικής επιφάνειας του ζεόλιθου, τα οποία ανταλλάσσονται με το υδρόφιλο θετικά φορτισμένο άκρο του, με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός μονομοριακού στρώματος οργανικών μορίων στην επιφάνεια του ζεόλιθου.

Όταν όμως η ποσότητα του οργανικού μορίου είναι μεγαλύτερη της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητας κατιόντων (E.C.E.C.) του ζεόλιθου, το αποτέλεσμα είναι ο σχηματισμός διμοριακής στοιβάδας οργανικών μορίων στην επιφάνεια του ζεόλιθου και η μετατροπή του εξωτερικού φορτίου του σε θετικό. Αυτό συμβαίνει γιατί το υδρόφοβο τμήμα του οργανικού μορίου συνδέεται με δυνάμεις Van der Waals με τα μόρια του πρώτου στρώματος και το υδρόφιλο, θετικά φορτισμένο άκρο του είναι ελεύθερο.

Έτσι, για τη μετατροπή του επιφανειακού φορτίου του ζεόλιθου, από αρνητικό σε θετικό, χρησιμοποιούνται άλατα τεταρτοταγών αμινών με αλογόνα π.χ. HDTMA-Br, σε συγκέντρωση μεγαλύτερη της εξωτερικής εναλλακτικής ικανότητας κατιόντων (E.C.E.C.) του ζεόλιθου.

Έτσι, ο επιφανειακά τροποποιημένος ζεόλιθος παρουσιάζει προσροφητικές ικανότητες που λίγα υλικά μπορούν να έχουν, όπως:

- να συγκρατεί ανιόντα στην εξωτερική του επιφάνεια
- να συγκρατεί μη πολικές οργανικές ενώσεις στις ανθρακικές αλυσίδες των δύο μονομοριακών στρωμάτων που δημιουργούν οι τεταρτοταγείς αμίνες στην επιφάνειά του
- να συγκρατεί κατιόντα στις εξωτερικές θέσεις ανταλλαγής, των οποίων το φορτίο δεν τροποποιήθηκε
- να συγκρατεί μη πολικές ενώσεις, μόρια και κατιόντα στα κανάλια που αναπτύσσονται στη δομή του



Εικόνα 2.6 b) Προσρόφηση κατιόντων, ανιόντων και μη πολικών οργανικών ενώσεων σε χημικά τροποποιημένο ζεόλιθο

Έτσι, παρουσιάζει την ικανότητα να προσροφά ανιονικής και κατιονικής μορφής ρύπους αλλά και ρύπους που δεν εμφανίζουν φορτίο, και σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παρασκευής του (450\$/tn) μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποδοτικά για την εξυγίανση υδάτων επιβαρημένων με ρυπαντικά στοιχεία διαφόρων μορφών.

Το ότι τα ορυκτά τροποποιούνται καλύτερα στα συγκεκριμένα pH οφείλεται στο ότι το pH παίζει καθοριστικό ρόλο στο φορτίο της επιφάνειας τους. Έτσι δημιουργούνται καλύτερες συνθήκες ώστε να μπορέσει να λάβει χώρα η αντίδραση που πραγματοποιείται όταν τα κατιόντα της εξωτερικής επιφάνειας του ζεόλιθου ανταλλάσσονται με τα υδροφιλά θετικά φορτισμένα άκρα του HDTMA-Br.

Η αντίδραση που λαμβάνει χώρα κατά την τροποποίηση των ορυκτών είναι η εξής:



2.7 Ιοντοεναλλαγή

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

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

Ως χωρητικότητα ιοντοεναλλάκτη ορίζεται το σύνολο των αντισταθμιστικών ιόντων σε γραμμοισοδύναμα που περιέχονται ανά μονάδα μάζας του ιοντοεναλλάκτη (eq/g). Η περιεκτικότητα θεωρείται σταθερή και ανεξάρτητη των πειραματικών συνθηκών. Ως εκλεκτικότητα περιγράφεται η ικανότητα που παρουσιάζουν οι ιοντοεναλλάκτες στο να διαχωρίζουν και να ροφούν εκλεκτικά διάφορα ιόντα. Το μέγεθος των πόρων προσδιορίζει ποια μόρια είναι δυνατό να εισέλθουν στις κοιλότητες και να υποστούν κατάλυση και ποια μόρια είναι δυνατό να εξέλθουν από τις κοιλότητες ως προϊόν των καταλυτικών αντιδράσεων. Υπάρχει, δηλαδή, επιλεκτικότητα στο μέγεθος των εισερχόμενων μορίων, όπως επίσης και των εξερχόμενων προϊόντων μιας αντίδρασης. Για παράδειγμα, σημαντική παράμετρος στην καταλυτική ικανότητα των ζεόλιθων είναι οι ομάδες OH, οι οποίες συνδέουν τα άτομα Si και Al σχηματίζοντας γέφυρες Si - OH - Al. Στον πίνακα 2.7 παρουσιάζεται η εκλεκτικότητα ανιοανταλλαγής ρητινών με φθίνουσα σειρά προτίμησης.

