



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΠΕΛΟΠΟΝΝΗΣΟΥ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΕΣ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΝΕΡΟΥ ΑΠΟ ΙΟΝΤΑ ΧΑΛΚΟΥ

ΓΚΟΥΤΣΟΥΛΑΣ ΑΝΔΡΕΑΣ: 6619

ΜΑΝΩΛΟΠΟΥΛΟΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ: 6792

ΕΠΟΠΤΕΥΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: Δρ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΡΑΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ

ΑΚΑΔΗΜΑΙΚΟΣ ΥΠΟΤΡΟΦΟΣ

ΠΑΤΡΑ 2019

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θέλουμε να ευχαριστήσουμε τους γονείς μας, που μας στήριξαν με όλες τους τις δυνάμεις όλα αυτά τα χρόνια, οικονομικά αλλά κυρίως και ψυχολογικά ώστε να μπορέσουμε να ανταπεξέλθουμε σε όλες τις δυσκολίες που αντιμετωπίσαμε. Στάθηκαν δίπλα μας ακόμα και όταν απογοητευτήκαμε και τους είμαστε ευγνώμονες για αυτό και αυτός είναι ο ελάχιστος τρόπος για να τους το δείξουμε. Ευχαριστούμε το καθηγητή μας Δρ. Διονύσιο Παναγιωτάρα, για την πολύτιμη καθοδήγηση και βοήθεια που μας προσέφερε ώστε να καταφέρουμε να ολοκληρώσουμε επιτυχώς την πτυχιακή μας εργασία. Οι οδηγίες του καθηγητή μας ήταν απολύτως σαφείς και διευκρινιστικές για να ολοκληρώσουμε και το πειραματικό σκέλος της εργασίας αλλά και το θεωρητικό. Επιπλέον, ευχαριστούμε και το τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών του Τ.Ε.Ι Δυτικής Ελλάδας που μας πρόσφερε το εργαστήριο ώστε να μπορέσουμε να εργαστούμε.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

1. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

1.1 Φυσικοχημικές παράμετροι	6
1.2 Χημικοτοξικές παραμετροί	6

2. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.1 Γενικά	8
2.2 Τοξικότητα και βαρέα μέταλλα	8
2.3 Ρύπανση υδάτων από τα βαρέα μέταλλα	9
2.4 Χαλκός	9
2.4.1 Χρησιμότητα χαλκού	9

3. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΤΡΟΠΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΑΠΟ ΡΥΠΑΝΤΕΣ

3.1 Μέθοδος PUMP AND TREAT	11
3.2 Μέθοδος AIR STRIPPING.....	11
3.3 Μέθοδος AIR SPARGING.....	12
3.4 Μέθοδος BIO-REMEDIATION.....	12
3.5 Φτηνού κόστους εφαρμογές.....	13
3.6 Ιοντοανταλλαγή.....	13
3.7 Επίδραση του ΡΗ στην απομάκρυνση του χαλκού με βάση τον κλινοπτιλόλιθο(σκόνη) και βερμικουλίτη(σκόνη) σε διάστημα 120 λεπτών σε σύστημα διαλείποντος έργου.....	14
3.8 Επίδραση θερμοκρασίας στην απομακρυνση χαλκού.....	14

4. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΡΓΙΛΟΙ ΚΑΙ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

4.1 Δομή και χαρακτηριστικά αργίλων.....	15
4.3 Προσρόφηση βαρέων μετάλλων στους αργίλους.....	16
4.3 Παλυγορσκήτης	17

5. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΤΡΗΤΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ

6. ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1 Ενεργοποίηση παλυγορσκήτης.....	22
6.1.1 Ενεργοποίηση του παλυγορσκήτη με Ca^{+2}	22
6.2 Χρόνος επαφής- πείραμα Α.....	22
6.3 Διαφορετικός συνδυασμός g-ml- πείραμα Β.....	23
6.4 Αποτελέσματα.....	23
6.4.1 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης του χρόνου επαφής για Ca παλυγορσκήτη.....	23
6.4.2 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης Cu σε σχέση με την αναλογία μάζας Ca- παλυγορσκήτη/ όγκο υδατικού διαλύματος.....	25

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη κάτωθι πτυχιακή εργασία μελετώνται οι μέθοδοι και τα υλικά που μπορούν με ικανοποιητικό τρόπο να μειώσουν ή να απαλείψουν εντελώς τη ρύπανση των υδάτων. Σε πειραματική φάση αναλύθηκε και δοκιμάστηκε η μέθοδος απορρύπανσης με τη χρήση αργίλων και αργιλικών ορυκτών, τα οποία είναι χαμηλού κόστους υλικά. Χρησιμοποιήσαμε παλυγορσκίτη ενεργοποιημένο με ασβέστιο για την απομάκρυνση του χαλκού, που ανήκει στην κατηγορία των βαρέων μετάλλων και το οποίο πρέπει να απομακρυνθεί από το νερό. Ελέγχθηκαν τα εξής σε όσα αφορούν τη πειραματική διαδικασία. Η παράμετρος του χρόνου επαφής και η παράμετρος των διαφορετικών λόγων μάζας παλυγορσκίτη προς ml υδατικού διαλύματος χαλκού.

Υπεύθυνη Δήλωση σπουδαστών: Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι σπουδαστές έχουμε επίγνωση του νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνουμε υπεύθυνα ότι είμαστε συγγραφείς αυτής της Πτυχιακής Εργασίας και έχουμε αναφέρει στην βιβλιογραφία μας όλες τις πηγές τις οποίες χρησιμοποιήσαμε και λάβαμε ιδέες ή δεδομένα. Δηλώνουμε επίσης ότι, οποιοδήποτε στοιχείο ή κείμενο το οποίο έχουμε ενσωματώσει στην εργασία μας προερχόμενο από βιβλία ή άλλες εργασίες ή το διαδίκτυο, γραμμένο ακριβώς ή παραφρασμένο, το έχουμε πλήρως παραγνωρίσει ως πνευματικό έργο άλλου συγγραφέα και έχουμε αναφέρει ανελλιπώς το όνομα του και τη πηγή της προέλευσης

Ο σπουδαστής
(Ονοματεπώνυμο)

Ανδρέας Γκουτσούλας

.....

Ο σπουδαστής (Ονοματεπώνυμο)

Κωνσταντίνος Μανωλόπουλος

.....

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ρύπανση των υδάτων είναι συνήθως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Τα υδάτινα σώματα είναι για παράδειγμα οι λίμνες, τα ποτάμια, ο ωκεανός, ο υδροφόρος ορίζοντας και τα υπόγεια ύδατα. Η ρύπανση των υδάτων προκύπτει όταν εισάγονται απόβλητα στο φυσικό περιβάλλον. Για παράδειγμα, η απελευθέρωση ανεπαρκώς επεξεργασμένων απόβλητων υδάτων σε φυσικά υδατικά συστήματα μπορεί να οδηγήσει σε υποβάθμιση των υδάτινων οικοσυστημάτων. Με τη σειρά του, αυτό μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα δημόσιας υγείας για τα άτομα που ζουν κοντά στο μολυσμένο υδάτινο σώμα. Μάλιστα το ρυπανθέν νερό ποταμού μπορεί να χρησιμοποιείται για πόση, κολύμβηση ή άρδευση. Η ρύπανση των υδάτων είναι παγκόσμια αιτία θανάτου και ασθένειας λόγω των ασθενειών που μεταδίδονται με νερό.

Οι αιτίες της ρύπανσης των υδάτων περιλαμβάνουν ένα ευρύ φάσμα χημικών ουσιών και παθογόνων καθώς και φυσικές παραμέτρους. Οι μολυσματικές ουσίες μπορεί να περιλαμβάνουν οργανικές και ανόργανες ουσίες. Οι αυξημένες θερμοκρασίες μπορούν επίσης να οδηγήσουν στη μόλυνση του νερού. Μια κοινή αιτία της θερμικής ρύπανσης είναι η χρήση του νερού ως ψυκτικού μέσου από σταθμούς ηλεκτροπαραγωγής και βιομηχανίες. Οι αυξημένες θερμοκρασίες νερού μειώνουν τα επίπεδα οξυγόνου, τα οποία μπορούν να εξοντώσουν τα ψάρια και να μεταβάλουν τη σύνθεση της αλυσίδας τροφίμων, μειώνοντας τη βιοποικιλότητα και προωθώντας την εισροή θερμοφιλικών ειδών. Η ρύπανση των υδάτων μετريέται με την ανάλυση δειγμάτων νερού. Μπορούν να γίνουν φυσικές, χημικές και βιολογικές δοκιμές. Ο έλεγχος της ρύπανσης των υδάτων απαιτεί κατάλληλη υποδομή και σχέδια διαχείρισης. Η υποδομή μπορεί να περιλαμβάνει εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων. Οι μονάδες επεξεργασίας λυμάτων και οι εγκαταστάσεις επεξεργασίας βιομηχανικών λυμάτων είναι συνήθως απαραίτητες για την προστασία των υδάτινων σωμάτων από τα μη επεξεργασμένα λύματα. Η επεξεργασία των αγροτικών αποβλήτων για τα αγροκτήματα και ο έλεγχος διάβρωσης από εργοτάξια μπορούν επίσης να συμβάλουν στην πρόληψη της ρύπανσης των υδάτων. Οι λύσεις που βασίζονται στη φύση είναι μια άλλη προσέγγιση της πρόληψης της ρύπανσης των υδάτων. Ο αποτελεσματικός έλεγχος της αστικής απορροής περιλαμβάνει τη μείωση της ταχύτητας και της ποσότητας ροής. Στις Ηνωμένες Πολιτείες, οι βέλτιστες πρακτικές διαχείρισης για τη ρύπανση των υδάτων περιλαμβάνουν προσεγγίσεις για τη μείωση της ποσότητας νερού και τη βελτίωση της ποιότητας του νερού.

