

ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΧΗΜΕΙΑΣ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ



ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ Sb(V) ΑΠΟ ΤΟ ΝΕΡΟ ΜΕ ΧΗΜΙΚΗ
ΙΖΗΜΑΤΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ.

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ
ΤΗΣ ΜΠΡΕΝΤΑ ΣΟΦΙΑΣ
Α.Ε.Μ.: 4509

ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ
Αναπλ. Καθ. Μανασσής Μήτρακας

ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗ 2019

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί διπλωματική εργασία στα πλαίσια των προπτυχιακών μου σπουδών στο τμήμα Χημικών Μηχανικών του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης. Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω ορισμένους από τους ανθρώπους που γνώρισα, συνεργάστηκα μαζί τους και έπαιξαν πολύ σημαντικό ρόλο στην πραγματοποίησή της.

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα καθηγητή μου, τον κ. Μήτρακα Μανασσή, για την πολύτιμη καθοδήγησή του, καθώς και την εμπιστοσύνη και εκτίμηση που έδειξε στο πρόσωπο μου καθ' όλη τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Καλαϊτζίδου Κυριακή, για το αμέλειτο ενδιαφέρον της, τις υποδείξεις και τη καθοδήγησή της.

Τις ευχαριστίες μου εκφράζω και στον επιστημονικό συνεργάτη του εργαστηρίου Αναλυτικής Χημείας, κ. Ποιμενίδη Σάββα για την πολύτιμη βοήθειά του κατά τη διεργασία της ογκομέτρησης υπερμαγγανικού καλίου για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αναγωγικού ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), η οποία πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια της διπλωματικής μου εργασίας.

Τέλος, ευχαριστώ τη μεταδιδάκτορα Καπράρα Ευθυμία και την υποψήφια διδάκτορα Παγωνά Ευαγγελία για τις πολύτιμες συμβουλές τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας διερευνάται η ικανότητα ιζηματοποίησης της πεντασθενούς μορφής του αντιμονίου (Sb(V)) από το νερό σε batch πειράματα (Jar Tests), σε θερμοκρασία $20 \pm 1^\circ\text{C}$, σε pH ίσο με 7. Το pH 7 επιλέχθηκε για να βρισκόμαστε στην περιοχή τιμών 6-8 που συνήθως απαντώνται τα φυσικά νερά. Ως κροκιδωτικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν διαλύματα σιδήρου FeClSO_4 , FeSO_4 , προ-υδρολυμένου FeCl_3 και μίξης προ-υδρολυμένου FeCl_3 με FeSO_4 . Μετά την ιζηματοποίηση, ο καθαρισμός του δείγματος πραγματοποιήθηκε με την τεχνική της διήθησης. Τα αποτελέσματα ιζηματοποίησης έδειξαν ότι η πεντασθενής μορφή Sb(V) δεν απομακρύνεται αποτελεσματικά με τη συγκεκριμένη διεργασία. Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η αντίδραση προσρόφησης Sb(V) από τα κροκιδωτικά είναι ψευδο-δεύτερης τάξης. Οι ισόθερμες προσρόφησης για κάθε κροκιδωτικό περιγράφονται από το μοντέλο BET γιατί η προσρόφηση είναι πολυστρωματική. Οι προσροφητικές ικανότητες των εξεταζόμενων προσροφητικών υπολογίστηκαν στο όριο ποσιμότητας του αντιμονίου $5 \mu\text{g/L}$ (Q_5). Καλύτερη προσροφητική ικανότητα παρουσίασε ο προ-υδρολυμένος FeCl_3 με $Q_5=1,231 \mu\text{g Sb(V)}/\text{mg}_{\text{προσροφητικού}}$, ενώ το διάλυμα μίξης προ-υδρολυμένου FeCl_3 με FeSO_4 παρουσίασε τη μικρότερη προσροφητική ικανότητα με $Q_5 = 0,165 \mu\text{g Sb(IV)}/\text{mg}_{\text{προσροφητικού}}$. Σε μεγάλη αναλογία σιδήρου/ Sb(V) παρατηρήθηκε ότι είχαμε απομάκρυνση κάτω του ορίου ποσιμότητας.

Επιπλέον, διερευνήθηκε η ικανότητα προσρόφησης αντιμονίου σε μικρο-στήλες RSSCTs σε περιβάλλον φυσικού νερού. Ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε υδροξυ-οξείδιο του σιδήρου που συντέθηκε σε pH 2,5. Τα αποτελέσματα της εφαρμογής RSSCTs έδειξαν ότι το $\text{FeOOH}/2,5$ παρουσίασε χαμηλή προσροφητική ικανότητα $Q_5=76 \mu\text{g Sb(V)}/\text{g}_{\text{προσροφητικού}}$.

Στη συνέχεια, ελέγχθηκε η ικανότητα αναγωγής του Sb(V) σε Sb(III) χρησιμοποιώντας ως αναγωγικό το $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Προκειμένου να ελεγχθεί εάν πραγματοποιήθηκε η αναγωγή, εκτελέστηκαν πειράματα ιζηματοποίησης με επιπλέον προσθήκη κροκιδωτικού Fe(III), το οποίο επιτυγχάνει απομάκρυνση Sb(III) σε συγκεντρώσεις κάτω του ορίου ποσιμότητας. Επιπλέον, κατά την αναγωγή του σιδήρου χωρίς προσθήκη κροκιδωτικού με αερισμό με O_2 , ελέγχθηκε αν πραγματοποιείται ιζηματοποίηση του Sb(V). Τα αποτελέσματα δεν ήταν ενθαρρυντικά.

ABSTRACT

In the context of this diploma thesis, the selectivity of antimony (V) sedimentation is investigated, in batch experiments (Jar Tests) at a temperature of $20 \pm 1^\circ\text{C}$. The pH of the water has chosen to be neutral (pH=7) in order to be in the range of values 6 - 8, where it is normally encountered in potable water.

The flocculants which were used are the iron solutions FeClSO_4 , FeSO_4 , pre-hydrolyzed FeCl_3 and a mix of pre-hydrolyzed FeCl_3 with FeSO_4 . After the sedimentation, the samples were purified with the technique of vacuum filtration. Based on the results of the sedimentation, the pentavalent form of Sb is not sufficiently removed by the specific treatment. The order of the adsorption of Sb (V) is pseudo-second. The adsorption isotherms for each flocculant are described by the BET model and therefore the reaction is multilayer.

The adsorption potentials of each adsorbent were calculated at the antimony capacity limit of $5 \mu\text{g/L}$ (Q_5). The pre-hydrolyzed FeCl_3 showed the highest adsorption capacity ($Q_5 = 1,231 \mu\text{gSb(V)}/\text{mg}_{\text{sorbent}}$), while the solution of pre-hydrolyzed $\text{FeCl}_3 + \text{Fe(II)}$ showed the lowest adsorption capacity ($Q_5 = 0,165 \mu\text{gSb(V)}/\text{mg}_{\text{sorbent}}$). In addition, when the ratio of iron/Sb(V) was high, it was observed that the concentration of Sb(V) was below the drinking water regulation limit.

In addition, the selectivity of selenium adsorption in RSSCTs in a natural water environment was investigated. Iron oxy-hydroxide synthesized at pH 2.5 was used as adsorbent. The results of the implementation of RSSCTs showed that $\text{FeOOH}/2,5$ appears a low adsorption capacity ($Q_5 = 76 \text{ mg Sb(V)}/\text{g}_{\text{sorbent}}$).

Moreover it was tested if Sb(V) could be reduced to Sb(III) using the sulphide compound $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ for iron oxy-hydroxide adsorption. In order to check if the reduction occurred, sedimentation experiments were carried out with addition of flocculant Fe(III), which achieves Sb(III) concentrations below the permeability limit. Finally, in the context of this diploma thesis, it was investigated if Sb(V) precipitation occurred, using O_2 aeration, without adding a flocculant. The results were not encouraging.

ΠΙΝΑΚΑΣ ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΩΝ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	3
1.1. Γενικά για το Αντιμόνιο	3
1.1.1. Φύση και Χημεία Αντιμονίου	4
1.1.2. Χρήσεις Αντιμονίου στη Βιομηχανία.....	6
1.1.3. Το Αντιμόνιο στο Περιβάλλον	8
1.1.4. Αντιμόνιο και Υγεία	11
1.1.5. Νομοθεσία Αντιμονίου.....	12
1.2. Απομάκρυνση Αντιμονίου από το Νερό	12
1.3. Ισόθερμες Προσρόφησης.....	15
1.4. Στήλες Προσρόφησης - (RSSCTs).....	23
1.5. Jar Tests	25
1.6. Κροκιδωτικά	28
1.7. Αναγωγικά	32
1.8. Ατομική Απορρόφηση Φούρνου Γραφίτη.....	33
1.9. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα.....	36
2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	37
2.1. Σύνθεση Αντιδραστηρίων	37
2.2. Σύνθεση Κροκιδωτικών	37
2.2.1. Σύνθεση διαλύματος τρισθενούς σιδήρου Fe(III)	37
2.2.2. Σύνθεση διαλύματος δισθενούς σιδήρου Fe(II)	38
2.2.3. Σύνθεση προ-υδρολυμένου διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου FeCl ₃	38
2.2.4. Σύνθεση διαλύματος δισθενούς σιδήρου Fe(II) και προ-υδρολυμένου διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου FeCl ₃	38
2.3. Μελέτη της κινητικής ιζηματοποίησης	39
2.4. Απομάκρυνση πεντασθενούς αντιμονίου Sb(V)	40
2.4.1. Απομάκρυνση Sb(V) με κροκιδωτικό Fe(III) από FeClSO ₄	40
2.4.2. Απομάκρυνση Sb(V) με κροκιδωτικό Fe(II).....	41
2.4.3. Απομάκρυνση Sb(V) με κροκιδωτικό προ-υδρολυμένο διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου FeCl ₃	41
2.4.4. Απομάκρυνση Sb(V) με κροκιδωτικό διάλυμα δισθενούς σιδήρου Fe(II) και προ-υδρολυμένου διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου FeCl ₃	42

2.5.	Στήλες RSSCTs.....	42
2.6.	Στήλες RSSCTs με προσθήκη αναγωγικού.....	44
2.7.	Ιζηματοποίηση εκροής στήλης.....	46
2.7.1.	Ιζηματοποίηση με προσθήκη κροκιδωτικού	46
2.7.2.	Ιζηματοποίηση χωρίς προσθήκη κροκιδωτικού	48
3.	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	49
3.1.	Μελέτη Κινητικής της αντίδρασης	49
3.1.1.	Μελέτη κινητικής της αντίδρασης με Fe(III).....	49
3.1.2.	Μελέτη κινητικής της αντίδρασης με Fe(II).....	51
3.1.3.	Μελέτη κινητικής της αντίδρασης με προ-υδρολυμένο Fe(III)	52
3.1.4.	Μελέτη κινητικής της αντίδρασης με μίξη προ-υδρολυμένου Fe(III) και Fe(II)	53
3.2.	Απομάκρυνση αντιμονίου με προσθήκη κροκιδωτικού	55
3.2.1.	Απομάκρυνση με Fe(III)	55
3.2.2.	Απομάκρυνση με Fe(II)	56
3.2.3.	Απομάκρυνση με προ-υδρολυμένο Fe(III).....	57
3.2.4.	Απομάκρυνση με διάλυμα μίξης προ-υδρολυμένου Fe(III) και Fe(II)	58
3.2.5.	Απομάκρυνση με διάλυμα μίξης προ-υδρολυμένου Fe(III) και Fe(II) σε διάφορες δόσεις κροκιδωτικού	60
3.3.	Απομάκρυνση με στήλη RSSCTs.....	61
3.4.	Απομάκρυνση με στήλη RSSCTs και προσθήκη αναγωγικού	62
3.5.	Ιζηματοποίηση εκροής στήλης.....	64
3.5.1.	Ιζηματοποίηση εκροής στήλης με προσθήκη κροκιδωτικού.....	64
3.5.2.	Ιζηματοποίηση εκροής στήλης χωρίς προσθήκη κροκιδωτικού	69
	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	72
	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ	73
	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	74

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Είδη Sb σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει pH.....	5
Πίνακας 2. Δημοσιευμένες συγκεντρώσεις Sb σε διάφορα είδη νερών.....	8
Πίνακας 3. Συγκέντρωση Sb σε μολυσμένα εδάφη.....	10
Πίνακας 4. Κύρια χαρακτηριστικά υλικού σύνθεσης.....	43
Πίνακας 5. Σταθερές κινητικής εξίσωσης.....	55
Πίνακας 6. Προσοφνητική ικανότητα q_5 και σταθερές BET καθενός κροκιδωτικού σε pH 7.....	59
Πίνακας 7. Αρχικές και τελικές συγκεντρώσεις Sb(III).....	65
Πίνακας 8. Αρχικές συγκεντρώσεις Sb(V) και ποσοστιαία απομάκρυνσή του.....	65
Πίνακας 9. Απομάκρυνση Sb(V) για εκροή στήλης χωρίς οξυγόνωση και δείγμα από βαρέλι.....	66
Πίνακας 10. Απομάκρυνση Sb(V) για εκροή στήλης με αερισμό.....	68
Πίνακας 11. Απομάκρυνση Sb(V) με οξυγόνωση χωρίς προσθήκη Fe(III).....	70

ΚΑΤΑΛΟΓΟΣ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Το Μάτι του Χόρους (1a) και το Αλχημικό σύμβολο του αντιμονίου (1b).....	3
Σχήμα 2. Eh-pH διαγράμματα του συστήματος Sb-O-H.....	5
Σχήμα 3. Χάρτης Εύρεσης Sb στον Ελλαδικό χώρο.....	9
Σχήμα 4. Κατάταξη ισόθερμων κατά <i>Brunauer</i>	16
Σχήμα 5. Ταξινόμηση των ισόθερμων προσρόφησης κατά Giles.....	18
Σχήμα 6. Μορφή Ισόθερμης BET.....	23
Σχήμα 7. Συσκευή Jar Test.....	27
Σχήμα 8. Συσκευή διήθησης υπό κενό.....	27
Σχήμα 9. Μηχανισμός δράσης κροκιδωτικού.....	28
Σχήμα 10. Δράση κροκιδωτικού σε ένα Jar Test.....	29
Σχήμα 11. Εγκάρσια θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη (THGA).....	33
Σχήμα 12. Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης.....	34
Σχήμα 13. (α)Λυχνία κοίλης καθόδου (b) λυχνία εκκενώσεως άνευ ηλεκτροδίων.....	34
Σχήμα 14. Πραγματική εικόνα λυχνίας εκκενώσεως άνευ ηλεκτροδίων (EDL).....	35
Σχήμα 15. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα-φούρνο γραφίτη μοντέλο <i>AAAnalyst 800</i> της εταιρίας Perkin Elmer.....	35
Σχήμα 16. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα μοντέλο <i>PinAAcle500</i> της εταιρίας Perkin Elmer.....	36
Σχήμα 17: Πειραματική διάταξη στήλης προσρόφησης (a), Πραγματική εικόνα (b).....	44
Σχήμα 18: Διάταξη RSSCTs με προσθήκη αναγωγικού.....	45
Σχήμα 19. Διάταξη ογκομέτρησης με $KMnO_4$	46
Σχήμα 20. Στάδιο κροκιδώσεως σε πείραμα μελέτης προσροφητικής ικανότητας.....	47
Σχήμα 21. Ιζηματοποίηση με αερισμό σε σταθερό pH=7,3.....	48
Σχήμα 22. Κινητική απομάκρυνσης Sb(V) με $FeClSO_4$	49
Σχήμα 23. Προσέγγιση κινητικής Fe(III) με μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.....	50
Σχήμα 24. Κινητική απομάκρυνσης Sb(V) με Fe(II).....	51
Σχήμα 25. Προσέγγιση κινητικής Fe(II) με μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.....	52
Σχήμα 26. Κινητική απομάκρυνσης Sb(V) με προ-υδρολυμένο Fe(III).....	52

Σχήμα 27. Προσέγγιση κινητικής προϋδρολυμένου Fe(III) με μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.	53
Σχήμα 28. Κινητική απομάκρυνσης Sb(V) με μίξη προ-υδρολυμένου Fe(III) και Fe(II).	54
Σχήμα 29. Προσέγγιση κινητικής προϋδρολυμένου Fe(III) + Fe(II) με μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.	54
Σχήμα 30. Ισόθερμη προσρόφησης Fe(III).	56
Σχήμα 31. Ισόθερμη προσρόφησης Fe(II).	57
Σχήμα 32. Ισόθερμη προσρόφησης προ-υδρολυμένου Fe(III).	58
Σχήμα 33. Ισόθερμη προσρόφησης μίξης προ-υδρολυμένου Fe(III)+ Fe(II).....	59
Σχήμα 34. Διάγραμμα υπολειμματικής συγκέντρωσης Sb(V) συναρτήσει της δόσης κροκιδωτικού μίξης προ-υδρολυμένου Fe(III) + Fe(II).	60
Σχήμα 35. Διάγραμμα υπολειμματικής συγκέντρωσης Sb(V)–προσροφητικής κανότητας.	61
Σχήμα 36. Διάγραμμα υπολειμματικής συγκέντρωσης Sb(V)–αριθμό όγκων κλίνης.	62
Σχήμα 37. Διάγραμμα υπολειμματικής συγκέντρωσης Sb – όγκου κλίνης για Na ₂ S ₂ O ₄	63
Σχήμα 38. Στοιχειακός σίδηρος (green rust).	64
Σχήμα 39. Διάλυμα εκροής στήλης.	64
Σχήμα 40. Διαβρωμένο υλικό FeOOH/2,5.	69

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το νερό αποτελεί ίσως το σημαντικότερο συστατικό για τη διατήρηση της ζωής μετά το οξυγόνο. Ιστορικά, η εξέλιξη καθώς και η ιστορία του ανθρώπου ήταν πάντα άρρηκτα συνδεδεμένη με τη διαχείριση του νερού. Είναι χαρακτηριστικό πως οι πρώτοι πολιτισμοί αναπτύχθηκαν σε περιοχές κοντά σε μεγάλα ποτάμια με αφθονία και καλής ποιότητας υδατικά αποθέματα. Το νερό είναι απαραίτητο σε κάθε είδους δημόσια δραστηριότητα και συγχρόνως τεράστιες ποσότητες νερού απαιτούνται και καταναλώνονται στις βιομηχανικές δραστηριότητες και στη γεωργία. Συνεπώς, η διαθεσιμότητα καλής ποιότητας νερού με σχετικά μικρό κόστος παραγωγής είναι ένας από τους πιο σημαντικούς παράγοντες που μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη της σύγχρονης κοινωνίας.

Οι πιο συνηθισμένες ρυπαντικές ουσίες που καταλήγουν στα νερά με διάφορους τρόπους (φυσικής ή ανθρωπογενούς προέλευσης) είναι:

- Βαρέα μέταλλα (Cr, Ni, Cd, Pb κ.ά.), τοξικά μεταλλοειδή και ενώσεις τους (As, Sb)
- Οργανικές ενώσεις (φαινόλες, χλωριωμένοι υδρογονάνθρακες, χρώματα βαφής, παρασιτοκτόνα κ.ά.)
- Ανόργανες ενώσεις (NO_3^- , PO_4^{3-} , NO_2^- κ.ά.)
- Παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια, ιοί κ.ά.)

Τα βαρέα μέταλλα συγκαταλέγονται στους πλέον πιο επικίνδυνους ρύπους του περιβάλλοντος, καθώς δεν αποικοδομούνται, αλλά παραμένουν ή συσσωρεύονται στο περιβάλλον για μεγάλο χρονικό διάστημα. Αποτελούν φυσικά συστατικά του φλοιού της γης και έχουν την ικανότητα να εισάγονται σε μικρές ποσότητες στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω των τροφίμων, του πόσιμου νερού και του αέρα. Πολλά βαρέα μέταλλα είναι απαραίτητα σαν ιχνοστοιχεία για να διατηρηθεί η ευεξία και ο μεταβολισμός του ανθρώπινου σώματος. Σε μεγαλύτερες ποσότητες ή όταν προσλαμβάνονται συνεχώς στον οργανισμό ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αποτελούν όχι απλά ανασταλτικούς παράγοντες για την ανάπτυξη των ζώντων οργανισμών, αλλά έχουν επιβλαβείς και επικίνδυνες επιδράσεις τόσο στον άνθρωπο, όσο στη χλωρίδα και στην πανίδα.

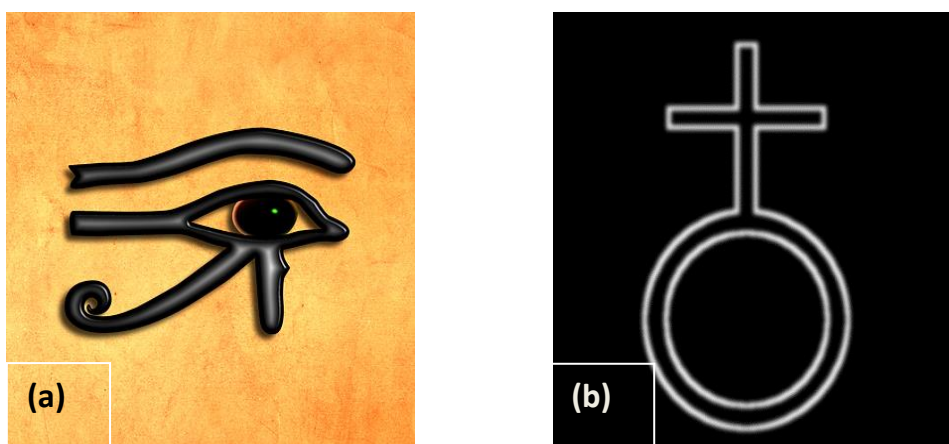
Στα πλαίσια της διπλωματικής αυτής εργασίας, μελετάται η χημική ιζηματοποίηση της πεντασθενούς μορφής του αντιμονίου με χρήση κροκιδωτικών σιδήρου σε σταθερό pH,

ταυτοποιείται η κινητική της και συγκρίνεται η προσροφητική ικανότητα των κροκιδωτικών με ισόθερμες προσρόφησης. Ακόμη, μελετάται η προσρόφηση πεντασθενούς αντιμονίου σε υδροξυ-οξείδιο του σιδήρου με εφαρμογή σε μικρο-στήλες RSSCTs. Τέλος, έγινε προσπάθεια αναγωγής της πεντασθενούς μορφής σε τρισθενή με χρήση αναγωγικής ένωσης θείου σε στήλη υδροξυ-οξειδίου του σιδήρου.

1. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

1.1. Γενικά για το Αντιμόνιο

Το αντιμόνιο πήρε το όνομά του από τις ελληνικές λέξεις 'αντί' και 'μόνος', που φανερώνουν ότι πρόκειται για 'ένα μέταλλο που δεν βρίσκεται μόνο του', λόγω του ότι το στοιχείο σπανίως βρίσκεται φυσικά, αλλά κυρίως εμφανίζεται σε ενώσεις με βαρύτερα μέταλλα όπως μόλυβδο και ασήμι. Το χημικό σύμβολο (Sb) προέρχεται από το ιστορικό όνομα του στοιχείου, στοίβιο. Σύμβολό του αποτελεί το Μάτι του Χόρους, ένα αρχαίο αιγυπτιακό σύμβολο προστασίας, βασιλικής εξουσίας και καλής υγείας (Σχήμα 1a).



Σχήμα 1. Το Μάτι του Χόρους (1a) και το Αλχημικό σύμβολο του αντιμονίου (1b).

Οι ενώσεις του αντιμονίου έχουν υπάρξει γνωστές από την αρχαιότητα, όποτε χρησιμοποιούνταν σε κοσμητικές εφαρμογές. Ήταν γνωστό στους αλχημιστές του μεσαίωνα, όπου λόγω του ιδιαίτερου σκούρου χρώματος και της αδιαφάνειάς του, αλέστηκε και χρησιμοποιήθηκε ως μελάνι (Σχήμα 1b). Η ημερομηνία της ανακάλυψής του είναι γενικά αποδεκτή περίπου το 1450. Παρόλο που ο αρχικός εφευρέτης παραμένει άγνωστος, το αντιμόνιο εξετάστηκε αρχικά από τον Νικολάε Λεμέρ (1654-1715), Γάλλο χημικό, στο Παρίσι. Ο Πλίνι, ρωμαίος αρχειοφύλακας και ιστορικός, είχε γράψει για τη σημαντικότητα του αντιμονίου ως φάρμακο, ενώ μόλις πριν από 30 χρόνια, το καθαρό αντιμόνιο ξεκίνησε να χρησιμοποιείται στην τεχνολογία ημιαγωγών.

1.1.1. Φύση και Χημεία Αντιμονίου

Το αντιμόνιο είναι το χημικό στοιχείο με χημικό σύμβολο Sb, ανήκει στην 15η ομάδα του περιοδικού πίνακα, με ατομικό αριθμό 51, ατομικό βάρος 122 και πυκνότητα $6,697 \text{ kg/m}^3$ στους 26°C (Anderson, 2012). Στις συνηθισμένες συνθήκες είναι σπλιπνό, γκρίζο, στερεό μεταλλοειδές, που βρίσκεται στη φύση κυρίως με τη μορφή του αντιμονίτη (Sb_2O_3), το οποίο αποτελεί το κυριότερο μέταλλευμα αντιμονίου (Mantha et al., 2018) και του θειούχου αντιμονίου (Sb_2O_3).

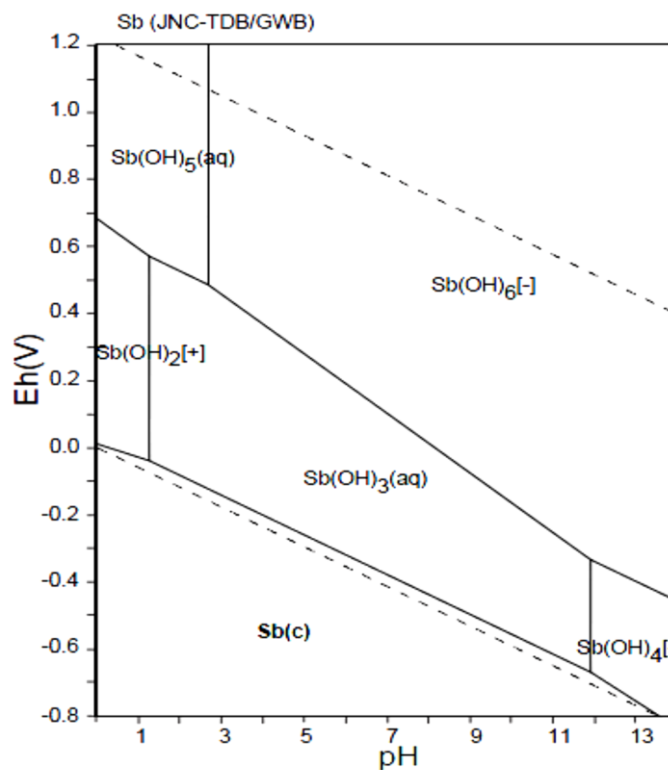
Πρόκειται για ένα επαμφοτερίζον στοιχείο, το οποίο υφίσταται σε τέσσερις καταστάσεις οξείδωσης (-III, 0, III, και V), με τα III και V να απαντώνται συχνότερα στη φύση (Filella et al., 2002α), ανάλογα με το αντίστοιχο δυναμικό οξειδοαναγωγής. Υπό όξινες συνθήκες, τα οξυανιόντα Sb(V) αποτελούν τις κυρίαρχες μορφές, ενώ το ποσοστό των τρισθενών μορφών, που θεωρούνται πιο τοξικές, πρωταγωνιστούν μόνο σε λιγότερο οξυγονωμένα συστήματα. Ακόμη, λόγω της μεγάλης ιοντικής ακτίνας και της χαμηλής πυκνότητας φορτίου, το Sb(V) συντονίζεται σε οκταεδρική γεωμετρία. Συνεπώς, $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ είναι το κυρίαρχο είδος Sb(V) στο εύρος pH των φυσικών υδάτων. Από την άλλη πλευρά, ουδέτερα είδη $\text{Sb}(\text{OH})_3$ εμφανίζονται ως υδρολυμένες μορφές του Sb(III) (Simeonidis et al., 2017) σε περιοχές pH 2-11 (Mantha et al., 2018). Σε περισσότερο αλκαλικά διαλύματα το τριοξείδιο του αντιμονίου υδρολύεται σε αντιμονικά ιόντα (H_2SbO_3 ή $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$). Επομένως το αντιμόνιο (III) υπάρχει σαν ουδέτερο μόριο στο μεγαλύτερο εύρος του pH και σε pH 2-10,4 έχει περιορισμένη διαλυτότητα στο νερό. Το πεντοξείδιο του αντιμονίου είναι εύκολα διαλυτό στο νερό και σε υδατικά διαλύματα προάγεται ο σχηματισμός του SbO_3^- μορφή η οποία βρίσκεται ως $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ (Kang et al., 2003, Mantha et al., 2018).

Σχετικές μελέτες δείχνουν ότι η απομάκρυνση του Sb(III) είναι πιο ευνοϊκή από αυτή του Sb(V), λόγω της αυξανόμενης κινητικότητας των πεντασθενών δεσμών σε τιμές pH πάνω από 5 και του ισχυρού ανταγωνισμού για την προσρόφηση των συνυπαρχόντων ανιόντων, όπως φωσφορικών και πυριτικών που συνήθως απαντώνται στα φυσικά νερά (Simeonidis et al., 2017). Στον Πίνακα 1 παρουσιάζονται τα είδη αντιμονίου σε σχέση με το pH (Mantha et al., 2018).

Πίνακας 1. Είδη Sb σε υδατικά διαλύματα συναρτήσει pH.

Sb(III)	pH < 2	pH ∈ (2 - 10,4)	pH > 10,4
	$Sb(OH)_2^+$	$H_3SbO_3, Sb(OH)_3$ (μετα-αντιμονιούχο οξύ, υδροξείδιο του αντιμονίου)	$H_2SbO_3^-, Sb(OH)_4^-$ (αντιμονικά ιόντα)
Sb(V)	pH < 2	pH ∈ (2 - 2,7)	pH ∈ (2,7 - 10,4)
	SbO_2^+	H_3SbO_4	$H_2SbO_4^-, Sb(OH)_6^-$

Σύμφωνα με τις συνθήκες θερμοδυναμικής ισορροπίας, το αντιμόνιο υπάρχει ως Sb(V) σε οξειδωτικές συνθήκες και ως Sb(III) σε αναγωγικές συνθήκες (M. Fillela et al., 2002). Η οξειδοαναγωγική συμπεριφορά του αντιμονίου μπορεί να απεικονισθεί με διαγράμματα Eh-pH. Τα γραφήματα Eh-pH μας δίνουν πληροφορίες σχετικά με την αναγωγή και την οξείδωση στο χημικό σύστημα. Το Σχήμα 2 παρουσιάζεται ο τρόπος με τον οποίο το σθένος του αντιμονίου μεταβάλλεται με το pH και το δυναμικό οξειδοαναγωγής. Σύμφωνα με το ακόλουθο διάγραμμα σε pH=7, φαίνεται ότι για το $Eh(V) \geq 0,17$ επικρατεί το Sb(V), όμως για $Eh(V) \leq 0,17$ επικρατεί το Sb(III) (Mantha et al., 2018).



