



**ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΟ ΕΚΠΑΙΔΕΥΤΙΚΟ ΙΔΡΥΜΑ ΔΥΤΙΚΗΣ ΕΛΛΑΔΟΣ
ΣΧΟΛΗ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΚΩΝ ΕΦΑΡΜΟΓΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ Τ.Ε.**

ΠΤΥΧΙΑΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**ΑΦΑΙΡΕΣΗ ΣΙΔΗΡΟΥ ΚΑΙ ΜΑΓΓΑΝΙΟΥ ΑΠΟ
ΤΟ ΠΟΣΙΜΟ ΝΕΡΟ ΚΑΙ ΤΑ ΥΓΡΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ
ΜΕ ΤΗ ΜΕΘΟΔΟ ΤΗΣ ΙΟΝΤΟΑΛΛΑΓΗΣ ΜΕ
ΧΡΗΣΗ ΦΥΣΙΚΩΝ ΑΡΓΙΛΩΝ**

**ΓΟΥΛΙΜΗΣ ΑΘΑΝΑΣΙΟΣ
ΚΑΝΔΗΛΙΩΤΗΣ ΜΙΧΑΗΛ
ΕΠΟΠΤΕΥΩΝ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ: ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, ΑΝΑΠΛ.
ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ**

ΠΑΤΡΑ-ΑΠΡΙΛΙΟΣ 2018

ΤΑ ΜΕΛΗ ΤΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ:

- Δρ. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ ΓΕΩΡΓΙΟΣ, ΑΝΑΠΛΗΡΩΤΗΣ ΚΑΘΗΓΗΤΗΣ
- Δρ. ΠΑΝΑΓΙΩΤΑΡΑΣ ΔΙΟΝΥΣΙΟΣ, ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟΣ ΥΠΟΤΡΟΦΟΣ
- Δρ. ΘΕΟΔΩΡΟΠΟΥΛΟΥ ΜΑΡΙΑ, ΑΚΑΔΗΜΑΪΚΟΣ ΥΠΟΤΡΟΦΟΣ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά θα θέλαμε να εκφράσουμε την ευγνωμοσύνη μας και να δώσουμε τις βαθιές ευχαριστίες μας στους επιβλέποντες καθηγητές της πτυχιακής μας άσκησης, Δρ. Παναγόπουλο Γεώργιο, αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Μηχανολογίας και Δρ Παναγιωτάρα Διονύσιο, Ακαδημαϊκό Υπότροφο, οι οποίοι μας στήριξαν και μας καθοδήγησαν στη επίτευξη αυτής. Βρισκόντουσαν δίπλα μας κατά την πειραματική διαδικασία καθοδηγώντας μας με ακρίβεια. Οι συμβουλές τους ήταν διαφωτιστικές για την πορεία των μελετών μας. Στη συνέχεια θα θέλαμε να ευχαριστήσουμε τον Δρ. Παπούλη Δημήτριο, αναπληρωτή καθηγητή του τμήματος Γεωλογίας του Πανεπιστημίου Πατρών ο οποίος μας φιλοξένησε στο εργαστήριο του και μας διέθεσε τα αναγκαία πειραματικά όργανα. Επίσης δεν θα μπορούσαμε να παραλείψουμε τις οικογένειες μας. Ένα μεγάλο ευχαριστώ στους ανθρώπους που μας στήριξαν οικονομικά και ψυχολογικά σε αυτό το μεγάλο μας ταξίδι που λέγεται σπουδές. Οι συμβουλές τους και οι ιδέες τους ήταν αυτές που μας κατεύθυναν ενώ οι εμπειρίες τους και οι επιστημονικές τους γνώσεις ήταν η πηγή άντλησης σημαντικών πληροφοριών από τα προπτυχιακά μας χρόνια μέχρι και σήμερα.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	1
ΕΙΣΑΓΩΓΗ	2
1.1 Οργανοληπτικές παράμετροι	3
1.2 Φυσικοχημικές παράμετροι	3
1.3 Παράμετροι που αφορούν ανεπιθύμητες ουσίες.....	3
1.4 Τοξικές παράμετροι	4
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ	5
2.1 Γενικά	5
2.2 Τοξικότητα βαρέων μετάλλων.....	5
2.3 Ρύπανση υδάτων από βαρέα μέταλλα.....	6
2.4 Μαγγάνιο	6
2.4.1 Χρησιμότητα Μαγγανίου.....	7
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ	9
3.1 Μέθοδος Air Sparging	9
3.2 Μέθοδος Bio-Sparge.....	9
3.3 Μέθοδος Pump & Treat	10
3.4 Απορρύπανση με χρήση υλικών χαμηλού κόστους.....	11
3.4.1 Αφαίρεση σιδήρου και μαγγανίου από το νερό με χρήση υλικών χαμηλού κόστους	11
3.4.1.1 Επεξεργασία με φωσφορικά άλατα.....	11
3.4.1.2 Ιοντανταλλαγή	13
3.4.1.3 Αφαίρεση με χρήση φίλτρων	14
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΑΡΓΙΛΟΙ ΚΑΙ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ	17
4.1 Δομή και χαρακτηριστικά αργιλικών ορυκτών	17
4.2 Προσρόφηση βαρέων μετάλλων στους αργίλους	18
4.3 Παλυγορσκήτης	19
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΜΕΤΡΗΤΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ	21
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ	25
6.1 Ενεργοποίηση Παλυγορσκήτη.....	25
6.1.1 Ενεργοποίηση του Παλυγορσκήτη με Na ⁺	25
6.1.2 Ενεργοποίηση του Παλυγορσκήτη με Ca ⁺²	26
6.2 Πείραμα 1 ^ο – Χρόνος επαφής:	26
6.3 Πείραμα 2 ^ο – Διαφορετικός συνδυασμός g-ml	27
6.4 Πείραμα 3 ^ο – Διαφορετικές τιμές pH.....	28
6.5 Πείραμα 4 ^ο – Διαφορετικό θερμοκρασιακό εύρος.....	29
6.6 Πείραμα 5 ^ο – Διαφορετικές συγκεντρώσεις Mn.	30

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	32
7.1 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης του χρόνου επαφής	32
7.1.1 Αποτελέσματα για Na-παλυγορσκήτη	32
7.1.2 Αποτελέσματα για Ca-παλυγορσκήτη	33
7.2 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης μαγγανίου σε διάφορες αναλογίες μάζας αργλικού υλικού/όγκου υδατικού διαλύματος.....	34
7.2.1 Αποτελέσματα για Na παλυγορσκήτη	34
7.2.2 Αποτελέσματα για Ca παλυγορσκήτη.....	35
7.3 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης pH.....	36
7.3.1 Αποτελέσματα για Na-παλυγορσκήτη	36
7.3.2 Αποτελέσματα για Ca-παλυγορσκήτη	37
7.4 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης της θερμοκρασίας.....	38
7.4.1 Αποτελέσματα για Na-παλυγορσκήτη	38
7.4.2 Αποτελέσματα για Ca-παλυγορσκήτη	39
7.5 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης μαγγανίου για διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης.....	40
7.5.1 Αποτελέσματα για Na παλυγορσκήτη	40
7.5.2 Αποτελέσματα για Ca παλυγορσκήτη.....	41
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	42
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ	43

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στη παρούσα πτυχιακή εργασία μελετώνται οι μέθοδοι και τα υλικά ικανά να περιορίσουν ή και να εξαλείψουν τη ρύπανση των υδάτων. Πειραματικά αναλύθηκε και δοκιμάστηκε η μέθοδος απορρύπανσης με χρήση άργιλων και αργιλικών ορυκτών, τα οποία συντελούν υλικά χαμηλού κόστους. Πιο συγκεκριμένα έγινε χρήση παλυγορσκήτη ενεργοποιημένου με νάτριο και παλυγορσκήτη ενεργοποιημένου με ασβέστιο για την απομάκρυνση μαγγανίου, το οποίο ανήκει στα βαρέα μέταλλα, από το νερό. Ελέγχθηκε εργαστηριακά η παράμετρος του χρόνου επαφής, των διαφορετικών συνδιασμών γραμμαρίων παλυγορσκήτη και milligram υδατικού διαλύματος, του εύρους τιμών pH, της θερμοκρασίας, των διαφορετικών αρχικών συγκεντρώσεων μαγγανίου και καταγράφηκε η απόδοση προσρόφησης μαγγανίου για κάθε μια από αυτές.

Υπεύθυνη Δήλωση Σπουδαστών: Οι κάτωθι υπογεγραμμένοι σπουδαστές έχουμε επίγνωση του νόμου περί λογοκλοπής και δηλώνουμε υπεύθυνα ότι είμαστε συγγραφείς αυτής της Πτυχιακής Εργασίας, έχουμε δε 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 όνομά του και τη πηγή προέλευσης.

Ο σπουδαστής
(Ονοματεπώνυμο)
Μιχαήλ Κανδηλιώτης
.....

Ο σπουδαστής
(Ονοματεπώνυμο)
Αθανάσιος Γουλιμής
.....



ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως ρύπανση των υδάτων ορίζουμε την οποιαδήποτε ανεπιθύμητη αλλαγή στα φυσικά, χημικά και βιολογικά χαρακτηριστικά του νερού των θαλασσών, λιμνών ή ποταμών, η οποία είναι ή μπορεί να γίνει ζημιόγonos για τον άνθρωπο και τους υπόλοιπους φυτικούς και ζωϊκούς οργανισμούς αλλά και τις βιομηχανικές διαδικασίες και τις συνθήκες ζωής.

Η ρύπανση των υδάτων δημιουργείται με την απελευθέρωση ουσιών σε αυτά, οι οποίες είτε διαλύονται είτε κατακάθονται στον πυθμένα. Οι ρύποι αυτοί είναι πάρα πολλοί και αυτό γιατί στον υδάτινο ορίζοντα καταλήγουν και οι ρύποι από την ρύπανση της ατμόσφαιρας και του εδάφους μέσω των βροχών και της απορροής.

Με την απελευθέρωση στο νερό ενέργειας υπό την μορφή θερμότητας ή ραδιενέργειας δημιουργείται η θερμική ρύπανση των υδάτων η οποία προκαλεί άνοδο στην θερμοκρασία του νερού. Ρύπανση των υδάτων είναι δυνατόν να δημιουργηθεί από μικροοργανισμούς των οικιακών αποβλήτων, από οργανικές ουσίες όπως το πετρέλαιο και τα προϊόντα του και από τοξικά μέταλλα.

Η επιβίωση του ανθρώπου είναι άμεσα συνδεδεμένη με το πόσιμο νερό και γι αυτό η ανάπτυξη του πολιτισμού γινόταν κοντά σε λίμνες και θάλασσες.

Η βιομηχανική ανάπτυξη άρχισε με όλο και μεγαλύτερη απαίτηση για ενέργεια, πηγή της οποίας υπήρξε και το νερό. Βιομηχανικές διεργασίες, όπως η ψύξη και η πλύση, απαιτούσαν συνεχώς μεγαλύτερες ποσότητες νερού, ενώ ο αυξανόμενος πληθυσμός, ιδιαίτερα στις μεγάλες πόλεις, χρειαζόταν άφθονο, καθαρό και υγιεινό νερό. Η βιομηχανική χρήση του νερού για ψύξη καταλήγει στη θερμική ρύπανση του νερού. Κατά τη θερμική ρύπανση, μειώνεται το διαλυμένο οξυγόνο στο νερό, αυξάνεται η τοξικότητα των χημικών ρυπαντών, επιταχύνεται ο ρυθμός των φυσιολογικών λειτουργιών στους οργανισμούς και συχνά καταλήγουν στο θάνατο.

Σοβαρότερη όμως υπήρξε η χημική ρύπανση του νερού από βιομηχανικά απόβλητα, αστικά λύματα και γεωργικές απορροές. Και από τότε, ζούμε στην εποχή του αλλοιωμένου, ρυπασμένου περιβάλλοντος.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 : ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

1.1 Οργανοληπτικές παράμετροι

Οι οργανοληπτικές παράμετροι αναφέρονται στις φυσικές ιδιότητες του νερού (εμφάνιση νερού) και εκτιμώνται υποκειμενικά. Ωστόσο μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε και αριθμητικές τιμές για καλύτερη αξιολόγηση των αποτελεσμάτων ελέγχου.

- Χρώμα
- Οσμή
- Γεύση
- Θολερότητα

1.2 Φυσικοχημικές παράμετροι

- pH
- Αγωγιμότητα
- Αλκαλικότητα
- Χλωριόντα
- Πυρίτιο
- Θειικά
- Θερμοκρασία
- Ασβέστιο
- Μαγνήσιο
- Νάτριο
- Κάλιο
- Σκληρότητα
- Διαλυμένο οξυγόνο
- Στερεά

1.3 Παράμετροι που αφορούν ανεπιθύμητες ουσίες

- Οργανικές ενώσεις
- Λίπη-Έλαια-Ορυκτέλαια
- Φαινόλες
- Απορρυπαντικά
- Θρεπτικά συστατικά- ενώσεις αζώτου και φωσφόρου
- Ανόργανες ενώσεις: υδρόθειο, θειούχες ενώσεις, B, φθοριούχες , ιχνοστοιχεία (Fe, Mn, Cu, Zn, Ba)

1.4 Τοξικές παράμετροι

- Βαρέα μέταλλα (Hg, Cd, Pb, Cr, V, Ni, As, Se, Te)
- Κυανιούχες ενώσεις (CN⁻)
- Παρασιτοκτόνα και εξομοιούμενα προϊόντα: εντομοκτόνα, ζιζανιοκτόνα, μυκητοκτόνα, πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCBs)
- Πολυκυκλικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες – PAHs

Η τιμή των παραπάνω παραμέτρων δεν είναι μια σταθερή έννοια ή χαρακτηριστικό των υδάτων. Εξαρτώνται άμεσα από το γεωγραφικό υπόβαθρο της περιοχής και τις αντίστοιχες πηγές ρύπανσης.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 : ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

2.1 Γενικά

Ως βαρέα μέταλλα αναφέρονται συνήθως εκείνα που έχουν πυκνότητα μεγαλύτερη από 5,0 g/cm³, όπως το κάδμιο, ο κασσίτερος, το κοβάλτιο, ο μόλυβδος, ο χαλκός, ο χρυσός, ο ψευδάργυρος, κ.ά. Τα βαρέα μέταλλα έχουν φυσική γεωλογική προέλευση ή είναι αποτέλεσμα βιομηχανικής δραστηριότητας και ατμοσφαιρικής ρύπανσης. Επίσης, η έννοια επεκτείνεται και σε μεταλλοειδή όπως το αρσενικό και το αντιμόνιο. Έχουν προταθεί αρκετοί εξειδικευμένοι ορισμοί, ωστόσο κανείς δεν έχει λάβει ευρεία αποδοχή. Ορισμένα βαρέα μέταλλα έχουν εξειδικευμένες χρήσεις ή είναι ιδιαίτερα τοξικά και άλλα είναι απαραίτητα ως ιχνοστοιχεία για τον ανθρώπινο οργανισμό. 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 3,5g/cm³ έως 7g/cm³ 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

Ως τοξικά βαρέα μέταλλα εννοούνται εκείνα τα οποία σε μορφή ιόντων είναι τοξικά για τους ζωντανούς οργανισμούς. Η τοξικότητα που προκαλείται από τη λήψη βαρέων μετάλλων από το στόμα, από την εισπνοή ή από απορρόφηση – ειδικότερα του μολύβδου ή του υδραργύρου - αναφέρεται ως δηλητηρίαση από βαρέα μέταλλα. Τα συμπτώματα καθορίζονται από τον τύπο και τη διάρκεια της έκθεσης και είναι δυνατόν να εκδηλώνονται με τη μορφή δερματικών, πνευμονικών, νευρολογικών ή γαστρεντερικών διαταραχών. Τοξικό βαρύ μέταλλο είναι οποιοδήποτε σχετικά πυκνό μέταλλο ή μεταλλοειδές που σημειώνεται για την πιθανή τοξικότητα του, ιδιαίτερα σε περιβαλλοντικά πλαίσια. Ο όρος έχει ιδιαίτερη εφαρμογή στο κάδμιο, τον υδράργυρο, τον μόλυβδο και το αρσενικό, τα οποία εμφανίζονται στην κατάλογο της Παγκόσμιας Οργάνωσης Υγείας για τα 10 χημικά που εγκυμονούν σοβαρούς κινδύνους για τη δημόσια υγεία. Άλλα παραδείγματα περιλαμβάνουν το μαγγάνιο, το χρώμιο, το κοβάλτιο, το νικέλιο, τον χαλκό, τον ψευδάργυρο, το σελήνιο, το αντιμόνιο και το θάλλιο. Τα τοξικά βαρέα μέταλλα βρίσκονται φυσικά στη γη και συγκεντρώνονται ως αποτέλεσμα ανθρώπινων δραστηριοτήτων. Εισβάλλουν στους ιστούς των φυτών, των ζώων και των ανθρώπων μέσω της εισπνοής, της διατροφής και της χειρωνακτικής διακίνησης φορτίων. Κατόπιν συνδέονται και παρεμβαίνουν στη λειτουργία των ζωτικών κυτταρικών συστατικών. Οι τοξικές επιπτώσεις του αρσενικού, του υδραργύρου και του μολύβδου ήταν γνωστές στους αρχαίους, αλλά οι μεθοδικές μελέτες της τοξικότητας ορισμένων βαρέων μετάλλων χρονολογούνται στο 1868. Στους ανθρώπους, δηλητηρίαση από βαρέα μέταλλα είναι συνήθως αντιμετωπίζεται με τη χορήγηση χηλικών παραγόντων. Ορισμένα από αυτά που

θεωρούνται τοξικά βαρέα μέταλλα είναι απαραίτητα, σε μορφή ιχνοστοιχείων, για την ανθρώπινη υγεία.

2.3 Ρύπανση υδάτων από βαρέα μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα προέρχονται στην υδρόσφαιρα από την ατμόσφαιρα και την υδάτινη απορροή και στην περίπτωση των θαλασσών από τις εισαγωγές των ποταμών και των ρευμάτων. Γενικά, οι πηγές μόλυνσης μπορούν να αφορούν σε ανθρώπινες δραστηριότητες, όπως η απόρριψη στη θάλασσα αστικών λυμάτων, βιομηχανικών μεταλλευτικών και μεταλλουργικών αποβλήτων (π.χ. χυτήρια), γεωργοκτηνοτροφικών αποβλήτων, φυτοφαρμάκων και ζιζανιοκτόνων, κτηνοτροφικά απόβλητα καθώς και προϊόντα βυθοκόρησης. Η καύση απορριμμάτων αποτελεί σημαντικό παράγοντα εμπλουτισμού της ατμόσφαιρας σε σωματίδια που περιέχουν ενώσεις βαρέων μετάλλων και στη συνέχεια καταλήγουν στη θάλασσα μέσω της βροχής. Για παράδειγμα, τα πτητικά μέταλλα (Cd, Zn, Hg, Pb) τα οποία εκπέμπονται από αέρια καπνοδόχων, και οι ιπτάμενες τέφρες αυτών περιέχουν αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις σε As, Se και Cr τα οποία μπορούν να κατακρημνιστούν σε νερό και χόμα με ξηρή απόθεση. Επίσης να σημειωθεί πως η μόλυνση της θάλασσας με ενώσεις βαρέων μετάλλων μπορεί να οφείλεται και σε φυσικά αίτια, όπως διεργασίες που ελευθερώνουν μεγάλες ποσότητες αερίων, υγρών και στερεών ενώσεων και στοιχείων τα οποία εισέρχονται στη θάλασσα με διάφορες μηχανισμούς (απευθείας είσοδος, μεταφορά μέσω αέρα, ποταμών και βροχοπτώσεων). Κάποια από αυτά τα φυσικά φαινόμενα που προκαλούν αυτού του είδους τη μόλυνση είναι: Οι εκρήξεις ηφαιστειών, οι σεισμοί, οι πυρκαγιές, η διάβρωση των εδαφών, οι φυσικές αναβλύσεις πετρελαίου.

