



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

**ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ – ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
(Δ.Π.Μ.Σ.) "ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝ ΚΑΙ ΑΝΑΠΤΥΞΗ"**

**"ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ
ΚΑΔΜΙΟΥ, Cd(II), ΑΠΟ
ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ ΜΕ
ΧΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΟΡΥΚΤΩΝ"**

**Καλαϊτζάκη Αργυρώ
Χημικός Μηχανικός Ε.Μ.Π.**

Μεταπτυχιακή Εργασία η οποία υποβάλλεται για
μερική εκπλήρωση των απαιτήσεων για το
Διεπιστημονικό – Διατμηματικό Δίπλωμα
Ειδίκευσης του Δ.Π.Μ.Σ. του Ε.Μ.Π.
"Περιβάλλον και Ανάπτυξη"

Αθήνα, Ιούνιος 2010

Επιβλέπων: Καθηγήτρια Μ. Λοϊζίδου

**Περιβάλλον
και
Ανάπτυξη**

Επιτροπή Παρακολούθησης:

**Καθηγήτρια Μ. Λοϊζίδου
Καθηγήτρια Μ. Ώξενκιουν-Πετροπούλου
Αναπλ. Καθηγήτρια Αικ. Χαραλάμπους**

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

<u>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ.....</u>	<u>2</u>
<u>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ.....</u>	<u>5</u>
<u>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ.....</u>	<u>7</u>
<u>ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ.....</u>	<u>10</u>
<u>ΠΡΟΛΟΓΟΣ.....</u>	<u>11</u>
<u>ΠΕΡΙΛΗΨΗ.....</u>	<u>12</u>
<u>ABSTRACT.....</u>	<u>14</u>
<u>ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ.....</u>	<u>16</u>
1.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	16
1.2. ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΛΥΜΑΤΩΝ ΚΑΙ ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ.....	18
1.2.1. ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΝΕΡΟΥ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ.....	19
1.3. ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΟΙ ΤΡΟΠΟΙ ΑΞΙΟΠΟΙΗΣΗΣ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	20
1.3.1. ΑΓΡΟΤΙΚΗ ΧΡΗΣΗ.....	21
1.3.2. ΑΣΤΙΚΗ ΧΡΗΣΗ.....	21
1.3.3. ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΗ ΧΡΗΣΗ.....	22
1.3.4. ΦΟΡΤΙΣΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΡΟΦΟΡΕΩΝ ΠΟΥ ΔΕ ΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΟΥΝΤΑΙ ΓΙΑ ΥΔΡΕΥΣΗ.....	22
1.3.5. ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΤΟΥ ΦΥΣΙΚΟΥ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ ΚΑΙ ΔΗΜΙΟΥΡΓΙΑ ΧΩΡΩΝ ΑΝΑΨΥΧΗΣ.....	23
1.3.6. ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΓΙΑ ΣΚΟΠΟΥΣ ΥΔΡΕΥΣΗΣ.....	24
1.4. ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΣΧΕΤΙΚΗ ΜΕ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ.....	26
1.4.1. ΓΕΝΙΚΑ.....	26
1.4.2. ΟΔΗΓΙΑ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΟ ΝΕΡΟ (2000/60/ΕΚ).....	27
1.4.3. ΟΔΗΓΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΑΣΤΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ.....	29
1.4.4. ΟΔΗΓΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΕΣ ΟΥΣΙΕΣ.....	30
1.4.5. ΟΔΗΓΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ.....	30
1.4.6. ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΤΟ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟ ΝΕΡΟ ΠΟΥ ΠΡΟΟΡΙΖΕΤΑΙ ΓΙΑ ΛΗΨΗ ΠΟΣΙΜΟΥ ΝΕΡΟΥ, ΟΔΗΓΙΑ ΓΙΑ ΤΙΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΛΗΨΙΕΣ ΚΑΙ ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ ΤΟΥ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΟΥ ΝΕΡΟΥ ΚΑΙ ΑΠΟΦΑΣΗ ΓΙΑ ΑΝΤΑΛΛΑΓΗ ΠΛΗΡΟΦΟΡΙΑΣ.....	31
1.4.7. ΟΔΗΓΙΕΣ ΓΙΑ ΝΕΡΑ ΨΑΡΙΩΝ ΚΑΙ ΟΔΗΓΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΝΕΡΑ ΟΣΤΡΑΚΟΕΙΔΩΝ.....	32
1.4.8. ΟΔΗΓΙΑ ΓΙΑ ΤΟ ΥΠΟΓΕΙΟ ΝΕΡΟ.....	33
1.4.9. ΟΔΗΓΙΑ ΓΙΑ ΤΑ ΝΕΡΑ ΚΟΛΥΜΒΗΣΗΣ.....	33

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ..... 34

2.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	34
2.2.1 ΒΙΟΣΥΣΣΩΡΕΥΣΗ Cd(II) ΣΤΟΥΣ ΟΡΓΑΝΙΣΜΟΥΣ	37
2.2.2 ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΚΑΔΜΙΟΥ	38
2.2.3 ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΕΣ ΛΥΣΕΙΣ ΕΝΑΝΤΙ ΚΑΔΜΙΟΥ	39
2.3 ΝΟΜΟΘΕΣΙΑ ΚΑΙ ΔΙΕΘΝΕΙΣ ΣΥΜΦΩΝΙΕΣ ΣΧΕΤΙΚΕΣ ΜΕ Cd(II).....	40

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ..... 42

3.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	42
3.2. ΖΕΟΛΙΘΟΣ	44
3.2.1. ΓΕΝΙΚΑ	44
3.2.2. ΔΟΜΗ.....	45
3.2.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	46
3.2.4. ΧΡΗΣΕΙΣ	46
3.2.5. ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ ΖΕΟΛΙΘΩΝ.....	47
3.2.6. ΚΛΙΝΟΠΤΙΛΟΛΙΘΟΣ	49
3.3. ΒΕΡΜΙΚΟΥΛΙΤΗΣ	51
3.3.1. ΓΕΝΙΚΑ	51
3.3.2. ΔΟΜΗ.....	52
3.3.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	54
3.3.4. ΧΡΗΣΕΙΣ	54
3.4. ΜΠΕΤΟΝΙΤΗΣ.....	55
3.4.1. ΓΕΝΙΚΑ	55
3.4.2 ΔΟΜΗ.....	56
3.4.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	57
3.4.4. ΧΡΗΣΕΙΣ	58

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗ..... 59

4.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	59
4.2. ΡΟΦΗΣΗ.....	59
4.3. ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗ	61
4.3.1. Η ΘΕΩΡΙΑ ΤΗΣ ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗΣ	62
4.3.2. ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (ΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ)	64
4.3.3. ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗ ΣΤΟΥΣ ΖΕΟΛΙΘΟΥΣ.....	66
4.3.4. ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗ ΣΤΙΣ ΑΡΓΙΛΙΚΕΣ ΕΝΩΣΕΙΣ	71

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΚΑΙ ΚΛΙΝΕΣ

ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗΣ..... 74

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

5.1. ΑΝΤΙΔΡΑΣΤΗΡΕΣ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ	74
5.2. ΣΤΗΛΕΣ ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗΣ	76
5.2.1. ΓΕΝΙΚΑ ΣΤΟΙΧΕΙΑ	76
5.2.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΡΥΘΜΟΥ ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗΣ	76
5.2.3. ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ ΔΙΕΡΓΑΣΙΩΝ ΚΛΙΝΗΣ	77
5.2.3.1. Χαρακτηριστικά καμπύλης εξόδου	77
5.2.3.2. Εξιώσεις κινητικής	80

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ..... 83

6.1. ΕΙΣΑΓΩΓΙΚΑ.....	83
6.2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΑ ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ (BATCH REACTORS).....	83
6.2.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ	84
6.2.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗΣ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑΣ.....	84
6.2.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ	85
6.2.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΡΗ	85
6.2.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΦΟΡΕΤΙΚΗΣ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Cd(II)	86

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ..... 87

7.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ	87
7.2. ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΟΡΥΚΤΩΝ	87
7.3. ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ Cd(II) ΣΕ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ.....	88
ΣΤΙΣ ΣΕΛΙΔΕΣ ΠΟΥ ΑΚΟΛΟΥΘΟΥΝ ΘΑ ΠΑΡΟΥΣΙΑΣΤΟΥΝ ΑΝΑΛΥΤΙΚΑ ΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΤΗΣ ΜΕΛΕΤΗΣ ΚΑΙ ΓΙΝΕΤΑΙ ΠΡΟΣΠΑΘΕΙΑ ΝΑ ΕΡΜΗΝΕΥΘΟΥΝ, ΩΣΤΕ ΝΑ ΕΞΑΧΘΟΥΝ ΤΑ ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.	88
7.3.1. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ ΚΑΙ ΤΥΠΟΥ ΟΡΥΚΤΩΝ.....	88
7.3.1.1 Προσθήκη ζεόλιθου	88
7.3.1.2 Προσθήκη μπετονίτη.....	92
7.3.1.3 Σύγκριση απόδοσης ζεόλιθου-μπετονίτη	95
7.3.2. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ ΟΡΥΚΤΟΥ.....	97
7.3.3. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΚΟΚΚΟΜΕΤΡΙΑΣ	102
7.3.4. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ.....	105
7.3.5. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΡΗ	107
7.3.6. ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΑΡΧΙΚΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ Cd(II).....	118

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ125

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ128

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Κεφάλαιο 1		Σελ.
Πίνακας 1.1	Σημαντικά Έργα Επαναχρησιμοποίησης H ₂ O στην Ελλάδα	19
Πίνακας 1.2	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνολογιών απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα	24
Κεφάλαιο 2		
Πίνακας 2.1	Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα συγκεντρώσεων μετάλλων (MCL: Maximum Concentration Limits) στο νερό	35
Κεφάλαιο 4		
Πίνακας 4.1	Διαστάσεις καναλιών διαφόρων υλικών	66
Πίνακας 4.2	Διαστάσεις των ιόντων	67
Πίνακας 4.3	Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (χωρητικότητα) ορισμένων αργιλικών ενώσεων	71
Κεφάλαιο 6		
Πίνακας 6.1	Σύνοψη παραμέτρων που εξετάστηκαν κατά την απομάκρυνση Cd(II) από υδατικά διαλύματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch reactors)	82
Κεφάλαιο 7		
Πίνακας 7.1	Χημική σύνθεση ορυκτών (%w/w)	87
Πίνακας 7.2	Χρόνοι προσέγγισης ισορροπίας για διαφορετικές ποσότητες ζεόλιθου	91
Πίνακας 7.3	Χρόνοι προσέγγισης ισορροπίας για διαφορετικές ποσότητες μπετονίτη	94
Πίνακας 7.4	Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο και μπετονίτη διαφορετικών συγκεντρώσεων και σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4	95
Πίνακας 7.5	Συγκεντρώσεις Cd(II) που προσροφώνται ανά g ζεόλιθου και μπετονίτη για διαφορετικές συγκεντρώσεις ορυκτών (5, 10, 15 και 20 g/L) και ταχύτητες ανάδευσης 100, 300, 500 και 800 rpm. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική Συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4	98
Πίνακας 7.6	Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο και μπετονίτη διαφορετικών συγκεντρώσεων και για ταχύτητες ανάδευσης 100, 300, 500 και 800 rpm. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,180 mm και pH 4	99

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Πίνακας 7.7	Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο και βερμικουλίτη συγκέντρωσης 10 g/L για διαφορετικά εύρη κοκκομετρίας σε ταχύτητες ανάδευσης 0 και 250 rpm	101
Πίνακας 7.8	Τιμές ενεργής επιφάνειας και πορώδους για ζεόλιθο, βερμικουλίτη και μπετονίτη	103
Πίνακας 7.9	Απομακρύνσεις Cd(II) από διαφορετικά ορυκτά ίδιας συγκέντρωσης για 25, 50 και 80°C	104
Πίνακας 7.10	Απομακρύνσεις Cd(II) σε υψηλή θερμοκρασία των 80°C χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις ζεόλιθου (5, 10, 15, 20 g/L) και στους 25 °C για ζεόλιθο συγκέντρωσης 10 g/L	106
Πίνακας 7.11	Απομακρύνσεις Cd(II) από διαφορετικά ορυκτά ίδιας συγκέντρωσης για αύξηση του pH από 1 σε 6 και για 0 και 250 rpm	114
Πίνακας 7.12	Συγκεντρώσεις Cd(II) που προσροφώνται ανά g ζεόλιθου, μπετονίτη και βερμικουλίτη ίδιας συγκέντρωσης για αύξηση του pH από 1 σε 6 και για 0 και 250 rpm	114
Πίνακας 7.13	Επίδραση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην απομάκρυνσή του και ποσότητα προσρόφησης ανά g ορυκτού	117
Πίνακας 7.14	Χρόνοι προσέγγισης ισορροπίας υπό διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cd(II) και διαφορετικά ορυκτά σταθερής συγκέντρωσης	122

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Κεφάλαιο 5		Σελ.
Σχήμα 5.1	Καμπύλη εξόδου κλίνης	57
Σχήμα 5.2	Περιοχές διάχυσης	80
Κεφάλαιο 7		
Σχήμα 7.1	Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο (5 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική Συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm, pH 4	88
Σχήμα 7.2	Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο (10 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική Συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4	89
Σχήμα 7.3	Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο (15 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4	90
Σχήμα 7.4	Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο (20 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4	90
Σχήμα 7.5	Απομάκρυνση Cd(II) από μπετονίτη (5 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική Συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm, pH 4	92
Σχήμα 7.6	Απομάκρυνση Cd(II) από μπετονίτη (10 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική Συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4	92
Σχήμα 7.7	Απομάκρυνση Cd(II) από μπετονίτη (15 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4	93
Σχήμα 7.8	Απομάκρυνση Cd(II) από μπετονίτη (20 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική	93

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4

- Σχήμα 7.9 Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο και μπετονίτη διαφορετικών 96
συγκεντρώσεων και σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης.
Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II),
T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm, και pH 4
- Σχήμα 7.10 Επίδραση διαφορετικής συγκέντρωσης ζεόλιθου στην 97
απομάκρυνση του Cd(II) για κάθε ταχύτητα ανάδευσης.
Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II),
T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4
- Σχήμα 7.11 Επίδραση διαφορετικής συγκέντρωσης μπετονίτη στην 97
απομάκρυνση του Cd(II) για κάθε ταχύτητα ανάδευσης.
Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II),
T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4
- Σχήμα 7.12 Επίδραση διαφορετικής κοκκομετρίας ζεόλιθου και βερμικουλίτη 102
συγκέντρωσης 10 g/L στην απομάκρυνση του Cd(II) σε ταχύτητες
ανάδευσης 0 και 250 rpm. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική
συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C και pH 4
- Σχήμα 7.13 Σύγκριση ζεόλιθου, βερμικουλίτη και μπετονίτη κατά την 105
απομάκρυνση Cd(II) σε θερμοκρασίες 25, 50 και 80°C.
Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II),
Κοκκομετρία <0,18 mm και 0 rpm
- Σχήμα 7.14 Διάγραμμα μορφών ενώσεων Cd(II) για διαφορετικά pH σε 107
διαλύματα H₂O και T = 25 °C
- Σχήμα 7.15 Επίδραση pH στην απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο ως 108
προσοφθητικό υλικό. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική
συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία: <0,18 mm, T = 25 °C
και Ταχύτητα ανάδευσης: 0 rpm και 250 rpm
- Σχήμα 7.16 Επίδραση pH στην ποσότητα προσρόφησης Cd(II) πάνω σε 109
ζεόλιθο ως προσοφθητικό υλικό. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική
συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία: <0,18 mm, T = 25 °C

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

και Ταχύτητα ανάδευσης: 0 rpm και 250 rpm

- Σχήμα 7.17 Επίδραση pH στην απομάκρυνση Cd(II) από μπετονίτη ως προσροφητικό υλικό. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία: <0,18 mm, T = 25 °C και Ταχύτητα ανάδευσης: 0 rpm και 250 rpm 110
- Σχήμα 7.18 Επίδραση pH στην ποσότητα προσρόφησης Cd(II) πάνω σε μπετονίτη ως προσροφητικό υλικό. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία: <0,18 mm, T = 25 °C και Ταχύτητα ανάδευσης: 0 rpm και 250 rpm 111
- Σχήμα 7.19 Επίδραση pH στην απομάκρυνση Cd(II) από βερμικουλίτη ως προσροφητικό υλικό. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία: <0,18 mm, T = 25 °C και Ταχύτητα ανάδευσης: 0 rpm και 250 rpm 112
- Σχήμα 7.20 Επίδραση pH στην ποσότητα προσρόφησης Cd(II) πάνω σε βερμικουλίτη ως προσροφητικό υλικό. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία: <0,18 mm, T = 25 °C και Ταχύτητα ανάδευσης: 0 rpm και 250 rpm 113
- Σχήμα 7.21 Σύγκριση ζεόλιθου, βερμικουλίτη και μπετονίτη συγκέντρωσης 10 g/L κατά την απομάκρυνση Cd(II) συναρτήσει του pH (1-6) και ρυθμό ανάδευσης 0 και 250 rpm. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία <0,18 mm, T = 25 °C 116
- Σχήμα 7.22 Επίδραση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην προσρόφηση πάνω σε ζεόλιθο συγκέντρωσης 10 g/L. Πειραματικές συνθήκες: Κοκκομετρία <0,18 mm, 800 rpm, pH = 4 και 25 °C 119
- Σχήμα 7.23 Επίδραση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην προσρόφηση πάνω σε μπετονίτη συγκέντρωσης 10 g/L. Πειραματικές συνθήκες: Κοκκομετρία <0,18 mm, 800 rpm, pH = 4 και 25 °C 120
- Σχήμα 7.24 Επίδραση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην προσρόφηση πάνω σε βερμικουλίτη συγκέντρωσης 10 g/L. Πειραματικές συνθήκες: Κοκκομετρία <0,180 mm, 800 rpm, pH=4 και 25 °C 120
- Σχήμα 7.25 Συγκριτικό σχήμα για την επίδραση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην προσρόφηση πάνω σε ζεόλιθο, βερμικουλίτη και μπετονίτη συγκέντρωσης 10 g/L. Πειραματικές συνθήκες: Κοκκομετρία <0,18 mm, 800 rpm, pH = 4 και 25 °C. 121

ΠΕΡΙΧΟΜΕΝΑ ΕΙΚΟΝΩΝ

Κεφάλαιο 3		Σελ.
Εικόνα 3.1	Το τετράεδρο του πυριτίου	42
Εικόνα 3.2	Απεικόνιση της σύνδεσης των ατόμων οξυγόνου του πυριτικού τετραέδρου.	43
Εικόνα 3.3	Κρυσταλλική δομή κλινοπτιλόλιθου	44
Εικόνα 3.4	Ανταλλαγή ιόντων σε ζεόλιθο	47
Εικόνα 3.5	Κλινοπτιλόλιθος [(Na,K) ₆ (Al ₆ Si ₃₀ O ₇₂)·20 H ₂ O]	50
Εικόνα 3.6	Δομή του βερμικουλίτη, όπου φαίνονται τα ενδιάμεσα στρώματα νερού από τους Hendricks και Jefferson	51
Εικόνα 3.7	Χημικός τύπος και δομή βερμικουλίτη	52
Εικόνα 3.8	Δομή του μοντμοριλλονίτη σύμφωνα με τους Hofmann, Endell, Wilm, Marshall, Hendricks	56

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία έγινε στα πλαίσια του Διεπιστημονικού Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών “Περιβάλλον και Ανάπτυξη” του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την Καθηγήτρια της Σχολής κα Μαρία Λοϊζίδου για την ανάθεση αυτής της μελέτης, για την χρήσιμη καθοδήγηση που δέχτηκα και φυσικά για το πολύτιμο χρόνο που μου αφιέρωσε με ιδιαίτερη προθυμία.

Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Ευαγγελία Κάτσου για τη βοήθεια που μου προσέφερε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων, τις συμβουλές της, οι οποίες ήταν απαραίτητες και αναγκαίες, όπως επίσης και για την υπομονή και στήριξη που μου επέδειξε.

Επιπλέον, θα ήταν σημαντική παράλειψη να μην ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του εργαστηρίου για το φιλικό κλίμα που υπήρχε, το σεβασμό, την κατανόηση και την άψογη συνεργασία μας.

Τέλος, νιώθω την ανάγκη να εκφράσω την ευγνωμοσύνη μου στην οικογένειά μου για την αμέριστη συμπαράσταση που δέχτηκα σε όλο το διάστημα της εκπόνησης της διπλωματικής μου εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στην παρούσα μελέτη, διερευνήθηκαν τρία φυσικά ορυκτά, ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης και ο μπετονίτης, που χρησιμοποιούνται σε πολλές βιομηχανικές και περιβαλλοντικές εφαρμογές, αξιοποιώντας την ιοντοεναλλαγή και την προσρόφηση σε συστήματα διαλείποντος έργου. Στόχος της έρευνας ήταν να αξιολογηθεί η χρησιμότητά τους στον εξευγενισμό του νερού, αλλά και υγρών αποβλήτων. Πιο συγκεκριμένα, σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών παραμέτρων στην απομάκρυνση καδμίου, Cd(II), έτσι ώστε να καθοριστούν οι βέλτιστες συνθήκες απομάκρυνσης. Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα, ο βερμικουλίτης βρέθηκε να είναι πιο αποτελεσματικός στην απομάκρυνση καδμίου, κάτω από όλες τις εξεταζόμενες παραμέτρους, φθάνοντας το 100% για αρχική συγκέντρωση μετάλλου 10-200 mg/L, θερμοκρασία 25°C, pH 4 και ταχύτητα ανάδευσης 250 rpm. Η σειρά βέλτιστης απομάκρυνσης του καδμίου ξεκινώντας από το πιο αποτελεσματικό είναι: βερμικουλίτης > μπετονίτης > ζεόλιθου. Επίσης, βρέθηκε πως η διεργασία της προσρόφησης εξαρτάται από την ταχύτητα ανάδευσης, τη δόση και τύπο του ορυκτού, τη θερμοκρασία, την αρχική συγκέντρωση του μετάλλου και το pH.

Η εργασία χωρίζεται σε οκτώ κεφάλαια. Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα υγρά απόβλητα και στους εναλλακτικούς τρόπους αξιοποίησής τους. Επίσης, καταγράφεται συνοπτικά η νομοθεσία που σχετίζεται με τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα και ακολούθως αναλύεται το κάδμιο, Cd(II), το μέταλλο που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα πειραματική εργασία. Πιο συγκεκριμένα, παρουσιάζονται οι επιπτώσεις του καδμίου στους οργανισμούς και η σύνδεσή του με τη βιοσυσσωρευση. Επίσης, αναφέρονται εναλλακτικοί τρόποι, ώστε να αποφεύγεται η χρήση του, ενώ περιλαμβάνονται στοιχεία της νομοθεσίας και διεθνείς συμφωνίες που σχετίζονται με τον περιορισμό των επιπτώσεων του καδμίου.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα πυριτικά ορυκτά. Μετά από μια σύντομη εισαγωγή για τα πυριτικά ορυκτά πραγματοποιείται εκτενής αναφορά στα τρία ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν, δηλαδή το ζεόλιθο, το μπετονίτη και το βερμικουλίτη. Περιλαμβάνονται στοιχεία για τη δομή τους, τις ιδιότητές τους και τις γενικότερες χρήσεις τους.

Στο τέταρτο κεφάλαιο γίνεται ανάλυση του φαινομένου της ιοντοεναλλαγής και εξηγείται η ιοντοεναλλακτική ικανότητα στους ζεόλιθους και αργιλικά ορυκτά, στα οποία υπάγονται ο μπετονίτης και ο βερμικουλίτης.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Το πέμπτο κεφάλαιο εστιάζει στο φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου και σταθερές κλίκες. Επίσης, γίνεται ποιοτική ανάλυση των διεργασιών κλίικης.

Το έκτο κεφάλαιο αποτελεί το πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας. Συγκεκριμένα, παρουσιάζεται λεπτομερέστατα η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε, τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν και οι πειραματικές συνθήκες.

Στο έβδομο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα της εργασίας, ενώ πραγματοποιείται παράλληλα ο σχολιασμός για κάθε εξεταζόμενη παράμετρο, που επιδρά στην απομάκρυνση του καδμίου, Cd(II).

Στο όγδοο κεφάλαιο, το οποίο είναι και το τελευταίο, παρατίθενται τα συμπεράσματα, τα οποία προέκυψαν κατά την εξέταση των διαφορετικών παραμέτρων.

ABSTRACT

In the present study, three natural minerals, used in many industrial and environmental applications, zeolite, vermiculite and bentonite were studied by utilizing ion exchange and adsorption in batch experiments. The aim was to assess their use in water and wastewater purification. In particular, in batch reactors, the impact of various operational parameters on Cd²⁺ removal was evaluated in order to determine the optimum uptake conditions. According to experimental results, vermiculite was found to be more effective for cadmium uptake under all tested conditions, reaching 100% for initial metal concentration of 10 mg/L – 200 mg/L, at pH=4, temperature of 25°C and under agitation of 250 rpm. The removal efficiency followed the order: vermiculite > bentonite > clinoptilolite. Sorption process was found to be dependent on pH, agitation, temperature, mineral dosage and metal initial concentration.

The dissertation is divided into eight chapters. The first chapter is a reference to wastewater and to alternative ways in order to re-use them. It is, also recorded briefly the legislation relating to the management of wastewater.

The second chapter is an introduction to heavy metals and subsequently it is analyzed cadmium, Cd (II), the metal used in this experimental work. In particular, the effects of cadmium in organisms are presented and the connection of cadmium to bioaccumulate. Moreover, it is recorded the alternative ways to avoid its use and elements of legislation and international agreements relating to mitigate the effects of cadmium.

The third chapter refers to silicates. After a brief introduction to the silicates, it is made extensive reference to the three minerals that were used, the zeolite, the bentonite and vermiculite. This chapter includes information about their structure, their properties and their general uses.

The fourth chapter analyzes the phenomenon of iontoenallagis and explains the cation exchange capacity in zeolites and clay minerals, which include the bentonite and vermiculite.

The fifth chapter focuses on the phenomenon of iontoenallagis in batch reactors and fixed beds columns. It is, also, included a qualitative analysis of processes in fixed bed columns.

The sixth chapter is the experimental part of this work. More specifically, it is presented in great detail the methodology used, the reagents used and the experimental conditions.

The seventh chapter presents the experimental results of the work carried out in parallel with the discussion for each examined parameter that affects the removal of cadmium, Cd (II).

In the eighth chapter, which is the last, there are the conclusions, obtained after the different parameters have been examined.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

1.1. Εισαγωγή

Το νερό είναι το πιο κοινό υλικό στην επιφάνεια της γης. Σχηματίζει την υδρόσφαιρα και ο όγκος του εκτιμάται στα 1370 εκατομμύρια κυβικά χιλιόμετρα. Ο όγκος του φρέσκου νερού κατανέμεται μεταξύ λιμνών, ποταμών και υπόγειου νερού και εκτιμάται μεταξύ 500,000 και ενός εκατομμυρίου κυβικών χιλιομέτρων. Ο όγκος των πάγων στους πόλους αποτελεί 25 εκατομμύρια κυβικά χιλιόμετρα φρέσκου νερού.

Υπάρχουν περίπου 50,000 κυβικά χιλιόμετρα νερού στην ατμόσφαιρα υπό την μορφή ατμού και σύννεφων. Η ετήσια εξάτμιση εκτιμάται στα 500,000 κυβικά χιλιόμετρα ενώ οι κατακρημνίσεις στα ηπειρωτικά εκτιμώνται στα 120,000 κυβικά χιλιόμετρα.

Η συνολική ποσότητα του νερού στη φύση είναι ουσιαστικά σταθερή, με διάφορες ποσότητες αυτού να μετατρέπονται από μία μορφή σε άλλη. Έτσι, ένα μέρος του νερού, που πέφτει ως βροχή στο έδαφος, δεσμεύεται από τη βλάστηση, ενώ το υπόλοιπο είτε απορροφάται από το έδαφος, είτε ρέει μέσω των ποταμών προς τη θάλασσα ή τις λίμνες, το οποίο με τη σειρά του εξατμίζεται για να επιστρέψει στη γη με τις υδατοπτώσεις και να κλείσει ο κύκλος.

Το σύνολο σχεδόν του νερού στη φύση (97%) απαντάται ως αλμυρό ύδωρ, στη θάλασσα και στις αλμυρές λίμνες. Τα δύο τρίτα του υπολοίπου 3% είναι δεσμευμένα με τη μορφή πάγου στις πολικές και αλπικές περιοχές. Έτσι, μόνο το 1% της συνολικής ποσότητας ύδατος αποτελεί το γνωστό «γλυκό» νερό, και από αυτό, το 98% απαντάται ως υπόγειο ύδωρ, ενώ το 2% βρίσκεται στις λίμνες και στα ποτάμια. Από αυτά γίνεται αντιληπτό ότι η άμεσα διαθέσιμη ποσότητα νερού προς χρήση είναι πεπερασμένη και περιορισμένη (Bouwer, 2000).

Είναι πλέον αποδεδειγμένο πως ο φυσικός κύκλος του νερού έχει διαταραχθεί αισθητά από τις ανθρώπινες δραστηριότητες. Αυτές περιλαμβάνουν την άντληση ύδατος από λίμνες, ποτάμια και τον υπόγειο υδροφόρα για αστική, αγροτική και βιομηχανική χρήση, και επίσης την παράλληλη απόρριψη ανεπεξέργαστων λυμάτων σε ρέματα, ποτάμια ή στη θάλασσα, που συνηθέστατα είναι άρρηκτα συνυφασμένη με σοβαρότατα περιβαλλοντικά προβλήματα. Σε πολλές περιοχές, ο υπόγειος

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

υδροφορέας αποτελεί την κύρια πηγή ύδατος και πολύ συχνά ο ρυθμός άντλησης είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό εμπλουτισμού του, με συνέπεια τη μείωση της στάθμης του.

Σαν βασικό συστατικό του βιοτικού και αβιοτικού περιβάλλοντος, το νερό αποτελεί επίσης τη βασική συνιστώσα της ανθρώπινης ζωής και δραστηριότητας. Σήμερα, η παγκόσμια κατανάλωση νερού (συνυπολογίζοντας την οικιακή, βιομηχανική και αγροτική κατανάλωση) ανέρχεται στα 250 m³ ανά άτομο ετησίως. Η μεταβολή αυτής της τιμής κυμαίνονται από 100 m³ για αναπτυσσόμενες χώρες μέχρι 1500 m³ για τις ΗΠΑ. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η παγκόσμια κατανάλωση νερού τείνει να αυξηθεί σημαντικά.

Η υπέρμετρη ανάγκη για κατανάλωση νερού καθιστά επιτακτική και την προστασία του. Είναι απαραίτητο για το νερό να υφίσταται κάθε είδους επεξεργασία είτε για να παραχθεί νερό για γενική χρήση ή για ειδικές βιομηχανικές εφαρμογές ή για να περιοριστεί η ρύπανση του περιβάλλοντος από τη συνεχή και αλόγιστη απόρριψη λυμάτων.

Από την άλλη πλευρά, η σημαντική αύξηση του πληθυσμού και η υπέρμετρη αύξηση των αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, αλλά και η εντατική και αλόγιστη γεωργική καλλιέργεια, έχουν ρυπάνει σχεδόν όλους τους υδάτινους αποδέκτες και ταμειυτήρες. Η δραματική εξέλιξη του προβλήματος με το πέρασμα του χρόνου ήταν εκείνη που δημιούργησε την ανάγκη λήψης αποτελεσματικών μέτρων. Δυστυχώς, είναι γεγονός πως πρώτα δημιουργείται το πρόβλημα και, στη συνέχεια, γίνεται προσπάθεια για επίλυσή του.

Το σημαντικό πλεονέκτημα της εποχής μας είναι πως υπάρχει η απαραίτητη τεχνογνωσία και τεχνολογία για την πλήρη επεξεργασία σχεδόν κάθε μορφής υγρού αποβλήτου και μάλιστα εξελίσσονται συνεχώς. Όμως, το υψηλό κόστος αυτής της τεχνολογίας εμποδίζει την πλήρη και καθολική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Έτσι, το επίπεδο επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων μιας χώρας, αλλά και κάθε μορφής αποβλήτων της γενικότερα, είναι ανάλογο με το επίπεδο οικονομικής ανάπτυξης της χώρας αυτής.

Πέραν του πολύ μεγάλου κόστους για την κατασκευή και εγκατάσταση των συστημάτων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, ιδιαίτερα σημαντικό και ίσως σημαντικότερο είναι το κόστος λειτουργίας τους. Αυτό συμβαίνει επειδή απαιτούνται ιδιαίτερα μεγάλα ποσά για την ενέργεια που καταναλώνεται, για τα χημικά που προστίθενται, αλλά και για το εξειδικευμένο προσωπικό που είναι απαραίτητο για τη σωστή λειτουργία αυτών των συστημάτων.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Τα τελευταία χρόνια, υπό την πίεση και χρηματοδότηση της Ευρωπαϊκής Ένωσης, καταβάλλεται στη χώρα μας σημαντική προσπάθεια για την επεξεργασία του μεγαλύτερου ποσοστού των παραγόμενων αστικών και βιομηχανικών αποβλήτων. Όμως, είναι σύνηθες το φαινόμενο, οι μονάδες επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων να εγκαταλείπονται στην τύχη τους ή να μην λαμβάνονται όλα τα απαραίτητα μέτρα μετά τα αρχικά στάδια λειτουργίας τους.

Τέτοια μέτρα περιλαμβάνουν την πρόσληψη ικανού και επαρκούς εξειδικευμένου επιστημονικού και τεχνικού προσωπικού, τη λειτουργία χημικού και μικροβιολογικού εργαστηρίου, τη συνεχή παρακολούθηση της ποιότητας και της ποσότητας των εισερχόμενων αποβλήτων και της επεξεργασμένης εξόδου, που διατίθενται συνήθως σε κάποιο υδάτινο αποδέκτη.

Καθώς οι περιβαλλοντικές πιέσεις αυξάνονται όσον αφορά τη διαχείριση των υγρών αποβλήτων και παράλληλα, πολλές κοινότητες σε όλο τον κόσμο προσεγγίζουν ή φθάνουν τα όρια των διαθέσιμων αποθεμάτων νερού τους, η επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων εμφανίζεται ως μια ελκυστική επιλογή για τη διατήρηση των διαθέσιμων υδατικών πόρων. Το σκεπτικό της επαναχρησιμοποίησης κατάλληλα επεξεργασμένων αστικών ή βιομηχανικών λυμάτων παρουσιάζει εγγενή οφέλη, που σχετίζονται με την εξοικονόμηση υδατικών πόρων, την προστασία του περιβάλλοντος, αλλά και οικονομικά οφέλη. Ωστόσο, η επαναχρησιμοποίηση λυμάτων απαιτεί έναν ολοκληρωμένο και ορθολογικό σχεδιασμό, που λαμβάνει υπόψη τους ενδεχόμενους κινδύνους και περιορισμούς.

1.2. Ανάκτηση υγρών λυμάτων και επαναχρησιμοποίηση

Τα επιφανειακά νερά αποτελούν τον κοινό αποδέκτη των υγρών αποβλήτων. Για να προστατευθεί το υδατικό περιβάλλον οι χώρες έχουν επιβάλλει μέγιστα αποδεκτά επίπεδα ρύπων για τα ποτάμια, τα ρέματα, τις λίμνες και τη θάλασσα. Σε μερικές περιπτώσεις, οι μονάδες επεξεργασίας διαθέτουν το νερό που παράγουν κατευθείαν στο έδαφος ή για πότισμα γηπέδων γκολφ, για βιομηχανικό νερό ψύξης ή για επαναφορά στον υπόγειο υδροφόρο ορίζοντα.

Αυτές οι μορφές χρήσης των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων φαίνονται δελεαστικές και τείνουν να επικρατήσουν. Σε περιοχές όπου τα αποθέματα νερού δεν επαρκούν για να καλύψουν τη ζήτηση, γίνεται φανερό ότι τα υγρά απόβλητα πρέπει να αντιμετωπίζονται όχι σαν απόβλητα, αλλά σαν πηγή νερού. Η χρήση των επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για το πότισμα φυτών και καλλιεργειών αποτελεί μια τάση με αυξανόμενη αποδοχή στις μέρες μας.

1.2.1. Επαναχρησιμοποίηση νερού στην Ελλάδα

Η Ελλάδα παρουσιάζει σοβαρό έλλειμμα νερού, ιδιαίτερα τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω της χαμηλής βροχόπτωσης και της αυξημένης ζήτησης για άρδευση και χρήση νερού. Η ζήτηση νερού στην Ελλάδα έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία πενήντα χρόνια. Συχνά παρατηρείται σημαντική μείωση των αποθεμάτων νερού εξαιτίας των καιρικών και περιφερειακών διακυμάνσεων της βροχόπτωσης, της αυξημένης ζήτησης το καλοκαίρι και της δυσκολίας στη μεταφορά νερού μέσω των βουνών. Ως αποτέλεσμα, η ενσωμάτωση της επαναχρησιμοποίησης νερού στη διαχείριση των υδάτινων αποθεμάτων αναδεικνύεται σε πολύ καίριο ζήτημα (ΕΡΑ, 2004).

Μια ανάλυση της κατανομής των επεξεργασμένων οικιακών αποβλήτων έχει δείξει πως περισσότερο από 83% της εκροής αποβλήτων παράγεται σε περιοχές με έλλειμμα νερού. Αυτό αποδεικνύει πως η επαναχρησιμοποίηση νερού σε αυτές τις περιοχές θα μπορούσε να καλύψει ένα σημαντικό ποσοστό της ζήτησης σε νερό. Ένας άλλος σημαντικός παράγοντας που ωθεί στην επαναχρησιμοποίηση του ανακτημένου νερού αποτελεί το γεγονός ότι το 88% της εκροής των αποβλήτων εντοπίζονται σε απόσταση μικρότερη των πέντε χιλιομέτρων από μια γεωργική έκταση που έχει ανάγκη από νερό άρδευσης. Οπότε, το επιπλέον κόστος της άρδευσης με ανακτημένο νερό, υπολογίζεται να είναι σχετικά χαμηλό.

Περισσότερες από 15 εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων προγραμματίζουν να επαναχρησιμοποιήσουν τις εκροές τους στην άρδευση. Τα σημαντικότερα έργα επαναχρησιμοποίησης νερού που σχεδιάζονται ή βρίσκονται στο στάδιο της υλοποίησης παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1.1**. Ωστόσο, σε ορισμένες περιοχές εντοπίζεται η μη προγραμματισμένη επαναχρησιμοποίηση, όπου τα υγρά απόβλητα διοχετεύονται σε ποτάμια, καταλήγουν σε υπόγειους υδροφορείς και έπειτα από διήθηση αντλούνται μέσω πηγαδιών από τους αγρότες (ΕΡΑ, 2004).

Πίνακας 1.1: Σημαντικά έργα επαναχρησιμοποίησης H₂O στην Ελλάδα (Πηγή: ΕΡΑ)

Εγκατάσταση επεξεργασίας αποβλήτων	Δυναμικότητα (m ³ /day)	Χρήσεις
Λειβαδιά, Βοιωτία	3500	Άρδευση βαμβακιού
Άμφισσα, Φωκίδα	400	Άρδευση ελαιόδεντρων
Παλαιόκαστρο, Αρκαδία	280	Αποθήκευση, άρδευση ελαιόδεντρων
Χαλκίδα, Εύβοια	13000	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων
Κάρυστος, Εύβοια	1450	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων
Ιερισσός, Χαλκιδική	1200	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων
Άγιος Κωνσταντίνος, Φθιώτιδα	200	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων
Κένταρχος, Σέριφος	100	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων

1.3. Εναλλακτικοί τρόποι αξιοποίησης υγρών αποβλήτων

Η αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων μπορεί να διακριθεί σε δύο βασικούς τύπους: την επαναχρησιμοποίηση για μη πόσιμους σκοπούς και την επαναχρησιμοποίηση για εμπλουτισμό του δικτύου ύδρευσης πόλεως. Ο κάθε τύπος μπορεί να αναλυθεί σε επιμέρους υποπεριπτώσεις όπως φαίνεται παρακάτω (Ανδρεαδάκης, 2007):

- Επαναχρησιμοποίηση για μη πόσιμους σκοπούς
 - Αγροτική

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

- Αστική
 - Βιομηχανική
 - Φόρτιση Υπόγειων Υδροφορέων (που δε χρησιμοποιούνται για ύδρευση)
 - Αποκατάσταση Φυσικού Περιβάλλοντος και Δημιουργία Χώρων Αναψυχής
- Επαναχρησιμοποίηση για εμπλουτισμό του δικτύου ύδρευσης πόλεως
- Έμμεση πόση (μέσω εμπλουτισμού υπόγειων υδροφορέων)
 - Άμεση πόση

1.3.1. Αγροτική χρήση

Σε παγκόσμιο επίπεδο, το ποσοστό του νερού που χρησιμοποιείται για γεωργικές εφαρμογές υπερβαίνει το 70% της συνολικής κατανάλωσης νερού. Στην Ελλάδα το ποσοστό αυτό ανέρχεται περίπου στο 86%. Σε περίπτωση που οι υδατικοί πόροι μιας περιοχής δεν επαρκούν για τις αγροτικές εφαρμογές, είναι δυνατό να εμπλουτιστούν με κατάλληλα επεξεργασμένα απόβλητα. Αυτό, εκτός από την προφανή εξοικονόμηση υδατικών πόρων, σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να έχει θετικές επιπτώσεις και στην αγροτική παραγωγή. Για παράδειγμα, σύμφωνα με πειραματική μελέτη καλλιέργειας μελιτζάνας στην Κύπρο, τα φυτά, που αρδεύτηκαν με επεξεργασμένα απόβλητα εμπλουτισμένα σε άζωτο, παρουσίασαν αυξημένη παραγωγικότητα σε σχέση με τα φυτά που αρδεύτηκαν με νερό εμπλουτισμένο με την ίδια ποσότητα αζώτου (Ανδρεαδάκης, 2007).

1.3.2. Αστική χρήση

Τα συστήματα αστικής επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων παρέχουν ανακτημένο νερό για οποιαδήποτε χρήση εκτός της πόσης σε αστικές περιοχές. Αν και οι ποσότητες ανακτημένων υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιούνται σήμερα για αστική χρήση παγκοσμίως είναι πολύ περιορισμένες και προβλέπεται ότι θα παραμείνουν σε χαμηλά επίπεδα και στο προσεχές μέλλον, οι τεχνολογικές επιτεύξεις στον τομέα αυτό έχουν μεγάλο επιστημονικό και κοινωνικό ενδιαφέρον.

Υπάρχουν μερικές μικρές κοινότητες που λόγω της δυσκολίας ανάπτυξης άλλων διαθέσιμων υδατικών πόρων αναπτύσσουν και υλοποιούν μελέτες για τέτοια

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

συστήματα. Μερικές από τις αστικές χρήσεις είναι το πότισμα δημόσιων πάρκων και κέντρων αναψυχής, αθλητικών γηπέδων, σχολικών αυλών, γηπέδων παιχνιδιού, νησίδων και κρασπέδων αυτοκινητοδρόμων, νεκροταφείων, κήπων που περιβάλλουν δημόσια κτίρια και εγκαταστάσεις, κήπων μονοκατοικιών και πολυκατοικιών, γενικό πλύσιμο και άλλες εργασίες συντήρησης, εμπορικές χρήσεις, όπως οι εγκαταστάσεις πλυσίματος οχημάτων, το πλύσιμο παραθύρων, το νερό ανάμιξης για εντομοκτόνα και υγρά λιπάσματα, πυροπροστασία κλπ.

Κατά τον σχεδιασμό των συστημάτων επαναχρησιμοποίησης ανακτημένων υγρών αποβλήτων για αστική χρήση, οι σημαντικότεροι παράγοντες που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη είναι η αξιοπιστία εξυπηρέτησης και η προστασία της δημόσιας υγείας (Ανδρεαδάκης, 2007).

1.3.3. Βιομηχανική χρήση

Προβλέπεται πως η βιομηχανία θα αποτελέσει μελλοντικά σημαντικό χρήστη των ανακτημένων αστικών λυμάτων. Τα αστικά λύματα είναι κατάλληλα για πολλές βιομηχανίες που χρησιμοποιούν νερό το οποίο δεν χρειάζεται να έχει την ποιότητα του πόσιμου. Οι κύριες βιομηχανικές χρήσεις των αστικών λυμάτων είναι (Ανδρεαδάκης, 2007):

- Το νερό ψύξης
- Το νερό τροφοδοσίας λεβήτων και
- Το νερό κατεργασίας ή βιομηχανικό νερό.

Η κυρίαρχη όμως χρήση, που παρουσιάζει την μεγαλύτερη ζήτηση, είναι το νερό ψύξης.

1.3.4. Φόρτιση υπόγειων υδροφορέων που δε χρησιμοποιούνται για ύδρευση

Ο τεχνητός εμπλουτισμός υπογείων υδροφορέων με επεξεργασμένα αστικά υγρά απόβλητα μπορεί να έχει ως στόχο τη δημιουργία υδραυλικού φράγματος που θα παρεμποδίζει:

- τη διείσδυση και ανάμιξη του θαλάσσιου νερού με το γλυκό νερό παράκτιων υδροφορέων
- την αποθήκευση επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων για μελλοντική χρήση ή για εξισορρόπηση των διακυμάνσεων της ζήτησης π.χ. για άρδευση που είναι συνήθως εποχιακή

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

- την ανύψωση της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα, που μπορεί να φθίνει λόγω υπερεκμετάλλευσής του και επειδή η φυσική ανανέωση συμβαίνει με πολύ αργό ρυθμό
- τον έλεγχο πιθανών καθιζήσεων του εδάφους, καθώς και
- την περαιτέρω επεξεργασία των αστικών αποβλήτων ώστε να είναι δυνατή η μελλοντική χρησιμοποίησή τους.

Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της αποθήκευσης των αποβλήτων σε υπόγειους υδροφορείς είναι το μικρότερο κόστος σε σχέση με το κόστος επιφανειακών ταμειυτήρων, ενώ αποφεύγονται διάφορες δυσάρεστες συνέπειες των επιφανειακών εγκαταστάσεων, όπως η εξάτμιση, η ρύπανση, ο ευτροφισμός, οι οποίες υποβαθμίζουν την ποιότητα του νερού με τη δημιουργία δυσάρεστων οσμών και γεύσεων και την παραγωγή τοξικών ουσιών.

Μειονεκτήματα που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη σχετίζονται με:

- το υψηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας των απαιτούμενων γεωτρήσεων και της προχωρημένης επεξεργασίας, που συχνά μπορεί να είναι απαγορευτικό
- την πιθανή αύξηση του κινδύνου ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα, η μετέπειτα εξυγίανση του οποίου είναι μια δύσκολη, δαπανηρή και χρονοβόρα διαδικασία
- τη συχνή δυσκολία διασφάλισης της μη χρήσης του υδροφορέα για σκοπούς ύδρευσης
- την ανεπάρκεια θεσμικών ρυθμίσεων και νόμων, που αφορούν τον εμπλουτισμό υπόγειων υδροφορέων με αστικά υγρά απόβλητα (Ανδρεαδάκης, 2007).