Σχήμα 2. Eh-pH διαγράμματα του συστήματος Sb-O-H.

1.1.2. Χρήσεις Αντιμονίου στη Βιομηχανία

Παγκοσμίως το αντιμόνιο είναι το ένατο πιο εξορύξιμο μέταλλο (He et al., 2018). Το παγκόσμιο απόθεμα σε αντιμόνιο υπολογίζεται περί τους 4 με 5 εκατομμύρια μετρικούς τόνους με περισσότερες από 15 χώρες να συμμετέχουν στην παραγωγή του. Το 95% της συνολικής παραγωγής πραγματοποιείται στην Κίνα, τη Βολιβία, τη Νότια Αφρική και τις χώρες της πρώην Σοβιετικής Ένωσης, με την Κίνα να καταλαμβάνει την πρώτη θέση καθώς παρασκευάζει κατά προσέγγιση το 80% της παγκόσμιας παραγωγής αντιμονίου (Mubarak et al., 2015), με 114 εργοστάσια (Deng et al., 2017), και με εκτιμώμενο μέγεθος 2,1 εκατομμύρια μετρικούς τόνους (Mantha et al., 2018).

Για πολλά χρόνια η κύρια βιομηχανική εφαρμογή του αντιμονίου ήταν στην παραγωγή κραμάτων λόγω του ότι η παρουσία του αυξάνει τη σκληρότητα και τη μηχανική αντοχή κάποιων μετάλλων. Σήμερα, το αντιμόνιο χρησιμοποιείται σε τεράστιες ποσότητες ως πρόσθετο για την παραγωγή επιβραδυντικών φλόγας. Η κατάσταση αυτή άρχισε να εξελίσσεται σε μεγάλο βαθμό από τις αρχές της δεκαετίας του 1950 καθώς χαρακτηρίστηκε ως φθινό μέταλλο το οποίο μπορεί σε ορισμένες περιπτώσεις να χρησιμοποιηθεί ως υποκατάστατο κάποιων ακριβών μετάλλων (Mantha et al., 2018).

Επιβραδυντικό φλόγας

Το αντιμόνιο χρησιμοποιείται κυρίως στη μορφή του τριοξειδίου του για την παραγωγή ενώσεων επιβραδυντικών φλόγας. Σχεδόν πάντα χρησιμοποιείται με αλογονωμένα επιβραδυντικά φλόγας, με μόνη εξαίρεση την περίπτωση να βρίσκεται σε κάποιο πολυμερές που περιέχει αλογόνο. Ο σχηματισμός των αλογονωμένων ενώσεων αντιμονίου είναι ο λόγος που το τριοξείδιο του αντιμονίου είναι επιβραδυντικό φλόγας, λόγω της αντίδρασης αυτών των ενώσεων με τα άτομα υδρογόνου, οξυγόνου και ρίζες υδροξειδίου, έτσι εμποδίζουν τη φωτιά.

Οι ενώσεις αυτές βρίσκουν εφαρμογή στο εμπόριο σε ρουχισμό παιδιών, παιχνίδια και καλύμματα καθισμάτων αεροπλάνων και αυτοκινήτων. Χρησιμοποιείται επίσης στη βιομηχανία συνθετικών υαλονημάτων (fiberglass) ως προσθετικό σε ρητίνες πολυεστέρα για αντικείμενα όπως καλύμματα μηχανών μικρών αεροσκαφών. Η ρητίνη καίγεται όταν υπάρχει φλόγα, αλλά σβήνει μόνη της όταν απομακρυνθεί η φλόγα.

Κράματα

Το αντιμόνιο σχηματίζει ένα πολύ χρήσιμο κράμα με το μόλυβδο, ο οποίος αυξάνει τη σκληρότητα και τη μηχανική αντοχή του. Για τις περισσότερες εφαρμογές που περιέχουν μόλυβδο, χρησιμοποιούνται διάφορες ποσότητες αντιμονίου ως μέταλλο κράματος. Στις μπαταρίες μολύβδου-οξέων, αυτή η προσθήκη βελτιώνει τα χαρακτηριστικά φόρτισης και μειώνει την παραγωγή ανεπιθύμητου υδρογόνου κατά τη φόρτιση. Χρησιμοποιείται σε κράματα κατά της τριβής, σε σφαίρες, σε προστατευτικά περιβλήματα καλωδίων, σε μεταλλικά εξαρτήματα εκτυπωτών, σε κράματα κασσίτερου και σε σκληρυντικά κράματα με μικρή περιεκτικότητα κασσίτερου στην κατασκευή σωλήνων.

Βιολογικές - Ιατρικές εφαρμογές

Το ιατρικό ενδιαφέρον για το αντιμόνιο ανέκυψε όταν βρέθηκε ότι ελέγχει την ασθένεια της σχιστοσωμίας, μιας ασθένειας του αίματος που προκαλείται από το σχιστόσωμα. Το φάρμακο δίνεται ενδοφλέβια με τη μορφή ταρταρικού καλιοαντιμονίου για τη θεραπεία της ασθένειας, αλλά προκαλεί σοβαρούς εμετούς. Επίσης, υπάρχουν αναφορές για χρήση ενώσεων του αντιμονίου ως θεραπευτικό αντι-πρωτοζωϊκό φάρμακο ενάντια σε τροπικές ασθένειες, όπως είναι η λεισμανίαση (Berman, 1988). Επιπρόσθετα, θεραπείες που περιέχουν αντιμόνιο είναι γνωστές ως 'αντιμονιακά' και χρησιμοποιούνται ως εμετικά.

Άλλες Εφαρμογές

Τρεις άλλες εφαρμογές αποτελούν σχεδόν όλη την υπόλοιπη κατανάλωση αντιμονίου. Μια από αυτές τις εφαρμογές είναι η χρήση του ως σταθεροποιητής και καταλύτης για την παραγωγή τετραφθαλικού πολυαιθυλενίου.

Μια άλλη εφαρμογή είναι η χρήση του ως συντελεστής καθαρισμού και αφαίρεσης μικροσκοπικών φυσαλίδων από το γυαλί, κυρίως για τηλεοπτικές οθόνες. Αυτό επιτυγχάνεται με την αντίδραση ιόντων αντιμονίου με το οξυγόνο, εμποδίζοντας το τελευταίο να δημιουργήσει φυσαλίδες.

Τέλος, εξίσου σημαντική εφαρμογή αποτελεί η χρήση του ως βαφή.

Χαρακτηριστική ένδειξη των εφαρμογών του αντιμονίου προκύπτει από απογραφή στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, όπου η συνολική κατανάλωση αντιμονίου ήταν 36.480 τόνοι

με εκτιμώμενη κατανομή: 55% ως επιβραδυντικά φλόγας, 18% σε μπαταρίες, 10% ως χημικές ουσίες, 10% σε κεραμικά, 7% σε γυαλί, 10% άλλα (Carlin et al, 2000).

1.1.3. Το Αντιμόνιο στο Περιβάλλον

Το αντιμόνιο στο υδάτινο περιβάλλον

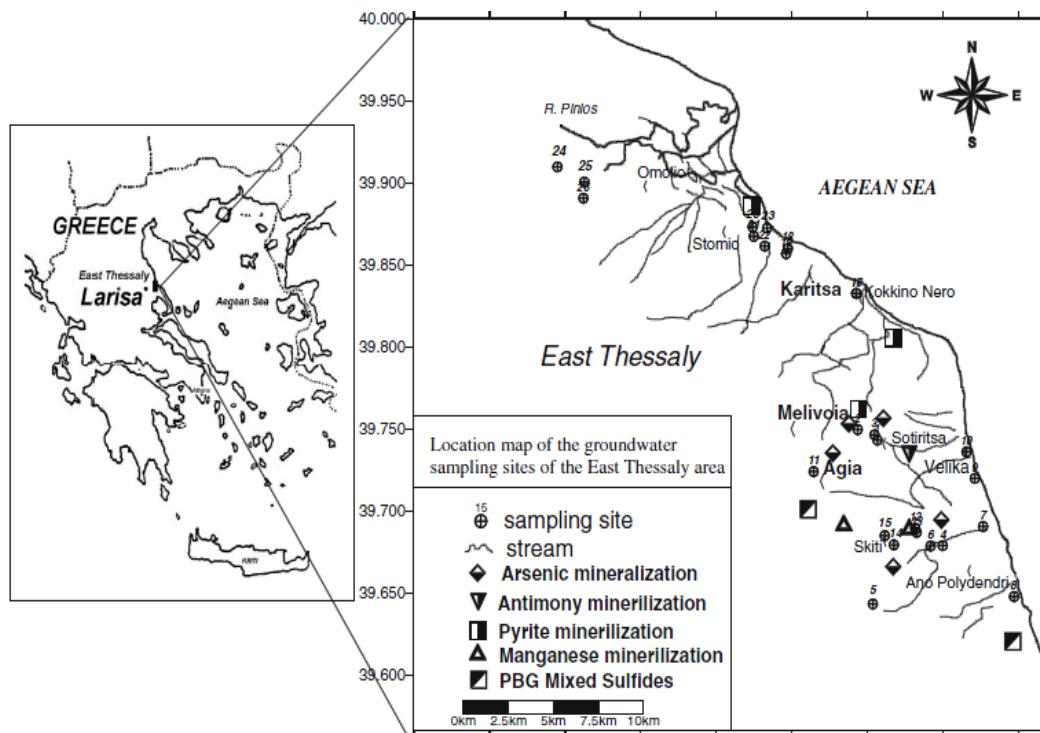
Το αντιμόνιο υπάρχει στο υδάτινο περιβάλλον ως αποτέλεσμα των καιρικών συνθηκών, της απορροής του εδάφους και των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων. Τυπικές συγκεντρώσεις διαλυμένου αντιμονίου σε μη ρυπασμένα ύδατα είναι μικρότερες από 1μg/L. Ωστόσο, εξαιτίας ανθρωπογενών πηγών, οι συγκεντρώσεις μπορούν να φτάσουν έως και 100 φορές από τα φυσικά επίπεδα. Το αντιμόνιο υπάρχει σε σημαντικές συγκεντρώσεις σε ιζήματα από θερμές πηγές σε γεωτρήσεις και σε γεωθερμικά ύδατα.

Η συσσώρευση και η κατανομή του σε γλυκά νερά δεν έχει μελετηθεί εκτενώς. Οι συνολικές διαλυμένες συγκεντρώσεις Sb στα υπόγεια ύδατα έχουν αναφερθεί στην περιοχή 0,010-1,5 μg/L (Filella et al., 2002b), αλλά οι ανθρωπογενείς δραστηριότητες μπορεί να ευθύνονται για πολύ υψηλότερα επίπεδα. Ο Πίνακας 2 παρουσιάζει ενδεικτικά συγκεντρώσεις αντιμονίου σε διάφορα είδη νερών σε διάφορες περιοχές (Filella et al., 2002a).

Πίνακας 2. Δημοσιευμένες συγκεντρώσεις Sb σε διάφορα είδη νερών.

Πρόέλευση Νερού	Είδος Νερού	Συνολική Συγκέντρωση Sb (ng/L)
Caribbean	Ρηχά Νερά	260
NW Atlantic		240
NE Atlantic		210
SW Atlantic		250
Indian Ocean		370
Central Pacific		510
East Pacific		260
Mexico		430
Antarctic		240
Irish Sea		Επιφανειακά Νερά
North Adriatic sea water	5 locations	190-530
Atlantic Ocean		155
Rhone River, Avignon, FR (US)	Νερά Ποταμών	1.530
Amazon River, Santarem, BR		4.900

Τα επίπεδα αντιμονίου στα γεωθερμικά και υπόγεια ύδατα αναφέρθηκαν στις κλίμακες 0,7-170 µg/L και 0,06-26 µg/L αντίστοιχα (Aksoy et al., 2009). Η μέση συγκέντρωση Sb σε ποτάμια παγκοσμίως είναι 1 µg/L (Wang et al., 2011). Υψηλότερες συγκεντρώσεις μπορούν να βρεθούν σε νερά που σχετίζονται με εντοπισμένες ανθρωπογενείς πηγές. Επίσης, υψηλότερες συγκεντρώσεις, συγκεκριμένα 0,2 mg/L, εκτιμάται ότι βρίσκονται στο θαλάσσιο νερό (Lide et al., 1996, Reimann et al., 2010). Στο Σχήμα 3 παρουσιάζεται σε χάρτη η εύρεση αντιμονίου στον Ελλαδικό χώρο (Kelepertsis et al, 2006).



Σχήμα 3. Χάρτης Εύρεσης Sb στον Ελλαδικό χώρο.

Το αντιμόνιο στο έδαφος

Ο εμπλουτισμός του Sb στο έδαφος επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως το γεωλογικό περιβάλλον, τα υπόγεια ύδατα, την παρουσία ηφαιστειακής τέφρας, και άλλες ανθρωπογενείς πηγές. Αποτελεί συστατικό του φλοιού της γης με συγκέντρωση περίπου στα 0,3 µg/kg (Li et al., 2018).

Δεν υπάρχει διεθνές πρότυπο αναφορικά με τη συγκέντρωση Sb στα εδάφη. Ορισμένες χώρες έχουν καθορίσει δικό τους όριο στη συγκέντρωση του αντιμονίου, όπως η Γερμανία,

όπου η ανώτερη επιτρεπτή συγκέντρωση Sb στα εδάφη είναι 3,5 mg/kg και οι Κάτω Χώρες στα 5 mg/kg.

Η εξόρυξη μετάλλων και η χρήση ορυκτών είναι οι κύριες αιτίες της εδαφικής ρύπανσης από Sb. Το μεγαλύτερο μέρος του, που απελευθερώνεται από διάφορες πηγές ρύπανσης, απορροφάται από οξείδια αργιλίου, σιδήρου και μαγγανίου, τα οποία βρίσκονται στο έδαφος (Ji et al., 2017). Ακόμη, είναι αποδεδειγμένο ότι τα εδάφη σε περιοχές εξόρυξης έχουν τα υψηλότερα επίπεδα μόλυνσης από Sb (Li et al., 2018).

Η καθίζηση της μολυσμένης ατμόσφαιρας και η απόρριψη των λυμάτων, αποτελούν επίσης μία από τις αιτίες ρύπανσης του εδάφους. Ταυτόχρονα, λόγω της υπερβολικής χρήσης βενζίνης και αντιμονίου στα ελαστικά και στις επενδύσεις των φρένων, τα επίπεδα συγκέντρωσης Sb στο έδαφος, κοντά σε αυτοκινητόδρομους παρουσιάζονται ιδιαίτερα υψηλά, συγκριτικά με αυτά των γύρω περιοχών (Hu et al., 2015).

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται ενδεικτικά συγκεντρώσεις εδαφικού αντιμονίου σε μολυσμένες περιοχές, λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (Wilson et al., 2010).

Πίνακας 3. Συγκέντρωση Sb σε μολυσμένα εδάφη.

Συγκέντρωση Sb στο έδαφος (mg/kg)	Πηγή Μόλυνσης
2,5 – 175,0	αστικό έδαφος επηρεασμένο από τήξη Pb
0,0 – 1.090,0	περιοχή γύρω από εργοστάσιο χρυσού - αντιμονίου
11,9 – 710,0	παλαιότερες δραστηριότητες εξόρυξης
27,7 – 15.100,0	
2,5 – 237,0	
7,4 – 13.610,0	
31,0 – 5.986,0	εγκαταλελειμμένη περιοχή εξόρυξης, Πορτογαλία
26,0 – 1.150,0	μολυσμένη περιοχή εξόρυξης, Ν. Γαλλία
35,0 – 17.500,0	πεδίο βολής, Σουηδία
1.300,0 – 17.500,0	πεδίο βολής
629,0 – 8.230,0	πεδίο βολής

Το αντιμόνιο στον αέρα

Το αντιμόνιο δεν αποτελεί κύριο ατμοσφαιρικό ρύπο. Παρόλα αυτά, η συνεχής εξόρυξη, η τήξη και η καύση ορυκτών καυσίμων έχουν οδηγήσει σε αύξηση των επιπέδων (Li et al., 2018). Σημειώνεται ότι περίπου 2.800 τόνοι Sb απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα λόγω της εξόρυξης, της καύσης ορυκτών καυσίμων και της τήξης του Sb, ενώ περί τους 700 τόνους απελευθερώνονται ετησίως λόγω της έκρηξης ηφαιστειών (Filella et al., 2002a). Τέλος, βασική πηγή ατμοσφαιρικής ρύπανσης από αντιμόνιο στα αστικά περιβάλλοντα προέρχεται από τις μεταφορές, συμπεριλαμβανομένων της καύσης βενζίνης και της φθοράς των φρένων (Li et al., 2018).

Σήμερα, έχει παρατηρηθεί μείωση στα επίπεδα αντιμονίου στον αέρα, καθώς οι βιομηχανικές εκπομπές έχουν μειωθεί σημαντικά χάρη στην εισαγωγή φίλτρων σκόνης. Η έκθεση του τυπικού αστικού πληθυσμού στο ατμοσφαιρικό αντιμόνιο εκτιμάται ότι είναι μεταξύ 60 και 460 ng/ημέρα ανά άτομο (WHO, 2003).

1.1.4. Αντιμόνιο και Υγεία

Για το αντιμόνιο και τις ενώσεις του, δεν έχει γίνει ακόμα γνωστή η βιολογική τους δράση, όμως όπως και το αρσενικό, θεωρείται τοξικό για τον άνθρωπο. Συγκεκριμένα η τρισθενής μορφή του αντιμονίου Sb(III) θεωρείται 10 φορές πιο τοξική από την πεντασθενή Sb(V). Το αντιμόνιο είναι συνήθως παρών σε επίπεδα λιγότερο από 1,0 mg/g σε όλους τους ανθρώπινους ιστούς. Ειδικότερα, τα πιο υψηλά επίπεδα έχουν ανιχνευθεί στους πνεύμονες (0,28 μg/g), στα μαλλιά (0,34 μg/g) και στους λεμφαδένες (0,34 μg/g), ενώ χαμηλά είναι τα επίπεδά του στο πλάσμα του αίματος. Τέλος τα επίπεδα στο σμάλτο των δοντιών του ανθρώπου έχουν μια διακύμανση από 0.005 ως 0,67 mg/g (Mantha et al., 2018).

Η δηλητηρίαση από αντιμόνιο χωρίζεται στις ακόλουθες κατηγορίες: οξεία και χρόνια δηλητηρίαση. Η οξεία δηλητηρίαση του Sb εκδηλώνεται με ναυτία, εμετό διάρροια, γαστρεντερικές διαταραχές, αφυδάτωση, μυϊκό πόνο, κράμπες, αιματοουρία και ακόμη προκαλεί κίρρωση του ήπατος, νέκρωση μυών, νεφρίτιδα, παγκρεατίτιδα (Pierart et al., 2015, Mubarak et al., 2015).

Κατά τη χρόνια δηλητηρίαση, παρατηρούνται αλλαγές της πνευμονικής λειτουργίας, χρόνια βρογχίτιδα, εμφύσημα, πρώιμη φυματίωση και ακόμη και πνευμονοκονίαση, η οποία προκαλείται από μακροχρόνια εργασία ακόμη και σε περιβάλλοντα χαμηλής συγκέντρωσης Sb (Pierart et al., 2015). Το αντιμόνιο είναι δυνητικά τοξικό για το ανοσοποιητικό σύστημα του ανθρώπινου σώματος (π.χ. νευρικό σύστημα, γονίδιο και ανάπτυξη σωματικής διάπλασης) (Miao et al., 2014). Συμπερασματικά, το αντιμόνιο έχει αποδειχθεί τοξικό και καρκινογόνο για τον άνθρωπο και τους λοιπούς οργανισμούς, με απόρροια να βλάπτει το ήπαρ, το δέρμα, τους πνεύμονες και το καρδιαγγειακό σύστημα (Li et al., 2018).

Επιπροσθέτως, έχει ανιχνευθεί σημαντική βλάβη στο DNA σε εργαζομένους οι οποίοι έχουν εκτεθεί σε Sb(III), γεγονός που προδίδει την πιθανή γονιδοτοξική δράση του αντιμονίου (He et al., 2018).

1.1.5. Νομοθεσία Αντιμονίου

Η Ευρωπαϊκή Ένωση (Council of the European Communities) καταχώρισε το Sb ως επικίνδυνο ρύπο υψηλής προτεραιότητας το 1976, ενώ ο Οργανισμός Προστασίας του Περιβάλλοντος των Ηνωμένων Πολιτειών της Αμερικής (USEPA) το 1979. Από το 1980, πολλές χώρες υιοθέτησαν αντίστοιχα μέτρα για τον έλεγχο και τον περιορισμό της συγκέντρωσης του Sb στο περιβάλλον. Η Ευρωπαϊκή Κοινότητα (ΕΚ), το 1988, όρισε τη μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση Sb στο πόσιμο νερό στα 5μg/L, ενώ το όριο στην Ιαπωνία είναι 2 μg/L (Kang et al., 2003) και στις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής 6μg/L (Li et al., 2018).

1.2. Απομάκρυνση Αντιμονίου από το Νερό

Έχουν εφαρμοστεί αρκετές μέθοδοι για την αφαίρεση του αντιμονίου από τα υγρά απόβλητα και το πόσιμο νερό, όπως η αντίστροφη όσμωση (Kang et al., 2000), η ηλεκτροσυσσωμάτωση, η βιοσυσσωμάτωση (Uluozlu et al., 2010) και η προσρόφηση. Ωστόσο, μόνο λίγες μελέτες έχουν επικεντρωθεί στην αφαίρεση του αντιμονίου από το πόσιμο νερό.

Προσρόφηση

Η προσρόφηση, θεωρείται μια από τις πιο αποτελεσματικές τεχνικές για τον καθαρισμό του νερού, καθώς συνδυάζει απλότητα στη λειτουργία, οικονομική απόδοση, ελάχιστη

παραγωγή ιλύος και ικανότητα αναγέννησης (Kalaitzidou et al., 2016). Όσον αφορά την προσρόφηση του αντιμονίου έχουν πραγματοποιηθεί πολλές και σημαντικές έρευνες με διάφορα προσροφητικά υλικά. Η απόδοση ενός προσροφητικού εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την χημική μορφή του. Η προσρόφηση τόσο του αρσενικού, όσο και του αντιμονίου έχει μελετηθεί σε έκταση από συμβατικά προσροφητικά, αλλά και από πολλά άλλα φυσικά, βιοϋλικά και απόβλητα, με ή χωρίς περαιτέρω επεξεργασία. Ορισμένα συμβατικά προσροφητικά που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού και λυμάτων περιλαμβάνουν ενεργό άνθρακα, ενεργοποιημένα αλούμινα, και ρητίνες ιντοεναλλαγής. Προσροφητικά χαμηλού κόστους που έχουν δοκιμασθεί για την απομάκρυνση του αντιμονίου είναι επίσης ορυκτά αργίλου, άλλα φυσικά και συνθετικά οξείδια, άμμος, απόβλητα και βιοϋλικά (Mantha et al., 2018). Σημειώνεται ότι απαιτείται προσεκτική διάθεση του επεξεργασμένου διαλύτη προκειμένου να αποτραπεί η εξάπλωση του εκχυλισμένου Sb (Mubarak et al., 2015).

Κροκίδωση / Συσσωμάτωση

Η κροκίδωση και η συσσωμάτωση έχουν την ικανότητα να απομακρύνουν μεταλλοειδή από το νερό. Σημειώνεται ότι σύμφωνα με τους Nakamura και Tokunaga (1996), χρησιμοποιώντας ως κροκιδωτικό το $FeCl_3$, σε ορισμένες τιμές pH απομακρύνθηκε το 80-90% του αντιμονίου. Η απομάκρυνση του Sb(III) απαιτεί μικρότερη δόση κροκιδωτικού με σίδηρο από το Sb(V) καθώς έχει υψηλότερη απόδοση, αλλά αντιθέτως δεν αντιδρά εξίσου καλά όταν πρόκειται για ουσίες όπως φωσφορικά και χουμικά οξέα.

Τα βασικά πλεονεκτήματα της μεθόδου, τα οποία την καθιστούν ιδιαίτερα ανταγωνιστική, είναι το χαμηλό κόστος, το ευρύ φάσμα των τιμών pH, η δυνατότητα εφαρμογής της σε μεγάλης κλίμακας διεργασίες και η απλή της λειτουργία (Mondal et al., 2013). Ωστόσο, ο σχηματισμός τοξικών παραπροϊόντων θεωρείται συχνός και αποτελεί το μειονέκτημα της διαδικασίας κροκίδωσης / συσσωμάτωσης στην απομάκρυνση Sb (Li et al., 2018).

Ιοντοεναλλαγή

Ο μηχανισμός της ιοντοεναλλαγής είναι παρόμοιος με αυτόν της προσρόφησης, καθώς κατά τη διάρκεια και των δύο τεχνικών μπορεί να απορροφηθεί η διαλυμένη ουσία από το διάλυμα. Αποτελεί σημαντική μέθοδο απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων στα λύματα. Η

ρητίνη ιοντοεναλλαγής XAD-8 αφαιρεί το Sb, καθώς χαρακτηρίζεται από ισχυρή ικανότητα εναλλαγής για το αντιμόνιο (Ozdemir et al., 2004).

Έχουν πραγματοποιηθεί πειράματα προκειμένου να μελετηθούν οι ισόθερμες και κινητικές προσρόφησης των Sb(III) και Sb(V) χρησιμοποιώντας νανοϊνες οξειδίου του ζirkονίου (ZrO_2) και ανθρακικών (ZCN). Το αποτέλεσμα έδειξε ότι το ZCN είχε ικανότητα προσρόφησης Sb(III) 70,83 mg/g και Sb(V) 57,17 mg/g (Luo et al., 2015).

Σε άλλη μελέτη, η διαλυτότητα του Sb(III) επηρεάστηκε περισσότερο από τη θερμοκρασία από αυτή του Sb(V) και όταν εκχυλίσθηκαν με μια αμινοφωσφορική ρητίνη, παρατηρήθηκε πιο εύκολη έκλυση από HCl του Sb(III). Το Sb(V) συσσωρεύεται εύκολα στη ρητίνη, αποδυναμώνοντας τη διαδικασία ιοντοεναλλαγής.

Εκχύλιση

Η εκχύλιση αναφέρεται σε μια διεργασία μεταφοράς υλικού από έναν διαλύτη σε έναν άλλο, στον οποίο ο συντελεστής διαλυτότητας ή κατανομής είναι διαφορετικός (Yang et al., 2015). Πολλοί ερευνητές έχουν μελετήσει μεθόδους εκχύλισης για την απομάκρυνση Sb. Ωστόσο, δεν είναι αποτελεί ακόμη μία επαρκώς τεκμηριωμένη μέθοδο.

Η εκχύλιση του Sb από το συμπύκνωμα αντιμονίτη, σε χαμηλή θερμοκρασία, με χρήση οξειδίου του σιδήρου ως παράγοντα σταθεροποίησης του θείου απεδείχθη αποτελεσματική αποδεικνύοντας ότι στις βέλτιστες συνθήκες, ο ρυθμός ανάκτησης του Sb μπορεί να φτάσει στο 91,48% και να πετύχει ακατέργαστο Sb καθαρότητας 96,00% (Li et al., 2018).

Απομάκρυνση με μεμβράνες

Η τεχνική διαχωρισμού με μεμβράνες είναι μια σύγχρονη τεχνολογία επεξεργασίας νερού. Ο μηχανισμός της τεχνικής είναι η επιλεκτική διαπερατότητα της μεμβράνης. Η εφαρμοστέα συνθήκη είναι η διαφορά πίεσης ή η διαφορά ηλεκτρικής ισχύος μεταξύ των πλευρών της μεμβράνης (Skilhagen et al., 2008). Σε σύγκριση με τις παραδοσιακές μεθόδους (κροκίδωση, καθίζηση, ιοντοεναλλαγή) η τεχνολογία διαχωρισμού με μεμβράνες υπερέχει καθώς πρόκειται για τεχνική χαμηλής σε κατανάλωση ενέργειας, υψηλής απόδοσης, και απλής λειτουργίας (Li et al., 2018).

Με την τεχνολογία της αντίστροφης όσμωσης το Sb(V) απομακρύνεται αποτελεσματικότερα από το Sb(III), χωρίς σημαντική εξάρτηση από το pH του διαλύματος. Μια ακόμη μελέτη που έχει αναφερθεί σχετικά, είναι η χρήση πορώδων μεμβρανών κοίλων ινών, με τα αποτελέσματα να δείχνουν πως για συγκεντρώσεις αντιμονίου μικρότερες από 10 mg/L (pH 4) λαμβάνεται γραμμική ισόθερμη προσρόφησης (Mantha et al., 2018).

Τέλος, σημαντική μελέτη αποτελεί η απομάκρυνση του Sb(V) με ultrafiltration, η οποία απεδείχθη απλή στη λειτουργία (Ma et al., 2017). Η ενσωμάτωση προσροφητικών σε μεμβράνες UF αποτελεί δελεαστική πρόταση για το μέλλον, έχει όμως να αντιμετωπίσει προβλήματα όπως το υψηλό κόστος λειτουργίας, το χαμηλής απόδοσης χημικό καθαρισμό, καθώς και την υψηλή πιθανότητα επιφανειακής βλάβης στη μεμβράνη (Ma et al., 2015).

Ηλεκτρολυτική αναγωγή

Η ηλεκτρολυτική αναγωγή διερευνήθηκε για απομάκρυνση αντιμονίου από απόβλητα διαλυμάτων μπαταριών (1500 και 3500 mgSb/L) (Korparal et al., 2004) και τα αποτελέσματα έδειξαν απομάκρυνση κατά 100% ανάλογα με τις επιδράσεις του εφαρμοζόμενου δυναμικού, της πυκνότητας ρεύματος και της συγκεντρώσεως οξέος και αντιμονίου. Επιπρόσθετα αποτελέσματα κάτω από 1 mg/L επιτεύχθηκαν σε νερό επίπλευσης που προέρχεται από ορυχείο αντιμονίου με αρχική συγκέντρωση περίπου 10 και 29 mgSb/L (Zhu et al., 2011).

Βιολογική Απομάκρυνση

Η βιολογική αφαίρεση είναι μια σημαντική εναλλακτική λύση και πολλά υποσχόμενη προσέγγιση για τον καθαρισμό των υδάτων. Οι τεχνολογίες βιοαποικοδόμησης ταξινομούνται ως βιοσυσσώματωση, βιοαποκατάσταση και βιοδιήθηση του αντιμονίου χρησιμοποιώντας θεϊκή αναγωγή μέσω βακτηρίων. Τα βακτήρια μετατρέπουν το Sb (V) σε Sb (III), το οποίο απομακρύνεται ως Sb₂S₃ (Mantha et al., 2018).