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

Εικόνα 2.7 Εκλεκτικότητα ανιοανταλλαγής ρητινών με σειρά φθίνουσας προτίμησης

2.8 Ιοντοεναλλακτική ιδιότητα

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

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

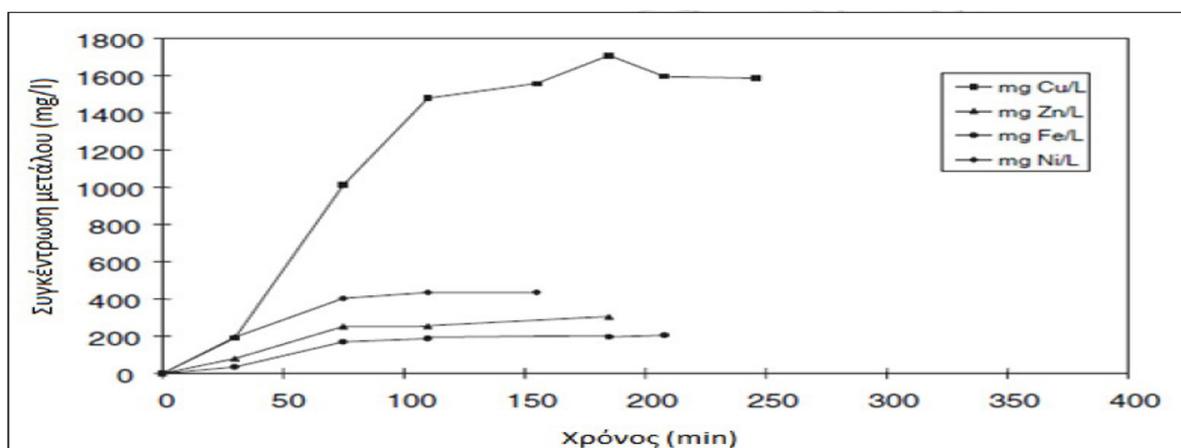
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΒΛΑΒΕΡΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ.

3.1 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων απο υγρά βιομηχανικά απόβλητα με τη χρήση κλινοπτιλόλιθου

(Günay Kocasoy Vicdan Sahin (2007) “Heavy metal removal from industrial wastewater by clinoptilolite” *Journal of environmental science and health, part A* 42:2139-2146)

Σε αυτή τη μελέτη χρησιμοποιήθηκε ως φυσικός ζεόλιθος κλινοπτιλόλιθος διαμέτρου 0,5 – 1 mm για τη διερεύνηση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων απο βιομηχανικά λύματα. Τα λύματα αυτά λήφθηκαν απο τη δεξαμενή εξισορρόπησης (όγκου 1811 ml) και απο τη δεξαμενή εξουδετέρωσης (180 ml) και έχουν υψηλές συγκεντρώσεις Ni, Zn, Cu και Fe.

Η μεταβολή στις συγκεντρώσεις των μετάλλων και το pH της εκροής των λυμάτων απο τη δεξαμενή εξουδετέρωσης με την πάροδο του χρόνου δίνονται στο παρακάτω σχήμα. Οι κατιανταλλακτικές ικανότητες του κλινοπτιλόλιθου υπολογίζονται σε 0.4274, 0.0527 και 0.0389 meq/g κλινοπτιλόλιθου για τα Zn, Cu και Fe αντίστοιχα.



Εικόνα 3.1 α) Μεταβολή στις συγκεντρώσεις των μετάλλων στην εκροή των λυμάτων στη δεξαμενή εξουδετέρωσης της βιομηχανίας Telka-Rabak Electrolytic copper σε συνάρτηση με το χρόνο

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου για τα τρία μέταλλα Cu, Zn, Ni υπολογίζεται από τα δεδομένα της καμπύλης φόρτισης και είναι ίση με 0.4483, 0.0564 και 0.0587 meq/g κλινοπτιλόλιθου αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της αναγέννησης του κλινοπτιλόλιθου δίνονται στον πίνακα 4.1.b

Χρόνος (min)	Όγκος αναγεννήματος (ml)	Συγκέντρωση εκροής (mg/l)			
		Cu	Zn	Fe	Ni
0	0	0	0	0	0
50	50.5	3526.56	198.40	115.10	108.8
70	92.0	3951.56	270.30	145.60	63.0
106	197.5	4096.88	459.40	169.60	39.3
124	255.0	2567.19	236.30	128.80	—
159	342.0	652.50	117.50	30.50	4.1

Εικόνα 3.1 b) Αναγέννηση του επεξεργασμένου φορτισμένου κλινοπτιλόλιθου από τη δεξαμενή εξισορρόπησης αποβλήτων της Telka-Rabak Electrolytic copper industry.