Πίνακας 2.1: Συγκέντρωση μετάλλων στη θάλασσα

Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα	Μέταλλο	mg/l στη θάλασσα
Mg	1.35×10^3	Cu	0.003
Ca	400	U	0.003
K	380	Mn	0.002
Sr	8.10	Co	2.7×10^{-4}
Li	0.18	Cd	1.1×10^{-4}
Al	0.01	Cr	5×10^{-5}
Fe	0.01	Hg	3×10^{-5}
Zn	0.01	Pb	3×10^{-5}
Ni	0.0054		

2.4 Μαγγάνιο

Το χημικό στοιχείο Μαγγάνιο (Manganese) είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 25 και ατομικό βάρος 54,9380. Έχει θερμοκρασία τήξης 1245 °C και θερμοκρασία βρασμού 1962 °C. Το σύμβολό του είναι **Mn**. Ανήκει στην ομάδα της 1ης κύριας σειράς των στοιχείων μετάπτωσης. Μπορεί να βρεθεί σε ελεύθερη μορφή στη φύση (συνήθως σε συνδυασμό με το σίδηρο) και σε πολλά μεταλλεύματα. Ως ελεύθερο στοιχείο, το μαγγάνιο είναι μέταλλο και έχει σημαντική βιομηχανική χρήση, όταν είναι σε κράματα, ειδικά στο ανοξείδωτο ατσάλι. Το μαγγάνιο αποτελεί περίπου 1000 ppm (0,1%) της επιφάνειας της Γης, άρα είναι το δωδέκατο πιο συνηθισμένο στοιχείο στην επιφάνειά της. Το έδαφος περιέχει 7 ως 9000 ppm μαγγανίου με μέσο όρο 440 ppm. Το θαλασσίνο νερό περιέχει μόνο 10 ppm μαγγανίου και η ατμόσφαιρα περιέχει 0,01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Κυριότερα ορυκτά του μαγγανίου είναι ο μαγγανίτης, ο ροδοχρωσίτης, ο πυρολουσίτης και ο κρυπτομέλας. Οι πιο συνηθισμένοι αριθμοί οξείδωσης του μαγγανίου είναι +2, +3, +4, +6 και +7, παρόλο που μπορούν να παρατηρηθούν όλοι οι

αριθμοί οξειδωσης μεταξύ του 0 και του +7. Το Mn^{2+} συνήθως «συναγωνίζεται» το Mg^{4+} σε βιολογικά συστήματα. Οι ενώσεις του μαγγανίου με αριθμό οξειδωσης +7 περιορίζονται στο οξείδιο του μαγγανίου (VII) (Mn_2O_7) και ενώσεις του έντονα μωβ υπερμαγγανικού ανιόντος MnO_4^- .

2.4.1 Χρησιμότητα Μαγγανίου

Το μαγγάνιο βρίσκεται σε μεγάλες ποσότητες στα φυτά και τα ζώα αλλά δεν ισχύει το ίδιο και στους ανθρώπινους ιστούς. Στην πραγματικότητα, η σημασία του μαγγανίου για την ανθρώπινη υγεία δεν είχε αξιολογηθεί έως την δεκαετία του 70 οπότε και καταγράφηκε και η πρώτη έλλειψη μαγγανίου σε άνθρωπο. Αν και η αξία του ιχνοστοιχείου αυτού ακόμη μελετάται από τους ερευνητές, σήμερα ξέρουμε ότι το μαγγάνιο έχει αντιοξειδωτικές ιδιότητες και είναι αναγκαίο για την ενεργοποίηση ενός αριθμού ενζύμων που επιτρέπουν στο σώμα να πέψει την τροφή. Το μαγγάνιο βοηθά στην απορρόφηση της βιταμίνης B1 (θειαμίνη) και της βιταμίνης E από τον οργανισμό και συνεργάζεται με όλες τις βιταμίνες του συμπλέγματος B για την καταπολέμηση της κατάθλιψης, του άγχους και άλλων διαταραχών του νευρικού συστήματος. Μελέτες για την σημασία του μαγγανίου εμπλέκουν το ιχνοστοιχείο αυτό σε διεργασίες όπως: η μετατροπή πρωτεΐνης και λίπους σε ενέργεια η ρύθμιση του σακχάρου του αίματος η δημιουργία χόνδρου και λιπαντικού υγρού για τις αρθρώσεις η πήξη του αίματος (δημιουργία προθρομβίνης μαζί με τη βιταμίνη K) η σύνθεση της αιμογλοβίνης η αύξηση της αντιοξειδωτικής δράσης του ενζύμου SOD (δυσμουτάση του υπεροξειδίου) η χρήση γλυκόζης από τον εγκέφαλο ο έλεγχος των νευροδιαβιβαστών Η μεγάλη σημασία του μαγγανίου για τις βιοχημικές διεργασίες του οργανισμού επίσης αναδεικνύεται από έρευνες που καταλήγουν στο ότι μπορεί να βοηθήσει στην πρόληψη της οστεοπόρωσης, στην αντιμετώπιση της κόπωσης και την ενίσχυση της μνήμης. Έχει επίσης υποστηριχθεί ότι το μαγγάνιο μπορεί να μειώσει τα περιστατικά δυσμηνόρροιας και να βελτιώσει τη λειτουργία του θυρεοειδή αδένου (η λειτουργία του θυρεοειδή εξαρτάται από την ισορροπία μεταξύ μαγγανίου και ιωδίου στον οργανισμό και η έλλειψη ενός από τα δύο μπορεί να οδηγήσει σε υποθυρεοειδισμό). Όσον αφορά την αντιοξειδωτική δράση του μαγγανίου, αυτή είναι λίγο πολύ ξεκάθαρη αφού η ύπαρξή του στον οργανισμό έχει αποδεδειγμένα συσχετιστεί με την αυξημένη δράση του ενζύμου SOD (δυσμουτάση του υπεροξειδίου) που καταπολεμά την καταστροφική οξείδωση από τις ελεύθερες ρίζες. Όπως είναι λογικό λοιπόν, το μαγγάνιο είναι αρκετά δημοφιλές στη θεραπεία μυϊκών κακώσεων και φλεγμονών. Συγκεκριμένα, τα άτομα με ρευματοειδή αρθρίτιδα έχουν αυξημένη ανάγκη για μαγγάνιο. Επίσης άτομα που πάσχουν από αρθρίτιδες μπορούν να επωφεληθούν αρκετά από το ιχνοστοιχείο αφού έχει βρεθεί ότι αυξάνει την δράση των συμπληρωμάτων γλυκοζαμίνης.

2.5 Σίδηρος

Ο σίδηρος είναι ένα στιλπνό, εύπλαστο, ελατό, ασημί-γκρι μέταλλο. Ανήκει στην όγδοη ομάδα του περιοδικού πίνακα. Συναντάται σε τέσσερις διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Οξειδώνεται όταν έρχεται επαφή σε επαφή με υγρό αέρα και διαλύεται ιδιαίτερα εύκολα σε αραιά οξέα. Ο σίδηρος είναι χημικώς ενεργός και αποτελείται από δύο κύριες σειρές χημικών ενώσεων: τις ενώσεις δισθενούς σιδήρου (II) και τις ενώσεις τρισθενούς σιδήρου (III). Όσον αφορά τις εφαρμογές του, ο σίδηρος είναι ο πλέον χρησιμοποιούμενος από τα μέταλλα, συμπεριλαμβανομένου του 95% της συνολικής παγκοσμίως παραγόμενης ποσότητας μετάλλων. Ο συνδυασμός χαμηλού κόστους και υψηλής αντοχής τον καθιστούν αναντικατάστατο. Χαρακτηριστικά παραδείγματα χρήσης του αποτελούν τα κουζίνα σκεύη,

αυτοκίνητα, μηχανήματα επεξεργασίας, φορτηγά πλοία και πολλά άλλα. Μερικές από τις μορφές που μπορεί να πάρει ο σίδηρος είναι ο χυτοσίδηρος, σφυρήλατος σίδηρος, ανθρακούχος χάλυβας, οξειδίο του σιδήρου και κράματα χάλυβα. Ο σίδηρος θεωρείται το δέκατο πιο άφθονο στοιχείο του σύμπαντος και το πιο άφθονο στοιχείο της γης (κατά μάζα 34,6%). Συγκεκριμένα η συγκέντρωση σιδήρου της γης κυμαίνεται σε υψηλά επίπεδα στο εσωτερικό του πυρήνα της (κράμα μεταλλικού σιδήρου-νικελίου), ενώ φτάνει το 5% στην εξωτερική κρούστα της. Ο σίδηρος κατά κύριο λόγο βρίσκεται σε διάφορα οξείδια όπως τα ορυκτά μαγνητίτης, αιματίτης και ταγονίτης. Η παγκόσμια παραγωγή νέου σιδήρου είναι πάνω από 500 εκατομμύρια τόνους ετησίως και ο ανακυκλωμένος σίδηρος προσθέτει άλλα 300 εκατομμύρια τόνους. Τα οικονομικά εφικτά αποθέματα σιδηρομεταλλευμάτων υπερβαίνουν τα 100 δισεκατομμύρια τόνους. Οι κύριες περιοχές εξόρυξης είναι η Κίνα, η Βραζιλία, η Αυστραλία, η Ρωσία και η Ουκρανία, με σημαντικές ποσότητες να εξορύσσονται στις ΗΠΑ, τον Καναδά, τη Βενεζουέλα, τη Σουηδία και την Ινδία. Αξίζει να σημειωθεί ότι είναι απαραίτητος για τα έμβια όντα του πλανήτη.

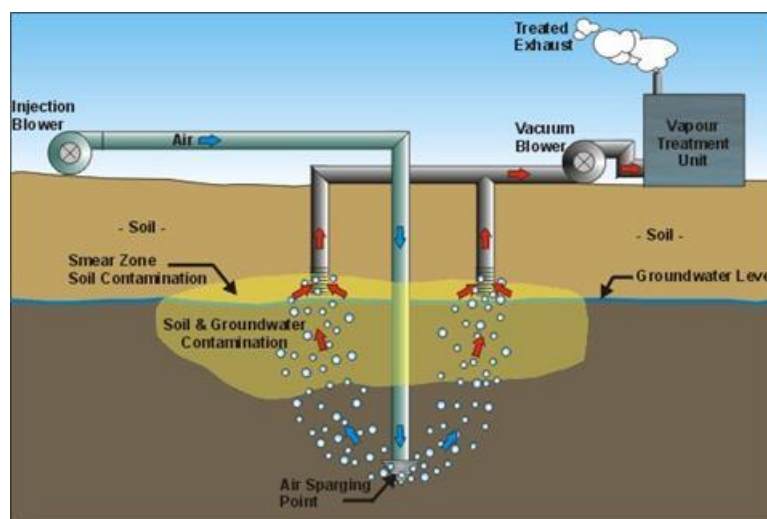
2.5.1 Χρησιμότητα Σιδήρου

Ο σίδηρος είναι ένα σημαντικό στοιχείο για τους έμβιους οργανισμούς της γης, συμπεριλαμβανομένου και των ανθρώπων. Είναι απαραίτητος για μια σειρά πολύ σύνθετων διεργασιών που εκτελούνται διαρκώς σε μοριακό επίπεδο και είναι απαραίτητες για την ανθρώπινη ζωή, όπως τη μεταφορά οξυγόνου στον οργανισμό. Επίσης, ο σίδηρος απαιτείται για την παραγωγή ερυθρών αιμοσφαιρίων (διαδικασία γνωστή ως αιμοποίηση) αλλά είναι ταυτόχρονα και μέρος της αιμοσφαιρίνης, δηλαδή της χρωστικής των ερυθρών αιμοσφαιρίων, που δεσμεύει το οξυγόνο και διευκολύνει έτσι τη μεταφορά από τους πνεύμονες μέσω των αρτηριών σε όλα τα κύτταρα σε όλο το σώμα. Μόλις παραδοθεί το οξυγόνο ο σίδηρος ως μέρος της αιμοσφαιρίνης δεσμεύει το διοξείδιο του άνθρακα το οποίο στη συνέχεια μεταφέρεται πίσω στον πνεύμονα από όπου εκπνέεται. Ο σίδηρος συμμετέχει επίσης στη μετατροπή του σακχάρου στο αίμα. Η μεταβολική αυτή ενέργεια είναι ζωτικής σημασίας για τους αθλητές, δεδομένου ότι επιτρέπει στους μυς να εργάζονται στο βέλτιστο επίπεδο κατά της διάρκεια της άσκησης. Η παραγωγή ενζύμων τα οποία παίζουν ζωτικό ρόλο στη παραγωγή νέων κυττάρων, αμινοξέων, ορμονών και νευροδιαβιβαστών, εξαρτάται επίσης από το σίδηρο. Ακόμη ο σίδηρος συμβάλει στη καλή λειτουργία του ανοσοποιητικού συστήματος και στην φυσιολογική γνωστική λειτουργία των παιδιών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 : ΜΕΘΟΔΟΙ ΑΠΟΡΡΥΠΑΝΣΗΣ ΤΩΝ ΥΔΑΤΩΝ

3.1 Μέθοδος Air Sparging

Η μέθοδος Air Sparging είναι η διαδικασία εισαγωγής αέρα στα υπόγεια νερά. Είναι μια σύνθετη εγκατάσταση καθώς απαιτείται γεώτρηση μεγάλου βάθους για την τοποθέτηση της. Συγκεκριμένα πραγματοποιούμε γεώτρηση βαθύτερη απ αυτή του υπογείου υδροφόρου. Έτσι καταφέρνουμε να έχουμε την εξαγωγή του θερμού αέρα χαμηλότερα από τα νερά ο οποίος θερμαίνει το υπέδαφος και εν συνεχεία τον υδροφόρο. Με αυτή τη διαδικασία επιτυγχάνουμε την δημιουργία υδρατμών με ανοδική πορεία μέσα στον υδροφόρο οι οποίοι παρασύρουν τους ρύπους σε μια ακόρεστη ζώνη. Στη συνέχεια με ένα διαφορετικό σύστημα γεωτρήσεων συλλέγονται σε ένα σύστημα υγροποίησης-εξάτμισης ώστε οι ρύποι να επανέλθουν σε υγρή μορφή και να φιλτραριστούν ενώ το καθαρό πλέον νερό να εξατμιστεί στην ατμόσφαιρα. Είναι αξιοσημείωτο να πούμε πως αυτή η μέθοδος έχει αρκετές βελτιώσεις και εξελίξεις (από Λαζαράτου, 2017).

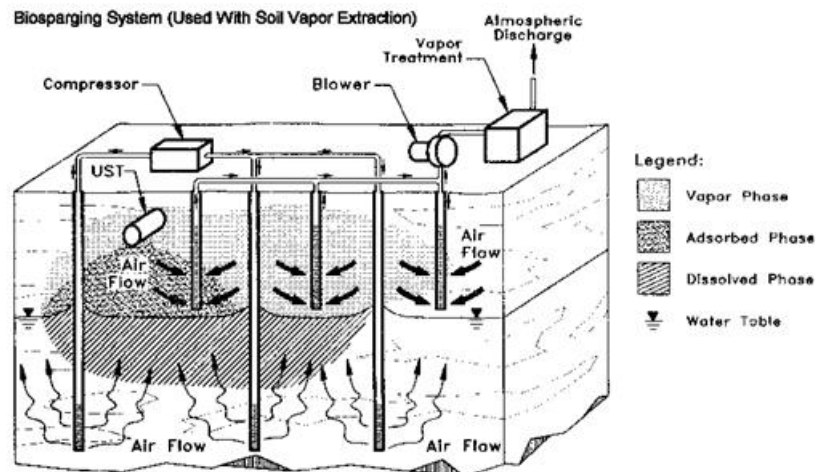


[1] Εικόνα 3.1: Μέθοδος Air Sparging για την απορρύπανση των υδάτων

3.2 Μέθοδος Bio-Sparge

Μια από τις αναβαθμίσεις της Air-sparging είναι η Bio-Sparge. Εδώ επίσης παρατηρούμε σωλήνες σε γεωτρήσεις προκειμένου να εισαχθεί ο αέρας από τον πάτο του υδροφόρου με τη διαφορά ότι πλέον έχουμε εισαγωγή ενός μείγματος αέρα, νερού, βακτηριδίων και θρεπτικών ουσιών. Απώτερος σκοπός της εγκατάστασης αυτής είναι η πλήρη εκμετάλλευση των βακτηριδίων τα οποία μαζί με τη βοήθεια των ουσιών δραστηριοποιούνται βιολογικά. Πρακτικά αυτό σημαίνει ότι τα βακτήρια καθώς κινούνται κατά μήκος της μολυσμένης ζώνης καταστρέφουν πολλούς από τους ρύπους και κυριότερα το πετρέλαιο. Μεγάλο θετικό της μεθόδου είναι ότι λόγω του κλειστού κύκλου που ακολουθεί η διαδικασία δεν απελευθερώνονται αέρια και επομένως δεν χρειάζεται φιλτράρισμα αυτών. Από την άλλη πλευρά όμως λόγω της βιοαποικοδόμησης απελευθερώνονται μεγάλες ποσότητες αζώτου και

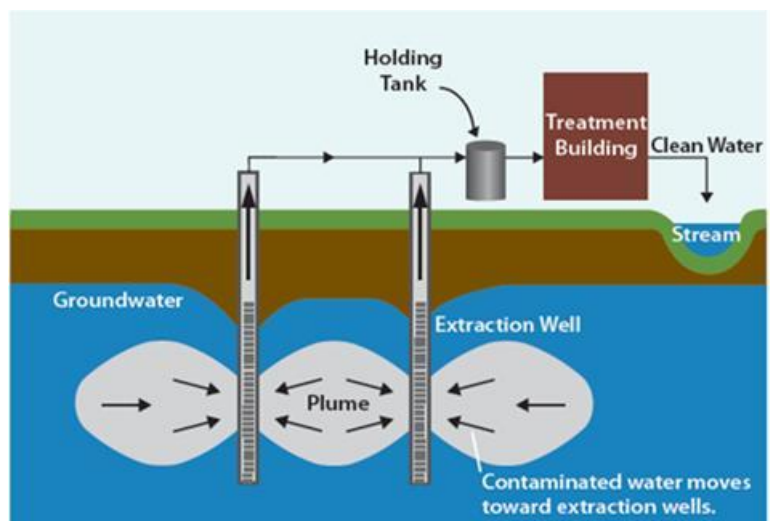
εξαιτίας του δυσχερούς αερισμού υπάρχει κίνδυνος να συμβεί αναερόβια αποσύνθεση που οδηγεί στη παραγωγή μεθανίου και υδροθείου. Αυτά είναι τα κύρια αίτια για την άσχημη οσμή του νερού. Επομένως απαιτείται η εφαρμογή της μεθόδου της βιολογικής αποκατάστασης υπόγειων υδροφορέων. Επιπλέον, κατά την εφαρμογή της μεθόδου στους υδροφορείς είναι δυσχερές ο έλεγχος των λοιπών συνθηκών που απαιτούνται για τη δράση των μικρο-οργανισμών (θερμοκρασία, pH, παροχή θρεπτικών ουσιών κλπ), με συνέπεια η αποτελεσματικότητα της μεθόδου να είναι μικρή. Έτσι, η μέθοδος αυτή σπανίως χρησιμοποιείται για την απορρύπανση υδροφορέων ή χρησιμοποιείται σε συνδυασμό με κάποια άλλη μέθοδο απορρύπανσης (από Λαζαράτου, 2017).



[2] Εικόνα 3.2: Μέθοδος Bio-Sparge για την απορρύπανση των υδάτων

3.3 Μέθοδος Pump & Treat

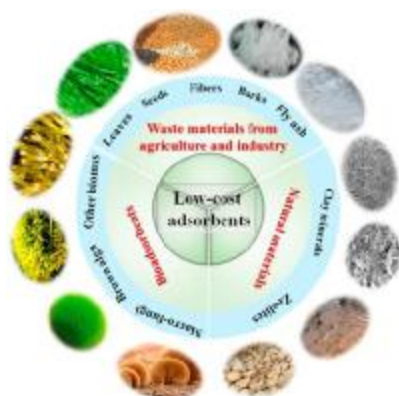
Χρησιμοποιούμε τη μέθοδο αυτή για τον καθαρισμό των υπογείων υδροφόρων όπου έχουν μολυνθεί με διαλυμένους ρύπους (χημικά-οργανικά-μεταλλικά διαλύματα). Αποτελείται από ένα σύστημα γεωτρήσεων που οδηγούν τα μολυσμένα νερά σε μια επιφανειακή μονάδα απορρύπανσης και έπειτα με τη βοήθεια ενός άλλου συστήματος γεωτρήσεων ξαναδιοχετεύονται στο έδαφος. Ο αριθμός των γεωτρήσεων διαφέρει από εγκατάσταση σε εγκατάσταση και είναι ανάλογος της έκτασης του υδροφόρου καθώς και της ρύπανσής του όπως επίσης διαφέρουν και οι δεξαμενές καθαρισμού (ενεργού άνθρακα, απλών φίλτρων, air-stripping). Συνεπώς είναι κατανοητό πως το κόστος της είναι ιδιαίτερα υψηλό και ασύμφορο σε μεγάλες εκτάσεις (από Λαζαράτου, 2017).