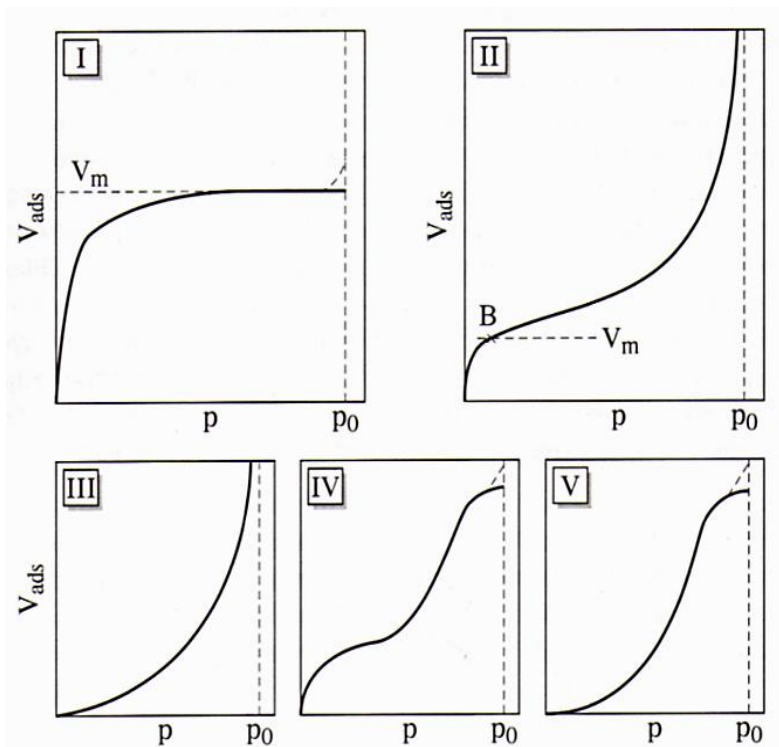
1.3. Ισόθερμες Προσρόφησης

Το μέγεθος που αξιολογείται στα πειράματα προσρόφησης είναι το ποσό της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού, υπό σταθερή θερμοκρασία. Τα πειραματικά δεδομένα παρουσιάζονται συνήθως ως ισόθερμες καμπύλες

της ποσότητας της προσροφούμενης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού. Το σχήμα της ισόθερμης προσρόφησης επηρεάζεται από τρία βασικά φαινόμενα:

- Τη μονομοριακή προσρόφηση.
- Την πολυμοριακή (πολυστρωματική) προσρόφηση.
- Τη συμπύκνωση στους τριχοειδείς πόρους.

Η ταξινόμηση των ισόθερμων προσρόφησης γίνεται συνήθως με βάση την κατάταξη κατά *Brunauer*, που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4, όπου p_0 : πίεση κορεσμού προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, V_m : όγκος της προσροφούμενης ουσίας για μονομοριακή κάλυψη της επιφάνειας του στερεού και V_{ads} : συνολικός όγκος της προσροφούμενης ουσίας.



Σχήμα 4. Κατάταξη ισόθερμων κατά *Brunauer*.

Η ισόθερμη **Τύπου I** είναι γνωστή σαν τύπος *Langmuir*, όπου η ασυμπτωτική τιμή αποδόθηκε αρχικά σε μονομοριακή κάλυψη. Ο τύπος αυτής της ισόθερμης συναντάται συνήθως σε μικροπορώδη υλικά, όπως οι ενεργοί άνθρακες. Αργότερα η ασυμπτωτική τιμή θεωρήθηκε ότι αντιπροσωπεύει μια πλήρωση των μικροπόρων σε μια σχετική πίεση ή συγκέντρωση κάτω της μονάδας, παρά σε μία μονομοριακή κάλυψη. Οι ισόθερμες χημικής προσρόφησης προσεγγίζουν αυτή τη συμπεριφορά. Στη φυσική προσρόφηση συναντάμε

αυτή τη συμπεριφορά όταν το προσροφητικό εμφανίζει πολύ λεπτή πορώδη δομή. Οι υπόλοιποι τύποι αφορούν πολυστρωματική προσρόφηση.

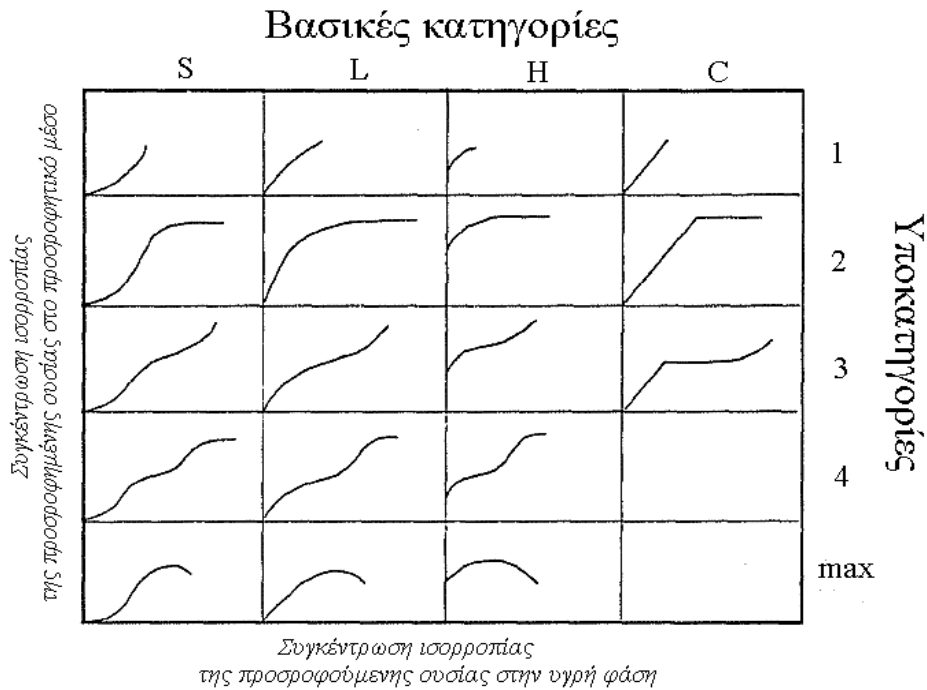
Η ισόθερμη **Τύπου II** είναι γνωστή σαν σιγμοειδής ή ισόθερμη τύπου S. Συναντάται κυρίως σε μη πορώδη ή σε υλικά με μεγάλους πόρους. Το σημείο B αντιπροσωπεύει το σημείο στο οποίο σταματάει η μονομοριακή κάλυψη και αρχίζει η πολυμοριακή.

Η ισόθερμη **Τύπου III** είναι κυρτή σε σχέση με τον άξονα των σχετικών πιέσεων ή συγκεντρώσεων σε όλη την περιοχή και ως εκ τούτου δεν περιέχει σημείο B. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου είναι συνήθως σπάνιες, αν και υπάρχει ένας ορισμένος αριθμός συστημάτων τα οποία δίνουν ισόθερμες με βαθμιαία καμπύλωση και ένα υποτυπώδες σημείο B. Στα συστήματα αυτού του τύπου οι δυνάμεις προσρόφησης είναι σχετικά ασθενείς.

Το αρχικό τμήμα της ισόθερμης **Τύπου IV** αποδίδεται σε μονομοριακή και στη συνέχεια πολυμοριακή προσρόφηση και μοιάζει με την ισόθερμη του Τύπου II. Η ισόθερμη αυτή συναντάται σε πολλά βιομηχανικά προσροφητικά τα οποία περιέχουν κυρίως μεσοπόρους.

Η ισόθερμη **Τύπου V** δεν είναι συνηθισμένη. Προσομοιάζεται με εκείνη του Τύπου III από το γεγονός ότι οι δυνάμεις μεταξύ του προσροφητικού μέσου και της προσροφούμενης ουσίας είναι συνήθως ασθενείς.

Η κατάταξη αυτή δεν είναι απόλυτα ικανοποιητική, καθώς υπάρχουν πολλές πειραματικές καμπύλες που δεν περιγράφονται από κανέναν από τους πέντε τύπους. Μία πιο λεπτομερής κατάταξη των ισόθερμων προσρόφησης γίνεται με βάση το σχήμα κατάταξης κατά *Giles* που δίνεται στο Σχήμα 5. Σύμφωνα με αυτή την κατάταξη, οι ισόθερμες ταξινομούνται αρχικά σε τέσσερις βασικές κατηγορίες, S, L, H και C, ανάλογα με την κλίση του αρχικού τμήματος της καμπύλης. Κάθε κατηγορία μπορεί επίσης να χωρισθεί σε τρεις έως πέντε υποκατηγορίες σύμφωνα με το σχήμα του τελικού τμήματος της καμπύλης προσρόφησης.



Σχήμα 5. Ταξινόμηση των ισόθερμων προσρόφησης κατά Giles.

Καμπύλες τύπου S

Σε αυτές τις καμπύλες το αρχικό τμήμα δηλώνει ότι όσο περισσότερη ουσία προσροφάται, τόσο περισσότερο διευκολύνεται η περαιτέρω προσρόφηση, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα προσροφημένα μόρια έχουν κατακόρυφο προσανατολισμό πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού (πολυστρωματική προσρόφηση).

Καμπύλες τύπου L

Ονομάζονται και ισόθερμες τύπου Langmuir. Όσο αυξάνει η προσροφούμενη ποσότητα τόσο μικρότερη πιθανότητα υπάρχει ένα μόριο να βρει κατάλληλη ελεύθερη θέση στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Τα προσροφούμενα μόρια επομένως έχουν οριζόντιο προσανατολισμό πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού (μονομοριακή προσρόφηση).

Καμπύλη τύπου H

Οι καμπύλες *High Affinity* είναι μία ειδική περίπτωση των L καμπυλών, όπου οι προσροφούμενες ουσίες έχουν τόσο μεγάλη σχέση με το προσροφητικό, που σε αραιά διαλύματα προσροφούνται ολοκληρωτικά.

Καμπύλες τύπου C

Οι καμπύλες *Constant Partition* είναι γραμμικές, γεγονός που υποδεικνύει ότι οι θέσεις προσρόφησης παραμένουν σταθερές, δηλαδή όσο περισσότερη ουσία προσροφάται τόσο περισσότερες θέσεις προσρόφησης σχηματίζονται.

Υποκατηγορία 1

Σε αυτή την υποκατηγορία ανήκουν ισόθερμες που δεν έχουν πλατό και οι οποίες είναι ημιτελείς, δηλαδή δεν έχει επιτευχθεί κορεσμός της προσροφητικής επιφάνειας, πιθανόν λόγω δυσκολιών κατά την πειραματική διαδικασία.

Υποκατηγορία 2

Οι ισόθερμες αυτές εμφανίζουν πλατό ή ευθύγραμμο τμήμα μετά από το σημείο καμπής, το οποίο εκφράζει κορεσμό πρώτου βαθμού της προσροφητικής επιφάνειας, δηλαδή περαιτέρω προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα μόνο σε καινούριες προσροφητικές επιφάνειες. Αυτός ο βαθμός κορεσμού καλείται “μονομοριακό στρώμα”, χωρίς όμως αυτό να δηλώνει απόλυτα συμπιεσμένο επίπεδο που έχει πάχος μόνο ενός μορίου ή ιόντος.

Υποκατηγορίες 3 και 4

Οι ισόθερμες αυτές παρουσιάζουν δεύτερη αύξηση στην κλίση και δεύτερο πλατό, τα οποία δηλώνουν την ανάπτυξη καινούριας επιφάνειας πάνω στην οποία μπορεί να συμβεί επιπλέον ρόφηση. Το δεύτερο πλατό εκφράζει τον κορεσμό της νέας επιφάνειας (υποκατηγορία 4), ο οποίος δε συμβαίνει πάντα στην πράξη, οπότε παρουσιάζονται οι ισόθερμες της υποκατηγορίας 3.

Υποκατηγορία max

Στην περίπτωση αυτή η καμπύλη παρουσιάζει μέγιστο. Αυτό αποδίδεται σε σύζευξη της προσροφούμενης ουσίας, δηλαδή όσο αυξάνεται η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας, η έλξη μεταξύ των μορίων της αυξάνεται σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι η έλξη μεταξύ προσροφητικού και προσροφούμενης ουσίας.

Μοντέλο Freundlich

Το 1906, ο Freundlich παρουσίασε την πρώτη γνωστή εξίσωση ισόθερμης καμπύλης

προσρόφησης. Το εμπειρικό μοντέλο *Freundlich* μπορεί να εφαρμοστεί σε μη ιδανική προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες καθώς επίσης και σε πολυστρωματική προσρόφηση (HoY.S, 2002) και εκφράζεται από την εξίσωση:

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{1/n}$$

όπου:

- Q_e : η προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (μg/mg)
- C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (μg/L)
- K_F : η σταθερά χωρητικότητας *Freundlich* ((μg/mg)/(μg/L)^{1/n})
- $1/n$: η παράμετρος έντασης *Freundlich*

Η σταθερά K_F σχετίζεται με την ισχύ του δεσμού προσρόφησης και τη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου. Όσο μεγαλύτερη η τιμή K_F τόσο μεγαλύτερη η προσροφητική ικανότητα. Η παράμετρος $1/n$ σχετίζεται με την ισχύ της προσρόφησης, την κατανομή των δεσμών και την ετερογένεια της επιφάνειας του προσροφητικού. Παίρνει τιμές από 0 μέχρι 1, και τείνει στο 0 όσο πιο ετερογενής είναι η επιφάνεια του προσροφητικού. Ο προσδιορισμός των σταθερών γίνεται γραφικά, με τη χρήση πειραματικών δεδομένων. Λογαριθμίζοντας την εξίσωση *Freundlich* προκύπτει:

$$\log(Q_e) = \log(K_F) + (1/n) \cdot \log(C_e)$$

Η εξίσωση αυτή δείχνει γραμμική εξάρτηση του $\log(Q)$ από το $\log(K_F)$. Η κλίση της ευθείας είναι η παράμετρος έντασης $1/n$, και η τεταγμένη επί την αρχή είναι ο όρος $\log(K_F)$. Ο υπολογισμός των σταθερών μπορεί επίσης να γίνει σε κάποιο υπολογιστικό πρόγραμμα, όπως το *Microsoft Excel*, με απευθείας γραφική παράσταση της εξίσωσης *Freundlich* (Q ως προς C_e).

Μοντέλο Langmuir

Η ισόθερμη *Langmuir* (εξίσωση ιδανικού εντοπισμένου μονομοριακού επιπέδου), σε αντίθεση με την εξίσωση *Freundlich*, έχει θεωρητικό υπόβαθρο, και εφαρμόζεται κυρίως στη χημική προσρόφηση. Οι βασικές υποθέσεις της θεωρίας είναι:

1. Η στερεά επιφάνεια περιέχει έναν ορισμένο αριθμό κέντρων προσρόφησης στα οποία προσροφούνται τα μόρια.

2. Κάθε κέντρο προσρόφησης συγκρατεί ένα μόνο μόριο (μονομοριακή προσρόφηση).
3. Η θερμότητα προσρόφησης είναι η ίδια για όλα τα κέντρα προσρόφησης.
4. Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων.
5. Να υπάρχει μόνο μια προσροφούμενη ουσία.

Το μοντέλο δέχεται ότι δεν υφίστανται αλληλεπιδράσεις μεταξύ των προσροφημένων μορίων. Για την προσρόφηση από αραιά διαλύματα και για μία μόνο προσροφούμενη ουσία στην κατάσταση ισορροπίας, η ισόθερμη *Langmuir* δίνεται από τη σχέση:

$$Q_e = \frac{Q_{max}K_L C_e}{1 + K_L C_e}$$

όπου:

- Q_e : η προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού (μg/mg)
- C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (μg/L)
- Q_{max} : η μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου (μg/mg)
- K_L : η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης (L/mmol)

Η μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου (Q_{max}) εκφράζει την ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της προσροφητικής επιφάνειας και η σταθερά K_L εκφράζει επίσης τη συγγένεια μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου. Με γραμμικό μετασχηματισμό της εξίσωσης (1.3) προκύπτει:

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{K_L Q_{max}} + \frac{1}{Q_{max}} C_e$$

Οι όροι K_L και Q_{max} υπολογίζονται γραφικά σύμφωνα με πειραματικά δεδομένα C_e και Q_e .

Μοντέλο BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Η ισόθερμη BET παρουσιάζει ομοιότητες με την ισόθερμη *Langmuir* όσον αφορά τον τρόπο προσρόφησης. Υποθέτει ότι η επιφάνεια του υλικού είναι ομοιογενής και ότι η προσρόφηση παρατηρείται εξίσου σε ολόκληρη την επιφάνεια. Κάθε κέντρο απορρόφησης είναι είτε κενό είτε κατειλημμένο με ένα μόνο μόριο. Η συνολική προσρόφηση μπορεί στη συνέχεια να εκφραστεί ως κλασματική κάλυψη της επιφάνειας.

Μόλις απορροφηθεί, ένα μόριο μπορεί να ενεργήσει ως μια μόνη θέση απορρόφησης για ένα άλλο μόριο. Δεν υπάρχουν περαιτέρω διαμοριακές αλληλεπιδράσεις, συμπεριλαμβανομένων των πλευρικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των προσροφημένων μορίων, αλληλεπιδράσεις μεταξύ μορίων αέριας φάσης ή αλληλεπιδράσεις μη απορρόφησης μεταξύ του αερίου και των προσροφημένων μορίων.

Το μοντέλο BET είναι επέκταση του μοντέλου Langmuir σε περισσότερα στρώματα προσρόφησης. Το πρώτο στρώμα είναι θερμότητα προσρόφησης και τα επόμενα στρώματα είναι η συμπύκνωση.

Επίσης η θεωρία δέχεται ότι στην πολυμοριακή προσρόφηση οι δυνάμεις της συμπύκνωσης του αερίου είναι υπεύθυνες για την ενέργεια σύνδεσης. Θεωρώντας μία ισορροπία στο σύστημα, δηλαδή ότι η ταχύτητα συμπύκνωσης (προσρόφηση) των μορίων του αερίου επάνω σε ένα ήδη προσροφημένο στρώμα είναι ίση με την ταχύτητα εξάτμισης (εκρόφηση) από αυτό και υποθέτοντας ότι σχηματίζεται ένας απεριόριστος αριθμός στρωμάτων, λαμβάνεται η εξίσωση BET:

$$Q_e = \frac{BQ_o C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + \frac{(B-1)C_e}{C_s} \right]}$$

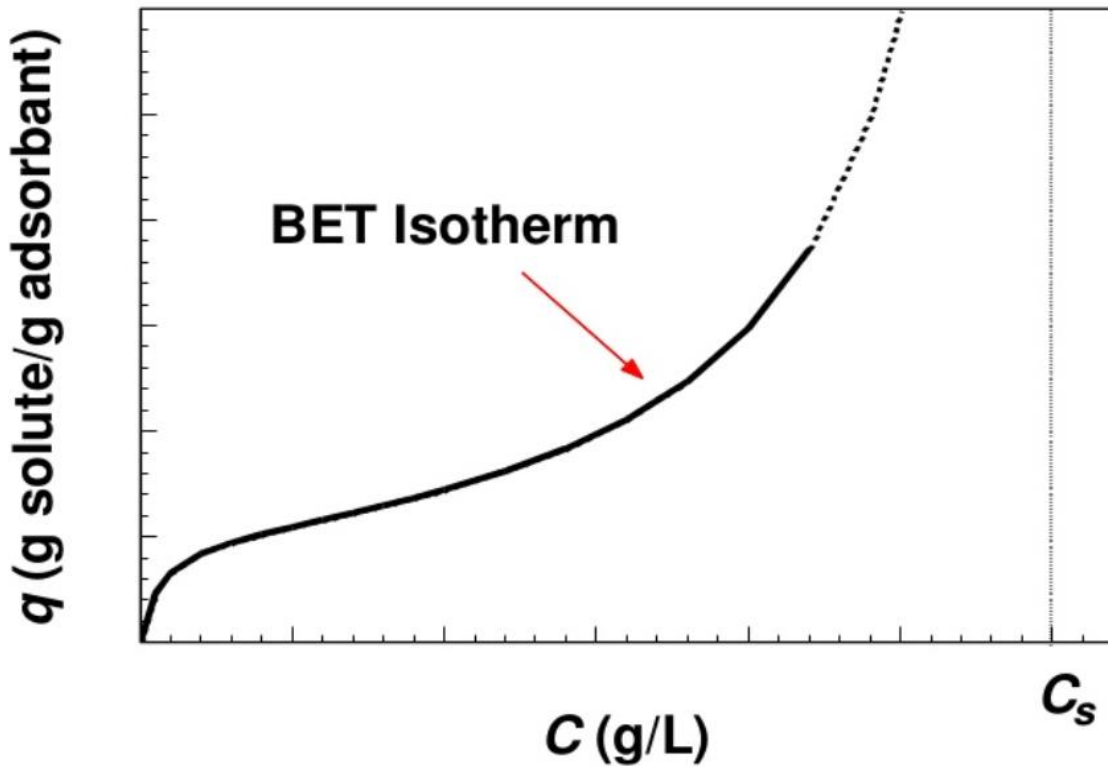
Όπου:

- Q_e : η προσροφούμενη ποσότητα ανά μονάδα μάζας προσροφητικού ($\mu\text{g}/\text{mg}$)
- C_s : η συγκέντρωση κορεσμού μονοστοιβάδας απορρόφησης (mg/l)
- C_e : η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα ($\mu\text{g}/\text{L}$)
- Q_{max} : η μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου ($\mu\text{g}/\text{mg}$)
- B : σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της προσρόφησης (L/mg)

Η μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου (Q_o) εκφράζει την ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας που απαιτείται για μονομοριακή κάλυψη της προσροφητικής επιφάνειας και η σταθερά B εκφράζει επίσης τη συγγένεια μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού μέσου. Με γραμμικό μετασχηματισμό της εξίσωσης (1.5) προκύπτει:

$$\frac{C_e}{(C_s - C_e)Q_e} = \frac{1}{BQ_o} + \frac{B-1}{BQ_o} \frac{C_e}{C_s}$$

Οι όροι B και Q_0 υπολογίζονται γραφικά σύμφωνα με πειραματικά δεδομένα C_e και Q_e . Στο Σχήμα 6 παρουσιάζεται η μορφή της ισόθερμης BET.



Σχήμα 6. Μορφή Ισόθερμης BET.

1.4. Στήλες Προσρόφησης - (RSSCTs)

Οι ισόθερμες προσρόφησης χρησιμοποιούνται κυρίως με σκοπό την προκαταρκτική μελέτη της διεργασίας, πριν από την εφαρμογή περισσότερο χρονοβόρων ελέγχων. Παρέχουν σημαντικές πληροφορίες για την αποτελεσματικότητα του εξεταζόμενου προσροφητικού ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης συγκεκριμένων ρύπων, καθώς και για τη μέγιστη ποσότητα ρύπου που μπορεί να προσροφηθεί ανά μονάδα χρησιμοποιούμενου προσροφητικού υλικού. Ωστόσο οι ισόθερμες προσρόφησης δεν παρέχουν ακριβείς πληροφορίες στην περίπτωση των υλικών πληρώσεως, με τη μορφή κόκκων, καθώς εμφανίζουν σημαντικά μικρότερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα που βρίσκονται σε μορφή σκόνης, εξαιτίας της μεγαλύτερης επιφάνειας των τελευταίων (Tresintsi S, 2014). Για το λόγο αυτό έχουν αναπτυχθεί τα πειράματα RSSCTs (*Rapid Scale Small Column Tests*) για την αξιολόγηση των προσροφητικών σε πραγματικές συνθήκες λειτουργίας με χαμηλό κόστος και σε σύντομο χρονικό διάστημα (Poddar et al., 2013). Στα

συγκεκριμένα πειράματα μία στήλη μικρής κλίμακας, η οποία περιέχει μια συγκεκριμένη ποσότητα προσροφητικού υλικού, χρησιμοποιείται για την προσομοίωση της απόδοσης της λειτουργίας ενός συστήματος πιλοτικού ή πλήρους κλίμακας. Λόγω της ομοιότητας των διεργασιών μεταφοράς μάζας και των υδροδυναμικών χαρακτηριστικών μεταξύ των δυο στηλών, οι καμπύλες διέλευσης ή οριακού σημείου λειτουργίας (*breakthrough curves*) αναμένεται να είναι παρόμοιες. Τα πειράματα RSSCTs αρχικά αναπτύχθηκαν για να προβλέψουν την προσρόφηση οργανικών συστατικών από προσροφητικά ενεργού άνθρακα.

Η λειτουργία μίας στήλης προσρόφησης βασίζεται στη διέλευση διαλύματος, με τον προς απομάκρυνση ρύπο, μέσα από τη στήλη η οποία είναι πληρωμένη με το κατάλληλο προσροφητικό υλικό. Καθώς το διάλυμα διέρχεται μέσα από τη στήλη ο ανεπιθύμητος ρύπος δεσμεύεται στην επιφάνεια του προσροφητικού με διεργασίες φυσικής και χημικής προσρόφησης.

Κατά τη λειτουργία μιας στήλης προσρόφησης, είναι δυνατόν να υπολογιστεί ο αποτελεσματικός χρόνος λειτουργίας της, ως συνάρτηση της ποσότητας του προσροφητικού υλικού της στήλης, για συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες. Στην αρχή της λειτουργίας της στήλης, η συγκέντρωση του διαλύματος του ρύπου που εξέρχεται από τη στήλη είναι χαμηλότερη από το ανώτατο επιτρεπτό όριο που επιβάλλεται από τη νομοθεσία. Κατά την πρόοδο όμως της διεργασίας, καθώς οι διαθέσιμες προσροφητικές θέσεις του υλικού αρχίζουν να καλύπτονται, ο κορεσμός του υλικού αυξάνεται, με συνέπεια να αυξάνεται σταδιακά και η συγκέντρωση του ρύπου στην έξοδο της στήλης μέχρι κάποια στιγμή να φθάσει στο αποκαλούμενο "*breakthrough point*". Ο όρος αυτός αναφέρετε στο οριακό σημείο λειτουργίας της στήλης, όπου η συγκέντρωση του ρύπου στην έξοδο αυξάνεται με μεγαλύτερο ρυθμό. Μια από της βασικές παραμέτρους σχεδιασμού, από την οποία εξαρτάται η αποτελεσματικότητα της λειτουργίας της στήλης προσρόφησης είναι ο χρόνος επαφής κενής κλίνης (*empty bed contact time*). Σαν χρόνος επαφής κενής κλίνης ορίζεται ο χρόνος που απαιτείται ώστε το διάλυμα να διανύσει την άδεια κλίνη και δίνεται από τη σχέση που ακολουθεί:

$$EBCT = \text{ύψος στήλης} / \text{γραμμική ταχύτητα} \text{ ή } \text{όγκος κλίνης} / \text{παροχή}$$

Ο βέλτιστος χρόνος επαφής καθορίζει το ποσοστό του ρύπου που απομακρύνεται και την ποσότητα του προσροφητικού υλικού που απαιτείται. Παράγοντες που επηρεάζουν σε μικρότερο βαθμό τη λειτουργία των στηλών είναι η συγκέντρωση του ρύπου στο διάλυμα, η τιμή του pH και η θερμοκρασία.

Οι στήλες που χρησιμοποιούνται για την προσρόφηση ρύπων από υδατικά διαλύματα είναι συνήθως κυλινδρικού σχήματος και κάθετα τοποθετημένες. Υπάρχει επίσης η δυνατότητα λειτουργίας συνδυασμού στηλών, οι οποίες μπορεί να είναι τοποθετημένες είτε σε σειρά είτε παράλληλα. Έτσι, όταν το διάλυμα φτάσει στην τελευταία στήλη, η πρώτη βρίσκεται σε ισορροπία με το υγρό εισόδου, με συνέπεια να επιτυγχάνεται η μέγιστη προσροφητική αποτελεσματικότητα με το μικρότερο δυνατό κόστος. Μετά τον κορεσμό της πρώτης στήλης, αυτή θα αντικατασταθεί και θα γίνει η τελευταία του συστήματος. Η συγκεκριμένη λειτουργία συνδυασμού στηλών εφαρμόζεται σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας, καθώς και όταν απαιτείται υψηλή ποιότητα επεξεργασμένου νερού (Tresintsi, 2014).

Σημαντική έρευνα αφορά πιλοτικές δοκιμές που γίνονται για επιλογή μέσων προσρόφησης και συνθηκών λειτουργίας των συστημάτων. Αυτό καθίσταται δυνατό μέσω scale-down με τη βοήθεια μαθηματικών μοντέλων που επιτρέπουν την προσομοίωση πραγματικής κλίμακας με μικρές στήλες προσρόφησης. Μικρές στήλες προσρόφησης ή “rapid small-scale column tests” (RSSCTs) είναι στήλες συνεχούς ροής που προσομοιώνουν την προσρόφηση σε εργαστηριακή κλίμακα, όπως έχει ήδη παρουσιαστεί. Έχουν ήδη χρησιμοποιηθεί για προσρόφηση μικρο-ρυπαντών στο νερό. Οι Summers et al. (1995), επιβεβαίωσαν πως οι RSSCT στήλες μπορούν να προσομοιώσουν επιτυχημένα την προσρόφηση χημικών ενώσεων σε βιομηχανική κλίμακα. Τα πλεονεκτήματα αυτών των τεστ συγκριτικά με τα συστήματα πλήρους κλίμακας επικεντρώνονται στους πολύ μικρότερους χρόνους επίτευξης breakthrough point και τη χρήση κλασμάτων νερού που υπό άλλες συνθήκες θα απαιτούνταν. Διαλέγοντας κατάλληλη κοκκομετρία, υδραυλική πλήρωση και EBCT οι στήλες RSSCT συσχετίζονται άμεσα με συστήματα προσρόφησης βιομηχανικής εφαρμογής (Νικολετόπουλος, 2018).