Η σύγκριση των κατιοανταλλακτικών ικανοτήτων του ορυκτού για τα τρία μέταλλα όπως υπολογίστηκαν για τις εφαρμογές φόρτισης της στήλης κλινοπτιλόλιθου δίνονται στον πίνακα 4.1.c.

Διαλύματα φόρτισης	Cu, meq/g ζεόλιθου	Fe, meq/g ζεόλιθου	Ni, meq/g ζεόλιθου	Zn, meq/g ζεόλιθου
0.02 N Cu	1.0663	-	-	-
0.04 N Cu	1.5342	-	-	-
0.02 N Fe	-	0.5438	-	-
0.02 N Zn	-	-	-	0.3337
Δεξαμενή εξισορρόπησης της βιομηχανίας Telka- Rabak	0.4483	-	0.0587	0.0564
Δεξαμενή εξουδετέρωσης της βιομηχανίας Telka- Rabak	0.4274	0.0389	-	0.0527

Εικόνα 3.1.c) Κατιοανταλλακτικές ικανότητες των στηλών κλινοπτιλόλιθου για τα ιόντα μετάλλων

Τα συμπεράσματα απο τα πειράματα που διεξήχθησαν έχουν ως εξής :

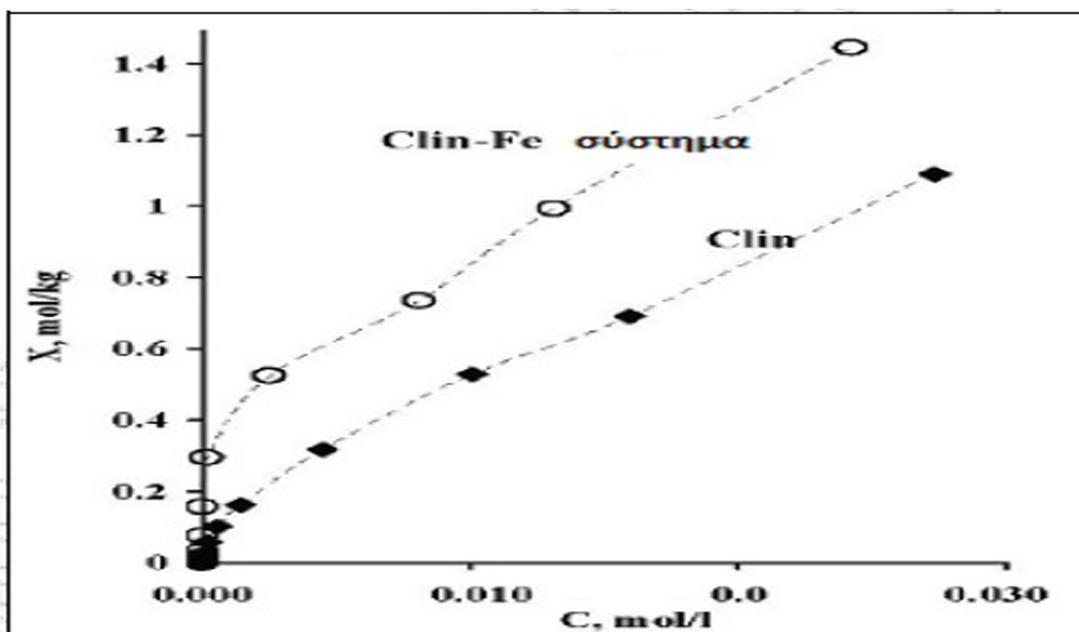
Όταν οι κατιονταλλακτικές ικανότητες του Cu, Zn, Fe και του Ni συγκρίνονται με την ολική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου, ο χαλκός απορροφάται σε μεγαλύτερο βαθμό απο το ζεόλιθο σε σχέση με τα άλλα μέταλλα. Επίσης γίνεται εμφανές ότι οι ζεόλιθοι εξουδετερώνουν την οξύτητα των δειγμάτων βιομάζας. Όταν επιτυγχάνεται το σημείο κορεσμού, μειώνεται η ικανότητα εξουδετέρωσης του ζεόλιθου, και το pH. Οι λόγοι της αρχικής αύξησης του pH, είναι ότι τα κατιόντα του νατρίου εναλλάσσονται μερικόν απο τα ιόντα υδρονίου, με αποτέλεσμα τα σχηματιζόμενα ελεύθερα ιόντα υδροξυλίου να ευθύνονται για το αλκαλικό pH του νερού εκροής της στήλης.