Κεφάλαιο 1: παράμετροι ρύπανσης των υδάτων

Η ποιότητα του νερού έχει μεγάλη επιρροή στην ανθρώπινη υγεία, αλλά και στη λειτουργικότητα του υδάτινου οικοσυστήματος λιμναίου ή θαλάσσιου. Η αξιολόγηση της ποιότητας του, επιτυγχάνεται με τη μέτρηση και τη μελέτη των φυσικών και χημικών-τοξικών παραμέτρων.

1.1 Φυσικοχημικές παράμετροι

- Θολερότητα
- Χρώμα, οσμή, γεύση
- Θερμοκρασία
- Ph
- Σκληρότητα
- Χλωριούχα
- Θειικά
- Διτανθρακικά
- Νιτρώδη
- Αμμώνιο
- Κάλιο
- Νιτρικά
- Βρωμιούχα
- Αλκαλικότητα
- Νάτριο
- Λίθιο
- Ασβέστιο
- Φθοριούχα
- Υδροθείο
- Φωσφορικά
- Λίπη και έλαια
- Διαλυμένο οξυγόνο

1.2 Χημικοτοξικές παραμετροι

- Ακρυλαμίδιο
- Βένζο-α-πυρένιο

- Βινυλοχλωρίδιο
- Βενζόλιο
- Επιχλωρυδρίνη
- Διχλωροαιθάνιο
- Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες
- Υπολειμματα γεωργικών φαρμάκων
- Τριαλογονομεθάνια
- Κυανιούχα άλατα
- Ολικός οργανικός άνθρακας
- Βρώμικα ιόντα

Στις Χημικοτοξικές παραμέτρους συμπεριλαμβάνονται και τα βαρέα μέταλλα

- Κάδμιο
- Κασσίτερος
- Κοβάλτιο
- Μόλυβδος
- Χαλκός
- Χρυσός
- Ψευδάργυρος και άλλα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.1 Γενικά

Τα βαρέα μέταλλα αναφέρονται στα μέταλλα με ατομικό αριθμό ανάμεσα σε 21 και 84 που απαντώνται σε ανθρωπογενείς πηγές στα φυσικά νερά. Επίσης, ως βαρέα μέταλλα αναφέρονται αυτά που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη των 5 g/cm^3 (κάδμιο, κασσίτερος, χαλκός, χρυσός κ.α). Τα βαρέα μέταλλα έχουν γεωλογική προέλευση ή προέρχονται από ρύπανση λόγω βιομηχανικής δραστηριότητας. Ορισμένα βαρέα μέταλλα έχουν εξειδικευμένες χρήσεις ή είναι ιδιαίτερα τοξικά και άλλα είναι απαραίτητα ως ιχνοστοιχεία για τον ανθρώπινο οργανισμό. Τα βαρέα μέταλλα μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα στην ανθρώπινη υγεία όταν ξεπερνούν κάποια όρια στη συγκέντρωσή τους στο πόσιμο νερό. Δεν υπάρχει συμφωνημένος ορισμός βάσει κριτηρίων για τα βαρέα μέταλλα. Τα κριτήρια που χρησιμοποιούνται γενικώς για τον ορισμό συμπεριλαμβάνουν την πυκνότητα, το ατομικό βάρος, τον ατομικό αριθμό ή τη θέση του στοιχείου στον περιοδικό πίνακα. Όσον αφορά στο κριτήριο της πυκνότητας, κυμαίνεται από πάνω από $3,5 \text{ g/cm}^3$ έως 7 g/cm^3 περίπου. Ορισμοί που σχετίζονται με το ατομικό βάρος ξεκινούν με στοιχεία που έχουν βάρος μεγαλύτερο από εκείνο του νατρίου (22,98) έως μεγαλύτερα του 40 ή ακόμα και του 200. Οι ατομικοί αριθμοί των βαρέων μετάλλων δίνονται γενικώς ως μεγαλύτεροι του 20 και ενίοτε προσαρμόζονται στο 92 (ουρανίου).

2.2 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων

Τοξική ουσία θεωρείται κάθε ουσία που μπορεί να προκαλέσει ανεπιθύμητες επιδράσεις σε οποιοδήποτε βιολογικό σύστημα. Τοξικότητα καλείται το ανεπιθύμητο αποτέλεσμα της δράσης μίας ή περισσότερων χημικών ουσιών στο βιολογικό υλικό. Τα τοξικά μέταλλα και κυρίως το αρσενικό, ο μόλυβδος, ο υδράργυρος και το κάδμιο είναι ιδιαίτερα επικίνδυνα όταν είναι συνδεδεμένα με μικρές αλυσίδες ατόμων άνθρακα. Η τοξικότητα που προκαλείται από τη λήψη των βαρέων μετάλλων είτε με εισπνοή είτε από το στόμα προκαλεί δηλητηρίαση στον ανθρώπινο οργανισμό. Οι πιο επικίνδυνες μορφές βαρέων μετάλλων είναι οι διαλυτές δηλαδή εκείνες που μπορούν να προκαλέσουν άμεση ασθένεια ή ακόμη και θάνατο, καθώς και εκείνες που μπορούν να διαπεράσουν την προστατευτική μεμβράνη του εγκεφάλου ή του αναπνευστικού εμβρύου. Ωστόσο, τα βαρέα μέταλλα θεωρούνται εξίσου ουσιαστικά

για την ανθρώπινη υγεία σε μικρές ποσότητες. Θεμελιώδη σε ιχνοστοιχεία θεωρούνται το βανάδιο, το μαγγάνιο, ο σίδηρος, το κοβάλτιο, ο χαλκός, ο ψευδάργυρος, το σελήνιο, το στρόντιο και το μολυβδαίνιο. Η έλλειψη αυτών των βασικών στοιχείων μπορεί να αυξήσει την ευαισθησία σε δηλητηρίαση από βαρέα μέταλλα. Τα τοξικά μέταλλα βρίσκονται στη γη όπου πολλές φορές είναι και αποτέλεσμα της ανθρώπινης δραστηριότητας. Εισέρχονται στους φυτικούς οργανισμούς, στη πανίδα και μέσω αυτών τα προσλαμβάνει και ο άνθρωπος. Η αντιμετώπιση από δηλητηρίαση των τοξικών βαρέων μετάλλων γίνεται με τη χορήγηση χηλικών παραγόντων.

2.3 Ρύπανση υδάτων από βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα εισέρχονται είτε από την ατμόσφαιρα είτε από τα ποτάμια, τα υπόγεια ρεύματα και γενικά τον υδροφόρο ορίζοντα στις θάλασσες. Τις περισσότερες φορές η μόλυνση των υδάτων προκαλείται από την ανθρώπινη δραστηριότητα όπως είναι τα αστικά απόβλητα, βιομηχανικά μεταλλευτικά απόβλητα, γεωργικά απόβλητα όπως (τα φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα και άλλα κτηνοτροφικά απόβλητα). Επίσης, εξαιτίας της καύσης των αποριμμάτων γίνεται προσθήκη στην ατμόσφαιρα χημικών ενώσεων που περιέχουν βαρέα μέταλλα τα οποία επίσης καταλήγουν στη θάλασσα με τη βοήθεια της βροχής. Τα μέταλλα (Hg, Pb, Cd, Zn) είναι προϊόντα των διάφορων καπνοδόχων των βιομηχανιών που είναι πλούσιες σε As, Se και Cr με αποτέλεσμα να εισέρχονται στο νερό με κατακρήμνιση. Επιπροσθέτως, η μόλυνση της θάλασσας μπορεί να προκληθεί και από φυσικά αίτια όπως είναι τα ηφαίστεια, οι σεισμοί μέσω των οποίων μπορούν να απελευθερωθούν διάφορα αέρια από το υπέδαφος.