1.5. Jar Tests

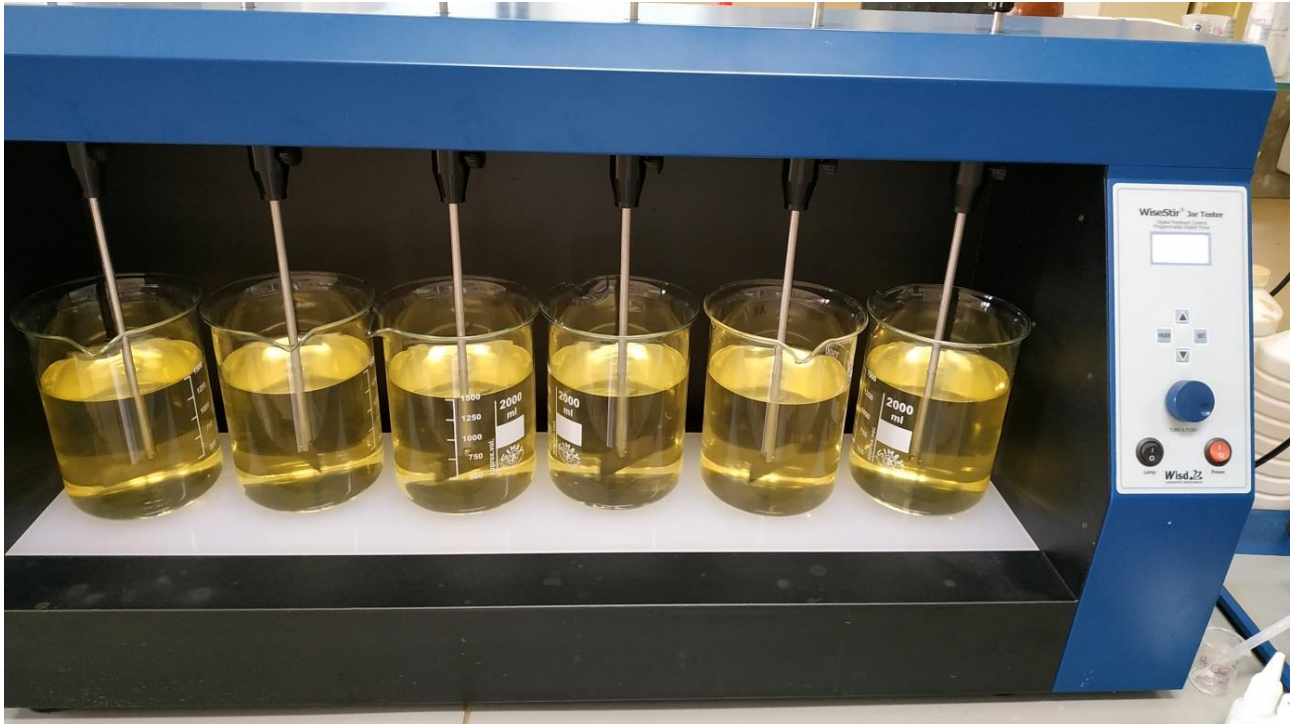
Τα Jar Tests είναι μια πιλοτική δοκιμή των χημικών (κροκιδωτικών) που χρησιμοποιούνται σε ένα συγκεκριμένο εργοστάσιο επεξεργασίας νερού. Προσομοιώνουν τη διαδικασία

κροκίδωσης - συσσωμάτωσης σε μονάδα επεξεργασίας νερού και βοηθούν τους χειριστές να προσδιορίσουν εάν χρησιμοποιούν τη σωστή ποσότητα χημικών επεξεργασίας και έτσι βελτιώνουν την απόδοση της εγκατάστασης.

Το Jar Test συνεπάγεται την προσαρμογή της ποσότητας των χημικών ουσιών και την αλληλουχία με την οποία προστίθενται σε δείγματα ακατέργαστου νερού, το οποίο διατηρείται σε συγκεκριμένα δοχεία. Στη συνέχεια, το δείγμα αναδεύεται σε ορισμένες στροφές, έτσι ώστε να επιτευχθεί σχηματισμός, ανάπτυξη και διακανονισμός των συσσωματωμάτων, όπως ακριβώς θα πραγματοποιούνταν σε πλήρη κλίμακα εγκαταστάσεων επεξεργασίας. Ο χειριστής τότε εκτελεί μια σειρά δοκιμών για να συγκρίνει τις επιδράσεις διαφορετικών ποσοτήτων κροκιδωτικών με διαφορετικές τιμές pH για τον προσδιορισμό του σωστού μεγέθους των συσσωματωμάτων.

Η διαδικασία Jar Test μπορεί να συνοψιστεί ως εξής:

- Για κάθε δείγμα νερού (συνήθως ακατέργαστο νερό) μια σειρά ποτηριών γεμίζονται με ίσες ποσότητες του δείγματος νερού. Στο δείγμα νερού έχει υπολογιστεί η αρχική συγκέντρωση της προς απομάκρυνση ουσίας.
- Κάθε ποτήρι του δείγματος νερού πληρώνεται με διαφορετική δόση της χημικής ουσίας (κροκιδωτικού). Το στάδιο αυτό είναι ξεχωριστό και γίνεται ταυτόχρονη ρύθμιση του pH. Το δείγμα νερού τοποθετείται σε γρήγορη ανάδευση (περίπου 235 rpm) για 2 λεπτά. Στο χρόνο αυτό τοποθετείται η κατάλληλη δόση κροκιδωτικού και γίνεται η ρύθμιση του pH στα επιθυμητά επίπεδα. Η ρύθμιση του pH πραγματοποιείται με ρυθμιστικά διαλύματα NaOH και HCl. Το στάδιο αυτό προσομοιώνει την κροκίδωση.
- Αφού γίνει η κροκίδωση, ακολουθεί η συσσωμάτωση (Σχήμα 7). Στο στάδιο αυτό επικρατεί αργή ανάδευση (περίπου 40 rpm) του δείγματος νερού για όσο χρόνο ενδείκνυται από την κινητική της αντίδρασης.



Σχήμα 7. Συσκευή Jar Test.

Μετά το πέρας της διαδικασίας συσσωμάτωσης, ακολουθεί ένα στάδιο διήθησης του δείγματος. Στο στάδιο αυτό χρησιμοποιείται μια συσκευή διήθησης (Σχήμα 8) με ηθμό (πόροι $\leq 0,2 \mu\text{m}$) όπου παρέχεται το δείγμα από την κορυφή. Το ίζημα συγκρατείται στον ηθμό με τη βοήθεια αντλίας κενού και το καθαρό πλέον νερό συγκεντρώνεται στον πυθμένα της συσκευής. Έπειτα μετράται η συγκέντρωση της υπολειπόμενης ουσίας στο συλλεγμένο νερό και συγκρίνεται με την αρχική.



Σχήμα 8. Συσκευή διήθησης υπό κενό.

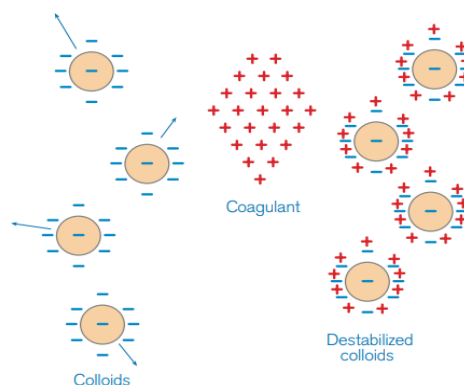
Ένας σημαντικός λόγος για τη χρήση των Jar Tests είναι η εξοικονόμηση χρημάτων. Ένα από τα κοινά προβλήματα στην επεξεργασία του νερού είναι η υπερβολική δόση κροκιδωτικών. Αυτό μπορεί να μη βλάψει την ποιότητα του νερού, αλλά αυξάνει και το κόστος της επεξεργασίας. Ένα από τα ευκολότερα πράγματα που ένας χειριστής μπορεί να κάνει για τη βελτιστοποίηση της διαδικασίας είναι το Jar Test, όπου οι δόσεις είναι ελεγμένες και καθορισμένες.

Επιπλέον πλεονέκτημα είναι ότι μειώνεται ο χρόνος που απαιτείται για να απομακρυνθούν τα αιωρούμενα στερεά και αποτελεί πολύ αποτελεσματική μέθοδος στην αφαίρεση λεπτών σωματιδίων, τα οποία κατά τα άλλα είναι πολύ δύσκολο να αφαιρεθούν.

Τα κύρια μειονεκτήματα της χρήσης των Jar Tests είναι η ανάγκη ακριβής δοσολογίας κροκιδωτικού και η συχνή παρακολούθηση. Η αποτελεσματικότητα της διαδικασίας της ιζηματοποίησης εξαρτάται από τις ιδιότητες του ακατέργαστου νερού, από το χρησιμοποιούμενο κροκιδωτικό και από λειτουργικούς παράγοντες στους οποίους συμπεριλαμβάνονται οι συνθήκες ανάμιξης, η τιμή του pH και η δόση κροκιδωτικού.

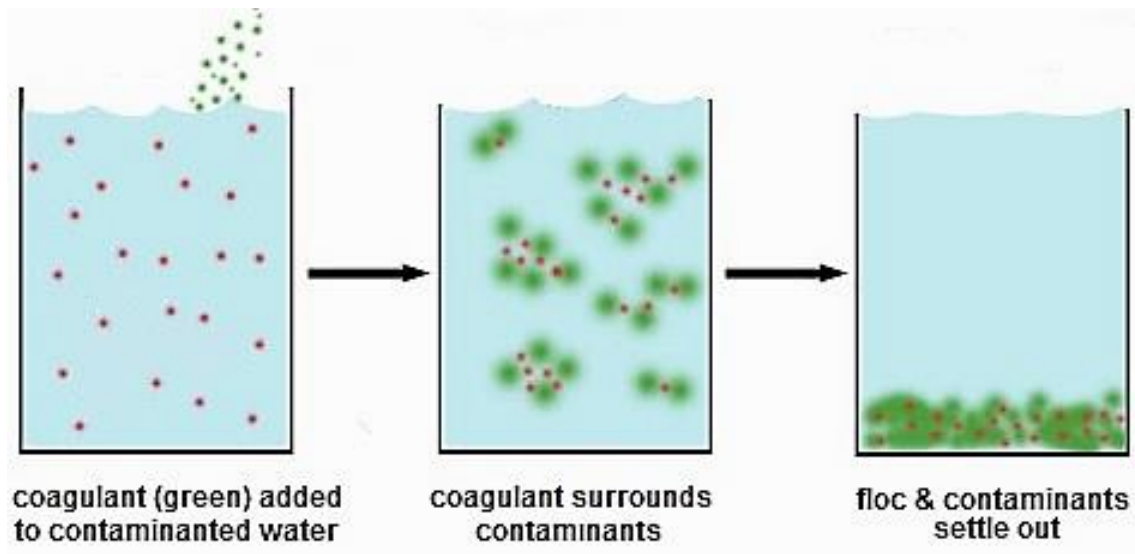
1.6. Κροκιδωτικά

Τα κροκιδωτικά εξουδετερώνουν το αρνητικό ηλεκτρικό φορτίο στα σωματίδια, αποσταθεροποιώντας τις δυνάμεις που κρατούν τα κολλοειδή χωριστά. Τα κροκιδωτικά επεξεργασίας νερού αποτελούνται από θετικώς φορτισμένα μόρια που όταν προστίθενται στο νερό και αναμιγνύονται, επιτυγχάνουν την εξουδετέρωση του φορτίου (Σχήμα 9). Τα ανόργανα, τα οργανικά κροκιδωτικά ή ένας συνδυασμός και των δύο χρησιμοποιούνται τυπικά στην επεξεργασία του νερού με στόχο την αφαίρεση αιωρούμενων στερεών.



Σχήμα 9. Μηχανισμός δράσης κροκιδωτικού.

Όταν προστίθεται ένα ανόργανο κροκιδωτικό σε νερό που περιέχει ένα κολλοειδές εναιώρημα, το κατιονικό μεταλλικό ιόν του εξουδετερώνει το αρνητικά φορτισμένο ηλεκτρικό διπλό στρώμα του κολλοειδούς. Το ίδιο συμβαίνει και με ένα οργανικό κροκιδωτικό, εκτός του ότι το θετικό φορτίο συνήθως προέρχεται από μια ομάδα αμίνης (NH_4^+) συνδεδεμένη με το θρομβωτικό μόριο. Στο Σχήμα 10 παρουσιάζεται ο μηχανισμός δράσης ενός κροκιδωτικού σε ένα Jar Test.



Σχήμα 10. Δράση κροκιδωτικού σε ένα Jar Test.

Για ορισμένες πηγές νερού, τα οργανικά κροκιδωτικά είναι πιο κατάλληλα για το διαχωρισμό στερεών από υγρά. Γενικά, αυτά χρησιμοποιούνται όταν είναι επιθυμητή η παραγωγή ιλύος. Επιπλέον, τα αναμεμιγμένα οργανικά και ανόργανα χημικά κροκιδωτικά είναι συχνά πιο αποτελεσματικά από ότι τα οργανικά ή τα ανόργανα χωριστά. Στο αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας γίνεται χρήση ανόργανων κροκιδωτικών, τα οποία παρουσιάζονται ακολούθως με εκτενή τρόπο.

Τα ανόργανα κροκιδωτικά είναι οικονομικά, αποδοτικά και ισχύουν για μια ευρεία ποικιλία νερού και λυμάτων. Επιπλέον είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικά σε ακατέργαστο νερό με χαμηλή θολερότητα (συγκέντρωση TSS) και συχνά ενδείκνυται στην επεξεργασία αυτού του τύπου νερού από τα οργανικά. Αφού προστεθούν στο νερό, οι ανόργανες ουσίες αντιδρούν με την αλκαλικότητα και την ένυδρη μορφή του για να σχηματίσουν ιζήματα υδροξειδίου μετάλλου (αλουμινίου ή σιδήρου), τα οποία δρουν σε ένα μηχανισμό τύπου "sweep-floc". Ο μηχανισμός αυτός μπορεί να συγκριθεί με τη χιονόπτωση πάνω σε ακάθατο αέρα. Καθώς το χιόνι πέφτει, απορροφά τα σωματίδια στον αέρα, και όλα μαζί καταρρέουν. Με αυτόν

τον τρόπο η χιονόπτωση ενεργεί για να καθαρίσει τον αέρα. Στην επεξεργασία του νερού, το μεταλλικό υδροξείδιο δρα στο νερό με τρόπο παρόμοιο της χιονόπτωσης στον αέρα. Πολλά κολλοειδή εναιωρήματα που είναι δύσκολο να αντιμετωπιστούν, μπορούν να υποβληθούν σε αποτελεσματική επεξεργασία χρησιμοποιώντας ανόργανα κροκιδωτικά.

Τα πιο συνηθισμένα ανόργανα κροκιδωτικά που χρησιμοποιούνται στην επεξεργασία νερού είναι τα εξής:

- Θεικό Αργίλιο (Aluminum Sulfate, Alum)

Το θεικό αργίλιο είναι μετρίως επικίνδυνο, με παρόμοιες επιδράσεις στην υγεία και χαρακτηριστικά διάβρωσης όπως το αραιωμένο θεικό οξύ. Παράγεται ως υγρό και η κρυσταλλική του μορφή αφυδατώνεται από το υγρό. Είναι μία από τις πιο συνήθεις χημικές ουσίες στην επεξεργασία νερού στον κόσμο.

- Χλωριούχο Αργίλιο (Aluminum Chloride)

Γενικά, το χλωριούχο αργίλιο λειτουργεί παρόμοια με το θεικό, αλλά είναι συνήθως πιο ακριβό, επικίνδυνο και διαβρωτικό. Εξαιτίας αυτού, είναι συνήθως μια μακρινή δεύτερη επιλογή. Το χλωριούχο αργίλιο είναι διαθέσιμο ως υγρό.

- Χλωριούχο πολυαργίλιο (Polyaluminum chloride, PACl)

Μια σημαντική ιδιότητα του χλωριούχου πολυαργιλίου είναι η βασικότητά του. Αυτός είναι ο λόγος του υδροξυλίου προς τα ιόντα αλουμινίου στο ενυδατωμένο σύμπλεγμα. Γενικά όσο υψηλότερη είναι η βασικότητα, τόσο μικρότερη θα είναι η κατανάλωση αλκαλικότητας στη διαδικασία επεξεργασίας και συνεπώς οι επιπτώσεις στο pH.

Στα πλεονεκτήματα περιλαμβάνονται τα ακόλουθα:

- Χαμηλά επίπεδα υπολειμματικού αργιλίου στο επεξεργασμένο νερό.
- Το PACl λειτουργεί εξαιρετικά καλά σε χαμηλές θερμοκρασίες ακατέργαστου νερού.
- Παράγεται λιγότερο ίζημα σε σύγκριση με θεικό αργίλιο σε ισοδύναμη δόση.
- Απαιτούνται χαμηλότερες δόσεις.

- Η αύξηση του χλωρίου στο επεξεργασμένο νερό είναι πολύ χαμηλότερη από την αύξηση των θεικών με αποτέλεσμα μικρότερες συνολικές αυξήσεις στο TDS του επεξεργασμένου νερού (Μπακούρος, 2018).

- Θεικός Σίδηρος (Δισθενής και Τρισθενής) (Ferric Sulfate and Ferrous Sulfate)

Τα κροκιδωτικά σιδήρου λειτουργούν παρόμοια με αυτά του αλουμινίου, αλλά το κόστος μπορεί να ποικίλει ανάλογα με την τοπική πηγή εφοδιασμού. Ο τρισθενής θεικός σίδηρος είναι ο συνηθέστερα χρησιμοποιούμενος, αλλά ο δισθενής θεικός σίδηρος τυπικά χρησιμοποιείται σε εφαρμογές όπου απαιτείται ένας αναγωγικός παράγοντας ή περίσσεια διαλυτών ιόντων σιδήρου (Μπακούρος, 2018). Συγκεκριμένα, ο δισθενής θεικός σίδηρος βρίσκεται ως στερεό (σε κρυσταλλική ή κοκκώδη μορφή) που περιέχει 20% Fe κατά βάρος, αντιδρά είτε με την ήδη υπάρχουσα, είτε με την προστιθέμενη αλκαλικότητα στο δείγμα προς σχηματισμό του υδροξειδίου του σιδήρου ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), το οποίο λόγω της υψηλής διαλυτότητάς του πρέπει να οξειδωθεί προς $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Σε τιμές pH μεγαλύτερες από 8.5, η οξείδωση πραγματοποιείται από το διαλυμένο οξυγόνο του νερού. Συνήθως προστίθεται και υδροξείδιο του ασβεστίου για να επιτευχθεί η επιθυμητή τιμή αλκαλικότητας. Ο συνδυασμός δισθενούς θεικού σιδήρου και υδροξειδίου του ασβεστίου είναι πολύ αποτελεσματικός σε υψηλές τιμές pH για την απομάκρυνση σιδήρου και μαγγανίου (Bratby, 2006).

- Χλωριούχος Σίδηρος (Ferric Chloride)

Το ανόργανο αντιδραστήριο κροκίδωσης του τριχλωριούχου σιδήρου (FeCl_3) είναι εμπορικά διαθέσιμο σε στερεή (κρυσταλλική ή άνυδρη μορφή) και σε υγρή μορφή (η οποία είναι και η πλέον διαδεδομένη). Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται κατά την αποθήκευση του χλωριούχου σιδήρου λόγω των διαβρωτικών ιδιοτήτων που έχει και λόγω της υψηλής υγροσκοπικότητάς του. Οι τυπικές προδιαγραφές του αντιδραστηρίου στην υγρή του μορφή είναι: α) 40–43 % FeCl_3 κατά βάρος, β) πυκνότητα 1,45 kg/L, γ) ιξώδες 13,7 centipoise στους 20°C, δ) pH = 1,0. Γενικά, η εφαρμογή των απλών ανόργανων κροκιδωτικών αντιδραστηρίων είναι διαδεδομένη κυρίως λόγω του χαμηλού κόστους και της ευκολίας στη χρήση τους.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία που εξετάζεται χρησιμοποιήθηκαν τα κροκιδωτικά: τρισθενής χλωροθεικός σίδηρος, δισθενής θειικός σίδηρος, προ-υδρολυμένος τριχλωριούχος σίδηρος καθώς και μίξη προ-υδρολυμένου τρισθενή θειικού σιδήρου με δισθενή θειικό σίδηρο. Η επιλογή τους έγινε στηριζόμενοι σε βιβλιογραφικές αναφορές της συνάφειας του αντιμονίου με το κροκιδωτικό αλλά και των προηγούμενων προσπαθειών ιζηματοποίησής του με το συγκεκριμένο κροκιδωτικό.

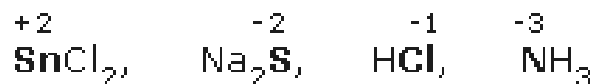
1.7. Αναγωγικά

Η απομάκρυνση του τρισθενούς αντιμονίου (Sb(III)) από το νερό με ιζηματοποίηση είναι πιο αποδοτική σε σχέση με την απομάκρυνση του πεντασθενούς αντιμονίου (Sb(V)) με την ίδια διαδικασία (Chengzhi Hu et al., 2015). Για το λόγο αυτό, έγινε μια προσπάθεια αναγωγής της πεντασθενούς μορφής σε τρισθενή, χρησιμοποιώντας αναγωγικά μέσα, και η κατόπιν ιζηματοποίησή της.

Τα αναγωγικά μέσα ή απλά αναγωγικά, είναι ουσίες (άτομα, μόρια, ιόντα) που μπορούν να προκαλέσουν την αναγωγή άλλων χημικών ουσιών. Ως αναγωγικά μπορούν να δράσουν ουσίες οι οποίες περιέχουν άτομα που μπορούν να οξειδωθούν, δηλαδή να αυξήσουν τον αριθμό οξείδωσής τους.

Έτσι, ως αναγωγικά μπορούν να δράσουν:

- Τα δραστικά μέταλλα, που ως ηλεκτροθετικά στοιχεία αποβάλλουν εύκολα ηλεκτρόνια.
- Ο άνθρακας, το υδρογόνο και ορισμένα υδρίδια μετάλλων (NaH, CaH₂, LiAlH₄).
- Ενώσεις ή ιόντα που περιέχουν ένα στοιχείο με το μικρότερο (ή έναν από τους μικρότερους) αριθμό οξείδωσής του, πχ:



Στη παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσο το Na₂S₂O₄, ανόργανη ένωση του θείου (S), η οποία επιλέχθηκε με βάση τη βιβλιογραφία και τη σύνδεση που έχει η δομή του θείου με αυτή του αντιμονίου ώστε να το ανάγει.

1.8. Ατομική Απορρόφηση Φούρνου Γραφίτη

Η ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη είναι μια από τις τεχνικές της ατομικής φασματοφωτομετρίας, η οποία βασίζεται στην αλληλεπίδραση των ατόμων με την ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία και εφαρμόζεται στην ποσοτική ανάλυση για τον προσδιορισμό πολύ μικρών συγκεντρώσεων, κυρίως μετάλλων και επαμφοτεριζόντων στοιχείων. Μερικά από τα 70 στοιχεία που μπορούν να προσδιοριστούν με ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη είναι τα εξής: Ag, Al, As, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Mn, Ni, Sb, Se κ.ά.

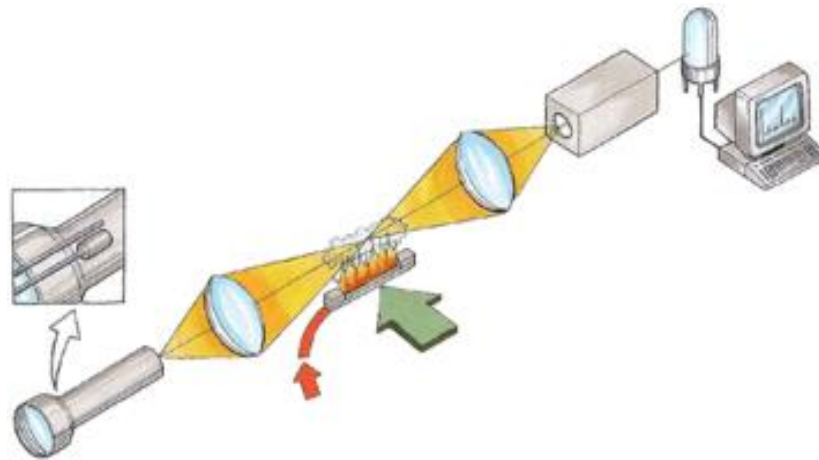
Σε όλες τις τεχνικές της ατομικής φασματοφωτομετρίας, το δείγμα εκτίθεται σε θερμική ενέργεια ικανή να δημιουργήσει πλήρη εξαέρωση και όσο το δυνατόν πληρέστερη διάσπαση των μορίων σε άτομα, δηλαδή ατομοποίηση. Στην ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη ή αλλιώς άφλογη φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης, ως πηγή ενέργειας χρησιμοποιείται ηλεκτρικά θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη αποτελούμενος από σωλήνα γραφίτη, στο εσωτερικό του οποίου τοποθετείται μικροποσότητα στερεού ή υγρού δείγματος (Σχήμα 11).



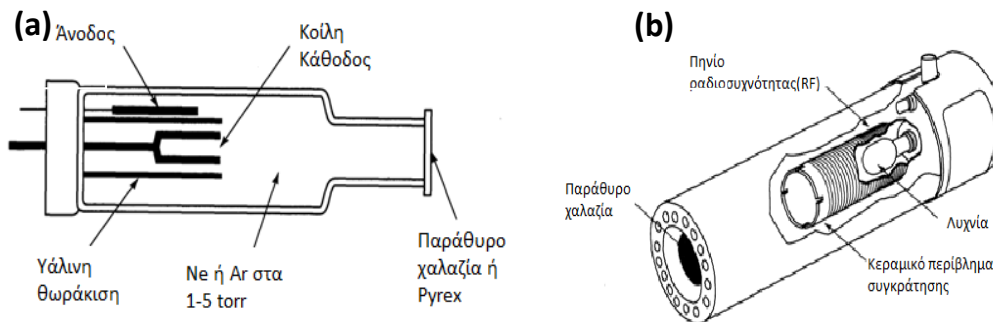
Σχήμα 11. Εγκάρσια θερμαινόμενος φούρνος γραφίτη (THGA).

Οι βασικές μονάδες ενός φασματοφωτομέτρου ατομικής απορροφήσεως είναι ίδιες με τις βασικές μονάδες ενός φλογοφασματοφωτομέτρου ατομικής απορροφήσεως μόνο που στη θέση του καυστήρα (φλόγα) βρίσκεται ο ηλεκτροθερμικός ατομοποιητής ή αλλιώς φούρνος γραφίτη. Στο Σχήμα 12 φαίνεται το διάγραμμα ενός φασματοφωτομέτρου ατομικής απορροφήσεως. Μέσα στο φούρνο γραφίτη πραγματοποιείται η ατομοποίηση του δείγματος με θέρμανση του, με χρήση ηλεκτρικού ρεύματος σε ατμόσφαιρα αδρανούς

αερίου. Η ακτινοβολία από την πηγή (λυχνία κοίλης καθόδου) διέρχεται μέσα από το φούρνο γραφίτη ενώ μετά το φούρνο περνά από το μονοχρωμάτορα που επιτρέπει τη δίοδο μόνο της επιθυμητής ακτινοβολίας και στη συνέχεια οδηγείται στον ανιχνευτή.



Σχήμα 12. Σχηματικό διάγραμμα φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης.



Σχήμα 13. (α) Λυχνία κοίλης καθόδου (β) λυχνία εκκενώσεως άνευ ηλεκτροδίων.

Οι πηγές ακτινοβολίας ή αλλιώς λυχνίες που χρησιμοποιούνται πρέπει να εκπέμπουν σταθερή, γραμμική ακτινοβολία, χαρακτηριστικού μήκους κύματος για το προσδιοριζόμενο στοιχείο. Υπάρχουν δύο είδη πηγών ακτινοβολίας που μπορούν να χρησιμοποιηθούν, οι λυχνίες κοίλης καθόδου (*hollow cathode lamp*) Σχήμα 13a και οι λυχνίες εκκενώσεως άνευ ηλεκτροδίων (*electrodeless discharge lamps*) Σχήμα 13b, 14.



Σχήμα 14. Πραγματική εικόνα λυχνίας εκκενώσεως άνευ ηλεκτροδίων (EDL).

Τα πλεονεκτήματα της ΑΦΑΑ έναντι της ατομικής απορρόφησης με φλόγα είναι η πολύ υψηλή ευαισθησία, η μεγάλη εξειδίκευση, η χρήση της όχι μόνο για υγρά αλλά και για στερεά με τη μορφή λάσπης υπό αυστηρές προϋποθέσεις και η πολύ μικρή ποσότητα δείγματος που απαιτείται.

Στα μειονεκτήματα της μεθόδου ανήκει η χαμηλή επαναληψιμότητα των μετρήσεων καθώς και οι παρεμποδίσεις των συστατικών του δείγματος. Πριν από την έναρξη κάθε πειραματικής μέτρησης πραγματοποιείται η βαθμονόμηση του οργάνου με χρήση προτύπων (*standard*) διαλυμάτων συγκέντρωσης αντιμονίου 25 µg/L και 50 µg/L.

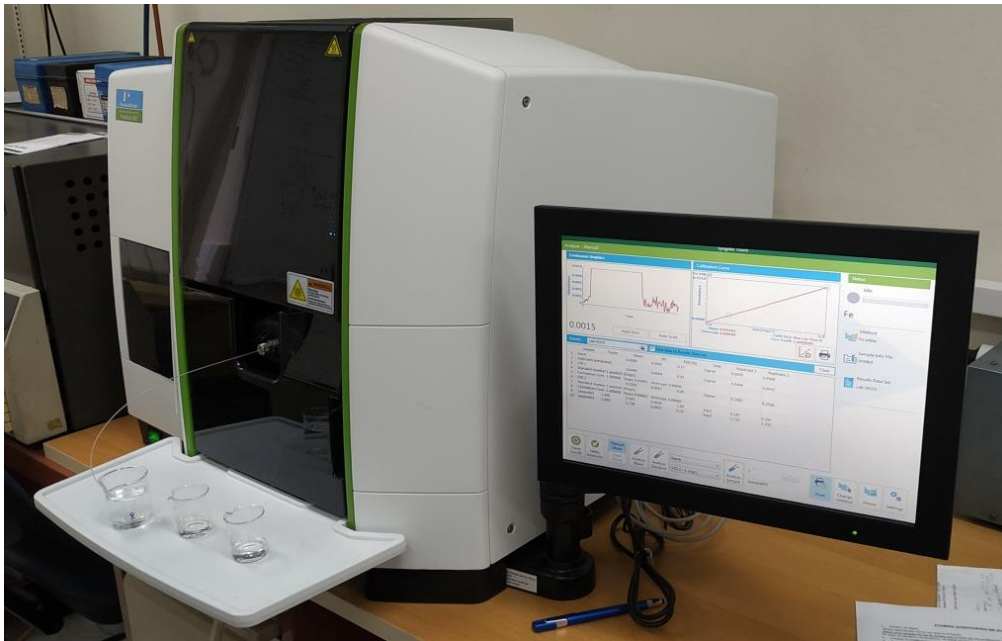
Στο Σχήμα 15 παρουσιάζεται το φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της υπολειμματικής συγκέντρωσης αντιμονίου.



Σχήμα 15. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα-φούρνο γραφίτη μοντέλο AA Analyst 800 της εταιρίας Perkin Elmer.

1.9. Φασματοσκοπία Ατομικής Απορρόφησης με Φλόγα

Στη φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης το δείγμα ατομοποιείται σε υψηλές θερμοκρασίες με τη βοήθεια φλόγας και στη συνέχεια μετράται η απορρόφηση ακτινοβολίας από τα άτομα. Η μέθοδος βασίζεται στην αρχή ότι η ακτινοβολία που απορροφάται από τα ελεύθερα ουδέτερα άτομα είναι χαρακτηριστικού μήκους κύματος για κάθε στοιχείο (Χατζηγιάννου, 2003). Επομένως από την απορροφούμενη ακτινοβολία και το μήκος κύματος αυτής, μπορεί να βρεθεί ποια στοιχεία περιέχονται στο δείγμα και από την απορροφούμενη ισχύ ακτινοβολίας, ο αριθμός των ατόμων του στοιχείου, ο οποίος είναι ανάλογος της συγκέντρωσης του στοιχείου στο δείγμα. Οι φασματοσκοπικές μέθοδοι χαρακτηρίζονται από μεγάλη ευαισθησία, μεγάλη ταχύτητα και ευκολία στην ανάλυση και χρησιμοποιούνται ευρέως για τον προσδιορισμό συγκεντρώσεων της τάξης των mg/L και µg/L. Στην παρούσα διπλωματική εργασία η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να υπολογιστεί η συγκέντρωση του σιδήρου και παρουσιάζεται στο Σχήμα 16.