1.3.5. Αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος και δημιουργία χώρων αναψυχής

Η χρήση ανακτημένων λυμάτων για αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος και δημιουργία χώρων αναψυχής περιλαμβάνει ενέργειες, όπως:

- τη δημιουργία τεχνητών υδροβιότοπων ή την διατήρηση φυσικών
- τη δημιουργία χώρων αναψυχής
- την αύξηση της παροχής επιφανειακών ρευμάτων

Σκοπός τους είναι η δημιουργία ενός περιβάλλοντος στο οποίο θα μπορεί να αναπτυχθεί η ζωή στο φυσικό περιβάλλον, η προστασία υπαρχόντων οικοσυστημάτων και η ανάπτυξη μιας περιοχής με αυξημένη αισθητική αξία (Ανδρεαδάκης, 2007).

1.3.6. Επαναχρησιμοποίηση για σκοπούς ύδρευσης

Η εφαρμογή των έργων επαναχρησιμοποίησης υγρών αποβλήτων για άμεση ή έμμεση (μέσω εμπλουτισμού υδροφορέων) ύδρευση είναι πολύ περιορισμένη και συμβαίνει μόνο σε κάποιες κοινότητες, όπου δεν είναι δυνατή ή είναι ιδιαίτερα δύσκολη η αξιοποίηση άλλων διαθέσιμων υδατικών πόρων. Γενικά υπήρξε και εξακολουθεί να υπάρχει ακόμα και σήμερα σοβαρός προβληματισμός ως προς την άμεση ή έμμεση επαναχρησιμοποίηση λυμάτων για πόση. Ο κύριος προβληματισμός στα έργα επαναχρησιμοποίησης υγρών αποβλήτων για υδρευτικούς σκοπούς αφορά πιθανές χρόνιες επιδράσεις στην υγεία από πιθανή αντίδραση και ανάμειξη ανόργανων και οργανικών συστατικών που παραμένουν στην ανακτώμενη εκροή, ακόμα και υπό συνθήκες πολύ προχωρημένης επεξεργασίας. Είναι ευρύτατα παραδεκτό ότι τα συνήθη ποιοτικά κριτήρια του πόσιμου νερού επαρκούν μόνο στην περίπτωση που η υδροληψία γίνεται από πηγές που δεν έχουν ακόμα υποστεί ρύπανση και όχι από ανακτημένα λύματα. Στην περίπτωση των λυμάτων, οι απαιτήσεις είναι μεγαλύτερες και όχι καλά προσδιορισμένες. Έχει εκτιμηθεί ότι μόνο το 10% κατά βάρος των οργανικών ενώσεων του πόσιμου νερού έχουν αναγνωρισθεί, ενώ για λίγες από αυτές έχουν εξακριβωθεί οι επιδράσεις τους στην υγεία. Επίσης σημαντική ασάφεια παρατηρείται στον προσδιορισμό της επίδρασης στη δημόσια υγεία της συνεργιστικής δράσης διαφόρων συνθετικών ενώσεων, που περιέχονται στα λύματα. Οι έρευνες σχετικές με τις επιδράσεις στην υγεία κατά την επαναχρησιμοποίηση για πόση είναι εφαρμόσιμες μόνο για κάθε συγκεκριμένη περίπτωση, καθώς το μείγμα των ρύπων διαφέρει από πόλη σε πόλη. Ακόμα και για την ίδια πόλη είναι πιθανό τα επικίνδυνα συστατικά των λυμάτων να αλλάζουν με την πάροδο του χρόνου. Αυτός ο περιορισμός επιδρά αρνητικά στην προσπάθεια ανάπτυξης πλήρων και συνολικών ποιοτικών κριτηρίων για επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων για πόση (Ανδρεαδάκης, 2007).

Η περιεκτικότητα των υγρών αποβλήτων σε βαρέα μέταλλα είναι ένας από τους παράγοντες που πρέπει να λαμβάνεται σοβαρά υπόψη και να καταβάλλεται κάθε δυνατή προσπάθεια για την ολική απομάκρυνσή τους ή τον περιορισμό τους σε αποδεκτά όρια. Ενώ πολλά από τα βαρέα μέταλλα είναι απαραίτητα στα φυτά, υψηλότερες συγκεντρώσεις πέραν του φυσιολογικού έχουν ως αποτέλεσμα τοξικές επιπτώσεις. Υπάρχουν διάφορες μέθοδοι για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα, όπως η χημική κατακρήμνιση /πήξη, η τεχνολογία μεμβρανών, η ιοντοεναλλαγή και η προσρόφηση (Kurniawan et al., 2006, Wang et

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

αί., 2003). Τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα της κάθε μεθόδου παρουσιάζονται στον **Πίνακα 1.2**:

Πίνακας 1.2: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα τεχνολογιών απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα.

Τεχνολογία	Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Χημική Κατακρήμνιση	<ul style="list-style-type: none"> □ Απλότητα διεργασίας □ Όχι εκλεκτικότητα μετάλλων □ Χαμηλό κόστος κεφαλαίου 	<ul style="list-style-type: none"> □ Μεγάλη ποσότητα λάσπης που περιέχει το μέταλλο □ Κόστος διάθεσης της λάσπης □ Υψηλά κόστη συντήρησης
Ιοντοεναλλαγή	<ul style="list-style-type: none"> □ Εκλεκτικότητα μετάλλων □ Περιορισμός στον καθορισμό pH □ Υψηλή αναγέννηση □ Δυνατότητα αδρανοποίησης βακτηρίων 	<ul style="list-style-type: none"> □ Υψηλό αρχικό κόστος κεφαλαίου □ Υψηλό κόστος συντήρησης
Συσσωμάτωση - Κροκίδωση	<ul style="list-style-type: none"> □ Καλή καθιζισιμότητα ιλύος και χαρακτηριστικά αφυδάτωσης 	<ul style="list-style-type: none"> □ Κατανάλωση χημικών ουσιών □ Δημιουργία αυξημένου όγκου λάσπης
Επίπλευση	<ul style="list-style-type: none"> □ Εκλεκτικότητα μετάλλων □ Μικροί χρόνοι κατακράτησης □ Απομάκρυνση μικρών σωματιδίων □ Δημιουργία μικρών ποσοτήτων στερεών αποβλήτων 	<ul style="list-style-type: none"> □ Υψηλό αρχικό κόστος κεφαλαίου □ Υψηλά λειτουργικά κόστη και συντήρησης
Μεμβράνες	<ul style="list-style-type: none"> □ Χαμηλή κατανάλωση χημικών ουσιών □ Απαίτηση σε χώρο μικρής επιφάνειας □ Δυνατότητα εκλεκτικότητας μετάλλων 	<ul style="list-style-type: none"> □ Υψηλό αρχικό κόστος κεφαλαίου □ Υψηλά λειτουργικά κόστη και συντήρησης □ Έμφραξη μεμβράνης □ Περιορισμένοι ρυθμοί ροής
Ηλεκτροχημική Επεξεργασία	<ul style="list-style-type: none"> □ Μέτρια εκλεκτικότητα μετάλλων □ Επεξεργασία εκρών >2000 mg/dm³ □ Εφαρμογή σε μεγάλη ποικιλία ρυπαντών 	<ul style="list-style-type: none"> □ Υψηλό αρχικό κόστος κεφαλαίου για παραγωγή H₂
Προσρόφηση	<ul style="list-style-type: none"> □ Υψηλή ικανότητα □ Γρήγορες κινητικές □ Πιθανή εκλεκτικότητα εξαρτώμενη από το προσροφητικό 	<ul style="list-style-type: none"> □ Εξάρτηση απόδοσης από τον τύπο του ορυκτού □ Χημική τροποποίηση για βελτίωση προσροφητικής ικανότητας

1.4. Νομοθεσία σχετική με διαχείριση υγρών αποβλήτων

1.4.1. Γενικά

Το νερό είναι το πιο σφαιρικά νομοθετημένο αντικείμενο στον τομέα της νομοθεσίας του περιβάλλοντος. Η ανάπτυξη της ευρωπαϊκής πολιτικής για το νερό άρχισε στη δεκαετία του '70 με το "Πρώτο Πρόγραμμα Δράσης για το Περιβάλλον" το 1973. Το ακολούθησε το πρώτο νομοθετικό πακέτο το 1975 με την Οδηγία για το Επιφανειακό Νερό και ολοκληρώθηκε το 1980 με την Οδηγία για το Πόσιμο νερό. Το πρώτο αυτό νομοθετικό πακέτο περιελάμβανε νομοθεσία για νερό ανάπτυξης ψαριών (1978), για νερό ανάπτυξης οστρακοειδών (1979), νερά κολύμβησης (1976) και υπόγεια νερά (1980).

Στο πεδίο των ορίων εκπομπής δημοσιεύεται η Οδηγία για τις Επικίνδυνες Ουσίες (1976) και στη συνέχεια οι Θυγατρικές Οδηγίες για συγκεκριμένες ενώσεις. Ένα δεύτερο πακέτο νομοθεσίας που ακολούθησε αναθεώρησε τις αρχικές Οδηγίες, συμπλήρωσε κενά και βελτίωσε συγκεκριμένα σημεία. Η φάση αυτή περιελάμβανε την Οδηγία Επεξεργασίας Αστικών Λυμάτων (1991) και την Οδηγία για τα Νιτρικά (1991). Αργότερα, γίνονται προτάσεις αναθεώρησης της Οδηγίας για το Πόσιμο Νερό (1994) και για την Οδηγία των Νερών Κολύμβησης (1995) και δρομολογούνται οι σχετικές διαδικασίες. Αναπτύσσεται το Πρόγραμμα Δράσης για τα Υπόγεια Νερά και το 1994 δημοσιοποιείται η πρόταση για Οδηγία για την Οικολογική Ποιότητα του Νερού. Το 1996 ψηφίζεται η Οδηγία IPPC που αφορά τη ρύπανση του νερού από μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις. Την περίοδο αυτή και μετά από εκτενείς συζητήσεις σε επίπεδο Κρατών Μελών και Κοινότητας, είχε γίνει σαφές ότι η αποτελεσματική προστασία του νερού απαιτούσε νομοθεσία τόσο για τις τιμές των ορίων εκπομπής, καθώς και νομοθεσία για τα πρότυπα ποιότητας του νερού, δηλαδή μία συνδυασμένη προσέγγιση.

Η συνδυασμένη προσέγγιση είναι σύμφωνη και με τις αρχές που υιοθετήθηκαν στη Συνθήκη. Δηλαδή:

- την αρχή της πρόληψης
- την αρχή ότι οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις πρέπει κατά προτεραιότητα να διορθώνεται στην πηγή καθώς και

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

- την αρχή πως πρέπει να λαμβάνονται υπόψη οι περιβαλλοντικές συνθήκες της κάθε περιοχής.

1.4.2. Οδηγία πλαίσιο για το νερό (2000/60/ΕΚ)

Το 1995 τα Ευρωπαϊκά Όργανα συμφώνησαν ότι χρειαζόταν πλέον μια θεμελιακή αναθεώρηση της Κοινοτικής Πολιτικής για το νερό. Η Επιτροπή, που εξέταζε την ανάγκη μιας σφαιρική προσέγγισης αναφορικά με την Πολιτική Νερού, αποδέχθηκε σχετικές αιτήσεις από την επιτροπή περιβάλλοντος του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και το Συμβούλιο Υπουργών Περιβάλλοντος. Μετά από εκτενείς συζητήσεις με τα ενδιαφερόμενα μέρη, όπως τοπική και περιφερειακή διοίκηση, χρήστες νερού, εταιρίες ύδρευσης, βιομηχανία, καταναλωτές, οικολόγους και μη κυβερνητικούς οργανισμούς, η Επιτροπή υιοθέτησε τον Φεβρουάριο του 1997 την Πρόταση για Οδηγία Πλαίσιο για το Νερό.

Ο σκοπός της Οδηγίας αυτής είναι η επίτευξη βασικών στόχων βιωσιμότητας του νερού, όπως:

- Επάρκεια Πόσιμου Νερού
- Επάρκεια Για Άλλες Οικονομικές Δραστηριότητες
- Προστασία Περιβάλλοντος
- Αντιμετώπιση Δυσμενών Επιπτώσεων Από Πλημμύρες Και ξηρασίες.

Για το σκοπό αυτό καθιερώθηκε η διαχείριση υδρολογικών λεκανών βασισμένη στα χαρακτηριστικά της κάθε λεκάνης, η παρακολούθηση της κατάστασης των υπόγειων και επιφανειακών νερών, ο ορισμός των στόχων ποιότητας και καθιέρωση μέτρων για την επίτευξη των στόχων. Ωστόσο, η διοικητική δομή για την υλοποίηση της διαχείρισης των υδρολογικών λεκανών επαφίεται στα Κράτη Μέλη.

Το πρόγραμμα των μέτρων θα πρέπει να ακολουθεί την παραπάνω συνδυασμένη προσέγγιση, θέτοντας όρια εκπομπής ρύπων και πρότυπα ποιότητας νερού. Στα πλαίσια αυτά, είναι απαραίτητο να εφαρμοστούν πλήρως τα όρια που τίθενται από τις Οδηγίες για:

- Την επεξεργασία των αστικών αποβλήτων
- IPPC
- Νιτρικών
- προϊόντα προστασίας φυτών
- επικίνδυνων ουσιών και άλλων συναφών Οδηγιών.

Επιπλέον, τα Κράτη Μέλη θα πρέπει να μεριμνήσουν, ώστε το κόστος των υπηρεσιών χρήσης νερού να καλύπτεται πλήρως από τους χρήστες (κόστος τροφοδοσίας, επεξεργασίας του νερού και κόστος καθαρισμού αποβλήτων), ενώ το

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

πρόγραμμα των μέτρων θα πρέπει να βασίζεται σε όλη τη σχετική νομοθεσία, Κοινοτική ή Εθνική, και να είναι νομικά υποχρεωτικό.

Η εφαρμογή των παραπάνω συνεπάγεται για τα Κράτη Μέλη πως θα πρέπει να :

- είναι η νομοθεσία τους προσανατολισμένη στις απαιτήσεις της Οδηγίας Πλαίσιο για το Νερό, καθώς πρόκειται να αποτελέσει το μελλοντικό νομοθετικό πλαίσιο για τη πολιτική νερού της Ε.Ε. και πιθανότατα θα τεθεί σε εφαρμογή αμέσως μετά την αποδοχή του. Επιπλέον, θα απορροφήσει και θα συμπεριλάβει παλαιότερη νομοθεσία, όπως οι Οδηγίες για το Επιφανειακό Νερό, η Οδηγία για τα Νερά ανάπτυξης Ψαριών και Οστράκων, καθώς και η Οδηγία για τα υπόγεια νερά
- οριοθετηθούν οι υδρολογικές λεκάνες και να ιδρυθούν οι αρμόδιες αρχές προκειμένου να επιτηρείται η ποσότητα και ποιότητα του νερού
- προσδιοριστούν υπόγεια και επιφανειακά νερά που προορίζονται για πηγές πόσιμου νερού
- εκτιμηθούν οι ανθρωπογενείς επιπτώσεις στα επιφανειακά και υπόγεια νερά για κάθε υδρολογική λεκάνη λαμβάνοντας υπόψη τις επιπτώσεις ρύπανσης από σημειακές πηγές, από διάσπαρτες πηγές, άντληση νερού και άλλες ανθρώπινες δραστηριότητες με επίπτωση στην κατάσταση του νερού
- αναπτυχθούν διαχειριστικά σχέδια των υδρολογικών λεκανών βασισμένα στις ανάγκες για νερό, τις επιπτώσεις των ανθρώπινων δραστηριοτήτων, στους υδάτινους όγκους και τους στόχους διαφύλαξης της ποιότητας και ποσότητας του νερού
- πραγματοποιηθεί οικονομική ανάλυση για κάθε υδρολογική λεκάνη προκειμένου να προσδιοριστεί το πραγματικό κόστος για τις απαιτούμενες χρήσεις
- οριστούν και εφαρμοστούν προγράμματα μέτρων με υποχρεωτική νομική ισχύ προκειμένου να επιτευχθούν οι στόχοι. Τα προγράμματα αυτά θα πρέπει να περιλαμβάνουν βασικά μέτρα, όπως εφαρμογή της Κοινοτικής νομοθεσίας, χρέωση των πραγματικών τιμών νερού κλπ, καθώς και συμπληρωματικά μέτρα απαραίτητα για να επιτευχθεί η απαραίτητα καλή κατάσταση του υδάτινου συστήματος
- εμπλακούν τα ενδιαφερόμενα μέρη, όπως άλλα σχετικά κυβερνητικά τμήματα, τοπική αυτοδιοίκηση, επιχειρήσεις ύδρευσης και αποχέτευσης, βιομηχανία και εμπόριο, γεωργία, καταναλωτές και οικολογικές ομάδες σε διάλογο για τα διαχειριστικά σχέδια των υδρολογικών λεκανών.

Με την ΑΠΟΦΑΣΗ, αριθ. 2455/2001/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 20ης Νοεμβρίου 2001, η Οδηγία 2000/60/ΕΚ τροποποιήθηκε και συμπληρώθηκε με τη θέσπιση του καταλόγου ουσιών προτεραιότητας στον τομέα του νερού. Με την Απόφαση αυτή ουσιαστικά ορίζεται ένας κατάλογος 33 ενώσεων ή ομάδων ενώσεων, που θεωρούνται ιδιαίτερα τοξικές για το περιβάλλον και ειδικότερα για τον άνθρωπο, και αναθεωρείται ή συμπληρώνεται ο σχετικός Πίνακας Ι της Οδηγίας 76/464/ΕΟΚ.

1.4.3. Οδηγία για τα αστικά απόβλητα

Η Οδηγία 91/271/ΕΕC που αφορά την επεξεργασία των αστικών αποβλήτων στοχεύει στην προστασία των επιφανειακών και παράκτιων νερών καθορίζοντας την συλλογή και επεξεργασία των αστικών αποβλήτων και τη διάθεση ορισμένων βιοδιασπάσιμων βιομηχανικών αποβλήτων (βασικά από την βιομηχανία τροφίμων και αγροτικών προϊόντων).

Σαν κανόνα, απαιτεί για όλα τα αστικά συγκροτήματα με πληθυσμό άνω των 2000 κατοίκων να διαθέτουν σύστημα συλλογής και δευτεροβάθμιας (βιολογικής) επεξεργασίας των αποβλήτων τους.

Περαιτέρω επεξεργασία απαιτείται, όταν ο αποδέκτης των επεξεργασμένων λυμάτων χαρακτηρίζεται ευαίσθητος (αναπτύσσονται ή υπάρχει κίνδυνος να αναπτυχθούν συνθήκες ευτροφισμού). Για ορισμένες περιπτώσεις μπορεί να γίνει αποδεκτή μόνο πρωτοβάθμια επεξεργασία (μηχανικός καθαρισμός) με την προϋπόθεση πως θα αποδεικνύεται πως η ποιότητα των νερών του αποδέκτη δε θα επηρεάζεται αρνητικά. Η προθεσμία για την επίτευξη του στόχου εξαρτιόταν από το μέγεθος του αστικού συγκροτήματος και τα χαρακτηριστικά του αποδέκτη, από το 1998 έως το 2005. Από το 1998 απαγορεύεται οποιαδήποτε διάθεση υλός σε υδάτινο αποδέκτη.

Η εφαρμογή των παραπάνω συνεπάγεται ότι τα Κράτη Μέλη θα έπρεπε να:

- εκτιμήσουν ποιοι είναι ευαίσθητοι αποδέκτες χωρίς να επηρεάζονται από τις οικονομικές επιπτώσεις αυτής της επιλογής
- προσδιορίσουν τα αστικά συγκροτήματα που χρειάζονται σύστημα αποχέτευσης και/ή εγκατάσταση επεξεργασίας αποβλήτων ή βελτίωση της υπάρχουσας
- ορίσουν ένα σταδιακό πρόγραμμα υλοποίησης των αποχετευτικών δικτύων και μονάδων επεξεργασίας
- αναπτύξουν σχέδιο επενδυτικής στρατηγικής, ώστε να ανταποκριθούν στο βάρος της δαπάνης για την κατασκευή των απαραίτητων έργων
- εκτιμήσουν το κόστος που αναλογεί στους χρήστες, ώστε να καταστρώσουν στρατηγική ανάκτησης της δαπάνης
- αναπτύξουν και υλοποιήσουν στρατηγικές για την διάθεση και/ή επαναχρησιμοποίηση της λάσπης από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας, συμπεριλαμβανομένης και της κατάργησης της διάθεσης σε υδάτινους όγκους
- εκτιμήσουν την ανάγκη εκπαίδευσης του απαραίτητου προσωπικού στη λειτουργία και συντήρηση των εγκαταστάσεων επεξεργασίας, καθώς και στελεχών στην διοίκηση και οικονομική διαχείριση των έργων αυτών.

1.4.4. Οδηγία για τις επικίνδυνες ουσίες

Η Οδηγία **76/464/ΕΕC** αφορά την ρύπανση που προκαλείται από συγκεκριμένες επικίνδυνες ουσίες, που απορρίπτονται στο νερό, και απαιτείται από τα Κράτη Μέλη να ελέγχουν την εκπομπή τέτοιων ουσιών μέσω ενός συστήματος όπου για οποιαδήποτε εκπομπή είναι απαραίτητη η έκδοση σχετικής άδειας. Η Οδηγία και οι επτά θυγατρικές της Οδηγίες στοχεύουν σε συγκεκριμένες επικίνδυνες ουσίες ή ομάδες ουσιών. Οι θυγατρικές Οδηγίες καλύπτουν έως τώρα 18 επικίνδυνες ουσίες.

Η Οδηγία υποχρεώνει τα Κράτη Μέλη να ορίσουν μέγιστα επιτρεπτά όρια εκπομπής. Ωστόσο, επιτρέπει εναλλακτικά στα Κράτη Μέλη να ελέγχουν τη ρύπανση ικανοποιώντας τα πρότυπα ποιότητας νερού, που ορίζονται στην ισχύουσα σχετική Οδηγία.

Για τις συγκεκριμένες βιομηχανικές εγκαταστάσεις, που καλύπτονται από την Οδηγία Πρόληψης και Ελέγχου της Βιομηχανικής Ρύπανσης, τα όρια εκπομπής, που ορίζονται στις θυγατρικές Οδηγίες, είναι σε κάθε περίπτωση υποχρεωτικά. Επιπλέον, η πρόσφατη Οδηγία Πλαίσιο για το Νερό καθιερώνει ως υποχρεωτικά τα πρότυπα ποιότητας νερού των Οδηγιών αυτών υλοποιώντας έτσι τη συνδυασμένη προσέγγιση. Για πηγές που δεν καλύπτονται από την Οδηγία Πρόληψης και Ελέγχου της Βιομηχανικής Ρύπανσης (IPPC) υπάρχει σε εξέλιξη αναθεώρηση της σχετικής νομοθεσίας.

Η εφαρμογή των παραπάνω και πλέον, στα πλαίσια της 2000/60/ΕΚ, συνεπάγεται ότι τα Κράτη Μέλη θα πρέπει να:

- ορίσουν διαδικασία έκδοσης αδειών για διάθεση βιομηχανικών αποβλήτων, έτσι ώστε να είναι συμβατή με την Οδηγία Πρόληψης και Ελέγχου της Βιομηχανικής Ρύπανσης και την προτεινόμενη Οδηγία Πλαίσιο για το Νερό
- καταστρώσουν και εφαρμόσουν προγράμματα περιορισμού της ρύπανσης για όλες τις επικίνδυνες ουσίες που καταγράφονται στον κατάλογο II
- εκτιμήσουν και αναβαθμίσουν σε συνεργασία, μεταξύ των αρχών και της βιομηχανίας, την ειδίκευση στην τεχνολογία ελέγχου της ρύπανσης, στην περιβαλλοντική τοξικολογία, την επιτήρηση της διάθεσης αποβλήτων μέσω των κατάλληλων εκπαιδευτικών διαδικασιών
- συλλέξουν στοιχεία, σχετικά με τα όρια εκπομπής και τα πρότυπα ποιότητας νερού σε άλλα Κράτη Μέλη, για εκείνες τις ουσίες και παραμέτρους που δεν έχει οριστεί κάποιο όριο σε επίπεδο ΕΕ.

1.4.5. Οδηγία για το πόσιμο νερό

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Η Οδηγία 98/83/ΕΚ αφορά την ποιότητα του νερού για ανθρώπινη κατανάλωση και στοχεύει στην προστασία της ανθρώπινης υγείας καθορίζοντας αυστηρά πρότυπα ποιότητας. Τα Κράτη Μέλη πρέπει να επιτηρούν την ποιότητα του πόσιμου νερού και να παίρνουν τα απαραίτητα μέτρα για τη συμβατότητα του με τα υποχρεωτικά πρότυπα. Η Οδηγία καθορίζει παραμέτρους και όρια, συχνότητα δειγματοληψιών και αναλύσεων και μεθόδους αναφοράς για τις αναλύσεις.

Η Οδηγία αυτή αποτελεί αναθεώρηση της Οδηγίας 80/778/ΕΟΚ και θα έχει οριστική και πλήρη ισχύ το αργότερο 5 έτη μετά την ψήφιση της νέας Οδηγίας.

Η εφαρμογή των παραπάνω συνεπάγεται ότι τα Κράτη Μέλη πρέπει:

- να καθιερώσουν σύστημα δειγματοληψιών και αναλύσεων για το πόσιμο νερό, συμπεριλαμβανομένων του εμφιαλωμένου και του νερού των δικτύων ύδρευσης, καθώς και του νερού που χρησιμοποιείται στην παραγωγή τροφίμων. Ωστόσο, επαφίεται στη διακριτική ευχέρεια των Κρατών Μελών, αν αυτό θα οργανωθεί σε εθνικό, περιφερειακό ή τοπικό επίπεδο
- να προσδιορίσουν τα συστήματα παροχής πόσιμου νερού, που δεν πληρούν τις προδιαγραφές και αναπτύξουν προγράμματα μέτρων για την αντιμετώπιση των προβλημάτων, όπως εύρεση και εξάλειψη της ρύπανσης, αλλαγή της πηγής ύδρευσης, επεξεργασία του νερού πριν τη διάθεση στο δίκτυο ύδρευσης
- να αναπτύξουν αναλυτικές επενδυτικές στρατηγικές προκειμένου να αντιμετωπίσουν τις απαιτούμενες δαπάνες για την βελτίωση, αντικατάσταση ή κατασκευή νέων δικτύων και μονάδων επεξεργασίας
- να δώσουν ιδιαίτερο βάρος στην αντιμετώπιση του προβλήματος των νιτρικών, που προέρχονται από αγροτικές χρήσεις, και του μολύβδου, που προέρχεται από δίκτυα διανομής
- να εκτιμήσουν το κόστος για τους καταναλωτές και αναπτύξουν πολιτική ανάκτησης του κόστους
- να εκτιμήσουν την ανάγκη για εκπαίδευση προσωπικού συντήρησης και λειτουργίας δικτύων ύδρευσης και εγκαταστάσεων επεξεργασίας νερού, καθώς και στελεχών στην οικονομική διοίκηση και προγραμματισμό τέτοιων συστημάτων.

1.4.6. Οδηγίες για το επιφανειακό νερό που προορίζεται για λήψη πόσιμου νερού, Οδηγία για τις δειγματοληψίες και μετρήσεις του επιφανειακού νερού και απόφαση για ανταλλαγή πληροφορίας

Οι Οδηγίες αυτές ανήκουν στο πρώτο κύμα νομοθεσίας για το νερό, που υιοθετήθηκαν στη δεκαετία του '70. Όλες ενσωματώνονται στην Οδηγία Πλαίσιο για το Νερό που διατηρεί όλες τις υποχρεώσεις που ορίζουν αυτές, αλλά τις θέτει κάτω από ένα πιο συνεκτικό πλαίσιο, καθώς ο στόχος της προστασίας του νερού

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

επεκτείνεται προκειμένου να συμπεριλάβει όλους τους υδάτινους όγκους και όχι μόνο αυτούς που εξυπηρετούν ανθρώπινες ανάγκες.

Η Οδηγία **75/440/ΕΕC** αφορά την ποιότητα του επιφανειακού νερού, που προορίζεται για παραγωγή πόσιμου νερού και θέτει τις απαιτήσεις, ώστε να εξασφαλίσει πως πληρεί κάποια ελάχιστα πρότυπα ποιότητας. Όταν κάποια επιφανειακά νερά, που προορίζονται για παραγωγή πόσιμου νερού, δεν ικανοποιούν τις απαιτήσεις αυτές, τα Κράτη Μέλη πρέπει να καταστρώσουν σχέδιο διορθωτικών δράσεων.

Η Οδηγία **79/869/ΕΕC** αφορά τις μεθόδους και πρακτικές δειγματοληψιών και μετρήσεων που επιβάλλονται για τα επιφανειακά νερά, που καλύπτονται από την Οδηγία 75/440/ΕΕC.

Η Απόφαση **77/795/ΕΕC** καθορίζει μια κοινή διαδικασία ανταλλαγής πληροφορίας σχετικά με την ποιότητα του επιφανειακού νερού στα πλαίσια της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Η απόφαση καθορίζει ένα δίκτυο σημείων δειγματοληψίας και ένα καθεστώς μετρήσεων, που καλύπτει μια σειρά παραμέτρους. Η πληροφορία που διατίθεται από τα Κράτη-Μέλη δημοσιεύεται από την Επιτροπή σε τακτική έκθεση.

1.4.7. Οδηγίες για νερά ψαριών και Οδηγία για τα νερά οστρακοειδών

Η Οδηγία **78/659/ΕΕC** αφορά την προστασία των συστημάτων γλυκού νερού, που προσδιορίζονται από τα Κράτη Μέλη σαν Νερά Ψαριών, και θέτει πρότυπα ποιότητας για νερά σολομών και νερά κυπρίνων. Σε οποιαδήποτε περίπτωση η ποιότητα των υδάτινων αυτών όγκων δεν πληρεί τα πρότυπα, πρέπει να γίνουν προγράμματα περιορισμού της ρύπανσης. Ορίζονται, επίσης, απαιτήσεις δειγματοληψίας και παρακολούθησης.

Η Οδηγία **79/923/ΕΕC** αφορά την προστασία συστημάτων παράκτιων και εφάλμυρων υδάτινων όγκων, που προσδιορίζονται από τα Κράτη-Μέλη σαν νερά οστρακοειδών. Σε όποιες περιπτώσεις η ποιότητα των υδάτινων αυτών όγκων δεν πληρεί τα πρότυπα, πρέπει να γίνουν προγράμματα περιορισμού της ρύπανσης. Ορίζονται, επίσης, απαιτήσεις δειγματοληψίας και παρακολούθησης.

Οι Οδηγίες αυτές ενσωματώνονται στην Οδηγία Πλαίσιο για το Νερό, που διατηρεί τις υποχρεώσεις που ήδη ισχύουν, αλλά τις θέτει κάτω από ένα πιο συνεκτικό πλαίσιο. Η ενσωμάτωση τους συνεπάγεται, επίσης, ένα πιο ολοκληρωμένο σύστημα δειγματοληψίας και παρακολούθησης που αποφεύγει τις αλληλεπικαλύψεις.

1.4.8. Οδηγία για το υπόγειο νερό

Η Οδηγία **80/68/EEC** αφορά τον έλεγχο της έμμεσης ή άμεσης απόρριψης ορισμένων ουσιών στο υπόγειο νερό και γενικότερα την προστασία από την μόλυνση των υπόγειων υδάτινων όγκων. Αυτό επιτυγχάνεται μέσα από ένα σύστημα που απαιτεί την έκδοση ειδικής άδειας για την διάθεση αποβλήτων στο έδαφος. Για ορισμένες ουσίες ή ομάδες ουσιών η οποιαδήποτε διάθεση σε υπόγειο νερό απαγορεύεται εντελώς (Κατάλογος I), ενώ για άλλες (Κατάλογος II) πρέπει να ακολουθηθεί ένα αυστηρό σύστημα έκδοσης άδειας. Τα Κράτη-Μέλη υποχρεούνται να επιτηρούν την συμμόρφωση προς τους όρους της αδειάς και τις επιπτώσεις της κάθε περίπτωσης διάθεσης που έχει επιτραπεί.

1.4.9. Οδηγία για τα νερά κολύμβησης

Η Οδηγία **76/160/EEC** αφορά την ποιότητα των νερών κολύμβησης, τόσο των γλυκών όσο και των θαλασσινών νερών και στοχεύει στην προστασία τους σε όλη την Ε.Ε. Η Οδηγία καθορίζει 19 φυσικές, χημικές και μικροβιολογικές παραμέτρους και απαιτεί από τα Κράτη-Μέλη να επιτηρούν τις περιοχές κολύμβησης και να ορίζουν κανόνες δειγματοληψίας, υποχρεούνται δε να παίρνουν όλα τα απαραίτητα μέτρα για την συμμόρφωση προς τις υποχρεωτικές απαιτήσεις της Οδηγίας.

Η Επιτροπή εκδίδει ετήσια αναφορά για την ποιότητα των νερών κολύμβησης σε όλη την Ε.Ε. Κατά τις εργασίες διαμόρφωσης της πρότασης για τη Οδηγία Πλαίσιο για το Νερό η Επιτροπή κατέληξε στο συμπέρασμα ότι η Οδηγία για τα Νερά κολύμβησης αποτελεί αυτόνομη συνεισφορά στην ολοκλήρωση της Πολιτικής για το Περιβάλλον και της Πολιτικής για τον Τουρισμό. Ωστόσο, η Οδηγία για τα Νερά κολύμβησης θα πρέπει να συντονιστεί με την Οδηγία Πλαίσιο για το Νερό, καθώς τα νερά κολύμβησης και η απαραίτητα ποιότητα τους πρέπει να ενταχθούν στα σχέδια διαχείρισης των υδρολογικών λεκανών.

Η εφαρμογή των παραπάνω συνεπάγεται ότι τα Κράτη-Μέλη πρέπει:

- να προσδιορίσουν τα νερά κολύμβησης που ικανοποιούν τους ορισμούς της Οδηγίας
- να ορίσουν μια κατάλληλη Αρχή σε τοπικό, περιφερειακό και εθνικό επίπεδο υπεύθυνη για τις δειγματοληψίες και εποπτεία
- να εκτιμήσουν τις επιπτώσεις από τις υποχρεώσεις που απορρέουν από την Οδηγία για την επεξεργασία των αστικών αποβλήτων επί των προτύπων της ποιότητας των νερών κολύμβησης και να αποφασίσουν αν απαιτούνται επιπρόσθετα μέτρα.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.1. Εισαγωγή

Τα βαρέα μέταλλα είναι φυσικά συστατικά του φλοιού της γης. Δε μπορούν να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές ή να καταστραφούν. Σε μικρή έκταση εισάγονται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Σαν ιχνοστοιχεία, μερικά βαρέα μέταλλα (π.χ. χαλκός, σελήνιο, ψευδάργυρος, μαγγάνιο) είναι απαραίτητα για να διατηρηθεί ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος. Εντούτοις, σε υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να είναι τοξικά.

Δηλητηρίαση από τα βαρέα μέταλλα μπορεί να προκύψει, παραδείγματος χάριν, από τη μόλυνση πόσιμου νερού (π.χ. σωλήνες μολύβδου), υψηλές συγκεντρώσεις στο περιβάλλοντα αέρα κοντά σε πηγές εκπομπής ή εισαγωγή μέσω της τροφικής αλυσίδας.

Τα βαρέα μέταλλα είναι επικίνδυνα, επειδή τείνουν να βιοσυσσωρεύονται. Βιοσυσσώρευση σημαίνει αύξηση στη συγκέντρωση μιας χημικής ουσίας σε έναν βιολογικό οργανισμό με την πάροδο του χρόνου συγκρινόμενη με τη συγκέντρωση της χημικής ουσίας στο περιβάλλον. Οι ενώσεις συσσωρεύονται στα έμβια όντα οποτεδήποτε λαμβάνονται και αποθηκεύονται γρηγορότερα από ότι διασπώνται (μεταβολίζονται) ή εκκρίνονται.

Επιπλέον, η τροφική δηλητηρίαση από τα βαρέα μέταλλα είναι πολύ σπάνια και στις περισσότερες περιπτώσεις εμφανίζεται μόνο μετά από περιβαλλοντική ρύπανση. Το πιο γνωστό παράδειγμα τέτοιας περιβαλλοντικής ρύπανσης εμφανίστηκε στην Ιαπωνία μεταξύ 1932-55. Από το 1932, τα λύματα που περιείχαν υδράργυρο απελευθερώνονταν από τις εργασίες χημικών ουσιών στον κόλπο Μινιμάτα στην Ιαπωνία. Ο υδράργυρος συσσωρεύεται στα πλάσματα της θάλασσας και οδηγεί τελικά σε δηλητηρίαση από τον υδράργυρο στον πληθυσμό. Το 1952, τα πρώτα κρούσματα της δηλητηρίασης υδραργύρου εμφανίστηκαν στον πληθυσμό του κόλπου Μινιμάτα στην Ιαπωνία προκαλούμενη από την κατανάλωση ψαριών μολυσμένων από υδράργυρο. Συνολικά 500 μοιραία περιστατικά καταγράφηκαν στη δεκαετία του '50. Από τότε, η Ιαπωνία έχει τους πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους στο βιομηχανοποιημένο κόσμο και η ασθένεια είναι γνωστή ως σύνδρομο Μινιμάτα.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Ο όρος “βαρέα μέταλλα” συνήθως αναφέρεται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό μεταξύ του 21 (Σκάνδιο, Sc) και του 84 (Πολώνιο, Po), τα οποία βρίσκονται στα φυσικά ύδατα. Στη βιβλιογραφία, ο όρος, συχνά αναφέρεται και για τα μέταλλα που έχουν ειδικό βάρος μεγαλύτερο του σιδήρου. Το αλουμίνιο (ατομικός αριθμός 13) και τα μεταλλοειδή Αρσενικό και Σελήνιο (ατομικοί αριθμοί 33 και 34) περιλαμβάνονται συχνά στη γενικευμένη τάξη των ρυπογόνων ουσιών.

Τα ιχνοστοιχεία είναι βαρέα μέταλλα, τα οποία είναι απαραίτητα για τους οργανισμούς σε μικρές ποσότητες. Διαφέρουν από τους ανθρωπογενείς ρύπους, διότι συχνά τα συναντάμε στο περιβάλλον ως αποτέλεσμα φυσικών διεργασιών, όπως η αποσάθρωση πετρωμάτων και ορυκτών. Είναι συντηρητικοί ρύποι, δηλαδή η συνολική τους μάζα παραμένει σταθερή παρόλο που μπορεί να αλλάξει η χημική τους μορφή. Σε αντίθεση με τις τοξικές οργανικές ενώσεις, τα βαρέα μέταλλα δεν μπορούν να μετατραπούν σε αβλαβή προϊόντα.

Ακόμη τα πτητικά μέταλλα (Cd, Zn, Hg, Pb) εκπέμπονται από αέρια καπνοδόχων και οι ιπτάμενες τέφρες περιέχουν αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις από As, Se και Cr, τα οποία μπορούν να κατακρημνιστούν σε νερό και χώμα με ξηρή απόθεση.

Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στους ζώντες οργανισμούς οφείλεται στη δηλητηρίαση των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό χημικών ενώσεων των μεταλλοϊόντων με τις δραστικές ομάδες των οργανικών μορίων των ενζύμων. Δεδομένου του μεγάλου αριθμού ενζύμων στα κύτταρα των ζωντανών οργανισμών είναι φανερές οι επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στην υγεία τους. Γι' αυτό το λόγο έχουν οριστεί κάποια μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσής τους στο περιβάλλον, τα οποία αν ξεπεραστούν μπορούν να προκαλέσουν κίνδυνο στην υγεία των ζώντων οργανισμών. Τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα, όπως έχουν οριστεί από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ (EPA), παρουσιάζονται στον **Πίνακα 2.1** (EPA, 2006):

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Πίνακας 2.1: Μέγιστα επιτρεπτά επίπεδα συγκεντρώσεων μετάλλων (MCL: Maximum Concentration Limits) στο νερό (Πηγή: ΕΡΑ).

ΜΕΤΑΛΛΑ	MCL (mg/L)
Αντιμόνιο	0.006
Αρσενικό	0.050
Βάριο	2.000
Βηρύλλιο	0.004
Κάδμιο	0.005
Χρώμιο	0.100
Χαλκός	1.300
Μόλυβδος	0.015
Υδράργυρος	0.002
Σελήνιο	0.050
Θάλλιο	0.002

Όταν η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει τα ανώτερα επιτρεπτά όρια για το νερό αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης.

Σημειώνεται πως στην Πορτογαλία το ανώτερο επιτρεπτό όριο καδμίου σε εκροές είναι 0,2 mg/L. Επίσης, σύμφωνα με το Τμήμα Περιβαλλοντικής Προστασίας του Χονγκ Κονγκ (EPD,2004) το όριο είναι 0,001-0,05 mg/L, ενώ σύμφωνα με το Τμήμα Ελέγχου της Ρύπανσης της Ταϊλάνδης (PCD, 2004) το όριο είναι 0,03 mg/L. Επιπλέον, η οδηγία 2000/60/EC θα επιβάλλει ολική απομάκρυνση του καδμίου από τα απόβλητα βιομηχανιών σε 20 χρόνια [1].

2.2. Κάδμιο Cd(II)

Το κάδμιο είναι χημικό στοιχείο του περιοδικού πίνακα με σύμβολο Cd και ατομικό αριθμό 48, ατομικό βάρος 112,41, με σημείο τήξης 320 °C περίπου. Είναι ένα σχετικά σπάνιο, μαλακό (σκληρότητα 2), ελαφρώς γαλάζιο, τοξικό μέταλλο. Ανακαλύφθηκε από τον Στρόμαγιερ το 1817 σε σκόνη ψευδαργύρου. Σημειώνεται

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

πως το κάδμιο είναι πιο φθινό και ελαφρύ από τον ψευδάργυρο, με χαμηλότερο σημείο τήξης, που η τιμή του είναι 419,58 °C.

Συναντάται ως θειούχο κάδμιο στη Γροιλανδία, τη Σκωτία και την Πενσυλβανία. Συνηθέστερα, όμως, απαντάται σε ορυκτά του ψευδαργύρου και σε αναλογία 1:400 μέρη ψευδαργύρου από τα οποία λαμβάνεται με κλασματική απόσταξη και μάλιστα, ως πτητικότερο του ψευδαργύρου, στα πρώτα κλάσματα της απόσταξης. Στη συνέχεια, με χημική κατεργασία και τελική αναγωγή σχηματίζεται το οξειδίο του καδμίου (CdO).

Κυριότερη παραγωγός χώρα του καδμίου είναι οι ΗΠΑ. Χρησιμοποιείται ευρύτατα ως αντισυνδετικό μέσο, αντιδιαβρωτικό μέσο, σε μπαταρίες νικελίου-καδμίου ως χρωστικό ή σταθεροποιητικό μέσο σε πλαστικά και μπογιές. Χρησιμοποιείται, επίσης, σε εδράσεις και κράματα (επικαδμίωση μετάλλων) με χαμηλό σημείο τήξης, αλλά και στην κατασκευή συσσωρευτών.

Το κάδμιο και τα χημικά που το περιέχουν απελευθερώνονται κυρίως στο περιβάλλον από παραγωγικές διεργασίες με σιδηρούχα και μη-σιδηρούχα μέταλλα, όπως επίσης, και από τη χρήση φωσφορούχων λιπασμάτων. Η αποτέφρωση στερεών αποβλήτων αποτελεί μια ανθρωπογενή δραστηριότητα από την οποία απελευθερώνεται κάδμιο. Ακόμη, μια πηγή είναι η καύση άνθρακα και πετρελαίου σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας, αν και μειώθηκε από το 1970. Πηγές του καδμίου στο νερό είναι τα βιομηχανικά απόβλητα και η διάβρωση γαλβανισμένων σωλήνων. Σε συστήματα ύδρευσης, που τροφοδοτούνται με νερό μαλακό χαμηλού pH, είναι πιθανόν να βρεθούν υψηλές συγκεντρώσεις καδμίου. Αυτό συμβαίνει επειδή αυτά τα νερά είναι πιο διαβρωτικά και η διαλυτότητα του καδμίου εξαρτάται από το pH και τη σκληρότητα. Σε μη ρυπασμένα νερά, η συγκέντρωση του καδμίου είναι κάτω από 0,001 mg/L.

Βιομηχανικές δραστηριότητες, αλλά και αστικές διεργασίες ευθύνονται για τη διάθεση βαρέων μετάλλων, εν δυνάμει τοξικών, στην ατμόσφαιρα, το έδαφος και το υδατικό περιβάλλον. Πιο συγκεκριμένα, οι διεργασίες σε ορυχεία, αγροτικές διεργασίες (π.χ. χρήση λιπασμάτων, λάσπης βιολογικού καθαρισμού), μεταλλουργικές βιομηχανίες, αλλά και η διάθεση αποβλήτων (π.χ. ηλεκτρονικός εξοπλισμός, στραγγίσματα χωματερών, μπαταρίες) σχετίζονται με τη διοχέτευση μεγάλων ποσοτήτων καδμίου και γενικότερα βαρέων μετάλλων με συνεπαγόμενη τη ρύπανση επιφανειακών νερών και υπόγειων υδροφορέων.

2.2.1 Βιοσυσσώρευση Cd(II) στους οργανισμούς

Το κάδμιο έχει την ικανότητα να βιοσυσσωρεύεται σε μικροοργανισμούς και σε ιστούς φυτών και ζώων. Στα υδρόβια μακρόφυτα, το κάδμιο παρουσιάζει

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

συντελεστές βιοσυγκέντρωσης περίπου 50 φορές και στα ψάρια 100 φορές σε σχέση με τις συγκεντρώσεις στα νερά. Παρά το ότι το κάδμιο συσσωρεύεται στους οργανισμούς του γλυκού νερού, δεν βιομεγενθύνεται στην τροφική αλυσίδα.

Το κάδμιο συμπλοκοποιείται με μεταλλοθειονίνες, πρωτεΐνες με υψηλά ποσοστά αμινοξέων που περιέχουν θείο (-S-), και με τον τρόπο αυτό παρεμποδίζεται η δράση του σε ενδοκυττάριας θέσεις αποδέκτες. Στα ψάρια, το κάδμιο συσσωρεύεται κυρίως στο ήπαρ, τα βράγχια και τα νεφρά.

Η συσσώρευση του καδμίου σε μακρόφυτα ποικίλει ανάλογα με το είδος και τους ιστούς που εξετάζονται. Το κάδμιο συσσωρεύεται κυρίως στις ρίζες των υδρόβιων μακρόφυτων, αντί στα φύλλα και τον κορμό.

Συσσώρευση καδμίου σε υδρόβια ασπόνδυλα είναι επίσης συνάρτηση του είδους και των ιστών. Συγκεντρώσεις καδμίου σε ψάρια του γλυκού νερού ήταν της τάξης 0.04 – 0.4 µg/L.

2.2.2 Επιπτώσεις καδμίου

Το κάδμιο μπορεί να επηρεάσει τη φωτοσύνθεση και τη διαπνοή στα φυτά. Λόγω της ομοιότητάς του με τον ψευδάργυρο (αντικαθιστά τον ψευδάργυρο), τα φυτά απορροφούν κάδμιο από το νερό άρδευσης και το έδαφος. Είναι τοξικό για ένα μεγάλο φάσμα οργανισμών, όπως μύκητες εδάφους και ψάρια επηρεάζοντας κυρίως την ανάπτυξη και την αναπαραγωγή. Το κάδμιο συσσωρεύεται εύκολα σε πολλούς οργανισμούς. Αδιάλυτα άλατα του καδμίου μπορούν, επίσης, να απελευθερωθούν σε νερά αποχέτευσης από μεταλλεία (συμπεριλαμβανομένων αυτών που δεν χρησιμοποιούνται) και αυτό μπορεί να αποτελεί σημαντική απειλή για τους υδρόβιους οργανισμούς.