2.4 Χαλκός

Το χημικό στοιχείο χαλκός (*Cuprum*) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 29 και ατομικό βάρος 63,546. Έχει θερμοκρασία τήξης 1084,6 °C και θερμοκρασία βρασμού 2567 °C. Το σύμβολό του είναι Cu. Έχει κοκκινωπό χρώμα και είναι όλκιμος και ελατός. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Σύμφωνα με τους αρχαιολόγους ο χαλκός είναι το πρώτο από τα μέταλλα που χρησιμοποίησε ο άνθρωπος για την κατασκευή σκευών, εργαλείων και όπλων. Εκτιμάται ότι ο χαλκός έγινε γνωστός περίπου το 9.000 π.χ., πιθανόν επειδή απαντά ως αυτοφυής και δεν απαιτεί μεταλλουργική διαδικασία για την παρασκευή του σε καθαρή μορφή. Περισσότερο συνήθης είναι η εμφάνισή του στο φλοιό της γης, ως θειούχο ορυκτό, όπως ο χαλκοπυρίτης (CuFeS₂), ο κοβελλίνης (CuS), ο χαλκοσίνης (Cu₂S), ο κυπρίτης, ο μαλαχίτης και ο αζουρίτης. Η συγκέντρωσή του στα ορυκτά αυτά είναι συνήθως χαμηλή. Τυπικά μεταλλεύματα χαλκού περιέχουν από 0,5% Cu (ανοικτά ορυχεία) έως 1- 2% Cu (υπόγεια ορυχεία). Είναι μέταλλο με χαρακτηριστικό χρώμα (ερυθρό του χαλκού) και χαρακτηριστική μεταλλική λάμψη. Είναι επίσης μαλακός (σκληρότητα 2.5-3 στην Κλίμακα Mohs δύστηκτος (σημείο τήξεως 1084,6° C, σημείο βρασμού 2562° C), ιδιαίτερα ελατός και όλκιμος, πολύ καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού.

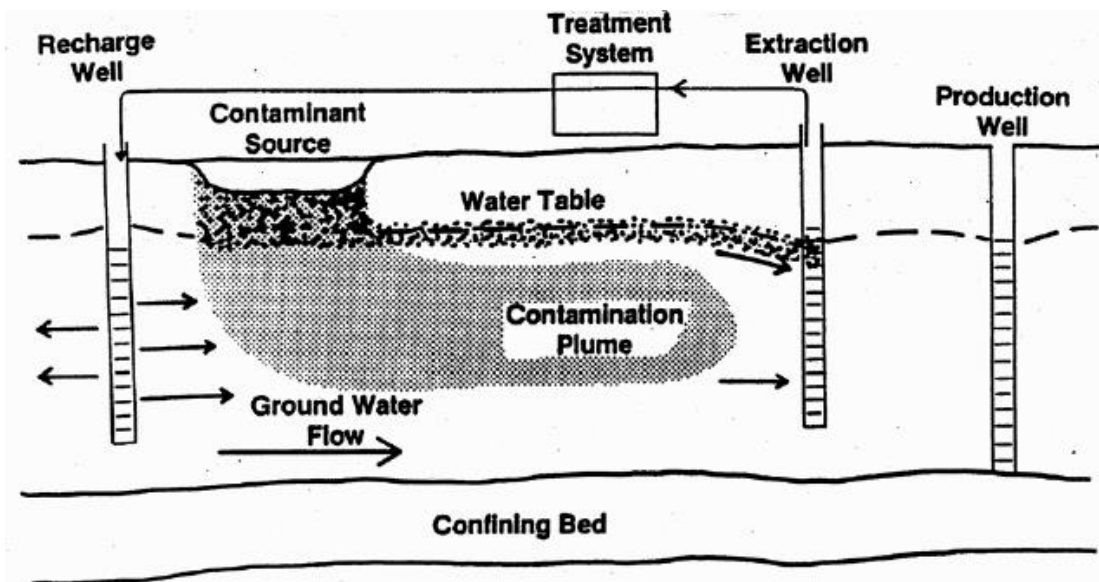
2.4.1 Χρησιμότητα χαλκού

Ο χαλκός είναι απαραίτητο για τον ανθρώπινο οργανισμό ιχνοστοιχείο. Ο χαλκός μεταπίπτει στον ανθρώπινο ή ζωικό οργανισμό μεταξύ των μορφών του μονοσθενούς χαλκού (Cu^{+1}) και στην πλειοψηφία του δισθενούς χαλκού (Cu^{+2}). Ο χαλκός έχει την δυνατότητα να παίρνει και να δίνει εύκολα ηλεκτρόνια και αυτό εξηγεί και το σημαντικό ρόλο του στις αντιδράσεις οξειδωσης-αναγωγής (οξειδοαναγωγικές) και τη δέσμευση των ελεύθερων ριζών. Ανευρίσκεται στο κρέας, στα καρύδια, τα οστρακόδερμα, τα λαχανικά και στους σπόρους (άλευρα ολικής άλεσης). Επίσης, ο χαλκός χρησιμοποιείται σε ηλεκτρονικές συσκευές και εφαρμογές, στους εναλλάκτες θερμότητας και σε κινητήρες, στις υδραυλικές σωληνώσεις και σε διάφορα εργαλεία. Στην κατασκευή κτιρίων χρησιμοποιείται για στέγες και σωληνώσεις. Στις εφαρμογές του σε σωληνώσεις στα κτίρια περιλαμβάνονται εκτός από αυτές μεταφοράς θερμού ή ψυχρού νερού οικιακής χρήσης υπό πίεση, επίσης οι σωληνώσεις κεντρικής θέρμανσης με θερμαντικά σώματα με ακτινοβολία, οι σωληνώσεις θέρμανσης δαπέδων καθώς και οι σωληνώσεις φυσικού αερίου ή φωταερίου. Η βιομηχανία ηλεκτρικών και ηλεκτρονικών ειδών κάνει ευρεία χρήση χαλκού, από τον οποίο κατασκευάζει πάσης φύσεως αγωγούς (καλώδια), ηλεκτρονικά εξαρτήματα όπως πλακέτες τυπωμένων κυκλωμάτων, πηνία, ηλεκτρομαγνήτες παντός τύπου για ηλεκτροκινητήρες και γεννήτριες κτλ. Χρησιμοποιείται, επίσης, στις κατασκευές κυματοαγωγών. Ακόμη, οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικής ενέργειας που χρησιμοποιούν το κάρβουνο, το λιγνίτη ως καύσιμο και οι διάφορες βιομηχανίες μη σιδηρούχων μετάλλων είναι κάποιοι από τις ανθρωπογενείς πηγές του χαλκού. Ο χαλκός είναι βιοστατικό στοιχείο, δηλαδή παρεμποδίζει την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνειά του. Λόγω αυτής της ιδιότητας του, χρησιμοποιείται για την κατασκευή βιοστατικών ινών, για πόμολα θυρών και φίλτρων σε κλιματιστικά, ιδιαίτερα σε νοσοκομειακές εγκαταστάσεις. Παλαιότερα είχε χρησιμοποιηθεί και στην ναυπηγική, επειδή δεν επέτρεπε την ανάπτυξη θαλάσσιων οργανισμών στα ύφαλα των πλοίων. Οι ενώσεις του χαλκού μπορούν να προστεθούν ως θρεπτικά συστατικά σε λιπάσματα και ζωοτροφές για την ενίσχυση της ανάπτυξης των φυτών και των ζώων. Επιπροσθέτως, ο χαλκός σε συγκεκριμένες ποσότητες χρησιμεύει ως μυκητοκτόνο και ζιζανιοκτόνο για τις αγροτικές καλλιέργειες. Ο $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ προστίθεται, ορισμένες φορές σε επιφανειακά νερά για τον έλεγχο των αλγών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΤΡΟΠΟΙ ΚΑΘΑΡΙΣΜΟΥ ΤΟΥ ΕΔΑΦΟΥΣ ΑΠΟ ΡΥΠΑΝΤΕΣ

3.1 Pump and treat

Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την απορρύπανση των υπογείων όγκων νερού, οι οποίοι περιέχουν διαλυμένους ρύπους όπως οι χημικοί μεταλλικοί και οργανικοί. Το σύστημα διαθέτει πολλαπλές γεωτρήσεις στις οποίες τα ακάθαρτα νερά καταλήγουν σε μία μονάδα επεξεργασίας ρυπαντών και μετά από ένα άλλο σετ γεωτρήσεων το νερό καταλήγει πάλι στο υπέδαφος, στο έδαφος ή και σε γειτονικό υδρόρευμα. Σε αυτό το σύστημα πάντως ο αριθμός των γεωτρήσεων εξαρτάται από την έκταση και την ταχύτητα των υπόγειων ρευμάτων, η παροχή άντλησης των γεωτρήσεων καθώς και ο βαθμός ρύπανσης των υδάτων. 2 σετ 2 γεωτρήσεων είναι η πιο αποδοτική λύση, καθώς σε πιο μεγάλα υπόγεια ρεύματα αυτή η μέθοδος καταλήγει να είναι πολλή δαπανηρή. Οι δεξαμενές καθαρισμού συνήθως περιέχουν ενεργό άνθρακα.