Σχήμα 16. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα μοντέλο PinAAcle500 της εταιρίας Perkin Elmer.

2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1. Σύνθεση Αντιδραστηρίων

Για την σύνθεση των 100 µg/L **Sb(V)**, αρχικά παρασκευάζεται διάλυμα 100 mg/L Sb(V), το οποίο προκύπτει από τα 54 mg $K[Sb(OH)_{16}]$ (MB=262,86) διαλυμένα σε 250mL αποσταγμένου νερού και την προσθήκη 10mL πυκνού διαλύματος HCl. Στη συνέχεια, 25mL από τα 100 mg/L Sb(V), προστίθενται σε 25 mL νερού.

Για την παρασκευή των διαλυμάτων **Sb(III)** αρχικά ζυγίσθηκαν 61 mg Sb_2O_3 , τα οποία διαλύονται σε 15 mL αποσταγμένου νερού και περίπου 10 ml HCl 6N. Αυτά, στη συνέχεια, προστίθενται σε μισογεμάτη ογκομετρική φιάλη των 500mL, η οποία περιέχει 80mL πυκνού διαλύματος HCl. Το πυκνό διάλυμα HCl χρησιμοποιείται για αποφυγή πιθανής υδρόλυσης του διαλύματος. Τα 250µg/L Sb(III) παρασκευάζονται με τη διάλυση 62mL από το αρχικό διάλυμα των 100mg/L, σε 25 mL νερό.

Η ρύθμιση του pH πραγματοποιείται με χρήση πυκνού καυστικού νατρίου (περίπου 5mL). Για την αποφυγή τυχόν καταστροφής των όξινων ανθρακικών του νερού, πρώτα προστίθεται η ποσότητα του καυστικού νατρίου κι έπειτα η ποσότητα του Sb(III) ή Sb(V) αντίστοιχα. Το επιθυμητό pH του διαλύματος των 25mL είναι περίπου 6,5 έτσι ώστε το τελικό pH του διαλύματος να έχει περίπου τιμή 7.

2.2. Σύνθεση Κροκιδωτικών

2.2.1. Σύνθεση διαλύματος τρισθενούς σιδήρου Fe(III)

Ένα πρότυπο διάλυμα Fe(III) 1.500 mg/L παρασκευάστηκε διαλύοντας 24g 12,5% κ.β. $FeClSO_4$ και 10 mL πυκνού H_2SO_4 σε 2 L αποσταγμένου νερού. Το θεικό οξύ προστέθηκε ώστε το διάλυμα να είναι όξινο. Το μίγμα αναδεύτηκε για μερικά λεπτά με μαγνητικό αναδευτήρα και τοποθετήθηκε σε δοχείο των 2L. Η συγκέντρωση του διαλύματος ελέγχθηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας.

Η δόση Fe(III) που χρησιμοποιήθηκε για την ιζηματοποίηση των δύο μορφών αντιμονίου στα Jar Tests ήταν 10 mg/L.

2.2.2. Σύνθεση διαλύματος δισθενούς σιδήρου Fe(II)

Ένα πρότυπο διάλυμα Fe(II) 1.500 mg/L παρασκευάστηκε διαλύοντας 1,5 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (MB:278 g/mol) σε 200mL αποσταγμένου νερού, στο οποίο προστέθηκε μια ποσότητα θειικού οξέος ώστε να είναι όξινο και έγινε απαερισμός με άζωτο N_2 μέχρις ότου μηδενιστεί η συγκέντρωση του διαλυμένου οξυγόνου στο διάλυμα Fe(II). Ο έλεγχος της συγκέντρωσης O_2 έγινε με οξυγονόμετρο. Ο απαερισμός πραγματοποιήθηκε για αποφυγή οξειδωσης του δισθενούς σε τρισθενή σίδηρο. Το διάλυμα αναδεύτηκε για μερικά λεπτά σε συσκευή ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα έτσι ώστε να ομογενοποιηθεί. Η συγκέντρωση του διαλύματος ελέγχθηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας.

Η δόση Fe(III) που χρησιμοποιήθηκε για την ιζηματοποίηση των δύο μορφών αντιμονίου στα Jar Tests ήταν 10 mg/L.

2.2.3. Σύνθεση προ-υδρολυμένου διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου FeCl_3

Παρασκευάστηκε ένα πρότυπο διάλυμα Fe(III) 1.500 mg/L. Για την παρασκευή ζυγίστηκαν 7,3 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MB: 272 g/mol) σε ζυγό ακριβείας και διαλύθηκαν σε 600 mL αποσταγμένου νερού. Η διάλυση έγινε με έντονη ανάδευση σε συσκευή ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα. Έπειτα προστέθηκε αποσταγμένο νερό μέχρι τα 1000 mL και υπό έντονη ανάδευση ρυθμίστηκε το pH στην τιμή 2,5. Το διάλυμα αφέθηκε για μισή ώρα και μετρήθηκε με πεχάμετρο η τιμή του pH, η οποία ήταν 2,6. Τοποθετήθηκε στη συνέχεια σε δοχείο αποθήκευσης 1 L. Η συγκέντρωση του διαλύματος ελέγχθηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας.

Η δόση Fe(III) που χρησιμοποιήθηκε για την ιζηματοποίηση των δύο μορφών αντιμονίου στα Jar Tests ήταν 10 mg/L.

2.2.4. Σύνθεση διαλύματος δισθενούς σιδήρου Fe(II) και προ-υδρολυμένου διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου FeCl_3

Παρασκευάστηκε ένα πρότυπο διάλυμα 1.500 Fe(II) mg/L και 1.500 Fe(III) mg/L. Για την παρασκευή ζυγίστηκαν 1.46 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (MB:272 g/mol) σε ζυγό ακριβείας και διαλύθηκαν σε 150 mL αποσταγμένου νερού στο οποίο προστέθηκε μια ποσότητα θειικού οξέος ώστε να είναι όξινο και έγινε απαερισμός με άζωτο N_2 μέχρις ότου μηδενιστεί η συγκέντρωση του

διαλυμένου οξυγόνου στο διάλυμα Fe(II). Ο έλεγχος της συγκέντρωσης O₂ έγινε με οξυγονόμετρο. Η διάλυση έγινε με έντονη ανάδευση σε συσκευή ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα. Έπειτα ρυθμίστηκε το pH στην τιμή 2,5. Το διάλυμα αφέθηκε για μισή ώρα και μετρήθηκε με πεχάμετρο η τιμή του pH, η οποία ήταν 2,6. Τοποθετήθηκε στη συνέχεια σε δοχείο αποθήκευσης 1 L. Ένα πρότυπο διάλυμα Fe(II) 1.500 mg/L παρασκευάστηκε διαλύοντας 1,5 g FeSO₄·7H₂O (MB:278 g/mol) σε 200 mL αποσταγμένου νερού, Ο απαερισμός πραγματοποιήθηκε για αποφυγή οξείδωσης του δισθενούς σε τρισθενή σίδηρο. Το διάλυμα αναδεύτηκε για μερικά λεπτά σε συσκευή ανάδευσης με μαγνητικό αναδευτήρα έτσι ώστε να ομογενοποιηθεί. Η συγκέντρωση του διαλύματος ελέγχθηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης φλόγας.

2.3. Μελέτη της κινητικής ιζηματοποίησης

Το πείραμα αυτό πραγματοποιήθηκε με στόχο τη μελέτη της ιζηματοποίησης του αντιμονίου με την πάροδο του χρόνου και την προσέγγιση της υπολειμματικής συγκέντρωσης ισορροπίας του.

Φιάλες των 2L πληρώθηκαν ως το 1,5L με διάλυμα πεντασθενούς αντιμονίου συγκέντρωσης 20 μg/L. Σε κάθε μία φιάλη προστέθηκε υπό γρήγορη ανάδευση (περίπου 235 rpm) δόση κροκιδωτικού 10mg/L προ-υδρολυμένου Fe(III), Fe(III), Fe(II) και 20mg/L mix Fe(II) + προ-υδρολυμένου Fe(III), ενώ παράλληλα ρυθμίστηκε το pH στην τιμή 7. Η διαδικασία αυτή διήρκησε 2 λεπτά και προσομοίωνε την κροκίδωση.

Μετά το πέρας της κροκίδωσης ακολουθεί το στάδιο της συσσωμάτωσης, κατά το οποίο κάθε φιάλη τοποθετείται στη συσκευή Jar Test σε αργή ανάδευση (περίπου 40 rpm). Η χρονική στιγμή της εισαγωγής της φιάλης στο Jar Test ορίστηκε η έναρξη του χρόνου για τη μελέτη της κινητικής της ιζηματοποίησης.

Από την έναρξη του χρόνου και έπειτα, πραγματοποιείται δειγματοληψία από κάθε φιάλη σε τακτά χρονικά διαστήματα: 5 min, 15 min, 30 min, 60 min, 120 min, 240min, 360 min, 480min, 1.320min, 1.440 min. Το δείγμα αυτό στη συνέχεια διηθείται υπό κενό και η υπολειμματική συγκέντρωση αντιμονίου προσδιορίζεται στην ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη. Έτσι γίνεται σύγκριση της υπολειμματικής συγκέντρωσης με το χρόνο, που ήταν και ο στόχος του πειράματος.

Με αυτόν τον τρόπο εντοπίζεται ο χρόνος στον οποίο επέρχεται ισορροπία στην απομάκρυνση αντιμονίου, δηλαδή το χρόνο μετά από τον οποίο δεν παρατηρείται ουσιαστική μείωση στην υπολειμματική συγκέντρωση, ο οποίος και επιλέγεται ως χρόνος ολοκλήρωσης των πειραμάτων των ισόθερμων.

2.4. Απομάκρυνση πεντασθενούς αντιμονίου Sb(V)

Τα πειράματα απομάκρυνσης του Sb(V) έγιναν στη συσκευή Jar Test, όπως αυτή παρουσιάστηκε στην ενότητα 1.5, και βασίζονται στην κροκίδωση-συσσωμάτωση-ιζηματοποίηση του Sb(V) με χρήση συγκεκριμένων κροκιδωτικών.

Προκειμένου να διεξαχθούν τα πειράματα, απαιτείται αρχική συγκέντρωση πεντασθενούς αντιμονίου, διαφορετική σε κάθε περίπτωση. Πιο συγκεκριμένα, 6 ποτήρια ζέσεως των 2 L πληρώνεται έως το 1,5 L με διάλυμα Sb(V). Στη συνέχεια, το κάθε ποτήρι ζέσεως με το δείγμα αντιμονίου τοποθετείται σε γρήγορη ανάδευση (περίπου 235 rpm) για 2 λεπτά. Στο χρόνο αυτό προστέθηκε η κατάλληλη δόση κροκιδωτικού με παράλληλη ρύθμιση του pH στα επιθυμητά επίπεδα. Η ρύθμιση του pH πραγματοποιείται με ρυθμιστικά διαλύματα NaOH 1N και HCl 1N. Το στάδιο αυτό προσομοίωνε την κροκίδωση.

Μετά το πέρας της κροκίδωσης, το ποτήρι ζέσεως τοποθετείται στη συσκευή Jar Test, όπου πραγματοποιείται η συσσωμάτωση. Στο στάδιο αυτό επικρατεί αργή ανάδευση (περίπου 40 rpm) του δείγματος αντιμονίου για 4 h.

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας συσσωμάτωσης για κάθε δείγμα, ακολουθεί το στάδιο διήθησης. Στο στάδιο αυτό χρησιμοποιούνταν μια συσκευή διήθησης με ηθμό 0,20 μm. Η συγκέντρωση της υπολειμματικής συγκέντρωσης αντιμονίου προσδιορίζεται στο διηθημένο δείγμα με ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη.

2.4.1. Απομάκρυνση Sb(V) με κροκιδωτικό Fe(III) από FeClSO₄

Το πείραμα έγινε σε τιμή pH ιζηματοποίησης 7, σε θερμοκρασία 20 ± 1 °C στη συσκευή Jar Test, με τη διαδικασία ιζηματοποίησης που περιεγράφηκε προηγουμένως.

Οι αρχικές συγκεντρώσεις Sb(V) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- 150 μg/L
- 100 μg/L
- 75 μg/L
- 50 μg/L
- 25 μg/L
- 15 μg/L

Η δόση κροκιδωτικού που επιλέχθηκε είναι 10 mg/L Fe(III).

Τα δεδομένα του πειράματος που αξιοποιήθηκαν για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και τη μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του κροκιδωτικού Fe(III) ήταν η αρχική και η υπολειπόμενη συγκέντρωση αντιμονίου καθώς και η δόση κροκιδωτικού.

2.4.2. Απομάκρυνση Sb(V) με κροκιδωτικό Fe(II)

Το πείραμα έγινε σε τιμή pH ιζηματοποίησης 7, σε θερμοκρασία $20 \pm 1^\circ\text{C}$ στη συσκευή Jar Test, με τη διαδικασία ιζηματοποίησης που περιεγράφηκε προηγουμένως.

Οι αρχικές συγκεντρώσεις Sb(V) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- 150 µg/L
- 100 µg/L
- 75 µg/L
- 50 µg/L
- 25 µg/L
- 15 µg/L

Η δόση κροκιδωτικού που επιλέχθηκε είναι 10 mg/L Fe(II).

Τα δεδομένα του πειράματος που αξιοποιήθηκαν για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και τη μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του κροκιδωτικού Fe(II) ήταν η αρχική και η υπολειπόμενη συγκέντρωση αντιμονίου καθώς και η δόση κροκιδωτικού.

2.4.3. Απομάκρυνση Sb(V) με κροκιδωτικό προ-υδρολυμένο διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου FeCl₃

Το πείραμα έγινε σε τιμή pH ιζηματοποίησης 7, σε θερμοκρασία $20 \pm 1^\circ\text{C}$ στη συσκευή Jar Test, με τη διαδικασία ιζηματοποίησης που περιεγράφηκε προηγουμένως.

Οι αρχικές συγκεντρώσεις Sb(V) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- 150 µg/L
- 100 µg/L
- 75 µg/L
- 50 µg/L
- 25 µg/L
- 15 µg/L

Η δόση κροκιδωτικού που επιλέχθηκε είναι 10 mg/L προ-υδρολυμένου Fe(III).

Τα δεδομένα του πειράματος που αξιοποιήθηκαν για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και τη μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του κροκιδωτικού Fe(III) ήταν η αρχική και η υπολειπόμενη συγκέντρωση αντιμονίου καθώς και η δόση κροκιδωτικού.

2.4.4. Απομάκρυνση Sb(V) με κροκιδωτικό διάλυμα δισθενούς σιδήρου Fe(II) και προ-υδρολυμένου διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου FeCl₃

Το πείραμα έγινε σε τιμή pH ιζηματοποίησης 7, σε θερμοκρασία 20 ± 1 °C στη συσκευή Jar Test, με τη διαδικασία ιζηματοποίησης που περιεγράφηκε προηγουμένως.

Οι αρχικές συγκεντρώσεις Sb(V) που χρησιμοποιήθηκαν ήταν:

- 150 µg/L
- 100 µg/L
- 75 µg/L
- 50 µg/L
- 25 µg/L
- 15 µg/L

Η δόση κροκιδωτικού που επιλέχθηκε είναι 10 mg/L διαλύματος μίξης δισθενούς σιδήρου Fe(II) και προ-υδρολυμένου διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου FeCl₃.

Τα δεδομένα του πειράματος που αξιοποιήθηκαν για την επεξεργασία των αποτελεσμάτων και τη μελέτη της προσροφητικής ικανότητας του κροκιδωτικού Fe(III)+ Fe(II) ήταν η αρχική και η υπολειπόμενη συγκέντρωση αντιμονίου καθώς και η δόση κροκιδωτικού.

Παράλληλα, εξετάστηκε η ιζηματοποίηση του Sb(V) σε σχέση με τη συγκέντρωση του κροκιδωτικού διαλύματος μίξης δισθενούς σιδήρου Fe(II) και προ-υδρολυμένου διαλύματος τριχλωριούχου σιδήρου FeCl₃.

Συγκεκριμένα, η αρχική συγκέντρωση Sb(V) που επιλέχθηκε ήταν 20µg/L και οι δόσεις του κροκιδωτικού που χρησιμοποιήθηκαν ήταν 10 , 20 και 45 mg/L Fe.

2.5. Στήλες RSSCTs

Μετά τη διεξαγωγή των πειραμάτων ισοθέρμων είμαστε πλέον σε θέση να παρατηρήσουμε τα φαινόμενα προσρόφησης σε μικρή εργαστηριακή κλίμακα για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα. Αυτό καθίσταται δυνατό με τις RSSCTs στήλες όπως ήδη έχει αναφερθεί σε προηγούμενη ενότητα.

Υποθέτοντας ότι η ικανότητα της επιφανειακής διάχυσης είναι ανάλογη προς την ακτίνα των σωματιδίων και ότι η επιφανειακή διάχυση αποτελεί το βασικό μηχανισμό ελέγχου, μπορεί να γίνει χρήση κατάλληλων εξισώσεων με σκοπό την προσομοίωση της λειτουργίας στήλης πλήρους κλίμακας. Οι εξισώσεις δίνονται στη συνέχεια:

$$\frac{EBCT_{SC}}{EBCT_{LC}} = \frac{d_{p,SC}}{d_{p,LC}}$$

όπου EBCT (Empty Bed Contact Time) ο χρόνος επαφής κενής στήλης και d_p η διάμετρος των σωματιδίων. Οι δείκτες SC και LC αντιστοιχούν στις στήλες μικρής και μεγάλης κλίμακας, αντίστοιχα. Η αντίστοιχη σχέση για την υδραυλική φόρτιση (V), εξαρτάται από τους αριθμούς Reynolds και Schmidt.

Στη λειτουργία των μικρών στηλών συνιστάται μικρότερη ταχύτητα, εφόσον η επίδραση της διασποράς στη μικρή στήλη δε θα επικρατήσει των άλλων διεργασιών μεταφοράς μάζας. Αυτός ο περιορισμός προϋποθέτει η τιμή του όρου $Re_{SC} \cdot Sc$ να παραμένει στην περιοχή $2 \cdot 10^2$ με $2 \cdot 10^6$. Η τιμή που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα των στηλών προσρόφησης είναι $Re_{SC} \cdot Sc = 2000$.

Τα πειράματα RSSCTs σχεδιάστηκαν για στήλη προσρόφησης με EBCT 4 min, κοκκομετρία προσροφητικού 0,25 – 0,5 mm και υδραυλική φόρτιση (παροχή) 0,7 L/h. Το προσροφητικό υλικό σύνθεσης αποτελεί έτοιμο προϊόν στο εργαστήριο αναλυτικής χημείας. Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται τα βασικά χαρακτηριστικά του υλικού FeOOH/2,5.

Πίνακας 4. Κύρια χαρακτηριστικά υλικού σύνθεσης

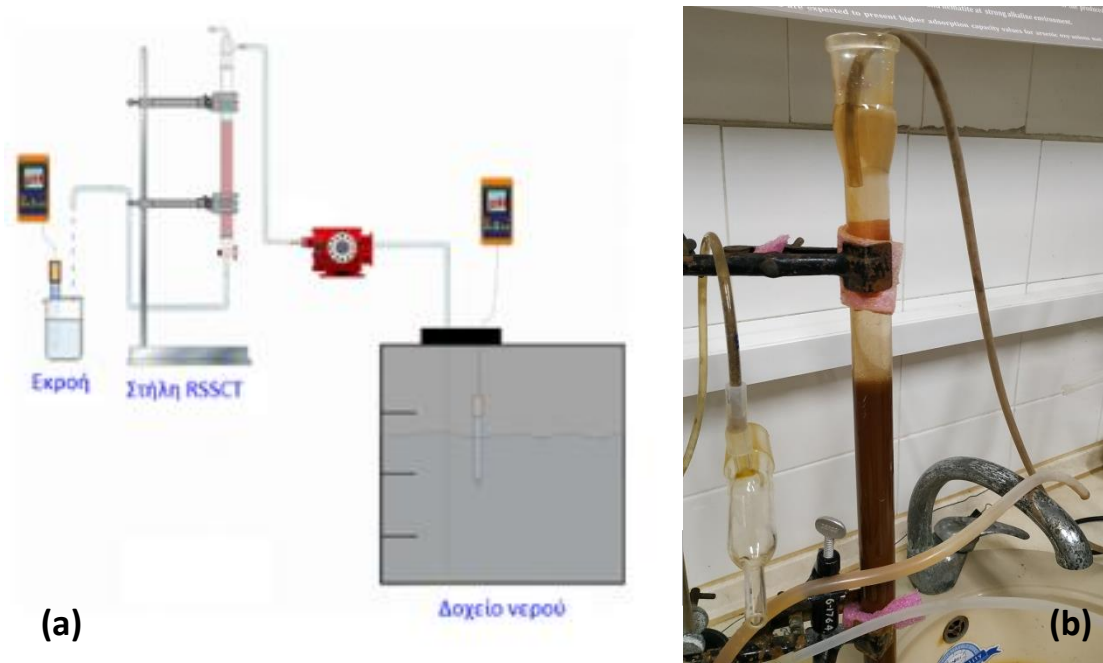
Υλικό	pH σύνθεσης	Redox σύνθεσης (mV)	% Fe	B.E.T. (m ² /g)	C _{tot} (mmol[OH ⁻]/g)	IEP	pH _{PZC}
FeOOH/2,5	2,5	600 – 650	44,8	48	3,26	5,6	2,7

Οι εργαστηριακές στήλες που χρησιμοποιήθηκαν είναι κατασκευασμένες από γυαλί με ύψος 40 cm, διάμετρο 2 cm με βαλβίδες PTFE και με γυάλινη φρίττα στον πυθμένα. Ποσότητα προσροφητικού 36,77 g, κοκκομετρίας 0,25 – 0,5 mm (με μέση γεωμετρική διάμετρο 0,5 mm) τοποθετείται στο εσωτερικό της γυάλινης στήλης, λαμβάνοντας ύψος κλίνης κοντά στα 15,4 cm (48,4 mL).

Πριν από την έναρξη λειτουργίας των στηλών, απαραίτητη ήταν η έκπλυσή τους με αποσταγμένο νερό για την απομάκρυνση της λεπτόκοκκης σκόνης. Η έκπλυση πραγματοποιήθηκε με ροή αποσταγμένου νερού από το κάτω μέρος της στήλης (up flow) με ρυθμό 30 mL/min, για το απαραίτητο χρονικό διάστημα μέχρι η εκροή από το πάνω

μέρος της στήλης να είναι διαυγής. Οι στήλες τροφοδοτούνταν με διάλυμα Sb(V) σε αποχλωριομένο νερό με pH 6,8, με χρήση δοσομετρικής αντλίας της εταιρίας Prominent. Όλα τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία 20 ± 1 °C.

Για την παρακολούθηση του φαινομένου της προσρόφησης και την καταγραφή της καμπύλης διέλευσης λαμβάνονται δείγματα από την εκροή της στήλης, ανά τακτά χρονικά διαστήματα, στα οποία μετράται η τιμή υπολειμματικής συγκέντρωσης αντιμονίου και η τιμή του pH (Karara et al., 2018). Μια πραγματική εικόνα από τη στήλη κατά τη διάρκεια πλύσης παρουσιάζεται στο Σχήμα 17.

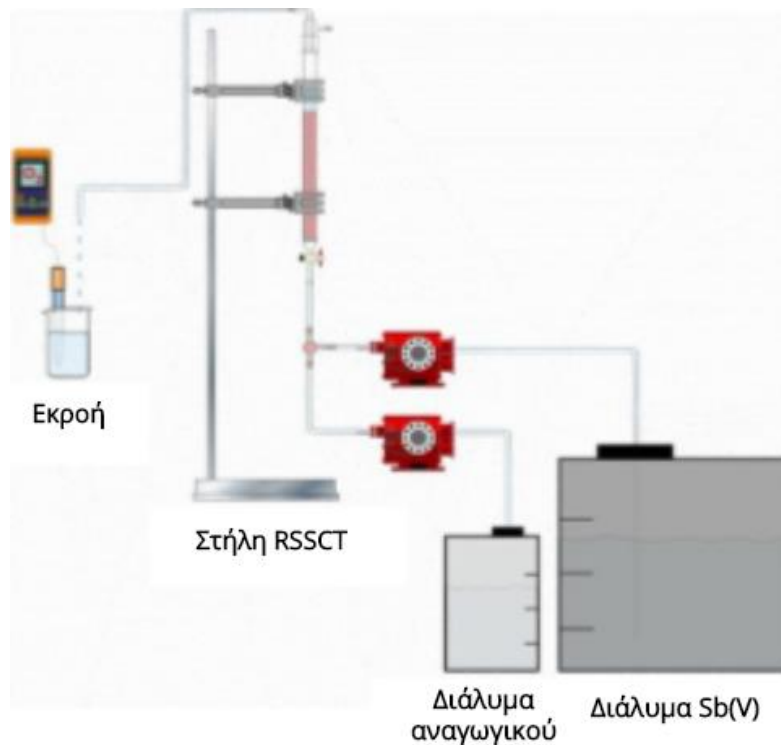


Σχήμα 17: Πειραματική διάταξη στήλης προσρόφησης (a), Πραγματική εικόνα (b).

2.6. Στήλες RSSCTs με προσθήκη αναγωγικού

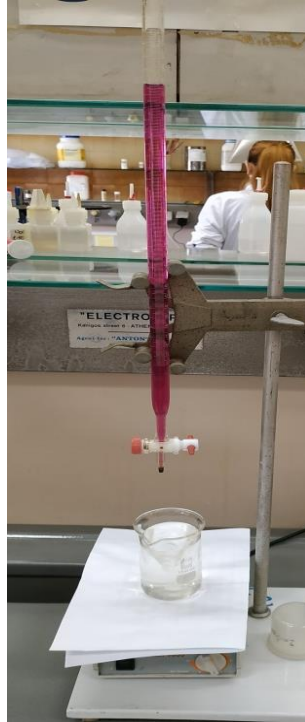
Στη συνέχεια, ελέγχεται η πιθανότητα αναγωγής του πεντασθενούς αντιμονίου Sb(V) στην τρισθενή του μορφή Sb(III) με χρήση αναγωγικής ένωσης με βάση το θείο S. Η ένωση που ελέγχθηκε ήταν η $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Για το λόγο αυτό παρασκευάζονται διαλύματα διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων 100 - 700 mg S/L απαερισμένα. Με τον απαερισμό εξασφαλίζεται η μη οξείδωση των αναγωγικών ενώσεων του θείου από τον αέρα. Το αρχικό αυτό διάλυμα συνδέεται μέσω βάνας με τροφοδοσία διαλύματος 25 $\mu\text{g}/\text{L}$ Sb(V) και το μίγμα

τροφοδοτείται με τη σειρά του σε στήλη RSSCT διαμέτρου 2 cm. Αυτή έχει προηγουμένως πληρωθεί με υλικό FeOOH/2,5 και πλυθεί με αποσταγμένο νερό όπως περιγράφηκε παραπάνω. Το προσροφητικό υλικό σύνθεσης το οποίο αποτελεί έτοιμο προϊόν στο εργαστήριο αναλυτικής χημείας, είναι το FeOOH/2,5 (Πίνακας 4). Σχηματική διάταξη παρουσιάζεται στο Σχήμα 18.



Σχήμα 18: Διάταξη RSSCTs με προσθήκη αναγωγικού.

Από την έξοδο της στήλης λαμβάνεται δείγμα σε τακτά χρονικά διαστήματα, ογκομετρείται με υπερμαγγανικό κάλιο 0,05 N για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του αναγωγικού σε θείο (Σχήμα 19) και στη συνέχεια εξετάζεται στο φούρνο γραφίτη η υπολειμματική συγκέντρωσή του σε αντιμόνιο (Karrara et al., 2018).



Σχήμα 19. Διάταξη ογκομέτρησης με KMnO_4 .

2.7. Ιζηματοποίηση εκροής στήλης.

2.7.1. Ιζηματοποίηση με προσθήκη κροκιδωτικού

Μέχρι να παρατηρηθούν συγκεντρώσεις σιδήρου στην εκροή της στήλης και η μέτρηση του οξυγόνου να είναι μηδέν, με σκοπό τον έλεγχο της αναγωγής του Sb(V) σε Sb(III) διεξήχθησαν πειράματα ιζηματοποίησης προσθέτοντας επιπλέον διάλυμα σιδήρου Fe(III) .

Για τα πειράματα προσρόφησης χρησιμοποιήθηκαν ποτήρια ζέσεως 250 mL. Στο πρώτο ποτήρι τοποθετήθηκε ποσότητα 150 mL διαλύματος Sb από την εκροή της στήλης, αφού προηγουμένως είχε οξυγονωθεί, προκειμένου να οξειδωθεί ο δισθενής Fe(II) , που προερχόταν από τη στήλη, σε Fe(III) , στο δεύτερο τοποθετήθηκε διάλυμα Sb(V) συγκέντρωσης 20 $\mu\text{g/L}$ και στο τρίτο 20 $\mu\text{g/L}$ διαλύματος τρισθενούς αντιμονίου Sb(III) .

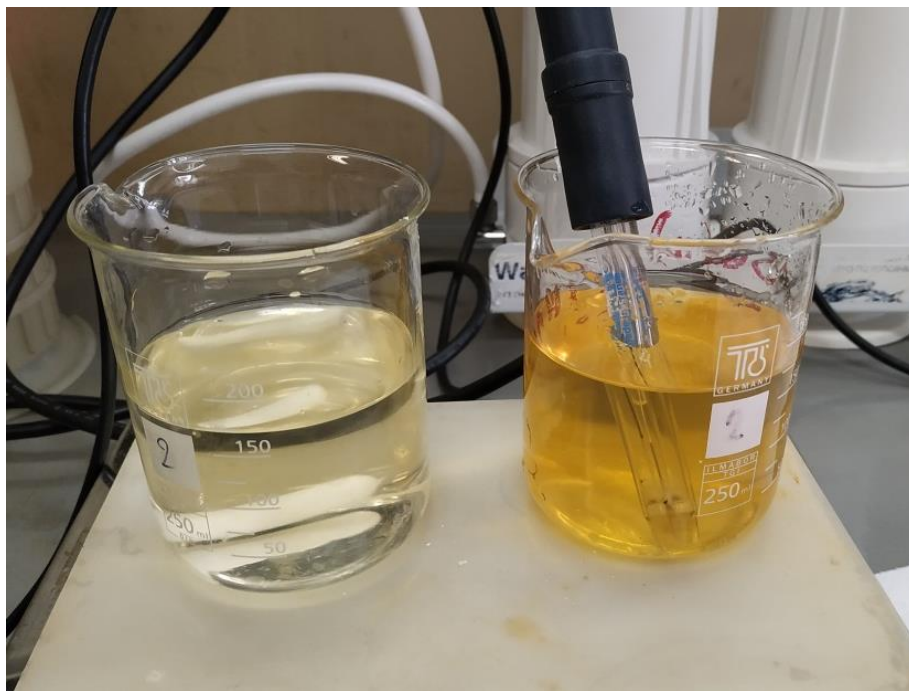
Στο κάθε διάλυμα επιπλέον προστέθηκαν 8,75 mg/L διαλύματος τρισθενούς σιδήρου. Τα διαλύματα υπόκεινται γρήγορη ανάδευση (περίπου 235 rpm) για 2 λεπτά. Στο χρόνο αυτό προσθέτονταν η κατάλληλη δόση του κροκιδωτικού με παράλληλη ρύθμιση του pH στο 7,4. Η τιμή του pH επιλέχθηκε βιβλιογραφικά με δεδομένο ότι σε $\text{pH} = 7,24$ ο ρυθμός οξείδωσης είναι πολύ γρήγορος καθώς με αύξηση της συγκέντρωσης των OH^- κατά δέκα φορές,

δηλαδή μία μονάδα του pH, προκαλείται αύξηση του ρυθμού οξείδωσης κατά 100 φορές (Μήτρακας, 2016). Η ρύθμιση του pH πραγματοποιήθηκε με ρυθμιστικά διαλύματα NaOH 1N και HCl 1N. Το στάδιο αυτό προσομοιώνει την κροκίδωση.