Η λήψη του καδμίου από τον άνθρωπο πραγματοποιείται κυρίως μέσω της τροφής, αλλά και της αναπνοής. Ένα μέρος του αποβάλλεται, αλλά η ημιπερίοδος ζωής του στον ανθρώπινο οργανισμό κυμαίνεται από 10 έως 30 έτη. Τα τρόφιμα που είναι πλούσια σε κάδμιο μπορούν να αυξήσουν κατά πολύ τη συγκέντρωση καδμίου στο ανθρώπινο σώμα. Παραδείγματα τέτοιων τροφίμων είναι το συκώτι, τα μανιτάρια, τα οστρακοειδή, τα μύδια, η σκόνη κακάου και τα ξηρά φύκια.

Έκθεση σε σημαντικά υψηλότερα επίπεδα καδμίου εμφανίζεται, όταν τα άτομα καπνίζουν. Ο καπνός του τσιγάρου μεταφέρει το κάδμιο στους πνεύμονες. Το αίμα το μεταφέρει στο υπόλοιπο σώμα, όπου μπορεί να έχει τα τοξικά αποτελέσματα.

Τα άτομα που ζουν κοντά σε περιοχές με επιβλαβή απόβλητα ή κοντά σε εργοστάσια που απελευθερώνουν κάδμιο στον αέρα μπορούν να υποστούν υψηλές

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

εκθέσεις στο κάδμιο, καθώς και τα άτομα που εργάζονται σε βιομηχανίες καθαρισμού μετάλλων. Όταν οι άνθρωποι αναπνέουν το κάδμιο μπορεί να προκύψει σοβαρή βλάβη των πνευμόνων. Αυτό μπορεί να προκαλέσει ακόμη και το θάνατο.

Το κάδμιο μεταφέρεται αρχικά στο συκώτι μέσω του αίματος. Εκεί, δεσμεύεται σε πρωτεΐνες για να διαμορφώσει τα σύμπλοκα που μεταφέρονται στα νεφρά. Το κάδμιο συσσωρεύεται στα νεφρά, όπου βλάπτει τους μηχανισμούς φιλτραρίσματος. Αυτό προκαλεί την έκκριση των απαραίτητων πρωτεϊνών και των σακχάρων από το σώμα και την περαιτέρω βλάβη των νεφρών. Χρειάζεται πολύς χρόνος έως ότου το κάδμιο, που έχει συσσωρευθεί στα νεφρά, εκκριθεί από το ανθρώπινο σώμα.

Η τοξικότητα καδμίου από τα τρόφιμα, εντούτοις, είναι πολύ σπάνια και εμφανίζεται μόνο μετά από ρύπανση του περιβάλλοντος ή χρόνια πρόσληψη τροφίμων υψηλών συγκεντρώσεων σε κάδμιο.

Άλλες επιπτώσεις στην υγεία που μπορούν να προκληθούν από το κάδμιο είναι:

- Πόνοι στο στομάχι και έντονοι εμετοί
- Κατάγματα
- Ανεπιτυχής αναπαραγωγή και ενδεχομένως ακόμη και στειρότητα
- Βλάβη στο κεντρικό νευρικό σύστημα
- Βλάβη στο ανοσοποιητικό σύστημα
- Ψυχολογικές διαταραχές
- Ενδεχομένως βλάβη στο DNA ή ανάπτυξη καρκίνου (μέσω των ενώσεων του οξυγόνου)

Επίσης, το κάδμιο προσβάλλει το σπλήνα και το θυροειδή αδένα, ενώ εναποτίθεται στα οστά, όπου αντικαθιστά το ασβέστιο προκαλώντας τη νόσο ΙΤΑΙ-ΙΤΑΙ.

Η νόσος Itai-Itai (1947) σχετίζεται με χαρακτηριστικό επεισόδιο ρύπανσης, που εμφανίστηκε στην Ιαπωνία, από υδράργυρο από τα απόβλητα μεταλλείου ψευδαργύρου που περιείχαν κάδμιο. Τα απόβλητα διοχετεύονταν στα νερά ποταμού, που τα χρησιμοποιούσαν για άρδευση ορυζώνων. Η νόσος Itai-Itai (ωχ-ωχ), που ονομάστηκε έτσι εξαιτίας των ισχυρών πόνων που προκαλούσε, εκδηλώθηκε με σοβαρές παθήσεις στα νεφρά, με αλλοιώσεις στο σκελετό και με κατάγματα οστών.

2.2.3 Εναλλακτικές λύσεις έναντι καδμίου

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Σε πολλές περιπτώσεις, οι σχεδιαστικές αλλαγές είναι δυνατόν να περιορίσουν ή σταματήσουν την ανάγκη χρήσης των επικαλύψεων καδμίου εντελώς. Όπου απαιτούνται επικαλύψεις είναι διαθέσιμα εναλλακτικά του καδμίου για τις περισσότερες εφαρμογές και περιλαμβάνουν:

- Κασσίτερο και τα κράματα του
- Ψευδάργυρο και τα κράματα του
- Απόθεση ατμών ιόντος (επικαλύψεις αργιλίου)
- Νικέλιο
- Εποξείδιο
- Πλαστικοποιημένες επικαλύψεις, που έχουν αναπτυχθεί για ειδική χρήση

Στις περιπτώσεις όπου το βάρος δεν αποτελεί πρόβλημα μπορούν να χρησιμοποιηθούν κράματα νικελίου/αργιλίου/μπρούντζου για συνδέσμους με αντίσταση στη διάβρωση.

Επίσης, καινούρια υλικά αναπτύσσονται συνεχώς, πολλά από τα οποία ξεπερνούν σε απόδοση τις υπάρχουσες επικαλύψεις καδμίου.

Επιπλέον, μπαταρίες ιόντων λιθίου (Li-ion) και μετάλλου νικελίου υδριδίου (NiMH) μπορούν να χρησιμοποιηθούν αντί μπαταριών που περιέχουν κάδμιο.

2.3 Νομοθεσία και Διεθνείς Συμφωνίες σχετικές με Cd(II)

Εξαιτίας των σοβαρών επιπτώσεων στην υγεία και το περιβάλλον, η Δανία και οι Κάτω Χώρες, ήδη από τη δεκαετία του 1980 έχουν καθιερώσει γενική απαγόρευση της χρήσεως του καδμίου. Στο ψήφισμα του Συμβουλίου ΕΕ της 25^{ης} Ιανουαρίου 1988, ζητήθηκε από την Επιτροπή να προτείνει το συντομότερο δυνατόν κοινοτικό πρόγραμμα δράσεως για την καταπολέμηση της περιβαλλοντικής ρύπανσης που προξενεί το κάδμιο. Επιπλέον, από το 1991 και μετά, η Επιτροπή δεν υιοθέτησε κανένα συγκεκριμένο μέτρο σε ό,τι αφορά τις ηλεκτρικές στήλες. Στη σχετική κοινοτική νομοθεσία διαπιστώνεται ότι το κάδμιο είχε απαγορευθεί ως ουσία στα υλικά και εξαρτήματα των τροχοφόρων οχημάτων που θα διοχετεύονταν στο εμπόριο μετά την 1η Ιουλίου 2003 και στα νέα είδη ηλεκτρικού και ηλεκτρονικού εξοπλισμού που θα διοχετεύονταν στο εμπόριο μετά την 1η Ιουλίου 2006.

Υπάρχει ένας αριθμός από διεθνείς συμφωνίες που αφορούν την απελευθέρωση καδμίου συμπεριλαμβανομένης της Συνθήκης OSPAR, της Συνθήκης UNECE, της Συνθήκης της Βασιλείας και της Συνθήκης του Ελσίνκι.

Στην Ευρώπη το προσχέδιο της Οδηγίας Περιορισμού Επικίνδυνων Ουσιών (ROHS) απαιτεί ότι από τον Ιούλιο του 2006 ο νέος ηλεκτρονικός και ηλεκτρικός εξοπλισμός

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

δε θα πρέπει να περιέχει κάδμιο. Η μόνη εξαίρεση στην Οδηγία, που καταγράφεται στο Παράρτημα, είναι οι επικαλύψεις καδμίου.

Η Οδηγία ROHS δεν ισχύει για μεμονωμένες μπαταρίες. Παρόλα αυτά, αν οι μπαταρίες είναι ενσωματωμένες σε ηλεκτρονικό και ηλεκτρικό εξοπλισμό, οι οποίες συνεπώς γίνονται απόβλητα, τότε θα συλλέγονται μαζί με τον εξοπλισμό σύμφωνα με την Οδηγία Αποβλήτων Ηλεκτρικού και Ηλεκτρονικού Εξοπλισμού (WEEE). Στην περίπτωση που οι μπαταρίες έχουν ενσωματωθεί σε οχήματα τέλους ζωής (ELV), τότε θα συλλέγονται σύμφωνα με την Οδηγία ELV.

Άλλες Οδηγίες που είναι ήδη σε ισχύ και που σχετίζονται με το κάδμιο είναι η Οδηγία για τη Ρύπανση του Θαλάσσιου Περιβάλλοντος από Επικίνδυνες Ουσίες (συν τις θυγατρικές οδηγίες), η Οδηγία για τα Επικίνδυνα Απόβλητα και η Οδηγία για την Αέρια Ρύπανση από Βιομηχανικά Εργοστάσια.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΠΥΡΙΤΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

3.1. Εισαγωγή

Η υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής των πυριτικών ορυκτών (*silicates*), τα καθιστά ιδιαίτερα χρήσιμα στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων κατά την επεξεργασία υγρών αποβλήτων. Τα βαρέα μέταλλα που περιέχονται στα υγρά απόβλητα (κυρίως βιομηχανικά), αποτελούν επικίνδυνο ρυπαντικό φορτίο και συνεπώς, η απομάκρυνσή τους κρίνεται αναγκαία πριν την τελική διάθεση των αποβλήτων στους φυσικούς αποδέκτες ή τη χρησιμοποίησή τους σε άλλες εφαρμογές. Η ιοντοεναλλαγή και η προσρόφηση είναι φυσικές διεργασίες οι οποίες χρησιμοποιούνται ευρέως για την δέσμευση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.

Η απομάκρυνση βαρέων μετάλλων βασίζεται στην ύπαρξη εναλλάξιμων κατιόντων στη δομή των ορυκτών, τα οποία μπορούν να αντικατασταθούν με άλλα κατιόντα (κατιόντα βαρέων μετάλλων) με ιοντοεναλλαγή. Τα πυριτικά ορυκτά χαρακτηρίζονται από μεγάλη ενεργή επιφάνεια και πορώδες με επακόλουθο την εύκολη προσρόφηση κατιόντων και ανιόντων.

Σύμφωνα με τη σχετική βιβλιογραφία, υπάρχει πληθώρα παραμέτρων, οι οποίες επηρεάζουν τη δέσμευση των μετάλλων από διάφορα ορυκτά, όπως είναι:

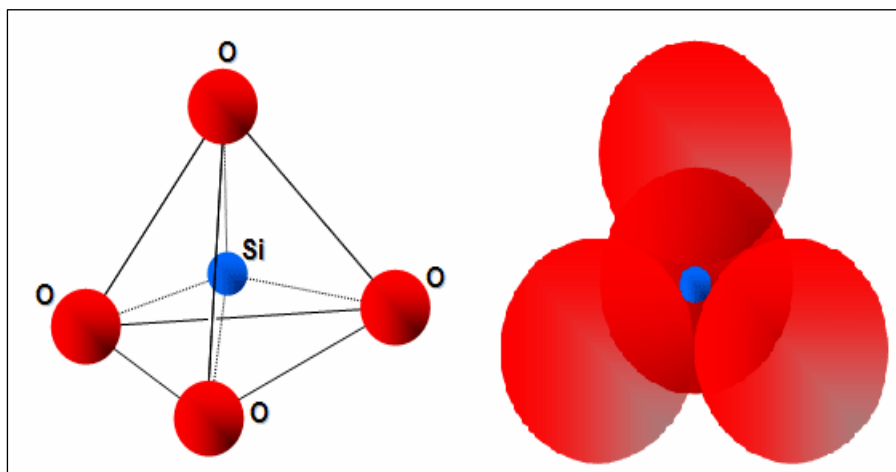
- η θερμοκρασία
- η παρουσία ανταγωνιστικών ανιόντων και κατιόντων
- η οξύτητα και η υγρασία του διαλύματος
- ο χρόνος επεξεργασίας
- η κοκκομετρία του ορυκτού
- η ταχύτητα ανάδευσης
- η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου στο διάλυμα
- η συγκέντρωση του ορυκτού στο διάλυμα
- ο τύπος του ορυκτού

Τα πυριτικά ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία για τη δέσμευση ιόντων καδμίου είναι ο ζεόλιθος (*zeolite*), ο βερμικουλίτης

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

(vermiculite) και ο μπετονίτης (bentonite), τα οποία και θα αναλυθούν εκτενέστερα παρακάτω.

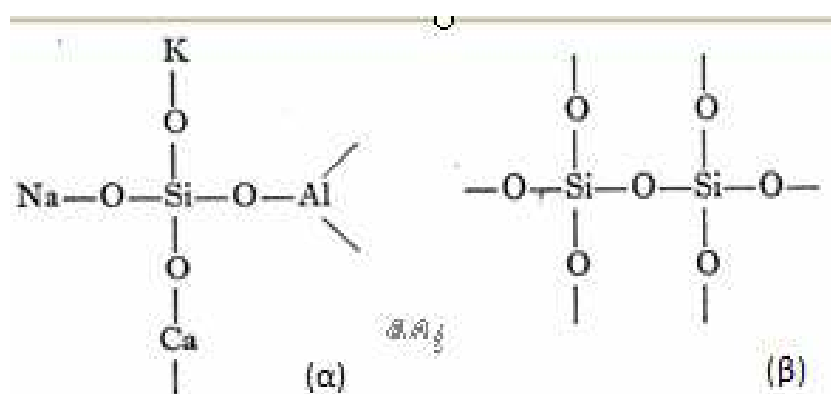
Η δομική μονάδα όλων των πυριτικών ορυκτών είναι ένα τετράεδρο, αποτελούμενο από ένα κεντρικό ιόν πυριτίου και τέσσερα συμμετρικά τοποθετημένα στο τετράεδρο άτομα οξυγόνου (W.L. Bragg). Η μονάδα αυτή απεικονίζεται στο **Εικόνα 3.1** και χημικά παριστάνεται ως $(\text{SiO}_4)^{4-}$:



Εικόνα 3.1: Το τετράεδρο του πυριτίου.

Το ιόν πυριτίου είναι τετρασθενές, δηλαδή έχει τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία προσφέρει στα ανιόντα που συνδέονται με αυτό. Στο δομικό τετράεδρο, το κατιόν του πυριτίου περιβάλλεται από τέσσερα ιόντα οξυγόνου και καθένα από αυτά μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με το πυριτικό ιόν. Ωστόσο, το οξυγόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια σθένους προκειμένου να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε κάθε άτομο οξυγόνου πρέπει να εξασφαλίσει μία ακόμη μονάδα φορτίου από κάποια εξωτερική πηγή.

Η ικανοποίηση των ηλεκτρονιακών απαιτήσεων σθένους των ατόμων οξυγόνου εξασφαλίζεται μέσω της σύνδεσής τους με εξωτερικά κατιόντα, όπως ιόντα K^+ , Ca^{2+} ή Al^{3+} , καθώς και μέσω της σύνδεσής τους με το κεντρικό άτομο πυριτίου ενός γειτονικού πανομοιότυπου τετραέδρου. Τα παραπάνω απεικονίζονται στην **Εικόνα 3.2** που ακολουθεί:



Εικόνα 3.2: Απεικόνιση της σύνδεσης των ατόμων οξυγόνου του πυριτικού τετραέδρου.

3.2. Ζεόλιθος

3.2.1. Γενικά

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία ανήκουν στην ομάδα των τεκτοπυριτικών. Το πλέγμα τους σχηματίζει διαύλους (channels) ή κοιλότητες (cavities) με διάμετρο 2-7 nm, εντός των οποίων συγκρατούνται, συνήθως χαλαρά, μόρια νερού και κατιόντα (κυρίως Ca, Na, K) υπό ανταλλάξιμη μορφή.

Η ύπαρξη αυτών των μεγάλων κοιλοτήτων, που γεμίζουν με μόρια νερού, διαφοροποιεί τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών (άστριους και αστριοειδή), τα οποία, σε αντίθεση με τους ζεόλιθους, έχουν συμπαγή δομή. Τα μόρια νερού από κοινού με τα κατιόντα έχουν την δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η δομή του πλέγματος προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής.

Η ποσότητα του προσροφημένου νερού στους διαύλους (ζεολιθικό νερό) κυμαίνεται από 10-25% του αφυδατωμένου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται συνεχώς με θέρμανση πάνω από 100°C και μπορεί να επαναπροσροφηθεί με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας.

Συνήθης ανταλλαγή εντός των καναλιών του πλέγματος των ζεόλιθων είναι η αντικατάσταση του Ca από Na+K και αντίθετα.

Σήμερα έχουν αναγνωρισθεί και περιγραφεί περισσότερα από 45 είδη φυσικών ζεόλιθων (Gottardi and Galli, 1985) και άλλα 100, περίπου, έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο (συνθετικοί ζεόλιθοι). Εν τούτοις, μόνο 7 από αυτά και

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

συγκεκριμένα τα ορυκτά μορντενίτης, κλινοπτιλόλιθος, φερριερίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης, φιλλιπσίτης και ανάλκιμο απαντούν σε ικανοποιητικές ποσότητες, ώστε να θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα υλικά (Hanson, 1995). Από αυτά ο μορντενίτης και ο χαμπαζίτης θεωρούνται ως τα πλέον ενδιαφέροντα είδη, όσον αφορά την ικανότητα προσρόφησης. Μέχρι σήμερα έχουν ανακαλυφθεί περισσότερες από 1000 εμφανίσεις ζεολιθικών κοιτασμάτων σε 40 περίπου χώρες εντός ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων [2].

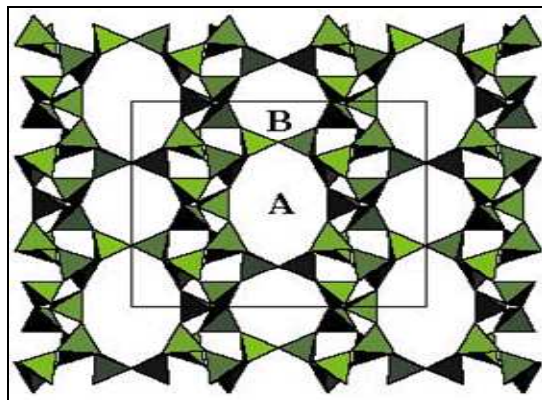
3.2.2. Δομή

Βασική δομική μονάδα είναι το τετράεδρο $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{-4}$. Τα τετράεδρα $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{-4}$ ενώνονται μεταξύ τους (με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους) και σχηματίζουν πολυέδρα δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσής τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες γεμάτα αφενός μεν με νερό και αφετέρου με κατιόντα (Ca, Na, K) υπό ανταλλάξιμη μορφή.

Τα μόρια νερού, από 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.

Ανάλογα με το είδος του ζεόλιθου έχουμε περισσότερες ή λιγότερες υποκαταστάσεις Si από Al. Η έκταση της υποκατάστασης ιόντων Si^{+4} από ιόντα Al^{3+} (αναλογία Si/Al) είναι πολύ χαρακτηριστική για τα διάφορα είδη ζεόλιθων. Όσο περισσότερες υποκαταστάσεις Si από Al έχουμε, τόσο ασθενέστεροι γίνονται οι δεσμοί (δεδομένου ότι οι δεσμοί Si-O είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Al-O), επομένως τόσο περισσότερο δραστικό γίνεται το υλικό.

Ο αριθμός των τετραέδρων που συνδέονται για το σχηματισμό του τρισδιάστατου πλέγματος διαφοροποιεί τα είδη των ζεόλιθων. Ανάλογα με τον αριθμό των τετραέδρων δημιουργούνται δακτύλιοι με μικρότερα ή μεγαλύτερα ανοίγματα. Το άνοιγμα των διαύλων έχει ιδιαίτερη σημασία για τις ιδιότητες των ζεόλιθων.



Εικόνα 3.3: Κρυσταλλική δομή κλινοπτιλόλιθου.

3.2.3. Ιδιότητες

Οι ζεόλιθοι είναι λευκοί ή άχρωμοι όταν είναι καθαροί, ενώ η παρουσία προσμίξεων (π.χ. λεπτομερέστατων οξειδίων σιδήρου) καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους. Η πυκνότητά τους κυμαίνεται από 2-2,3 gr/cm³, ενώ ποικιλίες ζεόλιθων πλούσιες σε Βα έχουν πυκνότητα που κυμαίνεται από 2,5-2,8 gr/cm³. Η μικρή σχετικά πυκνότητά τους οφείλεται στην παρουσία του νερού που πληρεί τους διαύλους του πλέγματος.

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες:

- Ενυδάτωση υψηλού βαθμού
- Μικρή πυκνότητα και μεγάλο όγκο κενό κατά την ενυδάτωση
- Σταθερότητα κρυσταλλικής δομής
- Μεγάλη ιοντοανταλλακτική ικανότητα
- Ομοιομορφία διαύλων, μοριακού μεγέθους
- Ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών)
- Ικανότητα κατάλυσης

3.2.4. Χρήσεις

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται συνήθως:

- Στην οικοδομική, τόσο ως δομικοί λίθοι όσο και στην παραγωγή τσιμέντων, ως υποκαταστάτες του περλίτη και της κίσηρης
- Σαν υποκατάστατο των φωσφάτων
- Στην αποσκλήρυνση του νερού, όπου επέρχεται αντικατάσταση των ιόντων ασβεστίου-μαγνησίου από ιόντα νατρίου
- Ως προσθετικό στην τροφή ζώων
- Στις αγροτοκαλλιέργειες για τη βελτίωση της απόδοσης του εδάφους
- Στην ταφή ραδιενεργών αποβλήτων
- Στις ιχθυοκαλλιέργειες και τις μυδοκαλλιέργειες
- Στην χαρτοβιομηχανία ως πληρωτικό υλικό σε αντικατάσταση των αργίλων

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

- Στην αποθήκευση ηλιακής ενέργειας
- Στον εμπλουτισμό της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο λόγω της εκλεκτικής ικανότητας των ζεόλιθων να απορροφούν το άζωτο από την ατμόσφαιρα
- Στον καθαρισμό διαφόρων τύπων λυμάτων (αστικά, βιομηχανικά, γεωργικά, ραδιενεργά απόβλητα)
- Στην απορρύπανση εδαφών

3.2.5. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα ζεόλιθων

Τα ανταλλάξιμα κατιόντα ζεόλιθων, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλαγούν ή να απομακρυνθούν, αν εκπλυθούν με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος. Η ικανότητά τους αυτή ονομάζεται ιοντοεναλλακτική και μετριέται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 gr προσροφητικού μέσου (meq/100gr).

Λόγω της δομής τους, οι περισσότεροι ζεόλιθοι δεν υφίστανται καμιά αξιοσημείωτη αλλαγή στις διαστάσεις τους με την ιοντοεναλλαγή, η οποία εν τούτοις, συνοδεύεται από σημαντικές αλλαγές στη σταθερότητα, την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ζεόλιθων, όσον αφορά στις καταλυτικές και άλλες σημαντικές φυσικές τους ιδιότητες.

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται κυρίως από:

- τη φύση του κατιόντος, το μέγεθος και το σθένος του άνυδρου και του ενυδατωμένου κατιόντος
- τη θερμοκρασία του διαλύματος
- το pH
- το βαθμό υποκατάστασης των ιόντων Si από ιόντα Al
- τη συγκέντρωση των διάφορων κατιόντων στο διάλυμα
- τα διάφορα ανιόντα που συνυπάρχουν με τα κατιόντα στο διάλυμα
- το διαλυτικό μέσο (συνήθως νερό, αλλά και οργανικοί διαλύτες)
- τα χαρακτηριστικά της δομής του κάθε ζεόλιθου

Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια σημαντική ιδιότητα των περισσότερων ζεόλιθων με αρκετές άμεσες εφαρμογές, αλλά και έμμεσες όπως στην κατάλυση και στη ρόφηση αερίων.

Οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν κατιόντα μέσω αντικατάστασης τετρασθενούς δομικού κατιόντος (π.χ. πυρίτιο) από κατιόν μικρότερου σθένους (συνήθως αργίλιο). Συνέπεια αυτής της αντικατάστασης είναι η δημιουργία ενός αρνητικά φορτισμένου πλέγματος στο σκελετό του ζεόλιθου, που πρέπει να εξουδετερωθεί από κατιόντα μέσα στους πόρους. Αυτά τα κατιόντα μπορεί να είναι οποιαδήποτε μέταλλα ή ομάδες αυτών ή ακόμα κατιόν αλκυλαμμωνίου.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

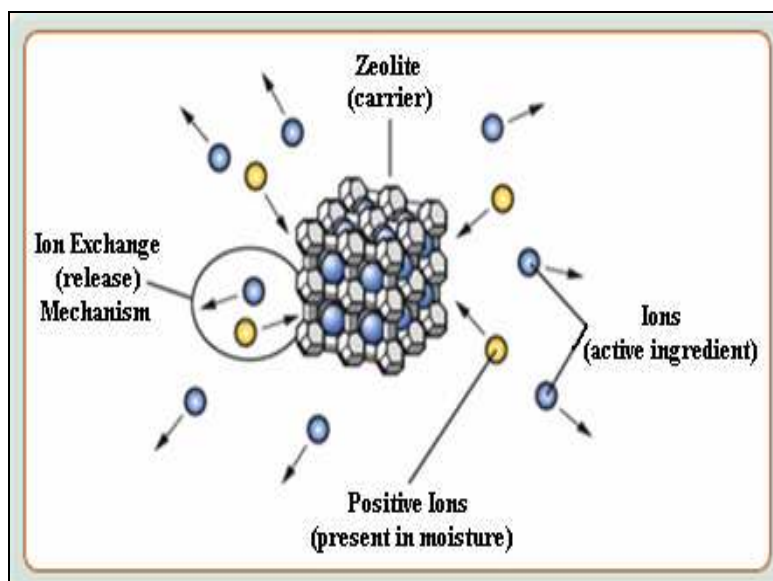
Η ικανότητα της ιοντικής ανταλλαγής των ζεόλιθων, που μπορεί να οφείλεται στα ακόρεστα σθένη που εμφανίζονται στις πλευρές του κρυστάλλου ή σε ελαττώματα της δομής, είναι σχετικά περιορισμένη. Παρόλα αυτά τα χαρακτηριστικά σε συνδυασμό με τη μη ομογενή κατανομή του αργιλίου στο σκελετό, στους ζεόλιθους υψηλής περιεκτικότητας σε διοξείδιο του πυριτίου το φαινόμενο είναι πιο έντονο.

Στην περίπτωση των ζεόλιθων, η αντίδραση ανταλλαγής ιόντων αφορά όγκους και δεν είναι απαραίτητα επιφανειακή αντίδραση. Επιπλέον, είναι στοιχειομετρική και κάθε φάση παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερη κατά τη διαδικασία ανταλλαγής. Ο ζεόλιθος είναι ο ανταλλάκτης αλλά και το εξωτερικό διάλυμα αποτελεί φάση ανταλλαγής.

Έτσι, στην απλούστερη περίπτωση υπάρχουν δύο φάσεις ανταλλαγής που μπορούν να είναι ένας ζεόλιθος και ένα εξωτερικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ένα τηγμένο άλας σε ισορροπία με ένα ζεόλιθο ή τέλος δύο ζεόλιθοι μαζί. Μια τρίτη φάση μπορεί επίσης να ληφθεί υπόψη ακόμη και για το πιο απλό σύστημα, που είναι η ατμώδης φάση, καθώς το ατμώδες διάλυμα (συνήθως νερό) χρησιμεύει ως θερμοδυναμικό σημείο αναφοράς και για τις τρεις φάσεις.

Το διάλυμα αυτό μπορεί να έχει σημαντική επίδραση σε πολλά χαρακτηριστικά της αντίδρασης όπως στη θέση ισορροπίας και στο ποσοστό ανταλλαγής. Σε μια αντίδραση ανταλλαγής με ένα ζεόλιθο και νερό να αποτελούν τις δύο φάσεις, τα κατιόντα αρχικά ανήκουν σε κάθε μια χωριστά και κατόπιν μετακινούνται ανάμεσα στις δύο φάσεις μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία.

Στους ζεόλιθους, η μοριακή διάχυση είναι συνήθως ο βασικός μηχανισμός στην ιοντική ανταλλαγή. Στην περίπτωση της αυτοδιάχυσης υπάρχει απλή σχέση ανάμεσα στο ποσοστό ανταλλαγής και στη χαρακτηριστική διάσταση του κρυστάλλου. Στην ανταλλαγή μεταξύ διαφορετικών τύπων ιόντων, η σχέση αυτή δεν είναι τόσο άμεση, αλλά παρόλα αυτά, μειώνοντας το μέγεθος του κρυστάλλου αυξάνεται αισθητά το ποσοστό ανταλλαγής. Για να αυξηθεί λοιπόν η απόδοση, ο κύριος στόχος είναι η δημιουργία κρυστάλλων πολύ μικρού μεγέθους. Τρόπος για να συμβεί αυτό είναι η χρήση ζεόλιθου Α προερχόμενο από άργιλο που έχει υποστεί όξινη κατεργασία.



Εικόνα 3.4: Ανταλλαγή ιόντων σε ζεόλιθο.

3.2.6. Κλινοπτιλόλιθος

Ο κλινοπτιλόλιθος συναντάται στη φύση σε ιζηματογενή αποθέματα και μαζί με τον ευλανδίτη αποτελούν το πιο συχνά ευρισκόμενο ζεολιθικό είδος. Η πρώτη αναφορά στον κλινοπτιλόλιθο γίνεται το 1890 από τον Pirson, ο οποίος τον αναγνώρισε άστοχα ως μορδενίτη, καθώς ο κλινοπτιλόλιθος ανήκει στην ομάδα του ευλανδίτη.

Χαρακτηρίζεται ως ευλανδίτης υψηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο, καθώς ο λόγος Si/Al ποικίλει από 4.2 έως 5.25 για τον κλινοπτιλόλιθο, ενώ για τον ευλανδίτη ξεκινάει από ένα ελάχιστο, περίπου από 2.7. Ο κλινοπτιλόλιθος αφυδατώνεται με δυσκολία και η σταθερότητά του αυτή χαρακτηρίζεται από την ικανότητα άμεσης επαναπροσρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακος. Η συνολική θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου κυμαίνεται μεταξύ 1.6 και 2.8 meq/g.

Είναι πορώδες ορυκτό με τεράστια ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Η συνολική θεωρητική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου κυμαίνεται μεταξύ 1.6 και 2.8 meq/g, έχει υψηλή θερμική σταθερότητα πάνω από τους 800°C, μεγάλη ικανότητα ρόφησης και εκρόφησης νερού και διοξειδίου του άνθρακα, με μεταβολή της θερμοκρασίας και σχεδόν ανεξάρτητα από την υγρασία του περιβάλλοντα αέρα, διαδικασία που του δίνει την δυνατότητα να συμπεριφερθεί ως αποθήκη θερμότητας.

Η δομή του κλινοπτιλόλιθου χαρακτηρίζεται από τη διαμόρφωση ενός τετραέδρου. Κάθε ένα τετράεδρο του κλινοπτιλόλιθου ανήκει από κοινού σε ένα τετραμελή και

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

ένα πενταμελή δακτύλιο από Si και Al, ενώ οι μονάδες (Si, Al, O) είναι διατεταγμένες σε στοιβάδες.

Η κάθε στοιβάδα διασταυρώνεται με άλλες μέσω δεσμών Si-O-Si και Si-O-Al. Ανάμεσα στις στοιβάδες υπάρχουν ανοιχτά κανάλια οκταμελών και δεκαμελών δακτυλίων, τα οποία είναι παράλληλα στον άξονα c, με διαστάσεις 4.4 x 7.2 Angstrom ενώ μια δέσμη καναλιών είναι παράλληλη στον άξονα a, με διαστάσεις 4 x 5.5 Angstrom.

Η προτίμηση του κλινοπτιλόλιθου και χαβαζίτη για προσρόφηση μεγαλύτερων ιόντων όπως NH₄⁺ έχει πολλές πρακτικές εφαρμογές. Στις περισσότερες περιπτώσεις κατεργασίας υδάτινων λυμάτων ο ζεόλιθος μπορεί να αναγεννηθεί και επαναχρησιμοποιηθεί. Η προσθήκη κλινοπτιλόλιθου ή μορδενίτη στις ζωτροφές αυξάνει την αποδοτικότητα της τροφής, μειώνει τα προβλήματα υγείας και παράγει λιγότερα και στεγνότερα κόπρανα. Συγκεκριμένα, για την ανάπτυξη ορνίθων προσθέεται στο σιτηρέσιό τους 1-3% ζεόλιθος.

Ο κλινοπτιλόλιθος θεωρείται ένα σημαντικό μοριακό υλικό, εξαιτίας της υψηλής του CEC. Επομένως, μπορεί να φορτιστεί με ιόντα NH₄⁺ και K⁺ που στη συνέχεια μπορεί να τα αποδώσει σε ένα άγονο έδαφος. Έτσι, η λιπασματοποίηση μπορεί να προχωρήσει με ένα μηχανισμό αργής απελευθέρωσης και έτσι οι ζεόλιθοι μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικά υλικά. Επίσης, ως μοριακά κόσκινα μπορούν να κατακρατήσουν ποικίλες ουσίες μόλυνσης όπως βαρέα μέταλλα (Pb, Cd, Cr, Zn κ.ά.) και ιόντα NH₄. Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως μέσα διήθησης για την κατεργασία ακάθαρτων υδάτων.

Το πλαίσιο Al-Si έχει τρία σύνολα τεμνόμενων καναλιών. Τα κατιόντα και τα μόρια νερού τα οποία έχουν την ιδιαίτερη ελεύθερη κυκλοφορία που επιτρέπει την ανταλλαγή ιόντων και την αντιστρέψιμη αφυδάτωση, καταλαμβάνουν τα κανάλια. Επιπλέον το σύστημα καναλιών μπορεί να ενεργήσει ως ιονικό ή μοριακό κόσκινο [3].

Η ανταλλαγή ιόντων, η προσρόφηση, οι μοριακές ιδιότητες κόσκινων, καθώς επίσης και η διαδεδομένη αφθονία τους είχαν οδηγήσει στην εκτενή χρήση του κλινοπτιλόλιθου σε διάφορες βιομηχανικές εφαρμογές: στην κατασκευή ως πέτρα διάστασης, σύνολο ή πρόσθετη ουσία στο τσιμέντο, ως υλικό πληρώσεως, ως διαιτητικό συμπλήρωμα για τους χοίρους και τα πουλικά, στην αναβάθμιση του φυσικού αερίου κ.λ.π. Εκτενής είναι επίσης η χρήση του στην αγρονομία, τη δενδροκηποκομία και την περιβαλλοντική εδαφολογική επανόρθωση.

Χρησιμοποιείται ως εδαφολογικό εδαφοβελτιωτικό, ως βελτίωση του μέσου αποδοτικότητας λιπάσματος, ως γεωπονικό ροφητήρα ανάπτυξης των φυτών, ως μεταφορέας για ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και άλλες οργανικές ενώσεις, καθώς

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

επίσης και για την επανόρθωση του χώματος που μολύνεται με τα ραδιενεργά νουκλεΐδια και τα βαριά μέταλλα [4].

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι πολύ αποτελεσματικός στην αφαίρεση NH_4^+ , λόγω της υψηλής επιλεκτικότητάς του σε αυτό. Το NH_4^+ μπορεί να αφαιρεθεί με ανταλλαγή με βιολογικά αποδεκτά κατιόντα όπως Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} ή H^+ κατοικώντας στις περιοχές ανταλλαγής του ζεόλιθου. Αντίθετα η αποδοτικότητα αφαίρεσης φωσφόρου είναι χαμηλή. Οι Kalló (2001) και Komarowski (1994) αναφέρουν αφαίρεση μέχρι και 62 % του NH_4^+ και 15 % του P από την προσρόφηση, με την προσθήκη 2-50 g/L κονιοποιημένου ζεολιθικού βράχου (πιθανώς πλούσιου σε κλινοπτιλόλιθος από την Αυστραλία) σε νερό βιολογικά επεξεργασμένων δημοτικών υγρών αποβλήτων [5].

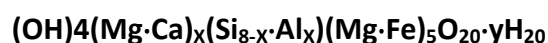


Εικόνα 3.5: Κλινοπτιλόλιθος $[(\text{Na},\text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20 \text{H}_2\text{O}]$.

3.3. Βερμικουλίτης

3.3.1. Γενικά

Ο βερμικουλίτης (*Vermiculite*) εντάσσεται στα πυριτικά ορυκτά και συγκεκριμένα στην υποομάδα των φυλλοπυριτικών ορυκτών (phyllosilicates). Καθώς τα φυλλοπυριτικά ορυκτά κατηγοριοποιούνται, ο βερμικουλίτης κατατάσσεται στην ομάδα των αργίλων (clay minerals) με γενικότερο χημικό τύπο:



όπου $x = 1 - 1.4$ και $\gamma =$ περίπου 8.

Σε μια πιο δομική κατάταξη των αργίλων, ο βερμικουλίτης ανήκει στους κρυσταλλικούς αργίλους με φυλλοειδή δομή, η οποία αποτελείται από δύο στρώματα τετραέδρων πυριτίου και ένα κεντρικό διοκταεδρικό ή τριοκταεδρικό

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

στρώμα (τύπος τριών στρωμάτων) με τη διαστολή του κρυσταλλικού πλέγματος του βερμικουλίτη να συμβαίνει ισοδιάστατα.

Ο βερμικουλίτης συναντάται παντού στον κόσμο αλλά τα σημαντικότερα σημεία εξόρυξης του σήμερα βρίσκονται στη Νότιο Αφρική, Κίνα, Ζιμπάμπουε, Βραζιλία και Η.Π.Α. Η δομή του μελετήθηκε αρχικά από τον Gruner και αργότερα από τους Hendricks και Jefferson.

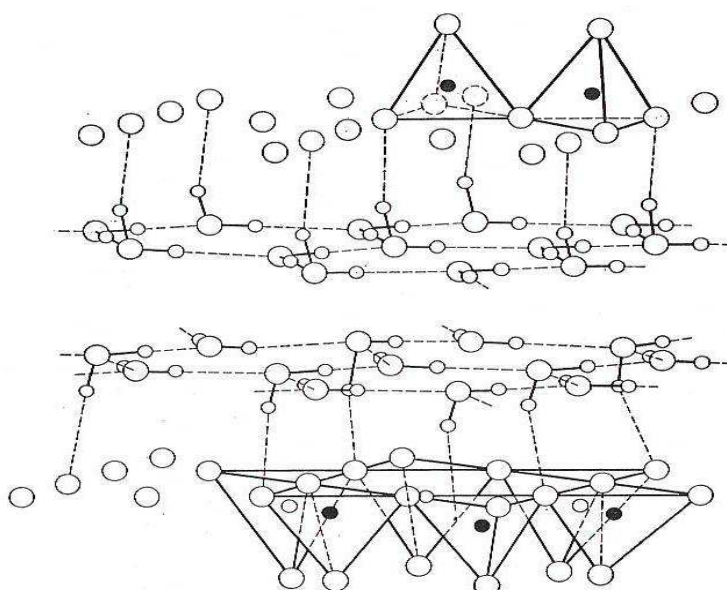
3.3.2. Δομή

Στη δομή του έχει δύο τετράεδρα Si με ένα ενδιάμεσο φύλλο οκταέδρου Al. Στα οκταέδρα 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, τα οποία καταλαμβάνουν ένα συγκεκριμένο χώρο της τάξης των 4,98Å, που είναι περίπου το πάχος δύο μορίων νερού.

Στη φυσική του μορφή, το ορυκτό αποτελείται από μια αλλοιωμένη μορφή μίκας και διπλά στρώματα νερού (Gruner).

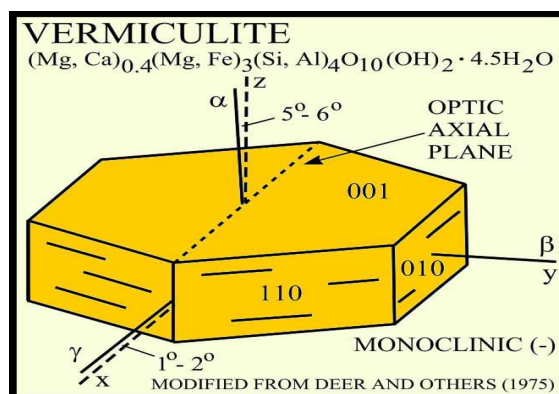
Ο Gruner εισηγήθηκε ότι το νερό βρίσκεται σε ομάδες υδροξωνίου (H_3O^+). Οι Hendricks και Jefferson πρότειναν ένα εξαγωνικό δίκτυο από μόρια νερού όπως φαίνεται και στην **Εικόνα 3.6**:



Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Εικόνα 3.6: Δομή του βερμικουλίτη, όπου φαίνονται τα ενδιάμεσα στρώματα νερού από τους Hendricks και Jefferson.

Η δομή του χαρακτηρίζεται από ανεπάρκεια φορτίου και είναι ανισόρροπη λόγω των αντικαταστάσεων Si^{4+} από Al^{3+} . Η ανεπάρκεια φορτίου εξαλείφεται από κατιόντα τα οποία βρίσκονται κυρίως μεταξύ των στρωμάτων μίκας και είναι ιδιαίτερα εναλλάξιμα. Στο φυσικό ορυκτό, το οποίο έχει περίπου την ίδια ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα με το μοντμοριλλονίτη, το κατιόν που εξισορροπεί την ανεπάρκεια φορτίου είναι το Mg^{++} με την παρουσία κάποτε μικρής ποσότητας Ca^{++} .



Εικόνα 3.7: Χημικός τύπος και δομή βερμικουλίτη.

Με τη θέρμανση του βερμικουλίτη σε θερμοκρασία 500°C , το νερό ανάμεσα στα στρώματα μίκας απομακρύνεται, αλλά το ορυκτό ενυδατώνεται πολύ σύντομα με την έκθεση του σε υγρασία σε θερμοκρασία δωματίου.

Το νερό υπάρχει σε δύο μορφές, “δεσμευμένο” και “αδέσμευτο”. Το δεσμευμένο νερό υπάρχει γύρω από το μαγνήσιο ως ένας φάκελος ενυδάτωσης από έξι μόρια νερού ανά Mg^{++} , και το πιθανότερο παίρνει τη μορφή μιας οκταεδρικής ομάδας. Το αδέσμευτο νερό γεμίζει τα κενά μεταξύ των οκταεδρικών μονάδων νερού.

Αξίζει να επισημανθεί ότι η βασική διαφορά μπετονίτη-βερμικουλίτη είναι η διαφορετική διαστολή που εμφανίζουν οι δομές των δυο ορυκτών. Ο βερμικουλίτης παρουσιάζει περιορισμένη διαστολή (4.98⁴) και προσροφά ορισμένα οργανικά μόρια ανάμεσα στα στρώματα μίκας και το προσροφημένο στρώμα είναι λεπτό και λιγότερο ασταθές. Αυτό είναι αποτέλεσμα του σχετικά μεγαλύτερου μεγέθους των σωματιδίων των στρωμάτων του βερμικουλίτη, αλλά επίσης πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η δόμηση των στρωμάτων του βερμικουλίτη είναι λιγότερη τυχαία.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Όλες αυτές οι διαφορές ίσως να οφείλονται στο γεγονός ότι η ανισορροπία στο βερμικουλίτη συμβαίνει κυρίως στο τετραεδρικό στρώμα, ενώ στον μοντμοριλλονίτη στο οκταεδρικό στρώμα.

3.3.3. Ιδιότητες

Ο βερμικουλίτης χαρακτηρίζεται από υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής, ενώ ο όγκος του είναι δυνατόν να αυξηθεί ως και 100 φορές σε σχέση με τον αρχικό του, όταν το ορυκτό θερμαίνεται.

Άλλες ιδιότητες του βερμικουλίτη είναι οι ακόλουθες:

- Ειδικό βάρος 0.9-1.4 g/cm³, πορώδες 96%, pH 7-7.2
- ΙΑΚ (ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων) αρκετά υψηλή (65-140meq/100g), που σημαίνει ότι μπορεί να αποθηκεύσει θρεπτικά στοιχεία
- Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε 1-2 καλλιεργητικές περιόδους
- Αποστειρώνεται, αλλά αν χρειαστεί νέα αποστείρωση δεν είναι εύκολο να γίνει
- Χρησιμοποιείται αμιγής σε σπορεία και σε τραπέζια ριζοβολίας μοσχευμάτων
- Όταν χρησιμοποιηθεί μαζί με τύρφη και άμμο στα υποστρώματα μειώνει την απώλεια αζώτου, φωσφόρου και καλίου λόγω απορροής
- Σε μίγμα με τύρφη παρέχει την δυνατότητα συγκράτησης και απόδοσης μεγάλων ποσοτήτων νερού (μέχρι και 35% του βάρους του νερού)

Η διόγκωση του βερμικουλίτη μπορεί να προκύψει με δύο τρόπους:

- Γρήγορη θέρμανση, κατά την οποία το διαστρωματικό νερό απελευθερώνεται με εκρηκτικό τρόπο διασπώντας τα στρώματα της μίκας
- Επεξεργασία με οξειδωτικά μέσα (υπεροξειδίο του υδρογόνου). Τα εξωτερικά υλικά τα οποία μπορεί να είναι εγκλωβισμένα μεταξύ των πλακών πιθανόν προκαλούν την αποσύνθεση του υπεροξειδίου του υδρογόνου και την απελευθέρωση οξυγόνου. Στα υλικά αυτά συμπεριλαμβάνονται και το διοξείδιο του μαγνησίου, ουσίες πλούσιες σε άνθρακα όπως και διάφορα άλλα οξείδια (Drosdoff και Miles)

3.3.4. Χρήσεις

Ο μη επεξεργασμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του νερού π.χ. για την προσρόφηση τοξικών μετάλλων από αυτό, όπως Pb, Zn, Cd.

Ο θερμικά επεξεργασμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται σε ορισμένους τομείς της βιομηχανίας, στις οικοδομικές εργασίες, στη γεωργία και στο περιβάλλον.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Παρασκευάζεται με έντονη θέρμανση στους 800°C, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται μια πολλαπλή διαστολή του όγκου του υλικού.

Οι χρήσεις του *θερμικά επεξεργασμένου βερμικουλίτη* εξαρτώνται απ' το μέγεθος των κόκκων του υλικού και κατά συνέπεια από το βαθμό μηχανικής άλεσης που έχει υποστεί αυτό.