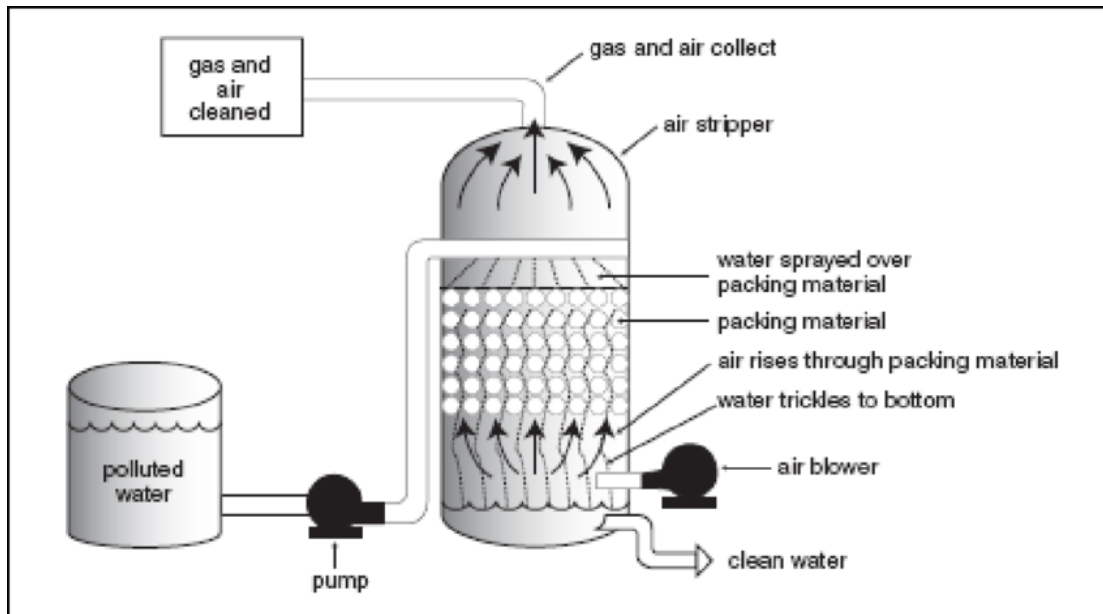


Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου Pump and Treat

3.2 Air stripping

Η μέθοδος air stripping είναι η μεταφορά των πτητικών ουσιών από ένα υγρό σε μία ροή αέρα. Οι πτητικές ουσίες έχουν σχετικά υψηλή θερμοκρασία εξάτμισης και χαμηλή υδατική διαλυτότητα. Ο νόμος Henry υποδηλώνει ότι, σε σταθερή

θερμοκρασία, η ποσότητα ενός αερίου που διαχέεται σε ένα υγρό είναι σχεδόν ανάλογη ως προς τη μερική πίεση του αερίου. Διάσημοι ρυπαντές με υψηλό συντελεστή Χένρυ οι οποίοι διαλύονται εύκολα είναι το βενζόλιο και το λουόλη.



Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου Air Stripping

3.3 Air sparging

Με αυτή τη μέθοδο εκτοξεύουμε αέρα κατευθείαν στα υπόγεια νερά και αποκαθιστά τα νερά αυτά εξατμίζοντας τους ρύπους και ενθαρρύνοντας την βιοδιάσπαση. Είναι παρόμοιο όπως το να φυσάμε με ένα καλαμάκι σε ένα ποτήρι με νερό, δηλαδή όπως οι φυσαλίδες ανεβαίνουν προς την επιφάνεια οι ρύποι παρασύρονται και απομακρύνονται από αυτές αφού έρχονται σε επαφή με τον αέρα και καταλήγουν σε μία μη κορεσμένη ζώνη. Όπως οι ρύποι κατευθύνονται προς το χώμα, εκεί υπάρχει ένα σύστημα εξαγωγής του ατμού. Η προσθήκη οξυγόνου σε μολυσμένα νερά και εδάφη ενθαρρύνει την βιοδιάσπαση των ρύπων στα νερά και λειτουργεί ως θρεπτικό συστατικό για τα βακτήρια. Επίσης πρέπει να αναφέρουμε ότι στην Γεώτρηση που θα εισέρχεται ο θερμός αέρας πρέπει να είναι μεγάλου βάθους καθώς και ότι ο ατμός που εξέρχεται από το διαφορετικό σύστημα γεωτρήσεων υγροποιείται πρώτα και μετά φιλτράρεται. Αυτό το σύστημα μπορεί να πάρει πολλές βελτιώσεις όπως το να εμπλουτίσουμε τον αέρα με προπάνιο.

3.4 Bio remediation

Αυτή η μέθοδος είναι η εξέλιξη του air stripping καθώς αντιμετωπίζει ένα μεγάλο πρόβλημα των παραδοσιακών pump and treat συστημάτων. Όταν το pump and treat σύστημα δουλεύει, αντλεί μολυσμένα νερά στην επιφάνεια και τραβάει τα υπόγεια νερά κάτω σε να κώνο κατάθλιψης(υποπίεσης). Στο προηγούμενο ανώτατο

όριο(στάθμη) των νερών αυτών (στο οποίο δεν υπάρχει νερό πια) οι περισσότεροι ρύποι από το (απορροφημένο από τα νερά) έδαφος παραμένουν. Συνήθως οι περιοχές αυτές περιέχουν τους πιο πολλούς ρύπους.

Όταν η άντληση σταματήσει και ανεβεί πάλι η στάθμη του νερού τότε οι ρύποι που απομείνανε αναμιγνύονται με το νερό ξανά.

Αυτή η μέθοδος προκαλεί μία απορρόφηση από τα υπόγεια νερά σε αυτά τα σημεία του εδάφους και αυτό γίνεται εκτοξεύοντας ένα καυτό μίγμα(αέρος, νερού, βακτηρίων) και θρεπτικών συστατικών. Ένα πηγάδι προς την ροή των υπόγειων υδάτων απορροφά τον αέρα για να τον επανατοποθετήσουμε. Όπως αυτό το μίγμα αέρα κατευθύνεται στην μολυσμένη ζώνη, τα βακτήρια με την βοήθεια των θρεπτικών συστατικών καταστρέφουν πολλούς από τους ρύπους. Όλο αυτό το σύστημα είναι κλειστό και δεν απελευθερώνεται τίποτα στο περιβάλλον όπως επιβλαβή αέρια άρα δεν απαιτείται και φιλτράρισμα αυτών. Παρεμπίπτοντος το πηγάδι πρέπει να έχει μελετηθεί καλά για τις απαιτήσεις του συγκεκριμένου εδάφους.

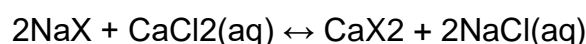
3.5 Φτηνού κόστους εφαρμογές

Αυτές οι εφαρμογές βρίσκουν τρόπο να χρησιμοποιηθούν κυρίως στις βιομηχανίες. Οι ρυπαντές εκεί έχουν μεγάλη περιεκτικότητα σε οργανικές και ανόργανες ύλες μαζί βέβαια με βαρέα μέταλλα. Έτσι η χρησιμότητα υλικών όπως οι άργυροι και ζεόλιθοι αυξήθηκε για την αντιμετώπιση των υλών αυτών ,ενώ το κόστος διατηρείται μικρό. Βέβαια ένα μειονέκτημα είναι το γεγονός ότι η απόδοση των υλικών αυτών εξαρτάται Από τις περιβαλλοντολογικές παραμέτρους καθώς και τις ιδιότητες του νερού(PH) και λοιπά.

3.6 Ιοντοανταλλαγή

Η ιοντοανταλλαγή είναι ένας τρόπος επεξεργασίας των ρυπασμένων νερών , στην οποία απομακρύνουμε τους ρύπους διαμέσου της αντικατάστασης με άλλες λιγότερο ανεπιθύμητες ουσίες . Ο ρυπαντής και η ουσία που υπάρχει θα πρέπει που θα αναμιχτούν στο νερό θα πρέπει να έχουν τον ίδιο τύπο ηλεκτρικού φορτίου. Μία μέθοδος ιοντοανταλλαγής είναι η αποσκληρυνση του νερού. Οι ιοντοεναλλάκτες είναι οργανικά ή ανόργανα υλικά. Μια χημική ένωση περιέχει ηλεκτρικά φορτισμένους τομείς ,οι οποίοι ονομάζονται ιόντα και δημιουργούνται και μέσω της διάλυσης μεταξύ του νερού και των μολυσματικών ουσιών. Στα καθαρά νερά από ρύπους υπάρχει γενικά μία εξισορρόπηση μεταξύ θετικών και αρνητικών ιόντων. Τα αντίθετα φορτία αλληλοεξουδετερώνονται μεταξύ τους. Βέβαια η μέθοδος της ιοντοανταλλαγής δεν πρέπει να πραγματοποιηθεί σε στέρεους ρύπους, όπως δηλαδή στα νερά που έχουν θολότητα. Οι ουσίες που δημιουργούν το φαινόμενο της ιοντοανταλλαγής λέγονται ιοντοεναλλάκτες. Ο ρυπαντής λέγεται κατιόν όταν θα έχει θετικό φορτίο και ανιόν όταν θα έχει αρνητικό, ενώ και οι δυο αφαιρούνται με ουσίες που λέγονται ρητίνες ανταλλαγής.