Μετά το πέρας της κροκίδωσης, τα ποτήρια ζέσεως τοποθετούνται σε αργή ανάδευση (περίπου 80 rpm) για 4 ώρες, όπου πραγματοποιείται η συσσωμάτωση (Σχήμα 20).

Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας συσσωμάτωσης για κάθε δείγμα, ακολουθεί διαχωρισμός του στερεού από το διάλυμα με αργή διήθηση υπό κενό. Στο στάδιο αυτό χρησιμοποιήθηκε συσκευή διήθησης με ηθμό 0,2 μm . Η συγκέντρωση της υπολειμματικής συγκέντρωσης αντιμονίου προσδιορίστηκε στο διηθημένο δείγμα με ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη, ενώ η συγκέντρωση σιδήρου με ατομική απορρόφηση φλόγας.

Με το παραπάνω πείραμα, συγκρίνοντας την απομάκρυνση του Sb(V) και του Sb(III) από τα έτοιμα διαλύματα, ελέγχεται αν πραγματοποιήθηκε η αναγωγή της πενταθενούς μορφής του αντιμονίου σε τρισθενής μέσα στη στήλη και αν επιτεύχθηκε η απομάκρυνσή του.



Σχήμα 20. Στάδιο κροκίδωσης σε πείραμα μελέτης προσροφητικής ικανότητας.

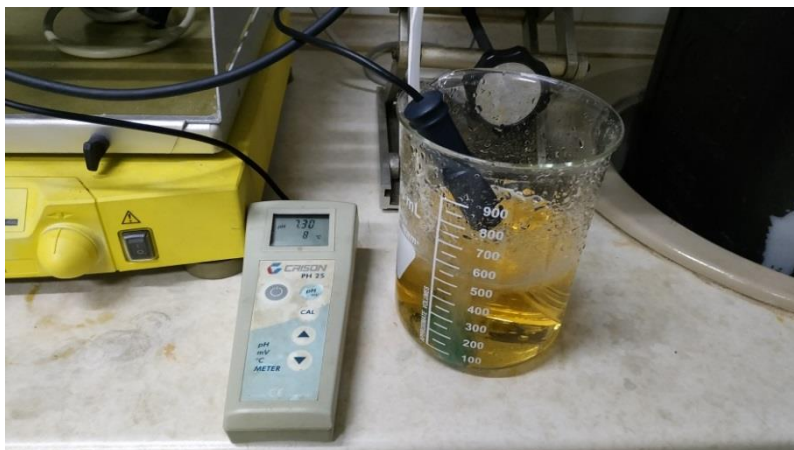
2.7.2. Ιζηματοποίηση χωρίς προσθήκη κροκιδωτικού

Στα πειράματα αυτά λόγω του ότι παρατηρήθηκε ότι στην εκροή της στήλης παρουσιάζονταν μεγάλες συγκεντρώσεις σιδήρου (έντονο πορτοκαλί χρώμα) λόγω αναγωγής του Fe και η μέτρηση του οξυγόνου ήταν μηδέν πραγματοποιήθηκε αερισμός του δείγματος.

Προκειμένου να ιζηματοποιηθεί το Sb της εκροής της στήλης, σε ποτήρι ζέσεως του 1L προστέθηκε διάλυμα από την εκροή όγκου 500ml, με pH=6,9, το οποίο ακολούθως τοποθετήθηκε στον αερισμό, προκειμένου να οξειδωθεί ο δισθενής σίδηρος που περιέχεται στη στήλη σε τρισθενή, ο οποίος κατέχει υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης Sb(III).

Το διάλυμα αφέθηκε στον αερισμό μέχρι να φθάσει σε pH=7,3. Η τιμή του pH επιλέχθηκε βιβλιογραφικά, με δεδομένο ότι σε pH = 7,24 ο ρυθμός οξείδωσης είναι πολύ γρήγορος καθώς με αύξηση της συγκέντρωσης των OH⁻ κατά δέκα φορές, δηλαδή μία μονάδα του pH, προκαλείται αύξηση του ρυθμού οξείδωσης κατά 100 φορές (Μήτρακας, 2016).

Έπειτα, για 30 λεπτά, που αντιστοιχούν στο χρόνο ώσπου να επέλθει ισορροπία στην απομάκρυνση Sb(III) και έχει βρεθεί από πειράματα μελέτης κινητικής αντίδρασης (Mantha et al., 2018), το pH παραμένει σταθερό και τελικά το διάλυμα διηθείται αργά υπό κενό (0,2 μm). Η συγκέντρωση της υπολειμματικής συγκέντρωσης αντιμονίου προσδιορίσθηκε στο διηθημένο δείγμα με ατομική απορρόφηση φούρνου γραφίτη, ενώ η συγκέντρωση σιδήρου σε κάθε στάδιο με ατομική απορρόφηση φλόγας. Ενδεικτική εικόνα της διαδικασίας ιζηματοποίησης με αερισμό φαίνεται στο Σχήμα 21.



Σχήμα 21. Ιζηματοποίηση με αερισμό σε σταθερό pH=7,3.

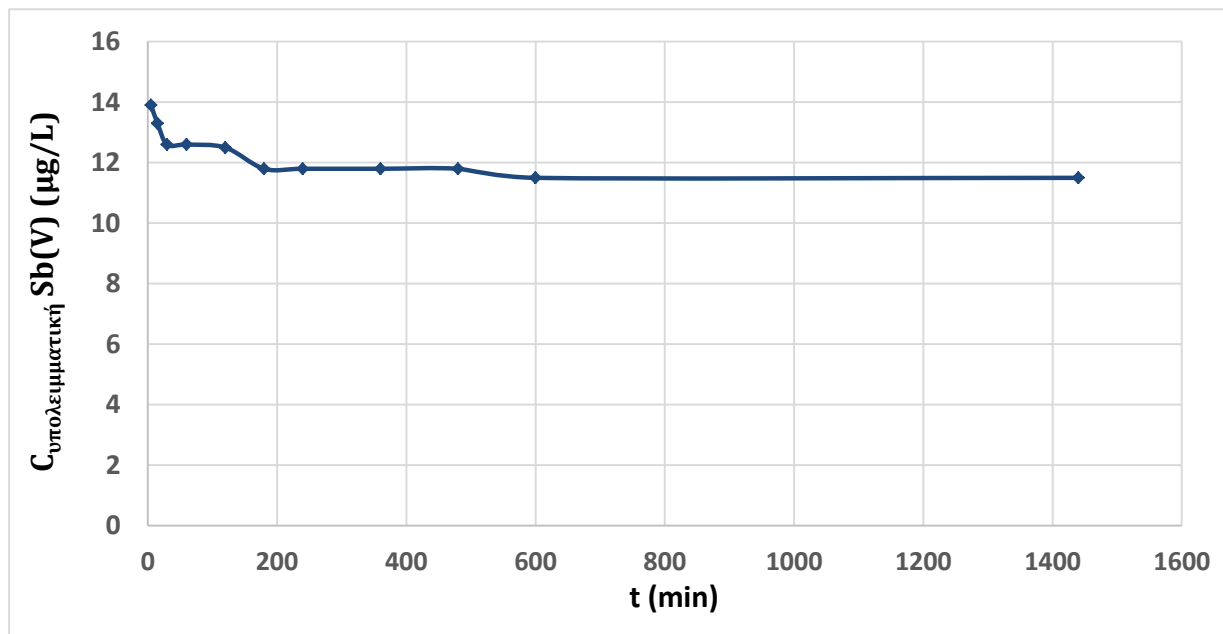
3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ - ΣΥΖΗΤΗΣΗ

3.1. Μελέτη Κινητικής της αντίδρασης

Η αρχική συγκέντρωση Sb(V) που χρησιμοποιήθηκε ήταν περίπου 20 µg/L, το pH διατηρήθηκε σε σταθερή τιμή ίση με 7, ενώ η δόση του κροκιδωτικού ήταν περίπου ίση με 10 mg/L.

3.1.1. Μελέτη κινητικής της αντίδρασης με Fe(III)

Η αρχική συγκέντρωση Sb(V) είναι 20 µg/L και του Fe(III) 9,4 mg/L, θερμοκρασία $T=22\pm 1^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7$.

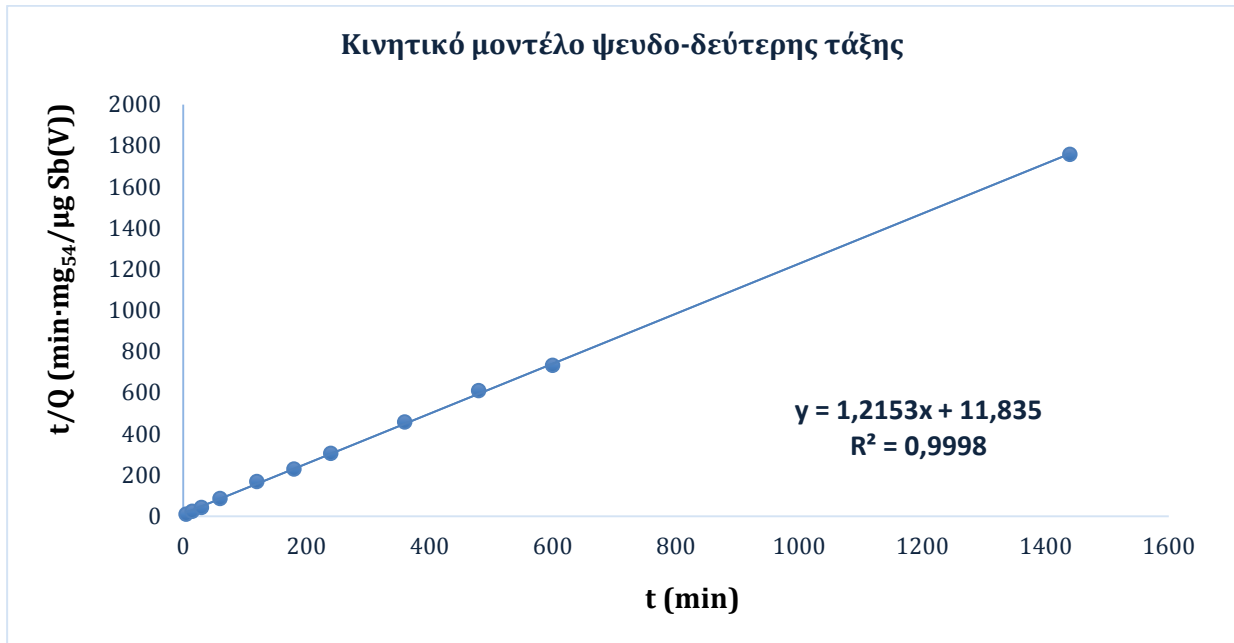


Σχήμα 22. Κινητική απομάκρυνσης Sb(V) με FeClSO_4 .

Στο Σχήμα 22 παρατηρείται ότι χρειάζονται περίπου 4h για να επιτευχθεί το 90% της απομάκρυνσης του Sb(V). Από τα 240 λεπτά και μετά παρατηρούμε ότι δεν επέρχεται ουσιαστική μείωση στην υπολειμματική συγκέντρωση του αντιμονίου οπότε επιλέγεται τα πειράματα να ολοκληρώνονται στις 4 ώρες.

Για την ταυτοποίηση της τάξης της αντίδρασης προσρόφησης εξετάστηκαν τα κινητικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης, που σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες είναι τα επικρατέστερα (Τρεσίντση, 2014).

Στο Σχήμα 23 παρατηρείται η σημαντικά καλύτερη προσέγγιση της κινητικής της αντίδρασης προσρόφησης Sb(V) από Fe(III) με το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.



Σχήμα 23. Προσέγγιση κινητικής Fe(III) με μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

Το μοντέλο της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης δίνεται από την εξίσωση:

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

όπου:

q_e : είναι η χωρητικότητα του προσροφητικού μετά τη διέλευση 24h

q_t : είναι η χωρητικότητα του προσροφητικού στις καθορισμένες χρονικές στιγμές

k_1 : είναι η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης (min^{-1})

k_2 : είναι η σταθερά του ρυθμού προσρόφησης ($\text{mg}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$)

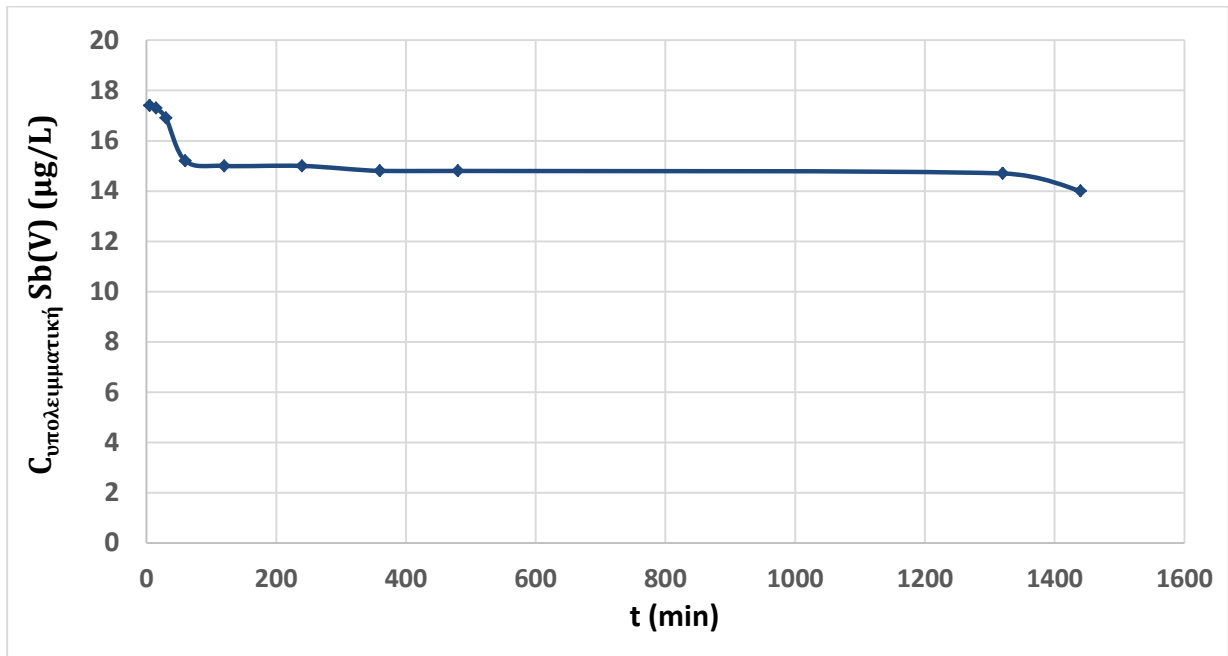
t : είναι ο χρόνος σε min

Από τη μελέτη της κινητικής προκύπτουν ακόμα για την αντίδραση:

- $Q_e = 0,82 \mu\text{g}/\text{mg}$
- $K = 0,15 \text{ mg}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$

3.1.2. Μελέτη κινητικής της αντίδρασης με Fe(II)

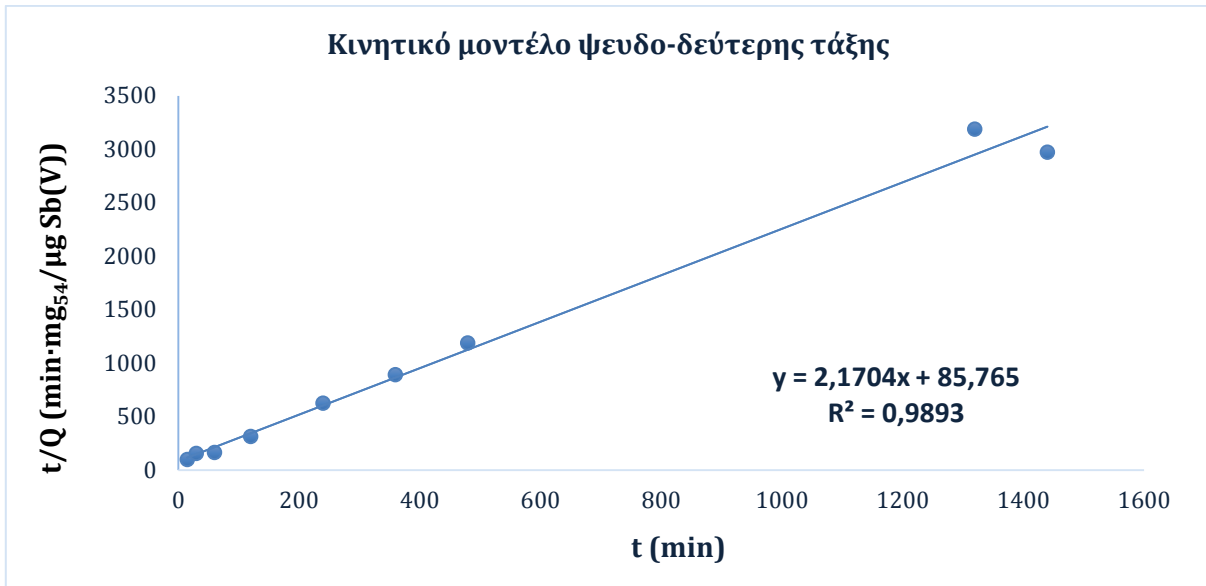
Η αρχική συγκέντρωση Sb(V) είναι 20 µg/L και του Fe(II) 9,9mg/L, θερμοκρασία $T=22\pm 1^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=7$.



Σχήμα 24. Κινητική απομάκρυνσης Sb(V) με Fe(II).

Στο Σχήμα 24 παρατηρείται ότι χρειάζονται περίπου 4h για να επιτευχθεί το 90% της απομάκρυνσης του Sb(V). Από τα 240 λεπτά και μετά παρατηρούμε ότι δεν επέρχεται ουσιαστική μείωση στην υπολειμματική συγκέντρωση του αντιμονίου οπότε επιλέγεται τα πειράματα να ολοκληρώνονται στις 4 ώρες.

Στο Σχήμα 25 παρατηρείται η σημαντικά καλύτερη προσέγγιση της κινητικής της αντίδρασης προσρόφησης Sb(V) από Fe(III) με το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.



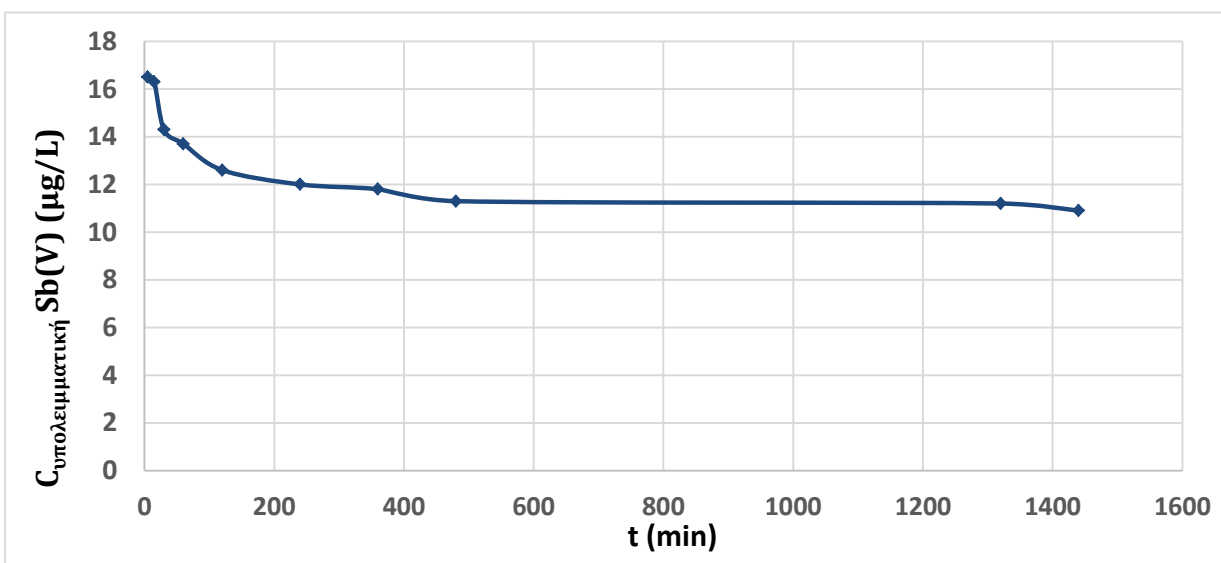
Σχήμα 25. Προσέγγιση κινητικής Fe(II) με μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

Από τη μελέτη της κινητικής προκύπτουν ακόμα για την αντίδραση:

- $Q_e = 0,46 \text{ mg/mg}$
- $K = 0,06 \text{ mg/μg·min}$

3.1.3. Μελέτη κινητικής της αντίδρασης με προ-υδρολυμένο Fe(III)

Η αρχική συγκέντρωση Sb(V) είναι 20 $\mu\text{g/L}$ και του Fe(III) 9,2 mg/L , θερμοκρασία $T=22\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$.



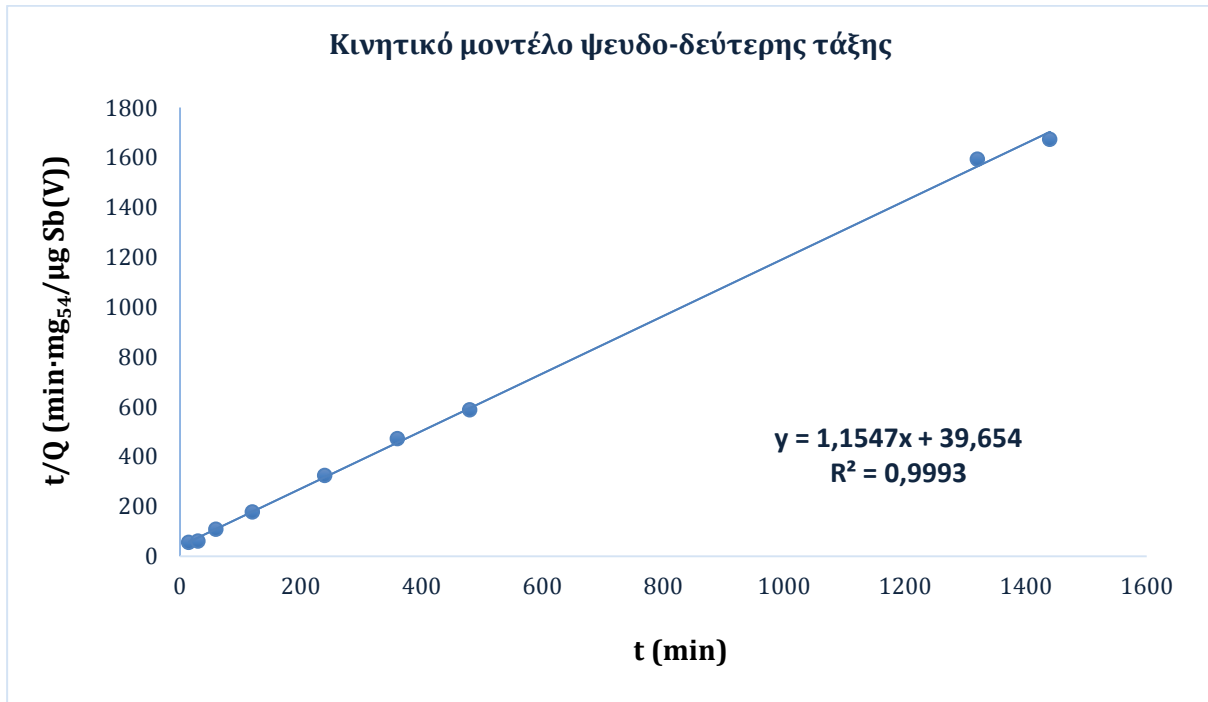
Σχήμα 26. Κινητική απομάκρυνσης Sb(V) με προ-υδρολυμένο Fe(III).

Στο Σχήμα 26 παρατηρείται ότι χρειάζονται περίπου 8h για να επιτευχθεί το 90% της απομάκρυνσης του Sb(V). Από τα 240 λεπτά και μετά παρατηρούμε ότι δεν επέρχεται ουσιαστική μείωση στην υπολειμματική συγκέντρωση του αντιμονίου οπότε επιλέγεται τα πειράματα να ολοκληρώνονται στις 8 ώρες.

Στο Σχήμα 27 παρατηρείται η σημαντικά καλύτερη προσέγγιση της κινητικής της αντίδρασης προσρόφησης Sb(V) από Fe(III) με το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

Από τη μελέτη της κινητικής προκύπτουν ακόμα για την αντίδραση:

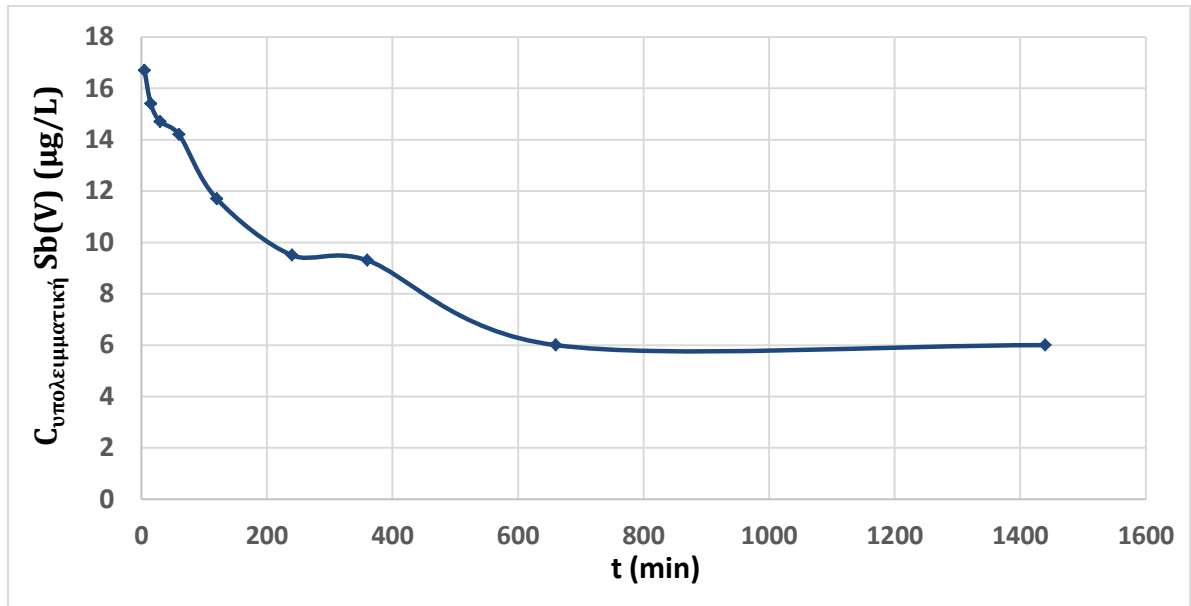
- $Q_e = 0,86 \mu\text{g}/\text{mg}$
- $K = 0,04 \text{ mg}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$



Σχήμα 27. Προσέγγιση κινητικής προϋδρολυμένου Fe(III) με μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

3.1.4. Μελέτη κινητικής της αντίδρασης με μίξη προ-υδρολυμένου Fe(III) και Fe(II)

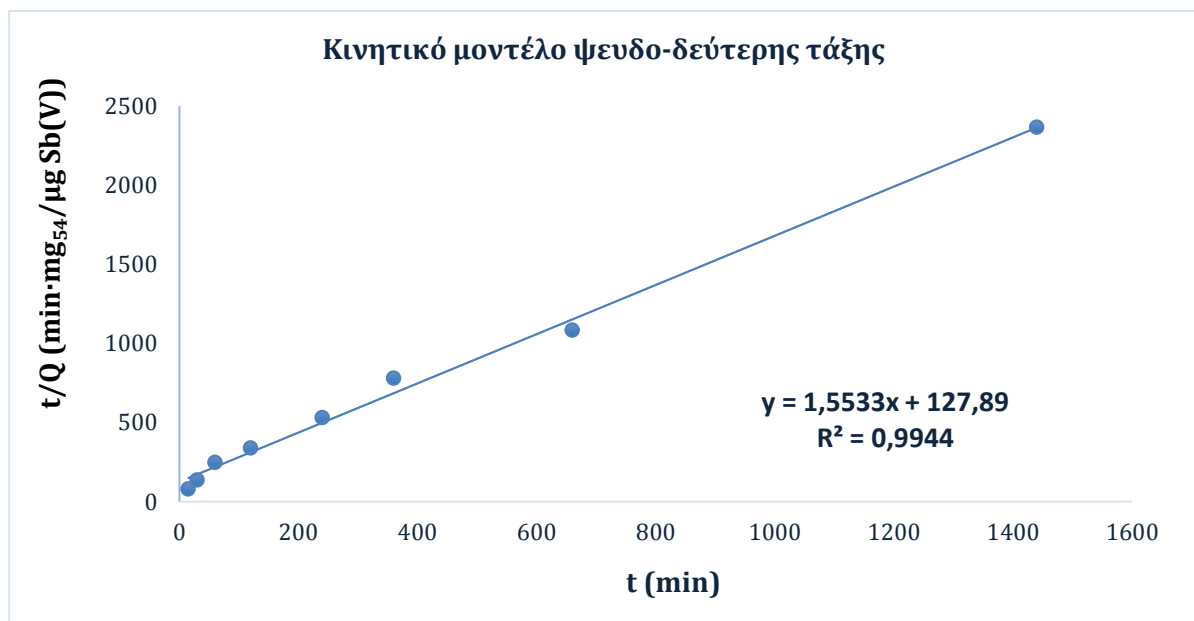
Η αρχική συγκέντρωση Sb(V) είναι 20 $\mu\text{g}/\text{L}$ και του mix Fe 22,3 mg/L , θερμοκρασία $T=22\pm 1$ °C, $\text{pH}=7$.



Σχήμα 28. Κινητική απομάκρυνσης Sb(V) με μίξη προ-υδρολυμένου Fe(III) και Fe(II).