3.2 Χρήση φυσικού κλινοπτιλόλιθου και τροποποιημένου με ιόντα Fe κλινοπτιλόλιθου για την απομάκρυνση ιόντων Mn^{2+} και Zn^{2+} απο πόσιμο νερό.

(Anthoula Dimirkou, Maria K. Doula (2007) "Use of clinoptilolite and an Fe overexchanged clinoptilolite in Mn^{2+} and Zn^{2+} removal from drinking water)

Στα πλαίσια αυτής της μελέτης χρησιμοποιήθηκε κλινοπτιλόλιθος για τη σύνθεση ενός τροποποιημένου με ιόντα Fe κλινοπτιλόλιθου με μεγάλη ειδική επιφάνεια (clin-Fe system) για την απομάκρυνση ιόντων Mn^{2+} και Zn^{2+} απο δείγματα πόσιμου νερού. Το νέο σύστημα δημιουργήθηκε με την προσθήκη φυσικού κλινοπτιλόλιθου σε ένα νιτρικό διάλυμα σιδήρου υπο την παρουσία διαλύματος KOH. Στο σύστημα πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης προκειμένου να προσδιοριστεί η αποτελεσματικότητα του κλινοπτιλόλιθου και του συστήματος clin-Fe. Η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα του Zn απο τον κλινοπτιλόλιθο ήταν 71,3 mg/g, ενώ για το σύστημα clin-Fe ήταν 94,8 mg/g.

Το σύστημα clin-Fe φαίνεται να είναι πιο αποδοτικό, καθώς παρατηρείται να προσροφάται μεγαλύτερη ποσότητα Zn απο το ορυκτό (94,8 mg/g.)

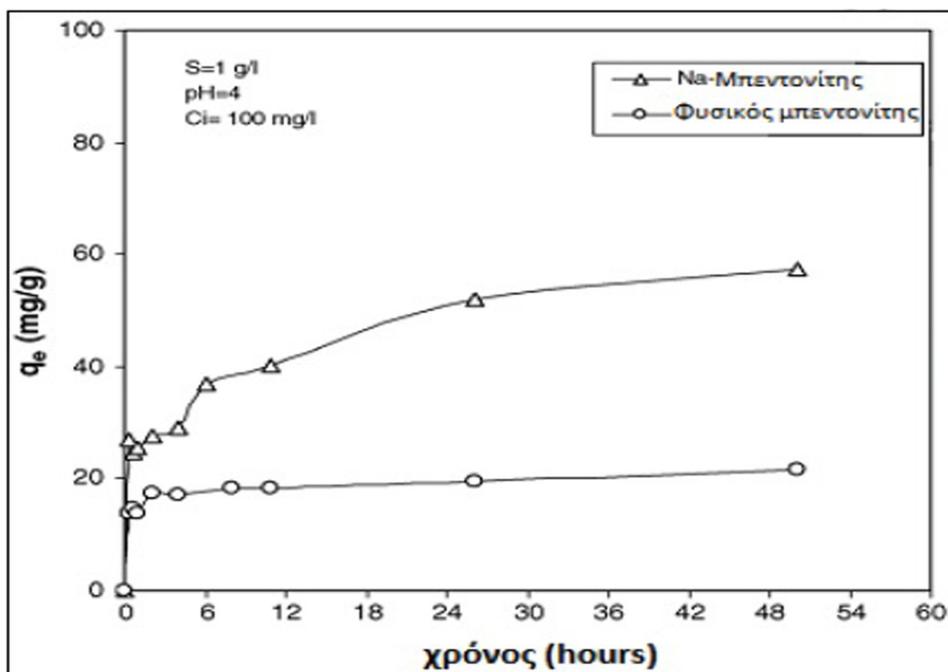


Εικόνα 3.2 Προσροφούμενες συγκεντρώσεις Zn (x) σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων Zn για όλα τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με το clin και το σύστημα clin-Fe

3.3 Προσρόφηση ψευδαργύρου απο υδατικά διαλύματα με τη χρήση μπετονίτη

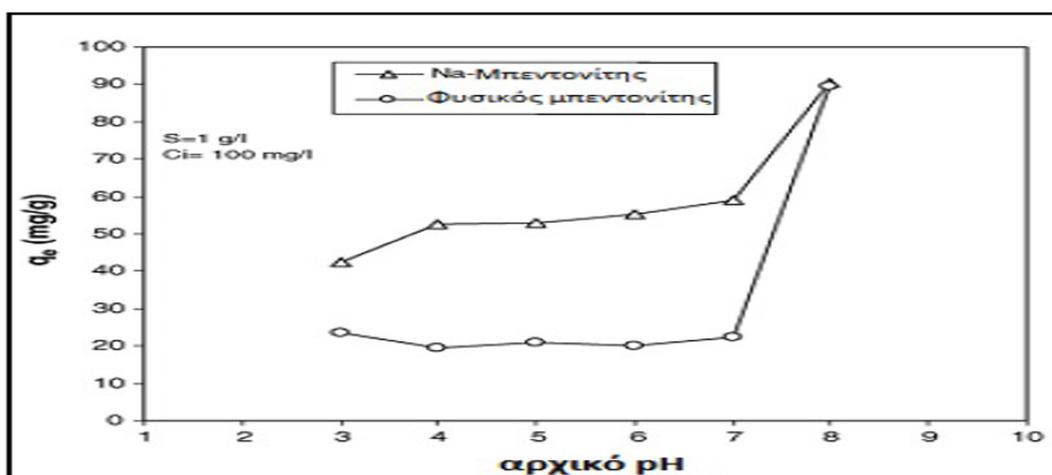
(Abidin Kaya, Ali Hakan Oren (2005) "Adsorption of zinc from aqueous solutions to bentonite." *Journal of Hazardous materials.*)

Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες του φυσικού και Na-εμπλουτισμένου μπετονίτη σε υδατικά διαλύματα ψευδαργύρου. Η αλλαγή στα χαρακτηριστικά της προσρόφησης ιόντων ψευδαργύρου στους μπετονίτες κατά τη διάρκεια του πειράματος, μπορούν να φανούν στο σχήμα 3.3.a. Στην παρακάτω εικόνα υποδειλώνεται ότι τα ιόντα Zn προσροφήθηκαν απο το φυσικό μπετονίτη μέσα σε μερικά λεπτά, ενώ ο Na-εμπλουτισμένος μπετονίτης έφτασε σε ισορροπία στο τέλος περίπου της 25ης ώρας.



Εικόνα 3.3 a) Προσοροφητική ικανότητα των 2 τύπων μπεντονίτη κατά τη διάρκεια 2 ημερών

Προκειμένου να καθοριστεί η επίδραση του pH στην ικανότητα προσρόφησης των 2 ορυκτών, παρασκευάστηκαν διαλύματα σε διαφορετικό εύρος pH από 3 ως 8, προτού προστεθούν οι μπεντονίτες. Στην εικόνα 3.1.b φαίνεται η αλλαγή στην προσρόφηση Zn από τους δύο μπεντονίτες σε διαφορετικές τιμές pH. Όπως μπορεί να φανεί από την εικόνα η προσροφητική ικανότητα του Na-εμπλουτισμένου μπεντονίτη αυξάνεται από 3 σε 4, το οποίο δεν παρατηρείται για το φυσικό μπεντονίτη. Για τιμές του pH από 4 ως 7, οι προσροφητικές αποδόσεις των δύο μπεντονιτών δεν υφίστανται ιδιαίτερη αλλαγή, ενώ για pH από 7 ως 8 υπάρχει μια σημαντική αύξηση και για τους δύο μπεντονίτες.



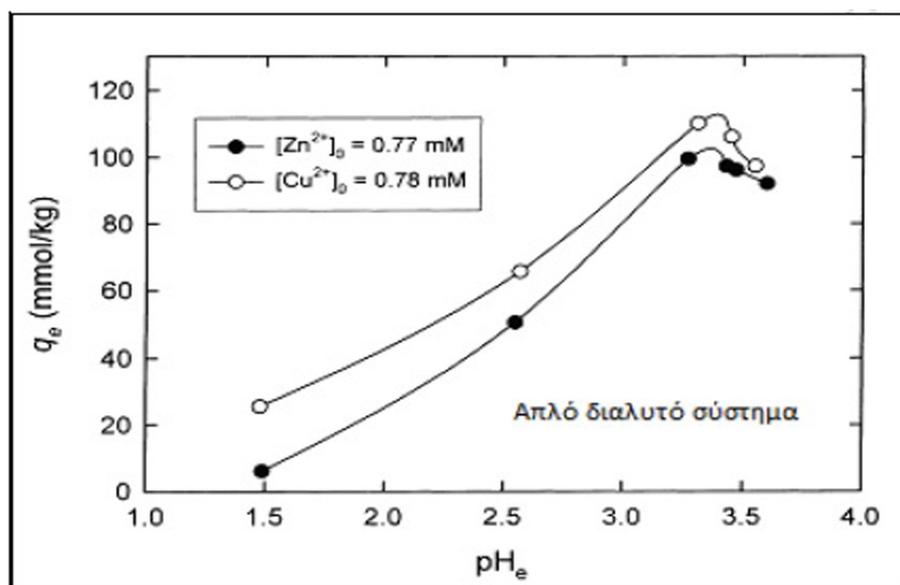
Εικόνα 3.3.b) Αλλαγές στην ισορροπία απομάκρυνσης του Zn^{2+} για pH από 3 ως 8.