Παράδειγμα ανταλλαγής κατιόντων



όπου X δομική μονάδα ιοντοεναλλάκτη,(aq)=δείχνει ότι ο ηλεκτρολύτης είναι υδατικό διάλυμα $NaX =$ στερεός ιοντοεναλλάκτης , (Na)=εναλλασσόμενα ιόντα νατρίου αντικαθιστούνται δηλαδή τα ιόντα νατρίου με τα ιόντα ασβεστίου.(Helfferich 1962)

3.7 Επίδραση του PH στην απομάκρυνση του χαλκού με βάση τον κλινοπτιλόλιθο (σκόνη)και βερμικουλίτη(σκόνη) σε διάστημα 120 λεπτών. Σε σύστημα διαλείποντος έργου

Η αύξηση της οξύτητας του βερμικουλίτη όπως και των άλλων υλικών σαφώς και ανεβάζει την ποσότητα κατακράτησης του διαλύματος σε χαλκό. Ο βερμικουλίτης ιδιαίτερα είχε υψηλότερο ποσοστό κατακράτησης από τα υπόλοιπα υλικά κατά μήκος των τιμών PH λόγω ότι ως φυλλοπυριτικό υλικό τα κατιόντα του κινούνται πιο γρήγορα κατά μήκος των φύλλων του. Ο κλινοπτιλόλιθος από την άλλη παρουσίασε ένα πολύ μικρό ποσοστό κατακράτησης και ένα μη σταθερό ποσό αυξομείωσης της κατακράτησης αναλόγως της αυξομείωσης του PH του.(Grim 1953)

Για τιμές με PH=1 η κατακράτηση του βερμικουλίτη ήταν 18% και 8% του κλινοπτιλόλιθου

Για τιμές με PH=2 η κατακράτηση του βερμικουλίτη ήταν 23% και 15% του κλινοπτιλόλιθου

Για τιμές με PH=3 η κατακράτηση του βερμικουλίτη ήταν 27% και 24% του κλινοπτιλόλιθου

Για τιμές με PH=4 η κατακράτηση του βερμικουλίτη ήταν 29% και 23% του κλινοπτιλόλιθου

ενώ ο κοκκώδης κλινοπτιλόλιθος(2.5-5mm) είχε καλύτερες τιμές κατακράτησης μόνο για PH=1

Η τιμή του pH διασφαλίζει την αποφυγή του φαινομένου της κατακρήμισης των ιόντων των βαρέων μετάλλων στο κάθε διάλυμα. Σημειώνεται πως η απομάκρυνση του μετάλλου για αυτές τις τιμές pH δεν οφείλεται σε καταβύθιση.

3.8 Επίδραση της θερμοκρασίας στην απομάκρυνση του χαλκού.

Όσο μεγαλύτερη η θερμοκρασία τόσο πιο πολλά κατιόντα χαλκού κατακρατούνται. Στον κλινοπτιλόλιθο η αύξηση της θερμοκρασίας είναι ανάλογη της κατακράτησης ,ενώ στον βερμικουλίτη η αύξηση της θερμοκρασίας από 45 στους 60 δεν επιφέρει κάποια διαφορά. Αυτό συμβαίνει λόγω της αύξησης της κινητικότητας των ιόντων Helfferich F., (1962) Ion Exchange, McGraw Hill, New York/San

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΑΡΓΙΛΟΙ ΚΑΙ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

Άργιλος είναι ένας γενικός όρος που χρησιμοποιείται για να καθορίσει τα ένυδρα αργιλούχα και φυλλοπυριτικά ορυκτά τα οποία περιέχουν διάφορες ποσότητες μετάλλων και άλλων ενώσεων. Ο άργιλος είναι υλικό που προέρχεται από τη διάβρωση των πυριτιούχων κυρίως πετρωμάτων λόγω οξέων και άλλων διαλυτών. Το νερό και ο αέρας διαβρώνουν επίσης τα αργιλικά πετρώματα άλλοτε σε μεγαλύτερο βαθμό με τη βοήθεια της θάλασσας και των ποταμιών και άλλοτε σε μικρότερο βαθμό. Τα πετρώματα διαλύονται σε πολύ μικρά σωματίδια μοριακής δομής, το μέγεθος των οποίων διαφοροποιείται ανάλογα με τη φύση των πετρωμάτων.

Ο άργιλος βρίσκεται στο έδαφος αλλά και υπογείως σε μορφή κοιτασμάτων. Τα κοιτάσματα ανάλογα με την ποιότητα, τη καθαρότητα, τη σύνθεση και το χρώμα διαφέρουν μεταξύ τους ακόμα και στο ίδιο κοίτασμα. Υπάρχουν δύο κατηγορίες στις οποίες κατατάσσεται ο άργιλος και αυτές είναι:

- Καθαρός άργιλος ή καολίνης: Αποτελείται από ξένες ουσίες ή προσμίξεις σε μικρή πυκνότητα, όπου το σημείο τήξης είναι μεγαλύτερο των 1600°C.
- Αδιάβροχος άργιλος(πορσελάνη): Περιέχει συστατικά τα οποία υαλοποιούνται σε θερμοκρασία 1150 °C με αποτέλεσμα να γίνεται αδιαβροχοποίηση της μάζας.

4.1 Δομή και χαρακτηριστικά αργιλικών ορυκτών

Ο όρος άργιλοι αναφέρεται σε ένα είδος πετρώματος το οποίο αποτελείται από έναν αριθμό μεταλλευμάτων τα οποία βρίσκονται σε γεωθερμικά πεδία, σε ηφαίστεια και ονομάζονται αργιλικά μεταλλεύματα.

Το κρυσταλλικό πλέγμα των ορυκτών της αργίλου αποτελείται από δύο δομικές μονάδες σε παράλληλη διάταξη, το τετράεδρο του πυριτίου και το οκτάεδρο του αργιλίου (Moore & Reynolds. 1997, Meunier 2005, Brigatti et al. 2006, Murray 2007).

Τα ορυκτά της αργίλου, σύμφωνα με τη διάταξη των τετραεδρικών (T) και οκταεδρικών (O) φύλλων στο πλέγμα τους, υποδιαιρούνται σε (MEUNIER 2005):

- Ορυκτά δομής (1:1) : σχηματίζονται από την εναλλαγή ενός φύλλου τετραέδρων και ενός φύλλου οκταέδρων, τα οποία εκτείνονται στο επίπεδο που ορίζεται από τις διευθύνσεις των κρυσταλλογραφικών

αξόνων a και b και εναλλάσσονται το ένα επί του άλλου κατά τη διεύθυνση του άξονα c.

- *Ορυκτά δομής 2:1 (ή T-O-T)*: αποτελούνται από ένα οκταεδρικό φύλλο που βρίσκεται ανάμεσα σε δύο τετραεδρικά φύλλα.

Επίσης, τα αργιλικά ορυκτά χωρίζονται σε *διοκταεδρικά* και *τριοκταεδρικά*. Όταν τα 2/3 των οκταεδρικών θέσεων του πλέγματος των αργιλικών ορυκτών καταλαμβάνονται από τρισθενή κατιόντα (Al^{3+} , Fe^{3+}) τότε δημιουργούνται ορυκτά διοκταεδρικής δομής, ενώ όταν όλες οι οκταεδρικές θέσεις καλύπτονται από δισθενή κατιόντα (Mg^{2+} , Fe^{2+}) τότε έχουμε την δημιουργία ορυκτών τριοκταεδρικής δομής.

Ο αριθμός των εναλλάξιμων κατιόντων τα οποία μπορεί να προσροφήσει ένα ορυκτό καθορίζει και τη συνολική σε κατιόντα εναλλακτική του ικανότητα (Cation Exchange Capacity, CEC). Η ικανότητα του ορυκτού να προσλάβει και να συγκρατήσει κατιόντα στη δομή του δεν είναι τοπικά σταθερή, αλλά ποικίλει από στρώμα σε στρώμα και η τιμή της θα πρέπει να θεωρηθεί ως η μέση τιμή για όλο τον κρύσταλλο. Τα αργιλικά ορυκτά έχουν μεγάλη ποικιλομορφία και έχουν πολύ σημαντικές ιδιότητες. Στην Ελλάδα και την Κύπρο καταγράφηκαν εφαρμογές των αργίλων πριν από 5000 χρόνια και χρησιμοποιούνταν για την λεύκανση υφασμάτων και ρούχων (Beneke and Lagaly, 2002; Robertson, 1986). Ο άργιλος χρησιμοποιείται από την αρχαιότητα έως σήμερα για διάφορους λόγους όπως:

- Για την λεύκανση των υφασμάτων και την Παρασκευή πορσελάνης.
- Στη βιομηχανία αποβλήτων για τον καθαρισμό του νερού από βιομηχανικούς και οργανικούς ρύπους. Λόγω των ιδιοτήτων προσρόφησης και αδρανοποίησης που χαρακτηρίζει τις αργίλους μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν μέσα απομάκρυνσης μικροβιοκτόνων, σαν καλύμματα σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων (Bergaya et al., 2006a, Churchman et al., 2006).
- Στην εδαφολογία και γεωργία για τη διατήρηση της υγρασίας, τη βελτίωση της καλλιέργειας και την τροποποίηση του pH, τη βελτίωση των εδαφών, προσρόφηση μυκητοξίνων (Harvey et al., 2006).
- Άργιλοι με μεγάλη κατιοανταλλακτική ικανότητα επίσης, χρησιμοποιούνται στη διάθεση επικίνδυνων χημικών και πυρηνικών αποβλήτων για τη δέσμευση ραδιενεργών ισotόπων (κυρίως ^{137}Cs και ^{90}Sr) και την πρόληψη ραδιενεργού μόλυνσης του περιβάλλοντος.

4.2 Προσρόφηση βαρέων μετάλλων στους αργίλους

Η προσρόφηση είναι ένα φαινόμενο όπου ένα συστατικό συσσωρεύεται σε μια επιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων. Παρατηρείται δηλαδή κατά αυτό το φαινόμενο πως οι ουσίες συγκρατούνται στην επιφάνεια υγρών και στερεών που σημαίνει πως είναι μια διαδικασία που επιτελείται επιφανειακά. Η προσρόφηση διακρίνεται σε δύο είδη: τη φυσική και τη χημική προσρόφηση.