[3] Εικόνα 3.3: Μέθοδος Pump and Treat με δύο γεωτρήσεις άντλησης

3.4 Απορρύπανση με χρήση υλικών χαμηλού κόστους

Σύγχρονες μελέτες έχουν δείξει ότι ένα μεγάλο ποσοστό ρύπων που συνοδεύονται με τα υπόγεια νερά αποτελείται από ένα εύρος οργανικών και ανόργανων υλών (φυτοφάρμακα, βαρέα μέταλλα, αμμώνιο κτλ) λόγω της εκτεταμένης χρήσης τους στις βιομηχανίες. Όλες οι παραπάνω μέθοδοι είναι ιδιαίτερα αξιόλογες και αποτελεσματικές όμως δεν είναι ικανές να εξαλείψουν τέτοιου είδους ρύπους. Επομένως γεννιέται η ανάγκη για μια νέα μέθοδο απορρύπανσης. Η επιστήμη βρήκε την λύση στο πρόβλημα αυτό μέσω κοινών φυσικών και αγροτικών προϊόντων καθώς και σε ορυκτά προϊόντα όπως είναι οι ζεόλιθοι και οι άργιλοι. Τέτοια υλικά βοηθούν στο έργο της απορρύπανσης χάρις τις φυσικές τους ιδιότητες όπως η ικανότητά τους να ανταλλάσσουν ιόντα και να απορροφούν στην επιφάνεια τους διάφορους τύπους ρύπων. Η απόδοση τους εξαρτάται άμεσα από τις περιβαλλοντικές συνθήκες όπως το pH και η θερμοκρασία επομένως η μελέτες για την πλήρη και σωστή αξιοποίηση τους συνεχίζονται ακόμα. Εδώ πρέπει να σημειωθεί πως το κόστος αυτών των υλικών είναι ιδιαίτερα χαμηλό που τα καθιστά μια σημαντική μέθοδο απορρύπανσης των υδάτων (από Λαζαράτου, 2017).



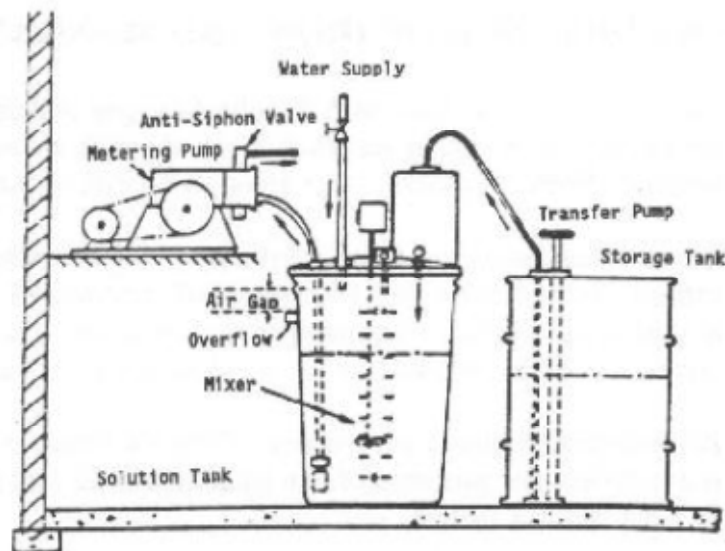
[4] Εικόνα 3.4: Χαμηλού κόστους προσροφητικά υλικά

3.4.1 Αφαίρεση σιδήρου και μαγγανίου από το νερό με χρήση υλικών χαμηλού κόστους

3.4.1.1 Επεξεργασία με φωσφορικά άλατα

Το φωσφορικό άλας μπορεί να προστεθεί σε πηγή νερού προκειμένου να καλύψει τις επιδράσεις της αυξημένης συγκέντρωσης σιδήρου σε αυτήν. Η μέθοδος αυτή έχει αποτέλεσμα σε περιπτώσεις όπου η πηγή νερού περιέχει λιγότερο από 0,3 ppm σιδήρου ή 0,1 ppm μαγγανίου.

Το φωσφορικό άλας καθυστερεί την καθίζηση του οξειδωμένου μαγγανίου και σιδήρου, μειώνοντας σημαντικά το στρώμα επικάθησης που σχηματίζεται στους αγωγούς. Η αντίδραση αυτή ονομάζεται **απομόνωση** (Sequestration). Τα ιόντα σιδήρου ή μαγγανίου περιβάλλονται από μια αλυσίδα φωσφορικών μορίων και έτσι δεν τους επιτρέπεται να γίνουν ιζήματα στο νερό.



[5] **Εικόνα 3.5:** Σύστημα απομόνωσης (sequestration) σιδήρου και μαγγανίου

Το πυροφωσφορικό, το τριπολυφωσφορικό και το μεταφωσφορικό άλας μπορούν επίσης να είναι αποτελεσματικά ως μέσα απομόνωσης. Ωστόσο το πιο αποτελεσματικό μέσο απομόνωσης φαίνεται να είναι το φωσφορικό νάτριο για χαμηλές συγκεντρώσεις σιδήρου και μαγγανίου στο νερό. Η κατάλληλη δόση και ο κατάλληλος τύπος φωσφορικού άλατος θα πρέπει να επιλέγονται έπειτα από μια σειρά δοκιμών (bench-scale testing).

Το σημείο τροφοδοσίας του φωσφορικού άλατος θα πρέπει να απέχει όσο το δυνατόν περισσότερο από το σημείο τροφοδοσίας χλωρίου στο νερό, καθώς επίσης να βρίσκεται και μπροστά από αυτό. Σε αντίθετη περίπτωση υπάρχει η πιθανότητα ο σίδηρος και το μαγγάνιο να οξειδώνονται με το χλώριο πριν η απομόνωση λάβει χώρα προκαλώντας έτσι τη δημιουργία ιζημάτων σιδήρου και μαγγανίου.

Η διάταξη τροφοδοσίας φωσφορικού άλατος είναι παρόμοια με τη διάταξη τροφοδοσίας φθορίου. Αποτελείται από μια δεξαμενή αποθήκευσης, μια δεξαμενή διαλύματος, μια αντλία τροφοδοσίας και έναν ελεγκτή υπεύθυνο για το ρυθμό τροφοδοσίας. Η δεξαμενή αποθήκευσης και η δεξαμενή διαλύματος θα πρέπει να περιέχουν τουλάχιστον 10 ppm ελεύθερου χλωρίου έτσι ώστε να αποφευχθεί η ανάπτυξη βακτηριδίων (το φωσφορικό άλας είναι μια εξαιρετική πηγή τροφής για τα βακτήρια).

Διαλύματα φωσφορικού άλατος μπορούν να παρασκευαστούν από σκόνη μέσα σε ένα σύστημα κορεσμού, παρόμοιο με αυτό που χρησιμοποιείται για την παρασκευή ξηρών φθοριούχων διαλυμάτων (fluoridation-Φθορίωση). Όσα φωσφορικά διαλύματα περιέχουν περισσότερο από μισή λίβρα φωσφορικού άλατος ανά γαλόνι (60 ppm) είναι πιθανό να είναι πολύ παχύρρευστα. Είναι σημαντικό οποιαδήποτε παραγόμενο διάλυμα να χρησιμοποιείται μέσα σε διάστημα 48 ωρών από τη στιγμή παραγωγής τους, καθώς τα πολυφωσφορικά

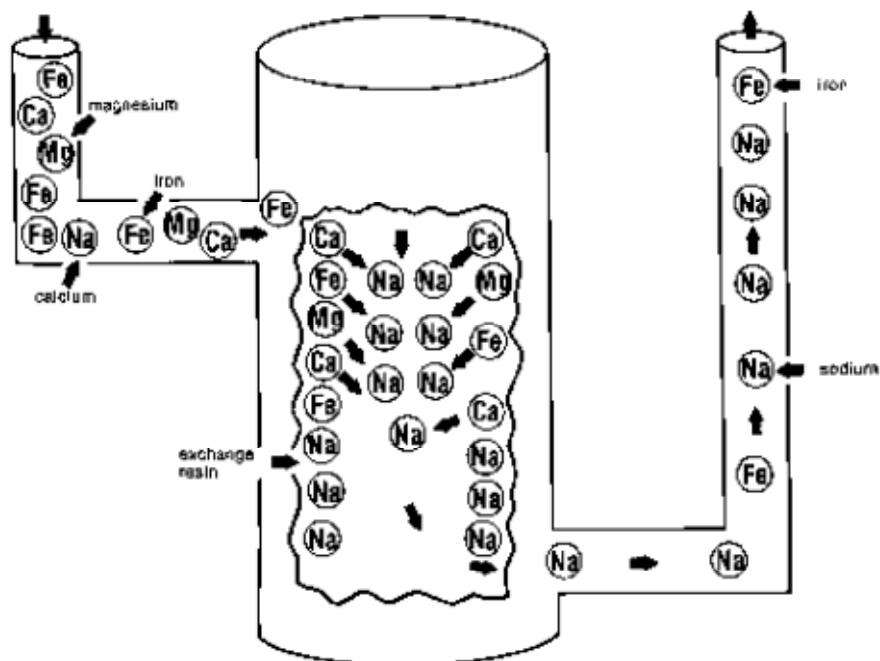
τείνουν να διασπώνται σε ορθοφωσφορικά, τα οποία είναι λιγότερο αποτελεσματικά στο να αποτρέπουν τη δημιουργία «αποθηκών» μαγγανίου.

Η ποσότητα φωσφορικών αλάτων που απαιτείται για την απομόνωση του σιδήρου και του μαγγανίου γενικά πρέπει να είναι δύο μέρη φωσφορικού (ως προϊόν) για ένα μέρος σιδήρου και μαγγανίου. Επίσης, είναι σημαντικό να διατηρείται ένα υπολειμματικό χλώριο καθ' όλη τη διάρκεια του συστήματος διανομής για τον έλεγχο της βακτηριδιακής ανάπτυξης. Το υπολειμματικό χλώριο πρέπει να είναι μεγαλύτερο από 0,2 ppm στο πιο απομακρυσμένο τμήμα της εγκατάστασης.

Εάν ο συνολικός χρόνος κράτησης στο σύστημα διανομής υπερβεί τις 72 ώρες, τα φωσφορικά άλατα ενδέχεται να σπάσουν και να απελευθερώσουν το σίδηρο και το μαγγάνιο στα εξωτερικά τμήματα της εγκατάστασης. Συνεπώς εάν υπερβούμε τον επιθυμητό χρόνο κράτησης τα φωσφορικά άλατα ίσως δεν είναι δυνατό να επιλύσουν το πρόβλημα με το σίδηρο και το μαγγάνιο.

3.4.1.2 Ιονταλλαγή

Η ιονταλλαγή είναι μια μέθοδος επεξεργασίας του νερού κατά την οποία αφαιρούνται ένας ή περισσότεροι ανεπιθύμητοι ρύποι από το νερό μέσω της ανταλλαγής τους με άλλες επιθυμητές ή λιγότερο ανεπιθύμητες ουσίες. Τόσο ο ρύπος όσο και η ουσία που θα ανταλλαχθεί με αυτόν πρέπει να διαλύονται στο νερό και να έχουν τον ίδιο τύπο ηλεκτρικού φορτίου. Ένα παράδειγμα ιονταλλαγής είναι η διαδικασία που ονομάζεται «αποσκλήρυνση νερού».



[6] Εικόνα 3.6: Ιονταλλακτική ρητίνη

Όταν οι μολυσματικοί παράγοντες διαλύονται στο νερό τυπικά σχηματίζουν ιόντα. Τα ιόντα είναι ηλεκτρικά φορτισμένα τμήματα μιας χημικής ένωσης. Υπάρχει ισορροπία θετικών και αρνητικά φορτισμένων ιόντων στις φυσικές πηγές νερού. Όταν οι ρύποι είναι διαλυμένοι στο νερό, τότε το νερό παρουσιάζεται ιδιαίτερα διαυγές. Όταν το νερό είναι θολό ή χρωματισμένο είναι πιθανό ορισμένοι ή όλοι οι ρύποι να βρίσκονται σε στερεή μορφή. Οι ρύποι υπό στερεή

μορφή δεν προορίζεται να απομακρυνθούν μέσω της διαδικασίας ιοντοανταλλαγής και χρειάζονται περαιτέρω επεξεργασία για να απομακρυνθούν.

Το ηλεκτρικό φορτίο σε ένα ιόν μπορεί να είναι θετικό ή αρνητικό. Ο όρος Valence (σθένος) χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη κατηγορία του ηλεκτρικού φορτίου σε ένα διαλυμένο ιόν όπως το θετικό-2 ή το θετικό-3. Εάν ένας ρύπος έχει ένα θετικό φορτίο τότε θα ονομάζεται κατιόν και θα αφαιρείται με χρήση ενός μέσου ιοντοανταλλαγής που ονομάζεται ρητίνη ανταλλαγής κατιόντων. Εάν ένας ρύπος έχει αρνητικό φορτίο, θα ονομάζεται ανιόν και το κατάλληλο μέσω επεξεργασίας θα ονομάζεται ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων.

Προκειμένου να γίνει αποσκλήρυνση του νερού θα πρέπει να χρησιμοποιήσουμε μια αποσκλήρυντική συσκευή. Η συσκευή αυτή συνήθως αποτελείται από δύο ή τρεις δεξαμενές. Η μικρότερη εξ' αυτών δεξαμενή περιέχει άλας καλίου ή άλας νατρίου το οποίο χρησιμοποιείται για την «αναγέννηση» του μέσου ρητίνης. Η μεγαλύτερη δεξαμενή περιέχει το μέσω καθαρισμού το οποίο ονομάζεται ρητίνη ανταλλαγής κατιόντων. Κατά τη φυσιολογική λειτουργία του αποσκλήρυντή το ακατέργαστο νερό διέρχεται από τη ρητίνη ανταλλαγής κατιόντων της μεγάλης δεξαμενής. Εκεί τα ιόντα ασβεστίου (Ca^{++}), μαγνησίου (Mg^{++}), σιδήρου (Fe^{++}) και μαγγανίου (Mn^{++}) ανταλλάσσονται με τα ιόντα νατρίου ή καλίου τα οποία έχουν αποθηκευτεί προσωρινά στους πόρους της ρητίνης κατά έναν προηγούμενο κύκλο «αναγέννησης». Στην πραγματικότητα, κάθε ιόν ρύπου με valence θετικό-2 και μεγαλύτερο θα απομακρυνθεί από τη συσκευή αποσκλήρυνσης του νερού.

Όσο ο αποσκλήρυντής αφαιρεί τη σκληρότητα που προκύπτει από τα μέταλλα, νάτριο και το κάλιο δίνονται πίσω στο νερό. Παρακάτω παρουσιάζεται η συγκέντρωση νατρίου και καλίου που θα προστεθεί στον όγκο ακατέργαστου νερού εάν 10 mg/L σκληρότητας αφαιρεθούν.

<u>Σκληρότητα που αφαιρέθηκε</u>	<u>Na⁺ ή K⁺ που προστέθηκε</u>	
10 mg/L ως CaCO ₃	Νάτριο (Na ⁺) προστιθέμενο	=4,6 mg/L
10 mg/L ως CaCO ₃	Κάλιο (K ⁺) προστιθέμενο	=7,6 mg/L

Για κάθε 10 άτομα (ιόντα) σκληρότητας (calcium, magnesium) προσθέτουμε 20 άτομα (ιόντα) νατρίου ή καλίου.

Έπειτα από συγκεκριμένη χρήση της συσκευής αποσκλήρυνσης η ικανότητα απομάκρυνσης της ρητίνης ιοντοανταλλαγής εξασθενεί και θα πρέπει να αναγεννηθεί. Η διαδικασία αναγέννησης αρχίζει συνήθως με ταχεία πλύση της ρητίνης προς απομάκρυνση λεπτών σωματιδίων που έχουν προσκολληθεί από το νερό κατά τη διαδικασία αποσκλήρυνσης. Αυτή η πλύση αποτελεί μια φυσική μέθοδο καθαρισμού της ρητίνης, παρά ταύτα δεν αναγεννά την ικανότητα της να απομακρύνει μολυσματικούς παράγοντες. Καθώς η διαδικασία συνεχίζεται μειώνεται σημαντικά ο ρυθμός ροής της πλύσης και άλμη προστίθεται στο πλυστικό μέσο. Το νάτριο ή το κάλιο που προέρχεται από την άλμη διαπερνά τους πόρους της ρητίνης και εκτοπίζει τους ρύπους που έχουν αποκολληθεί από αυτήν κατά την προηγούμενη διαδικασία. Έπειτα από περίπου 20 λεπτά η εναπομένουσα άλμη μαζί με τους ρύπους ξεπλένονται από τη δεξαμενή ρητίνης και απορρίπτονται σε συγκεκριμένο μέρος απόρριψης. Σε αποσκλήρυντικά συστήματα μίας μόνο υψηλής δεξαμενής η διαδικασία αποσκλήρυνσης σταματά κατά τη διαδικασία αναγέννησης της ρητίνης, ενώ σε συστήματα δύο ψηλών δεξαμενών μπορεί να γίνεται αποσκλήρυνση σε μία δεξαμενή όσο στην άλλη γίνεται αναγέννηση της ρητίνης και το αντίστροφο. Είναι σημαντικό να περιορίζεται όσο γίνεται η χρήση άλμης ενώ παράλληλα διατηρείται η αποδοτικότητα της συσκευής αποσκλήρυνσης νερού, καθώς η άλμη είναι πιθανό να μολύνει τα υπόγεια νερά.

3.4.1.3 Αφαίρεση με χρήση φίλτρων

Η αφαίρεση του σιδήρου και του μαγγανίου από το πόσιμο νερό με φίλτρα, αντί της απομόνωσης, συνιστάται εάν το νερό περιέχει πάνω από 0,3 ppm σιδήρου ή 0,05 ppm μαγγανίου αντιστοίχως. Τα στοιχεία αυτά μπορούν να απομακρυνθούν με τη διαδικασία της αποσκλήρυνσης του νερού, αλλά συνήθως απομακρύνονται με τη τεχνική της διήθησης αφού πρώτα έχει προηγηθεί οξείδωση (με αέρα, υπερμαγγανικό κάλιο ή χλώριο). Τα φίλτρα βαρύτητας και πίεσης χρησιμοποιούνται επίσης για τον ίδιο σκοπό, με τα φίλτρα πίεσης να είναι τα πιο δημοφιλή.

-Οξείδωση με αερισμό

Ο σίδηρος οξειδώνεται εύκολα με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Ο αερισμός παρέχει το διαλυμένο οξυγόνο που απαιτείται για τη μετατροπή των διαλυτών μορφών μαγγανίου και σιδήρου σε αδιάλυτες οξειδωμένες. Σημειώνεται ότι χρειάζονται 0,14 ppm διαλελυμένου οξυγόνου για την οξείδωση 1 ppm σιδήρου και 0,27 ppm διαλελυμένου οξυγόνου για την οξείδωση 1 ppm μαγγανίου. Ο αερισμός απαιτεί προσεκτικό έλεγχο της ροής του νερού μέσω της διαδικασίας. Αν η ροή του νερού είναι πολύ μεγάλη, δεν παρέχεται αρκετός αέρας για την οξείδωση του σιδήρου και του μαγγανίου. Αν η ροή είναι πολύ μικρή, το νερό μπορεί να κορεστεί με διαλυμένο οξυγόνο και, συνεπώς, να διαβρωθούν στο σύστημα διανομής. Το διαβρωτικό νερό μπορεί να οδηγήσει σε αυξημένο μόλυβδο και χαλκού στις βρύσες των πελατών.

Κατά τη διάρκεια του αερισμού μπορεί να αναπτυχθούν λάσπες στον εξοπλισμό του αερισμού και εάν αυτές οι λάσπες δεν απομακρυνθούν έγκαιρα μπορεί να προκαλέσουν προβλήματα γεύσης και οσμής στο νερό. Η ανάπτυξη της λάσπης μπορεί να αποτραπεί με την προσθήκη χλωρίου στη κεφαλή της μονάδας επεξεργασίας. Η διαδικασία θα πρέπει να επιθεωρείται τακτικά για να αντιμετωπίζονται τα προβλήματα εγκαίρως.