3.4. Μπετονίτης

3.4.1. Γενικά

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 μπετονίτες είναι πλαστικές και κολλοειδείς, τόσο που μπορούν να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και φέρουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα της αύξησης του αρχικού τους όγκου (διόγκωσης). Εξάλλου χαρακτηρίζονται πλουσιότερες σε MgO, όπως και σε αναλογία κολλοειδών (πάνω από 80 %) ήτοι στον ορυκτό μοντμοριλλονίτη. Όταν η αναλογία του μοντμοριλλονίτη είναι κάτω του 80 % (συνήθως 60-80 %), τότε μιλάμε για μπετονική άργιλο.

Οι μπετονίτες διακρίνονται κυρίως σε δύο κατηγορίες:

- Μπετονίτες διογκούμενους, δηλαδή τέτοιους οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι του 20πλάσιου του αρχικού ξηρού όγκου τους ή σε περίσσιο νερό παραμένουν εν αιώρηση και
- Μπετονίτες μη διογκούμενους, δηλαδή τέτοιους οι οποίοι προσροφούν μεν κατά τι περισσότερο νερό σε σχέση προς άλλες πλαστικές άργιλους, δεν διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν εντός του νερού ταχέως.

Μεταξύ αυτών των δύο κατηγοριών έχουμε στη φύση πολλές ενδιάμεσες μεταβατικές μορφές από τη μια κατηγορία στην άλλη. Η διαφορά τους έγκειται κυρίως στη σχέση των περιεχομένων οξειδίων του αργιλίου προς τα αλκάλια. Παρατηρήθηκε δηλαδή ότι η σχέση των αλκαλίων (K_2O+Na_2O) προς τα οξείδια του αργιλίου (Al_2O_3) αυξάνεται ή μειώνεται την ιδιότητα διόγκωσης των μπετονιτών.

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 μπετονίτες καλούνται και νατριούχοι ή καλιούχοι.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Η διαδικασία παραγωγής εμπορεύσιμων προϊόντων μπεντονίτη είναι η εξής:

Εξόρυξη → Φυσική ξήρανση → Ανάμειξη με Na_2CO_3 για να μειωθεί το CaO και να αυξηθεί ο λόγος αλκαλοξειδία/ Al_2O_3 → Ξήρανση → Αποθήκευση

Οι μπεντονίτες σχηματίζονται 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 τοφίτων. Οι περισσότερες αποθέσεις είναι νεότερες από 140 εκατ. χρόνια και έχουν δημιουργηθεί σε σχετικά μικρό βάθος. Τεράστιες αποθέσεις που έχουν προέλθει από τοφίτες πλούσιους σε ηφαιστειακό γυαλί, σχηματίζουν εκτεταμένους και συνεχείς στρωματογραφικούς ορίζοντες ή στρώματα πάχους αρκετών μέτρων.

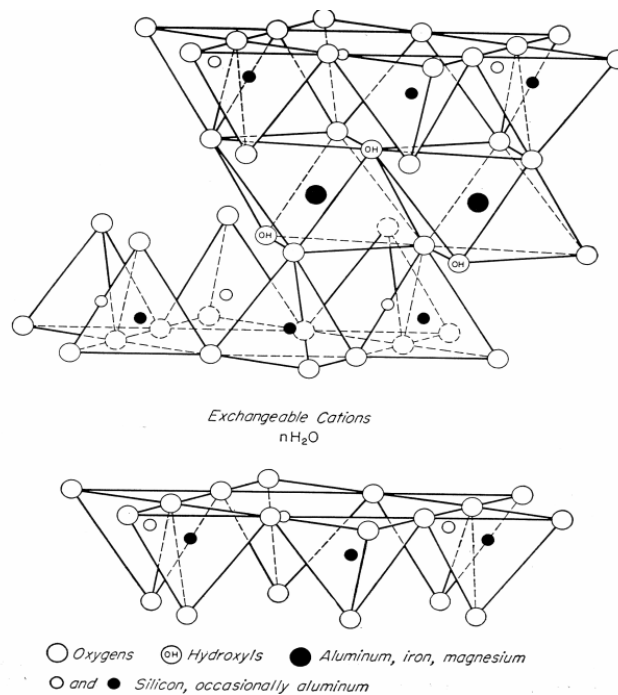
Σήμερα, ο όρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται με ευρύτερη έννοια στο εμπόριο, όπου αναφέρεται σε διάφορες αργλικές αποθέσεις ποικίλου χρώματος που περιέχουν κυρίως σμεκτιτικά ορυκτά και παρουσιάζουν πολύ μεγάλη επιφανειακή έκταση, εξαιτίας του ελάχιστου μεγέθους των κόκκων τους. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να διογκώνονται στο νερό ή να λιώνουν και να ενεργοποιούνται από διάφορα οξέα.

3.4.2 Δομή

Ο μπεντονίτης συντίθεται από μονάδες αποτελούμενες από δύο φύλλα τετραέδρων πυριτίου με ένα κεντρικό φύλλο οκταέδρων αργιλίου. Οι κορυφές όλων των τετραέδρων 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 μοντμοριλλονίτη προς τη $-c$ κατεύθυνση.

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.



Εικόνα 3.8: Δομή του μοντμοριλλονίτη σύμφωνα με τους Hofmann, Endell, Wilm, Marshall, Hendricks.

3.4.3. Ιδιότητες

Στα βαθύτερα στρώματα, ο μπεντονίτης είναι κυανοπράσινος, στην επιφάνεια παρουσιάζεται κιτρινοπράσινος ή τεφρός και μετά από ξήρανση αποκτά ανοικτόχρωμα χρώματα. Οι διογκούμενοι μπεντονίτες είναι πορώδεις, ενώ οι μη διογκούμενοι μοιάζουν με το δέρμα κροκόδειλου.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Ο μπεντονίτης, 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. Έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα και η διόγκωση του είναι αναστρέψιμη. Αυτές οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται στους πολφούς γεωτρήσεων για να προκαλέσουν αιώρηση των θρυμμάτων γεώτρησης και να δημιουργήσουν αδιαπέραστο επικάλυμμα στα τοιχώματα των γεωτρήσεων, εμποδίζοντας έτσι τη μετανάστευση υγρών ή αέριων.

Ο μπεντονίτης μπορεί να αποτελεί το 2-5% κ.β. ενός υδάτινου πολφού γεώτρησης που χρησιμοποιείται σε γεωτρήσεις μικρού έως μέσου βάθους. Όμως, για γεωτρήσεις μεγάλου βάθους (υψηλότερες θερμοκρασίες) και μεγάλης κλίσης, χρησιμοποιείται φυσικός ή συνθετικός μπεντονίτης σε αναλογία 1-2% κ.β. για την παρασκευή ελαιοπολφού γεώτρησης.

Ο μπεντονίτης 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%.

3.4.4. Χρήσεις

Ακολούθως παρουσιάζονται κάποιες από τις χρήσεις που έχει ο μπεντονίτης:

- Προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων ουσιών σε διάφορες διεργασίες και σαν προσροφητικό πρόσθετο σε προϊόντα
- Συνδετικό υλικό
- Καταλύτης
- Σταθεροποιητικό εδάφους και πηγή αποθήκευσης θρεπτικών συστατικών και υγρασίας
- Στεγανοποίηση των χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων όσο και για την ταφή ραδιενεργών αποβλήτων
- Κατεργασία υδάτων και βιομηχανικών αποβλήτων για απορρόφηση βαρέων μετάλλων και/η οργανικών ρυπαντών

Επίσης, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται 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.

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%.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Ακόμη, χρησιμοποιείται ως άμμος υγιεινής κατοικίδιων (αποστρωγγυλεμένοι κόκκοι μεγέθους 1-2 mm), για παρασκευή συμπληρωμάτων ζωοτροφών, για παρασκευή μεγάλης ποικιλίας υλικών για οικοδομικά και άλλα τεχνικά έργα (φράγματα, δεξαμενές, αγωγοί κ.α.), καθώς και για επεξεργασία χάρτου.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗ

4.1. Εισαγωγή

Σε αυτό το κεφάλαιο αναλύεται το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής σε συστήματα υγρού-στερεού και γίνεται μια σύντομη αναφορά σε θέματα ισορροπίας και κινητικής, μέσω των οποίων μελετάται η διεργασία αυτή. Ακολουθώς, το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής εξειδικεύεται σε ειδικά κεφάλαια, στους ζεόλιθους και τους αργίλους, καθώς τα ορυκτά αυτά χρησιμοποιήθηκαν στο πειραματικό μέρος της παρούσας εργασίας.

4.2. Ρόφηση

Ο όρος ρόφηση περιλαμβάνει κάθε είδος συγκράτησης ουσιών από την εξωτερική επιφάνεια στερεών ή υγρών ή μεσόμορφων και από την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους ή υγρών [6]. Ο όρος προσρόφηση περιλαμβάνει τη συγκράτηση αερίων ή υγρών συστατικών μιγμάτων από την επιφάνεια ή/και την εσωτερική επιφάνεια στερεών με πόρους. Στην Χημική Μηχανική η προσρόφηση ως διεργασία είναι εκείνη η μέθοδος διαχωρισμού κατά την οποία συγκεκριμένα συστατικά μίας φάσης ρευστού μεταφέρονται στην επιφάνεια ενός στερεού προσροφητικού μέσου [7]. Όταν τα σωματίδια της προσροφημένης ουσίας διεισδύουν μεταξύ των ατόμων,

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

των ιόντων ή των μορίων του προσροφητικού μέσου, τότε λαμβάνει χώρα απορρόφηση, και αυτό για να γίνει διάκριση από το κυρίως φαινόμενο της προσρόφησης που γίνεται στη διεπιφάνεια [8]. Στη βιβλιογραφία [9] αναφέρεται ότι όταν τα μόρια μιας ουσίας ροφούνται από ένα στερεό και διεισδύουν μέσα σε αυτό, και συγκεκριμένα μέσα στο πεδίο δυνάμεων του το οποίο υπάρχει ανάμεσα στα άτομα, ιόντα ή μόρια, υπάρχουν δυο περιπτώσεις: ή παρατηρείται μοριακή διασπορά στερεού σε υγρό (διάλυση/dissolution), ή σχηματίζονται νέοι χημικοί δεσμοί. Πάντως, αυτή η περίπτωση διαχωρίζεται από αυτή καθαυτή την προσρόφηση (adsorption) και μαζί της ανήκει στο γενικό φαινόμενο της ρόφησης.

Το φαινόμενο της ρόφησης ουσιών σε στερεά (προσρόφηση) έχει ως αίτιο την αυξημένη ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια των στερεών, λόγω της μεγάλης τους επιφάνειας. Σύμφωνα με το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, αυτό οδηγεί σε προδιάθεση υποβάθμισης της αυξημένης αυτής ενέργειας: η ύλη μειώνει με αργό ρυθμό αυτή την ενέργεια με τη μείωση της επιφάνειας κατά τη διαδικασία της γήρανσης (κολλοειδή-συσσωμάτωση γενικά) και γρήγορα με τη μείωση της επιφανειακής τάσης συγκρατώντας ξένα σώματα στη μάζα της (ροφητικές ικανότητες).

Η επιφάνεια μπορεί να χαρακτηριστεί ως εξωτερική όταν περιλαμβάνει εξογκώματα ή εσοχές των οποίων το πλάτος είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από το βάθος και ως εσωτερική όταν περιλαμβάνει πόρους και εσοχές των οποίων το βάθος είναι μεγαλύτερο σε μέγεθος από το πλάτος [10]. Ακόμη και επιφάνειες που έχουν καθαριστεί και επεξεργαστεί προσεκτικά δεν είναι λείες σε μικροσκοπικό επίπεδο, αλλά ανώμαλες παρουσιάζοντας κοιλάδες (valleys) και κορυφές (peaks). Αυτές οι περιοχές είναι ευαίσθητες σε πεδία δυνάμεων. Στις περιοχές που οι επιφάνειες παρουσιάζουν ανωμαλίες, τα άτομα του στερεού που βρίσκονται εκεί μπορεί να προσελκύσουν άλλα άτομα ή μόρια από κάποιο ρευστό με το οποίο γειτονεύουν.

Το πορώδες, είναι μια ιδιότητα των στερεών που οφείλεται στη δομή τους και εκφράζεται από την παρουσία κενών (πόρων) μεταξύ υπερμοριακών εσωτερικών δομών (supermolecular structures) [9]. Το πορώδες δε θεωρείται ως μια ιδιότητα που την έχουν οι διάφορες ουσίες εξαρχής, αλλά σχηματίζεται με την εφαρμογή διαφόρων τεχνικών. Πορώδες μπορεί να σχηματιστεί τόσο με τη συνάθροιση (συγκόλληση) σωματιδίων όσο και με την απομάκρυνση μέρους της μάζας του στερεού, ώστε να δημιουργηθούν κενά (πόροι). Πολλοί από τους πόρους που δημιουργούνται κατά την συγκόλληση σωματιδίων είναι συγκρίσιμοι στο μέγεθος και μοιάζουν στο σχήμα με τα σωματίδια από τα οποία προήλθαν. Οι πόροι χαρακτηρίζονται σύμφωνα με τον Dudinin ως:

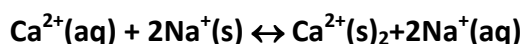
- μικρόποροι (micropores), όταν έχουν πλάτος μικρότερο από 20 Angstrom περίπου

- μακροπόροι (macropores), όταν έχουν πλάτος μεγαλύτερο από 200 Angstrom περίπου και
- ενδιάμεσοι πόροι (transitional/intermediate pores), όταν το πλάτος τους είναι μεταξύ 20 και 200 Angstrom περίπου [10].

4.3. Ιοντοεναλλαγή

Οι διεργασίες ιοντοεναλλαγής είναι 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 [11]. Οι μηχανισμοί αυτών των αντιδράσεων και οι τεχνικές που χρησιμοποιούνται μοιάζουν με τις διεργασίες της ρόφησης, που για τις πιο πολλές εφαρμογές της χημικής μηχανικής η ιοντοεναλλαγή μπορεί απλά να θεωρηθεί ως ειδική περίπτωση της ρόφησης. Έτσι όλες οι τεχνικές που συνήθως χρησιμοποιούνται στην προσρόφηση χρησιμοποιούνται και στην ιοντοεναλλαγή, όπως ανάλογες εκφράσεις για την ισορροπία ή την κινητική των δράσεων.

Στην ιοντοεναλλαγή χρησιμοποιείται μια στερεά φάση η οποία περιέχει δεσμικές ομάδες (bound groups) που φέρουν ιοντικό φορτίο (- ή +) συνοδευόμενο από ανταλλάξιμα ιόντα αντίθετου φορτίου [12]. Η στερεά φάση μπορεί να είναι συνθετική ρητίνη ή φυσικό προϊόν όπως π.χ. ζεόλιθος. Έτσι υπάρχει η δυνατότητα να ανταλλάξει τα ιόντα που περιέχει η στερεά φάση με κάποια διαφορετικά ιόντα που περιέχονται στην υγρή φάση. Συνεπώς η ιοντοεναλλαγή παρουσιάζει μια σημαντική διαφορά, αφού μπορεί να θεωρηθεί ως αμφίδρομη ιοντική αντίδραση π.χ.:



όπου ο δείκτης (s)₂ σημαίνει πώς το δισθενές Ca²⁺ καταλαμβάνει δυο θέσεις εναλλαγής.

Η ιοντοεναλλαγή δεν είναι μια διαδικασία μεταφοράς μιας ουσίας από τη μια φάση στην άλλη, όπως είναι η φυσική ρόφηση και αποκατάσταση κάποιας ισορροπίας, αλλά περιλαμβάνει εναλλαγή ιόντων και την αποκατάσταση μιας ιοντικής ισορροπίας. Έτσι υπάρχουν περιπτώσεις ιοντοεναλλαγής, όπου η αντίδραση είναι το ελέγχον στάδιο και χρειάζεται να γίνει μια πιο ειδική εξέταση του φαινομένου [11].

Η βασική διαφορά της ιοντοεναλλαγής με την συνήθη ρόφηση είναι ότι η πρώτη είναι μια διαδικασία στοιχειομετρική, δηλαδή το κάθε ιόν το οποίο απομακρύνεται από το διάλυμα αντικαθίσταται από ένα ισοδύναμο ποσό άλλου ιοντικού είδους του ίδιου φορτίου [13]. Στη συνήθη ρόφηση, μια διαλυμένη ουσία (ηλεκτρολύτης ή μη) λαμβάνεται από το στερεό χωρίς να αντικαθίσταται από κάποιο άλλο είδος. Συνήθως στην ιοντοεναλλαγή, σαν φαινόμενο ανακατανομής ιόντων, πρωτεύοντα

ρόλο παίζει η διάχυση και οι χημικοί παράγοντες είναι λιγότερο σημαντικοί από ό,τι μπορεί να είναι στη ρόφηση, όπου η διαλυμένη ουσία μπορεί να συγκρατείται από το στερεό με δυνάμεις οι οποίες δεν είναι πάντα καθαρά ηλεκτροστατικές: το φαινόμενο χαρακτηρίζεται ως φυσικό, αφού η θερμότητα που εκλύεται στα φαινόμενα ιοντοεναλλαγής είναι συνήθως μικρή (2-10 kcal/mol) [13].

4.3.1. Η θεωρία της ιοντοεναλλαγής

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 (surplus charge) το οποίο αντισταθμίζεται από ιόντα αντιθέτου φορτίου τα οποία και καλούνται ιόντα αντιστάθμισης ή εναλλάξιμα ιόντα (counter ions). 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 αντιθέτου φορτίου (co-ions) [13]. Αυτά είναι κινούμενα ιόντα με φορτίο ίδιου πρόσημου με αυτό του δικτύου.

Ως χωρητικότητα ιοντοεναλλάκτη (capacity) ορίζεται το σύνολο των αντισταθμιστικών ιόντων σε γραμμοισοδύναμα (counter ion equivalents) που περιέχονται ανά μονάδα μάζας του ιοντοεναλλάκτη. Η χωρητικότητα θεωρείται σταθερή και ανεξάρτητη των πειραματικών συνθηκών. Μπορεί να αναφερθεί και ως μέγιστη χωρητικότητα. Ωστόσο, υπάρχουν διάφοροι ορισμοί για την έννοια της χωρητικότητας όπως π.χ. η ροφητική χωρητικότητα, που αναφέρεται στο ποσό της διαλυμένης ουσίας, που λαμβάνεται λόγω της ρόφησης (και όχι λόγω ιοντοεναλλαγής), προς μια καθορισμένη ποσότητα ιοντοεναλλάκτη. Ως εκλεκτικότητα (selectivity) περιγράφεται η ικανότητα που παρουσιάζουν οι ιοντοεναλλάκτες στο να διαχωρίζουν και να ροφούν εκλεκτικά διάφορα ιόντα.

Σε αυτό το σημείο θα αναλυθεί επιγραμματικά το μοντέλο του φορτισμένου σπόγγου για τους ιοντοεναλλάκτες (charged sponge model) [13]. Σύμφωνα με αυτό το απλό μοντέλο, ένας ιοντοεναλλάκτης μπορεί να προσομοιωθεί με ένα σπόγγο με τα ιόντα να ρέουν μέσα στους πόρους του. Όταν ο σπόγγος βρεθεί μέσα σε ένα διάλυμα, τα ιόντα που περιέχει (counter ions) μπορούν να φύγουν από τους πόρους και να βγουν έξω από αυτούς. Ωστόσο, η ηλεκτρική ουδετερότητα πρέπει να διατηρηθεί, δηλαδή το πλεονάζον φορτίο του σπόγγου πρέπει να αντισταθμιστεί με στοιχειομετρικός ισοδύναμο αριθμό ιόντων, τα οποία θα βρεθούν μέσα στους πόρους. Έτσι, ένα ιόν του σπόγγου μπορεί να “δραπετεύσει” από τον σπόγγο μόνον όταν την ίδια στιγμή ένα άλλο ιόν “χάσει” την ελευθερία του και τεθεί στην υπηρεσία του σπόγγου με σκοπό να χρησιμοποιηθεί μαζί με τα άλλα

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

“φυλακισμένα” ιόντα στην αντιστάθμιση του φορτίου του δικτύου. Μέσα από αυτή τη διαδικασία και μετά από ορισμένο διάστημα αποκαθίσταται ισορροπία, μετά την οποία θα σταματήσει η καθαρή (net) μεταφορά μάζας (ιόντων). Έπειτα, τόσο ο σπόγγος όσο και το περιβάλλον του διάλυμα θα περιέχουν συγκεκριμένη ποσότητα μίγματος ιόντων, που πριν υπήρχαν διαχωρισμένα στην μια (στερεή) ή στην άλλη φάση (ρευστή). Οι λόγοι των συγκεντρώσεων των ιόντων σε κάθε φάση δεν είναι αναγκαίο να είναι ίδιοι. Πάντως, πρέπει να σημειωθεί πως οι πόροι του σπόγγου καταλαμβάνονται όχι μόνον από τα ανταλλάξιμα ιόντα, αλλά και από μόρια του διαλύτη και από άλλα συστατικά του διαλύματος. Η εισχώρηση διαλύτη στους πόρους του σπόγγου οδηγεί στη διόγκωσή του (swelling). Η εισχώρηση και κατακράτηση των διαλυμένων ουσιών από τη στερεά φάση καλείται συνήθως ρόφηση και είναι στην ουσία μια κατανομή των ιόντων μεταξύ των δύο ρευστών φάσεων: αυτής του κυρίως διαλύματος και αυτής του διαλύματος που βρίσκεται μέσα στους πόρους [13].

Το απλό μοντέλο που έχει περιγραφεί εξηγεί τις πιο σημαντικές ιδιότητες των ιοντοεναλλακτών και άρα και το ίδιο το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής. Δείχνει γιατί η ιοντοεναλλαγή είναι μια στοιχειομετρική διεργασία και γιατί η χωρητικότητα δεν εξαρτάται από τη φύση των ιόντων. *Ο φυσικός λόγος των δυο αυτών γεγονότων είναι η απαίτηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας.* Επιπροσθέτως, το μοντέλο δείχνει ότι η ιοντοεναλλαγή είναι μια στατιστική ανακατανομή των ιόντων μεταξύ του ρευστού των πόρων και του εξωτερικού διαλύματος, μια διαδικασία στην οποία παίρνει μέρος το δίκτυο του σπόγγου, αφού δημιουργεί το ηλεκτροστατικό πεδίο.

Το μοντέλο, επίσης, περιγράφει σωστά την κινητική του φαινομένου. *Η ιοντοεναλλαγή είναι μια διαδικασία διάχυσης.* Ο ρυθμός της εξαρτάται από τις κινητικότητες των ιόντων που παίρνουν μέρος στην εναλλαγή. Έτσι η κινητική της ιοντοεναλλαγής διαχωρίζεται από την κινητική των χημικών αντιδράσεων, με την κλασική τουλάχιστον έννοια. Ο ιοντοεναλλάκτης προτιμά το ιόν με:

- το μεγαλύτερο σθένος
- το μικρότερο όγκο
- τη μεγαλύτερη δυνατότητα πολώσεως (polarizability)

και το ιόν το οποίο αλληλεπιδρά ισχυρότερα είτε με τη δραστική ομάδα (fixed ionic groups) του ιοντοεναλλάκτη είτε με τη μήτρα (matrix) του ιοντοεναλλάκτη [13]. Κατά κανόνα, η εκλεκτικότητα (selectivity) ενός ιοντοεναλλάκτη βελτιώνεται με την αύξηση της του βαθμού διασταύρωσης στη μήτρα (degree of crosslinking) ή με τη μείωση της συγκέντρωσης του διαλύματος και της θερμοκρασίας. Αυτή η εξάρτηση της εκλεκτικότητας από τη θερμοκρασία παρουσιάζει εξαιρέσεις, όπως γίνεται στην περίπτωση των δισθενών ιόντων, όπου η εκλεκτικότητα αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας [13].

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Στο σημείο αυτό πρέπει να σημειωθεί πως ένας ιοντοεναλλάκτης μπορεί να ροφήσει διαλυμένες ουσίες από διάλυμα με το οποίο είναι σε επαφή: η συμπεριφορά κατά τη ρόφηση των ασθενών ηλεκτρολυτών μοιάζει με αυτή των μη-ηλεκτρολυτών. Ωστόσο, οι ισχυροί ηλεκτρολύτες έρχονται αντιμέτωποι με ένα στατικό ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο δημιουργείται κατά τη διαδικασία της ρόφησης. Η ισορροπία που λαμβάνει χώρα είναι αποτέλεσμα της αντιστάθμισης της διάχυσης των ιόντων (που ως σκοπό έχει την εξαφάνιση των διαφορών συγκέντρωσης) και του ηλεκτρικού πεδίου που υπάρχει λόγω της μεταφοράς φορτίου μαζί με τη μάζα: έστω ένας κατιοντικός ιοντοεναλλάκτης μορφής R-A που βυθίζεται μέσα σε αραιό διάλυμα ισχυρού ηλεκτρολύτη ιδίου κατιόντος A. Είναι φανερό πως υπάρχουν διαφορές συγκεντρώσεων στις δυο φάσεις, αφού η συγκέντρωση των κατιόντων είναι μεγαλύτερη στη φάση του ιοντοεναλλάκτη και η συγκέντρωση των ανιόντων μεγαλύτερη στη φάση του διαλύματος. Εάν δεν ήταν φορτισμένα τα ιόντα, αυτή η διαφορά συγκέντρωσης θα μηδενιζόταν με μεταφορά μάζας (διάχυση). Ωστόσο, μια τέτοια διαδικασία θα διατάρασσε την ηλεκτρική ουδετερότητα, αφού στην πραγματικότητα η μάζα μεταφέρει και φορτίο. Τα ανιόντα που μεταφέρονται στη φάση του ιοντοεναλλάκτη και τα κατιόντα που μεταφέρονται στη φάση του διαλύματος (με απώτερο σκοπό το μηδενισμό των διαφορών συγκέντρωσης) δημιουργούν ένα ηλεκτρικό πεδίο: τα πρώτα ιόντα, τα οποία λόγω της διάχυσης μεταφέρονται, δημιουργούν μια διαφορά δυναμικού μεταξύ των δυο φάσεων. Το δυναμικό αυτό του ηλεκτρικού πεδίου ονομάζεται “Donnan potential” και ο ηλεκτρολύτης στην ουσία, τουλάχιστον μερικώς, αποκλείεται λόγω αυτού του δυναμικού από τη φάση του ιοντοεναλλάκτη (Donnan Exclusion) [13]. Το δυναμικό Donnan εμφανίζεται και στο φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής: αντισταθμίζει την τάση των εναλλάξιμων ιόντων να διαχυθούν προς το διάλυμα έλκοντάς τα προς το εσωτερικό του ιοντοεναλλάκτη. Η ένταση της δύναμης με την οποία το δυναμικό Donnan επιδρά στα ιόντα που εναλλάσσονται είναι ανάλογη με το φορτίο τους. Έτσι, το ιόν με το μεγαλύτερο φορτίο προτιμάται από τον ιοντοεναλλάκτη.

4.3.2. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (χωρητικότητα)

Το θέμα της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των ορυκτών (χωρητικότητας) αναλύεται σε ξεχωριστή παράγραφο λόγω της πολυπλοκότητας που εμφανίζει τόσο η έννοια, όσο και ο πειραματικός προσδιορισμός της.

Η πιο σημαντική ιδιότητα των ζεολίθων, όσον αφορά την ιοντοεναλλαγή, είναι η ικανότητά τους να ροφούν και να συγκρατούν στη δομή τους τα κατιόντα, τα οποία είναι αναγκαίο να απομακρυνθούν από κάποιο διάλυμα. Οι ιοντοεναλλάκτες χαρακτηρίζονται από ποσοτικής άποψης χρησιμοποιώντας την έννοια της

χωρητικότητας, η οποία τυπικά ορίζεται ως ο αριθμός των ιοντογενών κέντρων (ionogenic groups) σε γραμμοϊσοδύναμα, τα οποία περιέχονται σε συγκεκριμένη ποσότητα υλικού. Η θεωρητική χωρητικότητα, όπως μόλις ορίστηκε, είναι μια σταθερά η οποία χρησιμοποιείται για το χαρακτηρισμό των ζεολίθων. Ωστόσο, αυτές οι θέσεις ιοντοεναλλαγής (ιοντογενή κέντρα) δεν είναι όλες προσπελάσιμες κατά τη διαδικασία της ιοντοεναλλαγής. Οι ζεόλιθοι, για παράδειγμα, αποκλείουν κάποια ιόντα, τα οποία είναι πολύ μεγάλα για να εισέλθουν μέσα στο αργιλοπυριτικό πλέγμα [14]. Επίσης, κάποιες από τις θέσεις εναλλαγής, οι οποίες συνήθως υπολογίζονται με χημική ανάλυση του υλικού, μπορεί να είναι συστατικά ξένων ενώσεων, όπως διάφορα άλατα, και άρα κακώς προσμετρώνται ως ιοντοεναλλάξιμα ιόντα, ενώ υπάρχουν και περιπτώσεις, όπου κάποιες θέσεις εναλλαγής βρίσκονται σε θέσεις δυσπρόσιτες για τα ιόντα, φαινόμενο το οποίο έχει παρατηρηθεί συχνά στην περίπτωση των ζεολίθων [15].

Από πρακτική άποψη, είναι πιο σημαντικό να προσδιοριστεί ο αριθμός αυτών των ιόντων, που μπορούν να ροφηθούν ή να εναλλαχθούν, παρά η θεωρητική χωρητικότητα. Η φαινόμενη ή ενεργή ιοντοεναλλακτική ικανότητα (χωρητικότητα), η οποία μετράται με ιοντοεναλλακτικές μεθόδους, εκφράζεται ως η ποσότητα των εναλλάξιμων ιόντων του υλικού ανά συγκεκριμένη ποσότητα αυτού και εξαρτάται από τις πειραματικές συνθήκες [16].

Για την περίπτωση των ζεόλιθων, ένας από τους συνήθεις τρόπους μέτρησης της ολικής ή θεωρητικής χωρητικότητας, όπως προαναφέρθηκε, είναι η χημική ανάλυση του υλικού και ισοδυναμεί με το άθροισμα των γραμμοϊσοδυνάμων των κατιόντων Na, Ca, K και Mg ανά γραμμάριο υλικού [15, 17].

Εκτός από τις πιο πάνω έννοιες, χρήσιμες θεωρούνται και οι πιο κάτω:

- το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής για το κάθε μέταλλο, το οποίο όπως αποδεικνύεται πειραματικά δεν συμπίπτει για όλα τα μέταλλα, αλλά είναι αποτέλεσμα της δομής του μετάλλου σε συνδυασμό με την ιδιαίτερη δομή του ιοντοεναλλάκτη. Υπολογίζεται με διαδοχικές ισορροπήσεις έως την πλήρη εναλλαγή (κορεσμό) του υλικού στο μέταλλο που εξετάζεται και υπό τις συνθήκες θερμοκρασίας και συγκέντρωσης που ενδιαφέρουν
- το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής σε ομοϊοντική μορφή, το οποίο ισοδυναμεί με τα περιεχόμενα γραμμοϊσοδύναμα Na ανά γραμμάριο υλικού, όπως αυτά προκύπτουν από χημική ανάλυση του υλικού, αφού πρώτα αυτό υποχρεωθεί σε εκτενή εναλλαγή με ιόντα Na, υπό έντονες συνθήκες, ώστε να αντικατασταθούν όλα τα ιόντα της στερεάς φάσης.

Εν γένει τα παραπάνω μεγέθη, όπως θα αποδειχθεί και πειραματικά, δε συμπίπτουν. Το κάθε ένα από αυτά όμως δίνει διαφορετικές πληροφορίες και έχει ιδιαίτερη χρήση κατά την επεξεργασία μοντέλων και πειραμάτων:

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

- η μέγιστη θεωρητική χωρητικότητα (TEC) είναι χρήσιμη για μια πρώτη σύγκριση μεταξύ διαφορετικών υλικών και σε θεωρητικές προσεγγίσεις
- η ενεργή χωρητικότητα (EEC) είναι χρήσιμη για πειραματική σύγκριση, τόσο μεταξύ υλικών όσο και μεταξύ προκατεργασιών ή διαφορετικών μετάλλων
- το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής (MEL) είναι χρήσιμο για σύγκριση μεταξύ διαφορετικών μετάλλων, για την ανάλυση των ισόθερμων ιοντοεναλλαγής και τη λειτουργία σε κλίνη
- το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής ομοιοντικής μορφής (MEL_o) είναι χρήσιμο για την ανάλυση των μοντέλων κινητικής, αφού δίνει το μέγιστο επίπεδο εναλλαγής, το οποίο μπορεί να φτάσει το υλικό υπό έντονες συνθήκες (υψηλές συγκεντρώσεις και θερμοκρασίες) [18].

4.3.3. Ιοντοεναλλαγή στους ζεόλιθους

Οι φυσικοί ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από δυο είδη πορώδους:

- το κύριο (μικροπορώδες, <20 Angstrom) και
- το δευτερεύον (μεσοπορώδες 20-200 Angstrom και μακροπορώδες >200 Angstrom)

Οι μικρόποροι και μεσόποροι είναι υπεύθυνοι για τα φαινόμενα προσρόφησης και οι μακρόποροι παίζουν το ρόλο της “οδικής” αρτηρίας προς τα σημεία προσρόφησης του στερεού. Το κύριο πορώδες είναι αποτέλεσμα της ιδιαίτερης κρυσταλλικής δομής των ζεολιθικών σωματιδίων, τα οποία με τη σειρά τους είναι εξαρτώμενα από τη σύσταση του ζεόλιθου. Η μήτρα (matrix), η οποία εισέρχεται μεταξύ των ζεολιθικών σωματιδίων, είναι ο λόγος της εμφάνισης του δευτερεύοντος πορώδους [19]. Η διάμετρος των ανοιγμάτων μέσα στην κύρια πορώδη δομή ποικίλει ανάμεσα στα 3 και 6 Angstrom. Η διάσταση αυτή των ανοιγμάτων προσδίδει στους ζεόλιθους τη σημαντικότερη ίσως ιδιότητά τους, αυτή του μοριακού κόσκινου (molecular sieve).

Πάντως, πρέπει να γίνει ένας διαχωρισμός ανάμεσα στους μεγάλους κρυστάλλους (crystals) ζεόλιθων που προέρχονται από ορυκτά ηφαιστιογενών κοιτασμάτων (volcanic rock minerals) και στις γενικές πορώδεις δομές των ζεόλιθων σε μορφή σκόνης (powders) ή σφαιριδίων (pellets), που είναι συνθετικοί ή προέρχονται από ιζηματογενή κοιτάσματα (sedimentary zeolites) και οι οποίοι περιέχουν διάφορες προσμίξεις [19]. Η δεύτερη κατηγορία ζεόλιθων είναι εκείνοι που παρουσιάζουν τα

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

δυο είδη πορώδους που αναφέρθηκαν παραπάνω. Αυτός ο σημαντικός διαχωρισμός γίνεται και στη βιβλιογραφία [20], ανάμεσα σε καθαρούς ζεολιθικούς κρυστάλλους (single crystals) και ζεόλιθους συγκεκριμένου μεγέθους, οι οποίοι αποτελούνται από συνάθροιση συγκολλημένων κρυστάλλων (bundles of cemented zeolites). Αυτοί οι τελευταίοι περιέχουν κατά ένα μεγάλο ποσοστό εξωτερικό, των κρυστάλλων, πορώδες (intercrystalline voids) και κατά ένα μικρότερο ποσοστό εσωτερικό (κρυσταλλικό) πορώδες (intracrystalline voids). Σημειώνεται, επίσης, σε αυτό το σημείο ότι η συντριπτική πλειοψηφία των φυσικών ζεόλιθων πρακτικά προέρχονται από ιζηματογενή κοιτάσματα και άρα αποτελούνται από συγκολλημένους κρυστάλλους και διάφορες προσμίξεις [20,21].

Τα ελεύθερα ανοίγματα (free apertures) του ενυδατωμένου κρυστάλλου του κλινοπτινόλιθου είναι τρία σε μορφή δακτυλίων με διαστάσεις: 4.4×7.2, 4.1×4.7 και 4×5.5 Angstrom [19]. Όμως, όσον αφορά τη διάχυση ενός μορίου ή ιόντος μέσα στο σύστημα καναλιών (channel system) του κρυστάλλου του κλινοπτινόλιθου, αυτή επιτρέπεται μόνο στο επίπεδο. Δηλαδή υπάρχει η δυνατότητα διδιάστατης διάχυσης ανάμεσα στα συνδεδεμένα κανάλια με διαστάσεις: 4.4×7.2 και 4.1×4.7 Angstrom [21] και το τρίτο κανάλι συνδέει τα άλλα δυο με διαστάσεις 4×5.5.

Στον παρακάτω πίνακα, παρουσιάζονται οι διαστάσεις των καναλιών για άλλους φυσικούς (φ) και συνθετικούς (σ), καθώς και οι διαστάσεις των πόρων άλλων προσροφητικών υλικών (π) για σύγκριση:

Πίνακας 4.1: Διαστάσεις καναλιών διαφόρων υλικών.

Ζεόλιθος	Διαστάσεις δικτύου μικροπόρων (Angstrom)
Natrolite (φ)	2.6×3.9
Phillipsite (φ)	4.2×4.4, 2.8×4.8
Mordenite (φ)	6.7×7, 2.9×5.7
Chabazite (φ)	3.6×3.7
Analcime (φ)	2.6
Ferrierite (φ)	4.3×5.5, 3.4×4.8
Erionite (φ)	3.6×5.2
Zeolite 13X (σ)	8

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Linde L (σ)	7.1
Zeolite 5A (σ)	4.3
Zeolite 4A (σ)	3.9
Linde F (σ)	3.7
Zeolite HS (σ)	2.2
Silica gel (π)	>10
Activated alumina (π)	>8
Activated carbon (π)	>6

Το μέγεθος των πόρων αυτών των υλικών βρίσκεται στην περιοχή του μεγέθους διαφόρων κοινών μορίων, όπως του αζώτου (3.64 Å), του μεθανίου (3.8 Å), του νερού (2.8 Å) και του διοξειδίου του άνθρακα (4.2 Å) [13, 22, 23, 24]. Για το λόγο αυτό, τα υλικά αυτά πολλές φορές χαρακτηρίζονται ως μοριακά κόσκινα, καθώς μπορούν να διαχωρίσουν μίγματα μορίων βάσει του μεγέθους τους.

Όσον αφορά την ιοντοεναλλαγή, το μέγεθος των ιόντων βρίσκεται, επίσης, στο ίδιο εύρος με αυτό των πόρων, αλλά με μια σημαντική ιδιαιτερότητα, αφού τα ιόντα στα υδατικά τους διαλύματα δεν βρίσκονται ελεύθερα αλλά ενυδατωμένα, περιβαλλόμενα από μόρια νερού τα οποία είναι τόσα περισσότερα όσο μικρότερο είναι το μέγεθος και μεγαλύτερο το φορτίο του ιόντος. Στον ακόλουθο πίνακα παρουσιάζονται οι διαστάσεις των ιόντων, που αφορούν τις εφαρμογές των ζεόλιθων [18]:

Πίνακας 4.2: Διαστάσεις των ιόντων.

Ιόν	Ιοντική διάμετρος (Angstrom)	Ενυδατωμένη διάμετρος (Angstrom)
Li ⁺	1.2	21.26
Na ⁺	1.9	15.8
K ⁺	2.66	10.64
Cs ⁺	3.38	10.1

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Ca ²⁺	1.98	19.2
Mg ²⁺	1.3	21.6
Co ²⁺	1.44	8.46
Ni ²⁺	1.4	8.08
Cu ²⁺	1.64	8.38
Zn ²⁺	1.48	8.6
Cd²⁺	1.94	8.52
Pb ²⁺	2.64	8.02
Zn ²⁺	1.66	8.6
NH ₄ ⁺	2.8	10.74

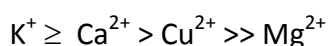
Το αποτέλεσμα είναι ότι, υπό την επίδραση ενός ηλεκτρικού πεδίου, όσο μικρότερη είναι η πραγματική ακτίνα του ιόντος τόσο μικρότερη θα είναι η ταχύτητά του και η ευκινησία του, δεδομένου ότι αυξανόμενη της στοιβάδας διαλύτωσης αυξάνει η αντίσταση τριβής [25]. Μοναδική εξαίρεση αποτελούν τα υδροξυλιόντα και τα υδροξόνια που, ενώ το μέγεθός τους είναι πολύ μικρό, παρουσιάζουν πολύ μεγάλες τιμές ταχυτήτων και ευκινησιών.

Τα ενυδατωμένα ιόντα έχουν τόσο μεγάλες διαστάσεις που δεν θα έπρεπε να διαπερνούν τα κανάλια των μικροπόρων των συνήθων φυσικών ζεόλιθων. Παρόλα αυτά, είναι γνωστό ότι τα διαπερνούν. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [13], στους ζεόλιθους η παρεμπόδιση εισόδου σε ιόντα (*exclusion*) εξαρτάται από το μέγεθος του μη διαλυτωμένου ιόντος (*nonsolvated ion*), αφού οι δυνάμεις (ηλεκτροστατικές) που εμφανίζονται στο πλέγμα (*lattice forces*) είναι αρκετά ισχυρές, ώστε να υπερνικήσουν τη διαλύτωση τους. Βεβαίως, αυτό αφορά τα κατιόντα, διότι τα ανιόντα λόγω της άπωσης από το αρνητικά φορτισμένο πλέγμα δεν εισέρχονται βαθιά μέσα στη δομή του ζεόλιθου και πρέπει να διατηρούν τα μόρια νερού που τα περιβάλλουν. Η αποβολή των μορίων νερού από τα ιόντα αναφέρεται και στη βιβλιογραφία [9], αλλά σημειώνεται ότι η αποβολή μπορεί να είναι μερική και οφείλεται σε μηχανικούς λόγους στην προσπάθεια του ιόντος να περάσει μέσα από στενώματα στο ζεολιθικό πλέγμα. Επίσης, στη βιβλιογραφία [26] σημειώνεται ότι τα μόρια του ζεολιθικού νερού (*structural water*) του κλινοπτινόλιθου είναι, σχετικά με άλλους ζεόλιθους, χαλαρά συνδεδεμένα με το πλέγμα με αποτέλεσμα να μπορούν να ασκούν μια επιπλέον αντίσταση στην κίνηση κάποιων ιόντων, τα οποία έχουν έντονη τάση για ενυδάτωση, όπως π.χ. το λίθιο, ενώ αντιθέτως το καίσιο, το οποίο

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

δεν εμφανίζει έντονη τάση για ενυδάτωση, μπορεί κάτω από τις ίδιες συνθήκες να κινηθεί πιο άνετα. Τα ενυδατωμένα ιόντα, τα οποία έχουν διαστάσεις μεγαλύτερες από το άνοιγμα των πόρων για να περάσουν πρέπει αναγκαστικά να εναλλάξουν (exchange) ή να αποβάλλουν τα περιβάλλοντα νερά τους ή κάποια από αυτά, ώστε να εισέλθουν τελικά στο ζεολιθικό κρύσταλλο [18].

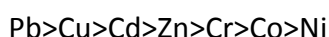
Η ενυδάτωση του ιόντος και κατ' επέκταση η ενέργεια ενυδατώσεως συμφωνούν με τη σειρά εκλεκτικότητας των ιόντων για τους περισσότερους ζεόλιθους. Μια σχετική με το θέμα μελέτη παρουσιάστηκε στη βιβλιογραφία. Ο κλινοπτινόλιθος και ο εριονίτης παρουσιάζουν την ακόλουθη σειρά εκλεκτικότητας:



Ενώ η ελεύθερη ενέργεια ενυδατώσεως (energy of hydration kcal/mol) ακολουθεί την σειρά:



Στη μελέτη αυτή παρουσιάζεται ως εξήγηση η σειρά αυτή της ενέργειας ενυδάτωσης για την εμφανιζόμενη σειρά εκλεκτικότητας, όπου σημειώνεται πως είναι ενδεικτική η δυσκολία που παρουσιάζεται στην απομάκρυνση μορίων νερού από το ιόν του μαγνησίου σε σχέση με τη θέση του στην σειρά εκλεκτικότητας. Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγει και άλλη μελέτη με ευλανδίτη για τα κατιόντα Ca^{2+} , Li^+ , Na^+ , K^+ , Cs^+ , Mg^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} και Ag^+ . Με εξαίρεση τον άργυρο, τα υπόλοιπα επτά μέταλλα είναι διατεταγμένα με την σειρά που δείχνουν οι ενθαλπίες ενυδάτωσης, σειρά η οποία είναι τυπική για τον κλινοπτινόλιθο. Σε παρόμοια εργασία για κλινοπτινόλιθο αναφέρεται η εξής πειραματική σειρά εκλεκτικότητας για βαρέα μέταλλα:



Όπως παρουσιάστηκε πιο πάνω, το πεδίο αναγκάζει τα ιόντα να χάσουν τα μόρια νερού που τα περιβάλλουν. Ωστόσο, είναι φανερό ότι η ενυδάτωση των ιόντων μπορεί να επηρεάσει το φαινόμενο της διάχυσης.

Όσον αφορά το μέγεθος των ενυδατωμένων ιόντων, όσο πιο πολλά μόρια νερού έχει ένα ιόν γύρω του τόσο πιο αργά κινείται και άρα στον ανταγωνισμό μεταξύ των ιόντων κατ' αρχήν, και πριν φτάσουν αυτά στα ισχυρά ηλεκτροστατικά πεδία, όποτε και χάνουν τα μόρια νερού, κινείται το ιόν με τη μικρότερη ενυδατωμένη ακτίνα. Είναι προφανές ότι η διαδρομή αφορά όχι μόνο το εξωτερικό διάλυμα, αλλά και κάποια απόσταση μέσα στους μακρόπορους του στερεού.

Όσον αφορά την ενέργεια ενυδάτωσης, είναι φανερό ότι στο σημείο που χάνονται τα μόρια νερού από τα ιόντα, το ιόν που έχει τη μικρότερη ενέργεια ενυδάτωσης θα απελευθερωθεί πιο εύκολα και πιο γρήγορα. Επίσης, τα άνυδρα ιόντα, τα οποία έχουν διαστάσεις μικρότερες από το άνοιγμα των διόδων διάχυσης, θα διαχέονται με ρυθμούς οι οποίοι θα εξαρτώνται από την ενέργεια ενεργοποίησης που χρειάζεται για να προσλάβουν περιβάλλοντα μόρια διαλύτη.

Η προτίμηση του ιοντοεναλλάκτη για ένα ιόν ως προς ένα άλλο εξαρτάται από το αν υπερσχύει η ηλεκτροστατική ενέργεια (coulombic energy) της αλληλεπίδρασης αυτών με το ανιοντικό πλέγμα ή η διαφορά τους στην ελεύθερη ενέργεια ενυδατώσεως. Έτσι, σε ζεόλιθους με χαμηλό λόγο Si/Al, οι οποίοι παρουσιάζουν υψηλό φορτίο πλέγματος (και άρα υψηλότερη χωρητικότητα), η εκλεκτικότητα μειώνεται με την αύξηση της ακτίνας του ιόντος, ενώ σε ζεόλιθους με υψηλό λόγο Si/Al, οι οποίοι παρουσιάζουν χαμηλό φορτίο πλέγματος (και άρα χαμηλότερη χωρητικότητα), η εκλεκτικότητα μειώνεται με την αύξηση (κατά απόλυτη τιμή) της ελεύθερης ενέργειας ενυδάτωσης των ιόντων [18].