Η φυσική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από σχετικά ασθενείς δυνάμεις μεταξύ των μορίων με μικρή ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού. Όταν η προσρόφηση οφείλεται στις ελκτικές μοριακές δυνάμεις Van der Waals ονομάζεται φυσική προσρόφηση και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια και παρατηρείται κυρίως στις χαμηλές θερμοκρασίες. Τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού χωρίς κάποιο συγκεκριμένο σημείο συγκράτησής τους και η συγκράτηση είναι αντιστρεπτή.

Αντίθετα, στη χημική προσρόφηση γίνονται ανακατατάξεις των ηλεκτρονίων του συστήματος με αποτέλεσμα την δημιουργία χημικών δεσμών και το σχηματισμό ενός χημικού συστατικού που συνίσταται από το στερεό υλικό και από ένα πρωτογενές στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. Επομένως, στη χημική προσρόφηση λαμβάνει χώρα πραγματική χημική αντίδραση που συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας της τάξης των χημικών αντιδράσεων. Η χημική προσρόφηση συμβαίνει όταν δημιουργείται χημικός δεσμός μεταξύ των μορίων της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας προσρόφησης. Η χημική προσρόφηση παρατηρείται στις υψηλές θερμοκρασίες και είναι μη αντιστρεπτή ενώ η φυσική είναι αντιστρεπτή.

Η ιοντοεναλλαγή μπορεί να ορισθεί ως μια αμοιβαία ανταλλαγή ιόντων ανάμεσα σε μια υγρή και στερεή φάση, χωρίς την αλλαγή σθένους της δομής του στερεού. (Mantell 1951). Η ιοντοεναλλαγή μπορεί να θεωρηθεί ως αμφίδρομη ιοντική αντίδραση και η βασική της διαφορά με την προσρόφηση είναι ότι η ιοντοεναλλαγή σε αντίθεση με την προσρόφηση είναι στοιχειομετρική διαδικασία (ESSINGTON 2004). Κάθε ποσότητα ιόντος που απομακρύνεται από το διάλυμα αντικαθίσταται από ισοδύναμη ποσότητα κάποιου ιόντος που προέρχεται από τη στερεή φάση. Στην προσρόφηση από την άλλη πλευρά, η διαλυμένη ουσία παραλαμβάνεται από το διάλυμα χωρίς να αντικαθίσταται από κάποιο άλλο είδος. Η διεργασία της ιοντοεναλλαγής σχετίζεται με το pH, τη θερμοκρασία και την ιοντική ισχύ του διαλύτη. Τα προϊόντα που μπορούν να ανταλλάξουν ιόντα είναι οι άργιλοι και οι ζεόλιθοι, είτε για κατιόντα είτε για ανιόντα, τα οποία θα εξουδετερώσουν το φορτίο που έχει προκύψει από τα άτομα των οκταεδρικών και τετραεδρικών φύλλων.

4.3 Παλυγορσκίτης

Ο παλυγορσκίτης είναι φυσική άργιλος η οποία ανήκει στην κατηγορία των ένυδρων φυλλοπυριτικών ορυκτών τύπου 2:1 και ο θεωρητικός χημικός τύπος του είναι $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4(H_2O)_8$ (GALAN & CARRETERO 1999). Ο παλυγορσκίτης αναφέρεται στη βιβλιογραφία και ως ατταπουλγίτης, ο οποίος είναι ένας πιο ευρύτερος όρος προς χρήση. Ο όρος για τον παλυγορσκίτη, δόθηκε από τον *De Lapparent* (1935) σε ένα αργιλικό ορυκτό που βρέθηκε στην περιοχή Attapulgis, της Πολιτείας της Georgia των Η.Π.Α. Ο παλυγορσκίτης εμφανίζεται στα στρώματα ως πράσινος, γκρι και καφεπράσινος. Μετά από ξήρανση ο παλυγορσκίτης αποκτά λευκό ελαφρύ τεφρό χρώμα. Στον παλυγορσκίτη, ανά δυο τετραεδρικές αλυσίδες στον άξονα b, παρατηρείται αναστροφή του προσανατολισμού του οξυγόνου σύνδεσης στην τετραεδρική στοιβάδα. Αυτή η περιστροφή οδηγεί σε περιοδική διακοπή της οκταεδρικής στοιβάδας και έχει ως συνέπεια την παρεμβολή καναλιών ανάμεσα στις δοκίδες (CHISHOLM 1992, CHIARI ET AL. 2003, GIUSTETTO & CHIARI 2004). Η παρατήρηση ισόμορφων υποκαταστάσεων των ιόντων Mg^{2+} με Al^{3+} ή Fe^{3+} στις οκταεδρικές θέσεις οδήγησε στο συμπέρασμα ότι η δομή του παλυγορσκίτη παρουσιάζει διοκταεδρικό και όχι τριοκταεδρικό χαρακτήρα με θεωρητικό τύπο $Mg_2(Al,Fe)_2Si_8O_{20}(OH)_2$ (DRITS & SOKOLOVA 1971, SERNA ET AL. 1975), γεγονός που επιβεβαιώθηκε από πρόσφατες μελέτες (CHIARI ET AL. 2003, POST & HEANEY 2008). Ωστόσο, μετά από μελέτες (PAQUET ET AL. 1987, GALAN & CARRETERO 1999, CHAHI ET AL. 2002, CAI ET AL. 2007, GARCIA-ROMERO ET AL. 2007, CHRYSSIKOS ET AL. 2009, SUAREZ ET AL. 2007) αποδείχθηκε ότι η δομή του παλυγορσκίτη

χαρακτηρίζεται από διοκταεδρικό και τριοκταεδρικό μέρος και θεωρητικό τύπο: $(Mg_{2R3+} 2R_{2+} 1)(Si_{8-x} Al_x)O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot R_{2+} x/2(H_2O)_4$, όπου $x=0-0,5$. Τα κοιτάσματα του δημιουργούνται σε πολλά γεωλογικά περιβάλλοντα, ενώ ο σχηματισμός του σε εδάφη, λίμνες και ρηχές θάλασσες σχετίζεται με κλίματα μεσογειακού τύπου. Σχηματίζεται σε λίμνες ή κλειστές θάλασσες με χημική καταβύθιση, σε ωκεανούς με υδροθερμική εξαλλοίωση ηφαιστειακού γυαλιού ή ηφαιστειακών ιζημάτων. Τέλος, μπορεί να σχηματιστεί σε ασβεστώδη εδάφη ή κατά την αποσάθρωση σερπεντινιτικών και άλλων μαγνησιούχων πετρωμάτων (ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ 2005). Ο παλυγοσκήτης έχει εξαιρετικές προσροφητικές και διηθητικές ιδιότητες. Επίσης, είναι πολύ χρήσιμος σε περιβάλλοντα πολύ υψηλής αλατότητας όπου άλλα υλικά χάνουν τις ιδιότητές τους, όπως για παράδειγμα σε γεωτρήσεις πολύ μεγάλου βάθους όπου η στεγανότητα είναι αναγκαία. οι ιδιότητες του παλυγοσκήτη εφαρμόζονται σε πολλές εμπορικές χρήσεις, όπως για παράδειγμα στη φαρμακοβιομηχανία και στις βιομηχανίες γεωργικών λιπασμάτων και παρασιτοκτόνων ως φορείς ελεγχόμενης αποδέσμευσης ουσιών (VANSCOYOC ET AL. 1979, JONES & GALAN 1988). Η χρήση του σε εφαρμογές για τους καταλύτες και για φίλτρα μοριακού τύπου αυξάνει το ενδιαφέρον των ερευνητών για καλύτερη μελέτη των ιδιοτήτων του παλυγοσκήτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΜΕΤΡΗΤΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ

Στη διπλωματική μας εργασία χρησιμοποιήσαμε τον ακόλουθο εργαστηριακό εξοπλισμό με την καθοδήγηση του καθηγητή μας. Ο εξοπλισμός είναι από το εργαστήριο της χημείας του τμήματος των Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε του Τ.Ε.Ι Δυτικής Ελλάδας.



Εικόνα 1: Κονιοροτοποιημένος ασβεστόχος παλυγορσκήτης που χρησιμοποιήσαμε στο πείραμα μας.



Εικόνα 2: Ηλεκτρονικός ζυγός ακριβείας για ακριβή μέτρηση του κάθε δείγματος



Εικόνα 3: Μαγνητικός αναδευτήρας για την επιτυχημένη ομογενοποίηση των δειγμάτων



Εικόνα 4: Φυγόκεντρος η οποία περιστρέφεται με 300 rpm για χρονικό διάστημα 5 minutes και τα δείγματα θα πρέπει να έχουν ίδια ποσότητα για την καλύτερη λειτουργία της.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1 Ενεργοποίηση Παλυγορσκήτη

6.1.1 Ενεργοποίηση Παλυγορσκήτη με Ca^{+2}

Η παραπάνω διαδικασία επιτρέπει τον εμπλουτισμό του παλυγορσκήτη σε ασβέστιο. Αυτό επιτυγχάνεται με την μείξη του παλυγορσκήτη με υδατικό διάλυμα και επίσης με τη μέθοδο της κατιοανταλλαγής.