Στο Σχήμα 28 παρατηρούμε ότι χρειάζονται περίπου 10hr για να επιτευχθεί το 90% της απομάκρυνσης του Sb(V). Από τα 660 λεπτά και μετά παρατηρούμε ότι δεν επέρχεται ουσιαστική μείωση στην υπολειμματική συγκέντρωση του αντιμονίου οπότε επιλέγεται τα πειράματα να ολοκληρώνονται στις 10 ώρες.

Στο Σχήμα 29 παρατηρείται η σημαντικά καλύτερη προσέγγιση της κινητικής της αντίδρασης προσρόφησης Sb(V) από Fe(III) με το μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.



Σχήμα 29. Προσέγγιση κινητικής προϋδρολυμένου Fe(III) + Fe(II) με μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης.

Από τη μελέτη της κινητικής προκύπτουν ακόμα για την αντίδραση:

- $Q_e = 0,64 \mu\text{g}/\text{mg}$
- $K = 0,02 \text{ mg}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$

Συμπερασματικά, στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι σταθερές της κινητικής εξίσωσης για όλα τα κροκιδωτικά που χρησιμοποιήθηκαν.

Πίνακας 5. Σταθερές κινητικής εξίσωσης.

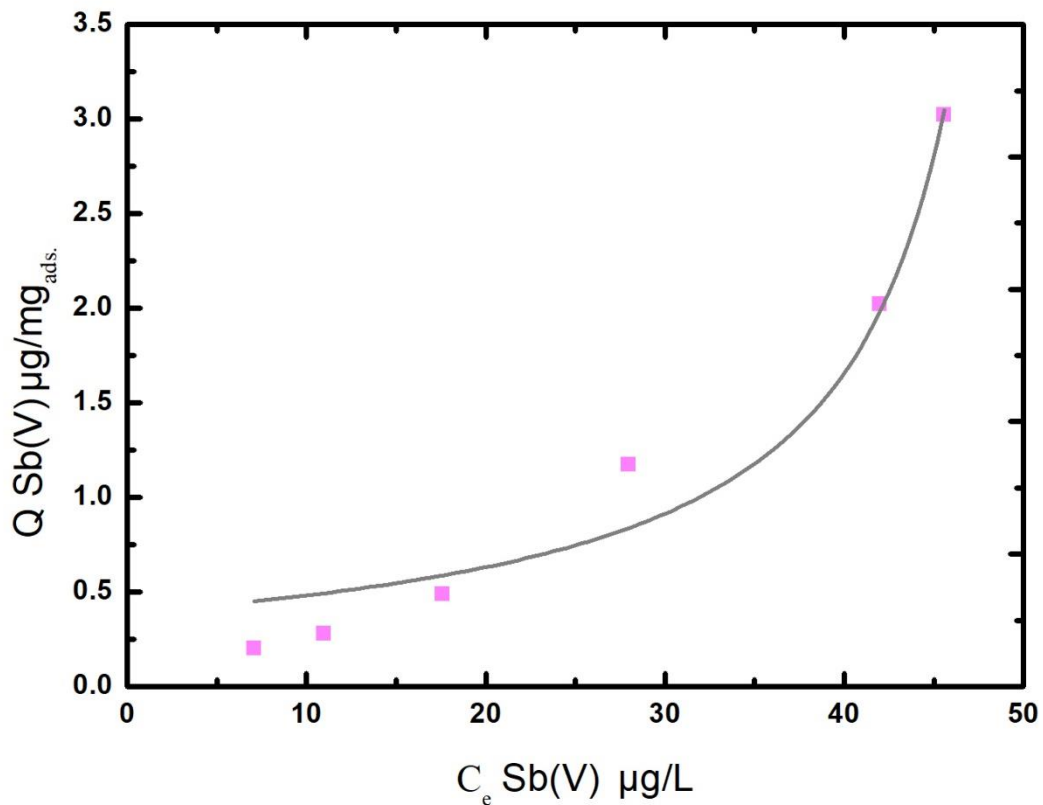
Κροκιδωτικό	Fe(III)	Fe(II)	Προ-υδρολυμένος Fe(III)	Mix Fe(II) + προ-υδρολυμένος Fe(III)
K (mg/μg·min)	0,15	0,06	0,04	0,02
Q_e (μg/mg)	0,82	0,46	0,86	0,64

Παρατηρείται ότι ο τρισθενής σίδηρος Fe(III) παρουσιάζει την υψηλότερη σταθερά ρυθμού προσρόφησης ($K = 0,15 \text{ mg}/\mu\text{g}\cdot\text{min}$) και συνεπώς φτάνει πιο γρήγορα από τα άλλα διαλύματα κροκιδωτικού σε ισορροπία, ενώ ο προ-υδρολυμένος τρισθενής σίδηρος Fe(III) την υψηλότερη χωριτηκότητα του προσροφητικού μετά από 24h ($Q_e = 0,86 \mu\text{g}/\text{mg}$).

3.2. Απομάκρυνση αντιμονίου με προσθήκη κροκιδωτικού

3.2.1. Απομάκρυνση με Fe(III)

Στο Σχήμα 30 φαίνεται η ισόθερμη προσρόφησης του πεντασθενούς αντιμονίου από το κροκιδωτικό Fe(III) του FeClSO_4 σε τιμή $\text{pH}=7$ με αρχική συγκέντρωση 15 - 150 $\mu\text{g Sb(V)}/\text{L}$ και δόση σιδήρου 9,4 mg/L .

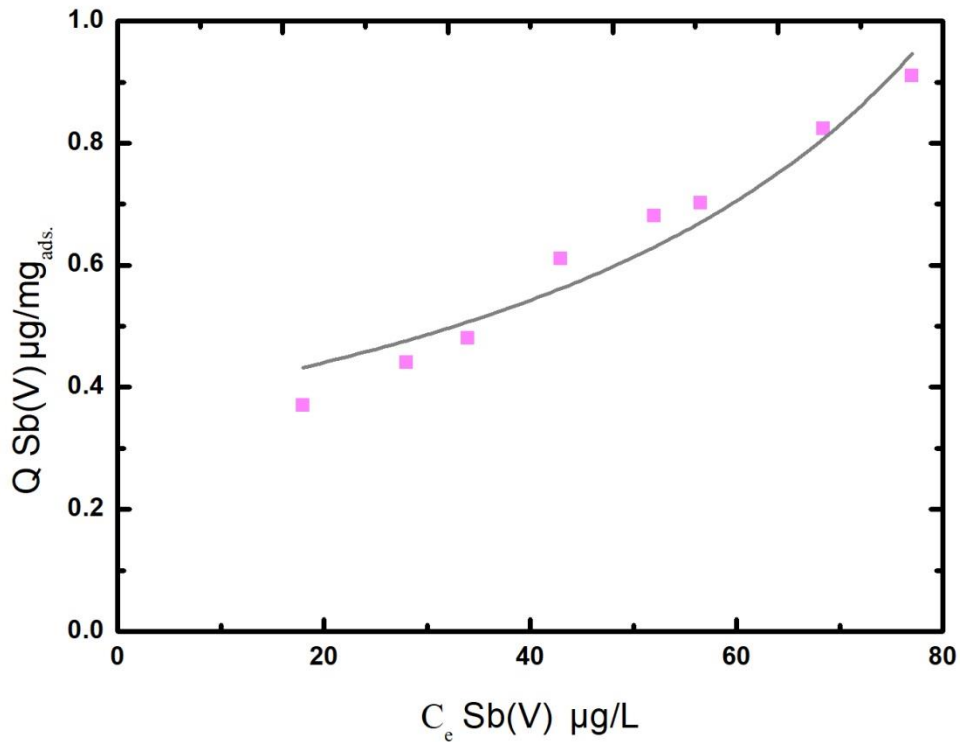


Σχήμα 30. Ισόθερμη προσρόφησης Fe(III).

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 30 τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται καλύτερα από το μοντέλο BET. Η τοποθέτηση των σημείων στο μοντέλο BET υποδηλώνει πολυστρωματική προσρόφηση, όπου η ενθαλπία προσρόφησης είναι η ίδια για κάθε στρώμα και ένα νέο στρώμα μπορεί να ξεκινήσει πριν από ένα άλλο περατωθεί. Επιπλέον, αυτός ο τύπος ισοθέρμου συνεπάγεται ένα αόριστο σχηματισμό πολλαπλών στρώσεων, αφού μετά την ολοκλήρωση της μονοστιβάδας η προσρόφηση συνεχίζεται σχηματίζοντας διαδοχικά στρώματα.

3.2.2. Απομάκρυνση με Fe(II)

Στο Σχήμα 31 φαίνεται η ισόθερμη προσρόφησης του πεντασθενούς αντιμονίου από το κροκιδωτικό Fe(II) του FeSO_4 σε τιμή $\text{pH}=7$, με αρχική συγκέντρωση 15 - 150 $\mu\text{g Sb(V)}/\text{L}$ και δόση σιδήρου 10,21 mg/L .

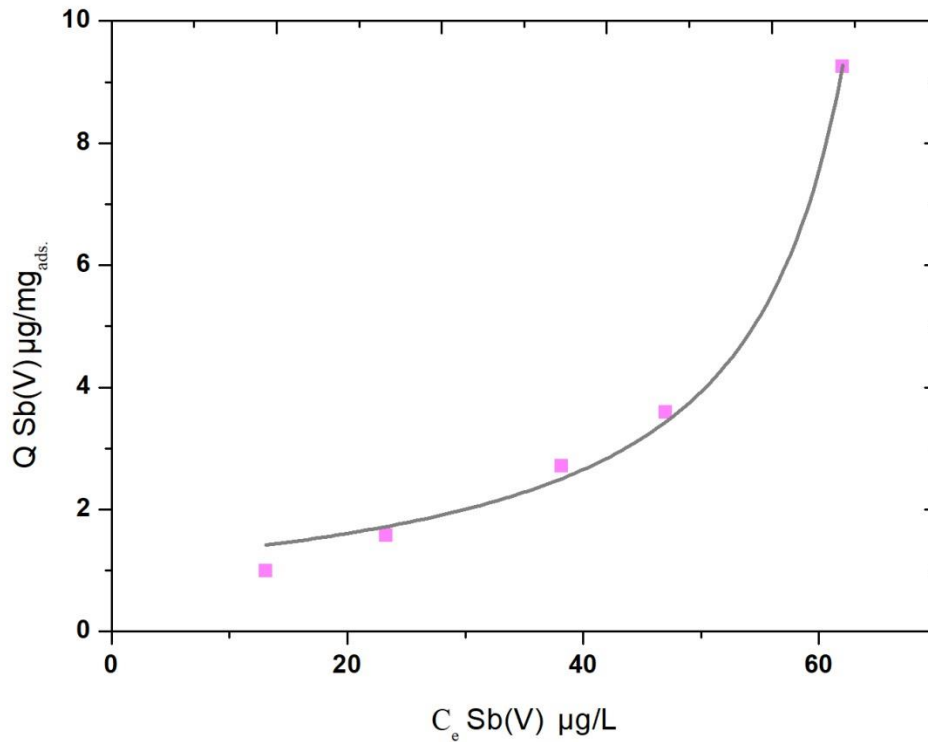


Σχήμα 31. Ισόθερμη προσρόφησης Fe(II).

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 31 τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται καλύτερα από το μοντέλο BET.

3.2.3. Απομάκρυνση με προ-υδρολυμένο Fe(III)

Στο σχήμα 32 φαίνεται η ισόθερμη προσρόφησης του πεντασθενούς αντιμονίου από το κροκιδωτικό προ-υδρολυμένου Fe(III) του FeCl_3 σε τιμή $\text{pH}=7$, με αρχική συγκέντρωση 15 - 150 $\mu\text{g Sb(V)}/\text{L}$ και δόση σιδήρου 9,2 mg/L .

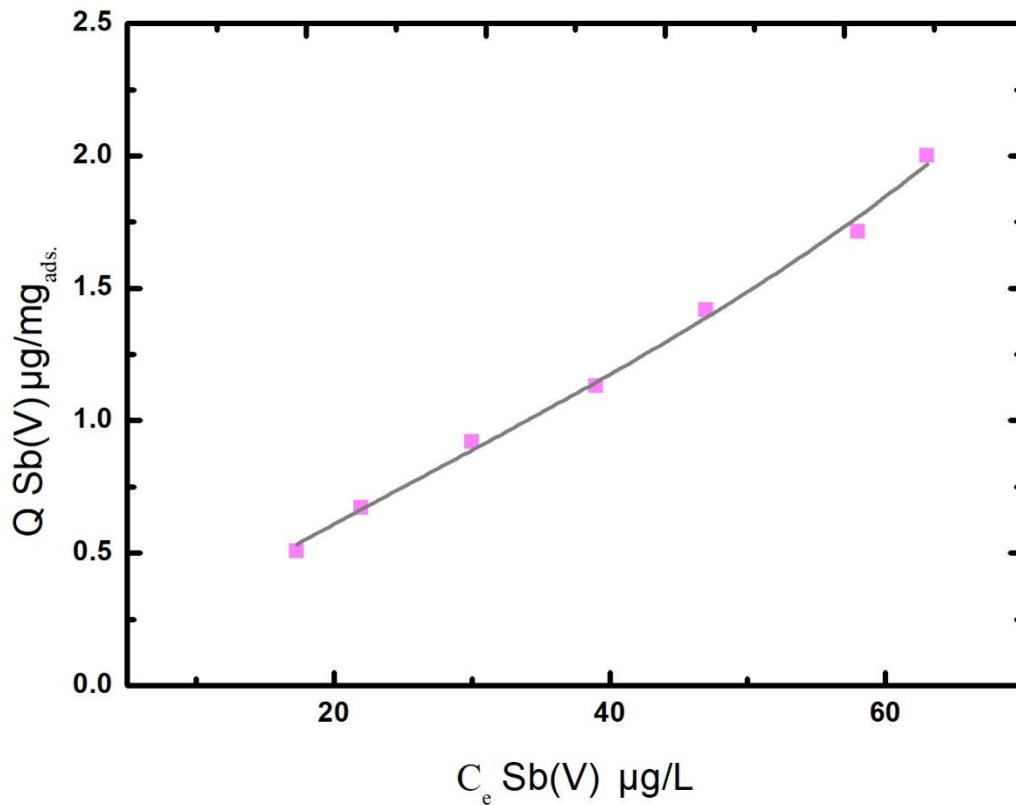


Σχήμα 32. Ισόθερμη προσρόφησης προ-υδρολυμένου Fe(III).

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 32 τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται καλύτερα από το μοντέλο BET.

3.2.4. Απομάκρυνση με διάλυμα μίξης προ-υδρολυμένου Fe(III) και Fe(II)

Στο Σχήμα 33 φαίνεται η ισόθερμη προσρόφησης του πεντασθενούς αντιμονίου από το κροκιδωτικό διάλυμα μίξης Fe(II) από FeSO_4 και προ-υδρολυμένου Fe(III) από FeCl_3 σε τιμή $\text{pH}=7$, με αρχική συγκέντρωση 15 - 150 $\mu\text{g Sb(V)}/\text{L}$ και δόση σιδήρου 9,7 mg/L .



Σχήμα 33. Ισόθερμη προσρόφησης μίξης προ-υδρολυμένου Fe(III)+ Fe(II).

Όπως παρατηρείται από το Σχήμα 33 τα πειραματικά δεδομένα περιγράφονται καλύτερα από το μοντέλο BET.

Συμπερασματικά, στον Πίνακα 6 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι σταθερές BET και η προσροφητική ικανότητα q_5 καθενός κροκιδωτικού σε pH 7.

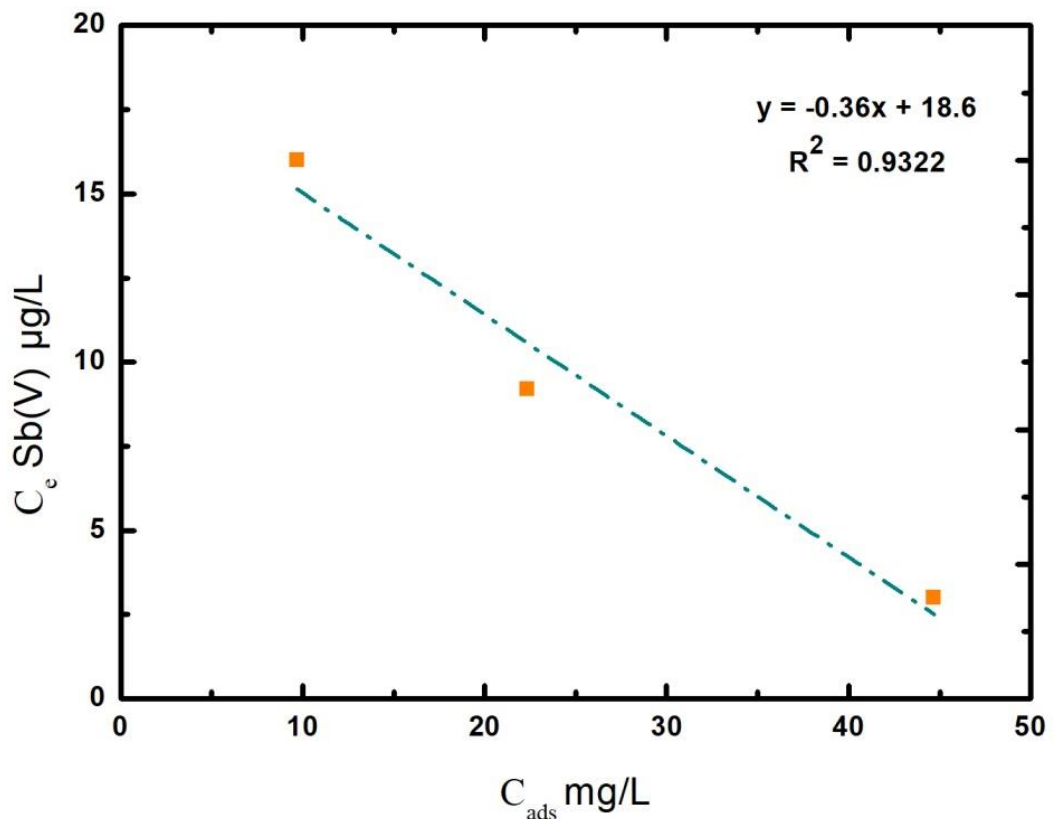
Πίνακας 6. Προσροφητική ικανότητα q_5 και σταθερές BET καθενός κροκιδωτικού σε pH 7.

Κροκιδωτικό	a	b	c	Q_5 (µg/mg _{ads})	R^2
Fe(III)	-56,1598	-144,2266	2,7582	0,4312	0,9396
Fe(II)	-2064,1500	-5561,6700	43,9000	0,3864	0,9246
Προ-υδρολυμένος Fe(III)	-111,6200	-113,5000	1,6400	1,2311	0,9496
mix Fe(II) + Προϋδρολυμένου Fe(III)	0,0347	0,0094	0,0001	0,1654	0,9940

Παρατηρείται ότι τη μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα παρουσιάζει ο προ-υδρολυμένος τρισθενής σίδηρος. Ακόμη, παρατηρείται από τα αποτελέσματα ότι ο συνδυασμός του προ-υδρολυμένου Fe(III) με το Fe(II) αναστέλλει τη δράση του προ-υδρολυμένου Fe(III) παρουσιάζοντας χαμηλότερη προσροφητική ικανότητα Q_5 . Είναι εμφανές ότι οι προσροφητικές ικανότητες είναι πολύ χαμηλές.

3.2.5. Απομάκρυνση με διάλυμα μίξης προ-υδρολυμένου Fe(III) και Fe(II) σε διάφορες δόσεις κροκιδωτικού

Στο Σχήμα 34 φαίνεται το διάγραμμα της υπολειμματικής συγκέντρωσης του πεντασθενούς αντιμονίου συναρτήσει της συγκέντρωσης του κροκιδωτικού διαλύματος μίξης Fe(II) από FeSO_4 και προ-υδρολυμένου Fe(III) από FeCl_3 σε τιμή $\text{pH}=7$, αρχική συγκέντρωση 25 $\mu\text{g Sb(V)/L}$ και δόση σιδήρου 10 - 45 mg/L .



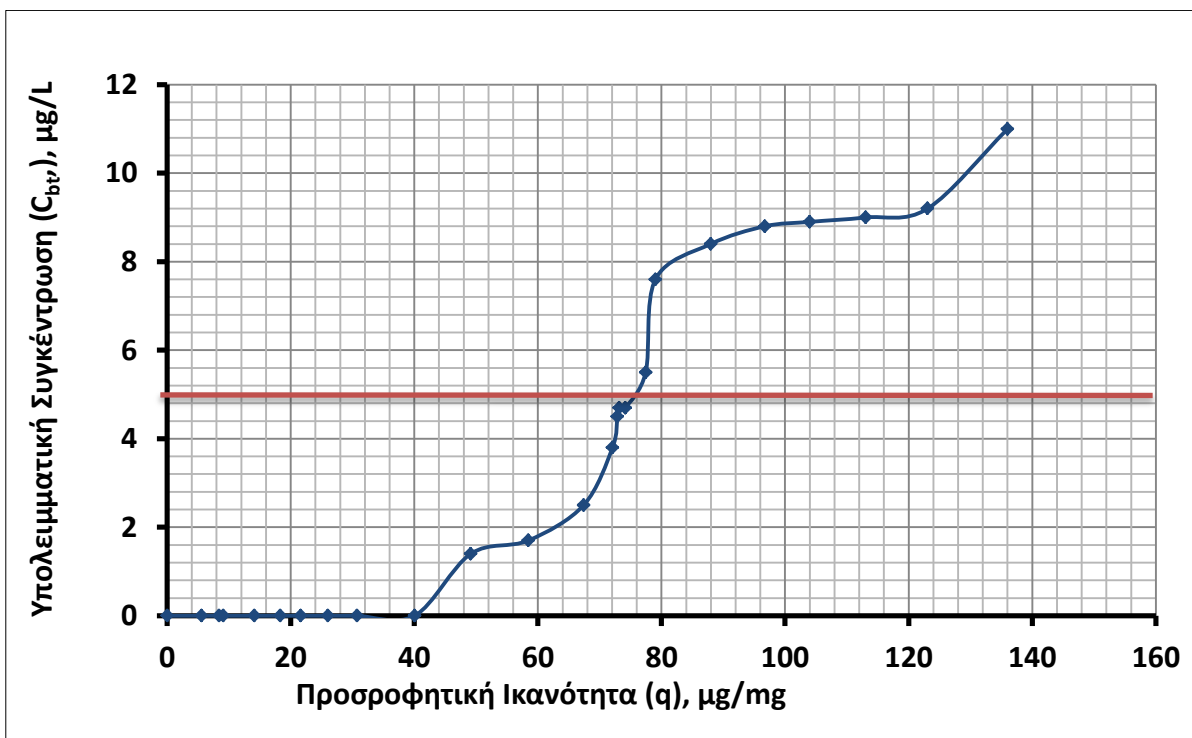
Σχήμα 34. Διάγραμμα υπολειμματικής συγκέντρωσης Sb(V) συναρτήσει της δόσης κροκιδωτικού μίξης προ-υδρολυμένου Fe(III) + Fe(II).

Παρατηρείται ότι με αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος κροκιδωτικού επέρχεται μείωση της υπολειμματικής συγκέντρωσης του πεντασθενούς αντιμονίου. Μάλιστα για συγκέντρωση κροκιδωτικού διαλύματος ίση με 45 mg/L η συγκέντρωση του αντιμονίου ισούται με 3 µg/L.

3.3. Απομάκρυνση με στήλη RSSCTs

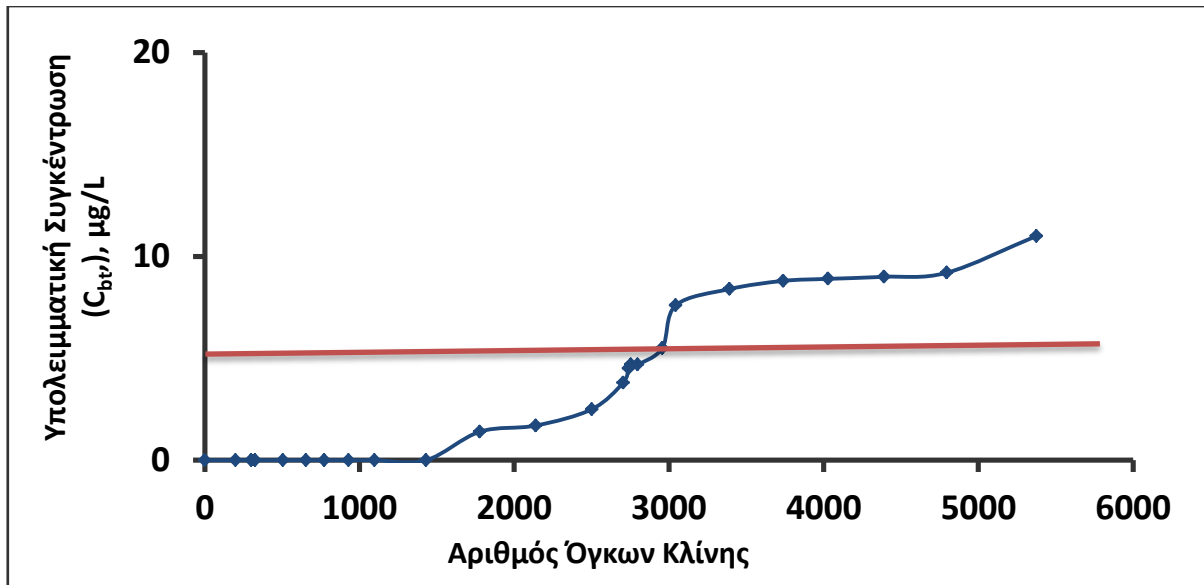
Τα πειράματα RSSCTs σχεδιάστηκαν για στήλη προσρόφησης με EBCT 4 min, κοκκομετρία προσροφητικού 0,25 – 0,5 mm και υδραυλική φόρτιση (παροχή) 0,7 L/h. Το προσροφητικό υλικό σύνθεσης αποτελεί έτοιμο προϊόν στο εργαστήριο αναλυτικής χημείας. Στον Πίνακα 5 έχουν παρουσιαστεί ήδη τα βασικά χαρακτηριστικά του υλικού FeOOH/2,5.

Στα Σχήματα 35 και 36 διακρίνονται οι καμπύλες C-q και C-Bed Volume για το Sb(V) αντίστοιχα. Αξίζει να αναφερθεί ότι η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος Sb(V) ήταν 25µg/L, το pH =7, η θερμοκρασία $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ και EBCT = 4min.



Σχήμα 35. Διάγραμμα υπολειμματικής συγκέντρωσης Sb(V)–προσροφητικής ικανότητας.

Από το Σχήμα 35 προκύπτει ότι το υλικό που μελετήθηκε παρουσιάζει χαμηλή προσροφητική ικανότητα για το πενταθενές αντιμόνιο. Η χαμηλή απομάκρυνση Sb(V) τεκμηριώνεται από το γεγονός ότι η τιμή $Q_5 = 76 \text{ } \mu\text{g Sb(V)}/\text{g}_{\text{προσροφητικού}}$, η οποία δεν κρίνεται επαρκής για να χαρακτηριστεί αποδοτική η προσρόφηση.



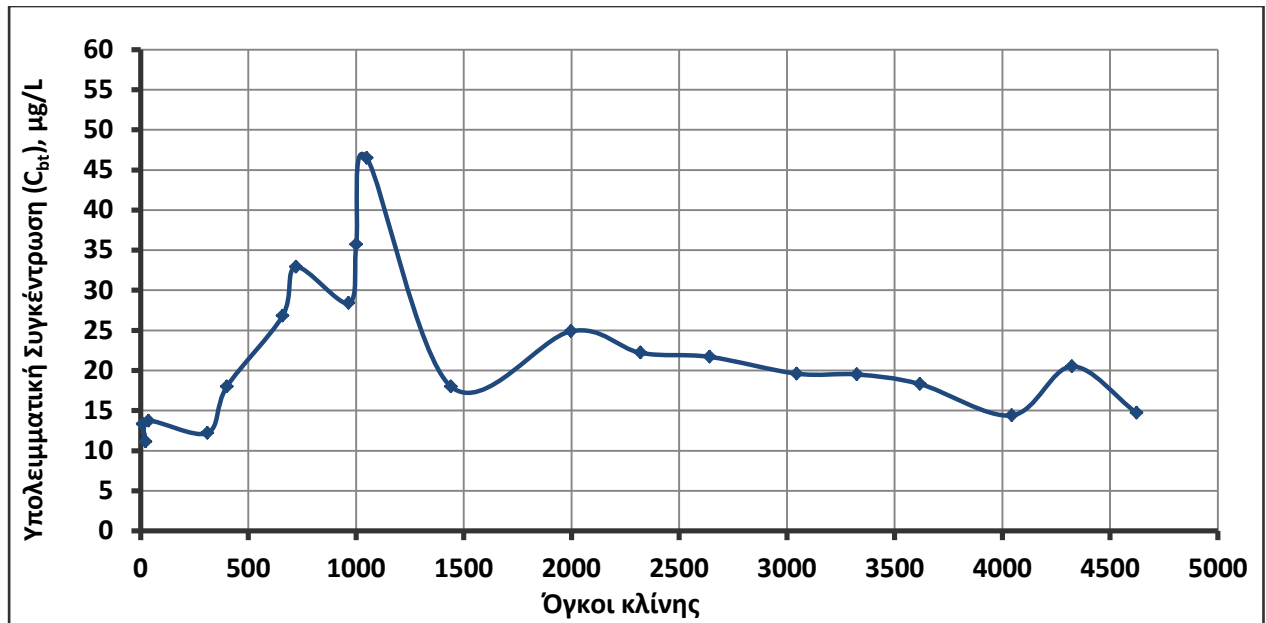
Σχήμα 36. Διάγραμμα υπολειμματικής συγκέντρωσης Sb(V)–αριθμό όγκων κλίνης.

3.4. Απομάκρυνση με στήλη RSSCTs και προσθήκη αναγωγικού

Επιπλέον, διεξήχθησαν πειράματα για τον προσδιορισμό της πιθανότητας αναγωγής Sb(V) σε Sb(III) και στη συνέχεια προσρόφησης του στο υλικό FeOOH/2,5. Στην προσπάθεια αναγωγής χρησιμοποιήθηκε ως αναγωγικό μέσο το Na₂S₂O₄.

Το Na₂S₂O₄ επιλέχθηκε καθώς έχει ως βάση το θείο. Η επιλογή αυτή δεν είναι τυχαία. Σε αυτή συμβάλλουν δύο χαρακτηριστικά του. Το θείο έχει την ικανότητα να οξειδώνεται μέχρι την οξειδωτική βαθμίδα +6, προσδίδοντας έτσι έντονες αναγωγικές ιδιότητες στις ενώσεις που το περιέχουν. Το κυριότερο όμως χαρακτηριστικό είναι η χαμηλή του τοξικότητα. Σε συγκεντρώσεις κατώτερες των 50 mg/L το θείο πληροί τα όρια ποσिमότητας των θειικών ιόντων που θα προκύψουν μετά την οξείδωσή τους. Ένα ακόμα γεγονός που συνέβαλλε στην επιλογή είναι η επιτυχία που έχει παρουσιάσει κατά τη χρήση τους σε περιπτώσεις απομάκρυνσης άλλων ρυπαντών του νερού, όπως είναι το χρώμιο.