4.3.4. Ιοντοεναλλαγή στις αργιλικές ενώσεις

Τρεις είναι οι βασικές αιτίες ιοντοεναλλαγής στις αργίλους:

- Οι σπασμένοι δεσμοί περί των άκρων των αργιλο-πυριτικών μονάδων, που οδηγούν στη δημιουργία πλεονάσματος φορτίου, το οποίο εξισορροπείται μέσω της προσρόφησης κατιόντων. Επομένως, ο αριθμός των σπασμένων δεσμών και κατά συνέπεια η ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα αυξάνει, καθώς το μέγεθος των σωματιδίων των αργίλων ελαττώνεται. Στον καολινίτη και στον χαλοϋσίτη, οι σπασμένοι δεσμοί είναι η βασική αιτία της ιοντοεναλλαγής. Στον ιλλίτη, χλωρίτη, σεπιολίτη και ατταπουλγκίτη, οι σπασμένοι δεσμοί είναι μια από τις σημαντικότερες αιτίες ιοντοεναλλαγής, ενώ γίνεται η βασική όταν τα ορυκτά αυτά εμφανίζουν μεγάλη κρυσταλλικότητα. Στον μοντμοριλλονίτη και βερμικουλίτη, οι σπασμένοι δεσμοί ευθύνονται για ένα σχετικά μικρό ποσοστό της ιοντοεναλλακτικής χωρητικότητας ($\pm 20\%$), ενώ το υπόλοιπο οφείλεται στις υποκαταστάσεις εντός του πλέγματος.
- Οι υποκαταστάσεις εντός της δομής του πλέγματος. Αυτές αφορούν την υποκατάσταση του τετρασθενούς πυριτίου από το τρισθενές αργίλιο εντός του φύλλου των τετραέδρων πυριτίου, καθώς και την υποκατάσταση του τρισθενούς αργιλίου από κάποιο κατιόν μικρότερου σθένους (π.χ δισθενές μαγνήσιο) εντός του φύλλου των οκταέδρων αργιλίου. Οι υποκαταστάσεις αυτές οδηγούν στη δημιουργία πλεονάσματος φορτίου εντός των δομικών μονάδων ορισμένων αργίλων. Το πλεόνασμα φορτίου εξισορροπείται μέσω της προσρόφησης κατιόντων. Τα ιοντοεναλλάξιμα κατιόντα, που προκύπτουν από υποκαταστάσεις εντός του πλέγματος, απαντώνται κυρίως στις σχισμές των κρυσταλλικών επιφανειών. Επειδή το πλεόνασμα φορτίου

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

που προκύπτει από υποκαταστάσεις εντός του φύλλου των οκταέδρων δρα από μεγαλύτερη απόσταση σε σχέση με το φορτίο που προκύπτει από υποκαταστάσεις στο φύλλο των τετραέδρων αναμένεται ότι τα κατιόντα που κατακρατούνται μέσω των τετραεδρικών υποκαταστάσεων συνδέονται με την άργιλο με ισχυρότερη δύναμη σε σχέση με τις δυνάμεις που προκύπτουν μέσω των υποκαταστάσεων στο φύλλο των οκταέδρων. Γενικά, στα αργιλικά ορυκτά οι υποκαταστάσεις εντός του φύλλου των οκταέδρων είναι αυτές που ευθύνονται κατά κύριο λόγο για την ιοντοεναλλαγή. Στον μοντμοριλλονίτη και στον βερμικουλίτη οι υποκαταστάσεις εντός του πλέγματος ευθύνονται περίπου για το 80% της συνολικής χωρητικότητας ιοντοεναλλαγής.

- Τα υδρογόνα των εκτεθειμένων υδροξυλίων, που μπορούν να αντικατασταθούν από ιοντοεναλλάξιμα κατιόντα. Ορισμένες ομάδες υδροξυλίων είναι εκτεθειμένες γύρω από τα σπασμένα άκρα των αργιλικών ορυκτών με αποτέλεσμα η ιοντοεναλλαγή εξαιτίας των σπασμένων δεσμών να αντικαθίσταται μερικώς από την ιοντοεναλλαγή εξαιτίας των υδρογόνων των εκτεθειμένων υδροξυλίων. Αυτή η αιτία είναι σημαντική για τον καολινίτη και τον χαλοϋσίτη, εξαιτίας της παρουσίας φύλλου υδροξυλίων στη μία πλευρά του βασικού επιπέδου σχισμών.

Ο ρυθμός της ιοντοεναλλαγής ποικίλλει ανάλογα:

- με το αργιλικό ορυκτό
- τη συγκέντρωση των κατιόντων
- τη φύση των ανιόντων και
- τη συγκέντρωση των ανιόντων

Γενικά, η αντίδραση ιοντοεναλλαγής στον καολινίτη είναι η πιο ταχεία και γίνεται σχεδόν ακαριαία. Όσον αφορά τον μοντμοριλλονίτη και τον ατταπουλγκίτη, η αντίδραση είναι πιο αργή, ενώ απαιτεί ακόμα μεγαλύτερο χρόνο για να ολοκληρωθεί στην περίπτωση του ιλλίτη. Ο γρήγορος ρυθμός, στην περίπτωση του καολινίτη, εξηγείται από το γεγονός ότι η ιοντοεναλλαγή σ' αυτόν οφείλεται στις εναλλαγές κατιόντων που συμβαίνουν στα άκρα των σωματιδίων του, ενώ στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη η διείσδυση κατιόντων μεταξύ των φύλλων του απαιτεί μεγαλύτερο χρόνο. Ο χλωρίτης και ο βερμικουλίτης έχουν ρυθμό ιοντοεναλλαγής παρόμοιο με του ιλλίτη και του μοντμοριλλονίτη αντίστοιχα. Ο ρυθμός ιοντοεναλλαγής στους ζεόλιθους είναι γενικά μικρότερος σε σχέση με τον αντίστοιχο στις αργίλους, καθώς απαιτείται περισσότερος χρόνος προκειμένου τα κατιόντα να διεισδύσουν στο πορώδες του ζεόλιθου.

Ακολουθεί ο Πίνακας 4.3 με την ιοντοεναλλακτική ικανότητα (χωρητικότητα) ορισμένων αργιλικών ενώσεων. Όλες οι τιμές έχουν ληφθεί σε pH 7.

Πίνακας 4.3. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (χωρητικότητα) ορισμένων αργιλικών ενώσεων.

Αργιλικές ενώσεις	Ιοντοεναλλακτική ικανότητα (meq/100gr)
Καολινίτης	3-15
Χαλοϋσίτης 2H ₂ O	5-10
Χαλοϋσίτης 4H ₂ O	40-50
Μοντμοριλλονίτης	80-150
Ιλλίτης	10-40
Βερμικουλίτης	100-150
Χλωρίτης	10-40
Σεπιολίτης-Ατταπουλγκίτης	20-30

Οι ιοντοεναλλακτική ικανότητα (χωρητικότητα) του καολινίτη και του ιλλίτη αυξάνει, καθώς το μέγεθος των σωματιδίων τους ελαττώνεται, ενώ του μοντμοριλλονίτη δεν επηρεάζεται σημαντικά από το μέγεθος των σωματιδίων. Σε αργιλικά ορυκτά, όπως ο καολινίτης και ο ιλλίτης στα οποία η ιοντοεναλλαγή οφείλεται κατά κύριο λόγο στους σπασμένους δεσμούς, είναι αναμενόμενο η ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων να προκαλεί αύξηση της ιοντοεναλλακτικής τους χωρητικότητας. Στην περίπτωση του μοντμοριλλονίτη, όπου η ιοντοεναλλαγή λαμβάνει χώρα μεταξύ των φύλλων του, το μέγεθος των σωματιδίων ελάχιστα επηρεάζει την ιοντοεναλλακτική χωρητικότητα. Ωστόσο, σε ορισμένους μοντμοριλλονίτες, κυρίως λόγω της θέσης των υποκαταστάσεων του πλέγματος και της φύσης του ιοντοεναλλάξιμου κατιόντος, είναι δυνατόν να αυξηθεί η πρόσβαση των κατιόντων στο πλέγμα του με την ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων και επομένως να προκύψει αύξηση της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας.

Όσον αφορά τη θερμοκρασία, η επίδρασή της στην ιοντοεναλλαγή είναι σχετικά μικρή. Γενικά, αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει το ρυθμό της ιοντοεναλλαγής κατά ένα μικρό ποσοστό. Ωστόσο, τα μειονεκτήματα της θέρμανσης αντισταθμίζουν τα πλεονεκτήματά της εξαιτίας της αυξημένης διαλυτότητας ορισμένων συστατικών σε υψηλές θερμοκρασίες.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΔΙΑΛΕΙΠΟΝΤΟΣ ΕΡΓΟΥ ΚΑΙ ΚΛΙΝΕΣ ΙΟΝΤΟΕΝΑΛΛΑΓΗΣ

5.1. Αντιδραστήρες διαλείποντος έργου

Η λειτουργία των αντιδραστήρων διαλείποντος έργου είναι ασυνεχής. Είναι κλειστά ή ανοικτά δοχεία που φορτώνονται με τα αντιδραστήρια και το σύστημα αφήνεται να αντιδράσει στις προκαθορισμένες συνθήκες επί καθορισμένο χρονικό διάστημα [27].

Όταν αναφερόμαστε σε αντιδραστήρα διακοπτόμενης λειτουργίας σταθερού όγκου, στην ουσία αναφερόμαστε στον όγκο αντιδρώντος μείγματος και όχι στον όγκο του αντιδραστήρα. Επομένως, ο όρος αυτός στην πραγματικότητα σημαίνει ένα αντιδρών σύστημα σταθερής πυκνότητας [28].

Σε ένα σύστημα σταθερού όγκου, η μέτρηση της ταχύτητας της αντίδρασης ενός συστατικού i εκφράζεται από τη σχέση:

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} = \frac{d(N_i/V)}{dt} = \frac{dC_i}{dt}$$

ή για ιδανικά αέρια, όπου

$$C = p/RT \Rightarrow r_i = \frac{1}{RT} \frac{dp_i}{dt}$$

όπου: r_i : ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του συστατικού i ,

N_i : τα μόρια του συστατικού i που υπάρχουν στον αντιδραστήρα όγκου V ,

C_i : συγκέντρωση του συστατικού i ,

p_i : πυκνότητα του συστατικού i ,

R : παγκόσμια σταθερά αερίων,

T : θερμοκρασία διεξαγωγής της διεργασίας.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Συνεπώς, η ταχύτητα της αντίδρασης οποιουδήποτε συστατικού δίνεται από το ρυθμό μεταβολής της συγκέντρωσης ή της μερικής πίεσης αυτού [28].

Ένας άλλος χρήσιμος όρος, είναι αυτός της κλασματικής μετατροπής, ή το κλάσμα του κάθε αντιδρώντος, π.χ. του A, που μετατράπηκε σε κάτι άλλο ή το κλάσμα του A που αντέδρασε. Αυτό ονομάζεται *μετατροπή του A* και συμβολίζεται με X_A .

Υποθέτουμε ότι N_{A_0} είναι η αρχική ποσότητα του συστατικού A στον αντιδραστήρα τη χρονική στιγμή $t=0$ και N_A είναι η ποσότητα σε χρόνο t . Τότε η μετατροπή του A σε σύστημα σταθερού όγκου δίνεται από τη σχέση [28]:

$$X_A = \frac{N_{A_0} - N_A}{N_{A_0}} = 1 - \frac{N_A/V}{N_{A_0}/V} = 1 - \frac{C_A}{C_{A_0}}$$

και

$$dX_A = -\frac{dC_A}{C_{A_0}}$$

Στην συνέχεια ακολουθούν συνοπτικά τα ισοζύγια μάζας για αντιδραστήρα διαλείποντος έργου.

Ισοζύγια μάζας για αντιδραστήρα διαλείποντος έργου για το συστατικό A [27]:

$$\frac{d}{dt}(V_R \cdot C_A) = \frac{d}{dt} N_A = r_A \cdot V_R$$

$$\frac{d}{dt} x = \frac{-r_A(x, T) \cdot V_R}{N_{A_0}}$$

όπου: N_A : τα μόρια του A που υπάρχουν στον αντιδραστήρα όγκου V_R ,

r_A : ο ρυθμός παραγωγής ή κατανάλωσης του A,

T: η θερμοκρασία διεξαγωγής της διεργασίας

5.2. Στήλες ιοντοεναλλαγής

5.2.1. Γενικά στοιχεία

Η πλειονότητα των διεργασιών ιοντοεναλλαγής εφαρμόζονται σε στήλες, είτε εργαστηριακών ή πιλοτικών διαστάσεων. Η συγκέντρωση του εξερχόμενου ρεύματος και η μεταβολή της με το χρόνο εξαρτώνται από τις ιδιότητες του προσροφητικού, τη συγκέντρωση του ρεύματος εισόδου και τις συνθήκες του πειράματος.

Η κινητική της ιοντοεναλλαγής στη στήλη είναι ιδιαίτερα περίπλοκη και αναλύσεις σε συστήματα διαλείποντος έργου απέδειξαν ότι λύσεις ακόμη και για ένα τέτοιο απλό σύστημα δίνονται για συγκεκριμένες περιπτώσεις. Η ανάπτυξη γενικευμένης θεωρίας είναι αδύνατη και κάθε σύστημα πρέπει να αντιμετωπίζεται αυτόνομα.

Οι συνθήκες υπό τις οποίες γίνεται ιοντοεναλλαγή στη στήλη είναι ευνοϊκότερες από του συστήματος διαλείποντος έργου, δεδομένου ότι όσο το διάλυμα κατέρχεται στη στήλη έρχεται συνεχώς σε επαφή με καινούργιο υλικό. Επομένως, περνάει από διαδοχικές ατελείς ισορροπίες. Όταν το διάλυμα τροφοδοτείται στη στήλη πρώτη φορά, θα εναλλάξει τα ιόντα του σε σχετικά μικρού πάχους ζώνη στην κορυφή της κλίνης. Με τη συνέχιση της παροχής διαλύματος η ζώνη ιοντοεναλλαγής κατέρχεται, μέχρι τον πυθμένα της στήλης, όπου το υλικό έχει πλέον εξαντληθεί.

Κατά κανόνα, επιδιώκεται η όσο το δυνατό αποδοτικότερη χρήση του υλικού. Το μέγεθος που ποσοτικοποιεί τον παραπάνω στόχο ορίζεται ως:

βαθμός χρήσης: το κλάσμα του ιοντοεναλλακτικού υλικού που χρησιμοποιείται για εναλλαγή

και εξαρτάται από τον ρυθμό ιοντοεναλλαγής, τις πειραματικές συνθήκες και την εκλεκτικότητα του υλικού [29].

5.2.2. Επίδραση ρυθμού ιοντοεναλλαγής

Οποιοδήποτε κλάσμα όγκου διαλύματος είναι σε επαφή με στοιχειώδες στρώμα υλικού για ορισμένο χρονικό διάστημα το οποίο είναι συνήθως ανεπαρκές για την επίτευξη τοπικής ισορροπίας γιατί η ιοντοεναλλαγή δεν προχωρά με τους ταχύτερους ρυθμούς της καθόδου της ροής. Το αποτέλεσμα είναι η πλάτυνση του κατερχόμενου μετώπου. Η τοπική ισορροπία επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός ιοντοεναλλαγής είναι αυξημένος ενώ ο ρυθμός καθόδου του μετώπου χαμηλός.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Για το λόγο αυτό, στην υπάρχουσα βιβλιογραφία οι χρησιμοποιούμενες παροχές κυμαίνονται από 4-20 BV/h. Βεβαίως, η μείωση της ροής δεν έχει αποτέλεσμα όταν το ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση μέσω του οριακού στρώματος γιατί μειώνεται ταυτόχρονα ο ρυθμός αυτός ο οποίος είναι και βραδύτερος.

Επίσης, πολύ χαμηλός ρυθμός ροής προκαλεί πλάτυνση του μετώπου λόγω αξονικής διασποράς η οποία προκαλείται από τη διάχυση κατά Fick των εναλλάξιμων ιόντων. Εξαρτάται δε από το χρόνο παραμονής και την κινητικότητα των παραπάνω ιόντων. Αντίστοιχα χρησιμοποιούνται μικρές κοκκομετρίες γιατί οι συντελεστές διάχυσης είναι υψηλότεροι στις περιπτώσεις αυτές αν και αυξάνουν την πτώση πίεσης [29].

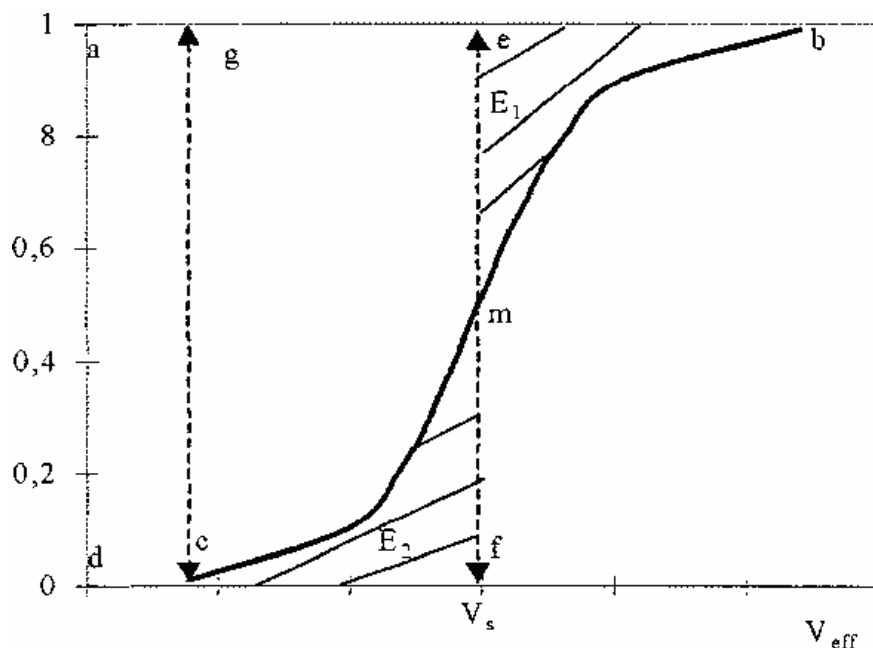
5.2.3. Ποιοτική ανάλυση διεργασιών κλίνης

Τα φαινόμενα της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης αν και είναι από φυσικοχημικής απόψεως διαφορετικά, στις διεργασίες κλίνης αντιμετωπίζονται πανομοιότυπα χωρίς προβλήματα [30, 31-33].

5.2.3.1. Χαρακτηριστικά καμπύλης εξόδου

Έστω κλίνη η οποία έχει πληρωθεί με ιοντοεναλλακτικό υλικό συνολικής χωρητικότητας q_{max} . Έστω επίσης ότι περνάει μέσα από αυτήν ένα διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης C_0 το οποίο περιέχει ένα συστατικό προς εναλλαγή (ψ). Τότε στην κλίνη σχηματίζεται μια ζώνη εναλλαγής, μέσα στην οποία γίνεται η δράση: πριν από αυτή το υλικό είναι κορεσμένο και μετά από αυτή το διάλυμα περνάει χωρίς να περιέχει καθόλου τη διαλυμένη ουσία (ψ) [34,35]. Αυτή η ζώνη εναλλαγής μετατοπίζεται προς την έξοδο της κλίνης και έτσι προοδευτικά εμφανίζεται και το ιόν του διαλύματος (ψ): η στιγμή από την οποία και ύστερα εμφανίζεται το ιόν (ψ) ονομάζεται *σημείο διασπάσεως* (breakpoint, σημείο c) και η καμπύλη συγκέντρωσης εξόδου του $(C/C_0) - (V_{eff})$, ονομάζεται *καμπύλη εξόδου (breakthrough curve)* [30, 31, 36]. Η χαρακτηριστική καμπύλη εξόδου παρουσιάζεται στο επόμενο σχήμα:

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών



Σχήμα 5.1: Καμπύλη εξόδου κλίνης.

Με τη βοήθεια του **Σχήματος 5.1**, ορίζονται τα πιο κάτω χρήσιμα μεγέθη [34]:

- *Δυναμική χωρητικότητα (breakthrough capacity):* είναι το ποσόν των ιόντων (ψ) που έχουν εναλλαχθεί ως το σημείο c και είναι ανάλογη της περιοχής adcg.
- *Ολική ή λειτουργική χωρητικότητα (overall/ operating capacity):* είναι το ποσόν των ιόντων (ψ) που έχουν εναλλαχθεί ως το σημείο b, δηλαδή ως το σημείο κορεσμού της κλίνης και είναι ανάλογη της περιοχής adcb. Αυτή η χωρητικότητα θεωρητικά είναι ίση με τη χωρητικότητα του υλικού όπως αυτή μπορεί να υπολογιστεί από την εξίσωση ισορροπίας, σε σύστημα διαλείποντος έργου.
- *Βαθμός χρησιμοποίησης της κλίνης (degree of utilization):* είναι το πηλίκο της δυναμικής προς την ολική χωρητικότητα. Επειδή στην πράξη η λειτουργία της κλίνης διακόπτεται όταν εμφανιστεί το ιόν (ψ) στην έξοδο (σημείο c), ο βαθμός χρησιμοποίησης της κλίνης αντιστοιχεί στο ποσοστό του υλικού της κλίνης που χρησιμοποιήθηκε ως αυτό το σημείο.

Γενικά, μέσα σε κάποια όρια, υψηλός βαθμός χρησιμοποίησης επιτυγχάνεται υπό τις εξής συνθήκες [34, 37]:

- Ισχυρή προτίμηση του ιοντοεναλλάκτη για το ιόν (ψ) και αυτό συμβαίνει σε συστήματα με ευνοϊκή ισορροπία (favorable equilibrium)
- Μικρό και ομοιόμορφο μέγεθος των σωματιδίων
- Υψηλή χωρητικότητα του ιοντοεναλλάκτη
- Υψηλή θερμοκρασία
- Χαμηλό ρυθμό ροής

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

- Αραιά διαλύματα και
- Μεγάλο μήκος κλίνης ή υψηλό λόγο μήκους κλίνης προς διάμετρο κλίνης (aspect ratio)

Όλα τα πιο πάνω οδηγούν ουσιαστικά σε μια απότομη καμπύλη εξόδου, χωρίς ουρές οι οποίες μπορούν να προκύψουν από: χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης είτε στη φάση του στερεού, οπότε παρουσιάζεται το λεγόμενο *ουριαίο τμήμα* στο τέλος της καμπύλης εξόδου (tailing), είτε χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης στη φάση του υγρού, οπότε παρουσιάζεται η λεγόμενη διαρροή στην αρχή της καμπύλης εξόδου (leakage) είτε από προβλήματα ροής (μη ιδανική ροή) [34, 37].

Στη βιβλιογραφία [38] γίνεται συζήτηση, βάσει μοντέλων, για την επίδραση της αξονικής διασποράς στην καμπύλη εξόδου σε σύστημα που ακολουθεί γραμμική εξίσωση ισορροπίας και ελέγχον στάδιο είναι ο συνδυασμός διάχυσης στο υγρό και στο στερεό. Φαίνεται ότι η επίδραση της αξονικής διασποράς στην καμπύλη εξόδου είναι να την ανοίγει και στις δύο άκρες της, δίνοντας όμως μια μεγαλύτερη ουρά στο τέλος της. Στο ίδιο συμπέρασμα καταλήγει και η βιβλιογραφία [39], μετά από μελέτη συστήματος που ακολουθεί αναντίστρεπτη ισορροπία, όταν ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση στο στερεό. Όταν όμως το ελέγχον στάδιο είναι η διάχυση στο υγρό το αποτέλεσμα είναι να εμφανιστεί η ουρά στην αρχή της καμπύλης, ενώ όταν ελέγχουν και τα δύο είδη διάχυσης τότε επηρεάζεται όλη η καμπύλη. Για την επίδραση της μη ιδανικής ροής γίνεται αναφορά στο επόμενο κεφάλαιο. Στη βιβλιογραφία [40] γίνεται, μέσω μοντέλων, μια σχετική μελέτη και ένα από τα βασικά συμπεράσματα είναι ότι σε συστήματα με ευνοϊκή ισορροπία, και όταν ελέγχει τη διεργασία η διάχυση στο στερεό, η χαμηλή ροή επιφέρει προβλήματα λόγω της εμφάνισης της αξονικής διασποράς, με αποτέλεσμα την εμφάνιση ουράς στην αρχή της καμπύλης εξόδου. Φαίνεται δηλαδή ότι τόσο το ελέγχον στάδιο (υγρό- στερεό) όσο και το είδος της ισορροπίας επηρεάζει τον τρόπο που επιφέρει αλλαγές η αξονική διασπορά στην καμπύλη εξόδου. Να σημειωθεί ότι η απαίτηση για χαμηλούς ρυθμούς ροής μπορεί να έχει και αντίθετα αποτελέσματα αφού γενικά η χαμηλή ροή ευνοεί την εμφάνιση μη ιδανικής ροής. Τέλος, η καμπύλη εξόδου 'ανοίγει' (πλάτος c- b) όσο λιγότερο ευνοϊκή είναι η ισορροπία [30, 34].

Η πιο σοβαρή ουρά είναι αυτή στην αρχή της καμπύλης εξόδου, αφού η αρχή της καμπύλης είναι αυτή που καθορίζει τη δυναμική χωρητικότητα και άρα το βαθμό χρησιμοποίησης της κλίνης. Πειραματικά φαίνεται πάντως πως ακόμη και αν ελέγχει η διάχυση μέσα στο στερεό μπορεί να επηρεάσει και την αρχή της καμπύλης εξόδου εμφανίζοντας μια μικρότερη ουρά σε αυτό το τμήμα [37, 41].

5.2.3.2.Εξισώσεις κινητικής

Στις σχέσεις κινητικής και στα ισοζύγια μάζας για να απαλειφθούν τα μεγέθη που αναφέρονται στη διεπιφάνεια στερεού- υγρού και της ισορροπίας αυτών, και να παραμείνουν μόνο συγκεντρώσεις στην κύρια μάζα των φάσεων (bulk concentrations) χρειάζεται να εισαχθούν οι σχέσεις ισορροπίας. Στην ανάλυση των εξισώσεων στη βιβλιογραφία βασικά έχουν χρησιμοποιηθεί οι δύο σχέσεις ισορροπίας, η Langmuir και η Freundlich εκ των οποίων η πρώτη έχει χρησιμοποιηθεί κυρίως για αέρια και η δεύτερη για υγρά.

Οι ισόθερμες προσρόφησης εφαρμόζονται όταν το ποσό του μετάλλου που προσροφάται στο μέσο προσρόφησης είναι ίσο με αυτό που εκροφάται. Οι ισόθερμες προσρόφησης απεικονίζονται διαγραμματικά συναρτήσει της συγκέντρωσης του μετάλλου στη στερεά φάση (q_e) και της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (C_e). Οι ισόθερμες προσρόφησης περιγράφουν το μηχανισμό προσρόφησης της διαλυμένης ουσίας (καδμίου) πάνω στο μέσο προσρόφησης (ορυκτά) και είναι καθοριστικής σημασίας κατά τη βελτιστοποίηση στο σχεδιασμό διεργασιών προσρόφησης.

Η ισόθερμη Langmuir δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

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

που η γραφική της μορφή είναι

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

όπου C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του καδμίου στο διάλυμα (mg/L), q_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του καδμίου πάνω στο προσροφητικό μέσο (mg/g), q_m είναι η μέγιστη ποσότητα μεταλλικών ιόντων που προσροφώνται (mg/g) και K_L (L/mg) είναι σταθερά της ισόθερμης Langmuir. Το διάγραμμα του C_e/q_e σε συνάρτηση με το C_e χρησιμοποιείται για τον καθορισμό των παραμέτρων q_m and K_L του μοντέλου. Το μοντέλο αυτό έχει ως παραδοχή πως η προσρόφηση πραγματοποιείται σε ένα στρώμα, πως όλες οι διαθέσιμες θέσεις είναι ομοιογενείς και πως δεν υπάρχουν αλληλεπιδράσεις των μορίων που προσροφώνται με τις γειτονικές θέσεις. Επιπλέον, όλες οι θέσεις είναι πανομοιότυπες και ενεργειακά ισοδύναμες και η ενέργεια προσρόφησης είναι σταθερή και δεν εξαρτάται από το βαθμό κάλυψης των ενεργών θέσεων προσρόφησης.

Η ισόθερμη Freundlich είναι ένα εμπειρικό μοντέλο και μπορεί να εφαρμοστεί για προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες για να περιγράψει προσρόφηση πολλαπλών στρωμάτων. Παραδοχή αυτού του μοντέλου είναι πως η κατανομή της

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

ενέργειας των θέσεων προσρόφησης μειώνεται εκθετικά και δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}}$$

Η γραμμική της μορφή είναι

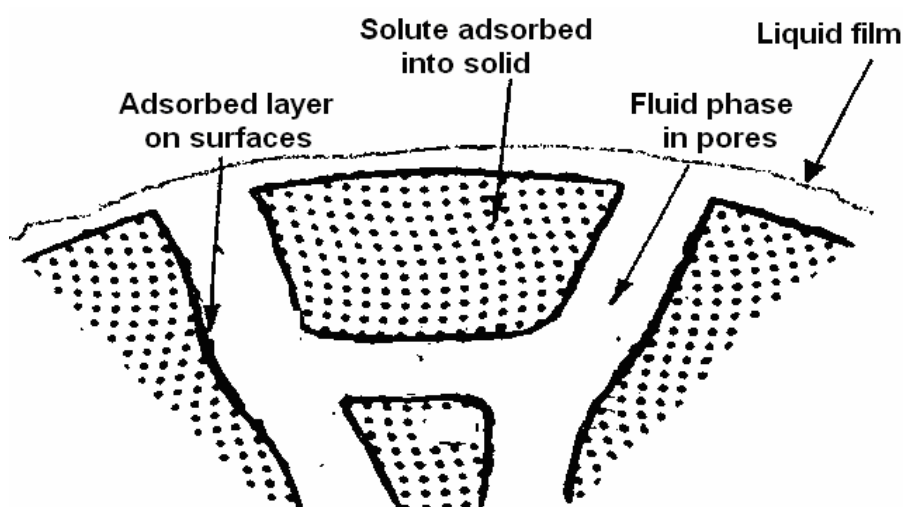
$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e$$

όπου K_F είναι μια σταθερά σχετική με την προσροφητική ικανότητα και n είναι μια σταθερά εγγύτητας. Για $n < 1$ η διεργασία της προσρόφησης είναι χημική, ενώ για $n > 1$ η προσρόφηση είναι φυσική διεργασία. Για $n = 1$, η προσρόφηση είναι γραμμική. Το διάγραμμα του $\ln q_e$ ως προς το $\ln C_e$ χρησιμοποιείται για να καθοριστούν οι παράμετροι K_F και n του μοντέλου.

Γενικά, όσον αφορά στην κινητική, θεωρούνται τρία στάδια:

- Διάχυση με συναγωγή στο υγρό οριακό στρώμα, το οποίο είναι προσκολλημένο στην εξωτερική επιφάνεια του κάθε σωματιδίου του στερεού (liquid film diffusion)
- Διάχυση στους πόρους του στερεού (pore diffusion)
- Διάχυση στην επιφάνεια του στερεού, εσωτερικά και εξωτερικά (solid film diffusion)

Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζονται γραφικά οι τρεις περιοχές διάχυσης:



Σχήμα 5.2: Περιοχές διάχυσης.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Για το κάθε ένα στάδιο ισχύει και μια εξίσωση η οποία συνδέει τη συγκέντρωση στο υγρό με τη συγκέντρωση στο στερεό ή τη διεπιφάνεια μεταξύ στερεού – υγρού. Υπάρχουν δύο προσεγγίσεις: μια η οποία θεωρεί γραμμικές σχέσεις κινητικής (linear driving forces- LDF), ενώ η άλλη χρησιμοποιεί τις κλασικές διαφορικές εξισώσεις διάχυσης (κατά Fick).



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

6.1. Εισαγωγικά

Αρχικά, για την διεξαγωγή των πειραμάτων παρασκευάστηκε διάλυμα καδμίου (Cd^{2+}) περιεκτικότητας 10000 ppm σε ογκομετρική φιάλη 1L. Πιο συγκεκριμένα, ζυγίστηκαν 27,444 g ένυδρου νιτρικού καδμίου ($CdN_2O_6 \cdot 4H_2O$) μοριακού βάρους $M_r = 308,47$, που διαλύθηκαν σε απιονισμένο νερό.

Όσον αφορά τα χονδρόκοκκα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν ήταν απαραίτητο να λειοτριβηθούν και κοσκινιστούν με τη βοήθεια της συσκευής RETSCH για τη λήψη των αναγκαίων ποσοτήτων από κάθε κοκκομετρία. Επίσης, πριν τη χρήση τους εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό, ώστε να απομακρυνθεί η σκόνη από την επιφάνειά τους, ενώ δεν υπέστησαν καμία χημική επεξεργασία. Στη συνέχεια, ξηραίνονταν σε φούρνο στους 80 °C και τοποθετούνταν σε ξηραντήρα μέχρι την τελική χρήση για τη διεξαγωγή των πειραμάτων.

6.2. Πειράματα σε συστήματα διαλείποντος έργου (Batch Reactors)

Οι παράμετροι που εξετάστηκαν κατά τη διάρκεια της μελέτης αυτής παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.1**:

Πίνακας 6.1: Σύνοψη παραμέτρων που εξετάστηκαν κατά την απομάκρυνση Cd(II) από υδατικά διαλύματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch reactors).

Εξεταζόμενη παράμετρος	Συστήματα διαλείποντος έργου
Αρχική συγκέντρωση Cd(II) [mg/L]	10, 50, 100, 200, 320, 400, 500
Τύπος ορυκτού	ζεόλιθος, μπετονίτης, βερμικουλίτης
Δόση Ορυκτού [g/L]	5, 10, 15, 20
Κοκκομετρία ορυκτού [mm]	<0.18, 0.5-1.0, 1.0-1.4
pH	1, 2, 3, 4, 5, 6
Θερμοκρασία [°C]	25, 50, 80
Ταχύτητα ανάδευσης [rpm]	0, 100, 250, 300, 500, 800

6.2.1. Επίδραση ταχύτητας ανάδευσης

Σε ειδικά δοχεία προστέθηκαν 500 mL απιονισμένου νερού και 320 ppm (16,53 mL) από το διάλυμα καδμίου που παρασκευάστηκε αρχικά.

Οι παράγοντες που μελετήθηκαν για την επίδραση τους στην απομάκρυνση ιόντων καδμίου (Cd^{2+}) από τα υδατικά διαλύματα είναι:

- Η ταχύτητα ανάδευσης (100 rpm, 300 rpm, 500 rpm, 800 rpm)
- Η συγκέντρωση του ορυκτού (5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L)
- Ο τύπος του ορυκτού (ζεόλιθος και μπετονίτης σε μορφή πούδρας, κοκκομετρίας <0,18 mm)

Δηλαδή, για κάθε ορυκτό και κάθε ταχύτητα ανάδευσης μεταβαλλόταν η συγκέντρωση του ορυκτού.

Η τιμή του pH ρυθμιζόταν στο 4, ώστε να αποφεύγονται τυχόν καταβυθίσεις του καδμίου και να απομακρύνεται ως ίζημα, με προσθήκη διαλύματος HNO_3 . Επίσης, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (25°C).

Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα, τα οποία στη συνέχεια υπόκεινταν σε αραιώση 1:400 και με την βοήθεια φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) γινόταν η μέτρηση της συγκέντρωσης ιόντων καδμίου που δεν είχαν δεσμευτεί από το διαφορετικό ορυκτό υπό διαφορετικές δόσεις και ταχύτητες ανάδευσης.

6.2.2. Επίδραση διαφορετικής κοκκομετρίας

Σε έξι (6) ειδικά δοχεία προστέθηκαν 500 mL απιονισμένου νερού και 320 ppm διαλύματος καδμίου. Επίσης, προστέθηκαν 10 g/L ζεόλιθου και βερμικουλίτη, αλλά διαφορετικής κοκκομετρίας. Δηλαδή:

- Μορφή πούδρας (<0,18 mm)
- 0,5-1,0 mm
- 1,0-1,4 mm

Η τιμή του pH ρυθμίστηκε στο 4 με την προσθήκη διαλύματος HNO_3 και το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) με ρύθμιση της ταχύτητας ανάδευσης στα 250 rpm.

Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα, τα οποία στη συνέχεια υπόκεινταν σε αραιώση 1:400 και με την βοήθεια φασματοσκοπίας

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

ατομικής απορρόφησης (AAS) γινόταν η μέτρηση της συγκέντρωσης ιόντων καδμίου που δεν είχαν δεσμευτεί από το διαφορετικό ορυκτό.

Το πείραμα αυτό επαναλήφθηκε ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με μόνη διαφορά την πραγματοποίησή του χωρίς ανάδευση.

6.2.3. Επίδραση θερμοκρασίας

Σε ειδικά δοχεία προστέθηκαν 500 mL απιονισμένου νερού, 320 ppm διαλύματος καδμίου και 10 g/L ζεόλιθου, βερμικουλίτη και μπετονίτη αντίστοιχα (<0,18 mm).

Η τιμή του pH ρυθμίστηκε στο 4 με την προσθήκη διαλύματος HNO₃ και η θερμοκρασία στο υδρόλουτρο ρυθμίστηκε στους 50 °C.

Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα, τα οποία στη συνέχεια υπόκεινταν σε αραιώση 1:400 και με την βοήθεια φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) γινόταν η μέτρηση της συγκέντρωσης ιόντων καδμίου.

Το ίδιο πείραμα επαναλήφθηκε ακολουθώντας την ίδια διαδικασία με μόνη διαφορά τη ρύθμιση της θερμοκρασίας του υδρόλουτρου στους 80 °C.

Επιπλέον, στη θερμοκρασία των 80°C πραγματοποιήθηκε πείραμα υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις ζεόλιθου (5 g/L, 10 g/L, 15 g/L, 20 g/L) διατηρώντας σταθερές όλες τις άλλες παραμέτρους.

6.2.4. Επίδραση pH

Σε έξι (6) ειδικά δοχεία προστέθηκαν 500 mL απιονισμένου νερού και 320 ppm (16,53 mL) από το διάλυμα καδμίου που παρασκευάστηκε αρχικά. Επίσης, προστέθηκαν 10 g/L ζεόλιθου (<0,18 mm) και το pH ρυθμίστηκε στις τιμές 1-6 για κάθε ποτήρι ζέσεως με την προσθήκη διαλύματος HNO₃. Η ταχύτητα ανάδευσης για όλα τα ποτήρια ζέσεως ορίστηκε στα 250 rpm.

Επίσης, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (25°C).

Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα, τα οποία στη συνέχεια υπόκεινταν σε αραιώση 1:400 και με την βοήθεια φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) γινόταν η μέτρηση της συγκέντρωσης ιόντων καδμίου που δεν είχαν δεσμευτεί από το διαφορετικό ορυκτό.

Επαναλαμβάνοντας την ίδια πειραματική διαδικασία, το πείραμα πραγματοποιήθηκε χωρίς, όμως, ανάδευση των διαλυμάτων.

6.2.5. Επίδραση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II)

Σε επτά (7) ειδικά δοχεία προστέθηκαν 500 mL απιονισμένου νερού και 10 g/L ζεόλιθου (<0,18 mm). Επίσης, προστέθηκαν διαφορετικές συγκεντρώσεις καδμίου με τιμές 10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 200 ppm, 320 ppm, 400 ppm και 500 ppm.

Η τιμή του pH ρυθμίστηκε στο 4 με την προσθήκη διαλύματος HNO₃ και το πείραμα πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία δωματίου (25°C) και με ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm.

Σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα λαμβάνονταν δείγματα, τα οποία στη συνέχεια υπόκεινταν σε αραίωση 1:400 και με την βοήθεια φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης (AAS) γινόταν η μέτρηση της συγκέντρωσης ιόντων καδμίου που δεν είχαν δεσμευτεί από το διαφορετικό ορυκτό υπό διαφορετικές δόσεις και ταχύτητες ανάδευσης.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

7.1. Εισαγωγή

Στην παρούσα διπλωματική μελετήθηκε η επίδραση διαφορετικών παραμέτρων στην απομάκρυνση Cd(II) σε συστήματα διαλείποντος έργου.

Οι παράμετροι που μελετήθηκαν στα συστήματα διαλείποντος έργου είναι:

- Ταχύτητα ανάδευσης
- Συγκέντρωση ορυκτού
- Κοκκομετρία ορυκτού
- Θερμοκρασία
- pH
- Αρχική συγκέντρωση Cd(II)
- Τύπος του ορυκτού

7.2. Χαρακτηρισμός ορυκτών

Τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη είναι ο ζεόλιθος, ο μπετονίτης και ο βερμικουλίτης. Τα ορυκτά αυτά χρησιμοποιήθηκαν στη φυσική τους μορφή και με διαφορετική κοκκομετρία ανάλογα με την εξεταζόμενη παράμετρο. Ο φυσικός ζεόλιθος και ο μπετονίτης προμηθεύτηκαν από την S&B Industrial Minerals S.A., ενώ ο βερμικουλίτης προμηθεύτηκε από τη Mathios Refractories S.A.

Στον **Πίνακα 7.1** παρουσιάζεται η χημική σύσταση των ορυκτών που βρέθηκε μέσω ανάλυσης με φθορισμό ακτίνων X (XRF) και μέσω υγρής χημικής ανάλυσης (LOI είναι η απώλεια μάζας που προκύπτει λόγω θέρμανσης στους 1100 °C).

Πίνακας 7.1: Χημική σύνθεση ορυκτών (%w/w).

	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O	LOI
Ζεόλιθος	70,08	11,72	0,14	0,67	0,71	3,18	0,55	3,50	9,45
Βερμικουλίτης	37,35	12,32	0,30	4,84	25,64	3,26	0,06	0,29	15,28
Μπετονίτης	53,72	19,12	0,85	4,93	3,29	5,28	3,64	0,44	8,75

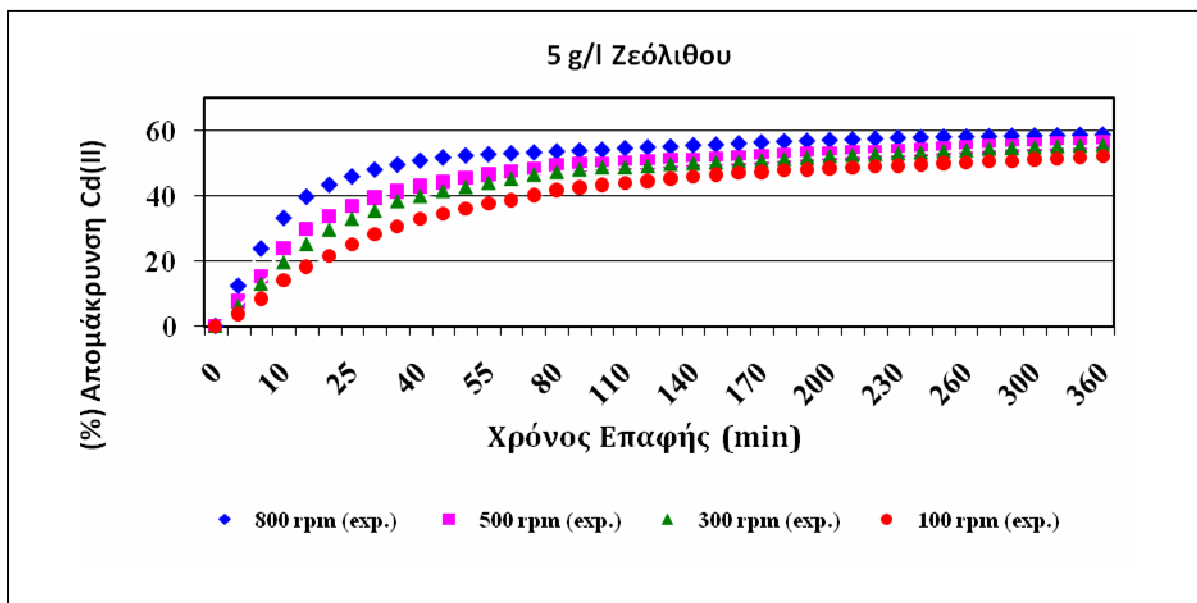
7.3. Απομάκρυνση Cd(II) σε συστήματα διαλείποντος έργου

Στις σελίδες που ακολουθούν θα παρουσιαστούν αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα της μελέτης και γίνεται προσπάθεια να ερμηνευθούν, ώστε να εξαχθούν τα συμπεράσματα.

7.3.1. Επίδραση ταχύτητας ανάδευσης και τύπου ορυκτών

7.3.1.1 Προσθήκη ζεόλιθου

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα από τη μελέτη απομάκρυνσης του καδμίου σε συνάρτηση με το χρόνο επαφής του μετάλλου με το ζεόλιθο συγκέντρωσης 5, 10, 15 και 20 g/L. Τα πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch experiments) πραγματοποιήθηκαν σε ταχύτητες ανάδευσης 100, 300, 500 και 800 rpm. Για τη συγκέντρωση των 10 g/L μελετήθηκαν επιπλέον οι ταχύτητες ανάδευσης 0 και 250 rpm. Σημειώνεται πως όλες οι άλλες παράμετροι διατηρήθηκαν σταθερές. Δηλαδή, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε συγκέντρωση 320 ppm Cd(II), pH 4, θερμοκρασία 25°C και κοκκομετρία ορυκτού <0,18 mm.



Σχήμα 7.1: Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο (5 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική Συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm, pH 4.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις, η απομάκρυνση του Cd²⁺ χρησιμοποιώντας ζεόλιθο συγκέντρωσης 5 g/L αυξάνει από 52,06% σε 58,78% με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης από 100 σε 800 rpm (**Σχήμα 7.1**).

Σημειώνεται πως με ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm, η απομάκρυνση του Cd(II) αρχίζει να γίνεται σημαντική από τα πρώτα λεπτά (39,73% στα 15 min και 50,83% στα 40 min). Για τις μικρότερες ταχύτητες ανάδευσης, τα ποσοστά απομάκρυνσης των ιόντων καδμίου είναι μικρότερα για τους αντίστοιχους χρόνους. Βέβαια, με την πάροδο του χρόνου και για κάθε ταχύτητα ανάδευσης, το σύστημα τείνει να φθάσει σε κατάσταση ισορροπίας. Αυτό φαίνεται μέσω του **Σχήματος 1** από το γεγονός πως οι καμπύλες αρχίζουν να συγκλίνουν με την πάροδο του χρόνου. Αν και δεν είναι αναλογικό, για μικρότερες ταχύτητες ανάδευσης, το σύστημα φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας πιο αργά σε σχέση με αυτά που έχουν υψηλότερες ταχύτητες.