- Στο πείραμα μας παρασκευάζουμε υδατικό διάλυμα CaCl_2 συγκέντρωσης 1M αναμειγνύοντας 209 gr CaCl σε 1 lt απιονισμένο νερό ανάλογα με το μοριακό βάρος του ορυκτού.
- Στη συνέχεια ανακατεύουμε με μία γυάλινη ράβδο μέχρι το μείγμα να ομογενοποιηθεί.
- Προσθέτουμε επίσης 15 gr κονιορτοποιημένο παλυγορσκήτη (σε σκόνη) και αναδεύουμε με το μαγνητικό αναδευτήρα το διάλυμα για 10 λεπτά.
- Έπειτα με τη φυγόκεντρο γίνεται φυγοκέντρηση του διαλύματος για 5 λεπτά.
- Στο τέλος της φυγοκέντρησης παρατηρούμε το ίζημα από παλυγορσκήτη που εμφανίζεται στα δοχεία. Αφαιρούμε το υπερκείμενο με μια σύριγγα και ξεπλένουμε καλά τα γυάλινα δοχεία με απιονισμένο νερό από το ίζημα.
- Επίσης, μπορούμε να συγκεντρώσουμε τα ιζήματα από τα δοχεία της φυγοκέντρου με μια μεταλλική σπάτουλα και τοποθετώντας τα σε ένα πυρίμαχο σκεύος τα τοποθετούμε σε φούρνο για 24 ώρες σε θερμοκρασία 55 °C.
- Έπειτα μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε πάλι τον ενεργοποιημένο πάλι παλυγορσκήτη και να τον ξανά κονιορτοποιήσουμε ώστε να επαναλάβουμε το πείραμα μας με την κατάλληλη ποσότητα ενεργοποιημένου παλυγορσκήτη με Ca.

6.2 Χρόνος επαφής

Αρχικά, παρασκευάζουμε το διάλυμα μας προσθέτοντας 0,4 gr ασβεστόυχο παλυγορσκήτη σε 20 ml STD Cu 5 ppm. Στη συνέχεια, τοποθετούμε ίδιες ποσότητες με το υδατικό διάλυμα που προαναφέρθηκε σε 7 γυάλινα δοχεία. Για αυτή τη διαδικασία θα χρειαστούμε 150 ml διαλύματος έτσι ώστε το κάθε δοχείο να περιέχει από 20 ml διαλύματος το καθένα. Έπειτα, τοποθετούμε τα δοχεία σε μαγνητικούς αναδευτήρες για διαφορετική χρονική διάρκεια το κάθε δοχείο. Οι χρόνοι που μελετήσαμε είναι:

5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 60 min, 80 min.

Με το τέλος ανάδευσης κάθε διαλύματος, δηλαδή του χρόνου επαφής ακολουθεί η φυγοκέντρωση για 5 min σε κάθε διάλυμα. Στις τέσσερις θέσεις της φυγοκέντρου τοποθετούνται τα διαφορετικά διαλύματα σημειώνοντας το καθένα στο ποτήρι του για την εκμετάλλευση του χρόνου και την επίτευξη όσο δυνατόν ακριβέστερου χρόνου επαφής. Αφαιρούμε τα φυγοκεντρικά δοχεία και απομακρύνουμε με προσοχή το υπερκείμενο με τη βοήθεια μιας σύριγγας. Έπειτα διηθούμε το υπερκείμενο του κάθε διαλύματος για να κάνουμε το διάλυμα μας πιο διαυγές, δηλαδή να αφαιρέσουμε τα αιωρούμενα σωματίδια από αυτά. Αποθηκεύουμε τέλος τα τελικά μας διαλύματα σε πλαστικά δοχεία των 10 ml για να κάνουμε τη μέτρηση που θα μας δώσει τις διαφορές του κάθε χρόνου επαφής στην αφαίρεση του χαλκού.

Για μεγαλύτερη ακρίβεια στο πείραμα οι διαδικασίες θα πρέπει να γίνονται όσο το δυνατόν πιο γρήγορα και να εκμεταλλευόμαστε τους κενούς χρόνους αφού μας ενδιαφέρει ο χρόνος επαφής. Επίσης τα όργανα θα πρέπει να καθαρίζονται με απιονισμένο νερό.

6.3 Πείραμα 2^ο- Διαφορετικός συνδυασμός gr ασβεστούχου παλυγορσκήτη - ml διαλύματος χαλκού.

Για την εύρεση καλύτερης τιμής προσρόφησης για ml υδατικού διαλύματος Cu και gr παλυγορσκήτη με χρήση ασβεστούχου παλυγορσκήτη εργασθήκαμε όπως πιο κάτω. Ξεκινάμε το πείραμα μετρώντας 0,4 gr ασβεστούχου παλυγορσκήτη και 20, 50, 100, 200 ml STD Cu με τη βοήθεια μιας ζυγαριάς ακριβείας και ενός ογκομετρικού σωλήνα αντίστοιχα. Οι αναλογίες g και ml είναι: 0,4g/20ml, 0,4g/50ml, 0,4g/100ml, 0,4g/200ml και τα πρότυπα διαλύματα Cu που φτιάξαμε είχαν συγκέντρωση 5, 10, 20, 100 mg/L. Στόχος είναι η επίτευξη καλύτερης αναλογίας gr ορυκτού και ml διαλύματος. Μετά την προσθήκη ασβεστούχου παλυγορσκήτη για 15 λεπτά τοποθετούμε τα διαλύματα στο μαγνητικό αναδευτήρα. Έπειτα από 15 λεπτά τοποθετούμε τα διαλύματα σε γυάλινα σκεύη κυλινδρικού σχήματος και στη συνέχεια γίνεται φυγοκέντρωση 5 min για το κάθε διάλυμα (3500 rpm/min). Έπειτα αφαιρούμε με τη βοήθεια σύριγγας το υπερκείμενο διάλυμα από κάθε κυλινδρικό σκεύος και ακολουθεί διήθηση με σκοπό την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων ώστε το διάλυμα να είναι περισσότερο διαυγές.

6.4 Αποτελέσματα

6.4.1 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης του χρόνου επαφής για Ca-παλυγορσκήτη.

Ο προσδιορισμός του Cu στα δείγματά μας έγινε με την μέθοδο TNT 860 της εταιρίας Hack χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο της ίδιας εταιρίας. Ο προσδιορισμός της % προσρόφησης (R%) Cu για το κάθε δείγμα υπολογίζεται από την σχέση:

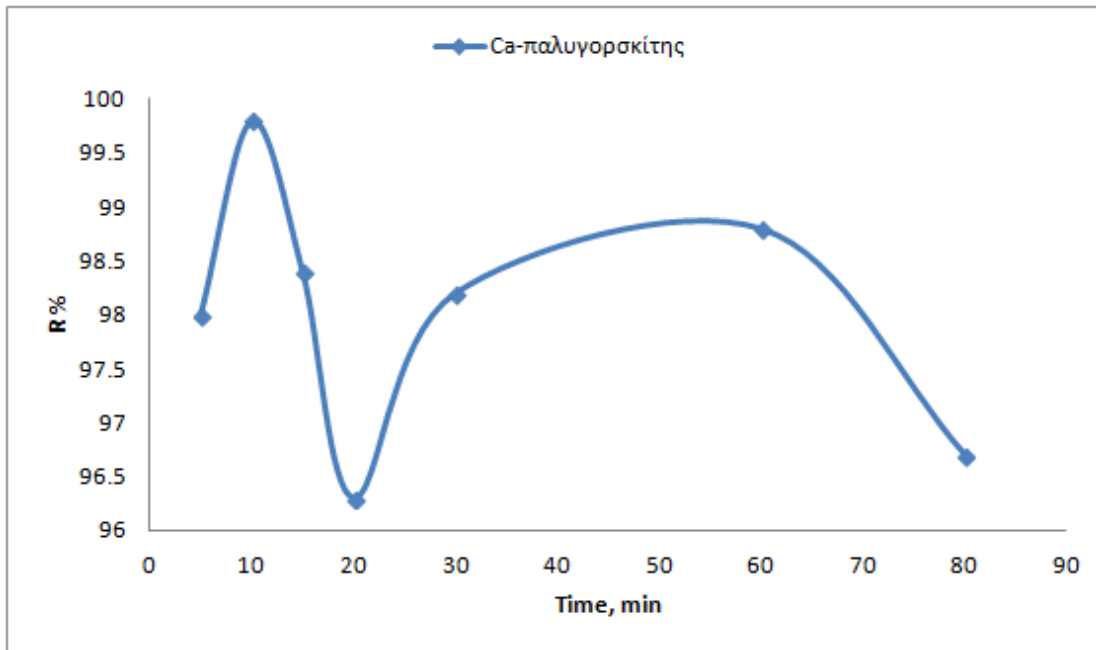
$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100\%$$

Όπου C_0 η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης Cu στο δείγμα και C_e η τιμή της συγκέντρωσης Cu στο δείγμα μετά την χρήση Ca-παλυγορσκήτη. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στους πιο κάτω πίνακες και στα διαγράμματα.

Πίνακας 1. Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης του χρόνου επαφής για Ca-παλυγορσκήτη.