3.4 Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων απο το νερό με ρόφηση και χρήση επιφανειοδραστικό-τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη

(Su-Hsia, Ruey-Shin Juang (2002). "Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite." *Journal of Hazardous material.*)

Στα πλαίσια αυτής της μελέτης διερευνάται η απομάκρυνση των Cu^{2+} και Zn^{2+} απο υδατικά διαλύματα με την προσρόφηση σε τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη .

Στην εικόνα 3.4 φαίνεται η επίδραση του pH ισορροπίας στην ποσότητα προσρόφησης των ιόντων μετάλλων απο τον τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη. Προφανώς, η συγκέντρωση χαλκού και ψευδαργύρου που προσροφάται αυξάνεται με την αύξηση του pH και για τα δύο μέταλλα. Η προσρόφηση των ιόντων απηρεάζεται προτίστως απο την επιφάνια φόρτισης του προσροφητικού υλικού, το οποίο επηρεάζεται στη συνέχεια απο το pH του διαλύματος. Η χαμηλή προσροφούμενη συγκέντρωση σε χαμηλό pH μπορεί να εξηγηθεί απο την ανταγωνιστική προσρόφηση μεταξύ των πρωτονίων και των ιόντων των μετάλλων. Καθώς το pH του διαλύματος αυξάνεται, ο αριθμός των αρνητικά φορτισμένων θέσεων αυξάνεται, γεγονός το οποίο ευνοεί την προσρόφηση των κατιόντων των μετάλλων. Η ποσότητα Cu^{2+} που προσροφάται είναι μεγαλύτερη απο αυτή του Zn^{2+} όπως φαίνεται στην εικόνα 3.4



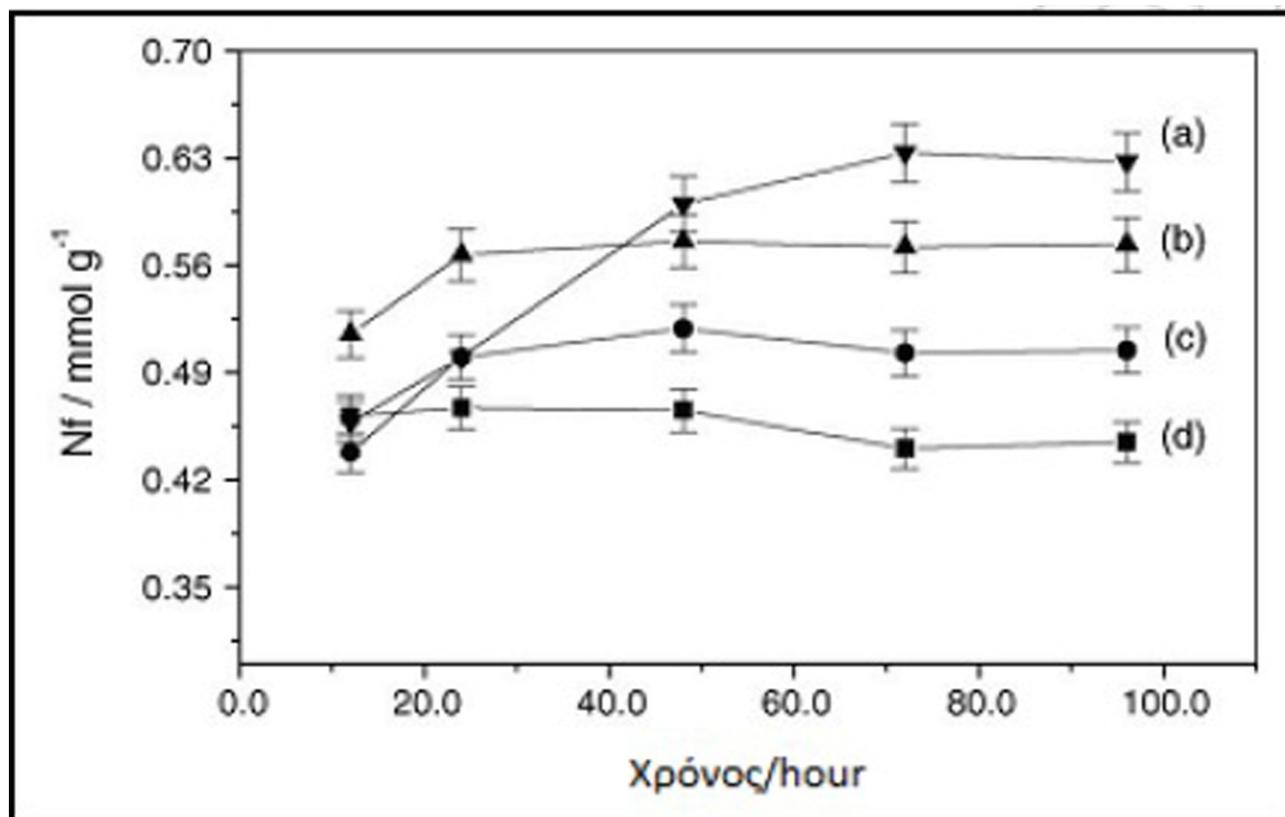
Εικόνα 3.4 Επίδραση του pH ισορροπίας στη ρόφηση των Cu^{2+} και Zn^{2+} με τη χρήση 2.5 g/l μοντμοριλλονίτη τροποποιημένου με 20 mM SDS.