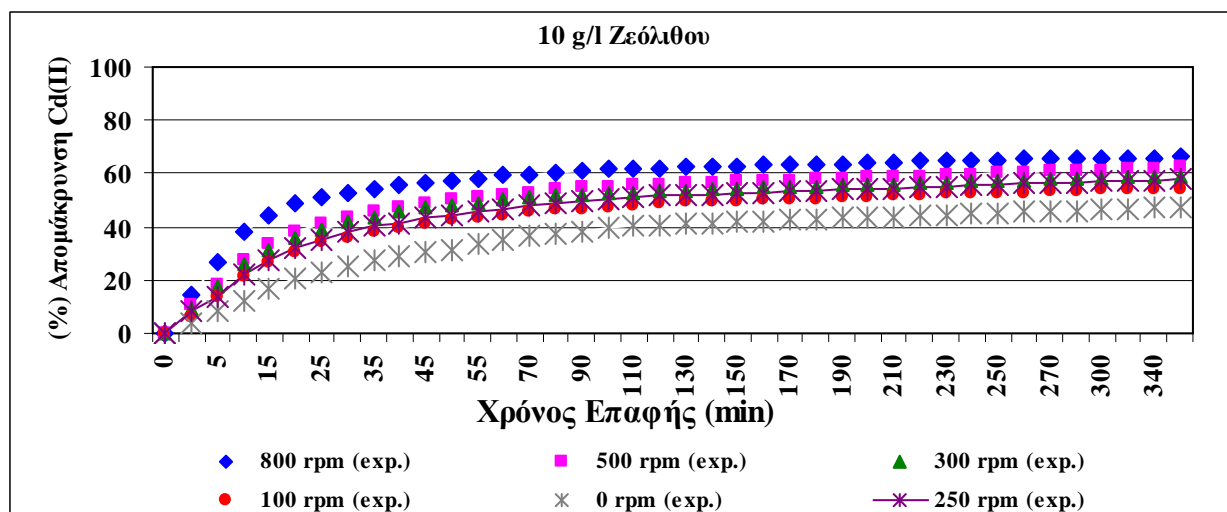
Είναι φανερό πως η αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης αυξάνει την απομάκρυνση του Cd(II) από τα υδατικά διαλύματα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός πως τα ιόντα Cd²⁺ κατά τη μεταφορά τους στη στερεή φάση του ορυκτού συναντούν αντίσταση στην υγρή φάση μέσω του οριακού στρώματος. Με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης μειώνεται το πάχος του οριακού στρώματος και κατ' επέκταση μειώνεται η αντίσταση στη μεταφορά των ιόντων Cd²⁺ και αυξάνεται η κινητικότητά τους. Δηλαδή, αυξάνεται ο ρυθμός μεταφοράς των ιόντων και έτσι ο ρυθμός προσρόφησης του μετάλλου στο ορυκτό.

Παρόμοια ήταν τα αποτελέσματα από τα πειράματα των Stylianou et al. [42], Weber [43], McKay et al. [44] και Singh et al. [45].

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Αντίθετα, οι Benguella et al. [46] παρατήρησαν πως σε πολύ υψηλές ταχύτητες ανάδευσης σημειώνεται πολλή σημαντική μείωση στην απομάκρυνση του Cd(II) από το προσροφητικό υλικό. Σε αυτήν την περίπτωση, τα ιόντα καδμίου δεν έχουν το χρόνο να προσροφηθούν στην επιφάνεια των σωματιδίων του ορυκτού. Επίσης, σημειώνεται πως σε πολύ υψηλές ταχύτητες ανάδευσης (1000-1250 rpm) ο χρόνος που απαιτείται για να φθάσει το σύστημα σε ισορροπία είναι μικρότερος. Βέβαια, σημειώνεται ότι οι τελευταίοι ερευνητές διερεύνησαν την επίδραση σημαντικά μεγαλύτερων ρυθμών ανάδευσης συγκριτικά με αυτές που εξετάστηκαν στην παρούσα ερευνητική δουλειά.

Στο ακόλουθο διάγραμμα για το ζεόλιθο συγκέντρωσης 10 g/L, μελετήθηκε η απομάκρυνση του Cd(II) σε ταχύτητες ανάδευσης των 100, 300, 500, 800 και επιπλέον 250 rpm, αλλά και χωρίς την εφαρμογή ανάδευσης (0 rpm).

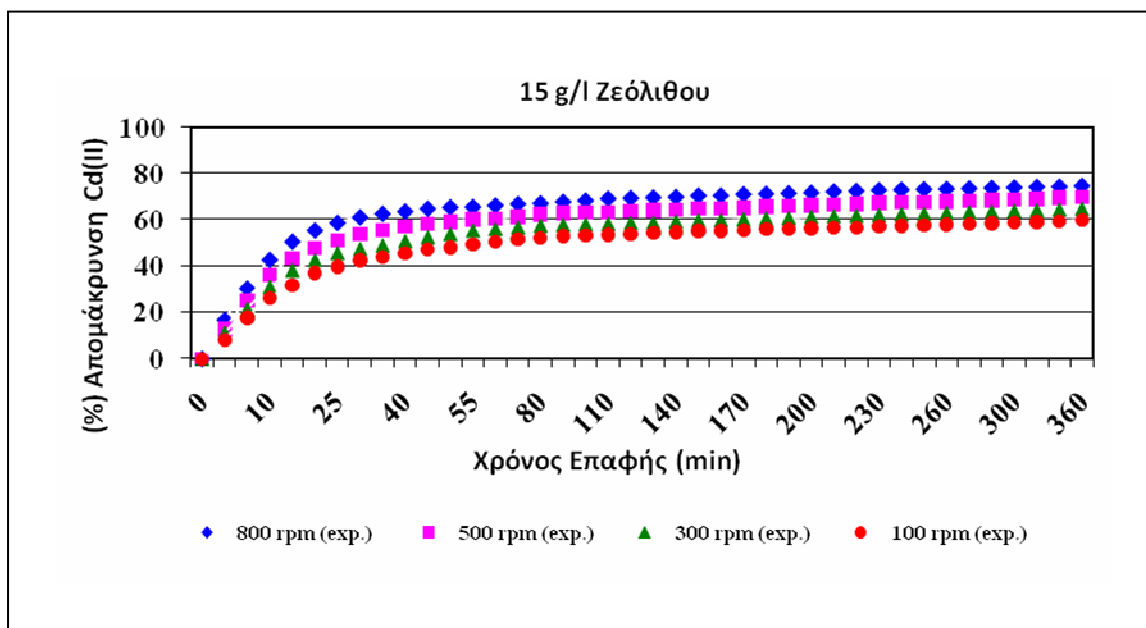


Σχήμα 7.2: Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο (10 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική Συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4.

Όπως συνέβη με τη χρήση ζεόλιθου συγκέντρωσης 5 g/L, η απομάκρυνση του Cd²⁺ αυξάνει από 47,43% σε 66,17% με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης από 0 σε 800 rpm (Σχήμα 7.2).

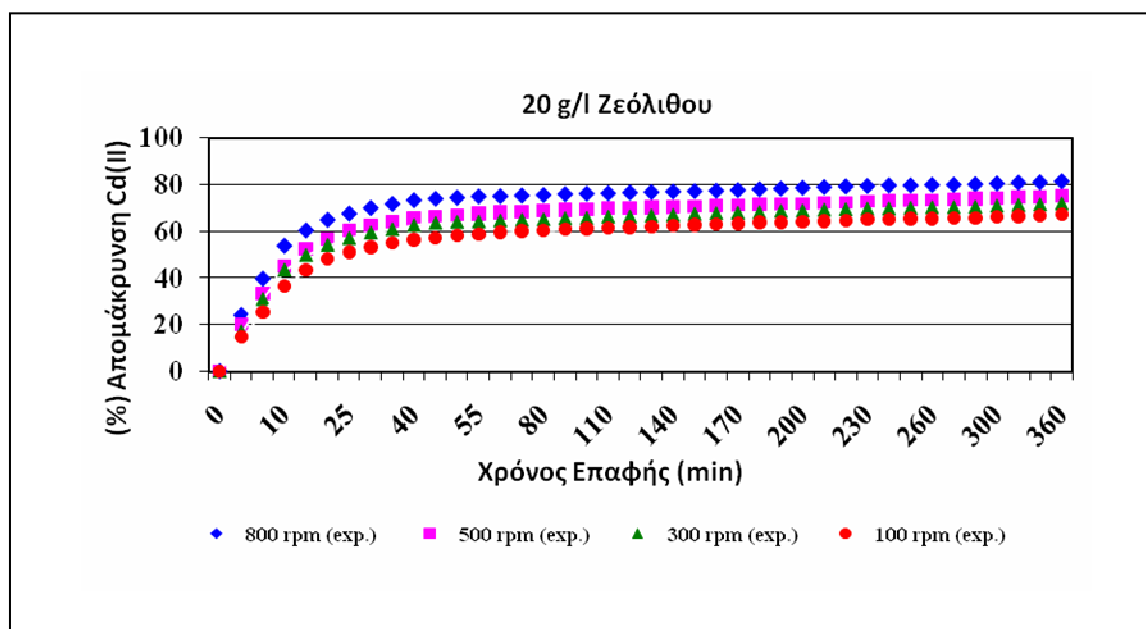
Στο Σχήμα 7.3, παρατηρείται πως η απομάκρυνση του Cd²⁺ χρησιμοποιώντας ζεόλιθο συγκέντρωσης 15 g/L αυξάνει από 59,95% σε 74,83% με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης από 100 σε 800 rpm.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών



Σχήμα 7.3: Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο (15 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4.

Στο **Σχήμα 7.4**, παρατηρείται πως η απομάκρυνση του Cd²⁺ χρησιμοποιώντας ζεόλιθο συγκέντρωσης 20 g/L αυξάνει από 67,08% σε 81,46% με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης από 100 σε 800 rpm.



Σχήμα 7.4: Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο (20 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να παρατεθούν οι χρόνοι που το σύστημα υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις ορυκτών αρχίζει να προσεγγίζει την ισορροπία.

Πίνακας 7.2: Χρόνοι προσέγγισης ισορροπίας για διαφορετικές ποσότητες ζεόλιθου.

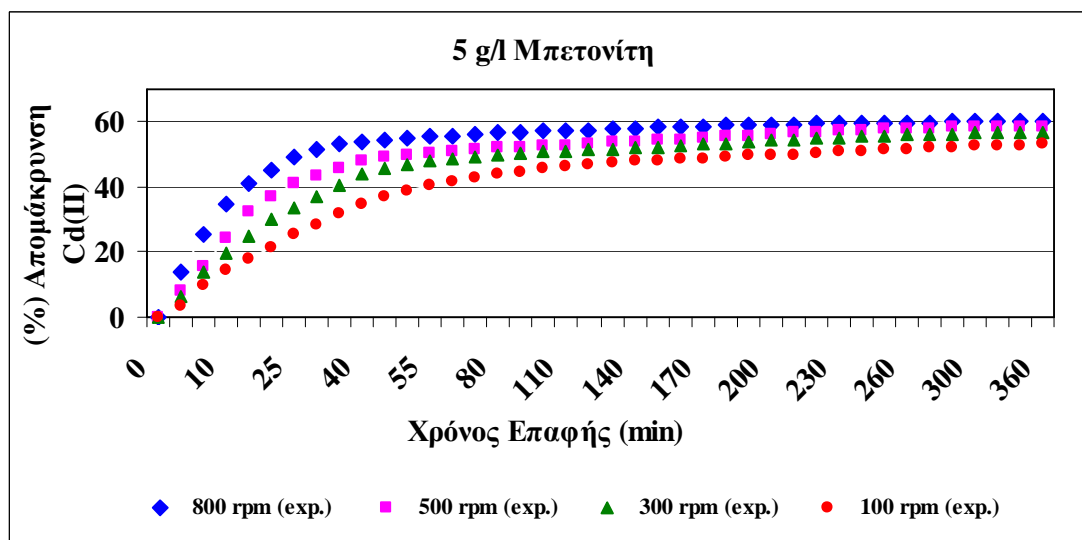
Ταχύτητα ανάδευσης (rpm)	Ποσότητα ζεόλιθου (g/L)			
	5	10	15	20
	Χρόνος προσέγγισης ισορροπίας (min)			
0	--	140	--	--
100	100	100	80	60
250	--	60	--	--
300	80	60	60	50
500	55	80	55	50
800	60	40	45	45

Παρατηρείται πως για ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm και ανεξάρτητα της ποσότητας του ζεόλιθου, το σύστημα φθάνει σε ισορροπία πολύ γρηγορότερα και συγκεκριμένα σε 40-45 min περίπου. Στις μικρότερες ταχύτητες ανάδευσης, οι χρόνοι προσέγγισης της ισορροπίας είναι μεγαλύτεροι.

7.3.1.2 Προσθήκη μπετονίτη

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα από τη μελέτη απομάκρυνσης του καδμίου σε συνάρτηση με το χρόνο επαφής του διαλύματος με το μπετονίτη συγκέντρωσης 5, 10, 15 και 20 g/L. Κατά τη διεξαγωγή αυτών των πειραμάτων η ταχύτητα ανάδευσης δεν ήταν σταθερή, αλλά πραγματοποιήθηκαν σε 100, 300, 500 και 800 rpm. Για τη συγκέντρωση των 10 g/L μελετήθηκαν επιπλέον οι ταχύτητες ανάδευσης των 0 και 250 rpm. Σημειώνεται πως όλες οι άλλες παράμετροι διατηρήθηκαν σταθερές. Δηλαδή, τα πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch experiments) πραγματοποιήθηκαν σε συγκέντρωση 320 ppm Cd(II), pH 4, θερμοκρασία 25°C και κοκκομετρία ορυκτού <0,18 mm.

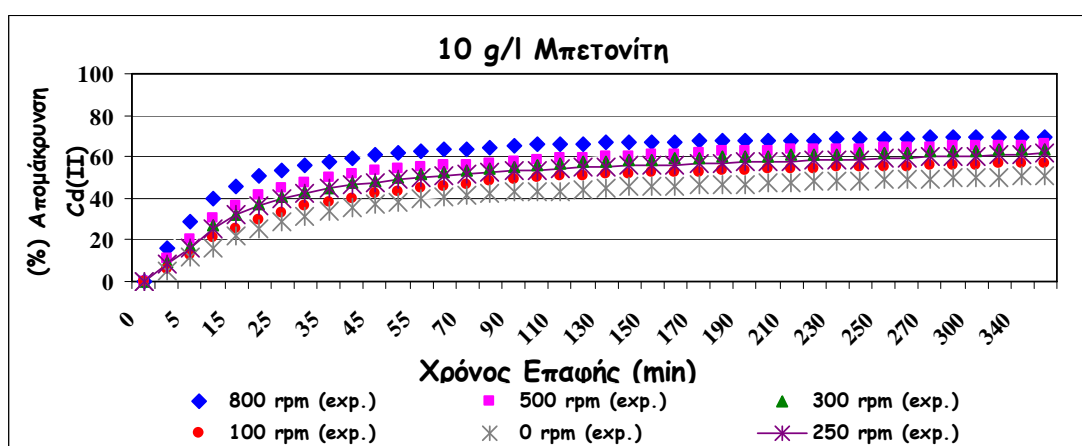
Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών



Σχήμα 7.5: Απομάκρυνση Cd(II) από μπετονίτη (5 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4.

Σύμφωνα με τις μετρήσεις, η απομάκρυνση του Cd²⁺ χρησιμοποιώντας μπετονίτη συγκέντρωσης 5 g/L αυξάνει από 53,08% σε 60,28% με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης από 100 σε 800 rpm (**Σχήμα 7.5**). Οι λόγοι αύξησης της απομάκρυνσης του καδμίου με τη βοήθεια μπετονίτη είναι ίδιοι όπως και στην περίπτωση του ζεόλιθου.

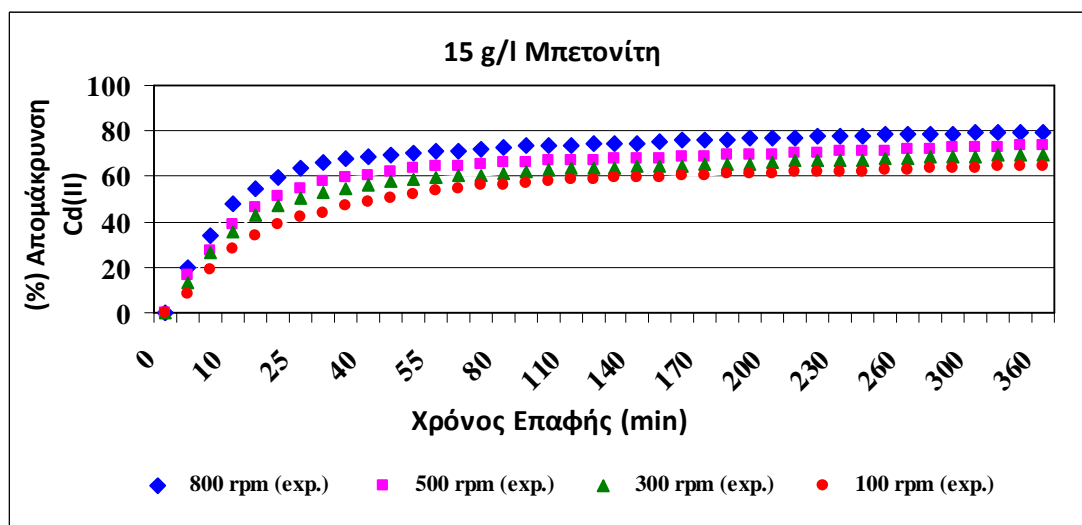
Στο **Σχήμα 7.6**, παρατηρείται πως η απομάκρυνση του Cd²⁺ χρησιμοποιώντας μπετονίτη συγκέντρωσης 10 g/L αυξάνει από 50,90% σε 69,79% με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης από 0 σε 800 rpm.



Σχήμα 7.6: Απομάκρυνση Cd(II) από μπετονίτη (10 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4.

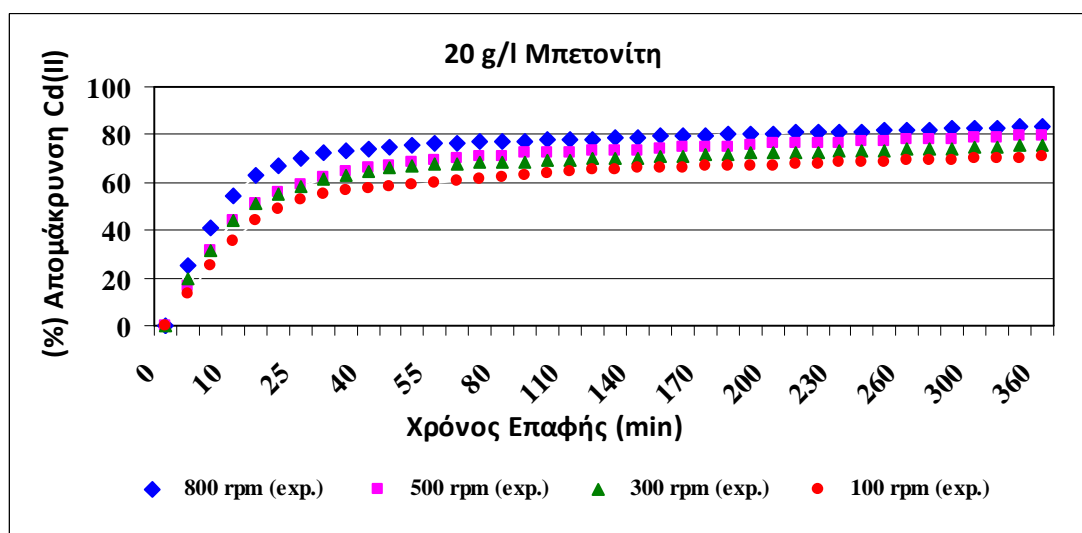
Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Στο **Σχήμα 7.7**, παρατηρείται πως η απομάκρυνση του Cd²⁺ χρησιμοποιώντας μπετονίτη συγκέντρωσης 15 g/L αυξάνει από 64,83% σε 79,57% με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης από 100 σε 800 rpm.



Σχήμα 7.7: Απομάκρυνση Cd(II) από μπετονίτη (15 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4.

Στο **Σχήμα 7.8**, παρατηρείται πως η απομάκρυνση του Cd²⁺ χρησιμοποιώντας μπετονίτη συγκέντρωσης 20 g/L αυξάνει από 70,73% σε 83,74% με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης από 100 σε 800 rpm.



Σχήμα 7.8: Απομάκρυνση Cd(II) από μπετονίτη (20 g/L) σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να παρατεθούν οι χρόνοι που το σύστημα υπό διαφορετικές συγκεντρώσεις ορυκτών αρχίζει να φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας.

Πίνακας 7.3: Χρόνοι προσέγγισης ισορροπίας για διαφορετικές ποσότητες μπετονίτη.

Ταχύτητα ανάδευσης (rpm)	Ποσότητα μπετονίτη (g/L)			
	5	10	15	20
	Χρόνος προσέγγισης ισορροπίας (min)			
0	--	120	--	--
100	140	120	120	120
250	--	100	--	--
300	60	100	100	80
500	50	120	60	80
800	40	60	55	35

Παρατηρείται πως για ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm και ανεξάρτητα της ποσότητας του μπετονίτη, το σύστημα αρχίζει να φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας πολύ γρηγορότερα και συγκεκριμένα σε 45-60 min περίπου. Στις μικρότερες ταχύτητες ανάδευσης, οι χρόνοι προσέγγισης της ισορροπίας είναι μεγαλύτεροι και μάλιστα κυμαίνονται στα 100-140 min.

7.3.1.3 Σύγκριση απόδοσης ζεόλιθου-μπετονίτη

Έχοντας εξετάσει τα αποτελέσματα από την εφαρμογή του ζεόλιθου και του μπετονίτη ξεχωριστά για συστήματα διαλείποντος έργου στις ίδιες πειραματικές συνθήκες, είναι δυνατό στο σημείο αυτό να συγκριθεί η απόδοσή τους στην απομάκρυνση του Cd(II) για τις διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης και συγκεντρώσεις των ορυκτών.

Γενικά, η ανάδευση παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα για την προσρόφηση των ιόντων Cd²⁺ στα ορυκτά που μελετήθηκαν.

Η ποσοστιαία απομάκρυνση του Cd(II) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την ακόλουθη εξίσωση:

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

$$(\%) \text{ Απομάκρυνση} = \frac{C_o - C_t}{C_o} \times 100$$

όπου C_o και C_t ήταν η αρχική και τελική συγκέντρωση (mg/L) των ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα.

Στον παρακάτω πίνακα, παρατίθενται για λόγους σύγκρισης τα πειραματικά αποτελέσματα απομάκρυνσης Cd(II) από το ζεόλιθο και το μπετονίτη στις διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης και διαφορετικές συγκεντρώσεις ορυκτών, που μελετήθηκαν:

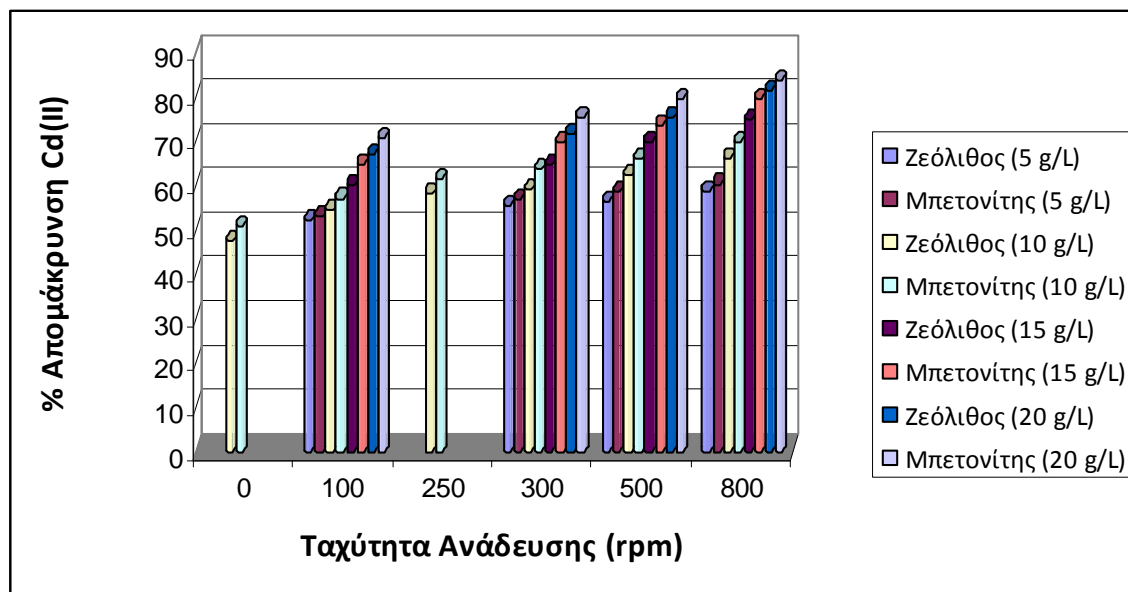
Πίνακας 7.4: Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο και μπετονίτη διαφορετικών συγκεντρώσεων και σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4.

Ταχύτητα ανάδευσης (rpm)	Είδος ορυκτού (Συγκέντρωση ορυκτού g/L)							
	Ζεόλιθος (5 g/L)	Μπετονίτης (5 g/L)	Ζεόλιθος (10 g/L)	Μπετονίτης (10 g/L)	Ζεόλιθος (15 g/L)	Μπετονίτης (15 g/L)	Ζεόλιθος (20 g/L)	Μπετονίτης (20 g/L)
	(% Απομάκρυνση Cd(II))							
0			47,43	50,90				
100	52,06	53,08	54,49	57,03	59,95	64,83	67,08	70,73
250			58,06	61,48				
300	55,59	56,82	59,03	63,71	64,68	69,62	71,81	75,46
500	56,43	58,55	62,25	65,88	69,87	73,68	75,28	79,56
800	58,78	60,28	66,17	69,79	74,83	79,57	81,46	83,74

Από τον Πίνακα 7.4 είναι φανερό πως ανεξάρτητα της συγκέντρωσής του, ο μπετονίτης παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά στην προσρόφηση του μετάλλου δίνοντας μεγαλύτερες τιμές απομάκρυνσης, που κυμαίνονται από 53-84% περίπου. Ο ζεόλιθος δίνει ικανοποιητικά αποτελέσματα, αλλά επιτυγχάνονται μικρότερες τιμές απομάκρυνσης σε σχέση με το μπετονίτη, που κυμαίνονται από 52-82% περίπου. Οι Inglezakis et al. σε μελέτη τους καταλήγουν στο ίδιο συμπέρασμα [47].

Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 7.9, τα δύο ορυκτά έχουν καλύτερη προσροφητική ικανότητα με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης. Ωστόσο, ο μπετονίτης παρουσιάζει υψηλότερες απομακρύνσεις για κάθε ταχύτητα ανάδευσης.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών



Σχήμα 7.9: Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο και μπετονίτη διαφορετικών συγκεντρώσεων και σε διαφορετικές ταχύτητες ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm, και pH 4.

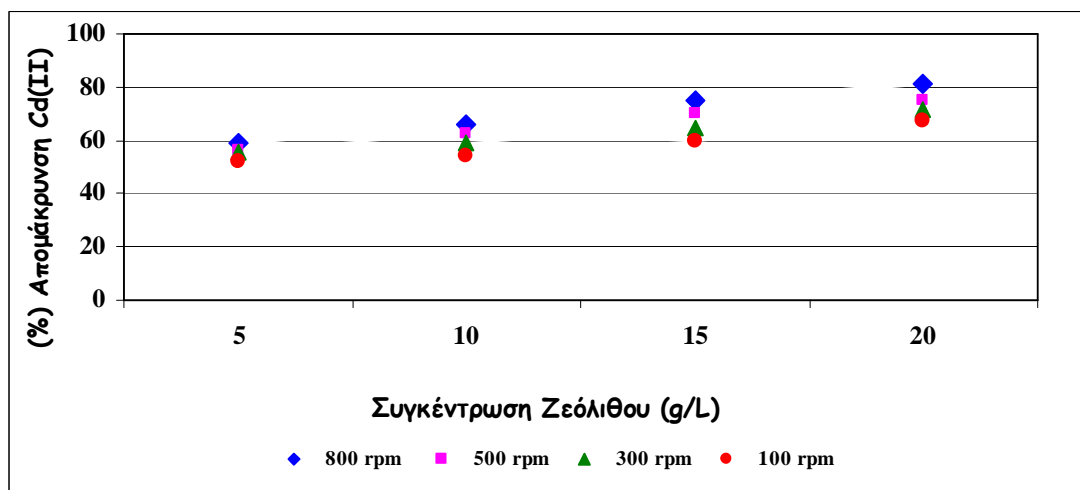
Παρόλα αυτά, ο ζεόλιθος παρουσιάζει σημαντικό πλεονέκτημα έναντι του μπετονίτη στους χρόνους Προσέγγισης ισορροπίας ανεξάρτητα της ταχύτητας ανάδευσης και της συγκέντρωσης του ορυκτού. Δηλαδή, με την εφαρμογή του ζεόλιθου το σύστημα επιτυγχάνει τις μέγιστες απομακρύνσεις του Cd(II) πιο γρήγορα.

7.3.2. Επίδραση συγκέντρωσης ορυκτού

Παραπάνω, μελετήθηκε η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στην απομάκρυνση ιόντων Cd(II) με τη βοήθεια ζεόλιθου και μπετονίτη σε συστήματα διαλείποντος έργου. Η συγκέντρωση του ορυκτού στο διάλυμα αποτελεί μια ακόμη παράμετρο, που μελετήθηκε αναφορικά με την απομάκρυνση του καδμίου, διατηρώντας σταθερές όλες τις άλλες παραμέτρους (Αρχική συγκέντρωση Cd(II): 320 ppm, T: 25 °C, κοκκομετρία: <0,18 mm και pH 4).

Στο **Σχήμα 7.10** παρατηρείται πως με αύξηση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου (5, 10, 15, 20 g/L) αυξάνεται η προσρόφηση του μετάλλου στο ορυκτό. Βέβαια, σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ορυκτών, όπου η συγκέντρωση Cd(II) θα έχει απομακρυνθεί εντελώς, η συμβολή οποιασδήποτε παραπάνω ποσότητας ορυκτού θα ήταν ασήμαντη.

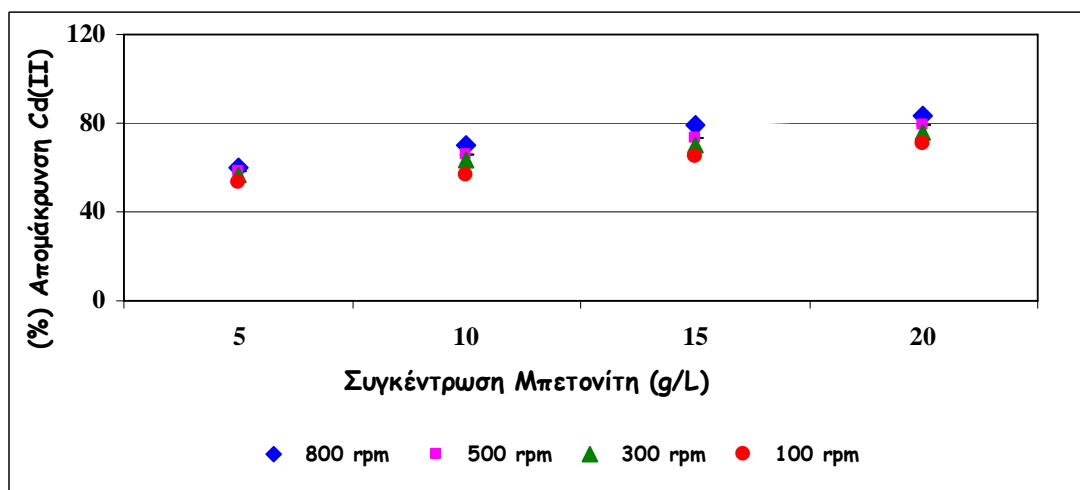
Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών



Σχήμα 7.10: Επίδραση διαφορετικής συγκέντρωσης ζεόλιθου στην απομάκρυνση του Cd(II) για κάθε ταχύτητα ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4.

Βάσει των πειραματικών αποτελεσμάτων έχει διαπιστωθεί πως για σταθερή ταχύτητα ανάδευσης, η απομάκρυνση του Cd(II) αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού που χρησιμοποιείται. Χαρακτηριστικά σημειώνεται πως για 800 rpm, η απομάκρυνση Cd(II) αυξάνεται από 58,78% σε 81,46% με τη χρήση ζεόλιθου. Ανάλογη είναι η συμπεριφορά του ζεόλιθου με αύξηση της συγκέντρωσής του διατηρώντας σταθερή την ταχύτητα ανάδευσης στις τιμές 100, 300 ή 500 rpm.

Στο **Σχήμα 7.11** παρατηρείται πως ο μπετονίτης παρουσιάζει παρόμοια συμπεριφορά με αυτή του ζεόλιθου, αλλά έχει καλύτερη προσροφητική ικανότητα.



Σχήμα 7.11: Επίδραση διαφορετικής συγκέντρωσης μπετονίτη στην απομάκρυνση του Cd(II) για κάθε ταχύτητα ανάδευσης. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Σημειώνεται πως με σταθερή την ταχύτητα ανάδευσης στα 800 rpm, η απομάκρυνση Cd(II) αυξάνεται από 60,28% σε 83,74% με τη χρήση μπετονίτη. Γενικά, παρατηρήθηκε πως δεδομένης της ταχύτητας ανάδευσης, αυξάνεται η ποσότητα του μετάλλου που προσροφάται στο ορυκτό με αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού.

Το ποσό του μετάλλου, Q (mg/g), που προσροφάται πάνω σε ορυκτό σε χρόνο t δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$Q = \frac{(C_o - C_t)}{m}$$

όπου C_o (mg/L) είναι η αρχική συγκέντρωση του μετάλλου, ενώ C_t (mg/L) είναι η συγκέντρωση του μετάλλου σε χρόνο t και m είναι η συγκέντρωση του χρησιμοποιούμενου ορυκτού (g/L).

Στον **Πίνακα 7.5** είναι καταγεγραμμένες οι ποσότητες του μετάλλου που προσροφώνται ανά γραμμάριο του χρησιμοποιούμενου ορυκτού, δηλαδή του ζεόλιθου και του μπετονίτη.

Πίνακας 7.5: Συγκεντρώσεις Cd(II) που προσροφώνται ανά g ζεόλιθου και μπετονίτη για διαφορετικές συγκεντρώσεις ορυκτών (5, 10, 15 και 20 g/L) και ταχύτητες ανάδευσης 100, 300, 500 και 800 rpm. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική

Δόση ορυκτού(g/L)	Ζεόλιθος (100rpm)	Μπετονίτης (100rpm)	Ζεόλιθος (300rpm)	Μπετονίτης (300rpm)	Ζεόλιθος (500rpm)	Μπετονίτης (500rpm)	Ζεόλιθος (800rpm)	Μπετονίτης (800rpm)
	Ποσότητα προσρόφησης Cd(II) (mg/g)							
συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,18 mm και pH 4.								
5	33,32	33,97	35,58	36,36	36,12	37,47	37,62	38,58
10	17,44	18,25	18,89	20,39	19,92	21,08	21,17	22,33
15	12,79	13,83	13,80	14,85	14,90	15,72	15,96	16,97
20	10,73	11,32	11,49	12,07	12,04	12,73	13,03	13,40

Είναι φανερό πως με αύξηση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου, αλλά και του μπετονίτη μειώνεται η ποσότητα του Cd(II) που προσροφάται στην επιφάνεια των ορυκτών. Επίσης, παρατηρείται πως όταν η συγκέντρωση του μέσου προσρόφησης είναι 15 g/L και άνω, η μείωση δεν είναι πολλή σημαντική. Για την περίπτωση του

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

μπετονίτη, η μείωση αυτή ίσως να οφείλεται στο σχηματισμό συσσωματωμάτων από το ορυκτό, που μειώνουν τη διαθέσιμη επιφάνεια και παρεμποδίζουν μερικές από τις θέσεις προσρόφησης. Οι Gurta et al. παρουσίασαν σε μελέτη τους παρόμοια συμπεριφορά για την προσρόφηση του Cd(II) πάνω στον καολινίτη και τον μοντμοριλλονίτη [48], όπως και οι Susmita Sen Gurta et al. [49]. Όσον αφορά στο ζεόλιθο, η μείωση αυτή μπορεί να είναι αποτέλεσμα μη κορεσμού των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης για το μέταλλο εξαιτίας της μικρής διαθέσιμης συγκέντρωσης του καδμίου.

Πιο συγκεκριμένα, για σταθερή ταχύτητα ανάδευσης στα 100 rpm το ποσό των ιόντων που προσροφάται μειώνεται από 33,32 mg/g σε 10,73 mg/g ζεόλιθου. Για την περίπτωση του μπετονίτη, οι ποσότητες είναι 33,97 mg/g και 11,32 mg/g αντίστοιχα. Σημειώνεται, πως τα ορυκτά παρουσιάζουν την ίδια συμπεριφορά στα 300, 500 και 800 rpm με μεταβαλλόμενη τη συγκέντρωσή τους στο διάλυμα. Για ταχύτητα ανάδευσης 0 και 250 rpm δεν είναι δυνατόν να εξαχθεί κάποιο συμπέρασμα, καθώς δεν πραγματοποιήθηκαν πειράματα με μεταβαλλόμενες συγκεντρώσεις των ορυκτών στα πλαίσια αυτής της μελέτης.

Επιπλέον, στον **Πίνακα 7.6** δίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του Cd(II) από το ζεόλιθο και το μπετονίτη για διαφορετικές συγκεντρώσεις των ορυκτών.

Πίνακας 7.6: Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο και μπετονίτη διαφορετικών συγκεντρώσεων και για ταχύτητες ανάδευσης 100, 300, 500 και 800 rpm.

Δόση ορυκτού (g/l)	Ζεόλιθος (100rpm)	Μπετονίτης (100rpm)	Ζεόλιθος (300rpm)	Μπετονίτης (300rpm)	Ζεόλιθος (500rpm)	Μπετονίτης (500rpm)	Ζεόλιθος (800rpm)	Μπετονίτης (800rpm)
Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C, Κοκκομετρία <0,180 mm και pH 4.								
	(%) Απομάκρυνση Cd(II)							
5	52,06	53,08	55,59	56,82	56,43	58,55	58,78	60,28
10	54,49	57,03	59,03	63,71	62,25	65,88	66,17	69,79
15	59,95	64,83	64,68	69,62	69,87	73,68	74,83	79,57
20	67,08	70,73	71,81	75,46	75,28	79,56	81,46	83,74

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Από τον Πίνακα 7.6 παρατηρείται πως η απομάκρυνση του Cd(II) αυξάνεται με αύξηση της ποσότητας του ορυκτού, είτε αυτό είναι ο ζεόλιθος είτε ο μπετονίτης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στη μεγαλύτερη επιφάνεια προσρόφησης και τη διαθεσιμότητα περισσότερων κέντρων προσρόφησης, που προκύπτουν από την αυξημένη ποσότητα των ορυκτών. Σημειώνεται πως για συγκεντρώσεις ορυκτού των 15 g/L και άνω, η απομάκρυνση του μετάλλου γίνεται ακόμη πιο σημαντική αγγίζοντας το 75% και 80% για ζεόλιθο και μπετονίτη αντίστοιχα, συγκέντρωσης 15 g/L και με ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm.

Όμως, σύμφωνα με τον Πίνακα 7.5, το ποσό του μετάλλου που προσροφάται ανά μονάδα του ορυκτού μειώνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του μέσου προσρόφησης. Σε υψηλότερες αναλογίες ορυκτού στο διάλυμα, πραγματοποιείται πολύ γρήγορα επιφανειακή προσρόφηση πάνω στην επιφάνεια του ορυκτού που δίνει μικρότερη συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας απ' ότι όταν η αναλογία ορυκτού στο διάλυμα είναι μικρότερη. Αυτό συμβαίνει επειδή καθορισμένη μάζα του ορυκτού μπορεί να προσροφήσει συγκεκριμένη ποσότητα μετάλλου. Για το λόγο αυτό, όσο υψηλότερη είναι η ποσότητα του μέσου προσρόφησης τόσο μεγαλύτερος είναι ο όγκος του διαλύματος που μπορεί συγκεκριμένη μάζα του ορυκτού να καθαρίσει. Οπότε, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του ορυκτού, το ποσό του Cd(II) που προσροφάται ανά μονάδα ορυκτού μειώνεται οδηγώντας σε μείωση της προσροφητικής ικανότητας [50].

Οι Venkataraman C et al. [51] και Sampedro MA et al. [52] έχουν παρατηρήσει πως όσο μικρότερη η συγκέντρωση του ορυκτού, που χρησιμοποιείται, τόσο μεγαλύτερη η δέσμευση του καδμίου. Σύμφωνα με τις μελέτες αυτές, αυτή η μείωση της προσρόφησης Cd(II) πάνω στο ορυκτό με αύξηση της δόσης του οφείλεται για την περίπτωση του μπετονίτη στο σχηματισμό συσσωματωμάτων σε υψηλότερες συγκεντρώσεις ορυκτού, που μειώνουν την αποδοτική περιοχή προσρόφησης ή τη διαθεσιμότητα της συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα. Τα συσσωματώματα αυτά μπορούν να οδηγήσουν σε μείωση της ολικής επιφάνειας του μέσου προσρόφησης και σε αύξηση του μήκους των καναλιών μέσω των οποίων επιτελείται διάχυση. Ένας ακόμη λόγος, που έγκειται στην περίπτωση του ζεόλιθου, μπορεί να είναι η ύπαρξη ελεύθερων θέσεων προσρόφησης, που μένουν αναξιοποίητες κατά τη διεργασία της προσρόφησης [53, 54]. Από την άλλη πλευρά, σύμφωνα με τα αποτελέσματα των B. Benguella et al. [46], με αύξηση της ποσότητας χητίνης αυξάνεται η ποσότητα προσρόφησης του Cd(II) πάνω σε αυτή. Αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός πως όσο μεγαλύτερη η ποσότητα των ορυκτών τόσο μεγαλύτερη η διαθέσιμη επιφάνεια επαφής για την προσρόφηση του μετάλλου.

Επίσης, έχει παρατηρηθεί πως η συγκέντρωση του ορυκτού έχει σημαντική επίδραση στο χρόνο επαφής που απαιτείται από το σύστημα, ώστε να φθάσει σε

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

ισορροπία. Σύμφωνα με τους B. Benguella et al. [46], όσο μικρότερη η συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού τόσο πιο γρήγορα φθάνει το σύστημα σε ισορροπία.

7.3.3. Επίδραση κοκκομετρίας

Σε συστήματα διαλείποντος έργου μελετήθηκε η επίδραση του μεγέθους των κόκκων των ορυκτών (ζεόλιθος και βερμικουλίτης ίδιας συγκέντρωσης, δηλαδή 10 g/L) στην απομάκρυνση του μετάλλου διατηρώντας σταθερές όλες τις άλλες παραμέτρους. Δηλαδή σε αρχική συγκέντρωση Cd(II) 320 ppm, θερμοκρασία 25 °C, pH 4 και ταχύτητα ανάδευσης 0 και 250 rpm. Η επιφάνεια επαφής μεταξύ κάθε προσροφητικού μέσου και υγρής φάσης παίζει πολύ σημαντικό ρόλο στο φαινόμενο της προσρόφησης. Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιήθηκαν τρεις διαφορετικές κοκκομετρίες για το ζεόλιθο και το βερμικουλίτη. Δηλαδή, κοκκομετρίες < 0,18, 0,5 – 1,0 και 1,0 - 1,4 mm.

Πίνακας 7.7: Απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο και βερμικουλίτη συγκέντρωσης 10 g/L για διαφορετικά εύρη κοκκομετρίας σε ταχύτητες ανάδευσης 0 και 250 rpm.

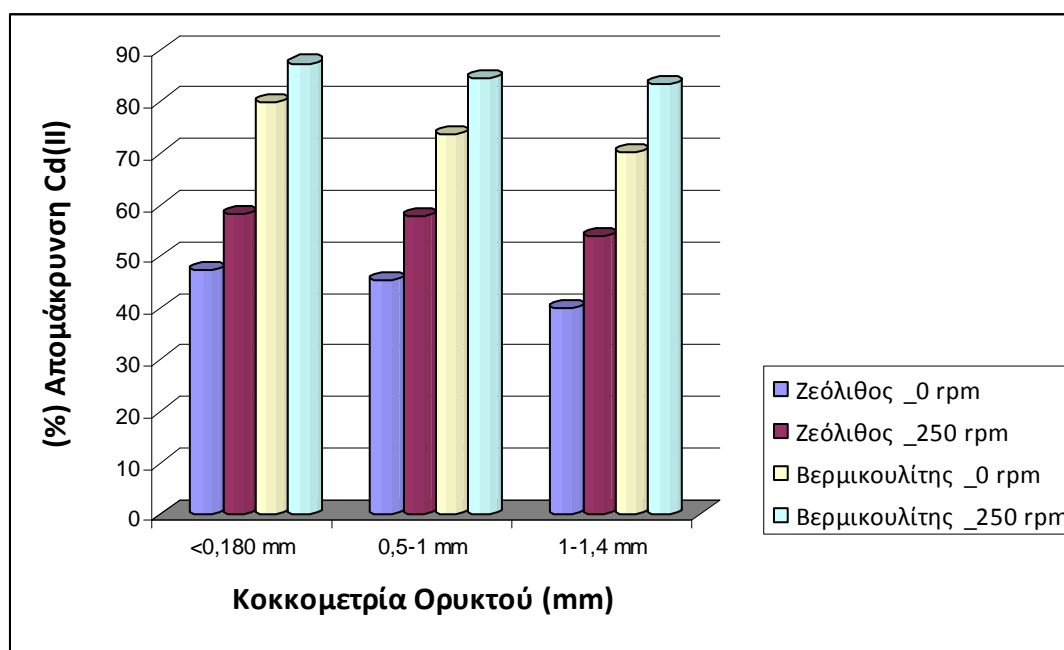
Κοκκομετρία ορυκτού	Ζεόλιθος (10 g/L)		Βερμικουλίτης (10 g/L)	
	0 rpm	250 rpm	0 rpm	250 rpm
	(% Απομάκρυνση Cd(II))			
<0,180 mm	47,43	58,06	79,88	87,38
0,5-1 mm	45,25	57,78	73,75	84,52
1-1,4 mm	40,08	53,91	70,13	83,41

Βάσει του Πίνακα 7.7, παρατηρείται πως η απομάκρυνση του Cd(II) από τα ορυκτά που μελετήθηκαν μειώνεται με αύξηση της κοκκομετρίας. Για την περίπτωση του ζεόλιθου, με αύξηση της κοκκομετρίας η απομάκρυνση του μετάλλου μειώνεται από 47% σε 40 % περίπου και από 58% σε 54% περίπου για 0 και 250 rpm αντίστοιχα. Από την άλλη πλευρά, η εφαρμογή του βερμικουλίτη δίνει πολύ πιο ικανοποιητικά αποτελέσματα. Όμως, παρουσιάζει την ίδια συμπεριφορά με το ζεόλιθο στην απομάκρυνση του μετάλλου σε σχέση με τη μεταβολή της κοκκομετρίας. Η διαφορά εντοπίζεται στις υψηλότερες απομακρύνσεις που δίνει, καθώς με αύξηση της κοκκομετρίας οι απομακρύνσεις μειώνονται από 80% σε 70% περίπου και από 87% σε 83% περίπου για 0 και 250 rpm αντίστοιχα.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Στις δύο παραπάνω περιπτώσεις, διαπιστώθηκε πως τα ορυκτά είναι πιο αποδοτικά στην απομάκρυνση του Cd(II) σε μορφή πούδρας από ότι στις μεγαλύτερες κοκκομετρίες. Αυτό αποδίδεται στην αυξανόμενη διαθεσιμότητα των κέντρων ιοντοεναλλαγής. Μια θέση ιοντοεναλλαγής ή προσρόφησης χαρακτηρίζεται από τη διαθεσιμότητα και την προσβασιμότητά του στο ιόν που τείνει να προσροφηθεί. Η διαθεσιμότητα συνδέεται στενά με τη συμπεριφορά του συστήματος ιοντοεναλλαγής στην ισορροπία (διαθέσιμη θέση είναι εκείνη που καταλαμβάνεται από το εισερχόμενο ιόν). Η προσβασιμότητα σχετίζεται με την κινητική συμπεριφορά του συστήματος ιοντοεναλλαγής. Δηλαδή, εκφράζει την ευκολία της κίνησης του ειδικού κατιόντος μέσα στους πόρους, καθώς οδηγείται στη διαθέσιμη θέση. Η διαθεσιμότητα και η προσβασιμότητα μιας θέσης ιοντοεναλλαγής δεν εξαρτάται μόνο από τα χαρακτηριστικά της θέσης, αλλά επίσης και από το ειδικό κατιόν που εισέρχεται σε αυτή [42, 55].