Χρόνος, min	Ca-παλυγορσκήτης R%
5	98,1
10	99,7
15	98,3
20	96,2
30	98,3
60	98,7
80	96,6

Διάγραμμα 1. Γραφική απεικόνιση πειράματος επίδρασης του χρόνου επαφής για Ca-παλυγορσκήτη.



6.4.2 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης Cu σε σχέση με την αναλογία μάζας Ca-παλυγορσκήτη / όγκο υδατικού διαλύματος.

Ο προσδιορισμός του Cu στα δείγματά μας έγινε με την μέθοδο TNT 860 της εταιρίας Hack χρησιμοποιώντας φασματοφωτόμετρο της ίδιας εταιρίας. Ο προσδιορισμός της % προσρόφησης ($R\%$) Cu για το κάθε δείγμα υπολογίζεται από την σχέση:

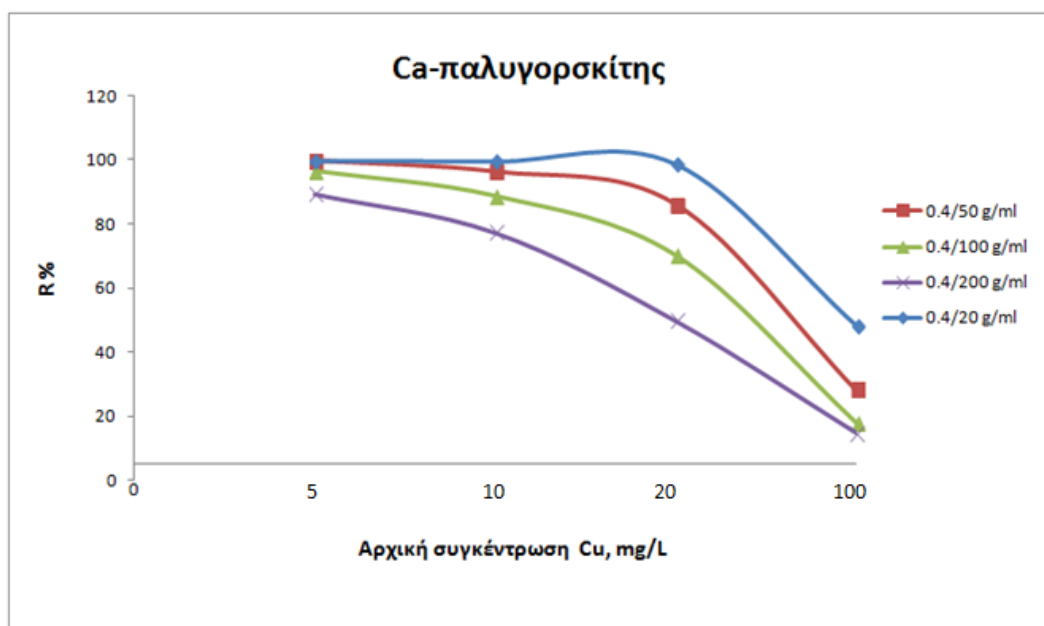
$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} 100\%$$

Όπου C_0 η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης Cu στο δείγμα και C_e η τιμή της συγκέντρωσης Cu στο δείγμα μετά την χρήση Ca-παλυγορσκήτη. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων φαίνονται στους πιο κάτω πίνακες και στα διαγράμματα.

Πίνακας 2. Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης Cu σε σχέση με την αναλογία μάζας Ca-παλυγορσκήτη / όγκο πρότυπου υδατικού διαλύματος Cu.

Ca-παλυγορσκήτης				
Μάζα/Όγκος (gr/ml)	Διάλυμα Cu, 5mg/L	Διάλυμα Cu, 10mg/L	Διάλυμα Cu, 20mg/L	Διάλυμα Cu, 100mg/L
	R%	R%	R%	R%
0.4/20 g/ml	99,8	99,4	99,6	48,3
0.4/50 g/ml	99,6	96,3	86,1	28,2
0.4/100 g/ml	96,2	88,7	70,0	17,9
0.4/200 g/ml	89,3	77,2	49,7	14,6

Διάγραμμα 2. Γραφική απεικόνιση πειράματος επίδρασης προσρόφησης Cu σε σχέση με την αναλογία μάζας Ca-παλυγορσκήτη / όγκο πρότυπου υδατικού διαλύματος Cu 5, 10, 20 ,100 mg/L.



ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα της πτυχιακής εργασίας όπως προκύπτουν από τα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης του χαλκού από τον ασβεστούχο παλυγορσκήτη συνοψίζονται στα πιο κάτω:

- Στα πρώτα δέκα λεπτά επαφής του διαλύματος με το υλικό Ca-παλυγορσκήτης έχει προσροφηθεί το μεγαλύτερο ποσοστό των ιόντων χαλκού από το διάλυμα.
- Το δείγμα με αναλογία 0,4/20 g/ml εμφανίζει την καλύτερη απομάκρυνση χαλκού για όλες τις συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων.
- Το δείγμα με αναλογία 0,4/20 g/ml εμφανίζει την καλύτερη απομάκρυνση χαλκού για όλες τις αναλογίες g/ml που εξετάσαμε.
- Το δείγμα με αναλογία 0,4/50 g/ml εμφανίζει την καλύτερη απομάκρυνση χαλκού για τις συγκεντρώσεις των πρότυπων διαλυμάτων 5, 10, 20, 100 mg/L σε σχέση με τα δείγματα με αναλογία 0,4/100 και 0,4/200 g/ml.
- Το υλικό Ca-παλυγορσκήτης εμφανίζει αξιοσημείωτες προσροφητικές ιδιότητες για τα ιόντα χαλκού σε υδατικά διαλύματα στο εύρος των συγκεντρώσεων από 5-20 mg/L.
- Η αναλογία υλικού προς όγκο διαλύματος, ο χρόνος επαφής του υλικού με το διάλυμα και η συγκέντρωση του διαλύματος σε χαλκό είναι κρίσιμες παράμετροι που ρυθμίζουν την ικανότητα προσρόφησης του υλικού Ca-παλυγορσκήτη.

BIBΛIOΓPAΦIA

https://el.wikipedia.org/wiki/Ρύπανση_των_υδάτων

https://el.wikipedia.org/wiki/Βαρέα_μέταλλα

<https://el.wikipedia.org/wiki/Χαλκός>

<https://el.wikipedia.org/wiki/Αργίλος>

<http://www.cpeo.org/techtree/ttdescript/airspa.htm?fbclid=IwAR39kMJ4NzthjKXsM1xHMTh1u5O3PZcd3rL0MPQx-gxxg2pmV0CMNfjrT7M>

https://www.chemicotekniki.gr/services/laboratory-analyses/water/water-physical-chemical-params.html?fbclid=IwAR0eOsgpWsQKARrSc11gSD1E4sOf2y6xlSTzcnZVqQBxvl_g_b-0TCqZOrw

Στυλιανού Μαρίνος(2012): Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα με χρήση φυσικών ορυκτών, Διδακτορική Διατριβή, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Σχολή Χημικών Μηχανικών τομέας Χημικών Επιστημών, Αθήνα

Μπουρλίβα Άννα Ι. (2013): Χρήση φυσικών αργίλων στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα και αστικά βιομηχανικά λύματα, Διδακτορική διατριβή, Αριστοτέλειο πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης- Τμήμα Γεωλογίας- Τομέας Ορυκτολογίας, Πετρολογίας, Κοιτασματολογίας, Θεσσαλονίκη

Θεοφάνους Ανδρέας (2012): Παρασκευή νανοσύνθετων Αργιλικών ορυκτών-Φωτοκαταλυτών για περιβαλλοντικές εφαρμογές, Πτυχιακή εργασία, Πανεπιστήμιο Πατρών- Τμήμα γεωλογίας- Τομέας ορυκτών πρώτων υλών, Πάτρα

Γουλιμής Αθ. & Κανδηλιώτης Μ. (2018): Τ.Ε.Ι Δυτικής Ελλάδας- Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών- Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε, Αφαίρεση Σιδήρου και Μαγγανίου από το πόσιμο νερό και τα υγρά απόβλητα με τη μέθοδο της ιοντοανταλλαγής με χρήση φυσικών αργίλων, Πτυχιακή εργασία, Πάτρα

ΛΑΖΑΡΑΤΟΥ, Χ.(2017).<<Απορρύπανση υδάτων με χρήση αργιλικών ορυκτών>>.1st ed. [ebook] Πάτρα: Πανεπιστήμιο Πατρών- Τμήμα Γεωλογίας- Τομέας Ορυκτών Πρώτων Υλών, p.8. Available at:

http://nemertes.lis.upatras.gr/jspui/bitstream/10889/10470/6/Nemertes_Lazaratou%28geo%29.pdf [Accesed 7 Sep. 2017]

Εικόνα 1: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου Air Striping. Copyrighted. Σύνδεσμος: https://www.researchgate.net/figure/2-Air-Stripping-Process-This-diagram-depicts-the-air-stripping-process-using-a-packed_fig7_265191596. Πηγή: <https://www.researchgate.net/>

Εικόνα 2: Σχηματική απεικόνιση της μεθόδου Pump and Treat. Copyrighted. Σύνδεσμος: https://www.researchgate.net/publication/226402816_Physical_and_Chemical_Groundwater_Remediation_Technologies Πηγή: <https://www.researchgate.net/>