Μπορούμε να τοποθετήσουμε μια λεκάνη συγκράτησης μετά τον εξοπλισμό του αερισμού ώστε να πετύχουμε την πλήρη οξείδωση. Είναι όμως σημαντικό οι λεκάνες αυτές να καθαρίζονται τακτικά για να αποφευχθεί η συσσώρευση ιλύος.

Αντί αυτού όμως μπορούμε να διαθέσουμε περαιτέρω χρόνο κράτησης στα φίλτρα της κεφαλής για την αποφυγή προσθήκης ξεχωριστής δεξαμενής. Επομένως πριν την διήθηση απαιτείται χρόνος τουλάχιστον 20 λεπτών για την ολοκλήρωση της αντίδρασης ανάλογα και το pH του νερού. Μετά την οξείδωση του σιδήρου και του μαγγανίου, το νερό πρέπει να φιλτραριστεί για να απομακρυνθεί ο ιζηματοποιημένος σίδηρος και το μαγγάνιο.

Η οξείδωση του σιδήρου και του μαγγανίου με τον αέρα είναι μακράν η πιο αποδοτική μέθοδος χωρίς χημικό κόστος. Ωστόσο, υπάρχουν και τα μειονεκτήματα. Η διαδικασία της οξείδωσης μπορεί να επιβραδυνθεί και η δεξαμενή αντίδρασης πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη (εάν υπάρχουν υψηλά επίπεδα μαγγανίου). Επιπλέον, μικρές μεταβολές στην ποιότητα του νερού μπορεί να επηρεάσουν το pH του και ο ρυθμός οξείδωσης μπορεί να επιβραδυνθεί σε σημείο όπου η ικανότητα της εγκατάστασης για την αφαίρεση σιδήρου και μαγγανίου μειώνεται σημαντικά.

-Οξείδωση με χλώριο

Ο σίδηρος και το μαγγάνιο στο νερό μπορούν επίσης να οξειδωθούν με χλώριο, μετατρέποντας το υδροξείδιο του σιδήρου και το διοξείδιο του μαγγανίου. Το κατακρημνισθέν υλικό μπορεί στη συνέχεια να απομακρυνθεί με διήθηση. Όσο υψηλότερη είναι η ποσότητα τροφοδοτούμενου χλωρίου, τόσο ταχύτερη είναι η αντίδραση. Οι περισσότερες εγκαταστάσεις επεξεργασίας χρησιμοποιούν 1 - 2 μέρη χλωρίου σε 1 μέρος σιδήρου για να επιτευχθεί η οξείδωση. Όταν χρησιμοποιείτε αυτή η διαδικασία σε νερό που περιέχει οργανικές ουσίες, όπως ολικός οργανικός άνθρακας (TOC) ή το φυσικό οργανικό υλικό (NOM), η πιθανότητα δημιουργίας υποπροϊόντων απολύμανσης (DBP) αυξάνεται.

-Οξείδωση με υπερμαγγανικό άλας

Η χρήση του υπερμαγγανικού καλίου για την οξείδωση του σιδήρου ή του μαγγάνιου είναι αρκετά συνηθισμένη στη Μινεσότα των Η.Π.Α. Το υπερμαγγανικό κάλιο οξειδώνει το σίδηρο και το μαγγάνιο στις αδιάλυτες καταστάσεις τους. Η δόση πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη για να οξειδώσει όλο το μαγγάνιο, αλλά όχι πάρα πολύ μεγάλη, καθώς αυτό θα παράγει ένα ροζ χρώμα στο νερό στο σύστημα διανομής. Η παρακολούθηση του νερού που θα υποβληθεί σε θεραπεία θα δείξει εάν απαιτούνται προσαρμογές των χημικών τροφοδοτικών. Το υπερμαγγανικό κάλιο είναι τυπικά περισσότερο αποτελεσματικό στην οξείδωση του μαγγάνιου από τον αερισμό ή την χλωρίωση.

Όταν οξειδώνεται με υπερμαγγανικό κάλιο, η λειτουργία των φίλτρων γίνεται σημαντική καθώς η αντίδραση συνεχίζεται επίσης στο μέσο φιλτραρίσματος. Τα απλά-χρησιμοποιούμενα φίλτρα (άμμος) θα απομακρύνουν το σίδηρο και το μαγγάνιο εάν η συνδυασμένη συγκέντρωση είναι κάτω από 1 ppm. Υψηλότερες συγκεντρώσεις απαιτούν διαφορετικό τύπο υλικών φίλτρου (πράσινα και άλλα) και διαφορετικές μεθόδους λειτουργίας. Το υπερμαγγανικό κάλιο χρησιμοποιείται συχνά με πράσινο μαγγάνιο, ένα κοκκώδες υλικό που είναι φορτισμένο με υπερμαγγανικό κάλιο μετά τη διαδικασία πλύσης. Αυτή η μέθοδος επιτρέπει την διαδικασία οξείδωσης να ολοκληρωθεί στο ίδιο το φίλτρο και αποτελεί ένα ρυθμιστή για να αποφύγετε ροζ νερό μέσα διανομή. Μετά το ξέπλυμα του φίλτρου, ανανεώνεται για ένα χρονικό διάστημα με υψηλό επίπεδο υπερμαγγανικού πριν από την επαναφορά του σε λειτουργία.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 : ΑΡΓΙΛΟΙ ΚΑΙ ΑΡΓΙΛΙΚΑ ΟΡΥΚΤΑ

Με τον γενικό όρο Άργιλος αναφερόμαστε σε συνδυασμό ενός ή περισσότερων αργιλικών ορυκτών, δηλαδή ένυδρων αργιλοπυριτικών ορυκτών, τα οποία έχουν υπολείμματα μεταλλικών οξειδίων καθώς και οργανικής ύλης.

Ο άργιλος προέρχεται από τη φθορά πετρωμάτων κυρίως πυριτιούχων, εξαιτίας της παρουσίας ανθρακικών οξέων, άλλων διαλυτών, κίνησης νερού και αέρα στην ατμόσφαιρα, ροή ποταμών αλλά και λόγω αιτιών οι οποίες προκαλούν πιέσεις και έντονες αυξομειώσεις της θερμοκρασίας των πετρωμάτων. Ως αποτέλεσμα των παραπάνω αιτιών, τα πετρώματα διαλύονται σε πολύ λεπτά σωματίδια.

Ο άργιλος βρίσκεται στο έδαφος και στο υπέδαφος υπό μορφή κοιτασμάτων. Τα κοιτάσματα διαφέρουν μεταξύ τους ως προς την ποιότητα, την καθαρότητα, το χρώμα και τη σύνθεση.

Ανάλογα με τις ιδιότητες του ο άργιλος διακρίνεται σε δύο κατηγορίες:

- Καθαρός άργιλος ή καολίνης: Περιέχει ξένες ουσίες ή προσμίξεις σε πολύ μικρή πυκνότητα, οι οποίες καθιστούν το σημείο τήξης του πάντοτε μεγαλύτερο των 1600 °C.
- Αδιάβροχος άργιλος ή πορσελάνη: Περιέχει συστατικά τα οποία υαλοποιούνται σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 1150 °C με αποτέλεσμα να γίνεται αδιαβροχοποίηση της μάζας.

Εδώ και χρόνια οι άργιλοι χρησιμοποιούνται σε πολλές εφαρμογές όπως στην εύρεση κλασμάτων πετρελαίου, την κατασκευή κεραμικών αλλά και σε μηχανικές εφαρμογές (Jasmund et al., 1993).

4.1 Δομή και χαρακτηριστικά αργιλικών ορυκτών

Τα αργιλικά ορυκτά σχηματίζονται σε ηφαιστιακές αποθέσεις, γεωθερμικά πεδία, ηπειρωτικά και θαλάσσια ιζήματα και αποσαθρωμένα πετρώματα. Η δομή τους συνίσταται από ένα οκταεδρικό και ένα τετραεδρικό στρώμα. Η τελική τους δομή προκύπτει από την εξής στοιβαξη των στρωμάτων:

- Ένα τετραεδρικό και ένα οκταεδρικό στρώμα (1:1)
- Δύο τετραεδρικά και ένα οκταεδρικό στρώμα (2:1)

Το τετραεδρικό στρώμα αποτελεί την πρώτη κύρια δομική μονάδα των αργιλικών ορυκτών και έχει ως κεντρικό κατιόν το Si^{4+} το οποίο μπορεί να αντικατασταθεί από Al^{3+} ή Fe^{2+} (Bergaya et al., 1991).

Το οκταεδρικό στρώμα αποτελεί τη δεύτερη δομική μονάδα των αργιλικών ορυκτών. Ως κεντρικό κατιόν έχει το Al^{3+} το οποίο είναι δυνατό να αντικατασταθεί από Fe^{+3} , Mg^{+2} , Li^{+} ή και από άλλα κατιόντα.

Ανάλογα με τις αντικαταστάσεις που λαμβάνουν χώρα αλλά και με τη διάταξη αυτών τα στρώματα φορτίζονται θετικά, αρνητικά ή ουδέτερα. Το φορτίο των στρωμάτων αλλά και η φύση της αντιστάθμισης προσδίδει σημαντικές επιφανειακές ιδιότητες αλλά και

ενδοστοιβαδικές. Ακόμα η διάταξη των στρωμάτων ή και πιθανά συσσωματώματα που είναι πιθανό να δημιουργηθούν, ευθύνονται για τις διαφορετικές μορφολογίες των αργίλων, οι οποίες μπορεί να είναι παραδειγματικά ίνες, κύλινδροι, πλακίδια (Bergaya and Galaly, 2006). Συμπεραίνουμε ότι τα αργιλικά ορυκτά έχουν μεγάλη ποικιλομορφία, παρ'όλα αυτά παρουσιάζουν κάποιες βασικές ιδιότητες που είναι οι εξής:

- ιδιότητα ενυδάτωσης
- ιδιότητα διόγκωσης
- ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και ανιόντων
- ικανότητα κροκίδωσης
- ικανότητα διασποράς

Η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων και ανιόντων μας αφορά περισσότερο καθώς εφαρμόζεται κατά κόρον στην απορρύπανση των υδάτων. Η ικανότητα τους αυτή σχετίζεται με το φορτίο των στρωμάτων όταν τα κατιόντα τα οποία τα συντελούν είναι ανταλλάξιμα και προκύπτει ως το άθροισμα δύο τύπων φορτίων.

- Πρώτος τύπος: προέρχεται από τις αντικαταστάσεις των ιόντων στα στρώματα, οι οποίες προσδίδουν μόνιμο ή παροδικό φορτίο στα τετραεδρικά ή στα οκταεδρικά στρώματα (Gast, 1977).
- Δεύτερος τύπος: αφορά τα φορτία που προκύπτουν από την ταξιθέτηση δευτερογενών ιόντων στα πυριτικά στρώματα ή και σε πιθανούς διάκενους χώρους ενδιάμεσα των στρωμάτων αυτών. Οι διάκενοι χώροι συμπληρώνονται με μόρια νερού, OH^- , H_3O^+ .

Οι άργιλοι εμφανίζουν ιδιαίτερη έλξη στα βαρέα μέταλλα λόγω του μηχανισμού του παραπάνω μηχανισμού σε συνδυασμό με τη τάση που εμφανίζουν να σχηματίζουν ομοιοπολικούς δεσμούς και επιφανειακά σύμπλοκα με άτομα οξυγόνου ή OH^- (Jackson, 1998).

4.2 Προσρόφηση βαρέων μετάλλων στους αργίλους

Η προσρόφηση μετάλλων από ορυκτά οφείλεται σε δύο διεργασίες

- Διεργασία καταβύθισης
- Διεργασία ρόφησης

Στην περίπτωση της καταβύθισης των μετάλλων, πραγματοποιείται η κατακρήμνιση τους υπό μορφή σουλφιδίων $[\text{Me}(\text{S})_x]$, ανθρακικών αλάτων $[\text{Me}(\text{CO}_3)_x]$, και υδροξειδίων $[\text{Me}(\text{OH})_x]$ όπου είναι και η συνηθέστερη περίπτωση. Ο σχηματισμός των παραπάνω ενώσεων είναι αποτέλεσμα της υπέρβασης της τιμής του γινομένου διαλυτότητας, διαδικασία η οποία επηρεάζεται από το pH, το δυναμικό οξειδοαναγωγής, τη συγκέντρωση των μεταλλικών ιόντων σε συνδυασμό με την ποσότητα αιωρούμενων σωματιδίων, αλλά και από την ύπαρξη διαλυμένων αερίων στο διάλυμα (Παπαθεοδώρου 2004, Κουτσοπούλου 2012)

Αντιθέτως, στις διεργασίες ρόφησης, παρατηρείται η αλληλεπίδραση μετάλλου- αργίλου. Κατά την φυσική προσρόφηση (adsorption) αναπτύσσονται ηλεκτροστατικές δυνάμεις ανάμεσα στο μέταλλο και την επιφάνεια του σωματιδίου, σε διαφορετικές θέσεις κάθε φορά και αναλόγως τη φύση τους και τις περιβάλλουσες συνθήκες, μπορεί να ενισχυθούν από δεσμούς H ή από Van der Waals.

Οι επιφάνειες των ορυκτών μπορεί να είναι είτε θετικά είτε αρνητικά φορτισμένες, γεγονός που εξαρτάται από τη φύση της επιφάνειας του ορυκτού, και τα πώς αυτή συμπεριφέρεται σε διαφορετικές τιμές pH. Σε πολλές αργίλους το επιφανειακό τους φορτίο παραμένει αμετάβλητο, όπως στους σμεκτίτες και τον βερμικουλίτη, και είναι αποτέλεσμα ισόμορφων υποκαταστάσεων στα τετραεδρικά και οκταεδρικά στρώματα, και χαρακτηρίζεται ως μόνιμο φορτίο (Τσώλη-Καταγά, 2000). Και στις δύο περιπτώσεις, είτε το φορτίο είναι μεταβλητό είτε αμετάβλητο, πρέπει να εξισορροπείται από ιόντα αντίθετα φορτισμένα πάνω ή κοντά στην επιφάνεια (McLean and Blesdoe, 1992). Η εξισορρόπηση αυτή όταν γίνεται κοντά στην

επιφάνεια, πραγματοποιείται με μια διαδικασία συμπλοκοποίησης, κατά την οποία τα μέταλλα βρίσκονται σε κατάσταση διαχέοντος ιόντος ή σε θέσεις συμπλόκου εξωτερικής σφαίρας (out sphere complex) περιβαλλόμενα από μόρια νερού, και αναπτύσσουν ασθενείς ηλεκτροστατικές δυνάμεις με την επιφάνεια του σωματιδίου (Scheidegeer and Sparks, 1996, Jackson, 1998). Οι θέσεις αυτές μπορεί να είναι και ανταλλάξιμες, εάν οι συγκεντρώσεις των κατιόντων μετάλλων είναι επαρκείς ώστε να προκαλέσουν αντικατάσταση των αρχικών ιόντων των αργίλων, και τα μέταλλα είναι σχετικά ευκίνητα. Τα μέταλλα που συνήθως είναι δυσκίνητα, και αν βρεθούν σε θέσεις συμπλόκου εσωτερικής σφαίρας (inner sphere complex), δεσμεύονται στην επιφάνεια του αργίλου χωρίς να περιβάλλονται από μόρια νερού (Sposito, 1992). Η χημική ρόφηση (absorption) είναι σχετικά πιο απλή διαδικασία, καθώς αναπτύσσονται χημικοί δεσμοί ανάμεσα στα ιόντα των μετάλλων και στην επιφάνεια του ροφητή. Το ενεργειακό εύρος που απαιτείται για να πραγματοποιηθεί η χημική ρόφηση, μπορεί να είναι από πολύ μικρό έως πολύ μεγάλο. Τα ροφούμενα σωματίδια καταλαμβάνουν συγκεκριμένες θέσεις στην επιφάνεια του ροφητή τους, με αποτέλεσμα να σχηματίζεται μία στοιβάδα ρόφησης (Παπαθεοδώρου, 2004, Κουτσοπούλου, 2012). Τέλος, η ιοντοανταλλαγή αποτελεί μια χημική διεργασία κατά την οποία ένα ιόν σωματιδιακής φάσης σε επαφή με ένα υδατικό διάλυμα, αντικαθίσταται από άλλο ιόν το οποίο προϋπήρχε στο διάλυμα αυτό. Η διεργασία αυτή σχετίζεται άμεσα με το pH, τη θερμοκρασία και την ιοντική ισχύ του διαλύτη. Ικανότητα ανταλλαγής ιόντων εμφανίζουν κυρίως οι άργιλοι και οι ζεόλιθοι, είτε για κατιόντα είτε ανιόντα, τα οποία θα εξουδετερώσουν το φορτίο που έχει προκύψει από τα άτομα των οκταεδρικών και τετραεδρικών φύλλων. Η βασική διαφορά της ιοντοανταλλαγής με την προσρόφηση είναι ότι κατά την προσρόφηση σημειώνεται μείωση των συνολικά διαλυμένων ιόντων ενώ η ανταλλαγή ιόντων είναι μία στοιχειομετρική διαδικασία (Νικολαΐδης, 2005).

4.3 Παλυγορσκήτης

Η αρχική ονομασία του παλυγορσκήτη προέρχεται από τον Da Lapparent ο οποίος του έδωσε το όνομα attapulgitis σε μια προσπάθειά του να περιγράψει τον ινώδη άργιλο στην περιοχή Attapulgis στη Γεωργία. Η σημερινή και πλέον επικρατέστερη και επίσημη ονομασία του (παλυγορσκήτης) οφείλεται στα κοιτάσματα στην περιοχή Palygorsk στην πρώην Ε.Σ.Σ.Δ. Ο παλυγορσκήτης ανήκει όπως προαναφέρθηκε στην ομάδα των ινωδών αργίλων και στη κατηγορία δομής 2:1 (TOT) και ο αντίστοιχος χημικός τύπος που τον εκφράζει $\text{Si}_8\text{Mg}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_{44}\text{H}_2\text{O}$. Στα κοιτάσματα ο παλυγορσκήτης είναι δυνατόν να βρεθεί σε συνδυασμό δύο κρυσταλλικών συστημάτων: του Ορθορομβικού και του Μονοκλινούς.

Σε αρκετά σπάνιες περιπτώσεις μπορεί να βρεθεί αποκλειστικά στο μονοκλινές. Η δομή του είναι ιδιαίτερη και χαρακτηρίζεται ως «ψευδο-φύλλα», καθώς τα οκταεδρικά στρώματα των φύλλων 2:1 (TOT) διακόπτονται σε μια διεύθυνση παράλληλα με την επιμήκυνση στον Z άξονα, και εναλλάσσονται με τα συνεχή τετραεδρικά στρώματα (Giustetto et Chiari, 2004). Με τον τρόπο αυτό πραγματοποιείται μια αλλαγή στον προσανατολισμό των κορυφών των SiO_4 των τετράεδρων. Η διακοπή αυτή σε συνδυασμό με την αναστροφή των τετράεδρων, οδηγεί στον σχηματισμό δομών «κορδελών», οι οποίες ενώνονται με δεσμούς Si-O ανάμεσα στα ανεστραμμένα και μη τετράεδρα. Αυτές οι κορδέλες εκτείνονται παράλληλα στον X άξονα, και συνδέονται ανά δύο. Επιπλέον οι κορδέλες δεν επικάθονται η μία πάνω στην άλλη αλλά είναι διευθετημένες αλληλοδιαδόχως, από το ένα «ψευδο-φύλλο» στο άλλο. Αυτή η δομή δημιουργεί κενούς χώρους που γεμίζουν από «ζεολιθικό νερό», δηλαδή το μη δομικό ή από ένα μικρό αριθμό ανταλλάξιμων κατιόντων (Galan, 1996). Επίσης, οι δομικές αυτές ασυνέχειες, με τον σχηματισμό κενών χώρων επιτρέπουν στις ομάδες OH^- των τετράεδρων να έρχονται στην επιφάνεια των ινών, και για τον λόγο αυτό ο παλυγορσκήτης εμφανίζει

αρνητικό φορτίο (Moghimi et al., 2003), γεγονός που του προσδίδει την ικανότητα ανταλλαγής ιόντων. Επιπροσθέτως, πολλοί ερευνητές (Paquet et al., 1987; Galán, 1996; Galán and Carretero, 1999; Suárez et al., 2007; Chryssikos et al., 2009) παρατήρησαν ότι και άτομα που συντελούν τα οκταεδρικά στρώματα του παλυγορσκήτη, συνήθως τέσσερα ή πέντε, ανταλλάσσουν κατιόντα δισθενή ή τρισθενή, όπως Mg^{+2} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Al^{+3} , ανάλογα από τις περιβάλλουσες συνθήκες (Zhang et al., 2015).