Στο **Σχήμα 7.12** παρουσιάζεται η επίδραση της διαφορετικής κοκκομετρίας στην απομάκρυνση του Cd(II) για τα δύο διαφορετικά ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν, δηλαδή το ζεόλιθο και βερμικουλίτη.



Σχήμα 7.12: Επίδραση διαφορετικής κοκκομετρίας ζεόλιθου και βερμικουλίτη συγκέντρωσης 10 g/L στην απομάκρυνση του Cd(II) σε ταχύτητες ανάδευσης 0 και 250 rpm. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), T = 25 °C και pH 4.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Είναι προφανές πως και τρεις κοκκομετρίες που εξετάστηκαν (< 0,18, 0,5 – 1,0 και 1,0-1,4 mm), ο βερμικουλίτης εμφανίζει αξιοσημείωτη ιοντοεναλλακτική ικανότητα και επιτυγχάνονται πολύ υψηλές απομακρύνσεις Cd(II) υπό τις καθορισμένες πειραματικές συνθήκες τόσο χωρίς ανάδευση όσο και με ταχύτητα ανάδευσης 250 rpm.

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, με μείωση του μεγέθους των κόκκων αυξάνεται η ενεργή επιφάνεια του ορυκτού, που συνεπάγεται την αύξηση της απομάκρυνσης του μετάλλου από το ορυκτό. Οι διαφορετικές κοκκομετρίες των ορυκτών που χρησιμοποιήθηκαν δεν αντιστοιχούν σε πολύ μεγάλες διαφορές στην ειδική επιφάνεια και γι' αυτό δεν είναι τόσο σημαντική η επίδραση της κοκκομετρίας στην απομάκρυνση του μετάλλου. Στον **Πίνακα 7.8**, παρουσιάζεται η ενεργή επιφάνεια και το πορώδες του ζεόλιθου, του βερμικουλίτη και του μπετονίτη, σύμφωνα με μελέτη των Inglezakis et al. [56]:

Πίνακας 7.8: Τιμές ενεργής επιφάνειας και πορώδους για ζεόλιθο, βερμικουλίτη και μπετονίτη.

Ορυκτό	S _{BET} (m ² /g)	Πορώδες (%)
Ζεόλιθος	28,64	16,3
Βερμικουλίτης	20,82	6,1
Μπετονίτης	41,87	16,7

Για κοκκομετρία < 0,18 mm και συγκέντρωση ορυκτού 10 g/L, οι απομακρύνσεις του βερμικουλίτη είναι 79,88% και 87,38 % για 0 και 250 rpm αντίστοιχα. Ομοίως, για το ζεόλιθο οι απομακρύνσεις είναι 47,43% και 58,06% για 0 και 250 rpm αντίστοιχα. Για λόγους σύγκρισης των τριών ορυκτών, σημειώνεται πως οι απομακρύνσεις Cd(II) από μπετονίτη, συγκέντρωσης 10 g/L και κοκκομετρίας < 0,18 mm, είναι 50,90% και 61,48% για 0 και 250 rpm αντίστοιχα. Επομένως, ο βερμικουλίτης έχει καλύτερη συμπεριφορά στην απομάκρυνση του Cd(II) από τα άλλα δύο ορυκτά, τόσο χωρίς ανάδευση όσο και με ταχύτητα ανάδευσης 250 rpm. Ακολουθεί ο μπετονίτης, ενώ ο ζεόλιθος κατατάσσεται στην Τρίτη θέση με λιγότερο ικανοποιητικά αποτελέσματα στην περίπτωση των 0 rpm.

Όμως, σύμφωνα με τον **Πίνακα 7.8**, ο μπετονίτης έχει μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια, ακολουθεί ο ζεόλιθος (κλονοπτύλολιθος) και έπειτα ο βερμικουλίτης. Οπότε, το ορυκτό με τη μεγαλύτερη ενεργή επιφάνεια θα έπρεπε να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη απομάκρυνση, δηλαδή ο μπετονίτης. Ο βερμικουλίτης με τη μικρότερη ενεργή επιφάνεια θα έπρεπε να είχε την μικρότερη απομάκρυνση, κάτι που έρχεται σε αντίθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας μελέτης.

7.3.4. Επίδραση Θερμοκρασίας

Σε αυτή τη σειρά πειραμάτων εξετάστηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση του Cd(II) και για τα τρία ορυκτά. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε ορυκτό (ζεόλιθος, μπετονίτης, βερμικουλίτης) το πείραμα διεξάχθηκε σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (25°C, 50°C και 80°C) διατηρώντας σταθερές όλες τις άλλες παραμέτρους. Επιπλέον των πειραμάτων αυτών, μελετήθηκε σε συγκεκριμένη θερμοκρασία των 80°C η επίδραση διαφορετικής συγκέντρωσης του ζεόλιθου (5, 10, 15, 20 g/L) στην απομάκρυνση του Cd(II). Σκοπός είναι να διαπιστωθεί αν είναι σημαντικότερη η επίδραση της θερμοκρασίας ή της δοσολογίας του ορυκτού στην απομάκρυνση του μετάλλου από το διάλυμα.

Στον **Πίνακα 7.9**, παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις του Cd(II) από ζεόλιθο, μπετονίτη και βερμικουλίτη για τις τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες που μελετήθηκαν.

Πίνακας 7.9: Απομακρύνσεις Cd(II) από διαφορετικά ορυκτά ίδιας συγκέντρωσης για 25, 50 και 80°C.

Θερμοκρασία (°C)	Ζεόλιθος (10 g/L)	Μπετονίτης (10 g/L)	Βερμικουλίτης (10 g/L)
	(% Απομάκρυνση Cd(II))		
25°C	47,43	50,90	79,88
50°C	52,93	63,90	73,18
80°C	59,49	62,65	74,25

Χρησιμοποιώντας ζεόλιθο κοκκομετρίας <0,18 mm, η απομάκρυνση Cd(II) από το διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 320 ppm αυξάνεται από 47,43% σε 59,49% αυξάνοντας τη θερμοκρασία από 25 στους 80°C σε pH 4 και χωρίς ανάδευση (0 rpm). Η αύξηση της απομάκρυνσης του μετάλλου με αύξηση της θερμοκρασίας δείχνει πως η διεργασία που πραγματοποιείται είναι ενδόθερμη. Σημειώνεται πως με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται η E_a (Ενέργεια Ενεργοποίησης), ώστε να εξελιχθεί το φαινόμενο της προσρόφησης των ιόντων στην επιφάνεια του ορυκτού.

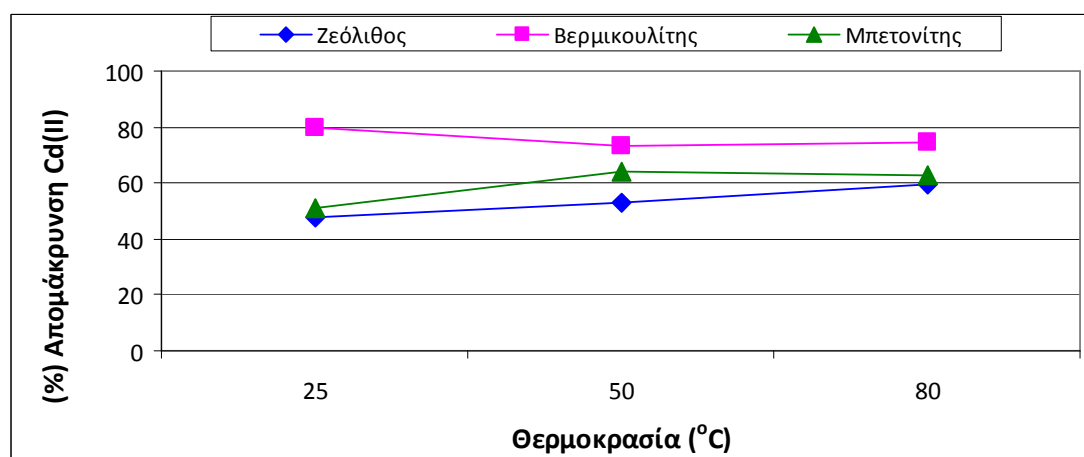
Γενικά, η απομάκρυνση των μετάλλων ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες, επειδή οι υψηλότερες θερμοκρασίες ενεργοποιούν τα ιόντα οδηγώντας τα σε μεγαλύτερες προσροφήσεις στις διαθέσιμες θέσεις των ορυκτών [55]. Επίσης, αυξάνεται η κινητικότητα των κατιόντων με αύξηση της θερμοκρασίας. Μια πιθανή εξήγηση είναι πως οι ειδικές και ηλεκτροστατικές δυνάμεις γίνονται ασθενέστερες και τα ιόντα γίνονται μικρότερα, επειδή η διάλυση μειώνεται [57].

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Με τη χρήση μπετονίτη κοκκομετρίας <0,18 mm, η απομάκρυνση Cd(II) από το διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 320 ppm αυξάνεται από 50,90% σε 63,90% αυξάνοντας τη θερμοκρασία από 25°C στους 50°C σε pH 4 και στάσιμη κατάσταση. Η αύξηση της απομάκρυνσης του μετάλλου με αύξηση της θερμοκρασίας δείχνει πως η διεργασία που πραγματοποιείται είναι ενδόθερμη. Όμως, με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 50°C στους 80°C, η απομάκρυνση του μετάλλου μειώνεται από 63,90% σε 62,65%. Η μείωση της απομάκρυνσης του μετάλλου με αύξηση της θερμοκρασίας δείχνει πως η διεργασία είναι εξώθερμη. Αυτό μπορεί να αποδοθεί σε μια σχετική αύξηση στην τάση διαφυγής της διαλυμένης ουσίας από τη στερεή φάση στην υγρή φάση με αύξηση της θερμοκρασίας. Επίσης, αν η προσρόφηση καθορίζεται από φυσικά φαινόμενα, τότε η αύξηση στη θερμοκρασία μπορεί να οδηγήσει σε μείωση της απομάκρυνσης.

Στην περίπτωση που χρησιμοποιήθηκε βερμικουλίτης, η απομάκρυνση του Cd(II) μειώθηκε από 79,88% σε 73,18% με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 25 °C στους 50°C. Οπότε, η διεργασία είναι εξώθερμη. Ακολούθως, με αύξηση της θερμοκρασίας από τους 50 °C στους 80 °C, η απομάκρυνση αυξάνεται από 73,18% σε 74,25%. Οπότε, η διεργασία που πραγματοποιείται είναι ενδόθερμη.

Τα συγκριτικά αποτελέσματα των πειραμάτων αυτών παρουσιάζονται στο **Σχήμα 7.13**:



Σχήμα 7.13: Σύγκριση ζεόλιθου, βερμικουλίτη και μπετονίτη κατά την απομάκρυνση Cd(II) σε θερμοκρασίες 25, 50 και 80 °C. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία <0,18 mm και 0 rpm.

Παρατηρείται πως η χρήση βερμικουλίτη ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση Cd(II) παρουσιάζει καλύτερη συμπεριφορά σε σχέση με τα άλλα δυο ορυκτά, δηλαδή το ζεόλιθο και το μπετονίτη προσφέροντας υψηλές τιμές απομάκρυνσης της τάξης του 79,88 % για τους 25 °C. Δεδομένου πως παρουσιάζει υψηλότερη τιμή απομάκρυνσης του μετάλλου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, η διεργασία είναι πιο οικονομική σε σχέση με την πραγματοποίησή της σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες. Ακολουθεί ο μπετονίτης, ο οποίος είναι καλύτερο μέσο

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

δέσμευσης του Cd(II) στους 50 °C της τάξης του 63,90%. Όσον αφορά το ζεόλιθο, η μέγιστη απομάκρυνση Cd(II) έφθασε στο 59,49%, αλλά σε θερμοκρασία 80 °C.

Ακολουθώς, στον **Πίνακα 7.10** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από τη μελέτη επίδρασης διαφορετικής δοσολογίας ζεόλιθου στην απομάκρυνση του μετάλλου υπό την υψηλή θερμοκρασία των 80°C. Παρατίθεται, επίσης, η απομάκρυνση του Cd(II) στους 25 °C για την ίδια συγκέντρωση ζεόλιθου για λόγους σύγκρισης.

Πίνακας 7.10: Απομακρύνσεις Cd(II) σε υψηλή θερμοκρασία των 80°C χρησιμοποιώντας διαφορετικές συγκεντρώσεις ζεόλιθου (5, 10, 15, 20 g/L) και στους 25 °C για ζεόλιθο συγκέντρωσης 10 g/L .

Συγκέντρωση Ζεόλιθου (g/L)	(%) Απομάκρυνση Cd(II) στους 80 °C	(%) Απομάκρυνση Cd(II) στους 25 °C
5	54,63	--
10	59,49	47,43
15	61,63	--
20	66,63	--

Βάσει του **Πίνακα 7.10** παρατηρείται πως διατηρώντας σταθερή μια υψηλή θερμοκρασία των 80°C, η απομάκρυνση του Cd(II) αυξάνεται από 55% σε 67% περίπου με αύξηση της συγκέντρωσης του χρησιμοποιούμενου ορυκτού, που σε αυτήν την περίπτωση είναι ο ζεόλιθος. Πραγματοποιώντας το πείραμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25°C) και με 10 g/L ζεόλιθο, η απομάκρυνση του Cd(II) ανέρχεται στο 47,43%. Το ποσοστό είναι σημαντικό, αλλά παρατηρείται πως η αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού στην περίπτωση των 80°C οδήγησε σε σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης του μετάλλου. Συνεπώς, η δόση του χρησιμοποιούμενου ορυκτού έχει μεγαλύτερη επίδραση από αυτή της θερμοκρασίας.

7.3.5. Επίδραση pH

Το pH ενός υδατικού διαλύματος αποτελεί πολλή σημαντική παράμετρο, που ελέγχει την προσρόφηση του μετάλλου στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού, όπως επίσης και την ιοντοεναλλαγή των κατιόντων. Έχει διαπιστωθεί πως η ιοντοεναλλακτική ικανότητα αυξάνεται με αύξηση του pH του διαλύματος.

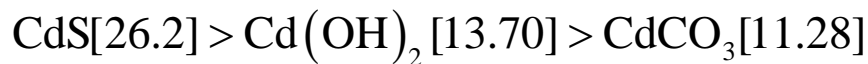
Αρχικά, είναι απαραίτητη η γνώση για την επίδραση που έχει το pH στα ιόντα Cd(II), όταν δεν υπάρχει προσροφητικό υλικό μέσα στο διάλυμα. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [58, 59], το κάδμιο καταβυθίζεται ως υδροξείδιο σε pH από 8

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

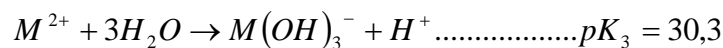
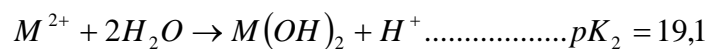
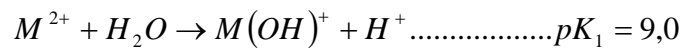
(διαλυτότητα: 1 ppm) έως 11 (διαλυτότητα: 0,05 ppm). Επίσης, το κάδμιο καταβυθίζεται και ως σουλφίδιο. Στο κάδμιο συμβαίνει συγκαταβύθιση σε pH 6,5 με FeCl₃, όταν δημιουργείται νηματίδιο (floc) με Fe(OH)₃. Το κάδμιο, επίσης, καταβυθίζεται ως ανθρακικό άλας σε pH από 7,5 έως 8,5 ενώ τα κυανίδια εμποδίζουν την καταβύθιση του καδμίου.

Παρακάτω, δίνονται μερικά από τα άλατα των μετάλλων που συναντώνται σε σειρά από το πιο δυσδιάλυτο στο λιγότερο δυσδιάλυτο, με τη σταθερά διαλυτότητας pK_{sp} τους να περιέχεται σε αγκύλη:

Κάδμιο:

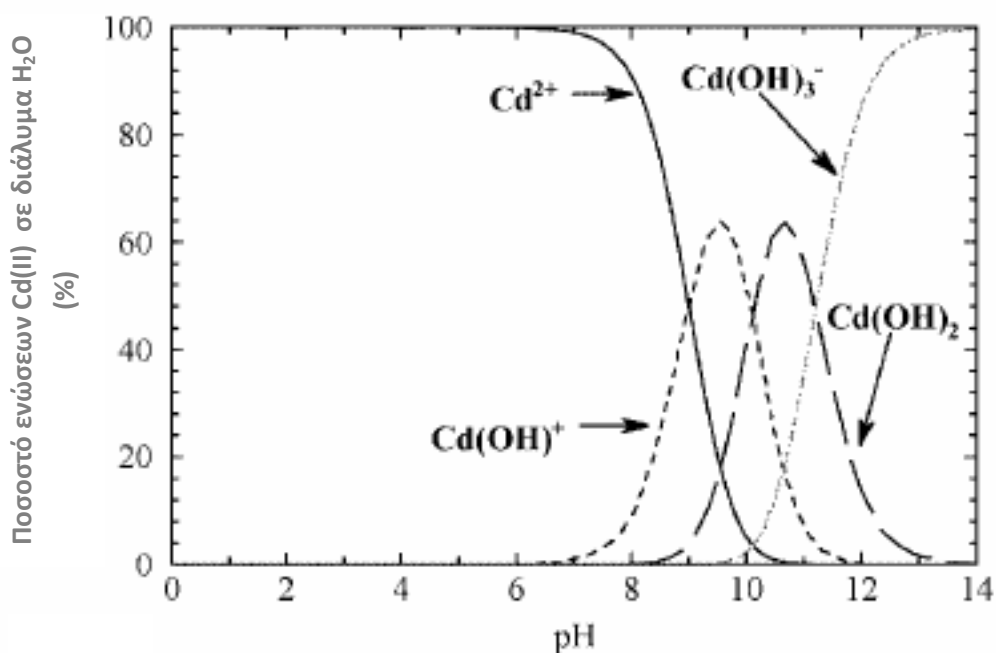


Επίσης, υπάρχουν τα διαγράμματα μορφών ενώσεων του καδμίου (**Σχήμα 7.14**) που παρέχουν πληροφορίες για την επίδραση του pH σε υδατικά διαλύματα που δεν περιέχουν κάποιο ορυκτό. Αυτά τα διαγράμματα προκύπτουν από τις ακόλουθες χημικές αντιδράσεις και σταθερές ισορροπίας:



όπου M είναι το Cd(II).

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών



Σχήμα 7.14: Διάγραμμα μορφών ενώσεων Cd(II) για διαφορετικά pH σε διαλύματα H₂O και T = 25 °C.

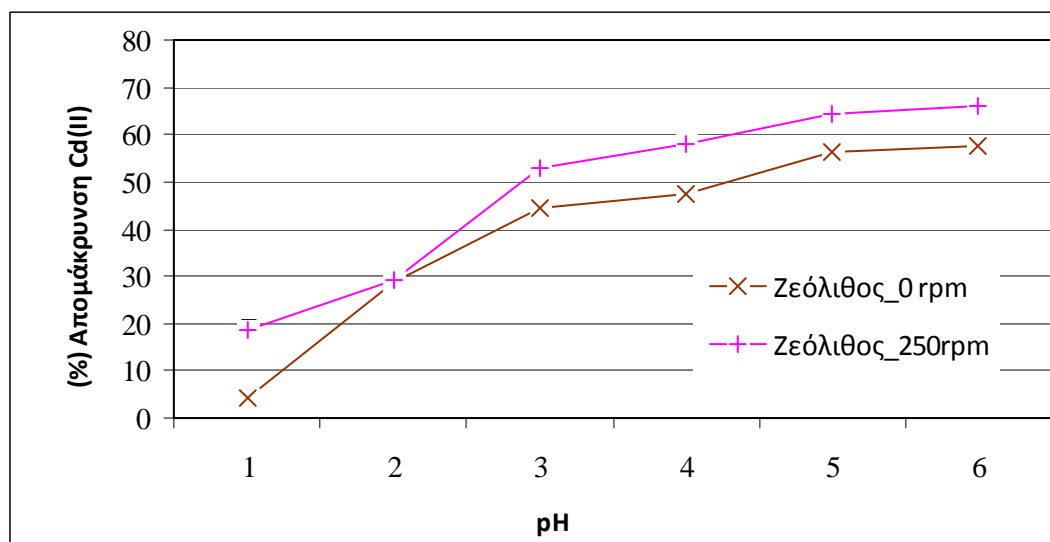
Το διάγραμμα αυτό παρατηρείται πως το Cd(II) υπάρχει με τη μορφή ιόντων καδμίου Cd(II)²⁺ σε pH ≤ 8. Το ιόν Cd(OH)⁺ σχηματίζεται σε pH > 8 και η συνεισφορά του είναι σημαντική σε pH 9. Το Cd(OH)₂ αρχίζει να σχηματίζεται σε pH λίγο μεγαλύτερο από 9. Σε pH 10,6 το περισσότερο Cd(II) υπάρχει ως Cd(OH)₂ και σε μικρότερο ποσοστό ως Cd(OH)⁺ και Cd(OH)₃⁻. Τέλος, σε pH >13 το κάδμιο υπάρχει κυρίως με τη μορφή ανιόντων Cd(OH)₃⁻ [60].

Στα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, εξετάστηκε η επίδραση του pH κατά την απομάκρυνση του Cd(II) από τα τρία ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν. Πιο συγκεκριμένα, για κάθε ορυκτό (ζεόλιθος, μπετονίτης, βερμικουλίτης) συγκέντρωσης 10 g/L το πείραμα διεξάχθηκε σε έξι διαφορετικές τιμές pH, δηλαδή 1, 2, 3, 4, 5 και 6 και σε ταχύτητες ανάδευσης 0 και 250 rpm διατηρώντας σταθερές όλες τις άλλες παραμέτρους. Σημειώνεται πως για pH ≥ 8, το Cd(II) αρχίζει να καταβυθίζεται ως Cd(OH)₂, οπότε η απομάκρυνση του μετάλλου σε αυτό τα το εύρος pH δεν οφείλεται στην ιοντοεναλλαγή.

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν πως το pH επηρεάζει την απομάκρυνση των ιόντων Cd(II) από τα ορυκτά, που χρησιμοποιήθηκαν (Σχήματα 7.15 – 7.20). Η αύξηση της τιμής του pH του διαλύματος από 1 σε 6 αυξάνει την απομάκρυνση του καδμίου.

Πιο συγκεκριμένα, με αύξηση της τιμής του pH στην περίπτωση χρήσης ζεόλιθου, η απομάκρυνση του Cd(II) αυξάνεται από 4,03% σε 57,68 % για 0 rpm. Με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης στα 250 rpm, η απομάκρυνση επίσης αυξάνεται με αύξηση του pH, δηλαδή αυξάνεται από 18,75% σε 66,06 % (Σχήμα 7.15).

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

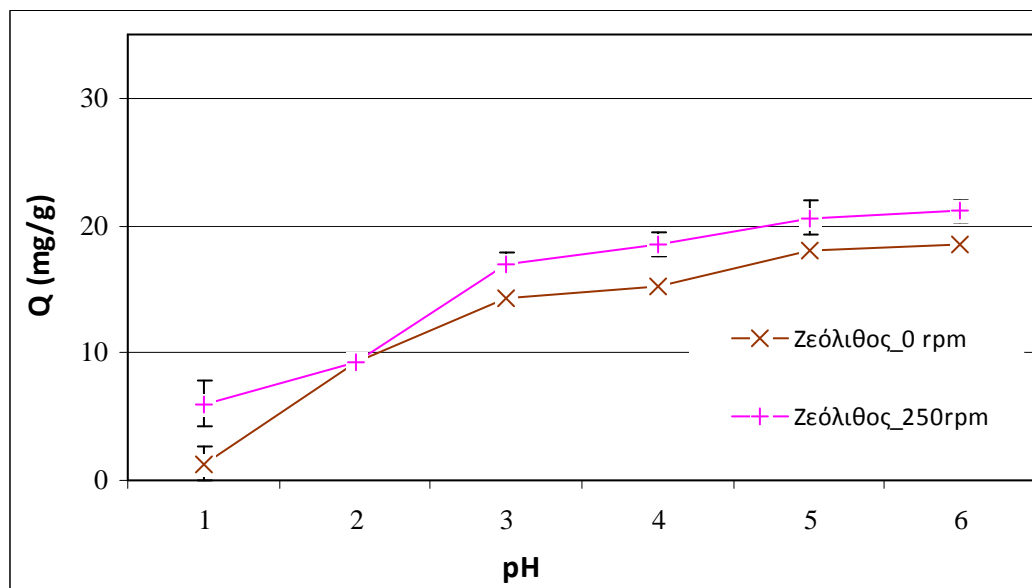


Σχήμα 7.15: Επίδραση pH στην απομάκρυνση Cd(II) από ζεόλιθο ως προσροφητικό υλικό. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία: <0,18 mm, T = 25 °C και Ταχύτητα ανάδευσης: 0 rpm και 250 rpm.

Για pH 1-2, η απομάκρυνση του μετάλλου από το ζεόλιθο είναι αρκετά μικρή και ειδικά για pH 1 (4 και 19 % περίπου για 0 και 250 rpm αντίστοιχα). Σημειώνεται πως σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [60], για pH < 2 η δομή των φυσικών ζεόλιθων είναι δυνατόν να καταστραφεί και να χαθεί έτσι σημαντικός αριθμός θέσεων ιοντοεναλλαγής. Σε pH 3 παρατηρείται σημαντική άνοδος στην απομάκρυνση του Cd(II) (45% και 53 % περίπου για 0 και 250 rpm αντίστοιχα). Για το εύρος pH 3-5 υπάρχει ανοδική τάση στην απομάκρυνση, που αγγίζει το 56% και 64 % περίπου για 0 και 250 rpm αντίστοιχα, ενώ για το εύρος pH 5-6 υπάρχει μια “σχετική” στασιμότητα στην απομάκρυνση του Cd(II).

Στο **Σχήμα 7.16** παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά για την ποσότητα προσρόφησης του Cd(II) ανά g ζεόλιθου:

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

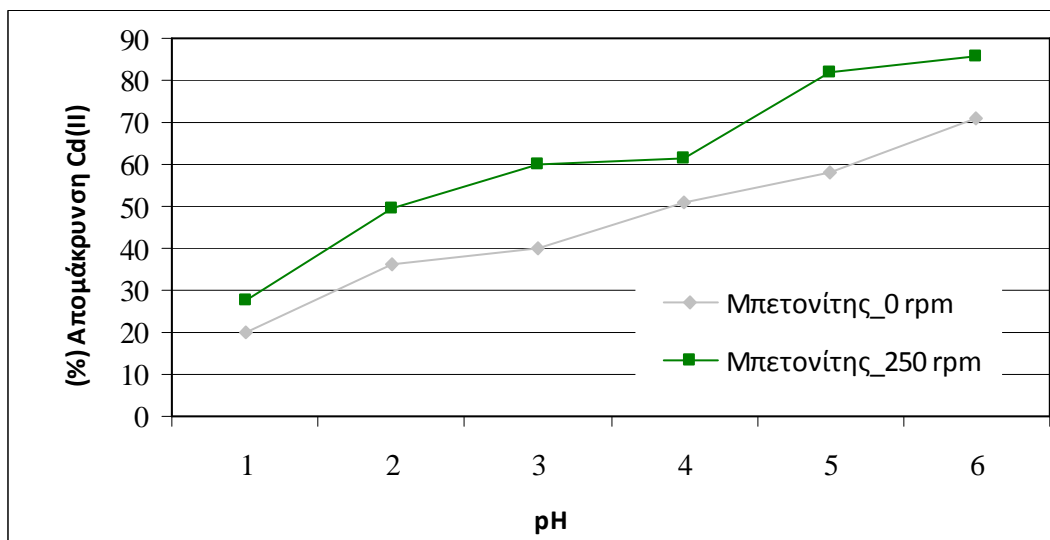


Σχήμα 7.16: Επίδραση pH στην ποσότητα προσρόφησης Cd(II) πάνω σε ζεόλιθο ως προσροφητικό υλικό. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία: <0,18 mm, T = 25 °C και Ταχύτητα ανάδευσης: 0 rpm και 250 rpm.

Για pH 1-2, η ποσότητα προσρόφησης του μετάλλου πάνω στο ζεόλιθο είναι αρκετά μικρή και ειδικά για pH 1 (1,00 mg/g και 6,00 mg/g ζεόλιθου περίπου για 0 και 250 rpm αντίστοιχα). Σε pH 3 παρατηρείται σημαντική άνοδος στην ποσότητα προσρόφησης του Cd(II) ανά g ορυκτού (14,00 mg/g και 17,00 mg/g ζεόλιθου περίπου για 0 και 250 rpm αντίστοιχα). Για το εύρος pH 3-5 υπάρχει ανοδική τάση, που αγγίζει το 18,00 mg/g και 21,00 mg/g ζεόλιθου περίπου για 0 και 250 rpm αντίστοιχα, ενώ για το εύρος pH 5-6 υπάρχει μια “σχετική” στασιμότητα στην προσρόφηση του Cd(II).

Στην περίπτωση εφαρμογής μπετονίτη, η απομάκρυνση του Cd(II) αυξάνεται από 20% σε 71% περίπου για 0 rpm. Με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης στα 250 rpm, η απομάκρυνση επίσης αυξάνεται με αύξηση του pH, δηλαδή αυξάνεται από 28% σε 86% (**Σχήμα 7.17**).

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

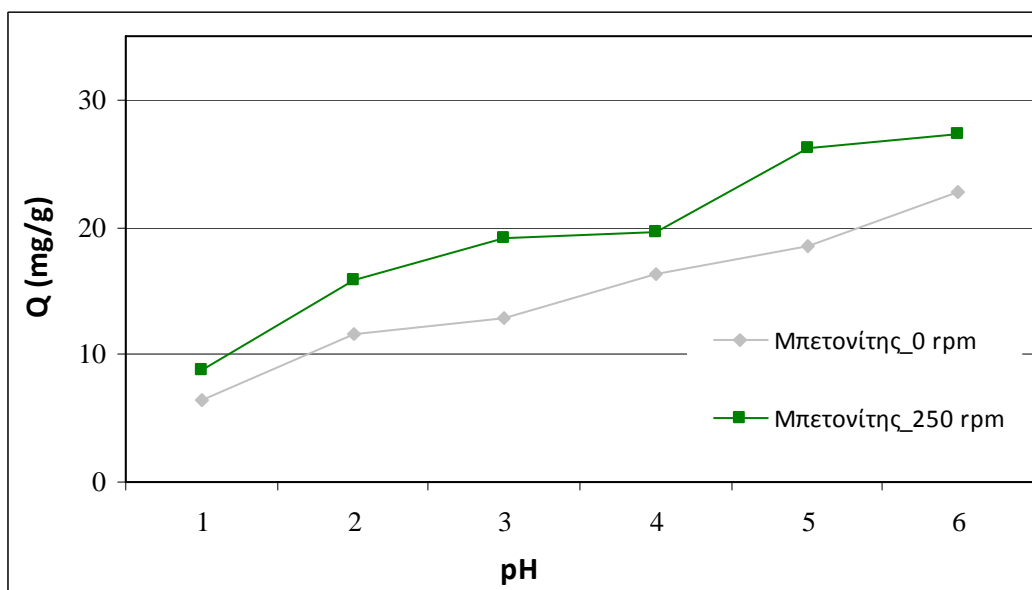


Σχήμα 7.17: Επίδραση pH στην απομάκρυνση Cd(II) από μπετονίτη ως προσροφητικό υλικό. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία: <0,18 mm, T = 25 °C και Ταχύτητα ανάδευσης: 0 rpm και 250 rpm.

Σύμφωνα με το **Σχήμα 7.17**, η απομάκρυνση του μετάλλου από το μπετονίτη παρουσιάζει ανοδική τάση με αύξηση του pH από 1 προς 6 και για διεξαγωγή των πειραμάτων χωρίς ανάδευση. Σημειώνεται πως η απομάκρυνση του Cd(II) από το μπετονίτη αρχίζει να αυξάνεται σημαντικά για pH 4-5-6 (51%, 58% και 71% περίπου αντίστοιχα). Στο εύρος pH 1-3 και για 250 rpm, η απομάκρυνση του μετάλλου αυξάνει με αύξηση του pH (από 28% σε 60% περίπου). Στο εύρος pH 3-4 η κατάσταση είναι σχεδόν στάσιμη, καθώς με αύξηση του pH η απομάκρυνση του Cd(II) αυξάνεται 60% σε 62% περίπου. Για pH 5 και 6, οι απομακρύνσεις που επιτυγχάνονται είναι πολύ υψηλές (82% και 86% περίπου).

Στο **Σχήμα 7.18** παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά για την ποσότητα προσρόφησης του Cd(II) ανά g μπετονίτη:

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

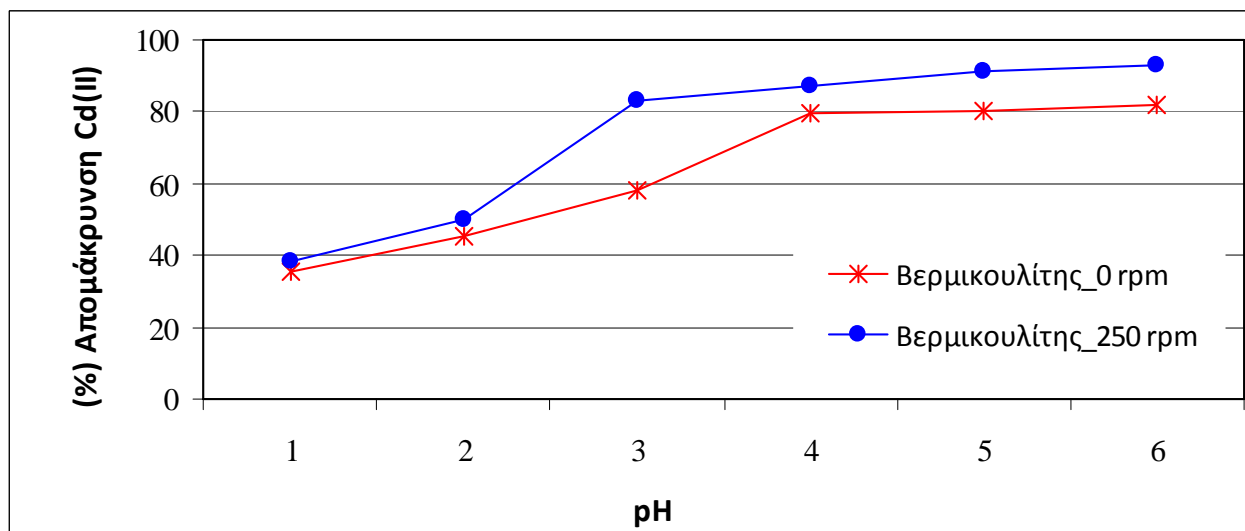


Σχήμα 7.18: Επίδραση pH στην ποσότητα προσρόφησης Cd(II) πάνω σε μπετονίτη ως προσροφητικό υλικό. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική Συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία: <0,18 mm, T = 25 °C και Ταχύτητα ανάδευσης: 0 rpm και 250 rpm.

Σύμφωνα με το **Σχήμα 7.18**, η προσρόφηση του Cd(II) στο μπετονίτη παρουσιάζει ανοδική τάση με αύξηση του pH από 1 προς 6 και για διεξαγωγή των πειραμάτων χωρίς ανάδευση. Σημειώνεται πως η προσρόφηση του Cd(II) στο μπετονίτη αρχίζει να αυξάνεται σημαντικά για pH 4-5-6 (16,29 mg/g για pH 4, 18,53 mg/g για pH 5 και 22,73 mg/g μπετονίτη για pH 6). Στο εύρος pH 1-3 και για 250 rpm, η προσρόφηση του μετάλλου πάνω στο μπετονίτη αυξάνει με αύξηση του pH (από 8,84 mg/g σε 19,15 mg/g μπετονίτη). Στο εύρος pH 3-4 η κατάσταση είναι σχεδόν στάσιμη, καθώς με αύξηση του pH η προσρόφηση του Cd(II) πάνω στο ορυκτό αυξάνεται από 19,15 mg/g σε 19,67 mg/g μπετονίτη. Για pH 5 και 6, οι ποσότητες προσρόφησης που επιτυγχάνονται είναι πολύ υψηλές (26,15 mg/g και 27,35 mg/g μπετονίτη), αν και διαφέρουν ελάχιστα.

Στην περίπτωση του βερμικουλίτη, η απομάκρυνση του Cd(II) αυξάνεται από 35,50% σε 81,95% με αύξηση του pH από 1 σε 6 και για 0 rpm. Με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης στα 250 rpm, η απομάκρυνση επίσης αυξάνεται με αύξηση του pH, δηλαδή αυξάνεται από 38,25% σε 93,25 % (**Σχήμα 7.19**).

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

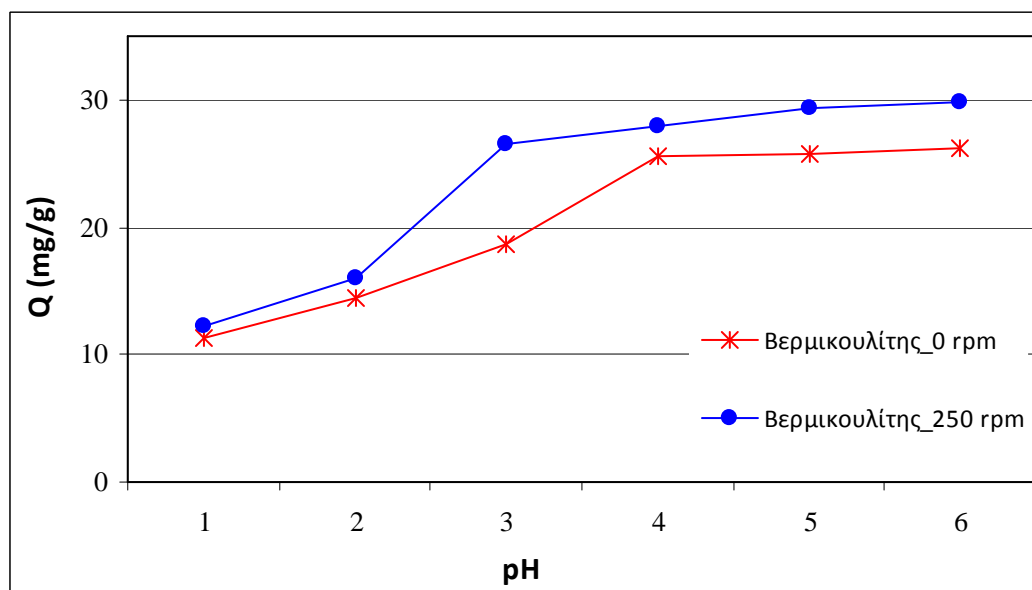


Σχήμα 7.19: Επίδραση pH στην απομάκρυνση Cd(II) από βερμικουλίτη ως προσροφητικό υλικό. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία: <0,18 mm, T = 25 °C και Ταχύτητα ανάδευσης: 0 rpm και 250 rpm.

Σύμφωνα με το **Σχήμα 7.19**, ο βερμικουλίτης παρουσιάζει πολύ πιο υψηλές απομακρύνσεις Cd(II) σε σχέση με το ζεόλιθο και το μπετονίτη ακόμη και σε χαμηλά pH. Για pH 1-2, η απομάκρυνση του μετάλλου από το βερμικουλίτη αυξάνεται από 35,50 σε 45,13 % με αύξηση του pH και για 0 rpm. Στο pH 3 η απομάκρυνση γίνεται σημαντική και φθάνει το 58% περίπου. Για το εύρος pH 4-6, σημειώνονται πολύ σημαντικές απομακρύνσεις Cd(II), δηλαδή αυξάνεται από 80 σε 82 % περίπου. Βέβαια, σε αυτό το εύρος pH παρατηρείται μικρή πλέον αύξηση στην απομάκρυνση του μετάλλου. Για pH 1 και 250 rpm, η απομάκρυνση είναι μικρή (38 % περίπου), αλλά σημαντική σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του ζεόλιθου και μπετονίτη (19 και 28 % περίπου αντίστοιχα). Σε pH 2 η απομάκρυνση του μετάλλου γίνεται ικανοποιητική (50 % περίπου), ενώ στο pH 3 παρατηρείται σημαντική αύξηση με απομάκρυνση που φθάνει το 83 % περίπου. Με αύξηση του pH από 3 σε 6, οι απομακρύνσεις του μετάλλου είναι ιδιαίτερα αυξημένες (από 83 σε 93 % περίπου), αν και για το εύρος αυτό του pH υπάρχει μια στασιμότητα.

Στο **Σχήμα 7.20** παρουσιάζεται η μεταβολή της ποσότητας προσρόφησης του Cd(II) ανά g βερμικουλίτη σε σχέση με την αύξηση του pH:

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών



Σχήμα 7.20: Επίδραση pH στην ποσότητα προσρόφησης Cd(II) πάνω σε βερμικουλίτη ως προσροφητικό υλικό. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση: 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία: <0,18 mm, T = 25 °C και Ταχύτητα ανάδευσης: 0 rpm και 250 rpm.

Σύμφωνα με το **Σχήμα 7.20**, η προσρόφηση του μετάλλου πάνω στο βερμικουλίτη παρουσιάζει ανοδική τάση με αύξηση του pH από 1 σε 4 και για 0 rpm (αυξάνεται από 11,36 mg/g σε 25,56 mg/g βερμικουλίτη). Όμως, με αύξηση του pH από 4 σε 6, παρατηρείται μια στασιμότητα, καθώς οι ποσότητες προσρόφησης που πραγματοποιούνται δε διαφέρουν σημαντικά μεταξύ τους (αυξάνονται από 25,56 mg/g σε 26,22 mg/g βερμικουλίτη). Επίσης, με αύξηση του pH από 1 σε 2 και για 250 rpm, η ποσότητα προσρόφησης αυξάνεται από 12,24 mg/g σε 15,99 mg/g. Σε pH 3 απότομη αλλαγή, καθώς η ποσότητα προσρόφησης φθάνει τα 26,54 mg/g βερμικουλίτη. Με αύξηση του pH από 3 σε 6, οι ποσότητες προσρόφησης αυξάνονται από 26,54 mg/g σε 29,84 mg/g. Σημειώνεται πως για το εύρος pH 3-6, οι ποσότητες προσρόφησης δεν αυξάνονται σημαντικά.

Γενικά, η επίδραση του pH στην απομάκρυνση διαφόρων μεταλλικών ιόντων έχει μελετηθεί χρησιμοποιώντας διάφορα υλικά ιοντοεναλλαγής και έχουν προκύψει παρόμοια αποτελέσματα από άλλους ερευνητές. Για παράδειγμα, οι Lv et al. [61] έχουν παρατηρήσει πολλή σημαντική αύξηση στην απομάκρυνση Cd²⁺ και Cu²⁺ χρησιμοποιώντας ETS-10 αυξάνοντας το pH από 2,5 σε 6. Ο Kocaoba [62] έδειξε πως η ιοντοεναλλαγή του Cd²⁺ και Pb²⁺ σε ρητίνη και δολομίτη αυξάνεται, όταν αυξάνεται το pH από 1 σε 8. Παρόμοια αποτελέσματα προέκυψαν από τον El-Kamash [63] για την απομάκρυνση Cs⁺ και Sr²⁺ από ζεόλιθο A.

Στον **Πίνακα 7.11**, παρουσιάζονται οι απομακρύνσεις του Cd(II) από ζεόλιθο, μπετονίτη και βερμικουλίτη για τα έξι (6) διαφορετικά pH που μελετήθηκαν σε 0 και 250 rpm.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Πίνακας 7.11: Απομακρύνσεις Cd(II) από διαφορετικά ορυκτά ίδιας συγκέντρωσης για αύξηση του pH από 1 σε 6 και για 0 και 250 grm.

pH	Ζεόλιθος (10 g/L)		Μπετονίτης (10 g/L)		Βερμικουλίτης (10 g/L)	
	0 grm	250 grm	0 grm	250 grm	0 grm	250 grm
	(%) Απομακρύνσεις Cd(II)					
1	4,03	18,75	20,13	27,63	35,50	38,25
2	28,72	29,06	36,13	49,75	45,13	49,96
3	44,54	53,12	40,15	59,83	58,13	82,93
4	47,43	58,06	50,90	61,48	79,88	87,38
5	56,18	64,44	57,90	81,73	80,51	91,52
6	57,68	66,06	71,03	85,48	81,95	93,25

Επίσης, στον **Πίνακα 7.12** δίνονται οι ποσότητες προσρόφησης του Cd(II) πάνω στο ζεόλιθο, το μπετονίτη και το βερμικουλίτη για τα έξι (6) διαφορετικά pH που μελετήθηκαν σε 0 και 250 grm.

Πίνακας 7.12: Συγκεντρώσεις Cd(II) που προσροφώνται ανά g ζεόλιθου, μπετονίτη και βερμικουλίτη ίδιας συγκέντρωσης για αύξηση του pH από 1 σε 6 και για 0 και 250 grm.

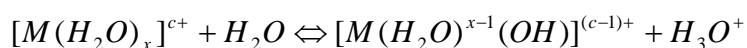
pH	Ζεόλιθος (10 g/L)		Μπετονίτης (10 g/L)		Βερμικουλίτης (10 g/L)	
	0 grm	250 grm	0 grm	250 grm	0 grm	250 grm
	Ποσότητα προσρόφησης Cd(II) (mg/g)					
1	1,29	6,00	6,44	8,84	11,36	12,24
2	9,19	9,30	11,56	15,92	14,44	15,99
3	14,25	17,00	12,85	19,15	18,60	26,54
4	15,18	18,58	16,29	19,67	25,56	27,96
5	17,98	20,62	18,53	26,15	25,76	29,29
6	18,46	21,14	22,73	27,35	26,22	29,84

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Παρατηρείται, λοιπόν, πως η απομάκρυνση του Cd(II) είναι μικρότερη σε όξινο περιβάλλον και παρουσιάζει αυξητική τάση με αύξηση της τιμής του pH. Οι Huang et al. [64], Yadav et al. [65], Huang et al. [66] και D.B. Singh et al. [45] έχουν, επίσης, παρατηρήσει την ίδια συμπεριφορά στην εξάρτηση της απομάκρυνσης του Cd(II) από τη μεταβολή της τιμής του pH χρησιμοποιώντας διαφορετικά ορυκτά.