Στο Σχήμα 38 παρατίθεται το διάγραμμα υπολειμματικής συγκέντρωσης Sb – όγκος κλίνης για το αναγωγικό που ελέγχθηκε στα πειράματα RSSCTs. Αξίζει να αναφερθεί ότι η αρχική συγκέντρωση του διαλύματος Sb(V) ήταν 25μg/L , το pH =7, η θερμοκρασία $20\pm 1^{\circ}\text{C}$ και EBCT = 4 min.



Σχήμα 37. Διάγραμμα υπολειμματικής συγκέντρωσης Sb – όγκου κλίνης για $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$

Από το Σχήμα 37 γίνεται αντιληπτή η αδυναμία επίτευξης υπολειμματικής συγκέντρωσης κάτω του ορίου ποσιμότητας του αντιμονίου.

Όπως μπορεί κανείς να διακρίνει από το Σχήμα 37 παρατηρήθηκαν συγκεντρώσεις Sb στην εκροή της στήλης μεγαλύτερες από τη συγκέντρωση εισόδου (25 μg/L). Η υψηλές αυτές συγκεντρώσεις αποδίδονται στο γεγονός ότι το υλικό $\text{FeOOH}/2,5$ στο εσωτερικό της στήλης απελευθέρωσε ποσότητες αντιμονίου που είχαν προσροφηθεί αρχικά μέχρις ότου ισορροπήσει.

Οι αυξημένες συγκεντρώσεις αναγωγικού είχαν ως αποτέλεσμα την αναγωγή του σιδήρου. Το φαινόμενο συνοδεύεται από αλλαγή του χρώματος του προσροφητικού υλικού, συγκεκριμένα ο δισθενής σίδηρος που περιέχεται στη στήλη μετατράπηκε σε στοιχειακό σίδηρο χρώματος σκούρο πράσινο (green rust) (Σχήμα 38). Επιπλέον, η αναγωγή του σιδήρου γίνεται αντιληπτή και από το χαρακτηριστικό κίτρινο χρώμα που παρατηρείται στην εκροή της στήλης λόγω αυτής (Σχήμα 39).



Σχήμα 38. Στοιχειακός σίδηρος (green rust).



Σχήμα 39. Διάλυμα εκροής στήλης.

3.5. Ιζηματοποίηση εκροής στήλης

3.5.1. Ιζηματοποίηση εκροής στήλης με προσθήκη κροκιδωτικού

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2.7.1, καθόσον η στήλη δεν ανάγει το σίδηρο και το οξυγόνο εκροής δε μηδενίζεται, προκειμένου να διαπιστώσουμε εάν πραγματοποιείται η αναγωγή του Sb(V) σε Sb(III), ιζηματοποιούμε σε σταθερό pH=7,4, με προσθήκη επιπλέον ποσότητας κροκιδωτικού Fe(III) ίσης με 8,75mg/L, το οποίο έχει αποδειχθεί ότι μειώνει κάτω από τα ανώτατα όρια ποσιμότητας τη συγκέντρωση του τρισθενούς αντιμονίου. Προκειμένου να διαπιστωθεί η διαφορά υπολειμματικής συγκέντρωσης ιζηματοποιείται:

1. Διάλυμα της εκροής της στήλης
2. Διάλυμα Sb(V) με αρχική συγκέντρωση ίση με αυτή της εκροής της στήλης ($\approx 20\mu\text{g/L}$).
3. Διάλυμα Sb(III) με αρχική συγκέντρωση ίση με αυτή της εκροής της στήλης ($\approx 20\mu\text{g/L}$).

Οι αρχικές και τελικές συγκεντρώσεις τρισθενούς αντιμονίου μετά από ιζηματοποίηση με κροκιδωτικό Fe(III) συγκέντρωσης 8,75mg/L, παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.

Πίνακας 7. Αρχικές και τελικές συγκεντρώσεις Sb(III).

α/α	Αρχική C_{Sb(III)} (µg/L)	Τελική C_{Sb(III)} (µg/L)
1	14	4,7
2	15	3,5
3	15	5,1

Παρατηρείται ότι έπειτα από ιζηματοποίηση με προσθήκη κροκιδωτικού Fe(III), η συγκέντρωση του τρισθενούς αντιμονίου Sb(III) μειώνεται κάτω από το όριο ποσιμότητας (5µg/L).

Οι αρχικές συγκεντρώσεις πεντασθενούς αντιμονίου καθώς και η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης Sb(V) μετά από ιζηματοποίηση με κροκιδωτικό Fe(III), συγκέντρωσης 8,75mg/L, παρουσιάζεται στον Πίνακα 8.

Πίνακας 8. Αρχικές συγκεντρώσεις Sb(V) και ποσοστιαία απομάκρυνσή του.

α/α	Αρχική C_{Sb(V)} (µg/L)	Απομάκρυνση % C_{Sb(V)}
1	25	21
2	25	21
3	25	21
4	25	21
5	25	21
6	25	21
7	17	27
8	14	37
9	13	45
10	13	45
11	13	45
12	13	45
13	17	27
14	25	21
15	25	21
16	25	21
17	25	21

Όσον αφορά το διάλυμα πεντασθενούς αντιμονίου, συμπεραίνεται ότι κατά την ιζηματοποίησή του με προσθήκη κροκιδωτικού Fe(III) ελαττώνεται η συγκέντρωσή του έως και 45%, χωρίς όμως να ικανοποιεί το όριο ποσιμότητας.

Η ποσοστιαία μείωση συγκέντρωσης του διαλύματος αντιμονίου της εκροής της στήλης συναρτήσε της συγκέντρωσης θείου και του οξυγόνου της εκροής, καθώς και οι αρχικές και τελικές συγκεντρώσεις Sb, παρουσιάζονται στον Πίνακα 9. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση του διαλύματος Sb(V) εισόδου στη στήλη ήταν 25μg/L.

Πίνακας 9. Απομάκρυνση Sb(V) για εκροή στήλης χωρίς οξυγόνωση και δείγμα από βαρέλι.

α/α	C _s (mg/L)	C _{O2} (mg/L)	Αρχική C _{Sb} εκροής (μg/L)	Τελική C _{Sb} (μg/L)	Απομάκρυνση % C _{Sb}
1	5,3	7,0	30	25,3	15,7
2	11,2	5,6	35,7	35,7	0,0
3	8,0	6,2	24,9	19,4	22,1
4	9,1	6,5	22	20,6	6,4
5	9,1	5,6	19,5	16,3	16,4
6	9,1	6,6	18,3	16,1	12,0
7	12,3	7,1	17	12,7	25,3
8	11,2	6,7	14,7	13,3	9,5
9	5,4	7,1	8,5	8,3	2,4
10	10,7	6,6	10,3	8,9	13,6
11	4,3	6,0	13,1	10,6	19,1
12	6,4	6,5	12,6	11,3	10,3
13	8,6	6,0	19,2	15,8	17,7
14	7,6	6,1	18,1	14,6	19,3
15	17,8	5,4	22,9	18,7	18,3
16	15,3	5,7	22,2	19,8	10,8
17	28,9	6,1	18,9	14,8	21,7

Παρατηρείται ότι ενώ η συγκέντρωση θείου στην εκροή της στήλης στα αρχικά πειράματα είναι περίπου 10 mg S/L, η επί τοις εκατό απομάκρυνση του πεντασθενούς αντιμονίου δεν παρουσιάζει επαναληψιμότητα και είναι εξαιρετικά χαμηλή, καθώς κυμαίνεται από 0 έως 20% με καμία τιμή να μην επιτυγχάνει το όριο ποσιμότητας.

Προκειμένου να επιτευχθεί η αναγωγή αυξήθηκε η ποσότητα του αναγωγικού περίπου 20 mg S/L (Πειράματα 15-17) με την ποσοστιαία απομάκρυνση, ωστόσο, να κυμαίνεται σε παρόμοια επίπεδα.

Αξίζει να αναφερθεί ότι εξετάστηκε η επίτευξη της αναγωγής με προσθήκη επιπλέον δισθενούς σιδήρου στο διάλυμα του αναγωγικού (Πειράματα 10-12). Κατά τη διάρκεια της εισαγωγής του δισθενούς σιδήρου παρατηρήθηκαν μέσα στη στήλη κροκίδες οι οποίες φράκαραν τη λειτουργία της στήλης και για αυτό και έγινε διακοπή της παροχής δισθενούς σιδήρου. Πρέπει να αναφερθεί ότι η παρουσία του δισθενούς σιδήρου δε παρουσίασε κάποια σημαντική μεταβολή στην απομάκρυνση-αναγωγή του αντιμονίου.

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της ιζηματοποίησης της εκροής της στήλης με αυτά του διαλύματος Sb(V) και του Sb(III), συνάγεται το συμπέρασμα ότι δε πραγματοποιείται στη στήλη η αναγωγή του Sb(V) σε Sb(III).

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα με αερισμό πλέον των δειγμάτων της εκροής της στήλης με σκοπό την οξειδωση του δισθενούς σιδήρου της στήλης σε τρισθενή πριν την προσθήκη της ποσότητας του κροκιδωτικού Fe(III) (8,75mg/L από FeClSO_4). Στον Πίνακα 10 παρατίθενται οι συγκεντρώσεις θείου, οξυγόνου και αντιμονίου καθώς και η ποσοστιαία απομάκρυνσή του. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση του διαλύματος Sb(V) εισόδου στη στήλη ήταν 25μg/L.

Πίνακας 10. Απομάκρυνση Sb(V) για εκροή στήλης με αερισμό.

α/α	C _S (mg/L)	O ₂ (mg/L)	C _{Fe} (mg/L)	Αρχική C _{Sb} εκροής(μg/L)	Τελική C _{Sb} (μg/L)	Απομάκρυνση % C _{Sb}
1	7,6	6,1	ND	18,1	12,7	29,8
2	17,8	5,4	ND	22,9	17,3	24,4
3	15,3	5,7	ND	22,2	19,6	11,7
4	28,9	6,1	ND	18,9	15,4	18,5
5	20,7	6,3	ND	16,7	15,1	9,6
6	21,4	6,3	ND	16,7	15,7	5,9
7	25,0	6,3	ND	17,0	17,0	0,0
8	47,0	1,0	30,0	22,0	15,0	31,8
9	38,5	6,0	ND	27,3	22,3	18,3
10	63,6	5,0	2,8	35,7	42,4	-18,8
11	61,1	6,1	ND	28,6	27,0	5,6
12	60,4	6,1	ND	27,2	19,7	27,6
13	61,5	6,7	0,1	24,9	26,3	-5,6
14	60,4	6,7	0,1	26,0	27,6	-6,2
15	67,4	5,9	ND	23,2	15,3	34,1

Παρατηρείται ότι καθώς η συγκέντρωση του θείου συνεχώς αυξάνεται με την πορεία των πειραμάτων, η ποσοστιαία απομάκρυνση του αντιμονίου αυξάνεται μέχρι και σε ποσοστό 35%, χωρίς όμως να φτάνει κάτω από το όριο ποσιμότητας των 5 μg/L.

Μάλιστα παρατηρήθηκε η αναγωγή του σιδήρου λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων των αναγωγικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν και η έντονη διάβρωσή του, η οποία οδήγησε στην απελευθέρωση του αντιμονίου που είχε προσροφήσει και τελικά στην αύξηση της συγκέντρωσης του στην εκροή της στήλης (Σχήμα 40).

Οι αρνητικές τιμές απομάκρυνσης αντιμονίου (Πειράματα 10,13,14) οφείλονται στην αύξηση της συγκέντρωσης αντιμονίου πιθανών λόγω της παρουσίας του σιδήρου στην εκροή της στήλης. Η παρουσία του σιδήρου είναι ενδεικτική της αναγωγής του προσροφητικού υλικού με πιθανή την εκρόφιση ποσότητας αντιμονίου. Ακόμη, λόγω της διάβρωσης του υλικού της στήλης, ελαττώθηκε το ύψος του, ελαττώνοντας παράλληλα το χρόνο επαφής με αποτέλεσμα να ελαττώνεται η προσροφήση του αντιμονίου.

Στο πείραμα 15 λόγω της μεγάλης απώλειας προσροφητικού, προστέθηκε επιπλέον υλικό $\text{FeOOH}/2,5$ γεγονός που είχε ως αποτέλεσμα την διατήρηση του ύψους τα κλίνης και του χρόνου επαφής και άρα την επιτυχημένη προσρόφηση του αντιμονίου.



Σχήμα 40. Διαβρωμένο υλικό $\text{FeOOH}/2,5$.

3.5.2. Ιζηματοποίηση εκροής στήλης χωρίς προσθήκη κροκιδωτικού

Στα πειράματα στα οποία παρατηρήθηκε παρουσία σιδήρου στην εκροή της στήλης (έντονο πορτοκαλί χρώμα) και παράλληλα το οξυγόνο ήταν σχεδόν 0 mg/L, οπότε θεωρήθηκε ότι η αναγωγή του προσροφητικού υλικού πραγματοποιήθηκε. Για το λόγο αυτό δεν έγινε επιπλέον προσθήκη κροκιδωτικού. Εξετάστηκε η δυνατότητα ιζηματοποίησης με το σίδηρο που παρουσιάζεται στην εκροή της στήλης. Στον Πίνακα 11 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα ιζηματοποίησης χωρίς προσθήκη επιπλέον κροκιδωτικού, συναρτήσει των συγκεντρώσεων σιδήρου, θείου και οξυγόνου της εκροής της στήλης. Σημειώνεται ότι η συγκέντρωση του διαλύματος Sb(V) πριν τη στήλη ήταν σταθερή και ίση με 25μg/L και το pH=7,3 κατά τη διάρκεια της ιζηματοποίησης.

Πίνακας 11. Απομάκρυνση Sb(V) με οξυγόνωση χωρίς προσθήκη Fe(III).

α/α	C_{Fe} (mg/L)	C_{O_2} (mg/L)	$C_{\thetaειου}$ (mg/L)	Αρχική C_{Sb} εκροής(μg/L)	Τελική C_{Sb} (μg/L)	Απομάκρυνση % C_{Sb}
1	1,0	4,7	63,1	35,0	33,5	4,3
2	1,5	4,9	56,2	39,2	41,1	-4,9
3	2,8	5,0	63,7	35,7	62,3	-74,5
4	125,0	0,0	53,5	76,9	26,2	65,9
5	16,0	4,5	31,0	49,5	48,8	1,4
6	61,0	0,3	66,58	12,9	6,7	48,1
7	3,7	0,0	30,0	6,8	6,8	0,0
8	17,2	0,0	17,14	13,0	3,5	73,1

Στα Πειράματα 1-5 η συγκέντρωση Sb εκροής της στήλης είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στην είσοδο της στήλης. Αυτό οφείλεται στην αναγωγή του σιδήρου λόγω των υψηλών συγκεντρώσεων των αναγωγικών ενώσεων που χρησιμοποιήθηκαν και στην έντονη διάβρωσή του, η οποία οδήγησε στην απελευθέρωση του αντιμονίου που είχε προσροφηθεί και τελικά στην αύξηση της συγκέντρωσης τού στην εκροή της στήλης. Στα Πειράματα 6-8 προστέθηκε επιπλέον προσροφητικό υλικό, το οποίο είχε ικανότητα προσρόφησης και επιπλέον αύξησε τη στάθμη της κλίσης και το χρόνο επαφής, τα οποία είχαν μειωθεί λόγω της διάβρωσης του σιδήρου, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση Sb της εκροής να ελαττωθεί αισθητά.

Οι αρνητικές τιμές (Πειράματα 2,3) οφείλονται στην αύξηση της συγκέντρωσης αντιμονίου κατά τη διάρκεια της ιζηματοποίησης, πιθανών λόγω απελευθέρωσής του από το σίδηρο που ανάγεται στη στήλη. Επιπλέον, πιθανή αιτία είναι και η λάθος μέτρηση του φασματοφωτομέτρου ατομικής απορρόφησης με φούρνο γραφίτη, καθώς η υψηλή συγκέντρωση σιδήρου ενδέχεται να παρεμπόδιζε τη μέτρηση.

Στα Πειράματα 4 και 6 η συγκέντρωση του σιδήρου στην εκροή της στήλης και η ποσοστιαία απομάκρυνση αντιμονίου είναι εξαιρετικά υψηλές, γεγονός που αποδίδεται στην αναλογία μεταξύ τους. Όπως φαίνεται και στο Σχήμα 35, το οποίο αναφέρεται σε πείραμα ισόθερμης,

όσο υψηλότερη η συγκέντρωση του κροκιδωτικού (Fe) τόσο χαμηλότερη θα είναι η τελική συγκέντρωση αντιμονίου μετά την ιζηματοποίηση.

Παρατηρείται ότι στο Πείραμα 8 η υπολειμματική συγκέντρωση Sb μετά την ιζηματοποίηση ισούται με 3,5µg/L, η οποία συμμορφώνεται με τα όρια της νομοθεσίας. Το συγκεκριμένο αποτέλεσμα προέκυψε λόγω της χαμηλής αρχικής συγκέντρωσης Sb, καθώς στη στήλη είχε προστεθεί καινούριο υλικό FeOOH/2,5, το οποίο χαμήλωσε αισθητά τη συγκέντρωση Sb στην εκροή της στήλης, σε συνδυασμό με την υψηλή συγκέντρωση σιδήρου της εκροής.

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που προέκυψαν από την ερευνητική εργασία της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι τα εξής:

- Τα κροκιδωτικά που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία παρουσιάζουν χαμηλές αποδόσεις στην απομάκρυνση του πεντασθενούς αντιμονίου Sb(V) με τη μέθοδο της ιζηματοποίησης. Συγκεκριμένα για το Fe(III) υπολογίσθηκε $Q_5 = 0,43 \mu\text{g Sb(V)}/\text{mg}_{\text{προσροφητικού}}$, για το Fe(II) $Q_5 = 0,39 \mu\text{g Sb(V)}/\text{mg}_{\text{προσροφητικού}}$, για το mix Fe(II)+προ-υδρολυμένο Fe(III) $Q_5 = 0,1654 \mu\text{g Sb(V)}/\text{mg}_{\text{προσροφητικού}}$, που αποτελεί τη χαμηλότερη απόδοση, ενώ καλύτερη απόδοση παρουσίασε ο προ-υδρολυμένος σίδηρος (FeCl₃) με $Q_5=1,2311 \mu\text{g Sb(V)}/\text{mg}_{\text{προσροφητικού}}$.
- Οι ισόθερμες προσρόφησης όλων των κροκιδωτικών περιγράφονται από το μοντέλο BET. Αυτό σημαίνει φυσιορόφηση σε πολλαπλά στρώματα (πολυστρωματική προσρόφηση).
- Στο κροκιδωτικό διάλυμα μίξης προϋδρολυμένου Fe(III) και Fe(II) που χρησιμοποιήθηκε, παρατηρήθηκε απομάκρυνση πεντασθενούς αντιμονίου με αύξηση της δόσης του κροκιδωτικού.
- Από τα πειράματα κινητικής παρατηρήθηκε ότι χρειάζονται περίπου 4h για να επιτευχθεί το 90% της απομάκρυνσης του Sb(V) για τα κροκιδωτικά Fe(III), Fe(II) ,8 h για τον προ-υδρολυμένο Fe(III), ενώ για το mix Fe(II) και προ-υδρολυμένο Fe(III) χρειάζονται περίπου 10h για να επιτευχθεί το 90% της απομάκρυνσης του Sb(V). Η κινητική της αντίδρασης κροκίδωσης - συσσωμάτωσης είναι ψευδο-δεύτερης τάξης.
- Το κροκιδωτικό Fe(III) καθίσταται αποτελεσματικό στην απομάκρυνση του τρισθενούς αντιμονίου Sb(III) με ιζηματοποίηση.
- Το υδροξυ-οξείδιο του σιδήρου (FeOOH/2,5) παρουσίασε χαμηλή προσροφητική ικανότητα $Q_5 = 76 \mu\text{gSb(V)}/\text{g}_{\text{προσροφητικού}}$.
- Αναποτελεσματική αποδεικνύεται πέραν της προσρόφησης πεντασθενούς αντιμονίου και η αναγωγή του σε τρισθενές με χρήση αναγωγικής ένωσης θείου (Na₂S₂O₄) και η περαιτέρω ιζηματοποίηση του.

ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΕΡΕΥΝΑΣ

Συνιστάται η μελλοντική έρευνα απομάκρυνσης της πεντασθενούς μορφής του Sb(V) με χρήση:

- Διαφορετικών κροκιδωτικών
- Διαφορετικού προσροφητικού
- Διαφορετικών αναγωγικών μέσων

από αυτά που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Aksoy, N., Şimşek, C., & Gunduz, O. (2009). Groundwater contamination mechanism in a geothermal field: a case study of Balçova, Turkey. *Journal of Contaminant Hydrology*, 103(1-2), 13-28.
- Anderson, C.G. (2012). The metallurgy of antimony. *Chem. Erde-Geochem.* 72, 3–8.
- Berman, J. D. (1988). Chemotherapy for leishmaniasis: biochemical mechanisms, clinical efficacy, and future strategies. *Reviews of infectious diseases*, 10(3), 560-586.
- Carlin Jr., J.F. (2000). Antimony: U.S. Geological Survey Mineral Commodity Summaries, USGS, Denver, CO.
- CEC (Council of the European Communities), Council Directive Relating to the Quality of Water Intended for Human Consumption, 1980 80/778/EEC.
- Chengzhi, Hu, Qingxin, Chen, Guixia, Chen, Huijuan, Liu, Jiuwei, Qu. (2015) 'Removal of Se(IV) and Se(VI) from drinking water by coagulation', *Separation and Purification Technology*, 142, pp. 65.
- Deng, R. J., Jin, C. S., Ren, B. Z., Hou, B. L., & Hursthouse, A. (2017). The potential for the treatment of antimony-containing wastewater by iron-based adsorbents. *Water*, 9(10), 794.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.W., (2002a). Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Sci. Rev.* 57, 125–176.
- Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.W., (2002b). Antimony in the environment: a review focused on natural waters II. Relevant solution chemistry. *Earth-Sci. Rev.* 59, 265–285.
- He, M., Wang, N., Long, X., Zhang, C., Ma, C., Zhong, Q., Wang, A., Pervaiz A. & Shan, J. (2018). Antimony speciation in the environment: Recent advances in understanding the biogeochemical processes and ecological effects. *Journal of Environmental Sciences*.
- Hu, X., He, M., & Li, S. (2015). Antimony leaching release from brake pads: effect of pH, temperature and organic acids. *Journal of Environmental Sciences*, 29, 11-17.
- Ji, Y., Sarret, G., Schulin, R., & Tandy, S. (2017). Fate and chemical speciation of antimony (Sb) during uptake, translocation and storage by rye grass using XANES spectroscopy. *Environmental Pollution*, 231, 1322-1329.
- Kalaitzidou K., Mitrakas M., Raptopoulou C., Tolkou A., Palasantza P.-A., Zouboulis A., (2016). Pilot-Scale Phosphate Recovery from Secondary Wastewater Effluents. *Environmental processes*, 3 (Suppl 1):S5–S22.
- Kang, M., Kamei, T., & Magara, Y. (2003). Comparing polyaluminum chloride and ferric chloride for antimony removal. *Water research*, 37(17), 4171-4179.

- Kang, M., Kawasaki, M., Tamada, S., Kamei, T., & Magara, Y. (2000). Effect of pH on the removal of arsenic and antimony using reverse osmosis membranes. *Desalination*, 131(1-3), 293-298.
- Kaprara E. et al. (2018). Continuous flow process of Cr(VI) removal from drinking water through reduction onto FeOOH by inorganic sulfur reductants. *Water Science & Technology: Water Supply*. 2 (1), p737-744.
- Kelepertsis, A., Alexakis, D., & Skordas, K. (2006). Arsenic, antimony and other toxic elements in the drinking water of Eastern Thessaly in Greece and its possible effects on human health. *Environmental Geology*, 50(1), 76-84.
- Koparal S.A, Özgür R., Öğütveren B.U, Bergmann H. (2004). Antimony removal from model acid solutions by electrodeposition, *Separation and Purification Technology*, 37:107–116
- Li, J., Zheng, B., He, Y., Zhou, Y., Chen, X., Ruan, S., Yang, Y., Dai, C., & Tang, L. (2018). Antimony contamination, consequences and removal techniques: a review. *Ecotoxicology and environmental safety*, 156, 125-134)
- Li, Y., Tang, C., Chen, Y., Yang, S., Guo, L., He, J., & Tang, M. (2017). One-step extraction of lead from spent lead-acid battery paste via reductive sulfur-fixing smelting: thermodynamic analysis. In *8th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing* (pp. 767-777). Springer, Cham.
- Lide, D.R. (Ed.). (1996). *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, USA.
- Luo, J., Luo, X., Crittenden, J., Qu, J., Bai, Y., Peng, Y., & Li, J. (2015). Removal of antimonite (Sb (III)) and antimonate (Sb (V)) from aqueous solution using carbon nanofibers that are decorated with zirconium oxide (ZrO₂). *Environmental science & technology*, 49(18), 11115-11124.
- Ma, Y., Oliveira, R. S., Wu, L., Luo, Y., Rajkumar, M., Rocha, I., & Freitas, H. (2015). Inoculation with metal-mobilizing plant-growth-promoting rhizobacterium *Bacillus* sp. SC2b and its role in rhizoremediation. *Journal of Toxicology and Environmental Health, Part A*, 78(13-14), 931-944.
- Miao, Y., Han, F., Pan, B., Niu, Y., Nie, G., & Lv, L. (2014). Antimony (V) removal from water by hydrated ferric oxides supported by calcite sand and polymeric anion exchanger. *Journal of environmental sciences*, 26(2), 307-314.
- Mantha, Z., Mitrakas, M., Tzollas, N., Stylianou, S., Katsoyiannis, I., & Zouboulis, A. (2018). Removal of Antimony Species, Sb (III)/Sb (V), from Water by Using Iron Coagulants. *Water*, 10(10), 1328.
- Mondal, P., Bhowmick, S., Chatterjee, D., Figoli, A., & Van der Bruggen, B. (2013). Remediation of inorganic arsenic in groundwater for safe water supply: a critical assessment of technological solutions. *Chemosphere*, 92(2), 157-170.

- Mubarak, H., Chai, L. Y., Mirza, N., Yang, Z. H., Pervez, A., Tariq, M., Shahida, S. & Mahmood, Q. (2015). Antimony (Sb)–pollution and removal techniques–critical assessment of technologies. *Toxicological & Environmental Chemistry*, 97(10), 1296-1318.
- Nakamura, Y., & Tokunaga, T. (1996). Antimony in the aquatic environment in north Kyushu district of Japan. *Water Science and Technology*, 34(7-8), 133-136.
- Ozdemir, N., Soylak, M., Elci, L., & Dogan, M. (2004). Speciation analysis of inorganic Sb (III) and Sb (V) ions by using mini column filled with Amberlite XAD-8 resin. *Analytica chimica acta*, 505(1), 37-41.
- Pierart, A., Shahid, M., Sejalon-Delmas, N., & Dumat, C. (2015). Antimony bioavailability: knowledge and research perspectives for sustainable agricultures. *Journal of hazardous materials*, 289, 219-234.
- Poddar M. et al. (2013). A Review on the Use of Rapid Small Scale Column Test (RSSCT) on Predicting Adsorption of Various Contaminants. *Journal of Environmental Science*. 3 (1), p77-85.
- Reimann, C., Matschullat, J., Birke, M., Salminen, R. (2010). Antimony in the environment: lessons from geochemical mapping. *Appl. Geochem*, 2010, 25 (2), 175-198.
- Simeonidis, K., Papadopoulou, V., Tresintsi, S., Kokkinos, E., Katsoyiannis, I., Zouboulis, A., & Mitrakas, M. (2017). Efficiency of iron-based oxy-hydroxides in removing antimony from groundwater to levels below the drinking water regulation limits. *Sustainability*, 9(2), 238.
- Skilhagen, S.E., Dugstad, J.E., Aaberg, R.J. (2008). Osmotic power-production based on the osmotic pressure difference between waters with varying salt gradients. *Desalination* 220, 476–482.
- Summers R.S. et al. (1995). Bench-scale Evaluation of GAC for NOM Control. *J. Am. Water Works Assoc.*, 87(8), p69-80.
- Tresintsi, S., Simeonidis, K., & Mitrakas, M. (2014). Mn-feroxyhyte: the role of synthesis conditions on As (III) and As (V) removal capacity. *Chemical Engineering Journal*, 251, 192-198.
- Uluozlu, O. D., Sari, A., & Tuzen, M. (2010). Biosorption of antimony from aqueous solution by lichen (*Physcia tribacia*) biomass. *Chemical Engineering Journal*, 163(3), 382-388.
- USEPA. (1979). *Antimony: An Environmental and Health Effects Assessment*, US
- Wang, X., He, M., Xi, J., & Lu, X. (2011). Antimony distribution and mobility in rivers around the world's largest antimony mine of Xikuangshan, Hunan Province, China. *Microchemical Journal*, 97(1), 4-11.
- Wilson, S. C., Lockwood, P. V., Ashley, P. M., & Tighe, M. (2010). The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review. *Environmental pollution*, 158(5), 1169-1181.
- WHO. (2003). *Antimony in Drinking-water Background document for development of WHO Guidelines for Drinking-water Quality*. WHO/SDE/WSH/03.04/74. Accessed at:

http://www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/antimony.pdf, on March 23, 2018.

- Wu, G., Kang, H., Zhang, X., Shao, H., Chu, L., & Ruan, C. (2010). A critical review on the bio-removal of hazardous heavy metals from contaminated soils: issues, progress, eco-environmental concerns and opportunities. *Journal of Hazardous Materials*, 174(1-3), 1-8.
- Yang, X., Shi, Z., Liu, L. (2015). Adsorption of Sb (III) from aqueous solution by QFGO particles in batch and fixed-bed systems. *Chem. Eng. J.* 260, 444–453.
- Zhu, J., Wu, F., Pan, X., Guo, J., Wen, D. (2011). Removal of antimony from antimony mine flotation wastewater by electrocoagulation with aluminum electrodes. *J. Environ. Sci.*, 23, 1066–1071.
- Μήτρακας, Μ. (2016). Ποιοτικά χαρακτηριστικά και επεξεργασία νερού, 2η Έκδοση. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, Ελλάδα.
- Μπακούρος, Λ., Μήτρακας, Μ. (2018). Απομάκρυνση σεληνίου (Se(IV) και Se(VI)) από το νερό με χημική ιζηματοποίηση-διήθηση. Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ελλάδα.
- Νικολετόπουλος, Α.Α., Μήτρακας, Μ. (2018). Εφαρμογή μικρο-στηλών FeOOH για απομάκρυνση Se από το νερό. Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνική Σχολή, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Ελλάδα.
- Χατζηιωάννου Θ., Κουμπάρης Μ.Α. (2003). Ενόργανη Ανάλυση, 5η Έκδοση, Δ. Μαυρομμάτη, Αθήνα, Ελλάδα.