Ο παλυγορσκήτης είναι ένα αργιλικό υλικό που επιδέχεται τροποποιήσεις, και σε συνδυασμό με τις ιδιότητες του, το επιφανειακό του φορτίο, την μεγάλη ειδική του επιφάνεια και τη φιλική του αλληλεπίδραση με το οικοσύστημα, έχει μελετηθεί για προσρόφηση οργανικών και ανόργανων ενώσεων από υδατικά συστήματα. Σύμφωνα με Liu et al. (2013), η προσρόφηση των βαρέων μετάλλων από φυσικά υλικά δεν εξαρτάται τόσο από τη συγκέντρωση του ρύπου, αλλά από το χημικό τους τύπο και τη στερεοχημεία τους (Shirvani et al. 2015). Βασική παράμετρος τέθηκε η ύπαρξη ή μη οργανικού υλικού, καθώς αυτό μπορεί είτε να λειτουργεί ανταγωνιστικά με το εκάστοτε μέταλλο και να μειώνει την απόδοση της προσρόφησης, είτε να την ενισχύει. Επίσης, σημαντικό ρόλο κατέχει και ο χημισμός του προσροφητή, λόγω των δεσμών που αναπτύσσονται ανάμεσα στα ιόντα των αντιδρώντων ουσιών. Παράδειγμα αποτελεί η πειραματική μελέτη του Fan et al. (2009), όπου δοκιμάστηκε η ανταγωνιστικότητα του χουμικού οξέος με το νικέλιο ως προς την επιφάνεια του παλυγορσκήτη. Παρατηρήθηκε πως το χουμικό οξύ ανέπτυξε αμέσως δεσμούς με την επιφάνεια του συγκεκριμένου οργανικού υλικού, μειώνοντας τις θέσεις όπου μπορούσαν να αναπτυχθούν δεσμοί και με το νικέλιο. Αποτέλεσμα αυτού, ήταν η μη αποδοτική προσρόφηση του μετάλλου. Αντίθετα, στην περίπτωση του ασβεστούχου μοντμοριλλονίτη στον οποίο είχε ήδη προσροφηθεί το χουμικό οξύ, αποτέλεσε 'γέφυρα' για τη σύνδεση του νικελίου στην επιφάνεια του. Κάτι αντίστοιχο διεξήγαγε η Shirvani et al. (2015), όπου δοκιμάστηκε η προσρόφηση μολύβδου και καδμίου σε ασβεστούχο παλυγορσκήτη αλλά και σε παλυγορσκήτη στον οποίο έχει ήδη προσροφηθεί οργανικό υλικό. Τα αποτελέσματα της δοκιμής αυτής απέφεραν ενδιαφέροντα αποτελέσματα, καθώς η προσρόφηση του καδμίου στον παλυγορσκήτη/οργανικό υλικό, πιθανότατα λόγω στερεοχημικής φραγής κρίθηκε μη αποδοτική, σε αντίθεση με την αντίστοιχη προσρόφηση του μολύβδου η οποία ενισχύθηκε. Σημειώθηκε επίσης πως η παρουσία του οργανικού υλικού προσέδιδε δομικές επιφανειακές διαφορές η οποίες δημιουργούν νέες θέσεις προσρόφησης μετάλλων, και αν φανούν αποδοτικές είναι θέμα στερεοχημείας και χημισμού. Εξίσου θετικά αποτελέσματα, έχει αποφέρει ο παλυγορσκήτης τροποποιημένος πλέον με Mg-Al στρώματα διπλών υδροξειδίων (LDH) για την προσρόφηση ιόντων χαλκού νικελίου και μολύβδου (Yang et al., 2016), σημειώνοντας κιόλας μεγαλύτερη ταχύτητα προσρόφησης στον μόλυβδο. Οι φυσικοχημικές βέβαια παράμετροι όπως η αρχική συγκέντρωση των ρύπων και το pH διακατέχουν σημαντικό ρόλο στην απόδοση της προσρόφησης, όπου και για τις 3 περιπτώσεις ιόντων, η μέγιστη απόδοση στο εύρος pH 2,5-5, ήταν για την τιμή 5, και όλο και πιο αποδοτική όσο αυξανόταν η ποσότητα του ρύπου από τα 50mg/L στα 400mg/L για σταθερή θερμοκρασία στους 303 °K (Yang et al., 2016).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 : ΜΕΤΡΗΤΙΚΑ ΟΡΓΑΝΑ

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος εργαστηριακός εξοπλισμός του εργαστηρίου Χημείας του τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών Τ.Ε. του Τ.Ε.Ι. Δυτικής Ελλάδας.



Φωτ. 1: Γουδί και γουδοχέρι: Κατασκευασμένα από αχάτη. Χρησιμοποιούνται για την κονιορτοποίηση, θρυμματισμό του υλικού, στη περίπτωση μας παλυγορσκήτη.



Φωτ. 2: Ζυγός ακριβείας: Παρέχει υψηλή ακρίβεια στη μέτρηση του βάρους του εκάστοτε δείγματος.



Φωτ. 3: Θερμαινόμενοι μαγνητικοί αναδευτήρες: Χρησιμοποιούνται για την ομογενοποίηση διαλυμάτων. Η θερμική εστία που συμπεριλαμβάνουν οδηγεί σε ακόμα καλύτερα αποτελέσματα.



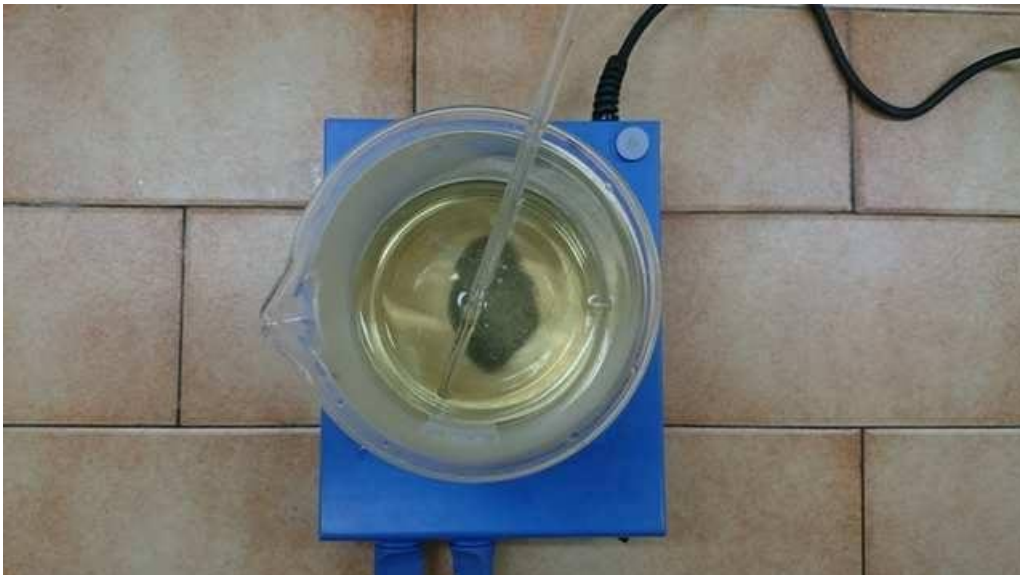
Φωτ. 4: Εργαστηριακή φυγόκεντρος: Διαγράφει περιστροφική ταχύτατη κίνηση γύρω από τον άξονα της. Διαθέτει χώρο για τοποθέτηση τεσσάρων δειγμάτων. Κρίνεται αναγκαίος ο ισόποσος διαμοιρασμός των δειγμάτων. Η περιστροφική κίνηση προκαλεί κατακρήνη του παλυγορσκήτη. Κάναμε χρήση στις 300 rpm για διάρκεια 5 λεπτών.



Φωτ. 5: Διηθητική συσκευή: Περιλαμβάνει μια αντλία-μοτέρ και ένα ειδικά διαμορφωμένο δοχείο δύο μερών ανάμεσα στα οποία εισέρχεται διηθητικό φίλτρο. Η αντλία δημιουργεί κενό αέρος στο κάτω μέρος του δοχείου με αποτέλεσμα το διάλυμα που βρίσκεται στο πάνω μέρος να εξαναγκάζεται να «περάσει» μέσα από το φίλτρο.



Φωτ. 6: Φούρνος αποξήρανσης: Συμβάλει στην απομάκρυνση της υγρασίας από το δείγμα. Στη συγκεκριμένη περίπτωση τα ενεργοποιημένα δείγματα από παλυγορσική τοποθετήθηκαν στο φούρνο και αφέθηκαν για ένα εικοσιτετράωρο στους 55°C.



Φωτ. 7: Θερμόμετρο υδραργύρου: Χρησιμοποιείται για την ακριβή καταγραφή των θερμοκρασιακών μεταβολών του διαλύματος.



Φωτ. 8: Φασματοφωτόμετρο: Η Φασματοφωτομετρία, δηλαδή η τεχνική που χρησιμοποιεί το όργανο, είναι η τεχνική στην οποία χρησιμοποιείται φως για τη μέτρηση της συγκέντρωσης χημικών ουσιών. Στη συγκεκριμένη περίπτωση το φασματοφωτόμετρο απορροφά συγκεκριμένο μήκος κύματος από όλες τις μορφές του μαγγανίου που υπάρχουν στο διάλυμα και με βάση την απορρόφηση καταλήγουμε σε μέτρηση.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

6.1 Ενεργοποίηση Παλυγορσκήτη

6.1.1 Ενεργοποίηση του Παλυγορσκήτη με Na^+

Η διαδικασία αυτή αποσκοπεί στον εμπλουτισμό του παλυγορσκήτη σε Na. Αυτό γίνεται επιτυχώς με την ανάμιξη του παλυγορσκήτη με υδατικό διάλυμα και στη συνέχεια με τη μέθοδο της κατιοανταλλαγής.

- Κατά την πειραματική διαδικασία, παρασκευάζουμε υδατικό διάλυμα NaCl συγκέντρωσης 1M, διαλύοντας 58,5 gr NaCl (σύμφωνα με το μοριακό βάρος του ορυκτού άλατος) σε 1lt απιονισμένο νερό.
- Έπειτα αναδεύουμε με τη βοήθεια μιας γυάλινης ράβδου καλά μέχρι το μείγμα μας να ομογενοποιηθεί.
- Προσθέτουμε στο διάλυμα 15gr παλυγορσκήτη κονιοποιημένο και με τον μαγνητικό αναδευτήρα αναδεύουμε για 10 λεπτά το νέο διάλυμα.
- Στη συνέχεια φυγοκεντρούμε το αναμειγμένο διάλυμα για 5 λεπτά.
- Μετά το πέρας της φυγοκέντρωσης παρατηρούμε την εμφάνιση του ιζήματος από παλυγορσκήτη στα δοχεία. Αυτό είναι και το υλικό που μας ενδιαφέρει. Αφαιρούμε με τη βοήθεια μιας σύριγγας το υπερκείμενο και ξεπλένουμε το ίζημα με απιονισμένο νερό.

- Συγκεντρώνουμε τα ιζήματα από όλα τα φυγοκεντρικά δοχεία απομακρύνοντας τα από αυτά με μια μεταλλική σπάτουλα και τα τοποθετούμε σε ένα πυρίμαχο πιατάκι (για να είναι ανοιχτό στον χώρο ώστε να έχει περισσότερη επαφή με τον αέρα). Έπειτα τον τοποθετούμε στον φούρνο για 24 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία 55°C
- Τέλος μετά από 24 ώρες είμαστε έτοιμοι να αφαιρέσουμε τον νέο ενεργοποιημένο παλυγορσκήτη και να τον ξανακονιοποιήσουμε με τη βοήθεια του γουδιού. Μπορούμε να επαναλάβουμε την παραπάνω διαδικασία ώστε να έχουμε την απαραίτητη ποσότητα ενεργοποιημένου παλυγορσκήτη με Na.

6.1.2 Ενεργοποίηση του Παλυγορσκήτη με Ca^{+2}

Η διαδικασία αυτή αποσκοπεί στον εμπλουτισμό του παλυγορσκήτη σε Ca. Αυτό γίνεται εφικτό με την ανάμειξη του παλυγορσκήτη με υδατικό διάλυμα και στη συνέχεια με τη μέθοδο της κατιοανταλλαγής.

- Κατά την πειραματική διαδικασία, παρασκευάζουμε υδατικό διάλυμα CaCl_2 συγκέντρωσης 1M, διαλύοντας 209 gr CaCl (σύμφωνα με το μοριακό βάρος του ορυκτού άλατος) σε 1lt απιονισμένο νερό.
- Έπειτα αναδεύουμε με τη βοήθεια μιας γυάλινης ράβδου καλά μέχρι το μείγμα μας να ομογενοποιηθεί.
- Προσθέτουμε στο διάλυμα 15gr παλυγορσκήτη κονιοποιημένο και με τη βοήθεια του μαγνητικό αναδευτήρα αναδεύουμε για 10 λεπτά το νέο διάλυμα.
- Στη συνέχεια φυγοκεντρούμε το αναμειγμένο διάλυμα για 5 λεπτά.
- Μετά το πέρας της φυγοκέντρισης παρατηρούμε την εμφάνιση του ιζήματος από παλυγορσκήτη στα δοχεία. Αυτό είναι και το υλικό που μας ενδιαφέρει. Αφαιρούμε με τη βοήθεια μιας σύριγγας το υπερκείμενο και ξεπλένουμε το ίζημα με απιονισμένο νερό.
- Συγκεντρώνουμε τα ιζήματα από όλα τα φυγοκεντρικά δοχεία απομακρύνοντας τα από αυτά με μια μεταλλική σπάτουλα και τα τοποθετούμε σε ένα πυρίμαχο πιατάκι (για να είναι ανοιχτό στον χώρο ώστε να έχει περισσότερη επαφή με τον αέρα). Έπειτα τον τοποθετούμε στον φούρνο για 24 ώρες σε σταθερή θερμοκρασία 55°C
- Τέλος μετά από 24 ώρες είμαστε έτοιμοι να αφαιρέσουμε τον νέο ενεργοποιημένο παλυγορσκήτη και να τον ξανακονιοποιήσουμε με τη βοήθεια του γουδιού. Μπορούμε να επαναλάβουμε την παραπάνω διαδικασία ώστε να έχουμε την απαραίτητη ποσότητα ενεργοποιημένου παλυγορσκήτη με Ca

6.2 Πείραμα 1^ο – Χρόνος επαφής:

- Χρόνος Επαφής Πρότυπου διαλύματος Mn (STD) 5 ppm με τον ενεργοποιημένο νατριούχο παλυγορσκήτη.

Αρχικά παρασκευάζουμε το διάλυμα μας προσθέτοντας 0,4 gr νατριούχο παλυγορσκήτη σε 100 ml πρότυπου διαλύματος (STD) Mn, συγκέντρωσης 5 ppm (4,85 ppm για το συγκεκριμένο πείραμα). Έπειτα μοιράζουμε το υδατικό μας διάλυμα σε 8 διαφορετικά γυάλινα δοχεία. Στη συνέχεια τοποθετούμε τα δοχεία σε μαγνητικούς αναδευτήρες και τα αναδεύουμε το καθένα από αυτά για διαφορετικούς χρόνους. Πιο συγκεκριμένα οι χρόνοι που μελετήσαμε είναι οι εξής:

2 min, 5 min, 10 min, 15 min, 20 min, 30 min, 45 min, 60 min.

Με το πέρας της ανάδευσης του κάθε διαλύματος, δηλαδή του χρόνου επαφής, ακολουθεί η διαδικασία της φυγοκέντρισης για 5 min στο κάθε διάλυμα. Στις τέσσερις θέσεις της

φυγόκεντρον τοποθετούνται τα διαφορετικά διαλύματα σημειώνοντας το καθένα στο ποτήρι του για την εκμετάλλευση του χρόνου και την επίτευξη όσο δυνατόν ακριβέστερου χρόνου επαφής. Στη συνέχεια αφαιρούμε τα φυγόκεντρικά δοχεία και απομακρύνουμε με προσοχή το υπερκείμενο (το οποίο θέλουμε να μελετήσουμε) με τη βοήθεια μια σύριγγας. Έπειτα διηθούμε το υπερκείμενο του κάθε διαλύματος για να κάνουμε το διάλυμά μας πιο διαυγές, δηλαδή να αφαιρέσουμε τα αιωρούμενα σωματίδια απ αυτά. Τέλος, αποθηκεύουμε τα τελικά μας διαλύματα σε κυψελίδες των 10 ml για να πραγματοποιήσουμε την μέτρηση που θα μας δείξει ποιες είναι οι διαφορές του κάθε χρόνου επαφής στην αφαίρεση του μαγγανίου. Η μέτρηση γίνεται με τη βοήθεια του φασματοφωτόμετρου Hach DR2800.

- Χρόνος Επαφής Πρότυπου διαλύματος Mn (STD) 5 ppm με τον ενεργοποιημένο ασβεστόχο παλυγορσκήτη.

Αρχικά παρασκευάζουμε το διάλυμα μας προσθέτοντας 0,4 gr ασβεστιούχο παλυγορσκήτη σε 100 ml STD Mn 5 ppm (4,85 ppm για το συγκεκριμένο πείραμα μας). Έπειτα μοιράζουμε το υδατικό μας διάλυμα σε 9 διαφορετικά γυάλινα δοχεία. Στη συνέχεια τοποθετούμε τα δοχεία σε μαγνητικούς αναδευτήρες και τα αναδεύουμε το καθένα απ αυτά για διαφορετικούς χρόνους. Πιο συγκεκριμένα οι χρόνοι που μελετήσαμε είναι οι εξής:

1 min, 2 min, 3 min, 4 min, 5 min, 10 min, 15 min, 30 min, 60 min.

Με το πέρας της ανάδευσης του κάθε διαλύματος, δηλαδή του χρόνου επαφής, ακολουθεί η διαδικασία της φυγόκεντρίσης για 5 min στο κάθε διάλυμα. Στις τέσσερις θέσεις της φυγόκεντρον τοποθετούνται τα διαφορετικά διαλύματα σημειώνοντας το καθένα στο ποτήρι του για την εκμετάλλευση του χρόνου και την επίτευξη όσο δυνατόν ακριβέστερου χρόνου επαφής. Στη συνέχεια αφαιρούμε τα φυγόκεντρικά δοχεία και απομακρύνουμε με προσοχή το υπερκείμενο (το οποίο θέλουμε να μελετήσουμε) με τη βοήθεια μια σύριγγας. Έπειτα διηθούμε το υπερκείμενο του κάθε διαλύματος για να κάνουμε το διάλυμα μας πιο διαυγές, δηλαδή να αφαιρέσουμε τα αιωρούμενα σωματίδια απ αυτά. Τέλος αποθηκεύουμε τα τελικά μας διαλύματα σε κυψελίδες των 10 ml για να πραγματοποιήσουμε την μέτρηση που θα μας δείξει ποιες είναι οι διαφορές του κάθε χρόνου επαφής στην αφαίρεση του μαγγανίου. Η μέτρηση γίνεται με τη βοήθεια του φασματοφωτόμετρου Hach DR2800.

Σημείωση: Είναι ιδιαίτερα σημαντικό να αναφερθεί ότι στο παραπάνω πείραμα εφόσον μας ενδιαφέρει να μελετήσουμε το χρόνο επαφής θα πρέπει οι διαδικασίες του να πραγματοποιούνται όσο το δυνατόν πιο γρήγορα μεταξύ τους. Δηλαδή πρέπει να μικρύνουμε και να εκμεταλλευτούμε τους κενούς χρόνους μεταξύ των διαδικασιών για μεγαλύτερη ακρίβεια.

Επίσης να σημειωθεί ότι τα όργανα που χρησιμοποιούνται πρέπει πάντα να καθαρίζονται με απιονισμένο νερό.

6.3 Πείραμα 2^ο – Διαφορετικός συνδυασμός g-ml

- Εύρεση καλύτερης τιμής προσρόφησης για ένα εύρος τιμών ml υδατικού διαλύματος Mn 5 ppm και g παλυγορσκήτη με χρήση ασβεστόχου παλυγορσκήτη.