3.5 Απομάκρυνση κατιόντων καδμίου, ψευδαργύρου, μαγγανίου και χρωμίου απο υδατικά διαλύματα με τη χρήση αργιλοπυριτικού ορυκτού.

(Maria G. da Fonesca, Michell M. de Oliveira, Luiza N.H. Arakaki (2006) "Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral." *Journal of Hazardous materials.*)

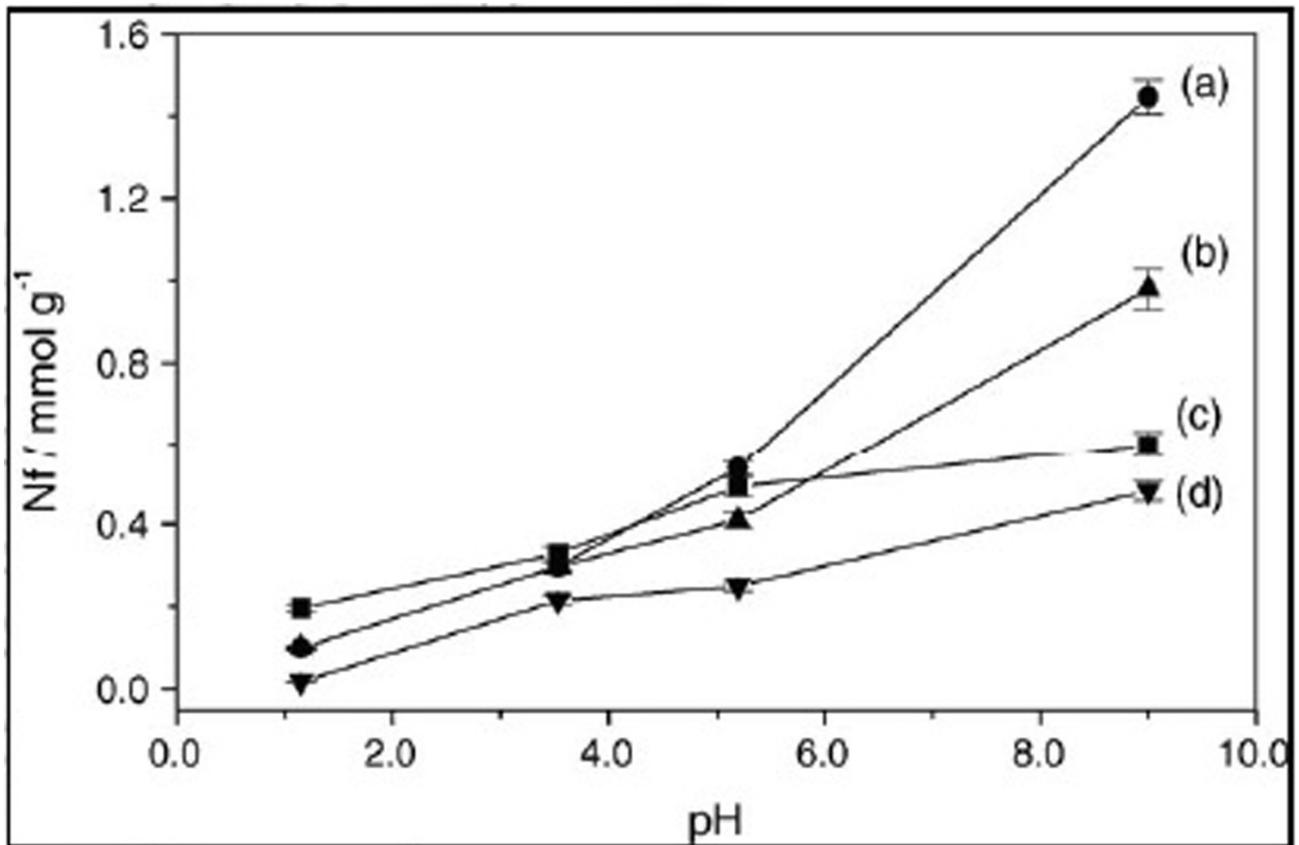
Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης εφαρμόστηκε βερμικουλίτης ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση κατιόντων καδμίου, ψευδαργύρου, μαγγανίου και χρωμίου απο υδατικά διαλύματα. Διερευνήθηκαν παράμετροι όπως ο χρόνος αντίδρασης, η αντίδραση του pH και η συγκέντρωση των κατιόντων.