Σε πολύ όξινο περιβάλλον και σε τιμή pH περίπου ίση με 3, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί διάλυση του προσροφητικού υλικού με συνεπαγόμενη μείωση των ενεργών κέντρων. Επιπλέον, η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού πρωτονιώνεται σε τέτοιο βαθμό που η δέσμευση του Cd(II) παρεμποδίζεται επειδή σε όξινο περιβάλλον επικρατούν τα ιόντα καδμίου Cd^{2+} . Τα κατιόντα H^+ θα μπορούσαν να συμπεριφερθούν ανταγωνιστικά στις διεργασίες ιοντοεναλλαγής. Κατά συνέπεια, η δέσμευση του καδμίου παρεμποδίζεται εξαιτίας ηλεκτρικών απωθήσεων, ενώ η ιοντοεναλλαγή τους ευνοείται σε υψηλότερες τιμές pH. Ωστόσο, οι τιμές αυτές δε θα πρέπει να υπερβαίνουν την ελάχιστη τιμή pH όπου επιτελείται καταβύθιση. Πάντως, καθώς το pH αυξάνεται, ο βαθμός πρωτονίωσης της επιφάνειας μειώνεται σταδιακά με αποτέλεσμα τη σταδιακή αύξηση στην απορρόφηση του καδμίου.

Επίσης, οι χαμηλές τιμές pH μπορούν να οδηγήσουν σε υδρόλυση των μετάλλων. Η ενυδάτωση ακολουθείται από υδρόλυση σύμφωνα με την αντιστρεπτή αντίδραση δίνοντας όξινες ιδιότητες στα διαλύματα βαρέων μετάλλων. Συνεπώς, σε μικρές τιμές pH, η παραπάνω ισορροπία εξελίσσεται προς τα αριστερά και σχηματίζονται υψηλά φορτισμένα μεταλλικά σύμπλοκα, γεγονός που ευνοεί ιδιαίτερα την προσρόφηση [67].



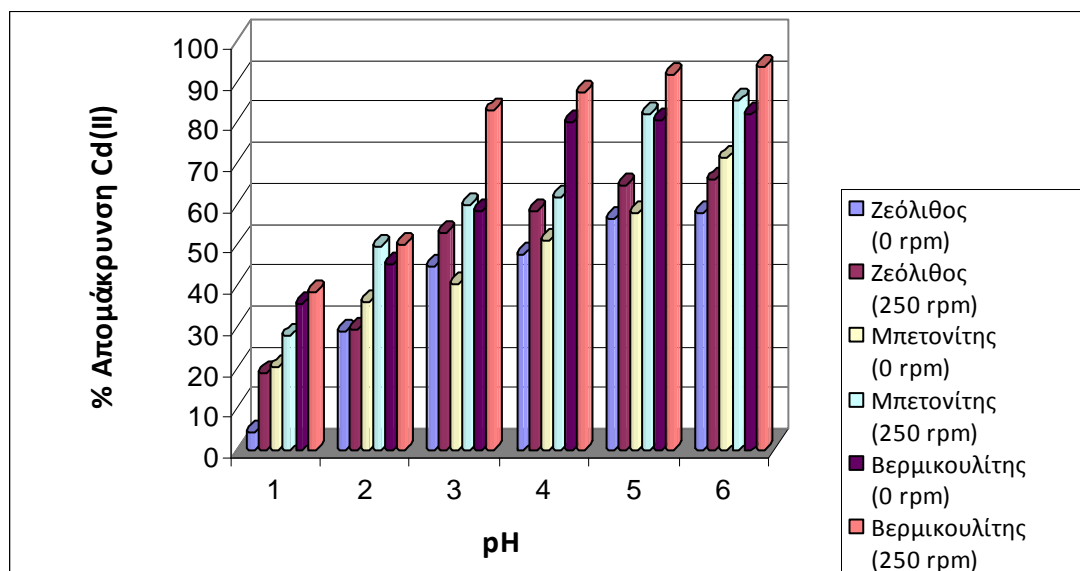
Από τα παραπάνω, μπορεί εύκολα να δικαιολογηθεί η επιλογή του pH 4 για την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας ερευνητικής εργασίας. Οι λόγοι, λοιπόν, επιλογής του pH 4 είναι οι εξής:

- Για τα περισσότερα ορυκτά, η αύξηση του pH σε τιμές μεγαλύτερες του 4 δεν επιφέρει σημαντική αύξηση στις ποσότητες προσρόφησης του μετάλλου. Βέβαια, στο Σχήμα 17 παρατηρήθηκε πως στην περίπτωση του μπετονίτη υπάρχει αυξητική τάση στη συγκέντρωση του μετάλλου που προσροφάται ανά g ορυκτού, ακόμη και για pH >4.
- Για pH ≥ 8, το Cd(II) καταβυθίζεται ως αδιάλυτο Cd(OH)₂. Οπότε, με pH 4 εξασφαλίζεται πως το μέταλλο απομακρύνεται από τα ορυκτά λόγω προσρόφησης – ιοντοεναλλαγής και όχι λόγω κατακρήμνισης ως ίζημα.

Συγκρίνοντας τη συμπεριφορά των τριών ορυκτών, παρατηρείται πως ο βερμικουλίτης παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα στην απομάκρυνση Cd(II) με αύξηση του pH από 1 σε 6. Ακολουθεί ο μπετονίτης, ενώ ο ζεόλιθος κατατάσσεται

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

στην τρίτη θέση. Σημειώνεται πως σε pH 3 και 0 grm, ο ζεόλιθος απομακρύνει περισσότερο Cd(II) (44,54%) έναντι του μπετονίτη (40,15%) στις ίδιες συνθήκες. Πάντως, το γεγονός πως η απόδοση της ιοντοεναλλαγής είναι υψηλότερη σε pH περίπου 6 έχει μεγάλη πρακτική σημασία λαμβάνοντας υπόψη πως το pH των βιομηχανικών αποβλήτων και εκροών βρίσκεται κοντά στο 6 [68].



Σχήμα 7.21: Σύγκριση ζεόλιθου, βερμικουλίτη και μπετονίτη συγκέντρωσης 10 g/L κατά την απομάκρυνση Cd(II) συναρτήσει του pH (1-6) και ρυθμό ανάδευσης 0 και 250 grm. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση = 320 ppm Cd(II), Κοκκομετρία <0,18 mm, T = 25 °C.

7.3.6. Επίδραση Αρχικής Συγκέντρωσης Cd(II)

Μέχρι τώρα ο σχολιασμός όλων των πειραματικών αποτελεσμάτων αναφερόταν σε πειράματα σε αντιδραστήρες διαλείποντος έργου (batch experiments) με σταθερή την παράμετρο της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου (320 ppm) στο διάλυμα. Τα πειράματα αυτής της σειράς πραγματοποιήθηκαν με έξι διαφορετικές συγκεντρώσεις Cd(II) των 10, 50, 100, 200, 320 και 500 mg/L διατηρώντας σταθερές όλες τις άλλες παραμέτρους. Δηλαδή, με συγκέντρωση ορυκτού 10 g/L (ζεόλιθος, μπετονίτης και βερμικουλίτης), κοκκομετρία <0,18 mm, pH 4, T = 25 °C και ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm.

Η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) για τα τρία διαφορετικά ορυκτά παρουσιάζεται στον **Πίνακα 7.13:**

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Πίνακας 7.13: Επίδραση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην απομάκρυνσή του και ποσότητα προσρόφησης ανά g ορυκτού.

Αρχική Συγκέντρωση Cd(II) (mg/L)	(%) Απομάκρυνση	(%) Απομάκρυνση 24h	Q (mg/g)	Q (mg/g) 24 h
Ζεόλιθος (10 g/L)				
10	93,00	93,60	0,93	0,94
50	82,80	82,90	4,14	4,15
100	80,60	82,70	8,06	8,27
200	64,90	65,30	12,98	13,06
320	68,88	70,27	22,04	22,49
500	64,00	64,52	32,00	32,26
Μπετονίτης (10 g/L)				
10	92,5	95,75	0,93	0,96
50	88,70	92,20	4,44	4,61
100	89,80	91,65	8,98	9,17
200	91,50	92,33	18,30	18,47
320	71,27	73,12	22,81	23,40
500	71,54	72,34	35,77	36,17
Βερμικουλίτης (10 g/L)				
10	100,00	100,00	1,00	1,00
50	100,00	100,00	5,00	5,00
100	100,00	100,00	10,00	10,00
200	100,00	100,00	16,00	16,00
320	91,54	92,06	29,29	29,46

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

500

82,77

83,58

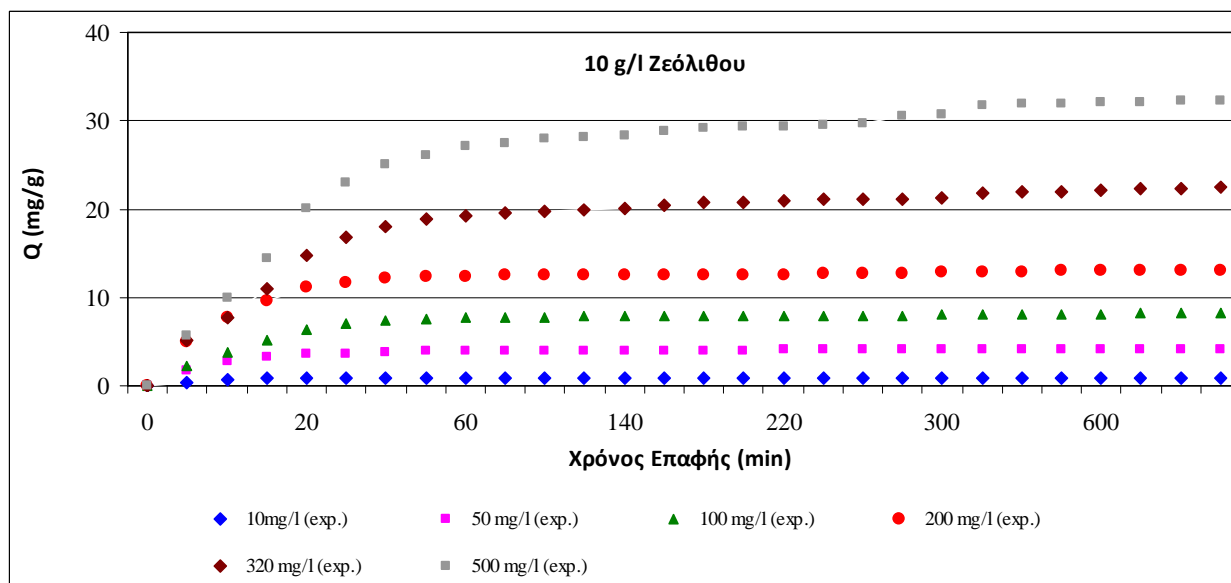
41,38

41,79

Για το ζεόλιθο, με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα από 10 ppm σε 200 ppm, η απομάκρυνσή του μειώνεται από 93% σε 64,9%. Η μείωση του ποσοστού απομάκρυνσης του Cd(II) μπορεί να αποδοθεί στον κορεσμό των διαθέσιμων ενεργών κέντρων κάτω από πολύ υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις Cd(II) [53]. Παρόμοια συμπεριφορά στην εξάρτηση της απομάκρυνσης του Cd(II) από τη μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης έχουν παρατηρήσει οι B. Benguella et al. [46]. Για αρχική συγκέντρωση Cd(II) 320 ppm, η απομάκρυνση αυξάνεται σε 68,88%, ενώ με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης στα 500 ppm η απομάκρυνση μειώνεται στο 64%. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις προσρόφησης του Cd(II) πάνω στο ζεόλιθο, με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος από 10 σε 500 mg/L Cd(II), η ποσότητα προσρόφησης αυξάνεται σχεδόν γραμμικά από 0,93 mg/g σε 32 mg/g. Το αποτέλεσμα αυτό σχετίζεται με την αλληλεπίδραση των ιόντων Cd(II) και του μέσου προσρόφησης. Όταν η συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου είναι σταθερή (10 g/L), υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα ενεργών θέσεων προσρόφησης πάνω στο ορυκτό. Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του Cd(II) στο διάλυμα, δηλαδή το ποσό Cd(II) ανά μονάδα όγκου του διαλύματος, η αναλογία ιόντων Cd(II) προς τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης επίσης αυξάνεται και περισσότερα ιόντα Cd(II) στο διάλυμα είναι δυνατό να προσροφηθούν πάνω στο ορυκτό οδηγώντας σε αύξηση της ποσότητας προσρόφησης [69]. Παρόμοια αποτελέσματα έχουν παρουσιαστεί από άλλους ερευνητές [48, 70, 71]. Επίσης, σε χαμηλές συγκεντρώσεις μεταλλικών ιόντων, η προσρόφηση πραγματοποιείται στις υψηλά ενεργές θέσεις. Κάτω από αυτές τις συνθήκες, η αναλογία του αριθμού των moles των μεταλλικών ιόντων προς τις διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης είναι μικρή και γι' αυτό η ποσότητα που προσροφάται ανά g ζεόλιθου αυξάνεται με αργό ρυθμό. Με αύξηση της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα, οι υψηλότερα ενεργές θέσεις υπόκεινται γρήγορα σε κορεσμό και τα μεταλλικά ιόντα καταλαμβάνουν σταδιακά χαμηλότερα ενεργές θέσεις οδηγώντας σε συνεχή αύξηση του ποσού που προσροφάται ανά g ορυκτού μέχρι να καλυφθούν όλες οι θέσεις προσρόφησης [48]. Σημειώνεται πως με τη λήψη δειγμάτων μετά από 24 h χρόνου επαφής του διαλύματος με το στερεό, οι απομακρύνσεις και ποσότητες προσρόφησης έμειναν σχεδόν αμετάβλητες.

Στο **Σχήμα 7.22** παρουσιάζεται η επίδραση της διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην προσρόφηση του μετάλλου πάνω στο ζεόλιθο:

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

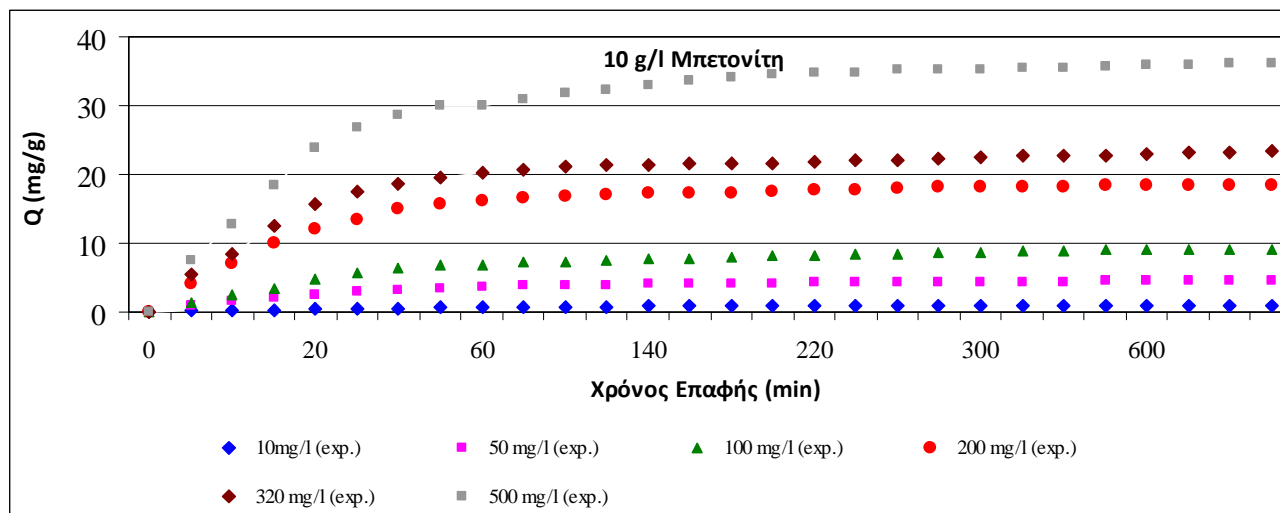


Σχήμα 7.22: Επίδραση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην προσρόφηση πάνω σε ζεόλιθο συγκέντρωσης 10 g/L. Πειραματικές συνθήκες: Κοκκομετρία <0,18 mm, 800 rpm, pH = 4 και 25 °C.

Για την περίπτωση του μπετονίτη, με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου από 10 σε 50 ppm, η απομάκρυνσή του μειώνεται από 92,5% σε 88,7%. Με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου από 50 σε 200 ppm, η απομάκρυνσή του αυξάνεται από 88,7% σε 91,5%, ενώ με αύξηση από 200 σε 500 ppm η απομάκρυνση μειώνεται από 91,5% σε 71,54%. Όσον αφορά τις συγκεντρώσεις προσρόφησης του Cd(II) πάνω στο μπετονίτη, η ποσότητα προσρόφησης αυξάνεται από 0,93 mg/g σε 35,77 mg/g ορυκτού.

Στο **Σχήμα 7.23** παρουσιάζεται η επίδραση της διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην προσρόφηση του μετάλλου πάνω στο μπετονίτη:

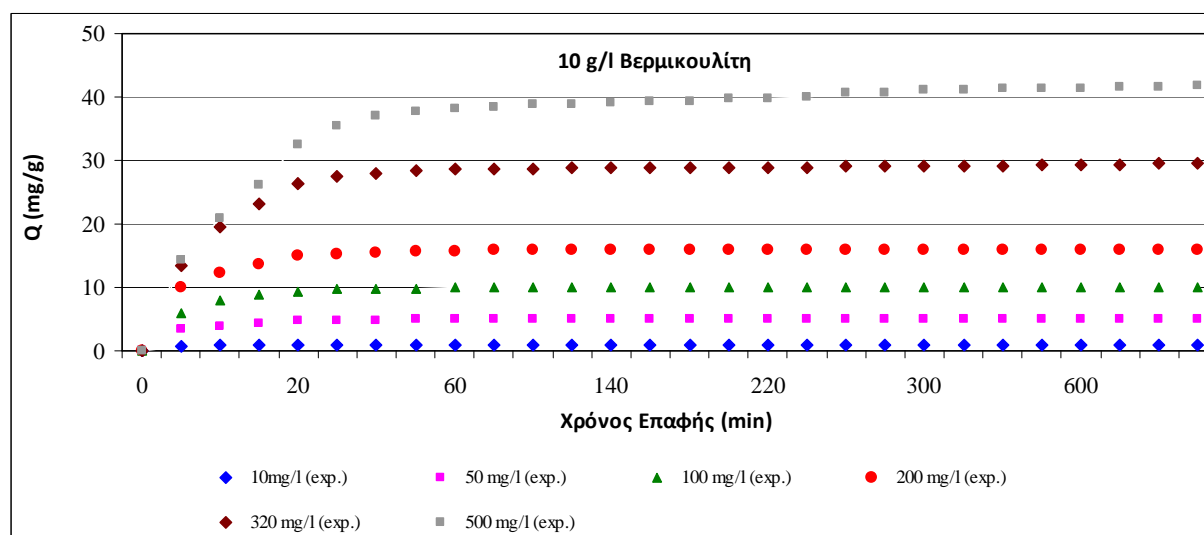
Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών



Σχήμα 7.23: Επίδραση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην προσρόφηση πάνω σε μπετονίτη συγκέντρωσης 10 g/L. Πειραματικές συνθήκες: Κοκκομετρία <0,18 mm, 800 rpm, pH = 4 και 25 °C.

Σχετικά με το βερμικουλίτη, με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στο διάλυμα από 10 σε 500 ppm, η απομάκρυνσή του μειώνεται από 100% σε 82,77%, ενώ η ποσότητα προσρόφησης αυξάνεται από 1,00 mg/g σε 41,38 mg/g βερμικουλίτη.

Στο **Σχήμα 7.24** παρουσιάζεται η επίδραση της διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην προσρόφηση του μετάλλου πάνω στο βερμικουλίτη:

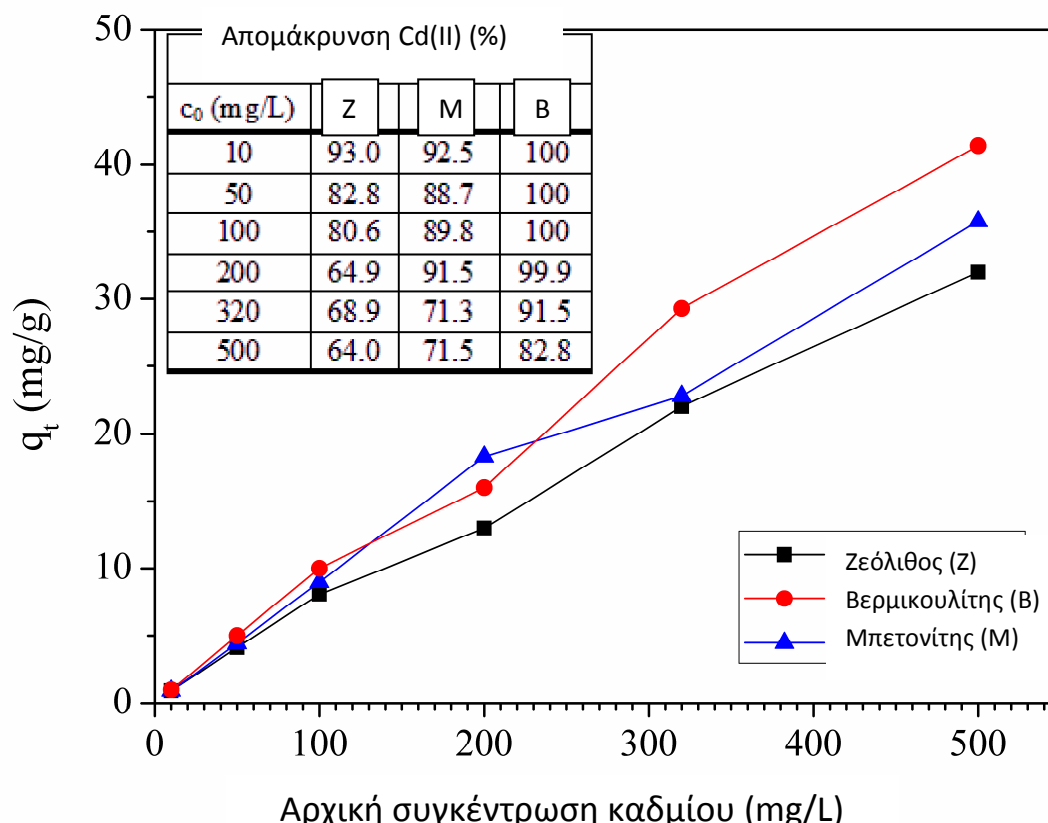


Σχήμα 7.24: Επίδραση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην προσρόφηση πάνω σε βερμικουλίτη συγκέντρωσης 10 g/L. Πειραματικές συνθήκες: Κοκκομετρία <0,180 mm, 800 rpm, pH = 4 και 25 °C.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία, έχουν διεξαχθεί πολλά πειράματα που μελετούν την επίδραση των διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων Cd(II) στις κινητικές απομάκρυνσης από το διάλυμα.

Στο **Σχήμα 7.25** παρουσιάζεται η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης καδμίου στην προσρόφηση ανά g ορυκτού που χρησιμοποιείται, δηλαδή ανά g ζεόλιθου, μπετονίτη ή βερμικουλίτη.



Σχήμα 7.25: Συγκριτικό σχήμα για την επίδραση διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης Cd(II) στην προσρόφηση πάνω σε ζεόλιθο, βερμικουλίτη και μπετονίτη συγκέντρωσης 10 g/L. Πειραματικές συνθήκες: Κοκκομετρία <0,18 mm, 800 rpm, pH = 4 και 25 °C.

Όπως φαίνεται από το **Σχήμα 7.25**, με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου από 10 σε 500 mg/L αυξάνεται το ποσό προσρόφησης του μετάλλου πάνω στα ορυκτά αυξάνεται εξαιτίας αυξημένων κινητήριων δυνάμεων των μεταλλικών ιόντων προς τις ενεργές θέσεις όλων των εξεταζομένων ορυκτών. Ωστόσο, με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου, το ποσοστό απομάκρυνσης του καδμίου μειώνεται. Σύμφωνα με τον ενσωματωμένο πίνακα του **Σχήματος 7.25**, για χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις καδμίου προσροφάται το 93%, 93% και 100% πάνω στο ζεόλιθο, το μπετονίτη και βερμικουλίτη αντίστοιχα, ενώ για

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

τις υψηλότερες εξεταζόμενες αρχικές συγκεντρώσεις των 500 mg/L η απομάκρυνση που επιτυγχάνεται είναι 64%, 72% και 83% για ζεόλιθο, μπετονίτη και βερμικουλίτη αντίστοιχα. Το **Σχήμα 7.25** δείχνει πως η διεργασία της προσρόφησης ήταν πιο ευνοϊκή στις υψηλότερες αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου σε σχέση με τις χαμηλότερες. Επιπροσθέτως, η απομάκρυνση του καδμίου ήταν βέλτιστη, όταν ο βερμικουλίτης ήταν το προσροφητικό υλικό.

Στον **Πίνακα 7.14** παρατείνονται οι χρόνοι που το σύστημα υπό διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cd(II) στο διάλυμα αρχίζει να φθάνει σε κατάσταση ισορροπίας:

Πίνακας 7.14: Χρόνοι προσέγγισης ισορροπίας υπό διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις Cd(II) και διαφορετικά ορυκτά σταθερής συγκέντρωσης.

Αρχική Συγκέντρωση Cd(II) (mg/L)	Ζεόλιθος (10 g/L)	Μπετονίτης (10 g/L)	Βερμικουλίτης (10 g/L)
	Χρόνος προσέγγισης ισορροπίας (min)		
10	10	5	5
50	15	30	15
100	30	50	20
200	40	80	20
320	60	60	30
500	320	140	40

Από τον **Πίνακα 7.14** είναι εμφανές πως με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Cd(II), το σύστημα χρειάζεται περισσότερο χρόνο για να προσεγγίσει την ισορροπία. Συγκρίνοντας τα τρία ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη, προκύπτει πως σε συστήματα με βερμικουλίτη ως μέσο προσρόφησης, η ισορροπία αποκαθίσταται ιδιαίτερα γρήγορα έναντι του ζεόλιθου και μπετονίτη.



ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8: ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η παρούσα εργασία αφορά την προσρόφηση ιόντων Cd(II) χρησιμοποιώντας βερμικουλίτη, μπετονίτη και ζεόλιθο σε υδατικά διαλύματα κάτω από διαφορετικές πειραματικές συνθήκες σε συστήματα διαλείποντος έργου.

Κατά την εξέταση της επίδρασης της ταχύτητας ανάδευσης στην απομάκρυνση του μετάλλου προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η προσροφητική ικανότητα του ζεόλιθου και του μπετονίτη αυξάνει με αύξηση της ταχύτητας ανάδευσης.
- Σημειώνεται πως για ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm επιτεύχθηκαν οι μέγιστες απομακρύνσεις και για τα δύο ορυκτά που εξετάστηκαν, δηλαδή του ζεόλιθου και μπετονίτη. Η μέγιστη απομάκρυνση που επιτεύχθηκε από το ζεόλιθο ήταν 82 % περίπου, ενώ από το μπετονίτη ήταν 84 %.
- Για μεγάλες ταχύτητες ανάδευσης, η απομάκρυνση του Cd(II) αρχίζει να γίνεται σημαντική από τα πρώτα λεπτά επαφής του διαλύματος με το προσροφητικό μέσο.
- Με την πάροδο του χρόνου και για κάθε ταχύτητα ανάδευσης που μελετήθηκε, το σύστημα τείνει να φθάσει σε ισορροπία.
- Για μικρότερες ταχύτητες ανάδευσης, το σύστημα τείνει να φθάσει σε κατάσταση ισορροπίας πιο αργά σε σχέση με αυτά που έχουν υψηλότερες ταχύτητες ανάδευσης.
- Ο μπετονίτης παρουσιάζει καλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με το ζεόλιθο.
- Με χρήση ζεόλιθου, το σύστημα επιτυγχάνει μέγιστες απομακρύνσεις Cd(II) γρηγορότερα σε σχέση με το μπετονίτη.

Κατά την εξέταση της επίδρασης της συγκέντρωσης του ορυκτού στην απομάκρυνση του καδμίου προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η απομάκρυνση του Cd(II) αυξάνεται με αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού, που χρησιμοποιείται, για κάθε ταχύτητα ανάδευσης που εξετάστηκε. Συγκεκριμένα, επιτεύχθηκαν μέγιστες απομακρύνσεις 82% και 84% για 20 g/L ζεόλιθου και μπετονίτη αντίστοιχα και ταχύτητα ανάδευσης 800 rpm.
- Σημειώνεται πως σε πολύ μεγάλες συγκεντρώσεις ορυκτών, η συμβολή οποιασδήποτε επιπλέον ποσότητας ορυκτού είναι ασήμαντη.
- Με αύξηση της δόσης του ορυκτού (ζεόλιθος, μπετονίτης) μειώνεται η ποσότητα του Cd(II) που προσροφάται ανά γραμμάριο του

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

χρησιμοποιούμενου ορυκτού. Δηλαδή, από 39 mg/g περίπου σε 13 mg/g περίπου για την περίπτωση χρήσης μπετονίτη και από 38 mg/g περίπου σε 13 mg/g περίπου για το ζεόλιθο.

- Για αύξηση της συγκέντρωσης των δύο ορυκτών (μπετονίτης, ζεόλιθος) από 5 g/L σε 10 g/L, η μείωση της συγκέντρωσης του Cd(II) που προσροφάται πάνω στο ορυκτό είναι πιο εμφανής.
- Για συγκεντρώσεις ορυκτού των 15 g/L και άνω, παρατηρούνται πολύ ικανοποιητικές απομακρύνσεις Cd(II). Προσεγγίζουν το 75 % περίπου και 80% περίπου για ζεόλιθο και μπετονίτη αντίστοιχα.

Κατά την εξέταση της επίδρασης της κοκκομετρίας στην απομάκρυνση προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Η απομάκρυνση του Cd(II) μειώνεται με αύξηση της κοκκομετρίας των ορυκτών που μελετήθηκαν (ζεόλιθος και βερμικουλίτης), καθώς αυξάνεται το μέγεθος των πόρων των ορυκτών.
- Τα δύο ορυκτά που εξετάστηκαν (ζεόλιθος και βερμικουλίτης) για την απομάκρυνση του Cd(II) είναι πιο αποδοτικά σε μορφή πούδρας απ' ό,τι στις μεγαλύτερες κοκκομετρίες.
- Η απομάκρυνση του Cd(II) σε σύστημα με ή χωρίς ανάδευση ακολουθεί τη σειρά:

Βερμικουλίτης (<0,180 mm) > Βερμικουλίτης (0,5-1,0 mm) > Βερμικουλίτης (1,0-1,4 mm) > Μπετονίτης (<0,180 mm) > Ζεόλιθος (<0,180 mm) > Ζεόλιθος (0,5-1,0 mm) > Ζεόλιθος (1,0-1,4 mm)

- Με μείωση της κοκκομετρίας αυξάνεται η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών, κάτι που δείχνει πως το φαινόμενο της προσρόφησης των ιόντων Cd(II) ελέγχεται από μηχανισμό στην επιφάνεια του κάθε ορυκτού που χρησιμοποιήθηκε.

Κατά την εξέταση της επίδρασης της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση του καδμίου προέκυψαν τα ακόλουθα συμπεράσματα:

- Γενικά, η απομάκρυνση των μετάλλων ευνοείται σε υψηλότερες θερμοκρασίες και αυτό υποδηλώνει πως η διεργασία προσρόφησης είναι ενδόθερμη.
- Στην περίπτωση του μπετονίτη, για το εύρος 25-50°C η διεργασία προσρόφησης ήταν ενδόθερμη. Όμως, περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας δεν ευνοεί την απομάκρυνση καδμίου.
- Κατά τη χρήση βερμικουλίτη δεν ευνοείται η διεργασία προσρόφησης σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά παρατηρήθηκε μέγιστη απομάκρυνση Cd(II), 80% περίπου, στους 25 °C. Η συμπεριφορά αυτή δίνει πλεονέκτημα στο βερμικουλίτη.

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

- Η σειρά απομάκρυνσης του Cd(II) με βάση τις διαφορετικές θερμοκρασίες για τα τρία διαφορετικά ορυκτά που εξετάστηκαν είναι:

Βερμικουλίτης (25 °C) > Βερμικουλίτης (80 °C) > Βερμικουλίτης (50 °C) > Μπετονίτης (50 °C) > Μπετονίτης (80 °C) > Ζεόλιθος (80 °C) > Ζεόλιθος (50 °C) > Μπετονίτης (25 °C) > Ζεόλιθος (25 °C)

- Η δόση του χρησιμοποιούμενου ορυκτού έχει μεγαλύτερη επίδραση στην απομάκρυνση Cd(II) από τα υδατικά διαλύματα σε σχέση με αυτή της θερμοκρασίας.

Κατά την εξέταση της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση του καδμίου προέκυψαν τα εξής συμπεράσματα:

- Ο βερμικουλίτης παρουσιάζει πολύ πιο υψηλές απομακρύνσεις Cd(II) σε σχέση με το ζεόλιθο και μπετονίτη, ακόμη και σε χαμηλά pH. Σημειώνεται για pH = 3 και 250 grm, η απομάκρυνση που επιτυγχάνεται από το βερμικουλίτη είναι 83 % περίπου, ενώ για pH = 6 και 250 grm παρατηρήθηκε η μέγιστη απομάκρυνση, 93%.
- Πραγματοποιούνται σημαντικές απομακρύνσεις Cd(II) στο εύρος pH 3-6 για το ζεόλιθο και βερμικουλίτη, ενώ για το μπετονίτη στο εύρος pH 5-6.
- Με αύξηση του pH από 1 σε 6, ο βερμικουλίτης παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα. Ακολουθεί ο μπετονίτης, ενώ ο ζεόλιθος κατατάσσεται στην τρίτη θέση.

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του καδμίου στην απομάκρυνσή του από το διάλυμα. Ακολούθως, παρουσιάζονται τα συμπεράσματα:

- Με αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του Cd(II) αυξάνεται η προσροφητική ικανότητα των ορυκτών, ενώ η ποσοστιαία απομάκρυνση μειώνεται.
- Ο βερμικουλίτης παρουσιάζεται ως το καλύτερο μέσο προσρόφησης επιτυγχάνοντας το 100% απομάκρυνσης Cd(II) σε χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου (10-200 mg/L). Ακολουθεί ο μπετονίτης και ο ζεόλιθος.

Εν κατακλείδη, εξάγεται ως γενικό συμπέρασμα πως οι υψηλές ταχύτητες ανάδευσης, συγκεντρώσεις ορυκτού και υψηλά pH ευνοούν την ιοντοεναλλαγή και τη διεργασία προσρόφησης του Cd(II) στα ορυκτά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Συστηματική Ορυκτολογία, Α. Κατερινόπουλος, Α. Μαγκανάς, Πανεπιστήμιο Αθηνών, Τμήμα Γεωλογίας, Τομέας Ορυκτολογίας και Πετρολογίας, Αθήνα 2001
- [2] www.metal.ntua.gr/uploads/3472/429/13_zeolithoi.ppt
- [3] Bish & Boak, 2001; Deer et al, 1992
- [4] (Ming & Allen, 2001; Deer et al, 1992)
- [5] www.lwr.kth.se/Publikationer/PDF_Files/LWR_EX_06_1.PDF
- [6] P.R.Bremner, L.E.Shultze, In: Natural Zeolites '93, D.W.Ming, F.A.Mumpton (editors), Brockport, New York, pag 397 (1995)
- [7] Z.Guangsheng, L.Xingzheng, L.Guangiu, Z.Quanchang, In: Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.529 (1988)
- [8] S.M.Rustamov, Z.Z.Bashirova, F.M.Nasiri,, A.I.Yagulov, S.A.Muradova, In: Occurrence, Properties and Utilisation of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.521 (1988)
- [9] Frederick A. Mupton, Uses of natural zeolites in agriculture and industry, 1998
- [10] Z.Quanchang, S.Mingdi, D.Changlu, Z.Qixing, Z.Zhiguo, In: Zeolites, Synthesis, Technology and Application, B.Drzaj, S.Hocevar, S.Pejovnic (editors), Elsevier, pag.531 (1985)
- [11] E.R.Allen, D.W.Ming, In: Natural Zeolites' 93, D.W.Ming, F.A.Mumpton (editors), Brockport, New York, pag.477 (1995)
- [12] F.A.Mumpton, P.H.Fishman, The Application of Natural Zeolites in Animal Science and Agriculture, Brockport, New York, Vol 45, No. 5 (1977)
- [13] G.V.Tsitsishvili, In: Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.367 (1988)
- [14] J.Konta, "Clay and man: Clay raw materials in the service of man", Applied Clay Science, 10, 275 (1995)
- [15] D.W.Leonard, The role of natural zeolite in industry (AIME Fall meeting), Tuscon, Arizona (1979)
- [16] Loizidou M. "Ion exchange of lead and cadmium with the sodium and ammonium forms of some natural zeolites", Thesis for Phd, London 1982
- [17] Z.Quanchang, S.Mingdi, D.Changlu, Z.Qixing, Z.Zhiguo, In: Zeolites, Synthesis, Technology and Application, B.Drzaj, S.Hocevar, S.Pejovnic (editors), Elsevier, pag.531 (1985)

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

- [18] G.Gottardi, E.Galli, Natural Zeolites, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1985)
- [19] G.Gottardi, E.Galli, Natural Zeolites, Springer, Berlin, Heidelberg, New York (1985)
- [20] G.Kovac, L.Vrzgula, P.Bartko, M.Prosbova, In: Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.737 (1988)
- [21] W.G.Pond, In: Natural Zeolites' 93, D.W.Ming, F.A.Mumpton (editors), Brockport, New York, pag.449 (1995)
- [22] N.Davidova, P.Kovacheva, D.Shopov, In: Zeolites, Synthesis, Technology and Application, B.Drzaj, S.Hocevar, S.Pejovnic (editors), Elsevier, pag.659 (1985)
- [23] D.Kallo, In: Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.601 (1988)
- [24] M.Turco, G.Bagnasco, L.Lisi, G.Russo, D.Sannino, P.Ciambelli, In: Natural Zeolites' 93, D.W.Ming, F.A.Mumpton (editors), Brockport, New York, pag.429 (1995)
- [25] G.Onyestyak, D.Kallo, In: Natural Zeolites' 93, D.W.Ming, F.A.Mumpton (editors), Brockport, New York, pag.437 (1995)
- [26] M.Nitta, H.Sakoh, K.Aomura, In: Occurrence, Properties, and Utilization of Natural Zeolites, D.Kallo, H.S.Sherry (editors), Akademiai Kiado, Budapest, pag.663 (1988)
- [27] Ε. Γρηγοροπούλου, Κ. Φιλιππόπουλος, Μηχανική Χημικών Διεργασιών Ι (σημειώσεις παραδόσεων), ΕΜΠ Αθήνα 2006
- [28] Ο. Levenspiel, Μηχανική Χημικών Διεργασιών, Εκδόσεις Κωσταράκης Α.Ε., Αθήνα 2004
- [29] Μ. Λεμονίδου, Υδραυλικά Χαρακτηριστικά Ιοντοεναλλακτικής Στήλης Κλινοπιλόλιθου, Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα 1998
- [30] R.H.Perry, D.Green, Perry's Chemical Engineers Handbook, 6th ed., McGraw Hill, International Edition (1984)
- [31] R.E.Treybal, Mass Transfer Operations, McGraw-Hill, International Edition (1981)
- [32] K.Hall, L.C.Eagleton, A.Acrivos, T.Vermeulen, Ind.Eng.Chem.Fund., 5, 212 (1966)
- [33] H.Yoshida, T.Kataoka, D.M.Ruthven, Chem.Eng.Sci., 39, 1489 (1984)
- [34] F.Helfferich, Ion Exchange, Dover Publications (1962)
- [35] A.S.Michaels, Ind.Eng.Chem., 44, 1922 (1952)

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

- [36] W.L.McCabe, J.C.Smith, P.Harriot, Unit Operations of Chemical Engineering, 5th Edition, MCGraw-Hill, International Edition (1993)
- [37] K.Miura, K.Hashimoto, M.Tsukano, J.Chem.Eng.Japan, 10, 27 (1977)
- [38] N.S.Raghavan, D.M.Ruthven, A.I.Ch.E.Journal, 29, 922, (1983)
- [39] P.Ozil, L.Bonnetain, Chem.Eng.Sci., 32, 303 (1977)
- [40] C.J.Colwell, J.S.Dranoff, Ind.Eng.Chem.Fund., 8, 193 (1969)
- [41] S.Masamune, J.M.Smith, A.I.Ch.E.Journal, 10, 246 (1964)
- [42] M. A. Stylianos, V. J. Inglezakis, K. G. Moustakas, S. Ph. Malamis M. D. Loizidou, Removal of Cu(II) in fixed bed and batch reactors using natural zeolite and exfoliated vermiculite as adsorbents, Desalination, 2006
- [43] W.J. Weber, Physicochemical Process for Water Quality Control, Wiley-Interscience, New York, 1972
- [44] G. McKay, M.S. Otterburn, A.G. Sweeny, Surface mass transfer process during color removal from effluents using silica, Water Res. 15 (1981)
- [45] D.B. Singh, D.C. Rupainwar, G. Prasad, K.C. Jayaprakas, Studies on the Cd(II) removal from water by adsorption (1997)
- [46] B. Benguella, H. Benaissa, Water Research, "Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies", 2001
- [47] V.J. Inglezakis, M.A. Stylianos, D. Gkantzou, M.D. Loizidou, "Removal of Pd(II) from aqueous solutions by using clinoptilolite and bentonite as adsorbents", Desalination, 210 (2007), 248-256
- [48] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 38 (1916) 2221
- [49] Susmita Sen Gupta, Krishna G. Bhattacharyya, "Removal of Cd(II) from aqueous solution by kaolinite, montmorillonite and their poly(oxo zirconium derivatives)", Journal of Hazardous Materials, B128 (2006), 247-257
- [50] Loubna Nouri, Ilhem Ghodbane, Oualid Hamdaoui, Mahdi Chiha, Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran, Journal of Hazardous Materials, 2007
- [51] Venkataraman C, Mohan V, Krishnan MRV, Jayaraman K, Jagannadhaswamy B. Removal of mercury and uranium from effluent streams using microbial cells. In: Yulian Z, Jiazhong X, editors. Proceedings of the First International Conference on Hydrometallurgy (ICHM'88). Beijing: Int. Acad. Pub, 1988. p. 648-51
- [52] Sampedro MA, Blanco A, Llama MJ, Serra JL. Sorption of heavy metals to Phormidium laminosum biomass. Biotech Appl Biochem 1995; 22:355-66

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

- [53] L. Semerjian, Equilibrium and kinetics of cadmium adsorption from aqueous solutions using untreated *Pinus halepensis* sawdust, *Journal of Hazardous Materials*, 2009
- [54] A. Shukla, Y. Zhang, P. Dubey, J. Margrave, S. Shukla, The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, *J. Hazard. Mater. B* 95 (2002) 137–152.
- [55] R. Naseem and S. S. Tahir, “Removal of Pb (II) from aqueous /acidic solutions by using bentonite as an adsorbent”, *Water Res.*, 33 (11) (2001) 3892-3896
- [56] J. Febrianto, A.N. Kosasih, J. Sunarso, Y.-H Ju, N. Indraswati, S. Ismadji, *J. Hazard. Mater.* 162 (2008) 616
- [57] V. J. Inglezakis, M. D. Loizidou and H. P. Grigoropoulou, “Ion exchange studies on natural and modified zeolites and the concept of exchange site accessibility, *J. Colloid Interface Sci.*, 275 (2004) 570-576
- [58] Θ.Π. Χατζηγιάννου, Κ. Η. Ευσταθίου, Δ. Π. Νικολέλη, Προβλήματα αναλυτικής χημείας, Αθήνα 1996, Εκδόσεις Πανεπιστημίου Αθηνών, σελ.131,139,140,616-620
- [59] Mark M. Benjamin, *Water chemistry*, McGraw-Hill Book Company, pp. 363-366, 374, 375.
- [60] M.S. Berber-Mendoza, Roberto Leyva-Ramos, Pedro Alonso-Davila, Jovita Mendoza-Barron and Paola Elizabeth Diaz-Flores, “Effect of ph and temperature on ion-exchange isotherm of Cd(II) and Pb(II) on clinoptilolite”, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2006, 966-973
- [61] L. Lv, G. Tsoi, X.S. Zhao, Uptake equilibria and mechanisms of heavy metal ions on microporous titanosilicate ETS-10, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43 (2004) 7900–7906
- [62] S. Kocaoba, Comparison of amberlite IR 120 and dolomite’s performances for removal of heavy metals, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 488–496
- [63] A.M. El-Kamash, Evaluation of zeolite A for the sorptive removal of Cs⁺ and Sr²⁺ ions from aqueous solutions using batch and fixed bed column operations, *J. Hazard. Mater.* 151 (2008) 432–445
- [64] C.P. Huang, F.B. Ostovic, “Removal of Cadmium(II) by Activated Carbon Adsorption”, *J. Environ. Eng. Div. ASCE* 104 (1978) 863
- [65] K.P. Yadav, B.S. Tyagi, K.K. Pandey, V.N. Singh, “Fly-ash for the treatment of Cd(II) rich effluents”, *J. Environ. Tech. Lett.* 8 (5) (1987) 225
- [66] C.P. Huang, J.H. Oliver, “Removal of some heavy metals by mordenite”, *J. Environ. Tech. Lett.* 10 (1989) 863

Μελέτη απομάκρυνσης καδμίου, Cd(II), από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών

- [67] V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou and H.P. Grigoropoulou, "Ion Exchange of Pb²⁺, Cu²⁺, Fe³⁺ and Cr³⁺ on natural clinoptilolite: selectivity on metal uptake", J. Colloid Interface Sci., 261 (2003) 49-54
- [68] Lidiana D. Barreira, Patrvcia F. Lito, Bruno M. Antunes, Marta Otero, Zhi Lin, Joao Rocha, Eduarda Pereira, Armando C. Duarte, Carlos M. Silva, Effect of pH on cadmium (II) removal from aqueous solution using titanosilicate ETS-4, Chemical Engineering Journal, 2009
- [69] Wenji Wang, Hao Chen, Aiqin Wang, "Adsorption characteristics of Cd(II) from aqueous solution onto activated palygorskite", Separation Purification Technology, 55 (2007), 157-164
- [70] D.K. Singh, S.K. Garg, R.K. Bharadwaj, Indian J. Environ. Protec. 21 (2001), 604
- [71] V.J. Inglezakis, M. Stylianos, M. Loizidou, "Ion exchange and adsorption equilibrium studies on clinoptilolite, bentonite and vermiculite", Journal of Physics and Chemistry of solids, 71 (2010), 279-284
- [72] Ανδρεαδάκης Α., (2007), Σημειώσεις μεταπτυχιακού μαθήματος με τίτλο: Παραγωγή πόσιμου και ανακτημένου νερού. ΔΠΜΣ στην Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων. Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ
- [73] F. Gimbert, N. Morin-Crini, F. Renault, P.-M. Badot, G. Crini, J. Hazard. Mater. 157 (2008) 34
- [74] H.M.F. Freundlich, J. Phys. Chem. 57 (1906) 385
- [75] U.S. EPA - Cadmium Compounds (A), Hazard Summary-Created in April 1992; Revised in January 2000, <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/cadmium.html>