Το πείραμα ξεκινάει μετρώντας 0,2g, 0,4g, 1g, 4g ασβεστόχου παλυγορσκήτη και 10ml, 20ml, 50 ml, 200ml, 500ml STD Mn 5ppm με τη βοήθεια μιας ζυγαριάς ακριβείας και ενός ογκομετρικού σωλήνα αντίστοιχα (STD Mn είναι 4,64ppm). Μετά την προσθήκη ασβεστόχου παλυγορσκήτη για 30 λεπτά τοποθετούμε τα διαλύματα στο μαγνητικό αναδευτήρα. Οι αναλογίες g και ml είναι οι εξής:

0,4g/10ml, 0,4g/20ml, 0,4g/50ml, 0,2g/50ml, 1g/10ml, 4g/10ml, 0,4g/200ml, 0,4g/500ml, 0,4g/50ml (blank H₂O), 0g/50ml (Mn STD).

Στόχος είναι η επίτευξη της καλύτερης αναλογίας gr ορυκτού και ml διαλύματος.

Έπειτα από 30 λεπτά τοποθετούμε τα διαλύματα σε γυάλινα σκεύη κυλινδρικού σχήματος και ακολουθεί η διαδικασία της φυγοκέντρισης διάρκειας 5 λεπτών (3500 rpm/min). Εν συνεχεία, 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. Τέλος τοποθετούμε τα διαλύματα σε ειδικές κυψελίδες των 10 ml και μετράμε για να ελέγξουμε την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης του Mn. Η διαδικασία της μέτρησης γίνεται με χρήση φασματοφωτομέτρου Hack DR2800.

- Εύρεση καλύτερης τιμής προσρόφησης για ένα εύρος τιμών ml υδατικού διαλύματος Mn 5 ppm και g παλυγορσκήτη με χρήση Νατριούχο παλυγορσκήτη

Το πείραμα ξεκινάει μετρώντας 0,2g , 0,4g , 1g , 4g νατριούχου παλυγορσκήτη και 10ml , 20ml, 50 ml, 200ml , 500ml STD Mn 5ppm με την βοήθεια μιας ζυγαριάς ακριβείας και ενός ογκομετρικού σωλήνα αντίστοιχα(STD Mn είναι 4,64ppm). Μετά την προσθήκη νατριούχου παλυγορσκήτη για 30 λεπτά τοποθετούμε τα διαλύματα στο μαγνητικό αναδευτήρα. Οι αναλογίες g και ml είναι οι εξής:

0,4g/10ml, 0,4g/20ml, 0,4g/50ml, 0,2g/50ml, 1g/10ml, 4g/10ml, 0,4g/200ml, 0,4g/500ml, 0,4g/50ml (blank H₂O), 0g/50ml (Mn STD).

Στόχος είναι η επίτευξη της καλύτερης αναλογίας gr ορυκτού και ml διαλύματος.

Έπειτα από 30 λεπτά τοποθετούμε τα διαλύματα σε γυάλινα σκεύη κυλινδρικού σχήματος και ακολουθεί η διαδικασία της φυγοκέντρισης διάρκειας 5 λεπτών (3500 rpm/min). Εν συνεχεία, 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. Τέλος τοποθετούμε τα διαλύματα σε ειδικές κυψελίδες των 10 ml και μετράμε για να ελέγξουμε την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης του Mn. Η διαδικασία της μέτρησης γίνεται με χρήση φασματοφωτομέτρου Hach DR2800.

6.4 Πείραμα 3^ο – Διαφορετικές τιμές pH

- Εύρεση καλύτερης τιμής προσρόφησης για ένα εύρος τιμών pH με χρήση νατριούχου παλυγορσκήτη.

Το πείραμα ξεκινά με τη μέτρηση 0,4 gr νατριούχου παλυγορσκήτη και 50 ml STD Mn 4 ppm με τη βοήθεια μιας ζυγαριάς ακριβείας και ενός ογκομετρικού σωλήνα αντίστοιχα. Στη συνέχεια με χρήση σταγόνων NaOH στόχος μας είναι η επίτευξη αύξησης του pH και η τελική μέτρηση γίνεται με τη βοήθεια πεχαμετρικού χαρτιού.

Οι τελικές τιμές pH που προκύπτουν είναι: 2 – 3,5 – 4,5 – 5,0 – 6,0 – 7,0 – 8,0 - 9,0 – 11,0 (το STD έχει όξινο pH ίσο με 2 και μετρήθηκε με περιεκτικότητα σε ολικό Mn 4,42 ppm).

Στη συνέχεια προσθέτουμε 0,4 gr νατριούχου παλυγορσκήτη στο κάθε διάλυμα, το οποίο έπειτα τοποθετείται για 30 λεπτά στο μαγνητικό αναδευτήρα.

Έπειτα από 30 λεπτά τοποθετούμε τα διαλύματα σε γυάλινα σκεύη κυλινδρικού σχήματος και ακολουθεί η διαδικασία της φυγοκέντρισης διάρκειας 5 λεπτών (3500 rpm/min). Εν συνεχεία, 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. Τέλος τοποθετούμε τα διαλύματα σε ειδικές κυψελίδες των 10 ml και μετράμε για να ελέγξουμε την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης του Mn. Η διαδικασία της μέτρησης γίνεται με χρήση φασματοφωτομέτρου Hach DR2800.

- Εύρεση καλύτερης τιμής προσρόφησης για ένα εύρος τιμών pH με χρήση ασβεστούχου παλυγορσκήτη.

Το πείραμα ξεκινά με τη μέτρηση 0,4 gr νατριούχου παλυγορσκήτη και 50 ml STD Mn 4 ppm με τη βοήθεια μιας ζυγαριάς ακριβείας και ενός ογκομετρικού σωλήνα αντίστοιχα. Στη συνέχεια με χρήση σταγόνων NaOH στόχος μας είναι η επίτευξη αύξησης του pH και η τελική μέτρηση γίνεται με τη βοήθεια πεχαμετρικού χαρτιού.

Οι τελικές τιμές pH που προκύπτουν είναι: 2,0 - 3,0 - 4,0 - 5,0 - 6,0 - 7,0 - 8,0 - 9,0 - 10,0 - 12,0 (το STD έχει όξινο pH ίσο με 2 και μετρήθηκε με περιεκτικότητα σε ολικό Mn 4,42 ppm).

Στη συνέχεια προσθέτουμε 0,4 gr νατριούχου παλυγορσκήτη στο κάθε διάλυμα, το οποίο έπειτα τοποθετείται για 30 λεπτά στο μαγνητικό αναδευτήρα.

Έπειτα από 30 λεπτά τοποθετούμε τα διαλύματα σε γυάλινα σκεύη κυλινδρικού σχήματος και ακολουθεί η διαδικασία της φυγοκέντρισης διάρκειας 5 λεπτών (3500 rpm/min). Εν συνεχεία 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. Τέλος, τοποθετούμε τα διαλύματα σε ειδικές κυψελίδες των 10 ml και μετράμε για να ελέγξουμε την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης του Mn. Η διαδικασία της μέτρησης γίνεται με χρήση φασματοφωτομέτρου Hach DR2800.

6.5 Πείραμα 4^ο – Διαφορετικό θερμοκρασιακό εύρος.

- Εύρεση καλύτερης τιμής προσρόφησης για ένα εύρος θερμοκρασιών με χρήση νατριούχου παλυγορσκήτη.

Το πείραμα ξεκινάει με τη μέτρηση 0,4 gr νατριούχου παλυγορσκήτη με τη βοήθεια μιας κάψας, μιας σπάτουλας και μιας ζυγαριάς ακριβείας, καθώς και με τη μέτρηση 50 ml Mn 5 ppm με τη βοήθεια ογκομετρικού σωλήνα. Στη συνέχεια, με χρήση σταγόνων NaOH 0,25 N στοχεύουμε στην αύξηση της τιμής pH του πρότυπου αρχικού διαλύματος ώστε να φτάσει την τιμή 7. Παράλληλα γίνεται χρήση πεχαμετρικού χαρτιού για εξακρίβωση της εκάστοτε τιμής.

Στη συνέχεια προσπαθούμε να επιτύχουμε σταθεροποίηση της θερμοκρασίας του διαλύματος για διαφορετικές τιμές. Οι τιμές αυτές είναι οι εξής:

22 °C, 25 °C, 35 °C, 50 °C

Η παραπάνω διαδικασία γίνεται εφικτή με τη τοποθέτηση ποτηριών ζέσεως πάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες, οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν και ως εστίες θερμότητας. Επίσης γίνεται χρήση και θερμομέτρων υδραργύρου για καταγραφή της θερμοκρασίας του διαλύματος. Χρησιμοποιούμε ένα ποτήρι ζέσεως, ένα μαγνητικό αναδευτήρα και ένα θερμόμετρο για κάθε μια επιθυμητή τιμή θερμοκρασίας (δηλαδή 4 «σετ»).

Συγκεκριμένα, σε κάθε διάλυμα 50 ml STD Mn 5ppm αμέσως μόλις σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία και φτάσει την εκάστοτε επιθυμητή, ρίχνουμε 0,4 gr κόνεως νατριούχου παλυγορσκήτη και στη συνέχεια αναδευουμε στο μαγνητικό αναδευτήρα για 30 min. Έπειτα από 30 λεπτά τοποθετούμε τα διαλύματα σε γυάλινα σκεύη κυλινδρικού σχήματος και ακολουθεί η διαδικασία της φυγοκέντρισης διάρκειας 5 λεπτών (3500 rpm/min). Εν συνεχεία, 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. Τέλος, τοποθετούμε τα διαλύματα σε ειδικές κυψελίδες των 10

ml και μετράμε για να ελέγξουμε την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης του Mn. Η διαδικασία της μέτρησης γίνεται με χρήση φασματοφωτομέτρου Hach DR2800.

- Εύρεση καλύτερης τιμής προσρόφησης για ένα εύρος θερμοκρασιών με χρήση ασβεστούχου παλυγορσκήτη.

Το πείραμα ξεκινάει με τη μέτρηση 0,4 gr ασβεστούχου παλυγορσκήτη με τη βοήθεια μιας κάψας, μιας σπάτουλας και μιας ζυγαριάς ακριβείας, καθώς και με τη μέτρηση 50 ml Mn 5 ppm με τη βοήθεια ογκομετρικού σωλήνα. Στη συνέχεια, με χρήση σταγόνων NaOH 0,25 N στοχεύουμε στην αύξηση της τιμής pH του πρότυπου αρχικού διαλύματος ώστε να φτάσει την τιμή 7. Παράλληλα γίνεται χρήση πεχαμετρικού χαρτιού για εξακρίβωση της εκάστοτε τιμής.

Στη συνέχεια προσπαθούμε να επιτύχουμε σταθεροποίηση της θερμοκρασίας του διαλύματος για διαφορετικές τιμές. Οι τιμές αυτές είναι οι εξής:

22 °C, 25 °C, 35 °C, 50 °C

Η παραπάνω διαδικασία γίνεται εφικτή με τη τοποθέτηση ποτηριών ζέσεως πάνω σε μαγνητικούς αναδευτήρες, οι οποίοι έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν και ως εστίες θερμότητας. Επίσης γίνεται χρήση και θερμομέτρων υδραργύρου για καταγραφή της θερμοκρασίας του διαλύματος. Χρησιμοποιούμε ένα ποτήρι ζέσεως, ένα μαγνητικό αναδευτήρα και ένα θερμόμετρο για κάθε μια επιθυμητή τιμή θερμοκρασίας (δηλαδή 4 «σετ»).

Συγκεκριμένα, σε κάθε διάλυμα 50 ml STD Mn 5ppm αμέσως μόλις σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία και φτάσει την εκάστοτε επιθυμητή, ρίχνουμε 0,4 gr κόνεως νατριούχου παλυγορσκήτη και στη συνέχεια αναδευουμε στο μαγνητικό αναδευτήρα για 30 min. Έπειτα από 30 λεπτά τοποθετούμε τα διαλύματα σε γυάλινα σκεύη κυλινδρικού σχήματος και ακολουθεί η διαδικασία της φυγοκέντρισης διάρκειας 5 λεπτών (3500 rpm/min). Εν συνεχεία, 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. Τέλος, τοποθετούμε τα διαλύματα σε ειδικές κυψελίδες των 10 ml και μετράμε για να ελέγξουμε την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης του Mn. Η διαδικασία της μέτρησης γίνεται με χρήση φασματοφωτομέτρου Hach DR2800.

6.6 Πείραμα 5^ο – Διαφορετικές συγκεντρώσεις Mn.

- Καταγραφή δυνατότητας προσρόφησης του Mn από ασβεστόχο παλυγορσκήτη για ένα εύρος τιμών αρχικής συγκέντρωσης Mn του υδατικού διαλύματος.

Η πειραματική διαδικασία ξεκινά με τη παρασκευή 4 διαλυμάτων, όγκου 200 ml το καθένα. Τα διαλύματα έχουν περιεκτικότητα: 100 ppm, 10 ppm, 1 ppm και 0,1 ppm Mn. Συγκεκριμένα, για τη παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης Mn 100 ppm χρησιμοποιούμε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 1000 ppm Mn. Για τη παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης Mn 10 ppm χρησιμοποιούμε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm Mn. Για τη παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης Mn 1 ppm κάνουμε επίσης χρήση διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm Mn και τέλος για τη Παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης 0,1 ppm χρησιμοποιούμε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 1 ppm Mn. Στη συνέχεια προσθέτουμε 6 σταγόνες NaOH 0,25 N ώστε το pH κάθε διαλύματος να είναι ίσο με 7. Ακόμη, προσθέτουμε 0,4 gr **ασβεστούχου παλυγορσκήτη** σε 50 ml από το εκάστοτε αρχικό διάλυμα, παρασκευάζοντας έτσι 4 διαφορετικά διαλύματα και τα τοποθετούμε προς ανάδευση στο μαγνητικό αναδευτήρα για 30 min. Παράλληλα με αυτά τα 4 διαλύματα, δημιουργούνται και 4 ακόμη δείγματα blank, ένα για κάθε διαφορετική συγκέντρωση (100,

10, 1 και 0,1 ppm Mn). Έπειτα από 30 λεπτά τοποθετούμε τα υδατικά διαλύματα και τα διαλύματα blank σε γυάλινα σκεύη κυλινδρικού σχήματος και ακολουθεί η διαδικασία της φυγοκέντρισης διάρκειας 5 λεπτών (3500 rpm/min). Εν συνεχεία, 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. Τέλος, τοποθετούμε τα διαλύματα σε ειδικές κυψελίδες των 10 ml και μετράμε για να ελέγξουμε την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης του Mn σε σχέση με τις εναλλαγές στην αρχική συγκέντρωση της περιεκτικότητας του Mn. Η διαδικασία της μέτρησης γίνεται με χρήση φασματοφωτομέτρου Hach DR2800.

- Καταγραφή δυνατότητας προσρόφησης του Mn από νατριούχο παλυγορσκήτη για ένα εύρος τιμών αρχικής συγκέντρωσης Mn του υδατικού διαλύματος .

Η πειραματική διαδικασία ξεκινά με τη παρασκευή 4 διαλυμάτων, όγκου 200 ml το καθένα. Τα διαλύματα έχουν περιεκτικότητα: 100 ppm, 10 ppm, 1 ppm και 0,1 ppm Mn. Συγκεκριμένα, για τη παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης Mn 100 ppm χρησιμοποιούμε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 1000 ppm Mn. Για τη παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης Mn 10 ppm χρησιμοποιούμε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm Mn. Για τη παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης Mn 1 ppm κάνουμε επίσης χρήση διαλύματος αρχικής συγκέντρωσης 100 ppm Mn και τέλος για τη Παρασκευή διαλύματος συγκέντρωσης 0,1 ppm χρησιμοποιούμε διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 1 ppm Mn. Στη συνέχεια προσθέτουμε 6 σταγόνες NaOH 0,25 N ώστε το pH κάθε διαλύματος να είναι ίσο με 7. Ακόμη, προσθέτουμε 0,4 gr **νατριούχου παλυγορσκήτη** σε 50 ml από το εκάστοτε αρχικό διάλυμα, παρασκευάζοντας έτσι 4 διαφορετικά διαλύματα και τα τοποθετούμε προς ανάδευση στο μαγνητικό αναδευτήρα για 30 min. Παράλληλα με αυτά τα 4 διαλύματα, δημιουργούνται και 4 ακόμη δείγματα blank, ένα για κάθε διαφορετική συγκέντρωση (100, 10, 1 και 0,1 ppm Mn). Έπειτα από 30 λεπτά τοποθετούμε τα υδατικά διαλύματα και τα διαλύματα blank σε γυάλινα σκεύη κυλινδρικού σχήματος και ακολουθεί η διαδικασία της φυγοκέντρισης διάρκειας 5 λεπτών (3500 rpm/min). Εν συνεχεία, 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. Τέλος, τοποθετούμε τα διαλύματα σε ειδικές κυψελίδες των 10 ml και μετράμε για να ελέγξουμε την αποτελεσματικότητα της προσρόφησης του Mn σε σχέση με τις εναλλαγές στην αρχική συγκέντρωση της περιεκτικότητας του Mn. Η διαδικασία της μέτρησης γίνεται με χρήση φασματοφωτομέτρου Hach DR2800.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

7.1 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης του χρόνου επαφής

7.1.1 Αποτελέσματα για Na-παλυγορσκήτη

Αποτελέσματα προσρόφησης μαγγανίου συγκέντρωσης 4,85 ppm σε Na-παλυγορσκήτη έπειτα από ανάδευση 2,5,10,15,20,30,45,60 λεπτών με 0,4 gr παλυγορσκήτη σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 100 ml. Παρακάτω παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της επί της εκατό προσρόφησης μαγγανίου για τη κάθε περίπτωση, όπως προκύπτει από την εξής σχέση:

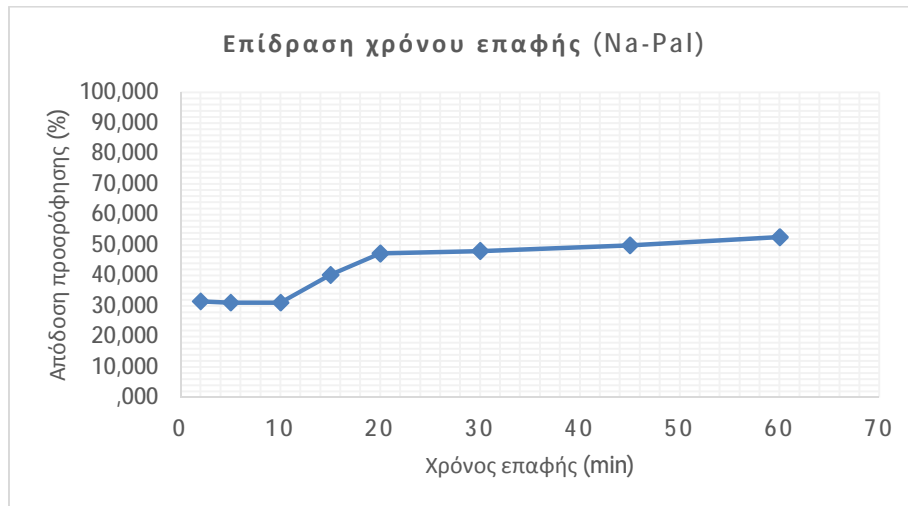
$$\% \text{Απόδοση προσρόφησης} = \frac{c_0 - c_f}{c_0}$$

Όπου c_0 : η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης και c_f : η τιμή της συγκέντρωσης μετά τη χρήση του Na-παλυγορσκήτη

Πίνακας 7.1.1: Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης του χρόνου επαφής για Na-παλυγορσκήτη

Τιμές Χρόνου Επαφής (min)	Τελική Συγκέντρωση (mg/L)	% Απόδοση Προσρόφησης
60	2,3	52,58
45	2,43	49,90
30	2,52	48,04

20	2,56	47,22
15	2,9	40,21
10	3,34	31,13
5	3,34	31,13
2	3,32	31,55



Διάγραμμα 7.1.1: Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης του χρόνου επαφής για Na-παλυγορσκήτη

7.1.2 Αποτελέσματα για Ca-παλυγορσκήτη

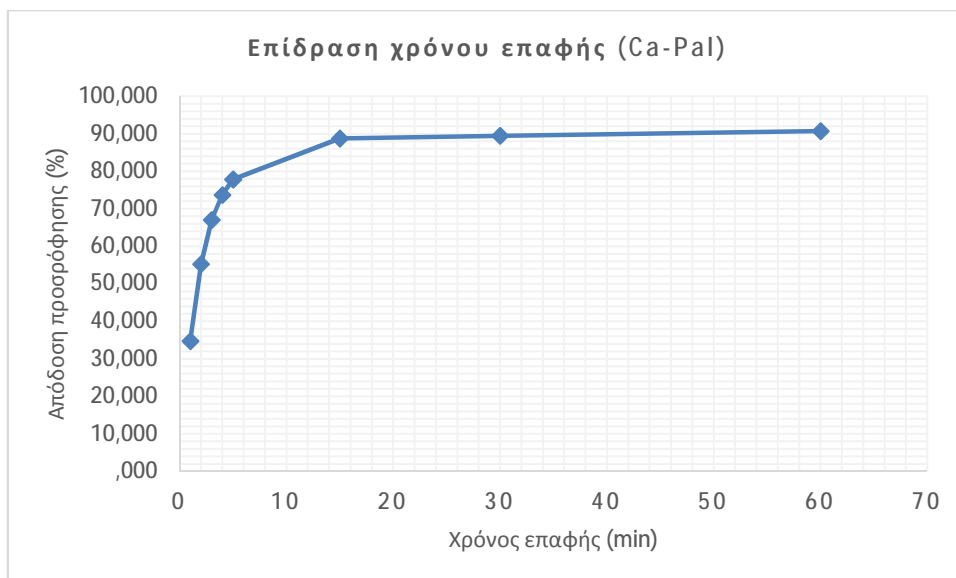
Αποτελέσματα προσρόφησης μαγγανίου συγκέντρωσης 4,85 ppm σε Ca-παλυγορσκήτη έπειτα από ανάδευση 1,2,3,4,5,15,30,60 λεπτών με 0,4 gr παλυγορσκήτη σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 100 ml. Παρακάτω παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της επί της εκατό προσρόφησης μαγγανίου για τη κάθε περίπτωση, όπως προκύπτει από την εξής σχέση:

$$\% \text{Απόδοση προσρόφησης} = \frac{c_0 - c_f}{c_0}$$

Όπου c_0 : η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης και c_f : η τιμή της συγκέντρωσης μετά τη χρήση του Ca-παλυγορσκήτη

Πίνακας 7.1.2 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης του χρόνου επαφής για Na-παλυγορσκήτη

Τιμές Χρόνου Επαφής (min)	Τελική Συγκέντρωση (mg/L)	% Απόδοση Προσρόφησης
60	0,45	90,72
30	0,51	89,48
15	0,545	88,76
5	1,075	77,84
4	1,275	73,71
3	1,6	67,01
2	2,17	55,26
1	3,165	34,74



Διάγραμμα 7.1.2 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης του χρόνου επαφής για Na-παλυγορσκήτη

7.2 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης μαγγανίου σε διάφορες αναλογίες μάζας αργιλικού υλικού/όγκου υδατικού διαλύματος

7.2.1 Αποτελέσματα για Na παλυγορσκήτη

Αποτελέσματα προσρόφησης μαγγανίου STD 4,62 ppm σε Na-παλυγορσκήτη ύστερα από ανάδευση 30 λεπτών για:

- 0,4 gr παλυγορσκήτη, σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 10,20,50,200,400 ml
- 0,2 gr παλυγορσκήτη, σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 50 ml
- 1 gr παλυγορσκήτη, σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 10 ml
- 4 gr παλυγορσκήτη, σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 10 ml

Στο συγκεκριμένο πείραμα έγινε αναγκαστικά αραίωση των υδατικών διαλυμάτων για να γίνει δυνατή η μέτρηση τους από το φασματοφωτομέτρο.

Επίσης για κάθε ζεύγος αναλογίας Na-παλυγορσκήτη/όγκο διαλύματος Mn, έγινε αναγωγή του όγκου του διαλύματος Mn στα 50 ml.

Παρακάτω παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της επί της εκατό προσρόφησης μαγγανίου για τη κάθε περίπτωση, όπως προκύπτει από την εξής σχέση:

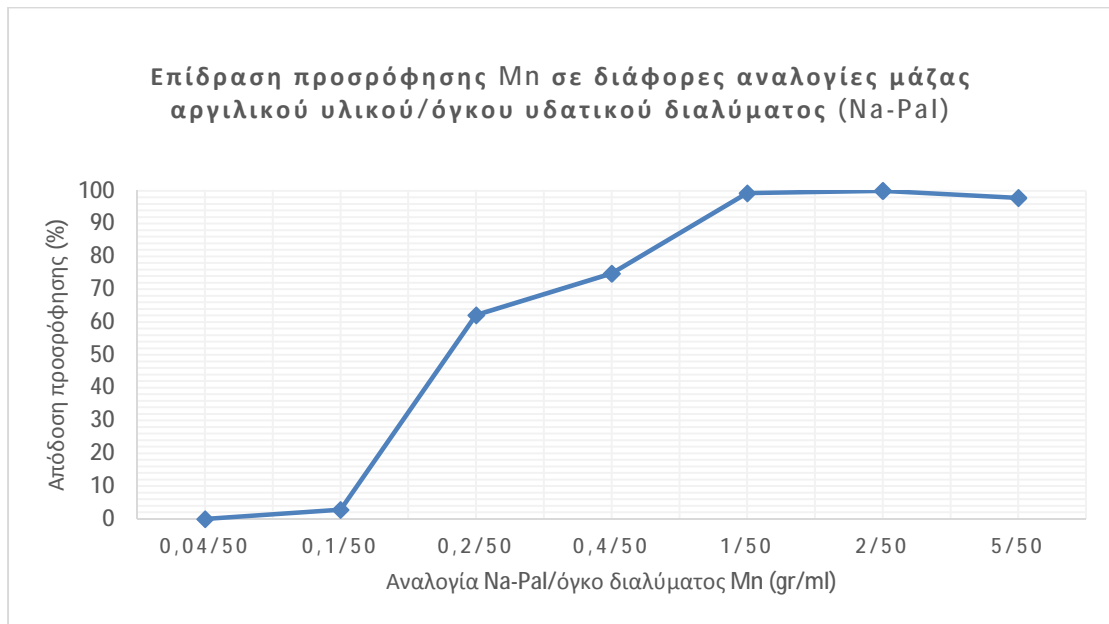
$$\% \text{Απόδοση προσρόφησης} = \frac{c_0 - c_f}{c_0}$$

Όπου c_0 : η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης και c_f : η τιμή της συγκέντρωσης μετά τη χρήση του Na-παλυγορσκήτη

Πίνακας 7.2.1 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης μαγγανίου σε διάφορες αναλογίες μάζας αργιλικού υλικού/όγκου υδατικού διαλύματος για Na-Παλυγορσκήτη

Αναλογία Na-παλυγορσκήτη/όγκο διαλύματος Mn (gr/ml)	Αναγωγή όγκου διαλύματος Mn στα 50 ml	Τελική συγκέντρωση Mn στο διάλυμα	% απόδοση προσρόφησης
0,4/500	0,04/50	0	0
0,4/200	0,1/50	4,49	2,813852814

0,2/50	0,2/50	1,75	62,12121212
0,4/50	0,4/50	1,165	74,78354978
0,4/20	1/50	0,035	99,24242424
0,4/10	2/50	0	100
1,0/10	5/50	0,1	97,83549784



Διάγραμμα 7.2.1 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης μαγγανίου σε διάφορες αναλογίες μάζας αργλικού υλικού/όγκου υδατικού διαλύματος για Na-Παλυγορσκίτη

7.2.2 Αποτελέσματα για Ca παλυγορσκίτη

Αποτελέσματα προσρόφησης μαγγανίου STD 4,62 ppm σε Ca-παλυγορσκίτη ύστερα από ανάδευση 30 λεπτών για:

- 0,4 gr παλυγορσκίτη, σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 10,20,50,200,400 ml
- 0,2 gr παλυγορσκίτη, σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 50 ml
- 1 gr παλυγορσκίτη, σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 10 ml
- 4 gr παλυγορσκίτη, σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 10 ml

Στο συγκεκριμένο πείραμα έγινε αναγκαστικά αραίωση των υδατικών διαλυμάτων για να γίνει δυνατή η μέτρηση τους από το φασματοφωτομέτρο.

Επίσης για κάθε ζεύγος αναλογίας Ca-παλυγορσκίτη/όγκο διαλύματος Mn, έγινε αναγωγή του όγκου του διαλύματος Mn στα 50 ml.

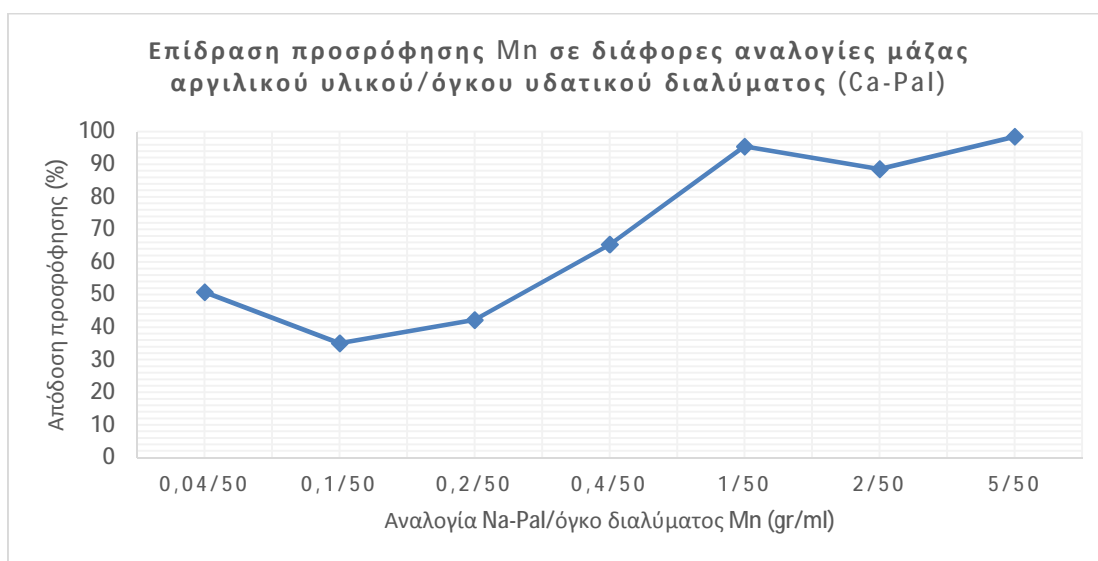
Παρακάτω παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της επί της εκατό προσρόφησης μαγγανίου για τη κάθε περίπτωση, όπως προκύπτει από την εξής σχέση:

$$\% \text{Απόδοση προσρόφησης} = \frac{c_0 - c_f}{c_0}$$

Όπου c_0 : η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης και c_f : η τιμή της συγκέντρωσης μετά τη χρήση του Ca-παλυγορσκίτη

Πίνακας 7.2.2 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης μαγγανίου σε διάφορες αναλογίες μάζας αργλικού υλικού/όγκου υδατικού διαλύματος για Ca-Παλυγορσκίτη

Αναλογία Ca-παλυγορσκήτη/όγκο διαλύματος Mn (gr/ml)	Αναγωγή όγκου διαλύματος Mn στα 50 ml	Τελική συγκέντρωση Mn στο διάλυμα	% απόδοση προσρόφησης
0,4/500	0,04/50	2,275	50,75757576
0,4/200	0,1/50	3	35,06493506
0,2/50	0,2/50	2,67	42,20779221
0,4/50	0,4/50	1,6	65,36796537
0,4/20	1/50	0,21	95,45454545
0,4/10	2/50	0,53	88,52813853
1,0/10	5/50	0,07	98,48484848
4,0/10	20/50	0,14	96,96969697



Διάγραμμα 7.2.2 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης μαγγανίου σε διάφορες αναλογίες μάζας αργιλικού υλικού/όγκου υδατικού διαλύματος για Ca-Παλυγορσκήτη

7.3 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης pH

7.3.1 Αποτελέσματα για Na-παλυγορσκήτη

Αποτελέσματα προσρόφησης μαγγανίου συγκέντρωσης 5 ppm σε Na-παλυγορσκήτη έπειτα από ανάδευση 30 λεπτών με 0,4 gr παλυγορσκήτη σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 50 ml, για τιμές pH 2,3,5,4,5,5,6,7,8,9,11. Παρακάτω παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της επί της εκατό προσρόφησης μαγγανίου για τη κάθε περίπτωση, όπως προκύπτει από την εξής σχέση:

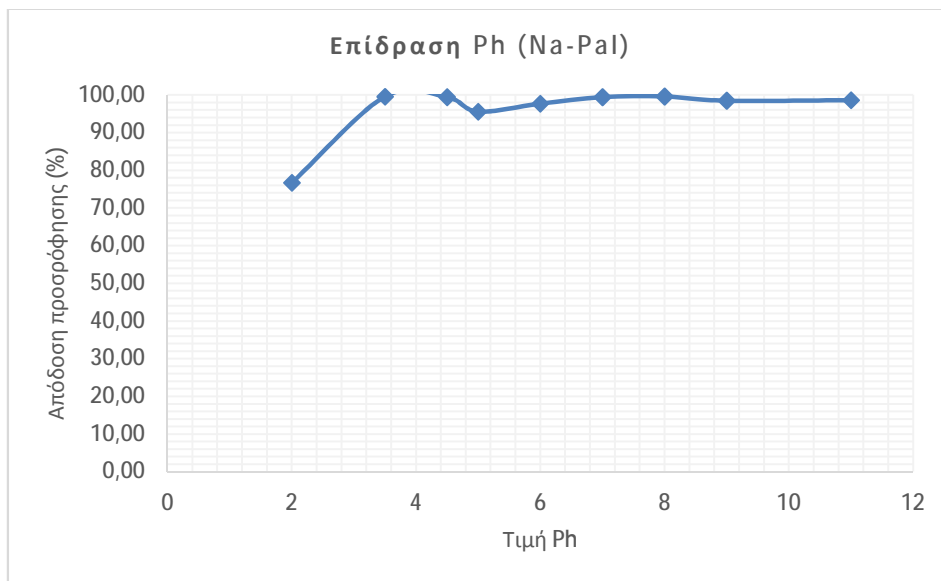
$$\% \text{Απόδοση προσρόφησης} = \frac{c_0 - c_f}{c_0}$$

Όπου c_0 : η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης και c_f : η τιμή της συγκέντρωσης μετά τη χρήση του Na-παλυγορσκήτη

Πίνακας 7.3.1: Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης pH για Na-παλυγορσκήτη

Τιμές	Τελική Τιμή Συγκέντρωσης Mn	% Απόδοση
-------	-----------------------------	-----------

pH	(mg/L)	Προσρόφησης
2	1,17	76,70
3,5	0,02	99,54
4,5	0,03	99,40
5	0,22	95,56
6	0,12	97,68
7	0,03	99,42
8	0,02	99,58
9	0,08	98,46
11	0,07	98,58



Διάγραμμα 7.3.1: Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης pH για Na-παλυγορσική

7.3.2 Αποτελέσματα για Ca-παλυγορσική

Αποτελέσματα προσρόφησης μαγγανίου συγκέντρωσης 5 ppm σε Ca-παλυγορσική έπειτα από ανάδευση 30 λεπτών με 0,4 gr παλυγορσική σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 50 ml, για τιμές pH 2,3,4,5,6,7,8,9,10,12. Παρακάτω παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της επί της εκατό προσρόφησης μαγγανίου για τη κάθε περίπτωση, όπως προκύπτει από την εξής σχέση:

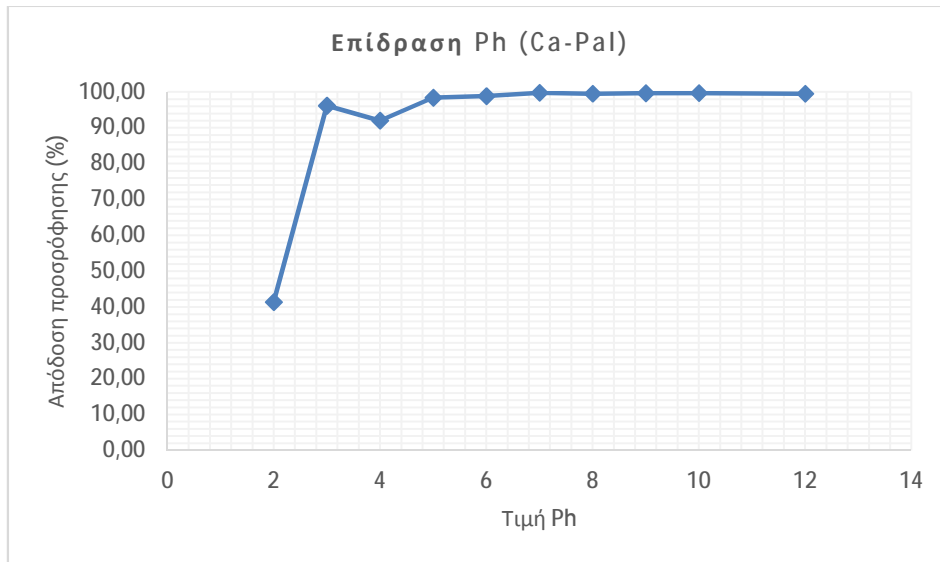
$$\% \text{Απόδοση προσρόφησης} = \frac{c_0 - c_f}{c_0}$$

Όπου c_0 : η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης και c_f : η τιμή της συγκέντρωσης μετά τη χρήση του Ca-παλυγορσική

Πίνακας 7.3.1: Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης pH για Ca-παλυγορσική

Τιμές pH	Τελική Τιμή Συγκέντρωσης Μπ (mg/L)	% Απόδοση Προσρόφησης
2	2,930	41,40
3	0,192	96,16
4	0,399	92,02
5	0,080	98,40

6	0,057	98,86
7	0,011	99,78
8	0,024	99,52
9	0,017	99,66
10	0,015	99,70
12	0,023	99,54



Διάγραμμα 7.3.1: Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης pH για Ca-παλυγορσική

7.4 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης της θερμοκρασίας

7.4.1 Αποτελέσματα για Na-παλυγορσική

Αποτελέσματα προσρόφησης μαγγανίου συγκέντρωσης 5 ppm σε Na-παλυγορσική έπειτα από ανάδευση 30 λεπτών με 0,4 gr παλυγορσική σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 50 ml, για τιμές θερμοκρασίας 25,35,50. Παρακάτω παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της επί της εκατό προσρόφησης μαγγανίου για τη κάθε περίπτωση, όπως προκύπτει από την εξής σχέση:

$$\% \text{Απόδοση προσρόφησης} = \frac{c_0 - c_f}{c_0}$$

Όπου c_0 : η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης και c_f : η τιμή της συγκέντρωσης μετά τη χρήση του Na-παλυγορσική

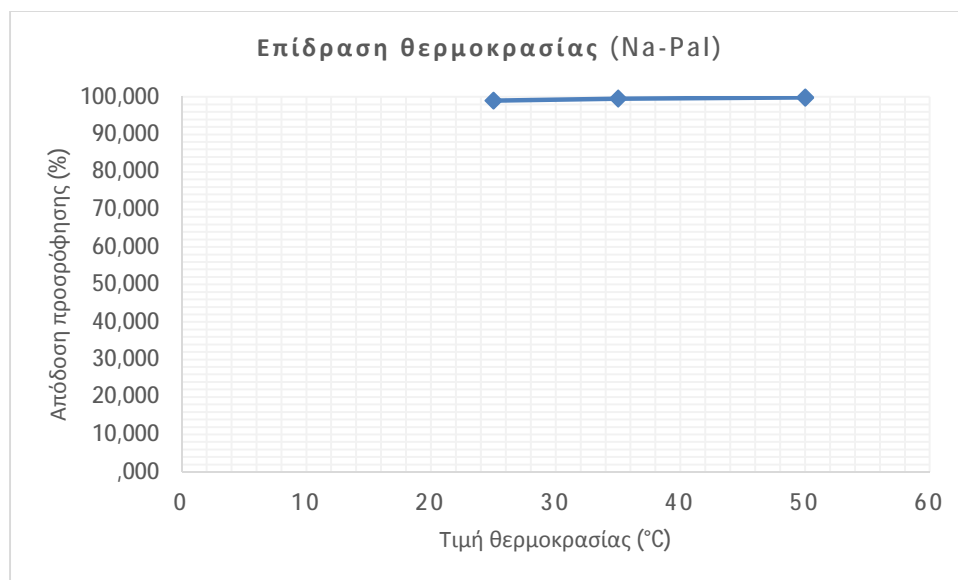
Σημειώσεις:

- Το pH του διαλύματος ισούται με 7.
- Το δείγμα blank βρίσκεται σε θερμοκρασία δωματίου, 22 °C και το pH του ισούται με 7,25.

Πίνακας 7.4.1 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης της θερμοκρασίας για Na-παλυγορσική

Τιμές Θερμοκρασίας (°C)	Τελική Τιμή Συγκέντρωσης Μπ	% Απόδοση
-------------------------	-----------------------------	-----------

	(mg/L)	Προσρόφησης
25	0,049	99,02
35	0,022	99,56
50	0,009	99,82



Διάγραμμα 7.4.1 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης της θερμοκρασίας για Na-παλυγορσική

7.4.2 Αποτελέσματα για Ca-παλυγορσική

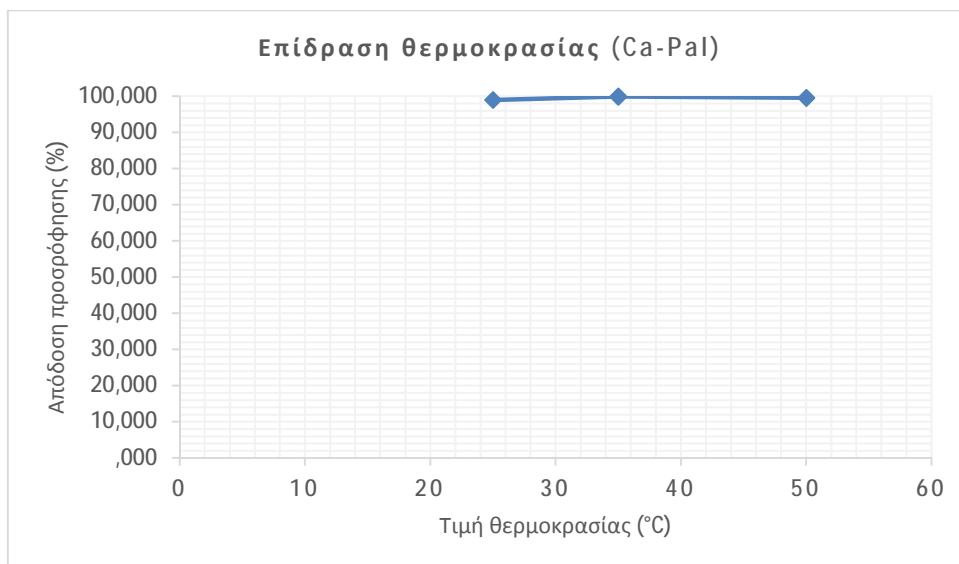
Αποτελέσματα προσρόφησης μαγγανίου συγκέντρωσης 5 ppm σε Ca-παλυγορσική έπειτα από ανάδευση 30 λεπτών με 0,4 gr παλυγορσική σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 50 ml, για τιμές θερμοκρασίας 25,35,50. Παρακάτω παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της επί της εκατό προσρόφησης μαγγανίου για τη κάθε περίπτωση, όπως προκύπτει από την εξής σχέση:

$$\% \text{Απόδοση προσρόφησης} = \frac{c_0 - c_f}{c_0}$$

Όπου c_0 : η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης και c_f : η τιμή της συγκέντρωσης μετά τη χρήση του Ca-παλυγορσική

Πίνακας 7.4.1 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης της θερμοκρασίας για Ca-παλυγορσική

Τιμές Θερμοκρασίας (°C)	Τιμή pH	Τελική Τιμή Συγκέντρωσης Mn (mg/L)	% Απόδοση Προσρόφησης
25	7,4	0,051	98,98
35	8,7	0,004	99,92
50	8,4	0,021	99,58



Διάγραμμα 7.4.1 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης της θερμοκρασίας για Ca-παλυγορσκήτη

7.5 Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης μαγγανίου για διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης.

7.5.1 Αποτελέσματα για Na παλυγορσκήτη

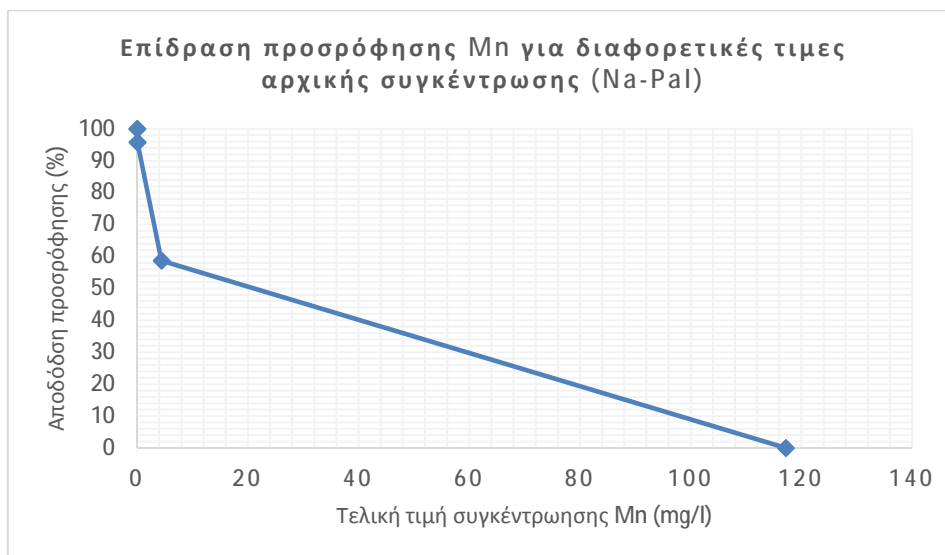
Αποτελέσματα προσρόφησης μαγγανίου συγκέντρωσης 5,61 ppm σε Na-παλυγορσκήτη pH=7, έπειτα από ανάδευση 30 λεπτών με 0,4 gr παλυγορσκήτη σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 50 ml, για τιμές αρχικής συγκέντρωσης 100, 10, 1, 0,1 ppm. Παρακάτω παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της επί της εκατό προσρόφησης μαγγανίου για τη κάθε περίπτωση, όπως προκύπτει από την εξής σχέση:

$$\% \text{Απόδοση προσρόφησης} = \frac{c_0 - c_f}{c_0}$$

Όπου c_0 : η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης και c_f : η τιμή της συγκέντρωσης μετά τη χρήση του Na-παλυγορσκήτη

Πίνακας 7.5.1 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης μαγγανίου για διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης για Na-παλυγορσκήτη

Αρχική συγκέντρωση Mn (ppm)	Τιμή blank (ppm)	Τελική Τιμή Συγκέντρωσης Mn (mg/L)	% απόδοση προσρόφησης
100	117,2	117,2	0
10	10,66	4,4	58,72420263
1	0,946	0,04	95,77167019
0,1	0,078	0	100



Διάγραμμα 7.5.1 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης μαγγανίου για διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης για Na-παλυγορσική

7.5.2 Αποτελέσματα για Ca παλυγορσική

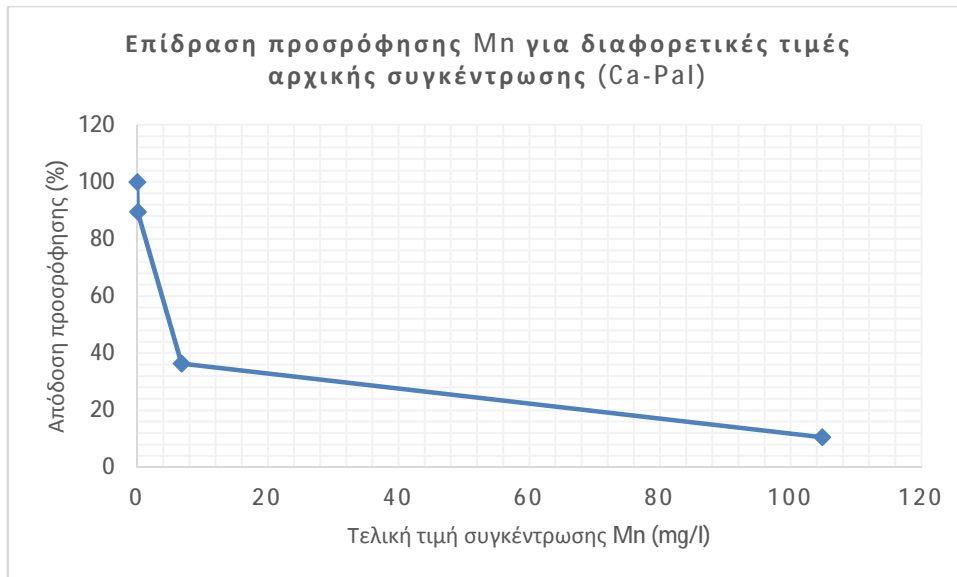
Αποτελέσματα προσρόφησης μαγγανίου συγκέντρωσης 5,61 ppm σε Ca-παλυγορσική pH=7, έπειτα από ανάδευση 30 λεπτών με 0,4 gr παλυγορσική σε υδατικό διάλυμα μαγγανίου όγκου 50 ml, για τιμές αρχικής συγκέντρωσης 1017.2, 10.66, 0.946, 0.078 ppm. Παρακάτω παρουσιάζεται ο προσδιορισμός της επί της εκατό προσρόφησης μαγγανίου για τη κάθε περίπτωση, όπως προκύπτει από την εξής σχέση:

$$\% \text{Απόδοση προσρόφησης} = \frac{c_0 - c_f}{c_0}$$

Όπου c_0 : η τιμή της αρχικής συγκέντρωσης και c_f : η τιμή της συγκέντρωσης μετά τη χρήση του Ca-παλυγορσική

Πίνακας 7.5.1 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης μαγγανίου για διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης για Ca-παλυγορσική

Αρχική συγκέντρωση Mn (ppm)	Τιμή blank (ppm)	Τελική Τιμή Συγκέντρωσης Mn (mg/L)	% απόδοση προσρόφησης
100	117,2	104,8	10,58020478
10	10,66	6,78	36,39774859
1	0,946	0,099	89,53488372
0,1	0,078	0	100



Διάγραμμα 7.5.1 : Αποτελέσματα πειράματος επίδρασης προσρόφησης μαγγανίου για διαφορετικές τιμές αρχικής συγκέντρωσης για Ca-παλυγορσκήτη

ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Με τη διεξαγωγή των παραπάνω πειραματικών διαδικασιών καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι τόσο ο νατριούχος παλυγορσκήτης όσο και ο ασβεστούχος παλυγορσκήτης, ανάλογα τις συνθήκες είναι δυνατό να λειτουργήσουν ως αποτελεσματικά υλικά χαμηλού κόστους για την προσρόφηση σιδήρου και μαγγανίου από υδατικά συστήματα.

Πιο συγκεκριμένα, στο πείραμα χρόνου επαφής παλυγορσκήτη με υδατικό διάλυμα μαγγανίου, παρατηρούμε ότι η προσρόφηση του μαγγανίου είναι σημαντικά μεγαλύτερη για τον ασβεστούχο παλυγορσκήτη έναντι του νατριούχου παλυγορσκήτη. Όσον αφορά το νατριούχο παλυγορσκήτη η καλύτερη προσρόφηση εμφανίζεται στις μεγαλύτερες τιμές

χρόνου επαφής με μέγιστη προσρόφιση 52,58 % για επαφή εξήντα λεπτών. Παρομοίως για τον ασβεστόχο παλυγορσκήτη σημειώνουμε τις καλύτερες αποδόσεις προσρόφισης στις επαφές μεγαλύτερης διάρκειας, με μέγιστη απόδοση 90,72% για χρόνο 60 λεπτών. Παρ' όλα αυτά συγκρίνοντας την απόδοση που αντιστοιχεί στην επαφή 30 λεπτών και στην απόδοση που αντιστοιχεί σε επαφή 60 λεπτών παρατηρούμε ότι η απόδοση προσρόφισης έχει βελτιωθεί κατά 0,64%. Συμπερασματικά για οικονομία χρόνου επιλέγουμε ως βέλτιστο χρόνο επαφής τα 30 λεπτών.

Σχετικά με το πείραμα στο οποίο εξετάζεται η βέλτιστη αναλογία gr παλυγορσκήτη και ml υδατικού διαλύματος, καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι για τον νατριούχο παλυγορσκήτη βέλτιστη τιμή προσρόφισης παρατηρείται για αναλογία 0,4 gr/10 ml (100%). Για τον ασβεστόχο παλυγορσκήτη βέλτιστη τιμή απόδοσης προσρόφισης εντοπίζεται για αναλογία 1 gr /10 ml (98,45 %).

Αναλύοντας το πείραμα που αφορά τις διαφορετικές τιμές pH του υδατικού διαλύματος μαγγανίου, συμπεραίνουμε ότι όλες οι τιμές pH εκτός της τιμής 2, τόσο στο νατριούχο όσο και στον ασβεστόχο παλυγορσκήτη, παρουσιάζουν πολύ ικανοποιητικές τιμές απόδοσης προσρόφισης άνω του 92%. Μέγιστη τιμή προσρόφισης για τον νατριούχο παλυγορσκήτη παρουσιάζεται για pH=8 (99,58%) και για τον ασβεστόχο παλυγορσκήτη η τιμή pH 7 (99,78%).

Αναφορικά με το πείραμα της επίδρασης της θερμοκρασίας στην προσρόφιση μαγγανίου, παρατηρούμε ότι όλες οι εξεταζόμενες θερμοκρασίες (25, 35, 50 βαθμοί κελσίου) επιφέρουν υψηλά ποσοστά προσρόφισης της τάξεως του 99%. Συγκεκριμένα η μέγιστη προσρόφιση για τον νατριούχο παλυγορσκήτη εμφανίζεται στους 50 βαθμούς (99,82 %), ενώ για στον ασβεστόχο παλυγορσκήτη στους 35 βαθμούς (99,92 %).

Τέλος όσον αφορά τον πείραμα των διαφορετικών τιμών αρχικής συγκέντρωσης μαγγανίου σε ppm, παρατηρούμε ότι η απόδοση προσρόφισης στον νατριούχο παλυγορσκήτη για τιμή αρχικής συγκέντρωσης 0,1 ppm είναι ολοκληρωτική (100%), ενώ για τον ασβεστόχο παλυγορσκήτη μέγιστη προσρόφιση επιτυγχάνεται για τιμή 1 ppm Mn (89,53 %).

Συνοψίζοντας όλα τα παραπάνω πειράματα καταλήγουμε στο συμπέρασμα ότι η ενεργοποίηση του παλυγορσκήτη με ασβέστιο (Ca) επιφέρει μεγαλύτερες αποδόσεις προσρόφισης στα 3 εκ των 5 πειραμάτων που διεξήχθησαν.

Συνεπώς επιλέγουμε 1 gr ασβεστόχου παλυγορσκήτη, τον αναδεύουμε σε 10 ml υδατικού διαλύματος pH 7, συγκέντρωσης 1 ppm, για 30 min, στους 35 βαθμούς κελσίου.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΕΣ ΠΗΓΕΣ

ΔΙΕΘΝΗΣ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Bergaya, F., & Lagaly, G. (2006): Chapter 1 general introduction: Clays, clay minerals, and clay science doi:10.1016/S1572-4352(05)01001-9
- Gast, R.G., 1977: Surface and colloid chemistry. In: Dixon, J.B., Weed, S.B. (Eds.), Minerals in Soil Environments. Soil Science Society of America, Madison, WI, «Απορρόπηση υδάτων με χρήση αργιλικών ορυκτών» Σελίδα 84 pp. 27–73. Book: Handbook of clay Science, Developments in clay science (1), F. Bergaya, B.K.G. Theng, G. Lagaly (Editors), Chapter 1, 3-16

- Giustetto, R., & Chiari, G. (2004): Crystal structure refinement of palygorskite from neutron powder diffraction. *European Journal of Mineralogy*, 16(3), 521-532. doi:10.1127/0935-1221/2004/0016-0521
- Jackson, T.A., (1998): The biogeochemical and ecological significance of interactions between colloidal minerals and trace elements. In: Parker, A., Rae, J.E. (Eds.), *Environmental Interactions of Clays*. Springer-Verlag, Berlin, pp. 93–205
- Jasmund, K., Lagaly, G. : *Tonminerale und Tone*. Steinkopff Verl. Darmstadt, 1993
- Shirvani, M., Moradian, E., Khalili, B., & Bakhtiary, S. (2015): Interactions of Cd and Pb with humate-palygorskite and humate-sepiolite complexes. *Water, Air, and Soil Pollution*, 226(8) doi:10.1007/s11270-015-2528-x
- Yang, F., Sun, S., Chen, X., Chang, Y., Zha, F., & Lei, Z. (2016): Mg-Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from water. *Applied Clay Science*, 123, 134-140. doi:10.1016/j.clay.2016.01.026
- Yang, Y., Cheng, Y., & Liao, C. (2016): In situ remediation-released zero-valent iron nanoparticles impair soil ecosystems health: A *C. elegans* biomarker-based risk assessment. *Journal of Hazardous Materials*, 317, 210-220. doi:10.1016/j.jhazmat.2016.05.070
- Yang C., Lei L., Zhou P., Zhang Z. , Lei Z. (2014): Preparation and characterization of poly(AA co PVP)/PGS composite and its application for methylene blue adsorption *Journal of Colloid and Interface Science* 443 (2015) 97–104
- Zhang, Z., Wang, W., & Wang, A. (2015): Effects of solvothermal process on the physicochemical and adsorption characteristics of palygorskite. *Applied Clay Science*, 107, 230-237. doi:10.1016/j.clay.2015.02.004

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Κουτσοπούλου Ε.(2012): Ο ρόλος των αργίλων σε χώρους υγειονομικής ταφής απορριμμάτων: ορυκτολογική, γεωχημική και περιβαλλοντική προσέγγιση, Διδακτορική Διατριβή, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα 65-67, 105-113
- 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 [Accessed 7 Sep. 2017].
- Παπαθεοδώρου Γ., Ρεμουντάκη Ε., Ζιώμας Ι., Γεωργιάδης Θ., Φερεντίνος Γ., Καλλέργης Κ., Ιγνατιάδου Λ., Καμπεζίδης Χ., Κομνίτσας Κ., Σκορδίλης Α. (2004): Διάθεση απολήτων και οι επιπτώσεις τους στο Περιβάλλον, Εκδόσεις Ελληνικό Ανοικτό Πανεπιστήμιο (Ε.Α.Π.), Πάτρα
- Τσώλη –Καταγά, Π., (1987): Τα αργιλικά ορυκτά. Ανάλυση και προσδιορισμός με τις ακτίνες Χ. Πανεπιστήμιο Πατρών Μετάφραση από το Γαλλικό πρωτότυπο : “Les mineraux argileus” T. Holtzapffel. Societe Geologique du Nord. Publication No12
- Τσώλη- Καταγά Π. (2000): Ο ρόλος των αργιλικών ορυκτών στη μελέτη και προστασία του περιβάλλοντος, Πανεπιστήμιο Πατρών

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

- <http://www.hillwater.com/resources/iron-removal.aspx>
- <https://www.suezwaterhandbook.com/processes-and-technologies/drinking-water-treatment/specifics-water-treatment/Iron-removal>
- <http://www.awwa.org/Portals/0/files/publications/documents/samples/IronAndManganeseCH4.pdf>

<http://www.nelsonsnaturalworld.com/en-gb/uk/our-brands/spatone/iron-essentials/role-of-iron-in-the-body>

<https://www.lenntech.com/periodic/elements/fe.htm>

[1] <http://www.amiadini.com/NewsletterArchive/170510-NL202/envEnl-202.html>

[2] https://openi.nlm.nih.gov/detailedresult.php?img=PMC3166756_ijerph-08-03496f6&req=4

[3] <http://www.conam.eng.br/bombeamento-e-tratamento>

[4] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2213343716300367>

[5] <https://www.mrwa.com/WaterWorksMnl/Chapter%2014%20Iron%20and%20Manganese.pdf>