Οι αλλαγές στην συγκέντρωση των κατιόντων ως συνάρτηση του χρόνου απεικονίζονται στην εικόνα 3.5. a)



Εικόνα 3.5 a) Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση των a) Cd²⁺, b) Zn²⁺, c) Mn²⁺ και d) Cr³⁺ όταν γίνεται η ιοντοεναλλαγή με το βερμικουλίτη στους 298(+)(-)1 K με αρχική συγκέντρωση κατιόντων 0.01 mol L⁻¹

Στην εικόνα 3.5.b) μπορεί να παρατηρηθεί η επίδραση του pH στη συγκέντρωση των κατιόντων των μετάλλων.



Εικόνα 3.5 b) Επίδραση pH στην προσρόφιση των κατιόντων a) Cd²⁺, b) Zn²⁺, c) Mn²⁺ και d) Cr³⁺ από βερμικουλίτη στους 298(+)(-)K με αρχική συγκέντρωση κατιόντων 0.01 mol L⁻¹

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- <http://en.wikipedia.org/wiki/Clay>
- Φιλιππίδης, Α. και Α. Κασώλη-Φουρναράκη. 2000. «Δυνατότητα χρήσης Ελληνικών φυσικών ζεόλιθων στην ανάπλαση λιγνιτωρυχείων του Λιγνιτικού Κέντρου Πτολεμαΐδας-Αμυνταίου», σελ., 506-515. Πρακτικά 1ου Συν. Επιτρ. Οικον. Γεωλογίας και Γεωχημείας, Ε.Γ.Ε., 12-13 Φεβρουαρίου 2000, Κοζάνη.
- http://www.uest.gr/pythagoras/downloads/Piritika_orikta.pdf
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Vermiculite>
- <http://www.metal.ntua.gr>
- <http://en.wikipedia.org/wiki/Palygorskite>
- http://www.uest.gr/pythagoras/downloads/Piritika_orikta.pdf
- Π. Πασχαλάκης «Χρήση Φυσικών και Τροποποιημένων Ορυκτών για την απομάκρυνση Χρωμικών ανιόντων από υδατικά αιαλύματα», Διπλωματική εργασία Ε.Μ.Π
- Mercer, B.W. and L.L.Ames. 1978. “Zeolite ion exchange in radioactive and municipal wastewater treatment”. p. 451–462. In Sand, L.B., Mumpton, F.A.(ed.), “Natural Zeolites: Occurrence, Properties”, Use. Pergamon Press, Oxford
- Misaelides, P., A. Godelitsas, and A. Filippidis. 1995, “The use of zeoliferous rocks from Metaxades-Thrace, Greece, for the removal of caesium from aqueous solutions”, Fresenius Environmental Bulletin 4: 227-231
- Μαρκόπουλος, Θ. και Γ Τριανταφύλλου, 2003. «Αξιολόγηση ζεολιθικών τόφων με στόχο την αποσκλήρυνση νερών». Πρακτικά 4ου Πανελληνίου Επιστημονικού Συνεδρίου Χημικής Μηχανικής, Πάτρα 29-31 Μαΐου 2003
- Δρ Γεώργιος Ζακυνθινός Αναπλ. Καθηγητής Ανώτατου Τεχνολογικού Εκπαιδευτικού Ιδρύματος Καλαμάτας - Τμήμα Τεχνολογίας Τροφίμων. Α. Φιλιππίδης, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Τμήμα Γεωλογίας.
- Astra Medical και εφημερίδες Καθημερινή και Μακεδονία
- Βάρβογλης Αναστάσιος, Βάρβογλης Χάρης (9 Μαρτίου 2014). «Ζεόλιθος: ένα ορυκτό, δεκάδες χρήσεις». Το Βήμα.

- <http://www.lygeros.org/articles.php?n=18484&l=gr>
- Γ. Μαλεφάκης, Επιφανειακά και υπόγεια νερά
- J. Weitkamp, L. Puppe, 1999, Catalysis and zeolites
- L.R.G. de Araujo, C.L.Jr. Cavalcante, K.M. Farias, I. Guedes, J.M. Sasaki, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes-Filho, 1999, Synthesis of Cubic Y Zeolite Using a Pulsed Microwave Heating System
- Meier, W.M., and Olson H.D. (1971): Zeolite frameworks. Adv. Chem. Ser. 101, Amer.Chem. Soc. Washington D.C., 155-170
- Gottardi, G., and Alberti, A., (1985): The tetrahedral framework of Natural zeolites: Silicon- Aluminum distribution. 2nd International Conference on the Occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, 1985, Budapest. Eds D.Kallo and H.S. Sherry, p. 223-243.
- Jamie Bartram and Richard Ballance, Water Quality Monitoring, a practical guide to the design and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes