

## **ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ**

Με την ολοκλήρωση της πτυχιακής μου εργασίας θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες σε όλους όσοι συνέβαλαν στην υλοποίησή της. Καταρχήν, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια της Σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π., του Τομέα Χημικών Επιστημών κυρία Λοϊζίδου Μαρία για την ανάθεση ενός τόσο ενδιαφέροντος θέματος. Ευχαριστώ επίσης θερμά τους υποψήφιους διδάκτορες Ευαγγελία Κάτσου και Συμεών-Αλέξανδρο Μαλαμή για την ανεκτίμητη βοήθεια που μου προσέφεραν και την καθοδήγησή τους, τόσο κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων όσο και για τη συγγραφή και παρουσίαση της παρούσας διπλωματικής. Δεν παραλείπω φυσικά να ευχαριστήσω όλο το προσωπικό του Εργαστηρίου Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος, του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π, τόσο για το φιλικό κλίμα εντός του εργαστηρίου όσο και για τη συνεργασία και τη συμπαράστασή τους. Τέλος, θέλω να ευχαριστήσω τους καλούς μου φίλους για την υπομονή και την κατανόηση που έδειξαν καθ' όλο το διάστημα της εκπόνησης της εργασίας μου και φυσικά, την οικογένειά μου που με στήριξε και σε αυτή την προσπάθειά μου.

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ .....	I
ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ .....	II
ΠΙΝΑΚΕΣ .....	VIII
ΣΧΗΜΑΤΑ .....	XII
ΕΙΚΟΝΕΣ .....	XVII
ΠΕΡΙΛΗΨΗ .....	XIX
ABSTRACT .....	XXI
ΑΚΡΩΝΥΜΑ.....	XXIII
Εισαγωγή.....	1
Στόχος ερευνητικής εργασίας.....	3
Διάρθρωση εργασίας.....	4
ΠΡΩΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ .....	6
ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ .....	6
1.1 Ανάκτηση υγρών αποβλήτων και επαναχρησιμοποίηση.....	6
1.2 Επαναχρησιμοποίηση στην Ελλάδα.....	6
1.3 Εναλλακτικές δυνατότητες αξιοποίησης των υγρών απόβλητων .....	8
1.3.1 Αγροτική χρήση.....	9
1.3.2 Αστική χρήση.....	9
1.3.3 Βιομηχανική χρήση.....	10
1.3.4 Φόρτιση υπόγειων υδροφορέων που δεν χρησιμοποιούνται για ύδρευση.....	10
1.3.5 Αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος και δημιουργία χώρων αναψυχής .....	11
1.3.6 Επαναχρησιμοποίηση για σκοπούς ύδρευσης.....	12
1.4 Τεχνικές απαιτήσεις για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων.....	13
1.5 Ανασκόπηση θεσμικού πλαισίου για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων.....	13
1.5.1 Οδηγίες και Κανονισμοί διεθνών οργανισμών.....	14
1.5.2 Το νομικό πλαίσιο στην Πολιτεία της Καλιφόρνια .....	19
1.5.3 Το νομικό πλαίσιο στην Ελλάδα.....	22
ΔΕΥΤΕΡΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	25
ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ.....	25

2.1	Εισαγωγή.....	25
2.2	Ιστορική αναδρομή.....	28
2.3	Κατηγορίες μεμβρανών.....	32
2.4	Υλικά Κατασκευής Μεμβρανών.....	33
2.5	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συστημάτων MBR.....	35
2.5.1	Πλεονεκτήματα.....	35
2.5.2	Μειονεκτήματα.....	39
2.6	Σύγκριση συστημάτων MBR και EI.....	41
2.7	Αρχή Λειτουργίας Συστήματος MBR.....	42
2.8	Κατηγορίες ροής στις διεργασίες των μεμβρανών.....	46
2.9	Χρήσιμες Έννοιες και Ορισμοί.....	47
2.10	Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Μεμβρανών.....	48
2.10.1	Λειτουργικές παράμετροι.....	48
2.11	Έμφραξη Μεμβρανών.....	55
2.11.1	Παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη.....	57
2.11.2	Είδη έμφραξης.....	58
2.11.3	Μηχανισμοί έμφραξης.....	65
2.11.3.1	Λειτουργία Υπό Σταθερή Πίεση.....	65
2.11.3.2	Λειτουργία Υπό Σταθερή Ροή.....	66
2.12	Τρόποι μείωσης της έμφραξης και της συγκέντρωσης πόλωσης.....	68
2.12.1	Καθαρισμός Μεμβρανών.....	70
	ΤΡΙΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	75
	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.....	75
3.1	Ορυκτά.....	75
3.2	Πυριτικά Ορυκτά.....	76
3.3	Μπεντονίτης.....	79
3.3.1	Δομή.....	81
3.3.2	Ιδιότητες.....	82
3.3.3	Χρήσεις.....	83
3.4	Ζεόλιθος.....	85
3.4.1	Δομή.....	87

3.4.2 Ιδιότητες.....	88
3.4.3. Χρήσεις.....	92
3.4.4 Κλινοπιλόλιθος.....	95
3.5 Βερμικουλίτης.....	98
3.5.2 Δομή.....	99
3.5.1 Ιδιότητες.....	100
3.6.2 Χρήσεις.....	101
ΤΕΤΑΡΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	103
ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ.....	103
4.1 Εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα.....	103
4.2 Τοξική δράση βαρέων μετάλλων.....	106
4.3 Σωματιδιακά μέταλλα.....	107
4.4 Επιφανειακά Σύμπλοκα.....	108
4.5 Ψευδάργυρος.....	109
4.5.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες.....	111
4.5.2 Χρήσεις.....	112
4.5.3 Ανθρωπογενείς πηγές.....	113
4.5.4 Εκπομπές ψευδαργύρου στο περιβάλλον.....	114
4.5.5 Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο περιβάλλον.....	115
4.5.5.1 Συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο νερό.....	116
4.5.5.2 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στο νερό.....	117
4.5.6 Εντοπισμός και μέτρηση.....	119
4.5.7 Επίδραση στους ανθρώπους.....	121
ΠΕΜΠΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ.....	125
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ.....	125
5.1 Μελέτη 1 <sup>η</sup> : Απομάκρυνση μολύβδου, χαλκού, νικελίου, κοβαλτίου και ψευδαργύρου από το νερό με χρήση ενός κανκρινιτικού τύπου ζεόλιθου αποτελούμενο από ιπτάμενη τέφρα.....	125

5.2 Μελέτη 2 <sup>η</sup> : Συγκριτική μελέτη απομάκρυνσης ψευδάργυρου, καδμίου και μολύβδου από υδατικό διάλυμα με τη χρήση κλινοπτιλολιθιτικού ζεόλιθου και εμπορικού κοκκοποιημένου ενεργού άνθρακα. Ισορροπία προσρόφησης.....	127
5.3 Μελέτη 3 <sup>η</sup> : Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα με τη χρήση κλινοπτιλόλιθου .....	128
5.4 Μελέτη 4 <sup>η</sup> : Χρήση φυσικού κλινοπτιλόλιθου για την απομάκρυνση του μολύβδου, χαλκού και ψευδαργύρου σε κλίση σταθερής ροής.....	131
5.1.5 Μελέτη 5 <sup>η</sup> : Συγκριτική μελέτη της κινητικής της ιοντοεναλλαγής σε συστήματα ψευδάργυρου/μολύβδου - τροποποιημένου ζεόλιθου-κλινοπτιλόλιθου .....	133
5.6 Μελέτη 6 <sup>η</sup> : Υβριδική διεργασία μεμβρανών μικροδιήθησης (MF) βασισμένη στην επίπλευση.....	134
5.7 Μελέτη 7 <sup>η</sup> : Υβριδική διεργασία επίπλευσης – διήθησης διαμέσου μεμβρανών για την απομάκρυνση των ιόντων βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα ...	136
5.8 Μελέτη 8 <sup>η</sup> : Χρήση φυσικού κλινοπτιλόλιθου και τροποποιημένου με ιόντα Fe κλινοπτιλόλιθου για την απομάκρυνση ιόντων Mn <sup>2+</sup> και Zn <sup>2+</sup> από πόσιμο νερό .	139
5.9 Μελέτη 9 <sup>η</sup> : Προσρόφηση καδμίου και ψευδάργυρου σε υδατικά διαλύματα από ζεόλιθο 4A, 3X, και μπεντονίτη .....	141
5.10 Μελέτη 10 <sup>η</sup> : Παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά προσρόφησης του Zn <sup>2+</sup> σε δύο φυσικούς ζεόλιθους .....	143
5.11 Μελέτη 11 <sup>η</sup> : Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα ορυχείων με τη χρήση φυσικών ζεόλιθων.....	145
5.12 Μελέτη 12 <sup>η</sup> : Απομάκρυνση κατιόντων βαρέων μετάλλων από φυσικούς ζεόλιθους .....	146
5.13 Μελέτη 13 <sup>η</sup> : Προσρόφηση χαλκού και ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση φυσικού αργιλοπυριτικού ορυκτού.....	147
5.1.14 Μελέτη 14 <sup>η</sup> : Προσρόφηση ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση μπεντονίτη .....	148
5.15 Μελέτη 15 <sup>η</sup> : Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό με ρόφηση και χρήση επιφανειοδραστικό-τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη .....	150
5.16 Μελέτη 16 <sup>η</sup> : Απομάκρυνση Pb( II ), Cd( II ), Cu( II ), και Zn( II ) από υδατικά διαλύματα με προσρόφηση σε μπεντονίτη .....	151

5.1.17 Μελέτη 17 <sup>η</sup> : Απομάκρυνση κατιόντων καδμίου, ψευδαργύρου, μαγγανίου και χρωμίου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση αργιλοπυριτικού ορυκτού.	152
ΕΚΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ .....	153
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ .....	154
6.1 Πειραματική διάταξη .....	154
6.2 Προσδιορισμός των χαρακτηριστικών της υλίας .....	162
6.2.1 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών .....	163
6.2.2 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου .....	164
6.2.3 Προσδιορισμός νιτρικού αζώτου .....	164
6.2.4 Προσδιορισμός αρχικής συγκέντρωσης ψευδαργύρου .....	165
6.2.5 Προσδιορισμός pH .....	167
6.3 Πειραματική Διαδικασία: Περιγραφή ολοκληρωμένης λειτουργίας συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης - ορυκτών .....	168
6.4 Κύκλοι πειραμάτων .....	173
6.4.1 Κύκλος 1 <sup>ος</sup> : Προσθήκη ζεόλιθου σε βιομάζα .....	173
6.4.2 Κύκλος 2 <sup>ος</sup> : Προσθήκη μπεντονίτη σε βιομάζα .....	175
6.4.3 Κύκλος 3 <sup>ος</sup> : Προσθήκη βερμικουλίτη σε βιομάζα .....	176
6.4.4 Κύκλος 4 <sup>ος</sup> : Προσθήκη μίγματος ορυκτών σε βιομάζα .....	177
6.4.5 Κύκλος 5 <sup>ος</sup> : Προσθήκη μπεντονίτη και μεταβολές στην θερμοκρασία της βιομάζας .....	177
6.4.6 Κύκλος 6 <sup>ος</sup> : Προσθήκη βερμικουλίτη διαφορετικής κοκκομετρίας σε βιομάζα .....	180
6.5 Χημικός Καθαρισμός Μεμβρανών .....	182
ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ .....	184
ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ .....	184
7.1 Χαρακτηριστικά της βιομάζας .....	184
7.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ιόντων Zn(II) .....	185
7.3 Επίδραση του pH στην απομάκρυνση των ιόντων Zn(II) .....	187
7.4 Κατακράτηση ιόντων ψευδάργυρου από τη βιομάζα .....	192
7.5 Πρώτη σειρά πειραμάτων .....	192

7.5.1 Απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου, λόγω της προσθήκης ζεόλιθου στη βιομάζα και της διήθησης αυτής μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης.....	193
7.5.2 Επίδραση της προσθήκης του ζεόλιθου στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος .....	197
7.6 Δεύτερη σειρά πειραμάτων.....	199
7.6.1 Απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου, λόγω της προσθήκης μπεντονίτη στη βιομάζα και της διήθησης αυτής μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης ..	200
7.6.2 Επίδραση της προσθήκης του μπεντονίτη στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος .....	204
7.7 Τρίτη σειρά πειραμάτων.....	206
7.7.1 Απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου, λόγω της προσθήκης βερμικουλίτη στη βιομάζα και της διήθησης αυτής μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης ..	207
7.7.2 Επίδραση της προσθήκης του βερμικουλίτη στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος .....	210
7.8 Τέταρτη σειρά πειραμάτων.....	213
7.8.1 Απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου, λόγω της προσθήκης μίγματος ορυκτών στη βιομάζα και της διήθησης αυτής μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης.....	214
7.8.2. Επίδραση της προσθήκης του μίγματος ορυκτών στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος .....	217
7.9 Πέμπτη σειρά πειραμάτων .....	219
7.9.1 Απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου, λόγω της προσθήκης μπεντονίτη στη βιομάζα και της διήθησης αυτής μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης και παράλληλη μεταβολή της θερμοκρασίας .....	219
7.10 Έκτη σειρά πειραμάτων .....	224
7.10.1. Απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου, λόγω της προσθήκης στη βιομάζα βερμικουλίτη διαφορετικών κοκκομετριών και της διήθησης αυτής μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης .....	224

7.10.2 Επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη διαφορετικής κοκκομετρίας στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος.....	227
7.11 Σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραματικών σειρών.....	229
7.7.2. Απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου.....	230
7.10.1 Μείωση της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος .....	233
7.12 Σχέση κόστους - οφέλους.....	238
ΟΓΔΟΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ .....	243
ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	243
8.1 Συμπεράσματα σχετικά με την απομάκρυνση του ψευδάργυρου.....	243
8.2 Συμπεράσματα σχετικά με την έμφραξη της μεμβράνης.....	245
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	247

## ΠΙΝΑΚΕΣ

Πίνακας 1.1: Σημαντικά έργα επαναχρησιμοποίησης νερού (Πηγή: EPA) .....	8
Πίνακας 1.2: Προτεινόμενα μικροβιολογικά κριτήρια (Πηγή: WHO, 1989).....	16
Πίνακας 1.3: Προτεινόμενα ανώτατα όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο ανακτημένο .....	19
νερό άρδευσης (Πηγή: US EPA).....	19
Πίνακας 1.4: Κριτήρια για επαναχρησιμοποίηση λυμάτων της πολιτείας της Καλιφόρνιας (1978).....	20
Πίνακας 1.5: Προτεινόμενα όρια για μικροβιολογικές και συμβατικές παραμέτρους στην περίπτωση επαναχρησιμοποίησης λυμάτων στην Ελλάδα (Ανδρεαδάκης, 2007) .....	23
Πίνακας 2.1: Χαρακτηριστικά μεμβρανών των διαφόρων διεργασιών (Metcalf & Eddy, 2003).....	33
Πίνακας 2.2: Κατάλογος των συχνότερα εφαρμοζόμενων υλικών κατασκευής μεμβρανών (Humphrey & Keller II, 1997).....	35



Πίνακας 2.3: Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συστημάτων MBR σε σχέση με τα κλασικά συστήματα επεξεργασίας ενεργού ιλύος.....	41
Πίνακας 2.4: Σύγκριση της απόδοσης των συστημάτων EI με αυτή των MBR (Cicek et al, 1999).....	42
Πίνακας 2.5: Χαρακτηριστικά συστημάτων MBR .....	45
Πίνακας 4.1: Μέγιστα Επίπεδα Ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα (Πηγή: EPA) .....	105
Πίνακας 4.2: Χαρακτηριστικά Ψευδάργυρου .....	111
Πίνακας 4.3: Παραγωγή και κατανάλωση Zn για το 2004, σε χιλιάδες τόνους (International Lead and Zinc Study Group, 2006).....	114
Πίνακας 4.4: Προσοφητικές ικανότητες ορισμένων ορυκτών για το Zn (Dimirkou, 2007) .....	117
Πίνακας 4.5: Διατροφικές τιμές αναφοράς Zn ανάλογα με το στάδιο ζωής του ανθρώπου (WHO, 2001).....	121
Πίνακας 4.6: Προτεινόμενα ανώτατα όρια πρόσληψης ψευδαργύρου. (Πηγή: WHO/FAO/IAEA, FNB/IOM).....	123
Πίνακας 5.1 : Σύγκριση CEC και MEL διαφόρων τύπων ζεόλιθων για το Zn(II).....	126
Πίνακας 5.2: Αναγέννηση του επεξεργασμένου φορτισμένου κλινοπτιλόλιθου από την δεξαμενή εξισορρόπησης αποβλήτων της Telka-Rabak Electrolytic Copper Industry.....	130
Πίνακας 5.3: Κατιοανταλλακτικές ικανότητες των στηλών κλινοπτιλόλιθου για τα ιόντα μετάλλων .....	130
Πίνακας 5.4: Συγκεντρώσεις ιόντων βαρέων μετάλλων σε λύματα από τη βιομηχανία φύλλων χαλκού και σε επεξεργασμένο νερό σε σχέση με το όριο που απαιτείται για επαναχρησιμοποίηση .....	139
Πίνακας 5.5: Χημική σύνθεση, κοκκομετρία και αποτελέσματα της XRD ανάλυσης για τα προσοφητικά υλικά.....	141
Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά μεμβράνης υπερδιήθησης.....	121
Πίνακας 6.2: Συγκέντρωση Zn(II) στην εκροή των υγρών αποβλήτων βιομηχανιών.....	125
Πίνακας 6.3: Περιγραφή πειραματικών κύκλων.....	130
Πίνακας 7.1: Χαρακτηριστικά της βιομάζας .....	184

Πίνακας 7.2: Μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του Zn(II) και επίδραση αυτής στην απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου.....	185
Πίνακας 7.3: Απομάκρυνση ψευδαργύρου από διαλύματα βιομάζας σε διαφορετικά pH .....	188
Πίνακας 7.4: Απομάκρυνση Zn από εκροή MBR σε διαφορετικά pH.....	190
Πίνακας 7.5: Ποσοστά απομάκρυνσης Zn(II) λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης απουσία ορυκτού και παρουσία ζεόλιθου .....	195
Πίνακας 7.6: Απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της προσθήκης διαφορετικών συγκεντρώσεων ζεόλιθου (σε ppm, %).....	196
Πίνακας 7.7: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης της βιομάζας για 1h χωρίς την προσθήκη ζεόλιθου και με την προσθήκη αυτού σε συγκεντρώσεις 5,0,7,5, 10 και 15 g/l, αντίστοιχα.....	197
Πίνακας 7.8: Ποσοστά απομάκρυνσης Zn(II) λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης απουσία ορυκτού και παρουσία μπεντονίτη .....	202
Πίνακας 7.9: Απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της προσθήκης διαφορετικών συγκεντρώσεων μπεντονίτη (σε ppm, %).....	203
Πίνακας 7.10: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης της βιομάζας για 1h χωρίς την προσθήκη μπεντονίτη και με την προσθήκη αυτού σε συγκεντρώσεις 5,7,5, 10 και 15 g/l, αντίστοιχα. ....	204
Πίνακας 7.11: Ποσοστά απομάκρυνσης Zn(II) λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης απουσία ορυκτού και παρουσία βερμικουλίτη .....	209
Πίνακας 7.12: Απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της προσθήκης διαφορετικών συγκεντρώσεων βερμικουλίτη (σε ppm, %).....	210
Πίνακας 7.13: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης της βιομάζας για 1h χωρίς την προσθήκη βερμικουλίτη και με την προσθήκη αυτού σε συγκεντρώσεις 5,7,5, 10 και 15 g/l, αντίστοιχα. ....	211

Πίνακας 7.14: Ποσοστά απομάκρυνσης Zn(II) λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης απουσία ορυκτού και παρουσία μίγματος ορυκτών.....	215
Πίνακας 7.15: Απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της προσθήκης μίγματος ορυκτών (σε ppm, %).....	216
Πίνακας 7.16: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης της βιομάζας για 1h χωρίς την προσθήκη μίγματος ορυκτών και με την προσθήκη αυτού σε συγκεντρώσεις α) 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l μπεντονίτη και β) 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l βερμικουλίτη.....	217
Πίνακας 7.17: Ποσοστά απομάκρυνσης ψευδάργυρου (μέσες τιμές) με συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης και μπεντονίτη (5 g/l) / μεμβρανών υπερδιήθησης και ζεόλιθου (5 g/l) σε διαφορετικές θερμοκρασίες της βιομάζας: 10, 25 και 35 °C.....	221
Πίνακας 7.18 : Μέσες συγκεντρώσεις Zn(II), που απομακρύνονται με χρήση συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ορυκτού (σταθερή συγκέντρωση μπεντονίτη και ζεόλιθου: 5 g/l) για τις διαφορετικές θερμοκρασίες της βιομάζας (10 °C , 25 °C και 35 °C). .....	223
Πίνακας 7.19: Ποσοστό απομάκρυνσης ψευδάργυρου (μέσες τιμές) για προσθήκη βερμικουλίτη σε δύο διαφορετικές κοκκομετρίες (1.4mm-500μm και >1.4mm) και απουσία αυτού.....	225
Πίνακας 7.20: Απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου (σε ppm, %) από το βερμικουλίτη για διαφορετικές κοκκομετρίες του ορυκτού (<180μm, 1.4mm-500μm και >1.4mm) .....	226
Πίνακας 7.21: Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης λόγω διήθησης βιομάζας με τη προσθήκη βερμικουλίτη διαμέτρου 180μm, 1.4mm-500μm και >1.4mm.....	227
Πίνακας 7.22: Ποσοστιαία απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της ιοντοεναλλακτικής και της προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών για την προσθήκη αυτών.....	232
σε συγκεντρώσεις 5, 7.5, 10 και 15g/L.....	232
Πίνακας 7.23: Ποσοστό «αύξησης» της διαπερατότητας της μεμβράνης για προσθήκη διαφορετικών τύπων και συγκεντρώσεων ορυκτών.....	236

Πίνακας 7.24: Ενδεικτικές τιμές αγοράς των τριών ορυκτών που χρησιμοποιήθηκαν	239
---	-----

## ΣΧΗΜΑΤΑ

Σχήμα 2.1: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης ενός συμβατικού συστήματος επεξεργασίας λυμάτων	27
Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης ενός συστήματος M.B.R	28
Σχήμα 2.3: Εξέλιξη βιομηχανικής και δημοτικής χρήσης MBR, (Lesjean & Huisjes, 2007)	30
Σχήμα 2.4: Εξέλιξη εγκατεστημένων μονάδων MBR ανά προμηθευτή (Lesjean & Huisjes, 2007)	31
Σχήμα 2.5: Γεωγραφική κατανομή εγκαταστάσεων βιομηχανικών μονάδων MBR στην Ευρώπη (Lesjean & Huisjes, 2007)	31
Σχήμα 2.6: Γεωγραφική κατανομή εγκαταστάσεων αστικών μονάδων MBR στην Ευρώπη (Lesjean & Huisjes, 2007)	32
Σχήμα 2.7: Γενική αρχή λειτουργίας βιοαντιδραστήρα μεμβράνης	43
Σχήμα 2.8: Σχηματική απεικόνιση εξωτερικού συστήματος MBR (Van der Roest, 2002)	44
Σχήμα 2.9: Σχηματική απεικόνιση εσωτερικά εμβυθιζόμενου συστήματος MBR (Van der Roest, 2002)	44
Σχήμα 2.10: Σχηματική απεικόνιση εξωτερικά εμβυθιζόμενου συστήματος MBR (Van der Roest, 2002)	45
Σχήμα 2.11: Σταυρωτή ροή διήθησης	46
Σχήμα 2.12: Κάθετη ροή διήθησης	47
Σχήμα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση της διακύμανσης της πίεσης στη μεμβράνη και στο 'cake layer' (Gunder, 2001)	51
Σχήμα 2.14: Μεταβολή της ροής του διηθήματος συναρτήσει της διαφοράς πίεσης στην μεμβράνη (Noble & Stern, 1995)	52
Σχήμα 2.15: Παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη στα συστήματα MBR	58

(Chang et al., 2002).....	58
Σχήμα 2.16: Μηχανισμοί έμφραξης μεμβρανών: (Α) στένωση των πόρων, (Β) απόφραξη των πόρων, (Γ) δημιουργία ζελατινώδους στρώματος (Metcalf & Eddy, 2003).....	61
Σχήμα 2.17: Το «cake layer» σαν φίλτρο.....	63
Σχήμα 2.18: Στάδια - μηχανισμοί έμφραξης για σύστημα MBR υπό λειτουργία σταθερής ροής.....	67
Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση τετράεδρων του πυριτίου (SiO <sub>4</sub> )-4.....	77
Σχήμα 3.2 :Διαδικασία παραγωγής εμπορεύσιμων προϊόντων μπεντονίτη.....	80
Σχήμα 3.3 : Παγκόσμια παραγωγή μπεντονίτη, 2006 (USGS, 2008).....	81
Σχήμα 3.4 : Παγκόσμια παραγωγή φυσικού ζεόλιθου για το 2007 (USGS, 2008).....	86
Σχήμα 3.5: Κρυσταλλική δομή κλινοπιλλόλιθου.....	87
Σχήμα 3.6: Ανταλλαγή ιόντων στο ζεόλιθο.....	91
Σχήμα 3.7 : Παγκόσμια παραγωγή βερμικουλίτη για το 2006 (USGS, 2008).....	98
Σχήμα 3.8: Χημικός τύπος και δομή βερμικουλίτη.....	99
Σχήμα 4.1: Χρήσεις ψευδάργυρου (Πηγή: London Metal Exchange).....	113
Σχήμα 4.2: Παγκόσμια κατανομή παραγωγής ψευδάργυρου (USGS, 2008).....	113
Σχήμα 5.1 : Επίδραση του pH του αρχικού διαλύματος στην προσρόφηση του Zn <sup>2+</sup> και του τελικού pH στην περίπτωση που προστίθεται κλινοπιλλόλιθος σε συγκέντρωση 47.0 mg/dm <sup>3</sup> .....	128
Σχήμα 5.2: Μεταβολή στις συγκεντρώσεις των μετάλλων στην εκροή του λύματος της δεξαμενής εξουδετέρωσης της βιομηχανίας Telka-Rabak Electrolytic Copper σε συνάρτηση με το χρόνο.....	129
Σχήμα 5.3 : Μέτρηση αγωγιμότητας για την ιοντοεναλλαγή του Zn σε φυσικό ζεόλιθο συγκέντρωσης 0.01N, και διαμέτρου 2-5mm.....	132
Σχήμα 5.4: Μέτρηση του pH για την ιοντοεναλλαγή του Zn σε φυσικό ζεόλιθο συγκέντρωσης 0.01N, και διαμέτρου 2-5mm.....	133
Σχήμα 5.5: Συγκέντρωση ιόντων ψευδαργύρου που ιοντοεναλλάσσονται για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου συναρτήσει του χρόνου.....	134
Σχήμα 5.6: Επίδραση του αέρα και της επίπλευσης στην μεταβολή της διαπερατότητας με το χρόνο. Συνθήκες πειράματος: [Zn] = 50 mg l <sup>-1</sup> , [zeolite] = 5 g l <sup>-1</sup> , [HDTMA] = 10 mg l <sup>-1</sup> , pH = 10.5.....	136

Σχήμα 5.7: Προσροφούμενες συγκεντρώσεις Zn (X) σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων Zn για όλα τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με το το Clin και το σύστημα Clin-Fe. ....	140
Σχήμα 5.8: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση Zn σε 30 °C (αρχική συγκέντρωση Zn 25ppm, χρόνος επαφής μετάλλου - ορυκτού: 90 λεπτά).....	142
Σχήμα 5.9: Επίδραση της προστιθέμενης συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στην ποσοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου (αρχική συγκέντρωση Zn 25ppm, χρόνος επαφής μετάλλου - ορυκτού 90 λεπτά, pH 6,5).....	143
Σχήμα 5.10: Χαρακτηριστικά προσρόφησης των ορυκτών (χρόνος επαφής 2 ημέρες) .....	144
Σχήμα 5.11: Αλλαγές στην προσροφούμενη ποσότητα του Zn <sup>2+</sup> για τιμές του pH του διαλύματος μεταξύ 3 και 8.....	145
Σχήμα 5.12: Προσρόφηση ιόντων μετάλλων από φυσικούς ζεόλιθους συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων: m = 10 g, V= 500 ml, pH 6-7, time 5.5 h... ..	146
Σχήμα 5.13: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση των Cu <sup>2+</sup> and Zn <sup>2+</sup> από τον μπεντονίτη Cankiri. Αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων 100mg/l, δόση (προστιθέμενη συγκέντρωση) μπεντονίτη 0.5g/100ml, χρόνος επαφής 2h .....	147
Σχήμα 5.14: Επίδραση της προστιθέμενης συγκέντρωσης μπεντονίτη στην απομάκρυνση των Cu <sup>2+</sup> και Zn <sup>2+</sup> από το μπεντονίτη Cankiri. Αρχική συγκέντρωση μετάλλων 100 mg/L, pH 7 και 8, χρόνος επαφής ορυκτού – μετάλλου: 2 ώρες....	148
Σχήμα 5.15: Προσροφητική ικανότητα των δύο τύπων μπεντονίτη κατά τη διάρκεια 2 ημερών.....	149
Σχήμα 5.16: Αλλαγές στην ισορροπία απομάκρυνσης του Zn <sup>2+</sup> για pH από 3 έως 8. ....	150
Σχήμα 5.17: Επίδραση του pH ισορροπίας στην ρόφηση των Zn <sup>2+</sup> και Cu <sup>2+</sup> με τη χρήση 2.5g/l μοντοριλλονίτη τροποποιημένου με 20mM SDS.....	151
Σχήμα 5.18: Ποσοστό προσρόφησης του Zn( II ) στον μπεντονίτη σε διαφορετικές θερμοκρασίες.....	152
Σχήμα 5.19: Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση των (a) Cd <sup>2+</sup> , (b) Zn <sup>2+</sup> , (c) Mn <sup>2+</sup> , και (d) Cr <sup>3+</sup> όταν γίνεται η ιοντοεναλλαγή με το βερμικουλίτη στους 298±1K με αρχική συγκέντρωση κατιόντων 0.01 mol L <sup>-1</sup> .....	153

Σχήμα 5.20: Επίδραση pH στην προσρόφηση των κατιόντων (a) $Mn^{2+}$ , (b) $Cr^{3+}$ , (c) $Zn^{2+}$ , και (d) $Cd^{2+}$ από βερμικουλίτη στους $298 \pm 1K$ με αρχική συγκέντρωση κατιόντων $0.01 mol L^{-1}$ .....	153
Σχήμα 6.1: Απεικόνιση πειραματικής διάταξης: (1) κομπρεσέρ παροχής αερισμού, (2) μετρητής ροής, (3) αντλία κενού, (4) batch αντιδραστήρας, (5) μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης, (6) φυσητήρες, (7) μετρητής ροής, (8) κομπρεσέρ παροχής αερισμού, (9) ζυγός, (10) υπολογιστής.....	154
Σχήμα 6.2: Εικονική απεικόνιση μεμβράνης.....	161
Σχήμα 7.1: Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης $Zn(II)$ στην απομάκρυνση ιόντων μετάλλου.....	186
Σχήμα 7.2: Εκατοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου από βιομάζα σε διαφορετικά pH.....	189
Σχήμα 7.3: Εκατοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου από νερό εξόδου.....	191
από MBR σε διαφορετικά pH.....	191
Σχήμα 7.4: Εκατοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου, σε διαφορετικά pH.....	191
Σχήμα 7.5: Απομάκρυνση ιόντων $Zn(II)$ (ppm) λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και ζεόλιθου για κάθε εργαστηριακή μέρα.....	193
Σχήμα 7.6: Απομάκρυνση ψευδάργυρου λόγω της προσθήκης ζεόλιθου στη βιομάζα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.....	196
Σχήμα 7.7: Ανηγγεμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών ( $k_0$ ), διορθωμένη στους $20^\circ C$ για το πείραμα διήθησης της βιομάζας (1h) για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) χωρίς την προσθήκη ζεόλιθου (μπλε καμπύλη), ii) προσθήκη ζεόλιθου στη βιομάζα σε συγκέντρωση $7.5 g/l$ (ροζ καμπύλη) και iii) προσθήκη ζεόλιθου στη βιομάζα σε συγκέντρωση $15 g/l$ (πράσινη καμπύλη). .....	199
Σχήμα 7.8: Απομάκρυνση ιόντων $Zn(II)$ (ppm) λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και μπεντονίτη για κάθε εργαστηριακή μέρα.....	200
Σχήμα 7.9: Απομάκρυνση ψευδάργυρου λόγω της προσθήκης μπεντονίτη στη βιομάζα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.....	203
Σχήμα 7.10: Ανηγγεμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών ( $k_0$ ), διορθωμένη στους $20^\circ C$ για το πείραμα διήθησης της βιομάζας (1h) για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) χωρίς την προσθήκη	

μπεντονίτη (μπλε καμπύλη), ii) προσθήκη μπεντονίτη στη βιομάζα σε συγκέντρωση 7.5 g/l (ροζ καμπύλη) και iii) προσθήκη μπεντονίτη στη βιομάζα σε συγκέντρωση 15 g/l (πράσινη καμπύλη). .....	206
Σχήμα 7.11: Απομάκρυνση ιόντων Zn(II) (ppm) λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και βερμικουλίτη για κάθε εργαστηριακή μέρα. ....	207
Σχήμα 7.12: Απομάκρυνση ψευδάργυρου λόγω της προσθήκης βερμικουλίτη στη βιομάζα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις.....	210
Σχήμα 7.13: Ανηγγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος (k) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών (k <sub>0</sub> ), διορθωμένη στους 20°C για το πείραμα διήθησης της βιομάζας (1h) για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) χωρίς την προσθήκη βερμικουλίτη (μπλε καμπύλη), ii) προσθήκη βερμικουλίτη στη βιομάζα σε συγκέντρωση 7.5 g/l (ροζ καμπύλη) και iii) προσθήκη βερμικουλίτη στη βιομάζα σε συγκέντρωση 15 g/l (πράσινη καμπύλη). .....	213
Σχήμα 7.14 : Απομάκρυνση ιόντων Zn(II) (ppm) λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και μίγματος ορυκτών για κάθε εργαστηριακή μέρα..	214
Σχήμα 7.15: Απομάκρυνση ψευδάργυρου λόγω της προσθήκης του μίγματος ορυκτών στη βιομάζα.....	216
Σχήμα 7.16: Ανηγγμένη διαπερατότητα μεμβράνης με τη προσθήκη του μίγματος ορυκτών .....	218
στη διάρκεια 60min.....	218
Σχήμα 7.17 : Ποσοστιαία απομάκρυνση του Zn(II) στο συνδυασμένο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης – μπεντονίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας της βιομάζας για κάθε εργαστηριακή ημέρα.....	220
Σχήμα 7.18: Ποσοστιαία απομάκρυνση ψευδάργυρου με τη προσθήκη μπεντονίτη και ζεόλιθου .....	223
στους 10, 25 και 35°C.....	223
Σχήμα 7.19 : Ημερήσια κατακράτηση ψευδαργύρου από βερμικουλίτη.....	225
διαφορετικής κοκκομετρίας (ppm).....	225
Σχήμα 7.20: Απομάκρυνση ψευδάργυρου με τη προσθήκη βερμικουλίτη .....	227
με διάμετρο κόκκων < 180μm,.....	227



Σχήμα 7.23: Συγκέντρωση ψευδαργύρου που απομακρύνεται λόγω της ιοντοεναλλακτικής και της προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών για την προσθήκη αυτών σε συγκεντρώσεις 5, 7.5, 10 και 15g/L .....	231
Σχήμα 7.24 : Ποσοστιαία απομάκρυνση ψευδάργυρου λόγω της ιοντοεναλλακτικής και προσροφητικής ικανότητας των διαφορετικών ορυκτών όταν αυτά προστίθενται στη βιομάζα σε συγκέντρωση 5g/l.....	233
Σχήμα 7.25 : Ποσοστιαία απομάκρυνση ψευδάργυρου λόγω της ιοντοεναλλακτικής και προσροφητικής ικανότητας των διαφορετικών ορυκτών όταν αυτά προστίθενται στη βιομάζα σε συγκέντρωση 10g/l.....	233
Σχήμα 7.26: Μέσοι όροι ποσοστιαίας μείωσης διαπερατότητας μεμβράνης λόγω διήθησης βιομάζας για τα τρία ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν (διάμετρος <180μm) .....	234
Σχήμα 7.27: Ποσοστό αύξησης διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος διήθησης της βιομάζας για 1h με την προσθήκη ζεόλιθου, μπεντονίτη και βερμικουλίτη σε συγκεντρώσεις 5,7.5,10 και 15g/l.....	235
Σχήμα 7.28 :Ποσοστιαία αύξηση της διαπερατότητας των μεμβρανών υπερδιήθησης για προσθήκη 5g/l ορυκτού.....	237
Σχήμα 7.29 :Ποσοστιαία αύξηση της διαπερατότητας των μεμβρανών υπερδιήθησης για προσθήκη 10g/l ορυκτού.....	238
Σχήμα 7.30: Λόγος απομάκρυνσης Zn(II)-κόστους ορυκτών για τα τρία πρώτα πειράματα με τη προσθήκη 5, 7.5, 10 και 15g/l ορυκτού.....	241
Σχήμα 7.31: Δείκτης οικονομικής αποδοτικότητας βερμικουλίτη για την προσθήκη 5 g/l διαφορετικής κοκκομετρίας .....	242
Σχήμα 7.32: Δείκτης οικονομικής αποδοτικότητας ορυκτών για την προσθήκη 10 g/l ορυκτού .....	242

## ΕΙΚΟΝΕΣ

Εικόνα 2.1: Χειρονακτικός καθαρισμός μεμβρανών με χρήση νερού υπό πίεση .....	74
Εικόνες 3.1 και 3.2 :Όρυχείο μπεντονίτη, Μήλος .....	80
Εικόνα 3.3: Χρήση μπεντονίτη σαν σταθεροποιητικό .....	85
αναμορφωμένου εδάφους .....	85
Εικόνα 3.4: Κλινοπιλόλιθος .....	95
Εικόνα 3.5 : Βερμικουλίτης .....	98
Εικόνα 3.6 : Διασταλμένος βερμικουλίτης .....	100
Εικόνες 4.1 έως 4.3: Από αριστερά προς τα δεξιά: σφαλερίτης, σμιθσονίτης, βύλλεμιτης .....	110
Εικόνα 6.1: Πειραματική διάταξη .....	155
Εικόνα 6.2 : Αντλία κενού παροχής αέρα .....	156
Εικόνα 6.3 : Κομπρεσέρ παροχής αερισμού .....	156
Εικόνα 6.4: Αναδευτήρας τύπου Heidolph R2R 2041 .....	157
Εικόνες 6.5 και 6.6 : Ηλεκτρονικός (αριστερά) και αναλυτικός (δεξιά) ζυγός .....	158
Εικόνα 6.7 : Κόσκινο .....	159
Εικόνα 6.8: Πρόσοψη συσκευής οργάνου AAS .....	160
Εικόνα 6.9: Μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα .....	161
Εικόνα 6.10: Διήθηση με καθαρό νερό .....	175
Εικόνα 6.11: Διήθηση με χρήση μεταλλικής λεκάνης .....	179
Εικόνα 6.12: Διήθηση με χρήση ηλεκτρικού υδρόλουτρου .....	180
Εικόνα 6.13: Βερμικουλίτης διαμέτρου 500μm - 1.4mm (αριστερά) και >1.4mm (δεξιά) .....	181
Εικόνα 6.14: Βερμικουλίτης διαμέτρου >1.4mm μέσα σε βιομάζα .....	181
Εικόνα 6.15: Χειρονακτικός καθαρισμός μεμβράνης .....	182
Εικόνα 6.16: Καθαρισμός μεμβράνης με υποχλωριώδες νάτριο .....	183

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτελεί η διερεύνηση της απομάκρυνσης μετάλλων από το διήθημα της βιομάζας με τη συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης και διαφορετικών προσροφητικών υλικών. Συγκεκριμένα, διερευνάται κατά πόσο η προσθήκη προσροφητικών υλικών συντελεί στην απομάκρυνση ιόντων δισθενούς ψευδάργυρου και στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών, που αποτελεί το βασικότερο λειτουργικό πρόβλημα στα συστήματα μεμβρανών.

Για το σκοπό αυτό εξετάζεται σε σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης (i) η επίδραση τριών ορυκτών (ζεόλιθος, μπεντονίτης, βερμικουλίτης) όταν προστίθενται στη βιομάζα, (ii) η συγκέντρωση του ορυκτού (5, 7.5, 10 και 15g/l), (iii) η κοκκομετρία (<180μm, 500μm-1.4mm, >1.4mm), (iv) ο συνδυασμός των ορυκτών (ζεόλιθος & μπεντονίτης, ζεόλιθος & βερμικουλίτης) και (v) η θερμοκρασία και το pH της βιομάζας. Τέλος διερευνήθηκε η σχέση κόστους-οφέλους όσον αφορά την απόδοση των ορυκτών στην απομάκρυνση του μετάλλου σε σχέση με το κόστος των προστιθέμενων ορυκτών.

Πραγματοποιήθηκαν έξι πειραματικοί κύκλοι των πέντε επαναλήψεων ο καθένας στο εργαστηριακής κλίμακας σύστημα μεμβρανών (batch system) προκειμένου να ληφθούν επαρκή δεδομένα για τη μέτρηση (i) της ροής διήθησης του υγρού διαμέσου των μεμβρανών ανηγμένη ανά μονάδα επιφάνειας των μεμβρανών, (ii) της διαπερατότητας των μεμβρανών, (iii) της αντίστασης των μεμβρανών στη ροή διήθησης του υγρού και (iv) της συγκέντρωσης των ιόντων του δισθενούς ψευδάργυρου στο διήθημα της βιομάζας.

Διαπιστώθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού στη βιομάζα, της θερμοκρασίας και του pH συνέβαλλε στην αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των ιόντων ψευδάργυρου από το διήθημα. Συγκρίνοντας τις αποδόσεις των ορυκτών για τις ίδιες συγκεντρώσεις του προστιθέμενου στη βιομάζα ορυκτού βρέθηκε ότι ο μπεντονίτης είναι αποδοτικότερος έναντι των δύο άλλων ορυκτών στην απομάκρυνση του ψευδάργυρου. Συγκεκριμένα, η απόδοση των ορυκτών μειώνεται κατά την ακόλουθη σειρά: Μπεντονίτης (15g/l) > Βερμικουλίτης (15g/l) >

Μπεντονίτης (10g/l) > Ζεόλιθος & Μπεντονίτης (10g/l) > Ζεόλιθος & Βερμικουλίτης (10g/l) ενώ η προσθήκη του ζεόλιθου βρέθηκε ότι συμβάλλει στη μικρότερη απομάκρυνση του μετάλλου συγκριτικά με τα άλλα δύο ορυκτά.

Όσον αφορά τη διαπερατότητα της μεμβράνης βρέθηκε ότι η αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού στη βιομάζα και της κοκκομετρίας του ορυκτού συνέβαλλε στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών. Συγκρίνοντας τη συμβολή των ορυκτών για τις ίδιες συγκεντρώσεις του προστιθέμενου στη βιομάζα ορυκτού διαπιστώθηκε ότι ο ζεόλιθος υπερέχει έναντι των δύο άλλων ορυκτών στη μείωση της έμφραξης της μεμβράνης. Ειδικότερα, η απόδοση των ορυκτών μειώνεται κατά την ακόλουθη σειρά: Ζεόλιθος (15 g/l) > Μπεντονίτης (15 g/l) > Ζεόλιθος (10 g/l) > Μπεντονίτης (10 g/l) > Ζεόλιθος & μπεντονίτης (10 g/l) ενώ ο βερμικουλίτης παρουσίασε σημαντικά χαμηλότερη απόδοση σε σχέση με τα άλλα ορυκτά για όλες τις ποσότητες προστιθέμενου ορυκτού.

Εξετάζοντας τη σχέση κόστους-οφέλους όσον αφορά την απομάκρυνση του μετάλλου, πιο οικονομικά αποδοτικό ορυκτό προκύπτει ότι είναι ο μπεντονίτης και έπειτα ο ζεόλιθος για όλες τις προστιθέμενες ποσότητες του ορυκτού. Τέλος, ο δείκτης οικονομικής αποδοτικότητας για το βερμικουλίτη, είναι ιδιαίτερα χαμηλός.

## ABSTRACT

The object of the present postgraduate thesis is to investigate heavy metal removal from the sludge permeate with the combined use of ultrafiltration membranes and different adsorbent materials. In particular, the degree of divalent zinc removal and fouling mitigation are examined. Fouling constitutes the major membrane operational problem.

In order to achieve the above, the following are examined in an ultrafiltration membrane system: (i) the effect of the minerals zeolite, bentonite and vermiculite when added in sludge, (ii) the mineral concentration (5, 7.5, 10 and 15g/l) in sludge, (iii) the mineral grain size (<180 $\mu$ m, 500 $\mu$ m-1.4mm, >1.4mm), (iv) the combined use of minerals (zeolite & bentonite, zeolite & vermiculite) and (v) the sludge temperature and pH value. Furthermore, the cost-effectiveness of the mineral performance regarding the zinc removal in relation to the cost of the added minerals was investigated.

Six experimental cycles of five repetitions each were carried out at the laboratory scale batch ultrafiltration system in order to provide sufficient data for the measurement of (i) the permeate flux through the membranes, (ii) the membrane resistance to the filtration and (iv) the divalent zinc ions concentration of the sludge permeate.

It was established that the increase in the mineral concentration, the temperature and the pH value resulted in an increase of the zinc ions removal percentage from the final effluent. Comparing the mineral efficiency concerning the same mineral concentration in sludge it was found that bentonite is the most effective in zinc removal. More specifically, the mineral efficiency decreases in the following order: Bentonite (15g/l) > Vermiculite (15g/l) > Bentonite (10g/l) > Zeolite & Bentonite (10g/l) > Zeolite & Vermiculite (10g/l). Zeolite was found to have the lowest performance in terms of zinc removal.

As far as the membrane permeability is concerned, it was found that the increased mineral concentrations and the larger mineral grain size contributed to membrane fouling reduction. Comparing the mineral contribution to fouling mitigation for all

the investigated concentrations of the mineral it was established that zeolite outbalanced the other two minerals. In particular, the mineral efficiency in terms of fouling mitigation decreases in the following order: Zeolite (15g/l) > Bentonite (15 g/l) > Zeolite (10 g/l) > Bentonite (10 g/l) > Zeolite & Bentonite (10 g/l), while vermiculite had the worst performance.

Examining the cost-benefit relation as far as the metal removal is concerned, it is concluded that bentonite is the more efficient mineral followed by zeolite for all the investigated concentrations of the mineral in the biomass. In the end, the vermiculite cost effectiveness index is substantially low.

## ΑΚΡΩΝΥΜΑ

AAS	Atomic Absorption Spectrometry
ΔTK	Δεξαμενή τελικής καθίζησης
ΕΕΛ	Εγκαταστάσεις Επεξεργασίας Λυμάτων
EI	Ενεργός Ιλύς
EPA	Environmental Protection Agency
EPS	Extracellular Polymeric Substance
FAO	Food and Agriculture Organization
FNB/IOM	Food and Nutrition Board/Institute of Medicine
IAEA	International Atomic Energy Agency
$\theta_c$	Χρόνος παραμονής ιλύος (ή SRT)
BOD	Biological Oxygen Demand
COD	Chemical Oxygen Demand
DW	Dry Weight
FC	Fecal Coliforms
LOAEL	Lowest Observed Adverse Effect Level
MBR	Membrane Bio-Reactor
MF	Microfiltration
MLSS	Mixed Liquid Suspended Solids
MLVS	Mixed Liquid Volatile Suspended Solids
NTU	Nephelometric Turbidity Units
SMP	Κλάσμα Αιωρήματος Βιομάζας
SRT	Sludge Retention Time (or $\theta_c$ )
SS	Suspended Solids
TC	Total Coliforms
TMP	Trans Membrane Pressure
TSS	Total Suspended Solids
UF	Ultrafiltration
UL	Tolerable Upper Intake Level
USGS	United States Geological Survey
UV	Ultraviolet
WHO	World Health Organization
WWTP	Wastewater Treatment Plant
XRF	X-Ray Fluorescence
Zn	Zinc

## Εισαγωγή

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

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

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

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

Ο φυσικός κύκλος του νερού, όπως αναλύθηκε πιο επάνω, έχει διαταραχθεί αισθητά από τις ανθρώπινες δραστηριότητες, οι οποίες περιλαμβάνουν την άντληση ύδατος από λίμνες, ποτάμια και από τον υπόγειο υδροφόρα για αστική, αγροτική και βιομηχανική χρήση, και την παράλληλη απόρριψη ανεπεξέργαστων λυμάτων σε ρέματα, ποτάμια ή στη θάλασσα. Σε πολλές περιοχές, ο υπόγειος



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

Σαν βασικό συστατικό του βιοτικού και αβιοτικού περιβάλλοντος, το νερό αποτελεί επίσης τη βασική συνιστώσα της ανθρώπινης ζωής και δραστηριότητας. Σήμερα, η παγκόσμια κατανάλωση νερού (συνυπολογίζοντας την οικιακή, βιομηχανική και αγροτική κατανάλωση) ανέρχεται στα  $250\text{m}^3$  ανά άτομο ετησίως. Φυσικά υπάρχουν διακυμάνσεις αυτής της τιμής που κυμαίνονται από  $100\text{m}^3$  για αναπτυσσόμενες χώρες μέχρι  $1500\text{m}^3$  για τις ΗΠΑ. Λαμβάνοντας υπόψη τα παραπάνω, η παγκόσμια κατανάλωση νερού τείνει να αυξηθεί σημαντικά.

Αυτή η υπέρμετρη ανάγκη για κατανάλωση νερού καθιστά επιτακτική και την προστασία του. Πρέπει να υφίσταται επεξεργασία είτε για να παραχθεί νερό για γενική χρήση ή για ειδικές βιομηχανικές εφαρμογές ή για να περιοριστεί η έκλυση ρύπανσης στο περιβάλλον.

Από την άλλη πλευρά, η σημαντική αύξηση του πληθυσμού και η υπέρμετρη αύξηση των αστικών και βιομηχανικών υγρών αποβλήτων, αλλά και η εντατική και αλόγιστη γεωργική καλλιέργεια, έχουν ρυπάνει σχεδόν όλους τους υδατικούς αποδέκτες και ταμιευτήρες. Η χρονική εξέλιξη του προβλήματος οδήγησε σε αντίστοιχη αντίδραση αφού ο κανόνας επιβάλλει πρώτα τη δημιουργία του προβλήματος και, στη συνέχεια, την προσπάθεια για επίλυσή του.

Σήμερα, αποτελεί γεγονός ότι, υπάρχει η απαραίτητη τεχνογνωσία και τεχνολογία για την πλήρη επεξεργασία, σχεδόν κάθε μορφής υγρού αποβλήτου. Το υψηλό κόστος όμως αυτής της τεχνολογίας εμποδίζει την πλήρη και καθολική επεξεργασία των υγρών αποβλήτων. Έτσι, ανάλογα με το επίπεδο οικονομικής ανάπτυξης κάθε χώρας είναι και το επίπεδο επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων της, αλλά και της κάθε μορφής αποβλήτων γενικότερα.

Εκτός όμως από το σημαντικό κόστος για την κατασκευή και εγκατάσταση των συστημάτων επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων, ιδιαίτερα σημαντικό και ίσως σημαντικότερο είναι το κόστος λειτουργίας τους. Αυτό συμβαίνει γιατί απαιτούνται ιδιαίτερα μεγάλα ποσά για την ενέργεια που καταναλώνεται, για τα χημικά που

προστίθενται, αλλά και για το εξειδικευμένο προσωπικό που απαιτείται για τη σωστή λειτουργία αυτών των συστημάτων.

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

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

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

### **Στόχος ερευνητικής εργασίας**

Βασικός στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης μετάλλων, και συγκεκριμένα του ψευδάργυρου, από υγρά απόβλητα με τη συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης και φυσικών ορυκτών χαμηλού κόστους, όπως είναι ο βερμικουλίτης, ο ζεόλιθος και ο

μπεντονίτης. Τα ορυκτά αυτά χαρακτηρίζονται από υψηλή προσροφητική ικανότητα, καθώς και από υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής.

Επιπλέον ερευνάται κατά πόσο τα διάφορα ορυκτά (προσροφητικά υλικά) που προστίθενται στη βιομάζα συντελούν στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών, που αποτελεί το βασικότερο λειτουργικό πρόβλημα αυτών των συστημάτων.

Προκειμένου να υπάρξει μια ολοκληρωμένη διερεύνηση της απομάκρυνσης του ψευδαργύρου και του φαινομένου της έμφραξης των μεμβρανών εξετάστηκαν τα ακόλουθα:

- Ο τύπος του ορυκτού που προστίθεται στη βιομάζα (ζεόλιθος, μπεντονίτης, βερμικουλίτης), καθώς και η συνδυασμένη προσθήκη των ορυκτών αυτών
- Η κοκκομετρία του ορυκτού που προστίθεται στη βιομάζα, και συγκεκριμένα η κοκκομετρία του βερμικουλίτη
- Η συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού που προστίθεται στη βιομάζα (7.5 & 15 g/l)
- Η θερμοκρασία της βιομάζας (10, 25 και 35 °C)

Τέλος, διερευνήθηκε η σχέση κόστους – οφέλους όσον αφορά το κόστος των προστιθέμενων στη βιομάζα ορυκτών σε σχέση με τη συμβολή τους στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου από το τελικό διήθημα.

### **Διάρθρωση εργασίας**

Η παρούσα ερευνητική εργασία περιλαμβάνει τα εξής οχτώ κεφάλαια:

- Στο **πρώτο κεφάλαιο**, γίνεται μια αναφορά στην ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση των υγρών αποβλήτων και στις χρήσεις τους, ενώ στη συνέχεια παρουσιάζεται το σχετικό θεσμικό πλαίσιο.
- Στο **δεύτερο κεφάλαιο**, γίνεται βιβλιογραφική ανασκόπηση των συστημάτων βιοαντιδραστήρων μεμβράνης (M.B.R) και παρουσιάζονται οι διάφορες κατηγορίες των συστημάτων αυτών, τα λειτουργικά

χαρακτηριστικά τους και τέλος, γίνεται αναφορά στο φαινόμενο της έμφραξης των μεμβρανών τους.

- Στο **τρίτο κεφάλαιο**, παρουσιάζονται τα προσροφητικά υλικά και πιο συγκεκριμένα τα ορυκτά που θα χρησιμοποιηθούν για τις ανάγκες του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας.
- Στο **τέταρτο κεφάλαιο**, γίνεται μια εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα και στη συνέχεια γίνεται ειδικότερη αναφορά στο ψευδάργυρο.
- Στο **πέμπτο κεφάλαιο**, πραγματοποιείται μια ανασκόπηση σε ερευνητικές μελέτες που πραγματεύονται την απομάκρυνση του ψευδάργυρου από υδατικά διαλύματα ή από υγρά βιομηχανικά απόβλητα με την εφαρμογή διαφορετικών μεθόδων και την προσθήκη ορυκτών.
- Στο **έκτο κεφάλαιο**, παρουσιάζεται το πειραματικό πρωτόκολλο που ακολουθήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραματικών μετρήσεων και περιγράφονται αναλυτικά οι τρόποι προσδιορισμού των παραμέτρων που διερευνήθηκαν.
- Στο **έβδομο κεφάλαιο**, γίνεται παρουσίαση και ανάλυση των αποτελεσμάτων των πειραμάτων και στη συνέχεια ακολουθεί σύγκριση αυτών.
- Τέλος, στο **όγδοο κεφάλαιο**, παρουσιάζονται τα βασικότερα συμπεράσματα της εργασίας.

## ΠΡΩΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΕΠΑΝΑΧΡΗΣΙΜΟΠΟΙΗΣΗ ΥΓΡΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

#### 1.1 Ανάκτηση υγρών αποβλήτων και επαναχρησιμοποίηση

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

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

Οποιαδήποτε σύγχρονη μελέτη συνολικής διαχείρισης των υδάτινων πόρων μιας περιοχής, δεν είναι πλέον δυνατό να μην περιλαμβάνει και την αξιοποίηση των υγρών αποβλήτων. Για την σωστή όμως αξιοποίηση των αποβλήτων και την αποφυγή αρνητικών επιπτώσεων στο περιβάλλον και στην υγεία των κατοίκων της περιοχής είναι επιβεβλημένη η τήρηση αυστηρών κριτηρίων ποιότητας.

#### 1.2 Επαναχρησιμοποίηση στην Ελλάδα

Η Ελλάδα παρουσιάζει σοβαρό έλλειμμα νερού, ιδιαίτερα τους καλοκαιρινούς μήνες, λόγω της χαμηλής βροχόπτωσης και των αυξημένων ζητήσεων για άρδευση και χρήση νερού. Η ζήτηση νερού στην Ελλάδα έχει αυξηθεί σημαντικά τα τελευταία πενήντα χρόνια. Συχνά παρατηρείται σημαντική μείωση των αποθεμάτων νερού

εξαιτίας των καιρικών και περιφερειακών διακυμάνσεων της βροχόπτωσης, της αυξημένης ζήτησης το καλοκαίρι και της δυσκολίας στη μεταφορά νερού μέσω των βουνών. Ως αποτέλεσμα, η ενσωμάτωση της επαναχρησιμοποίησης νερού στη διαχείριση των υδάτινων αποθεμάτων αναδεικνύεται σε πολύ καίριο ζήτημα (ΕΡΑ, 2004).

Το 2000, σχεδόν 60 τοις εκατό του πληθυσμού ήταν συνδεδεμένο σε 270 εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων, συνολικής δυναμικότητας  $1.30 \text{ Mm}^3/\text{d}$  (345 mgd). Η ελάχιστη επεξεργασία των αποβλήτων είναι η δευτερογενής, συνήθως με ολοκληρωτική ή μερική απομάκρυνση αζώτου στο 80% των περιπτώσεων. Η τεταρτογενής επεξεργασία, με τη μορφή της διήθησης, εφαρμόζεται σε κάποιες εγκαταστάσεις, αλλά η διαδικασία της αναβάθμισης άλλων εγκαταστάσεων σε τεταρτογενή επεξεργασία είναι σε εξέλιξη. Λαμβάνοντας υπόψη την υφιστάμενη κατάσταση, η περιορισμένη επαναχρησιμοποίηση θεωρείται ήδη ως μια διαθέσιμη εναλλακτική σε συμμόρφωση βέβαια με αυστηρά πρότυπα (Andreadakis et al., 2003).

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

Περισσότερες από 15 εγκαταστάσεις επεξεργασίας αποβλήτων προγραμματίζουν να επαναχρησιμοποιήσουν τις εκροές τους στην άρδευση. Τα σημαντικότερα έργα επαναχρησιμοποίησης του νερού που σχεδιάζονται ή βρίσκονται στο στάδιο της υλοποίησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.1. Ωστόσο, ακόμα λαμβάνει χώρα σε ορισμένες περιοχές η μη προγραμματισμένη επαναχρησιμοποίηση, όπου τα

απόβλητα εκβάλλονται σε ποτάμια και έπειτα από διήθηση, αντλούνται μέσω πηγαδιών από τους αγρότες (ΕΡΑ, 2004).

Πίνακας 1.1: Σημαντικά έργα επαναχρησιμοποίησης νερού (Πηγή: ΕΡΑ)

Εγκατάσταση επεξεργασίας αποβλήτων	Δυναμικότητα		Χρήσεις
	m <sup>3</sup> /ημέρα	mgd	
Λειβαδιά, Βοιωτία	3500	0.925	Άρδευση βαμβακιού
Άμφισσα, Φωκίδα	400	0.106	Άρδευση ελαιόδεντρων
Παλαιόκαστρο, Αρκαδία	280	0.74	Αποθήκευση, άρδευση ελαιόδεντρων
Χαλκίδα, Εύβοια	13000	3.434	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων
Κάρυστος, Εύβοια	1450	0.383	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων
Ιερισσός, Χαλκιδική	1200	0.317	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων
Άγιος Κωνσταντίνος, Φθιώτιδα	200	0.053	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων
Κένταρχος, Σέριφος	100	0.026	Άρδευση τοπίου και δασικών εκτάσεων

### 1.3 Εναλλακτικές δυνατότητες αξιοποίησης των υγρών απόβλητων

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

- A. Επαναχρησιμοποίηση για μη πόσιμους σκοπούς:
- i. Αγροτική
  - ii. Αστική
  - iii. Βιομηχανική
  - iv. Φόρτιση υπογείων υδροφορέων (που δεν χρησιμοποιούνται για ύδρευση)

v. Αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος και δημιουργία χώρων αναψυχής

B. Επαναχρησιμοποίηση για εμπλουτισμό του δικτύου ύδρευσης:

vi. Έμμεση πόση (μέσω εμπλουτισμού υπόγειων υδροφορέων)

vii. Άμεση πόση

### 1.3.1 Αγροτική χρήση

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

### 1.3.2 Αστική χρήση

Τα συστήματα αστικής επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων παρέχουν ανακτημένο νερό για οποιαδήποτε χρήση εκτός της πόσης σε αστικές περιοχές. Αν και οι ποσότητες ανακτημένων υγρών αποβλήτων που χρησιμοποιούνται σήμερα για αστική χρήση παγκοσμίως είναι πολύ περιορισμένες και προβλέπεται ότι θα παραμείνουν σε χαμηλά επίπεδα και στο προσεχές μέλλον, οι τεχνολογικές επιτεύξεις στον τομέα αυτό έχουν μεγάλο επιστημονικό και κοινωνικό ενδιαφέρον. Μερικές μικρές κοινότητες λόγω της δυσκολίας ανάπτυξης άλλων διαθέσιμων υδατικών πόρων αναπτύσσουν και υλοποιούν μελέτες για τέτοια συστήματα. Μερικές από τις αστικές χρήσεις είναι το πότισμα δημόσιων πάρκων και κέντρων αναψυχής, αθλητικών γηπέδων, σχολικών αυλών, γηπέδων παιχνιδιού, νησίδων και κρασπέδων αυτοκινητοδρόμων, νεκροταφείων και κήπων που περιβάλλουν δημόσια



κτίρια και εγκαταστάσεις, κήπων μονοκατοικιών και πολυκατοικιών, γενικό πλύσιμο και άλλες εργασίες συντήρησης, εμπορικές χρήσεις, όπως οι εγκαταστάσεις πλυσίματος οχημάτων, το πλύσιμο παραθύρων, το νερό ανάμιξης για ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και υγρά λιπάσματα, πυροπροστασία κλπ. Κατά τον σχεδιασμό των συστημάτων επαναχρησιμοποίησης ανακτημένων υγρών αποβλήτων για αστική χρήση, οι σημαντικότεροι παράγοντες που θα πρέπει να λαμβάνονται υπόψη είναι η αξιοπιστία εξυπηρέτησης και η προστασία της δημόσιας υγείας (Ανδρεαδάκης, 2007).

### **1.3.3 Βιομηχανική χρήση**

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

- 1) το νερό ψύξης,
- 2) το νερό τροφοδοσίας λεβήτων και
- 3) το νερό κατεργασίας ή βιομηχανικό νερό.

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

### **1.3.4 Φόρτιση υπόγειων υδροφορέων που δεν χρησιμοποιούνται για ύδρευση**

Ο τεχνητός εμπλουτισμός υπογείων υδροφορέων με επεξεργασμένα αστικά υγρά απόβλητα μπορεί να έχει ως στόχο τη δημιουργία υδραυλικού φράγματος που θα παρεμποδίζει την διείσδυση και ανάμιξη του θαλάσσιου νερού με το γλυκό νερό παράκτιων υδροφορέων, την αποθήκευση επεξεργασμένων αστικών αποβλήτων για μελλοντική χρήση ή για εξισορρόπηση των διακυμάνσεων της ζήτησης π.χ. για άρδευση που είναι συνήθως εποχιακή, την ανύψωση της στάθμης του υδροφόρου ορίζοντα, που μπορεί να φθίνει λόγω υπερεκμετάλλευσής του και επειδή η φυσική ανανέωση συμβαίνει με πολύ αργό ρυθμό, τον έλεγχο πιθανών καθιζήσεων του

εδάφους, καθώς και την περαιτέρω επεξεργασία των αστικών αποβλήτων ώστε να είναι δυνατή η μελλοντική χρησιμοποίησή τους. Τα κυριότερα πλεονεκτήματα της αποθήκευσης των αποβλήτων σε υπόγειους υδροφορείς είναι το μικρότερο κόστος από το αντίστοιχο κόστος επιφανειακών ταμιευτήρων, ενώ αποφεύγονται διάφορες δυσάρεστες συνέπειες των επιφανειακών εγκαταστάσεων όπως η εξάτμιση, η ρύπανση, ο ευτροφισμός οι οποίες υποβαθμίζουν την ποιότητα του νερού με την δημιουργία δυσάρεστων οσμών και γεύσεων και την παραγωγή τοξικών ουσιών. Η επεξεργασία που επιτυγχάνεται στο έδαφος μέσω της διήθησης και κατείσδυσης δια μέσω του εδαφικού υλικού, μπορεί να μειώσει το κόστος της τριτοβάθμιας επεξεργασίας των αποβλήτων, ανάλογα με την μέθοδο επαναπλήρωσης, τις υδρογεωλογικές συνθήκες, τις ποιοτικές απαιτήσεις της επόμενης χρήσης κ.α. Μειονεκτήματα που πρέπει να λαμβάνονται υπόψιν σχετίζονται με το υψηλό κόστος κατασκευής και λειτουργίας των απαιτούμενων γεωτρήσεων και της προχωρημένης επεξεργασίας που συχνά μπορεί να είναι απαγορευτικό, την πιθανή αύξηση του κινδύνου ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα, η μετέπειτα εξυγίανση του οποίου είναι μια δύσκολη, δαπανηρή και χρονοβόρα διαδικασία, η συχνή δυσκολία διασφάλισης της μη χρήσης του υδροφορέα για σκοπούς ύδρευσης σε συνδυασμό με την ανεπάρκεια θεσμικών ρυθμίσεων και νόμων, που αφορούν τον εμπλουτισμό υπόγειων υδροφορέων με αστικά υγρά απόβλητα (Ανδρεαδάκης, 2007).

### **1.3.5 Αποκατάσταση του φυσικού περιβάλλοντος και δημιουργία χώρων αναψυχής**

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

- 1) την δημιουργία τεχνητών υδροβιότοπων ή την διατήρηση φυσικών,
- 2) την δημιουργία χώρων αναψυχής,
- 3) την αύξηση της παροχής επιφανειακών ρευμάτων και
- 4) διάφορες άλλες χρήσεις.

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

### 1.3.6 Επαναχρησιμοποίηση για σκοπούς ύδρευσης

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

## 1.4 Τεχνικές απαιτήσεις για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων

Η αποτελεσματική επεξεργασία των λυμάτων με στόχο την επιστροφή καλής ποιότητας νερού στην φύση είναι γενικά μια σύνθετη και υψηλού βαθμού δυσκολίας διεργασία. Σε αυτό συντελούν δύο βασικοί παράγοντες: πρώτον τόσο η μικροβιολογική όσο και η χημική σύσταση των λυμάτων δεν είναι καθορισμένες και δύναται να υπόκεινται σε μεγάλες διακυμάνσεις, με αποτέλεσμα να μην ορίζεται πάντα μονοσήμαντα το είδος της βέλτιστης επεξεργασίας, και δεύτερον, οι τεράστιοι προς επεξεργασία όγκοι νερού απαιτούν την κατασκευή και λειτουργία ενός μεγάλου έργου. Η επεξεργασία που τελικά επιλέγεται αποτελείται συνήθως από πρωτοβάθμια και δευτεροβάθμια (βιολογική) επεξεργασία, με τελικό στάδιο, πριν την διάθεση, την εφαρμογή κάποιας διεργασίας απολύμανσης. Κατά την τελευταία δεκαετία έχουν ιδιαίτερα αναπτυχθεί οι διεργασίες καθαρισμού με την χρήση μεμβρανών, και πιστεύεται ότι πολύ σύντομα, όταν οι τεχνολογίες αναπτυχθούν περαιτέρω, θα είναι εφικτή η παραγωγή υψηλής ποιότητας ανακυκλωμένου ύδατος προς πόση, σε προσιτό κόστος.

Τρεις κύριες μέθοδοι απολύμανσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά: η χλωρίωση, ο οζονισμός και υπεριώδης (UV) ακτινοβολία. Η κάθε μέθοδος έχει τα δικά της πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα και απαιτείται τεchnοοικονομική μελέτη για τον προσδιορισμό της πλέον κατάλληλης, η οποία σε πολλές περιπτώσεις μπορεί να συνίσταται σε κατάλληλο συνδυασμό δύο τεχνολογιών (Γκίκας, 2003).

## 1.5 Ανασκόπηση θεσμικού πλαισίου για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων

Υγιεινολογικά προβλήματα από την επαναχρησιμοποίηση ακατέργαστων ή ανεπαρκώς επεξεργασμένων λυμάτων έχουν κατά καιρούς επισημανθεί και δεν είναι περίεργο ότι η έμφαση κατά τον καθορισμό κριτηρίων επαναχρησιμοποίησης λυμάτων δίνεται στην προστασία της δημόσιας υγείας μέσω κατάλληλου ελέγχου των παθογόνων μικροοργανισμών.

Μία ορθολογική προσέγγιση του προβλήματος θέσπισης καταλλήλων μικροβιολογικών κριτηρίων είναι αυτή που βασίζεται σε συμπεράσματα επιδημιολογικών ερευνών. Τέτοιες έρευνες δείχνουν ότι ο κίνδυνος μετάδοσης ασθενειών λόγω επαναχρησιμοποίησης λυμάτων είναι μικρός και αφορά μόνον τις περιπτώσεις ανεπεξέργαστων λυμάτων ή λυμάτων πολύ κακής ποιότητας. Με βάση επομένως τις επιδημιολογικές έρευνες είναι δυνατό να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η επαναχρησιμοποίηση επαρκώς επεξεργασμένων (π.χ. με βιολογική επεξεργασία και απολύμανση) λυμάτων για άρδευση δεν εγκυμονεί κινδύνους για τη δημόσια υγεία, δεδομένου ότι με την επεξεργασία των λυμάτων επιτυγχάνεται σημαντική μείωση παθογόνων μικροοργανισμών.

Τα αποτελέσματα των επιδημιολογικών ερευνών έχουν αντιμετωπισθεί με μεγαλύτερο ή μικρότερο σκεπτικισμό σε όλες τις προσπάθειες που κατά καιρούς έχουν γίνει για τη διαμόρφωση ασφαλών κριτηρίων. Αυτό αιτιολογείται αν ληφθούν υπόψη οι εγγενείς ασάφειες που υπεισέρχονται σε τέτοιου είδους έρευνες καθώς και ο στατιστικός τους χαρακτήρας ο οποίος δεν αποκλείει την ύπαρξη θεωρητικών τουλάχιστον κινδύνων μετάδοσης ασθενειών. Έτσι σε όλες τις περιπτώσεις θέσπισης κριτηρίων, χωρίς να παραγνωρίζονται τα συμπεράσματα των επιδημιολογικών ερευνών, λαμβάνεται σε μεγαλύτερο ή μικρότερο βαθμό πρόνοια για την αποτελεσματική αντιμετώπιση και των θεωρητικών κινδύνων. Στη συνέχεια του κεφαλαίου δίνονται περιληπτικά οι σημαντικότεροι κανονισμοί και οδηγίες που έχουν διαμορφωθεί διεθνώς με στόχο τον καθορισμό των κριτηρίων επαναχρησιμοποίησης των λυμάτων (Ανδρεαδάκης, 2007).

### **1.5.1 Οδηγίες και Κανονισμοί διεθνών οργανισμών**

Διάφοροι διεθνείς Οργανισμοί έχουν ασχοληθεί με κριτήρια ανακύκλησης και επαναχρησιμοποίησης αστικών υγρών αποβλήτων, όπως ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (World Health Organization, WHO) και ο Οργανισμός Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (Food and Agriculture Organization, FAO). Οι οδηγίες επαναχρησιμοποίησης αστικών υγρών αποβλήτων για άρδευση του WHO βασίζονται στο μικρότερο δυνατό βαθμό απομάκρυνσης, απ' αυτόν που απαιτείται για να επιτευχθεί η προτεινόμενη ποιότητα εκροής για απεριόριστη άρδευση. Αυτός

βέβαια μπορεί να είναι αποδεκτός, εάν εφαρμόζονται συμπληρωματικά μέτρα προστασίας της δημόσιας υγείας ή η ποιότητα των εκροών μετά την επεξεργασία, βελτιωθεί περαιτέρω με αραιώση με φυσικά νερά, παρατεταμένη αποθήκευση ή μεταφορά τους σε μεγάλες αποστάσεις (WHO, 1989).

Πιο συγκεκριμένα, το 1989, ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας ανακοίνωσε τέσσερις βασικές κατηγορίες μέτρων για την επαναχρησιμοποίηση λυμάτων (WHO, 1989), οι οποίες συνίστανται στις πιο κάτω:

- Επεξεργασία των λυμάτων
- Περιορισμός των τύπων των αρδευόμενων καλλιεργειών
- Επιλογή μεθόδου άρδευσης
- Έλεγχος της ανθρώπινης έκθεσης στους παθογόνους οργανισμούς των λυμάτων, του εδάφους ή των αγροτικών προϊόντων.

Για την ικανοποίηση των πιο επάνω μέτρων ο WHO κατέληξε στα εξής συμπεράσματα:

- Η άρδευση με ακατέργαστα λύματα και χωρίς λήψη προληπτικών μέτρων εγκυμονεί υψηλό κίνδυνο μετάδοσης ασθενειών.
- Η εφαρμογή μερικής επεξεργασίας των λυμάτων ή η λήψη μέτρων για την αποφυγή της ανθρώπινης επαφής με τους παθογόνους μικροοργανισμούς μειώνει τον κίνδυνο, ο οποίος όμως, αν και χαμηλός, εξακολουθεί να υφίσταται.
- Αποτελεσματικό μέτρο, τουλάχιστο για τους καταναλωτές, αποτελεί η εφαρμογή της άρδευσης σε περιορισμένους τύπους καλλιεργειών και κυρίως σε καλλιέργειες που δεν παράγουν προϊόντα που τρώγονται ωμά (περιορισμένη άρδευση).
- Αποτελεσματικό μέτρο είναι η επιλογή κατάλληλης μεθόδου εφαρμογής των λυμάτων και συγκεκριμένα η εφαρμογή τους στο υπέδαφος.
- Η πλήρης επεξεργασία των λυμάτων αποτελεί το αποτελεσματικότερο εργαλείο για την πρόληψη μετάδοσης ασθενειών, χωρίς στην περίπτωση

αυτή να είναι αναγκαίος ο περιορισμός των καλλιεργειών (απεριόριστη άρδευση).

Στον Πίνακα 1.2 εμφανίζονται τα προτεινόμενα μικροβιολογικά κριτήρια ποιότητας για χρησιμοποίηση λυμάτων στην γεωργία, σύμφωνα με τον WHO.

**Πίνακας 1.2:** Προτεινόμενα μικροβιολογικά κριτήρια (Πηγή: WHO, 1989)

Είδος άρδευσης	Εκτιθέμενη ομάδα	Εντερικοί νηματοειδείς (α) (β)	Περιττωματικά κολοβακτηρίδια (FC) ανά 100ml (β)	Επεξεργασία που αναμένεται να επιτύχει την απαιτούμενη μικροβιολογική ποιότητα
Άρδευση καλλιεργειών με προϊόντα που τρώγονται ωμά, άρδευση γηπέδων και δημοσίων πάρκων (γ)	Εργάτες Καταναλωτές Κοινό	<1	<1000	Σειρά λιμνών οξείδωσης που επιτυγχάνει την απαιτούμενη μικροβιολογική ποιότητα, ή άλλη ισοδύναμη επεξεργασία
Άρδευση δημητριακών βιομηχανικών καλλιεργειών, ζωοτροφών, βοσκοτόπων και δένδρων (δ)	Εργάτες	<1	Δεν τίθενται όρια	Παραμονή σε λίμνες σταθεροποίησης για 8-10 ημέρες ή ισοδύναμη απομάκρυνση περιττωματικών κολοβακτηριδίων
Ομοίως με την προηγούμενη, με εξασφάλιση μη έκθεσης εργαζομένων και κοινού	Καμία	Δεν έχουν εφαρμογή	Δεν έχουν εφαρμογή	Επεξεργασία που απαιτείται από την τεχνολογία του συστήματος άρδευσης, πάντως όχι μικρότερη από πρωτοβάθμια

Ιδιαίτερη σημασία δίνεται στην επιλογή του τύπου των αρδευόμενων καλλιεργειών και στον βάσει αυτού διαχωρισμό της άρδευσης σε δύο κατηγορίες: την “περιορισμένη άρδευση” η οποία αφορά καλλιέργειες με προϊόντα που δεν τρώγονται ωμά και την “απεριόριστη” η οποία μπορεί να εφαρμοσθεί σε κάθε τύπο καλλιέργειας αλλά και για πότισμα γηπέδων, πάρκων, κλπ.

Στην πρώτη περίπτωση ουσιαστικά δεν τίθενται μικροβιολογικά κριτήρια, συνιστάται όμως η εφαρμογή μερικής επεξεργασίας η οποία μπορεί να αποτελείται από πρωτοβάθμια επεξεργασία ή από επεξεργασία σε λίμνες σταθεροποίησης με χρόνο παραμονής 8-10 ημέρες.

Επισημαίνεται πάντως, ότι, βασική προϋπόθεση για την περιορισμένη άρδευση είναι η αποφυγή άμεσης επαφής των καρπών με τους παθογόνους

μικροοργανισμούς μέσω επιλογής καταλλήλου μεθόδου άρδευσης (επιφανειακή και όχι με καταΐονισμό) και με αποφυγή συλλογής των καρπών από το έδαφος.

Τέλος, ως πρόσθετο μέτρο ασφαλείας συνιστάται η διακοπή της άρδευσης δύο εβδομάδες πριν από τη συλλογή των καρπών. Στην περίπτωση της απεριόριστης άρδευσης συνιστάται η τήρηση συγκεκριμένων μικροβιολογικών κριτηρίων τόσο ως προς τους εντερικούς νηματώδεις οργανισμούς όσο και ως προς τα περιττωματικά κολοβακτηρίδια FC, με ακόμη αυστηρότερα κριτήρια για ορισμένες περιπτώσεις, όπως το πότισμα γκαζόν. Σημειώνεται ότι τα κριτήρια αυτά είναι λιγότερο αυστηρά από προγενέστερα κριτήρια του WHO για απεριόριστη άρδευση.

Είναι εμφανές ότι η οδηγία του WHO βασίζεται κυρίως στα δεδομένα των επιδημιολογικών ερευνών σε συνδυασμό με μία εμφανή προσπάθεια ρεαλιστικής αντιμετώπισης των δυνατοτήτων επαναχρησιμοποίησης λυμάτων στις αναπτυσσόμενες χώρες, και θέτει όχι ιδιαίτερα αυστηρά κριτήρια. Τα κριτήρια αυτά, όμως έχουν υποστεί και εξακολουθούν να υφίστανται έντονη κριτική στις αναπτυγμένες χώρες.

Οι οδηγίες και τα όρια που τίθενται από τον WHO έχουν υποστεί κριτική από τις αναπτυγμένες χώρες, αφού θεωρούνται αρκετά ελαστικά. Παρ' όλα αυτά, αποτελούν μια βάση εκκίνησης για τις υπό ανάπτυξη χώρες, όπου πολλές φορές παρατηρείται το φαινόμενο της επαναχρησιμοποίησης λυμάτων απουσία σχετικών κριτηρίων ποιότητας.

Ο FAO στην προσπάθειά του να διαμορφώσει κριτήρια ποιότητας για το νερό άρδευσης, που να αντιμετωπίζουν προβλήματα δημόσιας υγείας, πρότεινε τη χρήση της οδηγίας σε ότι αφορά όρια των κοπρανώδων κολοβακτηριδίων (FC), που προτείνονται από τον WHO. Εκτός από την αντιμετώπιση των κινδύνων δημόσιας υγείας, που οφείλονται στη χρήση επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων για άρδευση, ο FAO έχει προτείνει και οδηγίες για τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά που καθορίζουν την ποιότητα του αρδευτικού νερού καθώς και μια σειρά αγρονομικών μέτρων προκειμένου να εξασφαλιστεί η μέγιστη δυνατή απόδοση των αρδευόμενων καλλιεργειών. Με βάση την ταξινόμηση αυτή το νερό άρδευσης



κατατάσσεται σε διάφορες κατηγορίες ποιότητας, έτσι ώστε ο χρήστης να αποφαινεται για τα πιθανά πλεονεκτήματα, όσο και τα προβλήματα, που αφορούν τη χρήση δεδομένης ποιότητας νερού για άρδευση. Η γενική αυτή κατηγοριοποίηση αφορά κατά κύριο λόγο τη χρήση συμβατικών πηγών αρδευτικού νερού. Ωστόσο, θεωρείται εξ' ίσου εφαρμόσιμη και στη περίπτωση αξιολόγησης της ποιότητας εκρών αποβλήτων για άρδευση (FAO, 1994).

Μια πλήρης περιγραφή και αξιολόγηση των υφιστάμενων οδηγιών και κανονισμών επαναχρησιμοποίησης επεξεργασμένων υγρών αποβλήτων, σε παγκόσμιο επίπεδο, έγινε πρόσφατα από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ (US EPA). Επίσης, η EPA θέσπισε προτεινόμενα κριτήρια για την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων για άρδευση. Αυτά τα κριτήρια αναφέρονται στη συγκέντρωση χημικών ουσιών στο ανακτημένο νερό ενώ δίνεται έμφαση στη συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων. Στον Πίνακα 1.3 φαίνονται τα προτεινόμενα ανώτατα όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο ανακτημένο νερό από λύματα για άρδευση στη γεωργία, σύμφωνα με την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA, 2004).

**Πίνακας 1.3:** Προτεινόμενα ανώτατα όρια συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων στο ανακτημένο νερό άρδευσης (Πηγή: US EPA)

<b>Χημικό στοιχείο</b>	<b>Μακροχρόνια χρήση (mg/l)</b>	<b>Βραχυχρόνια χρήση (mg/l)</b>
Αλουμίνιο	5.00	20.00
Αρσενικό	0.10	2.00
Βηρύλλιο	0.10	0.50
Κάδμιο	0.01	0.05
Χρώμιο	0.10	1.00
Κοβάλτιο	0.05	5.00
Χαλκός	0.20	5.00
Σίδηρος	5.00	20.00
Λίθιο	2.50	2.50
Μαγγάνιο	0.20	10.00
Νικέλιο	0.20	2.00
Σελήνιο	0.02	0.02
Βανάδιο	0.10	1.00
Ψευδάργυρος	2.00	10.00

### 1.5.2 Το νομικό πλαίσιο στην Πολιτεία της Καλιφόρνια

Η πολιτεία της Καλιφόρνια έχει μακρά ιστορία στην επαναχρησιμοποίηση λυμάτων καθώς θεσμοθέτησε τον πρώτο σχετικό κανονισμό το 1918. Ο κανονισμός αυτός έχει υποστεί αναθεωρήσεις και επεκτάσεις και με τη σημερινή του μορφή, όπως διαμορφώθηκε το 1978, αποτελεί τη βάση για τα κριτήρια επαναχρησιμοποίησης όχι μόνο στην Καλιφόρνια αλλά και σε άλλες πολιτείες των ΗΠΑ και χώρες του κόσμου.

Τα μικροβιολογικά κριτήρια και τα συνεπαγόμενα σχήματα επεξεργασίας (Πίνακας 1.4), όπως ήδη αναφέρθηκε δεν βασίζονται τόσο σε επιδημιολογικές έρευνες όσο σε μία προσπάθεια ελαχιστοποίησης των θεωρητικών κινδύνων από την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων. Βασική παράμετρος θεωρείται η πιθανότητα

ανθρώπινης έκθεσης στα επαναχρησιμοποιούμενα λύματα η οποία καθορίζει και το μέγεθος του κινδύνου. Έμμεσα με τον τρόπο αυτό αναγνωρίζεται η διάκριση σε περιορισμένη και απεριόριστη επαναχρησιμοποίηση.

**Πίνακας 1.4:** Κριτήρια για επαναχρησιμοποίηση λυμάτων της πολιτείας της Καλιφόρνιας (1978)

Είδος χρήσης	Μέγιστη διάμεση τιμή ολικών κολοβακτηριδίων (5)	Απαιτούμενη επεξεργασία
Ζωοτροφές, μη βρώσιμες καλλιέργειες, οπωροκήπων και αμπελώνων (1)	---	Δευτεροβάθμια
Βοσκότοποι για ζώα που παράγουν γάλα, τεχνητές λίμνες αναψυχής (2), πότισμα γηπέδων γκολφ, νεκροταφείων κ.λ.π.	23/100 ml	Οξείδωση και απολύμανση
Επιφανειακή άρδευση βρώσιμων καλλιεργειών (3), τεχνητές λίμνες αναψυχής (2α)	2.2/100 ml	Οξείδωση και απολύμανση
Άρδευση βρώσιμων καλλιεργειών με καταιονισμό, πότισμα πάρκων, παιδικών χαρών κ.λ.π. Τεχνητές λίμνες αναψυχής(2β)	2.2/100 ml και μέγιστη 23/100 ml (6)	Οξείδωση και Κροκίδωση καθίζηση (4) διύλιση απολύμανση

Κατά την περιορισμένη επαναχρησιμοποίηση για άρδευση μη βρώσιμων καλλιεργειών, ζωοτροφών και υπό όρους οπωροκηπευτικών και αμπελώνων δεν τίθενται μικροβιολογικά όρια και μέχρι πρόσφατα προτεινόταν κατ' ελάχιστο η πρωτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, σε αναλογία με τις αντίστοιχες απαιτήσεις της οδηγίας του Π.Ο.Υ για τις κατηγορίες Β και Γ. Ωστόσο, επειδή γενικά τα αστικά λύματα υφίστανται κατ' ελάχιστο δευτεροβάθμια επεξεργασία, η ελάχιστη απαίτηση πρωτοβάθμιας επεξεργασίας για λύματα που επαναχρησιμοποιούνται στις πιο πάνω εφαρμογές αναθεωρήθηκε σε δευτεροβάθμια επεξεργασία (χωρίς απολύμανση) ως ελάχιστη αποδεκτή επεξεργασία.

Στον κανονισμό της Καλιφόρνιας και για την κατηγορία της περιορισμένης άρδευσης γίνονται περαιτέρω διαφοροποιήσεις που αφορούν βοσκοτόπους, επιφανειακή άρδευση βρώσιμων καλλιεργειών, πότισμα γηπέδων, γκολφ, νεκροταφείων κλπ, καθώς και ορισμένες κατηγορίες τεχνητών λιμνών, όπου

αναγνωρίζεται μία έστω και σχετικά περιορισμένη πιθανότητα επαφής με παθογόνους μικροοργανισμούς. Στις περιπτώσεις αυτές τα μικροβιολογικά όρια, εκφρασμένα σε όρους διάμεσων τιμών ολικών κολοβακτηριδίων, κυμαίνονται από 2.2/100 ml έως 23/100 ml και οι προτεινόμενες επεξεργασίες βασίζονται στη βιολογική επεξεργασία με λιγότερο ή περισσότερο έντονη απολύμανση (συνήθως με χλώριο).

Τέλος στην περίπτωση της απεριόριστης επαναχρησιμοποίησης (η οποία περιλαμβάνει και την απεριόριστη άρδευση) κατά την οποία αναγνωρίζεται μεγάλη πιθανότητα άμεσης επαφής με το επαναχρησιμοποιούμενο νερό (είτε μέσω κολύμβησης ή μέσω κατανάλωσης προϊόντων που έχουν έρθει σε επαφή με το νερό άρδευσης), ο κανονισμός απαιτεί λύματα τα οποία πρακτικά είναι απαλλαγμένα από παθογόνους μικροοργανισμούς με όριο για ολικά κολοβακτηρίδια τα 2.2/100 ml ως διάμεση τιμή και τα 23/100 ml ως μέγιστη τιμή.

Εκ πρώτης όψεως τα όρια αυτά δεν φαίνονται να διαφέρουν πολύ από αυτά της αμέσως προηγούμενης κατηγορίας (2.2/100 ml διάμεση τιμή) στην πραγματικότητα όμως το προτεινόμενο σχήμα επεξεργασίας, το οποίο εκτός της βιολογικής επεξεργασίας περιλαμβάνει πλήρη τριτοβάθμια επεξεργασία με κροκίδωση, καθίζηση, διύλιση και απολύμανση υποδηλώνει σαφώς πιο προχωρημένη επεξεργασία η οποία στοχεύει στην απομάκρυνση και όλων σχεδόν των ιών.

Λόγω της στενής συσχέτισης των παθογόνων με τα στερεά σωματίδια τα οποία μπορούν να προστατεύουν τόσο τους ιούς όσο και τα βακτηρίδια από τους απολυμαντές, έχει εισαχθεί η παράμετρος της θολότητας προκειμένου να εξασφαλιστεί η ύπαρξη σωματιδίων σε χαμηλό επίπεδο και συνακόλουθα αποτελεσματική εξόντωση ιών κατά την διαδικασία απολύμανσης. Σε εφαρμογές όπου είναι πιθανή η άμεση ανθρώπινη επαφή (π.χ. απεριόριστη αστική χρήση, άρδευση με καταιονισμό) η θολότητα δεν θα πρέπει να υπερβαίνει τα 2 NTU σε συνεχή βάση παρακολούθησης.

Η χρήση λυμάτων για την επαναφόρτιση υδροφορέων που αποτελούν πηγή πόσιμου νερού εάν και θεωρείται εφαρμογή με μεγάλη σημασία, αντιμετωπίζεται

με σκεπτικισμό καθώς σχετίζεται με επαναχρησιμοποίηση λυμάτων για έμμεση πόση και συνδέεται άμεσα με προβληματισμούς για τη δημόσια υγεία (Ανδρεαδάκης, 2007).

### **1.5.3 Το νομικό πλαίσιο στην Ελλάδα**

Γενικά η διαχείριση των αστικών υγρών αποβλήτων στην Ελλάδα, όπως και στα υπόλοιπα κράτη-μέλη της ΕΕ διέπεται από την οδηγία 91/271/ΕΟΚ. Με την αριθ. 5673/400/14.3.97 Κοινή Υπουργική Απόφαση, η επεξεργασία των αστικών υγρών αποβλήτων στην Ελλάδα εναρμονίζεται πλήρως μ' αυτή της ΕΕ. Σύμφωνα με αυτήν, έχουν τεθεί χρονικά όρια προσαρμογής και τήρησης των όρων επεξεργασίας.

Στην Ελλάδα το νομοθετικό πλαίσιο των υδατικών πόρων χαρακτηρίζεται από πολυνομία, αντιφατικότητα και έλλειψη εκσυγχρονισμού. Ο Ν. 1739/87 αποτελούσε το βασικότερο νομοθέτημα που έχει εκδοθεί στον τομέα διαχείρισης των υδατικών πόρων. Ο Νόμος αυτός κατήργησε πολλές από τις διατάξεις των προαναφερθέντων νόμων και εκσυγχρονίζεται σε κάποιο βαθμό η ισχύουσα νομοθεσία σε ό,τι αφορά στην ορθολογική διαχείριση του συστήματος "υδατικός πόρος-χρήση του". Αυτός διαμόρφωσε ένα νέο θεσμικό πλαίσιο και τους αναγκαίους μηχανισμούς για την ορθολογική διαχείριση των υδατικών πόρων της χώρας μας το οποίο όμως δεν έτυχε ουσιαστικής εφαρμογής.

Τελευταία, ο Ν.3199/03 επιχειρεί εναρμόνιση της ελληνικής νομοθεσίας υδατικών πόρων με την οδηγία 60/2000/ΕΕ. Όμως, ούτε ο Νόμος αυτός αναφέρεται σε αντικείμενα ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης υγρών αποβλήτων. Έτσι, το νομοθετικό πλαίσιο για την ορθή διαχείριση των υδατικών πόρων και την προστασία των οικοσυστημάτων, που εξαρτάται από αυτούς στην ΕΕ διέπεται από αυτή την οδηγία. Παρόλο που στην οδηγία αυτή δεν δίνεται ιδιαίτερη έμφαση στην ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση υγρών αποβλήτων πιστεύεται ότι η ευαισθητοποίηση των Ευρωπαίων πολιτών σε θέματα προστασίας του περιβάλλοντος θα συμβάλει θετικά στην προώθηση ανάπτυξη και θέσπιση κριτηρίων για χρήση περιθωριακών νερών. Όμως, οι νομοθετικές διαδικασίες στην ΕΕ είναι ιδιαίτερα χρονοβόρες. Έτσι, λαμβανομένου υπόψη ότι οι ελλειμματικές

περιοχές σε διαθέσιμους υδατικούς πόρους εντοπίζονται κυρίως στον Ευρωπαϊκό Νότο και όχι στο σύνολο των χωρών μελών της ΕΕ, πιθανόν να υπάρξει σχετική ολιγωρία και καθυστέρηση νομοθετικής ρύθμισης (Αγγελάκης & Παρανυχιανάκης, 2005).

Τα όρια που προτείνονται για μικροβιολογικές και συμβατικές παραμέτρους στην περίπτωση επαναχρησιμοποίησης λυμάτων στην Ελλάδα σύμφωνα με τον Ανδρεαδάκη, 2007 παρουσιάζονται στον Πίνακα 1.5.

**Πίνακας 1.5:** Προτεινόμενα όρια για μικροβιολογικές και συμβατικές παραμέτρους στην περίπτωση επαναχρησιμοποίησης λυμάτων στην Ελλάδα (Ανδρεαδάκης, 2007)

**Πίνακας 1.5:** Προτεινόμενα όρια για μικροβιολογικές και συμβατικές παραμέτρους στην περίπτωση επαναχρησιμοποίησης λιμάτων στην Ελλάδα (Ανδρεαδάκης, 2007)

	Περιττωματικά κολοβακτηρίδια (FC/100 ml)	BOD <sub>5</sub> (mg/l)	SS (mg/l)	Θολότητα (NTU)	Προτεινόμενη επεξεργασία
<p><b>Περιορισμένη άρδευση</b>  <i>Δάση και περιοχές όπου δεν αναμένεται πρόσβαση του κοινού, καλλιέργειες ζωοτροφών, βιομηχανικές καλλιέργειες, λιβάδια, δένδρα (συμπεριλαμβανομένων των οπωροφόρων, με την προϋπόθεση ότι κατά τη συλλογή οι καρποί δεν βρίσκονται σε επαφή με το έδαφος), καλλιέργειες σπόρων και καλλιέργειες που παράγουν προϊόντα τα οποία υποβάλλονται σε περαιτέρω επεξεργασία πριν την κατανάλωσή τους. Άρδευση με καταιονισμό δεν θα εφαρμόζεται</i></p>	200 διάμεση τιμή	25 για το 80% των δειγμάτων	35 για το 80% των δειγμάτων	—	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία<sup>α,α1</sup></li> <li>• Απολύμανση<sup>β</sup></li> </ul>
<p><b>Βιομηχανική επαναχρησιμοποίηση</b>  <i>Νερό ψύξης μιας χρήσης</i></p>					
<p><b>Απεριόριστη άρδευση</b>  <i>Όλες οι καλλιέργειες όπως λαχανικά, αμπέλια ή καλλιέργειες των οποίων τα προϊόντα καταναλώνονται ωμά, θερμικήπια. Η απεριόριστη άρδευση επιτρέπει την εφαρμογή διαφόρων μεθόδων εφαρμογής του νερού συμπεριλαμβανομένου του καταιονισμού</i></p>					
<p><b>Αστική χρήση</b>  <i>Μεγάλες εκτάσεις (νεκροταφεία, πρανή αυτοκινητόδρομων, γήπεδα γκολφ, δημόσια πάρκα), εγκαταστάσεις αναψυχής, κατάσβεση πυρκαϊών, συμπύκνωση εδαφών, καθαρισμός οδών και πεζοδρομίων, διακοσμικά συντριβάνια, νερό για καθαρισμό τουαλέτας.</i></p>	5 για το 80% των δειγμάτων	10 για το 80% των δειγμάτων	10 για το 80% των δειγμάτων	2 διάμεση τιμή	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Δευτεροβάθμια βιολογική επεξεργασία<sup>α</sup></li> <li>• Τριτοβάθμια επεξεργασία<sup>γ</sup></li> <li>• Απολύμανση<sup>δ</sup></li> </ul>
<p><b>Βιομηχανική επαναχρησιμοποίηση</b>  <i>π.χ. επανακυκλοφορούμενο νερό ψύξης, νερό για λέβητες κλπ.</i></p>					
<p><b>Εμπλουτισμός υπόγειου υδροφόρου</b>  <i>που δεν χρησιμοποιείται για άρδευση</i></p>					

## ΔΕΥΤΕΡΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΣΤΗΝ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΜΕΜΒΡΑΝΩΝ

#### 2.1 Εισαγωγή

Η επεξεργασία λυμάτων με την μέθοδο "βιοαντιδραστήρα μεμβρανών" αποτελεί μία σχετικά νέα και αναπτυσσόμενη τεχνολογία που, ανάμεσα σε άλλα, σκοπό έχει τη διασφάλιση της ποιότητας των επεξεργασμένων λυμάτων και την ανακύκλωση ή επαναχρησιμοποίηση των επεξεργασμένων λυμάτων, έτσι ώστε να καλυφθούν οι αυξημένες απαιτήσεις σε νερό. Η εφαρμογή της μεθόδου αυτής στην επεξεργασία των λυμάτων περιοχών με ευαίσθητο αποδέκτη, παρουσιάζει πολλά πλεονεκτήματα.

Η επεξεργασία των λυμάτων με την μέθοδο MBR (Membrane Bio-Reactor) θα έχει ως αποτέλεσμα τη διασφάλιση της ποιότητας των εξερχόμενων λυμάτων, την εξασφάλιση ότι ο αποδέκτης δεν θα μολυνθεί, την εξοικονόμηση χώρου εγκατάστασης, δεδομένου ότι με την μέθοδο αυτή απαιτούνται μικροί όγκοι δεξαμενών, και τέλος, την εξοικονόμηση νερού, καθώς η ποιότητα των επεξεργασμένων λυμάτων επιτρέπει την επαναχρησιμοποίησή τους για άρδευση ή άλλες χρήσεις.

Η μέθοδος MBR (Membrane Bio-Reactor), αποτελεί ουσιαστικά βελτίωση της κλασικής μεθόδου βιολογικής επεξεργασίας λυμάτων. Η αποικοδόμηση του οργανικού φορτίου επιτυγχάνεται πάλι με βιολογική επεξεργασία, αλλά ο διαχωρισμός της ενεργούς ύλης από το επεξεργασμένο νερό γίνεται όχι πλέον με την κλασική μέθοδο της καθίζησης με βαρύτητα αλλά με διήθηση (Μικροδιήθηση MF, ή Υπερδιήθηση UF) χρησιμοποιώντας τις αντίστοιχες μεμβράνες. Με αυτόν τον τρόπο διασφαλίζεται πλήρως η ποιότητα εκροής των επεξεργασμένων λυμάτων και ταυτόχρονα η βιολογία λειτουργεί με υψηλότερους ρυθμούς αποικοδόμησης. Έτσι, μειώνεται δραστικά ο απαιτούμενος όγκος της βιολογίας (μέχρι και 75%) αλλά και η ποσότητα της παραγόμενης ύλης.



Το επεξεργασμένο νερό που προκύπτει από την έξοδο των μεμβρανών πληροί ουσιαστικά τις προδιαγραφές τριτοβάθμιας επεξεργασίας και είναι ικανό για απευθείας επαναχρησιμοποίηση για διάφορους σκοπούς.

Οι μεμβράνες κατασκευάζονται σε συστοιχίες συγκεκριμένης δυναμικότητας. Για την επίτευξη της επιθυμητής παροχής, τοποθετείται το απαιτούμενο πλήθος συστοιχιών. Μ' αυτόν τον τρόπο είναι πολύ εύκολη η αύξηση της δυναμικότητας της εγκατάστασης, με απλή προσθήκη επιπλέον συστοιχιών.

Ένα σύστημα MBR αποτελείται από δύο τμήματα: τον βιοαντιδραστήρα και το τμήμα των μεμβρανών διήθησης. Ο βιοαντιδραστήρας περιλαμβάνει μια δεξαμενή αερισμού, ενώ συνήθως συμπληρώνεται και με μια δεξαμενή απονιτροποίησης. Από το τμήμα αυτό αντλείται μικτό υγρό προς τις μεμβράνες διήθησης. Από τις μεμβράνες απομακρύνεται το διήθημα που αποτελεί το επεξεργασμένο νερό, ενώ το υπόλοιπο επιστρέφει στο βιοαντιδραστήρα.

Αν εξεταστεί η κλασική μέθοδος επεξεργασίας λυμάτων, προκύπτει ότι το σημαντικότερο πρόβλημα αυτής είναι η ανάπτυξη νηματοειδών μικροοργανισμών, η αντιμετώπιση των οποίων γίνεται με αύξηση της κατανάλωσης της ηλεκτρικής ενέργειας και χρήση χημικών, με συνέπεια την επιβάρυνση του ιδιοκτήτη της εγκατάστασης και του αποδέκτη. Η ύπαρξη νηματοειδών μικροοργανισμών παρεμποδίζει την λειτουργία της καθίζησης μεταφέροντας οργανικό υλικό στην έξοδο των επεξεργασμένων. Εξάλλου, η ίδια η λειτουργία της καθίζησης με βαρύτητα με την μικρή απόδοση διαχωρισμού στερεής και υγρής φάσης, περιορίζει την απόδοση της βιολογίας επιβάλλοντας μεγάλους όγκους εγκατάστασης.

Με τη μέθοδο MBR δεν παρουσιάζονται τα παραπάνω προβλήματα, καθώς έχουμε σαφή διαχωρισμό της υγρής από τη στερεά φάση γεγονός που επιτρέπει την ασφαλή λειτουργία της βιολογίας με μεγαλύτερη απόδοση. Η μεγάλη συγκέντρωση της βιομάζας στον βιολογικό αντιδραστήρα έχει ως συνέπεια την πλήρη διάσπαση της οργανικής ύλης (ελάχιστη πλεονάζουσα ιλύς) και την νιτροποίηση μέσα σε περίπου τρεις ώρες. Επίσης, η συγκέντρωση της

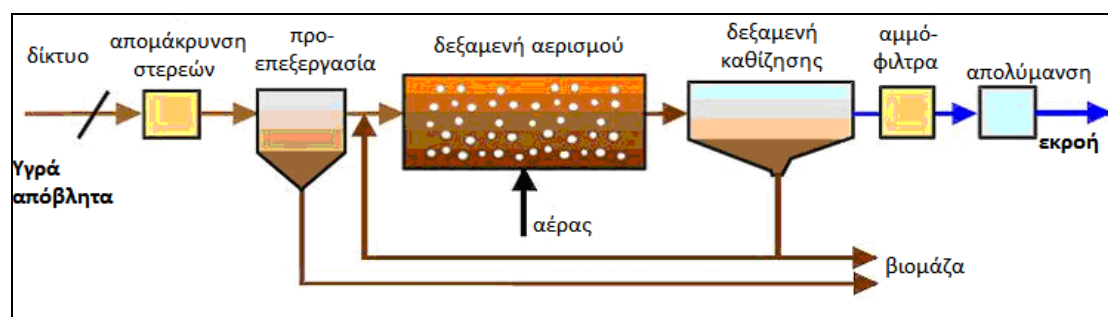
απομακρυνόμενης ιλύος ξεπερνά αυτή της κλασικής μεθόδου διευκολύνοντας έτσι την τελική διαχείρισή της.

Ελέγχοντας τις δύο μεθόδους με οικονομικά κριτήρια, προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα:

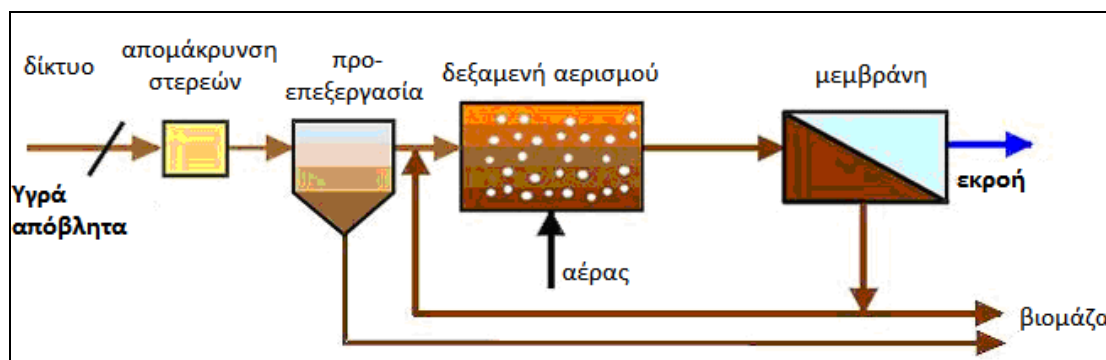
- Το κόστος κατασκευής μιας τυπικής μονάδος MBR είναι περίπου το ίδιο ή και μικρότερο μιας αντίστοιχης μονάδος παρατεταμένου αερισμού (λόγω της σημαντικά μειωμένης απαίτησης σε χώρο), με ποιότητα επεξεργασμένων λυμάτων σαφώς πολύ καλύτερη.
- Το κόστος λειτουργίας/συντήρησης (Λ/Σ), είναι μικρότερο εκείνου μιας αντίστοιχης μονάδας με την κλασική μέθοδο και συνίσταται κυρίως στο ενεργειακό κόστος και στο κόστος αντικατάστασης των μεμβρανών. Λόγω μάλιστα της συνεχόμενης μείωσης της τιμής των μεμβρανών, το λειτουργικό κόστος έχει σαφείς τάσεις μείωσης.

Συμπερασματικά, η μέθοδος MBR αποτελεί μία σύγχρονη, αποδοτική και αξιόπιστη λύση για την επεξεργασία λυμάτων, ιδίως σε περιπτώσεις όπου ο προσφερόμενος χώρος εγκατάστασης είναι περιορισμένος ή όταν υπάρχουν απαιτήσεις για εξαιρετικά καθαρό νερό και επαναχρησιμοποίηση αυτού.

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται με ταχείς ρυθμούς σε πολλά μέρη της Ευρώπης, της Β. Αμερικής και Ασίας και πιθανότατα να αποτελέσει την επικρατέστερη λύση στην επεξεργασία λυμάτων στο άμεσο μέλλον.



**Σχήμα 2.1:** Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης ενός συμβατικού συστήματος επεξεργασίας λυμάτων



Σχήμα 2.2: Σχηματική απεικόνιση πειραματικής διάταξης ενός συστήματος M.B.R

## 2.2 Ιστορική αναδρομή

Σύμφωνα με τους Stephenson et al, 2000, η πρώτη αναφορά για την αντικατάσταση της δεξαμενής τελικής καθίζησης με σύστημα μεμβρανών έγινε από τους Smith et al. το 1969, οι οποίοι δημιούργησαν και εξέτασαν ένα σύστημα που συνδυάζει ένα συμβατικό σύστημα Ενεργού Ιλύος και την εξωτερική διήθηση. Αναφέρεται επίσης, ότι το 1970 οι Hardt et al. διερεύνησαν το διαχωρισμό της ενεργού ιλύος με μεμβράνες υπερδιήθησης.

Η τεχνολογία της χρησιμοποίησης μεμβρανών σε βιολογικούς αντιδραστήρες διείσδυσε πρώτα στην Ιαπωνία στα τέλη της δεκαετίας του 1970. Μέχρι το 1993, υπήρχαν 39 συστήματα MBR τα οποία χρησιμοποιούνταν για την επεξεργασία των βιομηχανικών και αστικών λυμάτων (Μαλαμής, 2005). Στα συστήματα αυτά, οι μεμβράνες ήταν τοποθετημένες εξωτερικά από τη δεξαμενή αερισμού γι' αυτό και είναι γνωστά ως εξωτερικά συστήματα MBR (External MBR).

Στα τέλη της δεκαετίας του 1980 η канаδική εταιρεία Zenon Environmental Inc. άρχισε να δραστηριοποιείται στον τομέα των MBR με σκοπό την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων. Το πρώτο εμπορικά επιτυχημένο σύστημα MBR της Zenon κατασκευάστηκε το 1982 και ονομάστηκε ZenoGem (Stephenson et al., 2000). Η καινοτομία του συστήματος αυτού ήταν ότι οι μονάδες των μεμβρανών ήταν τοποθετημένες εντός της δεξαμενής αερισμού και το σύστημα αυτό είναι γνωστό ως εμβυθιζόμενο (Immersed MBR) (Metcalf & Eddy, 2003).

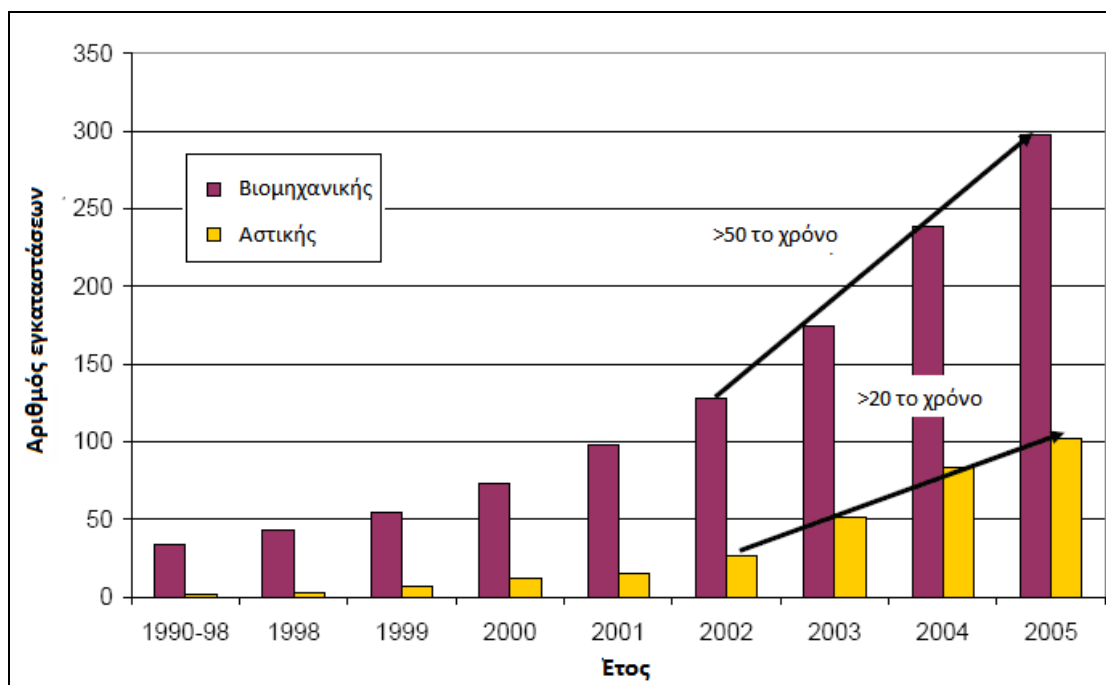
Το 1989 η Ιαπωνική κυβέρνηση συνεργάστηκε με αρκετές μεγάλες εταιρείες με σκοπό να επενδύσει σημαντικά ποσά σε νέες τεχνολογίες, όπως είναι τα συστήματα MBR και να τα εγκαταστήσει κυρίως σε μεγάλα κτιριακά συγκροτήματα με στόχο την επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων (Stephenson et al., 2000). Μία από τις εταιρείες που συμμετείχε σε αυτή την προσπάθεια ήταν η γιαπωνέζικη εταιρεία Kubota, η οποία έχει εξελιχθεί σε μία από τις μεγαλύτερες κατασκευάστριες εταιρείες συστημάτων MBR στον κόσμο.

Τα πρώτα ολοκληρωμένα συστήματα MBR εμφανίστηκαν στη Β. Αμερική στα τέλη της δεκαετίας του 1970 και στην Ιαπωνία στις αρχές της δεκαετίας του 1980. Όμως οι μονάδες αυτές επεξεργάζονταν λύματα με πολύ μικρές παροχές.

Η εγκατάσταση και λειτουργία MBR στη Ευρώπη ξεκίνησε μετά τα μέσα της δεκαετίας του 1990. Στην Ευρώπη, την τελευταία δεκαετία, η ανάπτυξη συστημάτων MBR έχει εξελιχθεί σημαντικά από μικρά πιλοτικά συστήματα σε πλήρους κλίμακας εγκαταστάσεις. Η συγκεκριμένη τεχνολογία χρησιμοποιείται στην πράξη σε χώρες όπως η Γερμανία, η Γαλλία, η Ιταλία, η Ισπανία και η Μεγάλη Βρετανία.

Μέχρι το 2006, στην Ευρώπη λειτουργούσαν περίπου εκατό αστικές εγκαταστάσεις πλήρους κλίμακας που μπορούσαν να εξυπηρετήσουν ισοδύναμο πληθυσμό μεγαλύτερο των πεντακοσίων και περίπου τριακόσιες μεγάλες βιομηχανικές εγκαταστάσεις με χωρητικότητα μεγαλύτερη των 20m<sup>3</sup>/d.

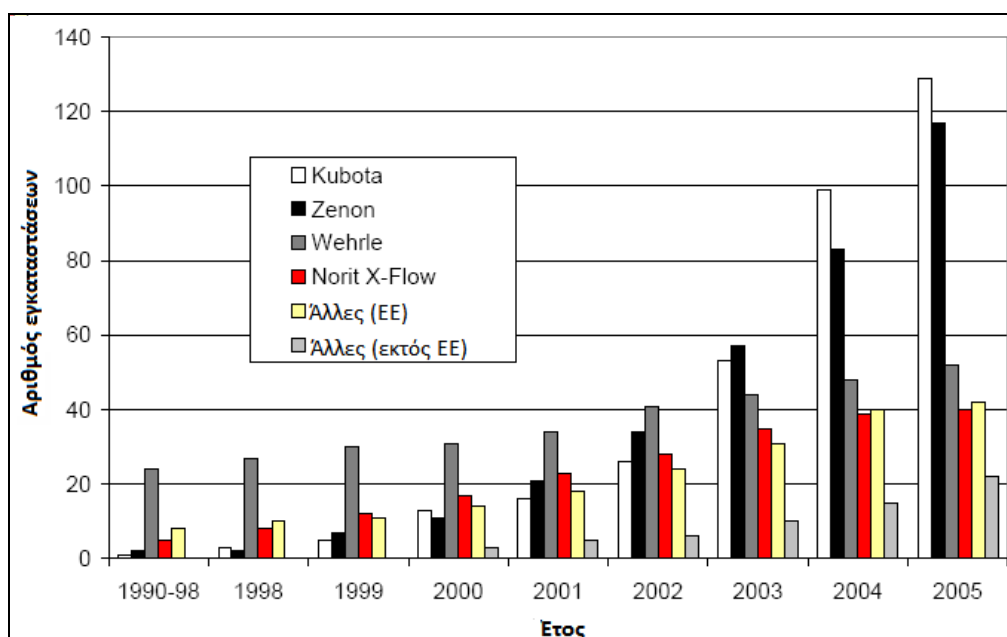
Από το Σχήμα 2.3 μπορούμε να συμπεράνουμε ότι με την πάροδο του χρόνου ο αριθμός των εγκατεστημένων μονάδων MBR έχει αυξηθεί αρκετά και ιδιαίτερα από το 2002 μέχρι το 2005, έχουμε ετήσια αύξηση πάνω από 50% σε βιομηχανικές μονάδες και πάνω από 20% σε αστικές μονάδες.



Σχήμα 2.3: Εξέλιξη βιομηχανικής και δημοτικής χρήσης MBR, (Lesjean & Huisjes, 2007)

Μερικές από τις μεγαλύτερες κατασκευάστριες εταιρείες συστημάτων MBR στον κόσμο όπως έχει είδη αναφερθεί είναι η Zenon και η Kubota καθώς επίσης και η Wehrle και η Norit X-Flow.

Στο Σχήμα 2.4 βλέπουμε ότι οι περισσότερες εγκατεστημένες μονάδες χρησιμοποιούν συστήματα των τεσσάρων πιο πάνω εταιρειών με την Kubota και την Zenon να αποκτούν μεγάλο προβάδισμα από το 2003 και μετά.

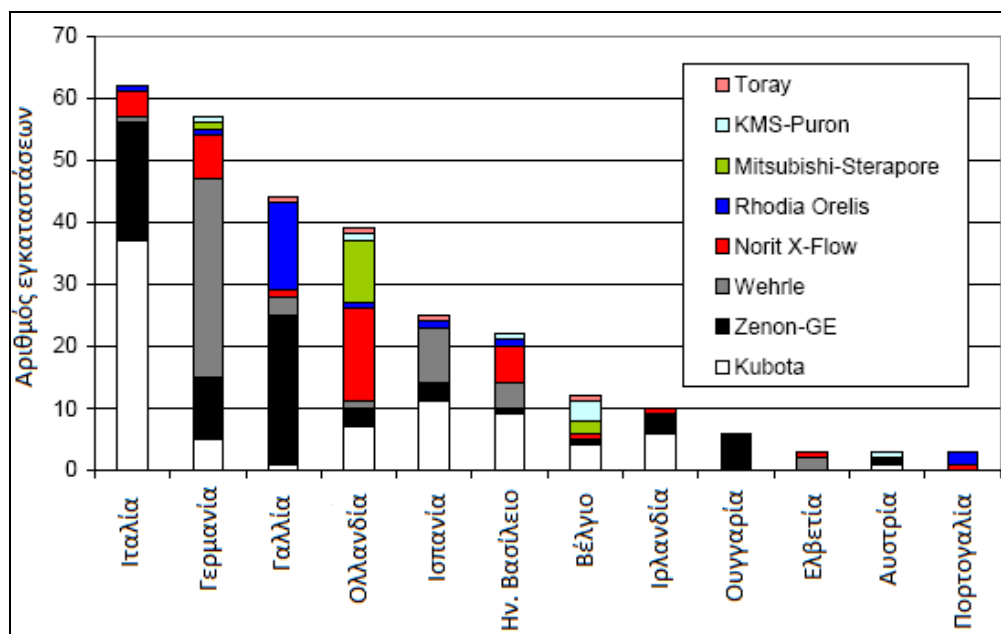


**Σχήμα 2.4:** Εξέλιξη εγκατεστημένων μονάδων MBR ανά προμηθευτή (Lesjean & Huisjes, 2007)

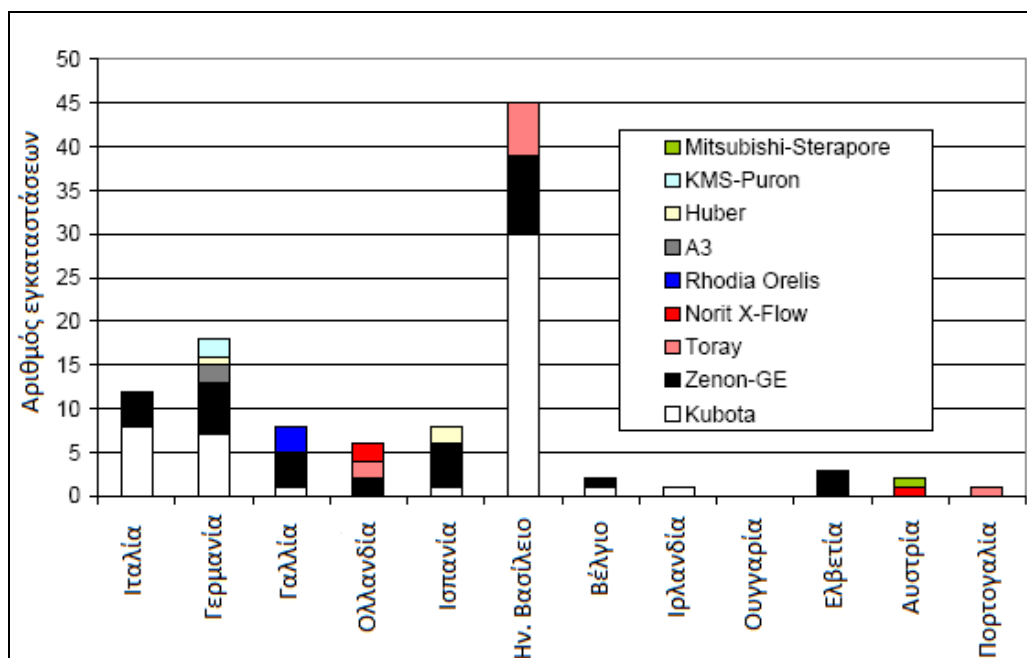
Έως το 2002 είχαν κατασκευασθεί και λειτουργούσαν πάνω από χίλιες μονάδες MBR σε όλο τον κόσμο, ενώ πολλές άλλες έχουν κατασκευαστεί μέχρι σήμερα. Η συντριπτική πλειοψηφία (66%) ολοκληρωμένων εν λειτουργία συστημάτων MBR βρίσκεται στην Ιαπωνία. Οι υπόλοιπες μονάδες βρίσκονται στη Βόρεια Αμερική (Καναδά και ΗΠΑ) και στην Ευρώπη (Stephenson et al., 2000).

Το Δεκέμβριο του 2003 άρχισε να λειτουργεί η μεγαλύτερη μονάδα MBR στον κόσμο, στο Κάαρστ της Γερμανίας. Αυτή η εγκατάσταση επεξεργασίας λυμάτων (ΕΕΛ) είναι γνωστή ως Nordkanal και μπορεί να εξυπηρετήσει έναν ισοδύναμο πληθυσμό περίπου ογδόντα χιλιάδων (Μαλαμής, 2005).

Στα Σχήματα 2.5 και 2.6 απεικονίζεται η γεωγραφική κατανομή των βιομηχανικών και αστικών μονάδων στην Ευρώπη, αντίστοιχα.



**Σχήμα 2.5:** Γεωγραφική κατανομή εγκαταστάσεων βιομηχανικών μονάδων MBR στην Ευρώπη (Lesjean & Huisjes, 2007)



Σχήμα 2.6: Γεωγραφική κατανομή εγκαταστάσεων αστικών μονάδων MBR στην Ευρώπη (Lesjean & Huisjes, 2007)

### 2.3 Κατηγορίες μεμβρανών

Η κατηγοριοποίηση των μεμβρανών μπορεί να γίνει βάσει τριών παραμέτρων:

- Του μεγέθους των πόρων της μεμβράνης ή των μορίων που απομακρύνονται
- Του υλικού κατασκευής των μεμβρανών και
- Της διάταξης των μεμβρανών

Το διαφορετικό μέγεθος των πόρων των μεμβρανών είναι αυτό που σε μεγάλο βαθμό καθορίζει ποιες ουσίες διαπερνούν τη μεμβράνη και ποιες συγκρατούνται και, επομένως, προσδιορίζει το είδος της διεργασίας που λαμβάνει χώρα. Το υλικό κατασκευής είναι αυτό που καθορίζει τις ιδιότητες της μεμβράνης και τον τρόπο με τον οποίο αντιδρά όταν έρχεται σε επαφή με το τροφοδοτούμενο ρεύμα.

Όσον αφορά τη διάταξη των ινών των μεμβρανών, έχουν κατασκευασθεί διάφορες διατάξεις για τις μονάδες των μεμβρανών που εμφανίζουν ποικίλα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα. Στη συνέχεια, ακολουθεί συνοπτική παρουσίαση και παράλληλα σύγκριση των διαφόρων χαρακτηριστικών των μεμβρανών για κάθε διεργασία, των

λειτουργικών χαρακτηριστικών τους καθώς επίσης και παρουσίαση διαφόρων υλικών κατασκευής.

**Πίνακας 2.1:** Χαρακτηριστικά μεμβρανών των διαφόρων διεργασιών (Metcalf & Eddy, 2003)

	Μικροδιήθηση	Υπερδιήθηση	Νανοδιήθηση	Αντίστροφη Όσμωση
<b>Μεγέθη απομακρυνόμενων σωματιδίων (μm)</b>	0,08 – 10,0	0,005 – 0,2	0,001-0,01	0,0001-0,001
<b>Υλικό κατασκευής μεμβράνης</b>	Πολυπροπυλένιο, ακρυλονιτρίλιο, νάυλον, τεφλόν	Οξική κυτταρίνη, αρωματικά πολυαμίδια	Οξική κυτταρίνη, αρωματικά πολυαμίδια	Οξική κυτταρίνη, αρωματικά πολυαμίδια
<b>Διάταξη</b>	Σπειροειδής, κοίλων ινών, πλάκα και πλαίσιο, σωληνοειδής	Σπειροειδής, κοίλων ινών, πλάκα και πλαίσιο	Σπειροειδής, κοίλων ινών	Σπειροειδής, κοίλων ινών, σύνθετο λεπτού υμενίου
<b>Ροή (l/m<sup>2</sup>-d)</b>	405-1600	405-815	200-815	320-490
<b>Πίεση (kPa)</b>	7-100	70-700	500-1000	850-7000
<b>Κατανάλωση ενέργειας (kWh/m<sup>3</sup>)</b>	0,4	3,0	5,3	10,2 – 18,2
<b>Ανάκτηση διηθήματος (%)</b>	94-98	70-80	80-85	70-85

## 2.4 Υλικά Κατασκευής Μεμβρανών

Το υλικό κατασκευής των μεμβρανών πρέπει να είναι τέτοιο ώστε να επιτρέπει τη διέλευση του διηθήματος με ικανοποιητικά γρήγορο ρυθμό και ταυτόχρονα να έχει υψηλή αντίσταση σε παραμορφώσεις που οφείλονται στη διαφορά πίεσης μεταξύ του τροφοδοτούμενου ρεύματος και του διηθήματος. Για αυτό το λόγο, οι



μεμβράνες που έχουν πρακτική εφαρμογή είναι συνήθως συνθετικές μεμβράνες αλλά και κάποιες φυσικές όπως οι μεμβράνες κυτταρίνης (Seader & Henley, 1998).

Στη μεγάλη πλειοψηφία τους, οι μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από πολυμερή. Στα συστήματα MBR, οι περισσότερες μεμβράνες είναι κατασκευασμένες από πολυμερή, όμως υπάρχουν και εφαρμογές συστημάτων με μεταλλικές και κεραμικές μεμβράνες. Τη βασική επιδίωξη κατά την κατασκευή των μεμβρανών αποτελεί η δημιουργία των πόρων στη μεμβράνη με την απαιτούμενη ομοιομορφία και συχνότητα. Το κόστος παραγωγής των μεμβρανών εξαρτάται όχι μόνο από το κόστος της πρώτης ύλης αλλά και από την ευκολία με την οποία μπορούν να εισαχθούν πόροι του επιθυμητού μεγέθους και της επιθυμητής συχνότητας. Γενικά η παραγωγή μεμβρανών από πολυμερή είναι πολύ πιο οικονομική σε σύγκριση με την παραγωγή μεμβρανών από ανόργανα συστατικά (Baker, 2000).

Τα κεραμικά υλικά έχουν περιορισμένες εφαρμογές στα συστήματα MBR, γιατί παρουσιάζουν αυξημένες απαιτήσεις σε ενέργεια καθώς χρησιμοποιούνται μόνο σε εξωτερικές διατάξεις, με αποτέλεσμα να απαιτείται ανακυκλοφορία της βιομάζας και υψηλή ταχύτητα σταυρωτής ροής ώστε να περιορισθεί η έμφραξη της μεμβράνης. Τα πλεονεκτήματά τους σε σύγκριση με τις μεμβράνες από πολυμερή είναι ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στις πιέσεις και καλύτερη χημική σταθερότητα σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες. Όμως αυτά τα χαρακτηριστικά είναι χρήσιμα κυρίως στη βιοτεχνολογία και σε φαρμακευτικές εφαρμογές (Xu et al, 2003). Στον Πίνακα 2.2 παρατίθενται τα υλικά που χρησιμοποιούνται περισσότερο για την κατασκευή μεμβρανών.

**Πίνακας 2.2:** Κατάλογος των συχνότερα εφαρμοζόμενων υλικών κατασκευής μεμβρανών (Humphrey & Keller II, 1997)

Πολυμερή	Κεραμικά	Μέταλλα
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Παράγωγα κυτταρίνης συμπεριλαμβανομένων των νιτρικών</li> <li>• Αναγεννημένη Κυτταρίνη</li> <li>• Αρωματικά πολυαμίδια</li> <li>• Πολυβενζιμιδαζόλιο και αζολόνιο</li> <li>• Πολυακρυλονιτρίλιο και παράγωγα</li> <li>• Πολυσουλφόνη</li> <li>• Πολυδιμεθυλοσιλοξάνιο</li> <li>• Πολυμεθυλομεθακρυλικό</li> <li>• Φθοριούχο πολυβινυλιδένιο</li> <li>• Οξειδίο του πολυδιμεθυλοφαινυλενίου</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Ζιρκόνια</li> <li>• Οξείδιο του αργιλίου</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Τιτάνιο</li> <li>• Παλλάδιο και κράματα παλλαδίου</li> </ul>

## 2.5 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συστημάτων MBR

Ακολουθεί μια αξιολόγηση των συστημάτων MBR σε σύγκριση με το κλασικό σύστημα της ενεργού ιλύος (EI), το οποίο είναι το πιο διαδεδομένο σύστημα βιολογικής επεξεργασίας και επομένως το σημείο αναφοράς. Η σύγκριση αφορά κυρίως εμβυθιζόμενα MBR συστήματα καθώς είναι αυτά που χρησιμοποιούνται περισσότερο σήμερα.

### 2.5.1 Πλεονεκτήματα

Το βασικό πλεονέκτημα του συστήματος MBR είναι ότι επιτυγχάνει με σταθερότητα και αξιοπιστία πολύ υψηλή ποιότητα εκροής του επεξεργασμένου λύματος. Το MBR λύνει το μεγαλύτερο πρόβλημα που αντιμετωπίζουν τα συστήματα της ενεργού ιλύος, αυτό της προβληματικής καθίζησης της ιλύος στη δεξαμενή τελικής καθίζησης.

Το πρόβλημα καθιζησιμότητας της ιλύος οφείλεται συνήθως στην υπερβολική ανάπτυξη νηματοειδών μικροοργανισμών, οι οποίοι δυσχεραίνουν τη συσσωμάτωση των βιοκροκίδων, με αποτέλεσμα να υπάρχει κίνδυνος διαφυγής της

ιλύος στην τελική εκροή. Ωστόσο, ακόμα και όταν η δεξαμενή τελικής καθίζησης λειτουργεί ικανοποιητικά και το στρώμα της ιλύος καθιζάνει, υπάρχουν πάντα μεμονωμένα σωματίδια τα οποία έχουν πολύ χαμηλές ταχύτητες ζωνικής καθίζησης με αποτέλεσμα να παρασύρονται στη τελική εκροή του διαυγασμένου νερού και να επιβαρύνουν την ποιότητα της εκροής. Αντιθέτως, στα συστήματα MBR, η διήθηση δεν επιτρέπει σε καμία περίπτωση τη δίοδο αιωρούμενων στερεών, καθώς το σημείο αποκοπής της μεμβράνης είναι μικρότερο από το μέγεθος των αιωρούμενων στερεών.

Η ποιότητα του επεξεργασμένου λύματος ενός MBR, επιτυγχάνει την ικανοποίηση των κριτηρίων της Οδηγίας της Ευρωπαϊκής Ένωσης 91/271 σε μεγαλύτερο βαθμό σε σχέση με την εκροή ενός συστήματος ΕΙ. Το διήθημα δεν περιέχει καθόλου αιωρούμενα στερεά, ενώ η απόδοση όσον αφορά την απομάκρυνση του COD είναι πολύ υψηλή. Επιπλέον, η θολότητα του διηθήματος είναι μηδαμινή ( $NTU < 0,3$ ), ενώ σε συστήματα ενισχυμένης απομάκρυνσης φωσφόρου η απομάκρυνση ολικού φωσφόρου είναι πολύ υψηλή (Visvanathan et al., 2000; Stephenson et al., 2000).

Στο κλασικό σύστημα της ΕΙ, οι πολύ μεγάλοι χρόνοι παραμονής των στερεών αποφεύγονται ( $\theta_c > 25$  ημέρες) γιατί δυσχεραίνουν την καθίζηση της ιλύος, καθώς παρατηρούνται φαινόμενα αποκροκίδωσης των βιοκροκίδων λόγω συνθηκών έλλειψης τροφής. Στα συστήματα MBR, ο χρόνος παραμονής των στερεών στο σύστημα  $\theta_c$ , είναι τελείως ανεξάρτητος από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής  $\theta$ , γιατί υπάρχει πλήρης κατακράτηση των στερεών στο σύστημα. Αυτό δίνει τη δυνατότητα μεγαλύτερης ευελιξίας στο χειρισμό του συστήματος, καθώς μπορεί να λειτουργήσει με μεγάλους χρόνους παραμονής των στερεών και χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους παραμονής, χωρίς τον κίνδυνο διαφυγής στερεών στην εκροή.

Στα συστήματα MBR το μέγεθος και το βάρος των βιοκροκίδων δεν αποτελούν περιοριστικό παράγοντα για τη λειτουργία του συστήματος και επομένως μπορεί το σύστημα να λειτουργήσει με υψηλούς χρόνους παραμονής (Μαλαμής, 2005).

Το επακόλουθο της διατήρησης υψηλού  $\theta_c$  στο σύστημα είναι ότι ευνοείται η διατήρηση αργά αναπτυσσόμενων μικροοργανισμών, όπως είναι οι νιτροποιητές και επομένως προάγεται η διεργασία της νιτροποίησης. Η απομάκρυνση της αμμωνίας στα συστήματα MBR κυμαίνεται σε πολύ υψηλά επίπεδα.

Επιπλέον, ευνοείται η βιοαποδόμηση δύσκολα βιοδιασπάσιμων οργανικών ουσιών (όπως πολύπλοκες πολυμερείς ενώσεις), οι οποίες στο κλασικό σύστημα της ΕΙ είτε θα ξεπλένονταν είτε θα κατέληγαν στη βιομάζα χωρίς όμως να έχουν σταθεροποιηθεί.

Τα συστήματα MBR βελτιώνουν τη βιολογική διεργασία της οξειδωσης της οργανικής ύλης με τη συγκράτηση οργανικών ουσιών (μακρομοριακών ενώσεων) για μεγαλύτερα χρονικά διαστήματα (Visvanathan et al, 2000).

Επίσης, στα συστήματα MBR η δεξαμενή τελικής καθίζησης (ΔΤΚ) καταργείται με αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά καθιζησιμότητας της ιλύος να μην έχουν καμία επίπτωση στη λειτουργία του συστήματος. Επομένως, έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν αποδοτικά σε υψηλές συγκεντρώσεις του ανάμικτου υγρού, οι οποίες μπορεί να κυμαίνονται από 6.000 έως 25.000 mg/l. Οι αυξημένες συγκεντρώσεις MLSS παρουσιάζουν το προφανές πλεονέκτημα ότι μειώνουν σημαντικά τον απαιτούμενο όγκο του βιολογικού αντιδραστήρα. Μάλιστα, σε ορισμένες πιλοτικές εφαρμογές MBR, τα συστήματα έχουν λειτουργήσει με επιτυχία ακόμη και σε συγκεντρώσεις ~~MLSS~~ 25.000 mg/l. Βέβαια τόσο υψηλές συγκεντρώσεις του ανάμικτου υγρού δημιουργούν τον κίνδυνο ανάπτυξης αναερόβιων συνθηκών, λόγω της μη αποδοτικής μεταφοράς του οξυγόνου στη βιομάζα και δεν εφαρμόζονται σε εγκαταστάσεις μεγάλης κλίμακας.

Σε συνδυασμό με την κατάργηση της ΔΤΚ, η ολική επιφάνεια που απαιτείται για την εγκατάσταση συστημάτων MBR είναι πολύ μικρότερη σε σύγκριση με την αντίστοιχη που απαιτείται για το σύστημα της ΕΙ.

Το σύστημα MBR είναι πολύ πιο συμπαγές από το σύστημα της ΕΙ, ενώ είναι και πολύ απλό στη λειτουργία του, με μεγάλο βαθμό αυτοματοποίησης των επί μέρους μονάδων που το αποτελούν. Αναφέρεται ότι το σύστημα MBR μπορεί να

καταλαμβάνει μέχρι και πέντε φορές λιγότερο χώρο σε σύγκριση με το κλασικό σύστημα της EI (Till & Mallia, 2001).

Ο συνδυασμός των υψηλών συγκεντρώσεων ανάμικτου υγρού και η πλήρης κατακράτηση των αιωρούμενων στερεών από τη μονάδα των μεμβρανών επιτρέπουν τη λειτουργία του συστήματος κάτω από χαμηλές οργανικές φορτίσεις.

Οι τιμές της οργανικής φόρτισης, η οποία ορίζεται ως ο λόγος της τροφής που παρέχεται στο σύστημα προς τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε αυτό (F/M), στα συστήματα MBR είναι συχνά πολύ χαμηλές και κυμαίνονται συνήθως μεταξύ  $0,05-0,15d^{-1}$  (Stephenson et al, 2000).

Οι χαμηλές οργανικές φορτίσεις που επιτυγχάνονται στα συστήματα MBR και κατά συνέπεια οι αυξημένοι χρόνοι παραμονής των στερεών, αφενός δίνουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται αργά (νιτροποιητές) και/ή σε μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε συνθήκες έλλειψης τροφής και αφετέρου μειώνουν σημαντικά την ποσότητα της περίσσειας ιλύος. Στις περισσότερες εφαρμογές MBR η ποσότητα της περίσσειας ιλύος είναι 20-50% λιγότερη σε σύγκριση με το κλασικό σύστημα της EI, ακριβώς λόγω των αυξημένων χρόνων παραμονής και των χαμηλών οργανικών φορτίσεων.

Οι μεμβράνες μπορούν να συγκρατήσουν σε μεγάλο βαθμό βακτήρια και παθογόνους μικροοργανισμούς. Στη βιβλιογραφία αναφέρονται υψηλές μειώσεις ολικών και περιττωματικών κολοβακτηριδίων και σημαντική μείωση των ιών.

Λόγω της πολύ υψηλής ποιότητας του διηθήματος, εξαλείφεται η ανάγκη για τριτοβάθμια επεξεργασία των λυμάτων, όπως είναι για παράδειγμα η τριτοβάθμια επεξεργασία με φίλτρα.

Τα επίπεδα των SS, BOD<sub>5</sub>, COD, ολικού φωσφόρου, ολικού αζώτου, ολικών και περιττωματικών κολοβακτηριδίων είναι πολύ χαμηλά και συγκρίσιμα με τα επίπεδα τριτοβάθμιας επεξεργασίας. Επομένως μειώνονται τόσο το κατασκευαστικό όσο και το λειτουργικό κόστος των ΕΕΛ.

Τα εμπορικά συστήματα MBR, όπως αυτά της Zenon και της Kubota, έχουν εφαρμοσθεί και λειτουργούν αρκετά χρόνια με αποτέλεσμα να υπάρχουν σημαντικά στοιχεία για τη συμπεριφορά των συστημάτων αυτών σε ΕΕΛ, που φθάνουν μέχρι τις 80.000 σε ισοδύναμο πληθυσμό. Οι κατασκευάστριες εταιρείες με τα τμήματα έρευνας και ανάπτυξης που έχουν αναπτύξει, καταβάλουν εντατικές προσπάθειες για να τελειοποιήσουν τα εμπορικά τους συστήματα, ώστε να παράγεται υψηλής ποιότητας διήθημα με μειωμένο κόστος.

Εκτός από την προστασία της δημόσιας υγείας και του περιβάλλοντος, τα συστήματα MBR είναι δυνατόν να παράγουν επεξεργασμένα λύματα ικανά να επαναχρησιμοποιηθούν για άρδευση αγροτικών περιοχών και ανοιχτών χώρων (ιδιαίτερα σημαντικό πλεονέκτημα ειδικά σε περιόδους με έντονη ξηρασία), θέρμανση, ψύξη, και άλλες βιομηχανικές δραστηριότητες, τεχνητός εμπλουτισμός υδροφόρων οριζόντων κλπ.

### **2.5.2 Μειονεκτήματα**

Το σύστημα MBR εμφανίζει ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία έχουν εμποδίσει την ευρεία εφαρμογή του συστήματος σε ΕΕΛ μεγάλης κλίμακας. Το βασικότερο μειονέκτημα είναι ότι ακόμη και σήμερα παραμένει μια ακριβή τεχνολογία, συγκρινόμενη με το κλασικό σύστημα της ενεργού ιλύος.

Το πάγιο κόστος των συστημάτων MBR είναι συγκρίσιμο και σε αρκετές περιπτώσεις μικρότερο του αντίστοιχου κόστους του συστήματος της ΕΙ, κυρίως λόγω της μικρότερης έκτασης που απαιτείται και των λιγότερων και μικρότερων εγκαταστάσεων, το οποίο μεταφράζεται σε χαμηλότερο κατασκευαστικό κόστος.

Όμως το λειτουργικό κόστος των συστημάτων MBR είναι αρκετά υψηλότερο σε σύγκριση με το κλασικό σύστημα της ΕΙ, λόγω της αυξημένης κατανάλωσης ενέργειας που απαιτείται για τον περιορισμό της εμφραξης αλλά και λόγω της ανάγκης αντικατάστασης των μεμβρανών με καινούργιες κάθε 4-7 χρόνια (Stephenson et al, 2000).

Τα συστήματα MBR έχουν εμφανίσει ορισμένα λειτουργικά προβλήματα, τα οποία σχετίζονται κυρίως με την έμφραξη των μεμβρανών και τον αερισμό της βιομάζας. Η έμφραξη μειώνει τη ροή του διηθήματος σταδιακά και αυξάνει σημαντικά το λειτουργικό κόστος, καθώς απαιτείται επισταμένος και συχνός καθαρισμός.

Η έμφραξη είναι ένα πολύπλοκο φαινόμενο για το οποίο αρκετά πράγματα δεν έχουν ερευνηθεί ακόμη σε βάθος. Επιπλέον, παράμετροι που έχουν σχέση με τον καθαρισμό όπως η συχνότητα καθαρισμού, η συγκέντρωση του διαλύματος, ο χρόνος για τον οποίο πραγματοποιείται αντίστροφη πλύση καθορίζονται εμπειρικά, καθώς δεν έχει γίνει μια ολοκληρωμένη προσπάθεια βελτιστοποίησης αυτών των παραμέτρων.

Είναι σημαντικό να τονισθεί το γεγονός ότι, είναι πολύ δύσκολο να υπάρξει μια γενική προσέγγιση στο θέμα της έμφραξης και του καθαρισμού γιατί αυτό εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της μονάδας των μεμβρανών, από τη διάταξη καθώς και από τις συγκεκριμένες συνθήκες λειτουργίας.

Τα προβλήματα αερισμού τα οποία έχουν παρατηρηθεί σε ορισμένες εγκαταστάσεις, δεν οφείλονται στο ίδιο το σύστημα MBR, αλλά στο γεγονός ότι λειτουργεί σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμικτου υγρού, οι οποίες πολλές φορές υπερβαίνουν τα 15.000 mg/l. Αυτό δημιουργεί προβλήματα στην αποδοτική μεταφορά του οξυγόνου στο σύνολο της βιομάζας και αυξάνει τον κίνδυνο δημιουργίας αναερόβιων συνθηκών (Visvanathan et al, 2000; Stephenson et al, 2000). Τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα των συστημάτων MBR έναντι των κλασικών συστημάτων επεξεργασίας ενεργού ιλύος παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.3.

**Πίνακας 2.3:** Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα συστημάτων MBR σε σχέση με τα κλασικά συστήματα επεξεργασίας ενεργού ιλύος.

Πλεονεκτήματα	Μειονεκτήματα
Εξοικονόμηση χώρου και χρημάτων με την κατάργηση της δεξαμενής τριτοβάθμιας καθίζησης	Αύξηση λειτουργικού κόστους λόγω της αυξημένης κατανάλωσης ενέργειας
Υψηλή ποιότητα εκροής	Έμφραξη μεμβρανών
Αύξηση θc και αύξηση MLSS	Αύξηση συχνότητας καθαρισμού
Χαμηλή οργανική φόρτιση	Μείωση χρόνου ζωής των μεμβρανών
Μείωση των απαιτήσεων σε έκταση	Αντικατάσταση μεμβρανών κάθε 4-7 χρόνια ανάλογα με την συντήρηση
Μείωση της παραγωγής ιλύος	Αύξηση ανάγκης για αερισμό (μη αποδοτική μεταφορά O <sub>2</sub> στο σύνολο της λάσπης) λόγω της MLSS
Υψηλή απόδοση ως προς την απομάκρυνση του COD και του NH <sub>4</sub> -N	
Ευελιξία στο χειρισμό	
Ευκολία στη λειτουργία	

## 2.6 Σύγκριση συστημάτων MBR και EI

Μια ολοκληρωμένη σύγκριση μεταξύ των συστημάτων MBR και EI έχει πραγματοποιηθεί από τους Cicek et al., οι οποίοι παρατήρησαν την απόδοση των δύο συστημάτων (ενός συστήματος MBR και ενός συστήματος EI), την ανάπτυξη των μικροοργανισμών και την ενζυμική δράση στην επεξεργασία συνθετικών λυμάτων που προσομοίωναν τα χαρακτηριστικά αστικών λυμάτων. Από την συγκριτική αυτή μελέτη επιβεβαιώνονται όλα όσα προαναφέρθηκαν για το σύστημα MBR, σε σχέση με την ποιότητα του διηθήματος. Πιο συγκεκριμένα:

1. Η ποιότητα της τελικής εκροής του συστήματος MBR, είναι ανώτερη αυτής του συστήματος της EI, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στον Πίνακα 3.5.
2. Η τελική εκροή από το MBR δεν περιέχει καθόλου αιωρούμενα στερεά, σε αντίθεση με την εκροή από το σύστημα της EI.



Στον Πίνακα 2.4 γίνεται σύγκριση μεταξύ της απόδοσης των συστημάτων ενεργού ιλύος και των μεμβρανών βιοαντιδραστήρα.

**Πίνακας 2.4:** Σύγκριση της απόδοσης των συστημάτων EI με αυτή των MBR (Cicek et al, 1999)

Παράμετρος	Σύστημα EI	Σύστημα MBR
Χρόνος παραμονής στερεών (days)	20	30
Απομάκρυνση TSS (%)	60,9	99,9
Απομάκρυνση COD (%)	94,5	99,0
Απομάκρυνση DOC (%)	92,7	96,9
Απομάκρυνση TKN (%)	89,7	97,4
Απομάκρυνση Ολικού Φωσφόρου (%)	88,5	96,6
Παραγωγή Ιλύος (kg MLVSS/COD-d)	0,22	0,27
Μέσο Μέγεθος Βιοκροκίδας	20	3,5

Αυτή η μελέτη όμως εμφανίζει το μειονέκτημα ότι οι χρόνοι παραμονής στερεών των δύο συστημάτων δεν ήταν ίδιοι, γιατί το σύστημα της EI δεν μπορούσε να λειτουργήσει για  $\theta_c = 30$  ημέρες (Cicek et al., 1999).

## 2.7 Αρχή Λειτουργίας Συστήματος MBR

Η αρχή λειτουργίας ενός κλασικού συστήματος MBR διέπεται από τα εξής τρία στάδια προκειμένου να επιτευχθεί ο διαχωρισμός του υγρού από τα στερεά (σχήμα 2.7):

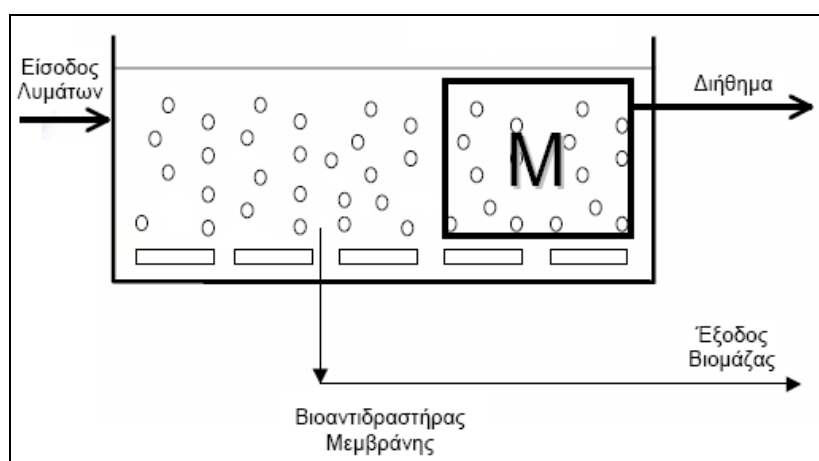
1<sup>ο</sup> στάδιο: Η βιολογική επεξεργασία των λυμάτων λαμβάνει χώρα κανονικά στους αντιδραστήρες και το ανάμικτο υγρό διηθείται ώστε να διαχωριστεί η τελική εκροή των λυμάτων από την ιλύ.

2<sup>ο</sup> στάδιο: Η διήθηση πραγματοποιείται είτε με την εφαρμογή πίεσης στο ανάμικτο υγρό του αντιδραστήρα είτε με την εφαρμογή χαμηλής πίεσης στο διήθημα, ώστε

το διήθημα να περάσει μέσα από τη μεμβράνη ενώ τα στερεά να κατακρατηθούν από τις μεμβράνες.

3<sup>ο</sup> στάδιο: Η κατακράτηση των σωματιδίων από τις μεμβράνες οφείλεται αποκλειστικά στο μεγαλύτερο μέγεθος των σωματιδίων σε σχέση με τους πόρους της μεμβράνης.

Το μεγαλύτερο πρόβλημα του συστήματος αποτελεί η έμφραξη των πόρων των μεμβρανών η οποία προκαλείται από την επικάθιση ουσιών στη μεμβράνη. Για την αντιμετώπιση της έμφραξης και την επιμήκυνση της ζωής της μεμβράνης εφαρμόζονται διάφορα μέσα καθαρισμού, όπως είναι ο χημικός και ο υδραυλικός καθαρισμός. Επίσης, η σωστή λειτουργία του όλου συστήματος μπορεί να συμβάλλει σημαντικά στον περιορισμό της έμφραξης. Σημειώνεται ότι η λειτουργία της μεμβράνης και το είδος καθαρισμού που απαιτείται εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διάταξη των μεμβρανών.

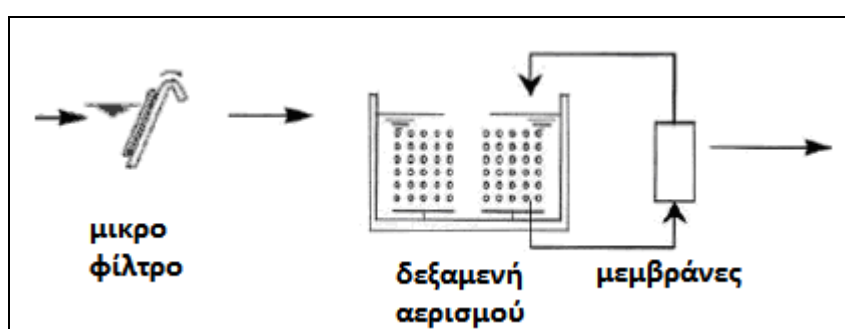


Σχήμα 2.7: Γενική αρχή λειτουργίας βιοαντιδραστήρα μεμβράνης

Τα συστήματα MBR που επιτελούν διαχωρισμό των στερεών από το υγρό διακρίνονται σε 3 συστήματα ανάλογα με το είδος της διάταξης (Van der Roest et al., 2002):

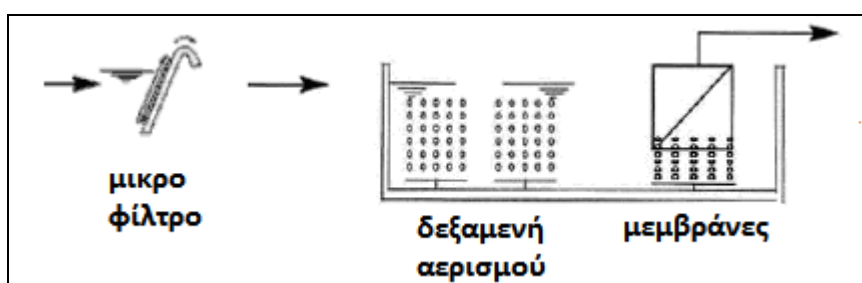
- Εξωτερικά συστήματα MBR (External Cross-Flow MBR)
- Εσωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα MBR (Internally Submerged MBR)
- Εξωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα MBR (Internally Submerged MBR)

Στα εξωτερικά συστήματα οι μονάδες των μεμβρανών είναι τοποθετημένες έξω από τους βιολογικούς αντιδραστήρες. Οι βιολογικές διεργασίες πραγματοποιούνται κανονικά στους αντιδραστήρες και η βιομάζα τροφοδοτείται μετά υπό πίεση σε ένα κύκλωμα ανακυκλοφορίας μέσα στο οποίο περιέχονται οι μονάδες των μεμβρανών και στο οποίο επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός των στερεών από το υγρό. Το διήθημα αφαιρείται και αποτελεί την τελική εκροή, το μεγαλύτερο μέρος του συμπυκνώματος επανακυκλοφορείται στον αντιδραστήρα, ενώ ένα μικρό μέρος του αφαιρείται ως περίσσεια ιλύος (Σχήμα 2.8).



Σχήμα 2.8: Σχηματική απεικόνιση εξωτερικού συστήματος MBR (Van der Roest, 2002)

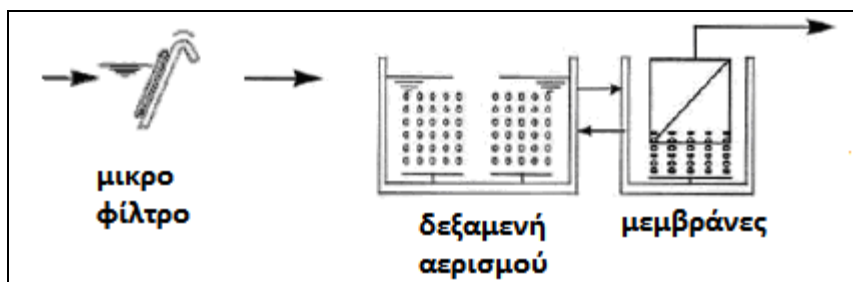
Στα εσωτερικά εμβυθιζόμενα συστήματα, η μεμβράνη είναι βυθισμένη μέσα στον αερόβιο αντιδραστήρα. Η διήθηση πραγματοποιείται ταυτόχρονα με τις βιολογικές διεργασίες, ενώ δεν υπάρχει κύκλωμα ανακυκλοφορίας, καθώς η διήθηση λαμβάνει χώρα μέσα στον αντιδραστήρα (Σχήμα 2.9).



Σχήμα 2.9: Σχηματική απεικόνιση εσωτερικά εμβυθιζόμενου συστήματος MBR (Van der Roest, 2002)

Το εξωτερικά εμβυθιζόμενο σύστημα αποτελεί μια παραλλαγή των δύο άλλων διατάξεων καθώς οι μεμβράνες βυθίζονται σε μία ανεξάρτητη δεξαμενή, η οποία τοποθετείται μετά τους βιολογικούς αντιδραστήρες. Το διήθημα αφαιρείται από

αυτή τη δεξαμενή, ενώ μέρος της βιομάζας επανακυκλοφορείται από τη δεξαμενή της διήθησης στη δεξαμενή αερισμού (Σχήμα 2.10).



Σχήμα 2.10: Σχηματική απεικόνιση εξωτερικά εμβυθιζόμενου συστήματος MBR (Van der Roest, 2002)

Στις εμβυθιζόμενες διατάξεις, η περίσσεια λύος αφαιρείται κατευθείαν από τη δεξαμενή όπου είναι τοποθετημένες οι μεμβράνες (Van der Roest et al., 2002). Και οι τρεις διατάξεις MBR έχουν χρησιμοποιηθεί για την κατασκευή υφιστάμενων ΕΕΛ.

Συνοψίζοντας, τα χαρακτηριστικά των συστημάτων MBR συγκεντρώνονται στον παρακάτω πίνακα:

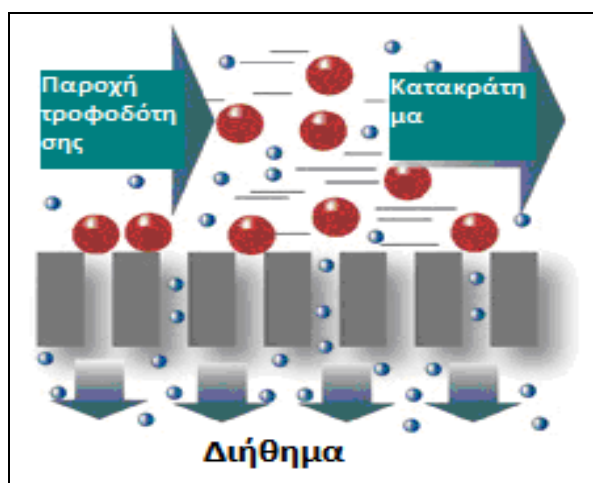
Πίνακας 2.5: Χαρακτηριστικά συστημάτων MBR

Εξωτερικά συστήματα MBR	Εμβυθιζόμενα συστήματα MBR
Χαμηλότερο κόστος αερισμού	Υψηλότερο κόστος αερισμού
Πολύ υψηλό κόστος αντλήσεων	Μειωμένο κόστος αντλήσεων
Υψηλότερο λειτουργικό κόστος	Χαμηλότερο λειτουργικό κόστος
Διατήρηση υψηλότερης ροής	Διατήρηση χαμηλότερης ροής
Απαίτηση μικρότερης επιφάνειας μεμβρανών	Απαίτηση μεγαλύτερης επιφάνειας μεμβρανών
Χαμηλότερο πάγιο κόστος	Υψηλότερο πάγιο κόστος
Συχνότερος και εντατικότερος καθαρισμός	Λιγότερο συχνός και εντατικός καθαρισμός

## 2.8 Κατηγορίες ροής στις διεργασίες των μεμβρανών

Στις εφαρμογές των συστημάτων MBR συνήθως πραγματοποιείται είτε σταυρωτή ροή διήθησης, η οποία εφαρμόζεται κυρίως στα εξωτερικά συστήματα MBR, είτε ένας συνδυασμός σταυρωτής με κάθετη ροή.

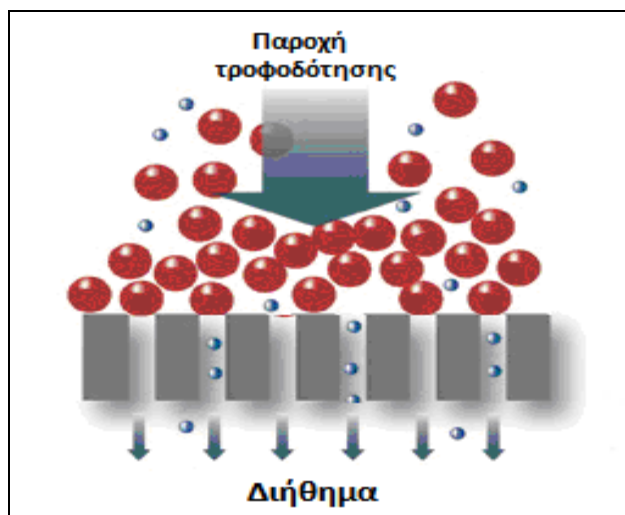
Στην *σταυρωτή ροή διήθησης* (cross-flow filtration) το τροφοδοτούμενο ρεύμα κινείται εφαπτομενικά της επιφάνειας της μεμβράνης. Μέρος του τροφοδοτούμενου ρεύματος διεισδύει στο εσωτερικό της μεμβράνης με αποτέλεσμα η ροή του διηθήματος να πραγματοποιείται κάθετα σε σχέση με την κίνηση του τροφοδοτούμενου ρεύματος. Στη σταυρωτή ροή η ταχύτητα του τροφοδοτούμενου ρεύματος κατά μήκος της επιφάνειας της μεμβράνης αφαιρεί με την ορμή της ένα μεγάλο μέρος των σωματιδίων που αλλιώς θα επικάθονταν στην επιφάνεια της μεμβράνης, με αποτέλεσμα να μειώνει αισθητά το φαινόμενο της συσσώρευσης σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτό συμβαίνει με την προϋπόθεση ότι η ταχύτητα του τροφοδοτούμενου ρεύματος είναι αρκετά υψηλή (Σχήμα 2.11).



Σχήμα 2.11: Σταυρωτή ροή διήθησης

Στην *κάθετη ροή διήθησης* (dead end filtration) το τροφοδοτούμενο ρεύμα κινείται κάθετα στην επιφάνεια της μεμβράνης. Στην κάθετη ροή η συγκράτηση σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης είναι συνεχής και ανεμπόδιση, καθώς δεν υπάρχει κάποιος μηχανισμός αφαίρεσης των σωματιδίων που συσσωρεύονται στην επιφάνεια της μεμβράνης (Σχήμα 2.12). Για αυτό το λόγο στα βυθισμένα MBR όπου

η ροή διήθησης είναι κάθετη, συνδυάζεται με τη σταυρωτή ροή του αέρα που παρέχεται στις μεμβράνες (Μαλαμής, 2005).



Σχήμα 2.12: Κάθετη ροή διήθησης

## 2.9 Χρήσιμες Έννοιες και Ορισμοί

Η απόδοση μιας διεργασίας μεμβρανών εκτιμάται ανάλογα με την ικανότητα της να παράγει μεγάλες ποσότητες διηθήματος σε μικρό χρονικό διάστημα και ανάλογα με το βαθμό καθαρότητας του διηθήματος σε σχέση με την τροφοδοσία.

Κάποιοι όροι που έχουν αναπτυχθεί και χρησιμοποιούνται στην τεχνολογία μεμβρανών για την εκτίμηση της απόδοσής τους είναι οι παρακάτω:

- *Διήθημα (Permeate)*: Το κλάσμα που περνά μέσα από τη μεμβράνη
- *Κατακράτημα ή συμπύκνωμα (Retentate ή concentrate)*: Το κλάσμα που δεν περνά μέσα από τη μεμβράνη (κατακρατείται)
- *Ρυθμός ροής διηθήματος (Permeate flux)*: η μάζα (ή ο όγκος) του διηθήματος που περνά διαμέσου της μεμβράνης ανά μονάδα επιφάνειάς της στη μονάδα του χρόνου
- *Κατακράτηση / Απόρριψη (Retention/rejection)*: Η χαρακτηριστική δυνατότητα της μεμβράνης να κατακρατεί (απορρίπτει) διαλυτά συστατικά.
- *Συντελεστής κατακράτησης / Απόρριψης (Retention/Rejection coefficient)*: Η ποσοτική έκφραση της χαρακτηριστικής αυτής ικανότητας της μεμβράνης,

όταν λειτουργεί κάτω από καθορισμένες συνθήκες. Ορίζεται ως η ποσότητα των διαλυμένων ουσιών που κατακρατούνται από τη μεμβράνη σαν ποσοστό της ποσότητας τους στην τροφοδοσία

- *Διαμεμβρανική πίεση στη μεμβράνη (Transmembrane Pressure - TMP):* Στην πράξη υπολογίζεται ως μια μέση τιμή πιέσεως ανάμεσα στην είσοδο και την έξοδο της μεμβράνης
- *Μοριακό όριο διαχωρισμού μεμβράνης (Molecular weight cut-off, MWCO):* το μοριακό βάρος τυπικών διαλυτών (πολυαιθυλενογλυκόλη ή δεξτράνες) που απορρίπτονται σε ποσοστό 90% από τη μεμβράνη

## 2.10 Λειτουργικά Χαρακτηριστικά Μεμβρανών

Η ανάλυση που ακολουθεί για τα λειτουργικά χαρακτηριστικά των μεμβρανών αναφέρεται αποκλειστικά σε μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης, που αποτελούν και τις εφαρμογές των συστημάτων MBR. Στην ενότητα αυτή εξετάζονται οι βασικοί μηχανισμοί μεταφοράς, οι λειτουργικές παράμετροι, τα φαινόμενα της έμφραξης και της συγκέντρωσης πόλωσης και οι τρόποι καθαρισμού των μεμβρανών.

### 2.10.1 Λειτουργικές παράμετροι

Οι βασικές λειτουργικές παράμετροι των μεμβρανών είναι η ροή του υγρού που διέρχεται μέσα από τη μεμβράνη και η διαφορά πίεσης που αναπτύσσεται μεταξύ των δύο άκρων της μεμβράνης. Η ροή ορίζεται από την ποσότητα υγρού που διαπερνάει τη μεμβράνη ανά μονάδα επιφάνειας ανά μονάδα χρόνου (Van der Roest et al., 2002).

$$J = \frac{J_p}{A} \quad (2.1)$$

όπου:

$J$  ( $l/m^2 \times h$ ) = Ροή Διηθήματος (Flux)

$J_p$  (l/h) = Παροχή Διηθήματος (Permeate Flow)

$A$  (m<sup>2</sup>) = Επιφάνεια Μεμβράνης

Η ροή του υγρού διαμέσου της μεμβράνης αποτελεί τη μέση ταχύτητα του υγρού μέσα από τους πόρους της μεμβράνης. Παρότι αποτελεί ταχύτητα (μm/s), στην πράξη αναφέρεται σχεδόν πάντα ως όγκος υγρού ανά επιφάνεια, ανά μονάδα χρόνου (Noble & Stern, 1995).

Η ροή του διηθήματος  $J$  αποτελεί τη βάση για το σχεδιασμό των συστημάτων με μεμβράνες, και είναι ανάλογη με το υδραυλικό φορτίο σε ένα συμβατικό φίλτρο. Μια αύξηση της ροής μειώνει την απαιτούμενη επιφάνεια της μεμβράνης για την παραγωγή συγκεκριμένης ποσότητας διηθήματος σε δεδομένο χρόνο. Βέβαια υπάρχουν και άλλες παράμετροι οι οποίες επηρεάζουν την όλη διεργασία όπως η πίεση λειτουργίας των μεμβρανών, η θερμοκρασία, η ποιότητα του τροφοδοτούμενου ρεύματος νερού, ο βαθμός έμφραξης και το είδος των μεμβρανών, η συχνότητα και η αποτελεσματικότητα του καθαρισμού των μεμβρανών (Γλύκα, 2003).

Η διαφορά πίεσης  $\Delta p$  (transmembrane pressure) ανάμεσα στα δύο άκρα της μεμβράνης αποτελεί το μηχανισμό με τον οποίο επιτυγχάνεται η διεργασία της διήθησης. Γενικά η διαφορά πίεσης καθορίζεται από τη διαφορά της μέσης πίεσης στο υπό αιώρηση υγρό μείον την πίεση στο διήθημα.

Η μέση πίεση στο αιωρούμενο υγρό δίνεται από το μέσο όρο της πίεσης του τροφοδοτούμενου υγρού και του συμπυκνωμένου (απορριπτόμενου) υγρού. Επομένως η πτώση πίεσης στη μεμβράνη δίνεται από την ακόλουθη εξίσωση (Gunder, 2001):

$$\Delta p = \frac{p_F + p_C}{2} - p_p \quad (2.2)$$

όπου:

$p_F$  (bar) = Πίεση τροφοδοτούμενου ρεύματος

$p_C$  (bar) = Πίεση Συμπυκνώματος



$p_p$  (bar) = Πίεση Διηθήματος

Η ροή του διηθήματος συνδέεται με την πίεση που αναπτύσσεται μέσα στη μεμβράνη από τον ακόλουθο τύπο:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu \cdot R_t} \quad (2.3)$$

όπου:

$\Delta P$  (bar) = Διαφορά πίεσης που αναπτύσσεται διαμέσου της μεμβράνης

$\mu$  (N × sec/m<sup>2</sup>) = Ιξώδες Υγρού

$R_t$  (m<sup>-1</sup>) = Ολική Αντίσταση

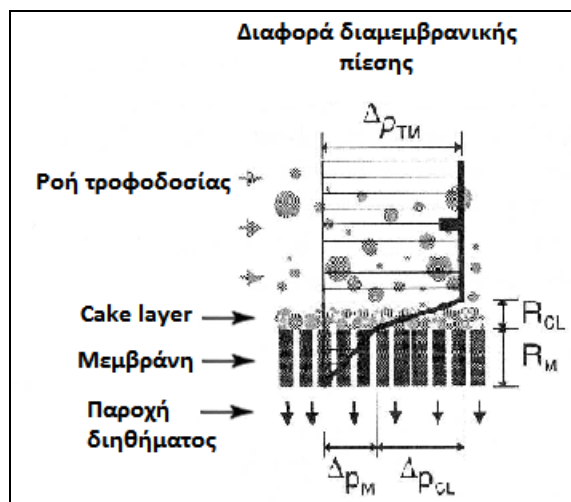
Σύμφωνα με την εξίσωση (2.3), η ροή του διηθήματος μπορεί να υπολογισθεί εάν προσδιορισθεί η κινητήριος δύναμη και η ολική αντίσταση που προβάλλεται στην κίνηση του υγρού. Η ολική αντίσταση αποτελείται από το άθροισμα των επιμέρους αντιστάσεων που συναντά το υγρό κατά τη διάρκεια της κίνησής του μέσα από τη μεμβράνη. Αυτές είναι η εσωτερική αντίσταση του υλικού της μεμβράνης (**R<sub>m</sub>**), η αντίσταση από τα σωματίδια που επικάθονται στους πόρους της μεμβράνης (**R<sub>p</sub>**) και η αντίσταση λόγω του σχηματισμού ενός λεπτού στρώματος σωματιδίων γνωστού ως 'cake layer' στην επιφάνεια της μεμβράνης (**R<sub>c</sub>**). Επομένως η εξίσωση (2.3) παίρνει τη μορφή:

$$J = \frac{\Delta P}{\mu(R_p + R_m + R_c)} \quad (2.4)$$

Στα πρώτα στάδια λειτουργίας της μεμβράνης υπάρχει αντίσταση στην κίνηση του υγρού κυρίως λόγω της ίδιας της μεμβράνης. Η αντίσταση που οφείλεται στο 'cake layer' είναι μηδενική ( $R_c = 0$ ), καθώς το στρώμα αυτό δεν έχει σχηματισθεί ακόμα. Επίσης εάν το τροφοδοτούμενο ρεύμα περιέχει πολύ μικρά σωματίδια τα οποία δεν αφαιρούνται από τη συγκεκριμένη μεμβράνη τότε  $R_p = 0$  (Wintgens et al., 2003; Noble & Stern, 1995).

Από την εξίσωση (2.4) συμπεραίνεται ότι στην πτώση πίεσης συμπεριλαμβάνεται τόσο η μείωση που οφείλεται στη μεμβράνη αυτή καθαυτή, αλλά και η μείωση που

παρατηρείται λόγω της συσσώρευσης σωματιδίων στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης.



Σχήμα 2.13: Σχηματική αναπαράσταση της διακύμανσης της πίεσης στη μεμβράνη και στο 'cake layer' (Gunder, 2001)

Εναλλακτικά η εξίσωση (2.3) δίνεται συναρτήσει της διαπερατότητας ως εξής:

$$J = \Delta P * k \quad (2.5)$$

όπου:

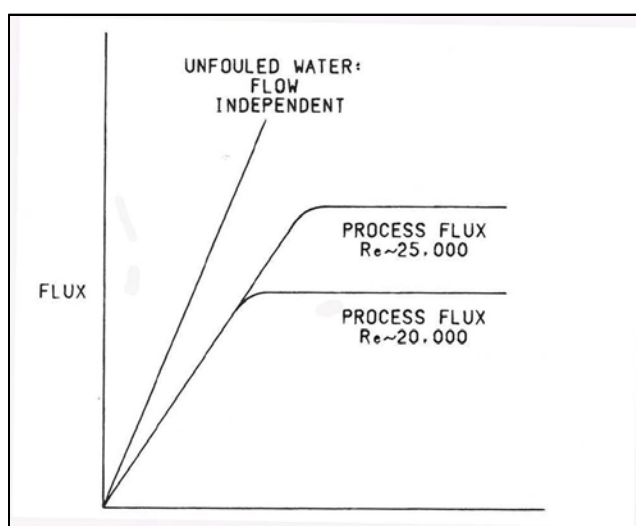
$k$  ( $l/m^2 \times h \times bar$ ) = Διαπερατότητα της μεμβράνης (Permeability)

Η εξίσωση (2.5) είναι ανάλογη της εξίσωσης που δίνεται από το Νόμο του Darcy ( $v = k \times i$ ), η οποία περιγράφει την κίνηση του υγρού μέσα από το έδαφος. Η διαπερατότητα της μεμβράνης χρησιμοποιείται για την αποτίμηση της απόδοσης του συστήματος των μεμβρανών, καθώς εκφράζει την κατάσταση στην οποία βρίσκεται η μεμβράνη σε δεδομένο χρόνο.

Οι εξισώσεις (2.4) και (2.5) ισχύουν για συγκεκριμένη θερμοκρασία  $T$ , καθώς μια ενδεχόμενη μεταβολή της θερμοκρασίας μεταβάλλει τόσο το ιξώδες του διηθήματος όσο και το ιξώδες του συμπυκνώματος. Για παράδειγμα, μια μείωση της θερμοκρασίας αυξάνει το ιξώδες του υγρού με αποτέλεσμα να απαιτείται μεγαλύτερη πτώση πίεσης διαμέσου της μεμβράνης προκειμένου να διατηρηθεί σταθερή η ροή διήθησης, που σημαίνει ότι μειώνεται η διαπερατότητα. Επομένως ο σχεδιασμός συστημάτων μεμβρανών σε τοποθεσίες όπου παρατηρούνται χαμηλές θερμοκρασίες είναι πιο δυσμενής, καθώς η επιτρεπόμενη παροχή ανά μονάδα

επιφάνειας της μεμβράνης είναι μικρότερη εξαιτίας του υψηλότερου ιξώδους (Van der Roest et al, 2002).

Ένα τυπικό λειτουργικό διάγραμμα της μεταβολής της ροής του διηθήματος συναρτήσει της διαφοράς πίεσης στη μεμβράνη για σταυρωτή ροή δίνεται στο Σχήμα 2.14. Παρατηρείται ότι σε σχετικά χαμηλές πιέσεις, η ροή είναι ανάλογη της πίεσης, όπως άλλωστε δίνεται από την εξίσωση (2.3). Αυτό συμβαίνει γιατί σε χαμηλές διαφορές πίεσης και χαμηλές ροές μπορεί να γίνει η υπόθεση ότι η αντίσταση στη ροή λόγω των  $R_c$  και  $R_p$  είναι μικρή και μπορεί να παραβλεφθεί. Επομένως η ροή εξαρτάται μόνο από την αντίσταση της μεμβράνης  $R_m$  και είναι ανάλογη της διαφοράς πίεσης.



**Σχήμα 2.14:** Μεταβολή της ροής του διηθήματος συναρτήσει της διαφοράς πίεσης στην μεμβράνη (Noble & Stern, 1995).

Σε αυτές τις συνθήκες η διήθηση επηρεάζεται μόνο από τα χαρακτηριστικά της μεμβράνης όπως είναι το πάχος της μεμβράνης και το πορώδες. Καθώς αυξάνεται η ροή (επομένως και η διαφορά πίεσης), η συσσώρευση σωματιδίων στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης αυξάνεται, ώσπου παρατηρείται ένα οριακό σημείο, το οποίο εάν ξεπερασθεί η διαφορά πίεσης δεν ακολουθείται από αύξηση της ροής. Η διαφορά πίεσης στη μεμβράνη γίνεται ανεξάρτητη της ροής του υγρού μέσα από τη μεμβράνη. Σε αυτές τις συνθήκες η διήθηση εξαρτάται από το 'cake layer' το οποίο σχηματίζεται στην επιφάνεια της μεμβράνης (Gunder, 2001).

Οι βιολογικές παράμετροι είναι οι ίδιες με αυτές του κλασικού συστήματος της Ενεργού Ιλύος, δηλαδή η οργανική φόρτιση, ο χρόνος παραμονής της ιλύος, ο υδραυλικός χρόνος παραμονής και η συγκέντρωση του ανάμεικτου υγρού.

Η οργανική φόρτιση ορίζεται ως ο λόγος της τροφής που παρέχεται στο σύστημα προς τους μικροοργανισμούς που αναπτύσσονται σε αυτό (λόγος F/M), και αποτελεί το πιο διαδεδομένο κριτήριο σχεδιασμού. Η λειτουργία των συστημάτων MBR συνήθως χαρακτηρίζεται από πολύ χαμηλές τιμές οργανικής φόρτισης ( $F/M < 0,4$ ). Αυτό συμβαίνει γιατί τα MBR συνήθως λειτουργούν σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμεικτου υγρού στον αντιδραστήρα ( $MLSS > 4.000 \text{mg/l}$ ). Κάτι τέτοιο είναι δυνατό, γιατί τα χαρακτηριστικά καθαρισιμότητας της ιλύος δεν έχουν καμία επίπτωση στην λειτουργία του συστήματος MBR.

Στις περισσότερες πειραματικές και πιλοτικές εφαρμογές συστημάτων MBR που επεξεργάζονται αστικά υγρά απόβλητα, η οργανική φόρτιση στα MBR κυμαίνεται μεταξύ  $0,001-0,4 \text{ kg COD/kg MLSS-d}$ . Αυτό δεν σημαίνει ότι το MBR δεν μπορεί να λειτουργήσει σε υψηλότερες οργανικές φορτίσεις. Απλώς η λειτουργία σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμεικτου υγρού, και επομένως χαμηλές οργανικές φορτίσεις, έχει το πλεονέκτημα ότι απαιτεί μικρότερη δεξαμενή αερισμού και για αυτό το λόγο και εφαρμόζεται. Η ογκομετρική οργανική φόρτιση αποτελεί ένα εναλλακτικό κριτήριο σχεδιασμού πέρα από αυτό της οργανικής φόρτισης και ορίζεται ως η ποσότητα της οργανικής ύλης ανά κυβικό μέτρο δεξαμενής την ημέρα. Οι ογκομετρικές φορτίσεις που παρατηρούνται στα MBR κυμαίνονται συνήθως μεταξύ  $0,2-3,5 \text{ kgCOD/m}^3\text{-d}$ , με πολύ καλές αποδόσεις στην αφαίρεση του COD ( $>90\%$ ).

Οι τιμές των ογκομετρικών παροχών σε αρκετές περιπτώσεις δεν διαφέρουν σημαντικά από τις αντίστοιχες του συστήματος EI, όμως οι αποδόσεις στην απομάκρυνση του COD είναι πολύ καλύτερες για τις ίδιες φορτίσεις στο MBR, καθώς στο σύστημα EI δεν ξεπερνούν το 80-85% (Stephenson et al, 2000).

Το σύστημα MBR χαρακτηρίζεται από πολύ υψηλούς χρόνους παραμονής της ιλύος  $\theta_c$ , οι οποίοι μπορούν να συνδυασθούν με χαμηλούς υδραυλικούς χρόνους και να επιτύχουν πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης της οργανικής ύλης (Liu et al.,

2004). Ο συνδυασμός αυτός είναι δυνατός, γιατί ο χρόνος παραμονής των στερεών είναι τελείως ανεξάρτητος από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής, καθώς οι μεμβράνες δεν επιτρέπουν το πρόωρο ξέπλυμα των αιωρούμενων στερεών. Η επιλογή του χρόνου παραμονής των στερεών στον οποίο θα λειτουργεί το σύστημα επηρεάζει σε μεγάλο βαθμό τη συγκέντρωση ολικών και πτητικών στερεών στον αντιδραστήρα, την ποσότητα ιλύος που αφαιρείται από το σύστημα και το μέγεθος των βιοκροκίδων. Πιο συγκεκριμένα, η αυξημένη ηλικία της λάσπης έχει ως αποτέλεσμα η ποσότητα της περίσσειας ιλύος να είναι μειωμένη και το μέγεθος των βιοκροκίδων μικρότερο σε σύγκριση με αυτό που παρατηρείται σε μικρότερους χρόνους παραμονής, οι οποίοι είναι χαρακτηριστικοί των συμβατικών συστημάτων της ΕΙ (Huang et al, 2001).

Στις περισσότερες εφαρμογές τα MBR λειτουργούν με χρόνους παραμονής των στερεών μεγαλύτερους από 20 ημέρες (Melin et al, 2006) με πολύ υψηλά ποσοστά απομάκρυνσης του COD (>95%). Οι μεγάλοι χρόνοι παραμονής πλεονεκτούν γιατί επιτρέπουν τη διατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων στερεών στο βιολογικό αντιδραστήρα με αποτέλεσμα να μειώνονται οι ολικές απαιτήσεις της δεξαμενής αερισμού σε όγκο, το οποίο μεταφράζεται σε μικρότερο κατασκευαστικό κόστος της ΕΕΛ. Επιπλέον, οι υψηλοί χρόνοι παραμονής αφενός παρέχουν ανταγωνιστικό πλεονέκτημα σε μικροοργανισμούς οι οποίοι αναπτύσσονται αργά, όπως είναι οι νιτροποιητές, ενώ αφετέρου αυξάνεται η ικανότητα του συστήματος να διασπά δύσκολα βιοδιασπάσιμες οργανικές ενώσεις.

Η απόδοση του MBR δεν εξαρτάται ιδιαίτερα από τον υδραυλικό χρόνο παραμονής θ, όταν αυτός κυμαίνεται μεταξύ 2-24h. Συνήθως ο υδραυλικός χρόνος παραμονής των MBR κυμαίνεται από 1-9 h (Melin et al.,2006), όμως υπάρχουν και εφαρμογές με σημαντικά μεγαλύτερες τιμές (Stephenson et al., 2000).

Στο κλασικό σύστημα Ε.Ι. η συγκέντρωση του ανάμεικτου υγρού (MLSS) προκύπτει από τη βελτιστοποίηση του συνολικού όγκου του βιολογικού αντιδραστήρα και της δεξαμενής τελικής καθίζησης. Η τιμή των MLSS κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 3.000-4.500mg/l, ενώ υψηλότερες συγκεντρώσεις δεν είναι συμφέρουσες γιατί δυσχεραίνουν την καθιζησιμότητα της ιλύος, με αποτέλεσμα να απαιτείται

μεγαλύτερη ΔTK με συνεπακόλουθη αύξηση του κόστους κατασκευής. Στα συστήματα MBR η ΔTK καταργείται, με αποτέλεσμα τα χαρακτηριστικά καθιζησιμότητας της ιλύος να μην έχουν καμία επίπτωση στη λειτουργία του συστήματος. Επομένως τα συστήματα MBR έχουν τη δυνατότητα να λειτουργήσουν αποδοτικά σε πολύ υψηλότερες συγκεντρώσεις του ανάμεικτου υγρού, οι οποίες μπορεί να κυμαίνονται από 5.000 έως 20.000mg/l (Stephenson et al., 2000; Melin et al., 2006).

Η λειτουργία του MBR σε υψηλές συγκεντρώσεις ανάμεικτου υγρού είναι πλεονεκτική γιατί μειώνονται οι ολικές απαιτήσεις των δεξαμενών σε όγκο με αποτέλεσμα να μειώνεται σημαντικά η συνολική έκταση της ΕΕΛ. Αυτό επιφέρει μειώσεις τόσο στο κόστος αγοράς της γης όσο και στο συνολικό κατασκευαστικό κόστος της ΕΕΛ. Πρέπει να σημειωθεί ότι πολύ υψηλές συγκεντρώσεις MLSS (>25.000 mg/l) δεν θεωρούνται λειτουργικές σε μεγαλύτερης κλίμακας MBR καθώς υπάρχει κίνδυνος ανάπτυξης αναερόβιων συνθηκών λόγω της δυσκολίας μεταφοράς του οξυγόνου στη βιομάζα. Επιπλέον, αυξάνεται πολύ το ενεργειακό κόστος, λόγω της λιγότερο αποδοτικής μεταφοράς του οξυγόνου στη βιομάζα αλλά και λόγω του εντατικότερου καθαρισμού που απαιτείται. Για το λόγο αυτό οι προτεινόμενες συγκεντρώσεις λειτουργίας είναι από 6.000 έως 15.000 mg/l (Melin et al., 2006). Στα εμπορικά MBR, η μέγιστη επιτρεπόμενη συγκέντρωση του ανάμεικτου υγρού δεν ξεπερνάει τα 20.000mg/l.

### **2.11 Έμφραξη Μεμβρανών**

Η έμφραξη στα συστήματα MBR αποτελεί το μεγαλύτερο λειτουργικό πρόβλημα και εμποδίζει την ταχύτερη διάδοση και εφαρμογή των συστημάτων αυτών στην επεξεργασία τόσο των αστικών όσο και των βιομηχανικών λυμάτων (Masse et al., 2006).

Ο όρος έμφραξη αναφέρεται στη δυνητική συσσώρευση και απόθεση σωματιδίων στην επιφάνεια και το εσωτερικό της μεμβράνης, λόγω της απόρριψής τους από τη μεμβράνη. Τα σωματίδια αυτά είναι κυρίως οργανικά στερεά (αιωρούμενα στερεά,

κολλοειδή, μακρομόρια), αλλά και ανόργανα συστατικά (άλατα) και ιζήματα τα οποία περιέχονται στο τροφοδοτούμενο υγρό.

Αποτέλεσμα της έμφραξης είναι η αύξηση της αντίστασης στη ροή του διηθήματος, λόγω της συσσώρευσης σωματιδίων είτε στην επιφάνεια είτε στο εσωτερικό της μεμβράνης. Η αντίσταση στη ροή διήθησης αυξάνει τόσο από τα σωματίδια που επικάθονται στους πόρους της μεμβράνης όσο και από το σχηματισμό του 'cake layer' στην επιφάνεια της μεμβράνης, με συνέπεια είτε να μειώνεται η ροή διήθησης  $J$  για δεδομένη διαφορά πίεσης TMP είτε να αυξάνεται η διαφορά πίεσης για δεδομένη ροή διήθησης.

Επίσης η έμφραξη μειώνει τη ροή του διηθήματος και επομένως την παραγωγικότητα της δεδομένης επιφάνειας των μεμβρανών και μικραίνει τον κύκλο ζωής των μεμβρανών, αυξάνοντας τόσο το πάγιο όσο και το λειτουργικό κόστος (Visvanathan et al., 2000).

Η βασική θεωρία που έχει αναπτυχθεί για την εξήγηση του φαινομένου της έμφραξης είναι η θεωρία της κρίσιμης ροής (*critical flux concept*). Σύμφωνα με τη θεωρία αυτή, εάν η ροή δεν υπερβεί μια συγκεκριμένη τιμή η οποία ονομάζεται κρίσιμη τότε δεν παρατηρείται έμφραξη της μεμβράνης. Εάν όμως η ροή αυξηθεί πέραν της κρίσιμης τιμής, τότε η πίεση αυξάνεται δραματικά και ανεξάρτητα από τη ροή. Επομένως σε ένα σύστημα μεμβρανών η ροή πρέπει να διατηρείται κάτω από την κρίσιμη τιμή, προκειμένου να αποφευχθεί η γρήγορη έμφραξη των μεμβρανών.

Βέβαια, στην πράξη, παρατηρείται πάντα κάποια συσσώρευση σωματιδίων ακόμα και σε τιμές ροής διήθησης χαμηλότερες από την κρίσιμη τιμή. Όμως αυτή η έμφραξη γίνεται αργά και σταδιακά, με αποτέλεσμα οι μεμβράνες να είναι λειτουργικές για μεγάλο χρονικό διάστημα, με την προϋπόθεση ότι πραγματοποιείται αποδοτικός καθαρισμός ανά τακτά χρονικά διαστήματα (Stephenson et al., 2000).

Σε σχετικά χαμηλές ροές διήθησης που δεν υπερβαίνουν την κρίσιμη ροή το μεγαλύτερο μέρος της αντίστασης στη ροή του διηθήματος προέρχεται από την ίδια τη μεμβράνη ( $R_m$ ) και σε μικρότερο βαθμό από την έμφραξη των πόρων ( $R_p$ ), καθώς

η συσσώρευση σωματιδίων στη μεμβράνη είναι μικρή. Σε αυξημένες ροές διήθησης η αντίσταση οφείλεται κυρίως στη δημιουργία του 'cake layer' στην επιφάνεια της μεμβράνης ( $R_c$ ) και στις επικαθίσεις στο εσωτερικό της μεμβράνης. Επιπλέον, καθώς αυξάνεται ο χρόνος λειτουργίας του συστήματος είναι λογικό ακόμα και όταν λειτουργεί σε χαμηλές ροές να αυξάνεται η συνεισφορά της συγκέντρωσης των συστατικών της επιφάνειας στην αντίσταση.

Υπάρχουν διάφορα είδη έμφραξης που παρατηρούνται στις μεμβράνες υπερδιήθησης και μικροδιήθησης των MBR και μπορούν να διαχωριστούν σε δυο κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος των συσσωρευμένων σωματιδίων: (i) τη μικροέμφραξη και (ii) τη μακροέμφραξη.

Η μακροέμφραξη είναι η έμφραξη που οφείλεται στη δημιουργία του cake layer δηλαδή του ζελατινώδους στρώματος στην επιφάνεια της μεμβράνης και η έμφραξη από αντικείμενα που κανονικά πρέπει να αφαιρούνται στο στάδιο της προεπεξεργασίας (φύλλα, τρίχες, χαρτί, πλαστικά), αλλά για κάποιο λόγο ξεφεύγουν και εισέρχονται στη μονάδα βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων (Van der Roest et al., 2002).

Σε αρκετές εφαρμογές MBR έχει παρατηρηθεί ότι η ποιότητα της τελικής εκροής καλυτερεύει στα αρχικά στάδια λειτουργίας και μετά σταθεροποιείται κυρίως σε σχέση με την απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών από το διήθημα. Αυτή η αυξητική απολυμαντική ικανότητα του συστήματος οφείλεται σε ανάπτυξη βιοφίλμ (Judd, 2004).

### **2.11.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη**

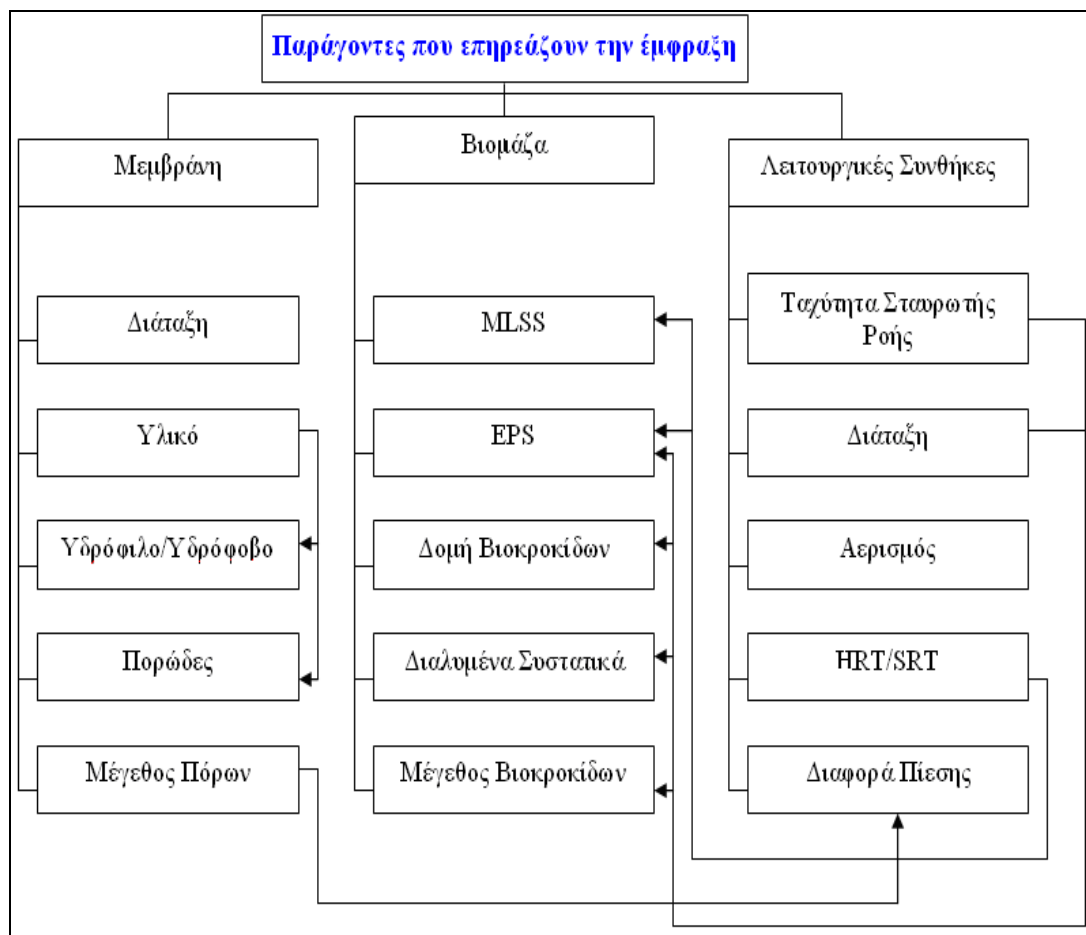
Όλοι οι παράγοντες που σχετίζονται με το σχεδιασμό και τη λειτουργία ενός συστήματος MBR συμβάλουν στην έμφραξη των μεμβρανών.

Οι βασικοί παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη στα συστήματα MBR είναι οι ακόλουθοι (Judd, 2004):

- Οι μονάδες των μεμβρανών και η διάταξη του συστήματος



- Το υλικό των μεμβρανών και η γεωμετρία τους
- Οι λειτουργικές συνθήκες που επικρατούν συμπεριλαμβανομένου της υδροδυναμικής του συστήματος
- Τα ποιοτικά και ποσοτικά χαρακτηριστικά της βιομάζας



Σχήμα 2.15: Παράγοντες που επηρεάζουν την έμφραξη στα συστήματα MBR (Chang et al., 2002)

### 2.11.2 Είδη έμφραξης

Η έμφραξη που παρατηρείται στις μεμβράνες υπερδιήθησης και μικροδιήθησης των MBR μπορεί να κατηγοριοποιηθεί ανάλογα:

α) Με το είδος των ουσιών που κατακρατούνται σε ανόργανη, οργανική και βιολογική.

Η ανόργανη έμφραξη είναι γνωστή με τον όρο 'scaling' και προκαλείται από την ιζηματοποίηση των λιγότερο διαλυτών ανόργανων ουσιών. Η ανόργανη έμφραξη

στα MBR δεν έχει εξετασθεί σε μεγάλο βάθος κυρίως γιατί δεν αποτελεί τον κύριο μηχανισμό έμφραξης.

Τα προβλήματα scaling εμφανίζονται κυρίως σε αναερόβια συστήματα MBR και σε αερόβια MBR τα οποία επεξεργάζονται βιομηχανικά λύματα. Στα αερόβια MBR που επεξεργάζονται αστικά λύματα το μεγαλύτερο πρόβλημα scaling είναι αυτό των επικαθίσεων ανθρακικού ασβεστίου στις μεμβράνες.

Η αντιμετώπιση του προβλήματος αυτού με εισαγωγή οξέων για τη μείωση του pH στο στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας σπάνια πραγματοποιείται, καθώς μπορεί να διαταράξει τη βιομάζα του συστήματος και να ευνοήσει τη δημιουργία εξυδατωμένων πολυμερών ουσιών (EPS).

Επιπλέον η χορήγηση οξέων στο στάδιο της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας των λυμάτων (pre-precipitation) είναι δύσκολη λόγω της διακύμανσης της ποιότητας εισροής καθώς και λόγω της ασταθούς φύσης της ιζηματοποίησης του ανθρακικού ασβεστίου. Δυστυχώς από τα παραπάνω προκύπτει ότι δεν υπάρχει κάποια πετυχημένη μεθοδολογία για τη μείωση του scaling μέσα στην ίδια την ΕΕΛ με αποτέλεσμα να απαιτείται αφαίρεση και καθαρισμός των μονάδων των μεμβρανών έξω από την ΕΕΛ (Judd, 2004).

Η οργανική έμφραξη προκαλείται από προσρόφηση οργανικών ουσιών στις επιφάνειες των μεμβρανών, εσωτερικά και εξωτερικά, ενώ η βιολογική έμφραξη προκαλείται από την προσκόλληση και την ανάπτυξη μικροοργανισμών στην επιφάνεια της μεμβράνης.

Τόσο η οργανική αλλά ιδιαίτερα η βιολογική έμφραξη, γνωστή ως biofouling, έχουν πολύ μεγάλο ενδιαφέρον στα συστήματα MBR γιατί συμβάλουν πολύ περισσότερο στην έμφραξη των μεμβρανών από τα άλλα είδη έμφραξης.

Υπολογίζεται ότι σχεδόν οι μισές επικαθίσεις στις μεμβράνες έχουν να κάνουν με τη δημιουργία βιοφιλμ στην επιφάνεια των μεμβρανών. Η δημιουργία βιοφιλμ είναι γενικά εύκολη, καθώς απαιτείται κυρίως η παρουσία θρεπτικών συστατικών και οξυγόνου.

Συγκεκριμένα η οργανική και βιολογική έμφραξη περιλαμβάνουν:

- Προσρόφηση μακρομορίων που δημιουργούν βιοφιλμ στην επιφάνεια της μεμβράνης. Το βιοφιλμ μπορεί να περιλαμβάνει χουμικές ουσίες, λίπη, πολυσακχαρίτες και άλλες ουσίες
- Προσκόλληση γρήγορα προσκολλώμενων μικρο-μορίων από το ανάμικτο υγρό, και
- Δημιουργία αποικιών και ανάπτυξη βακτηριδίων με την επακόλουθη προσκόλληση και έκκριση εξωκυτταρικών πολυμερών ουσιών (EPS) και τη δημιουργία βιοφίλμ (Visvanathan et al., 2000)

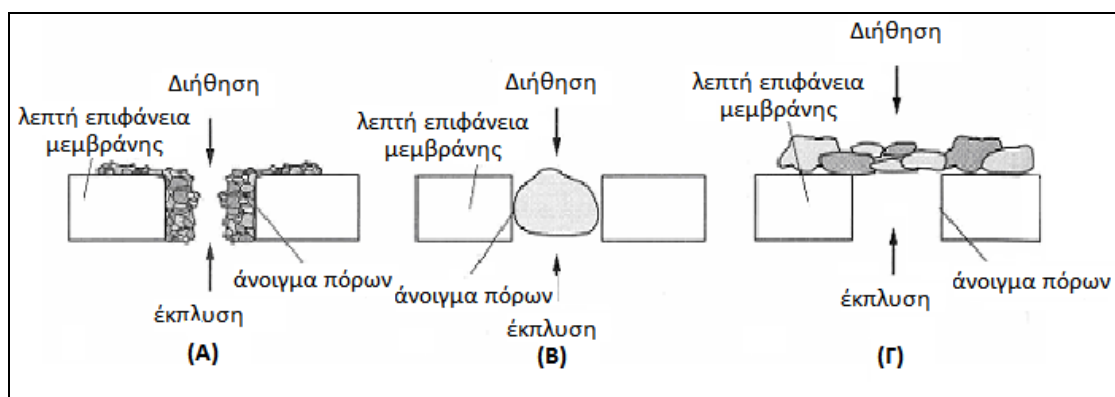
Πέρα από το μειονέκτημα της μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης, το βιοφιλμ έχει και ευεργετική δράση, καθώς κάνει τη μεμβράνη πιο επιλεκτική απορρίπτοντας ουσίες που η μεμβράνη από μόνη της θα άφηνε να περάσουν στο διήθημα. Με τον τρόπο αυτό συμβάλλει στην επίτευξη καλύτερης ποιότητας εκροής.

Σε αρκετές εφαρμογές MBR έχει παρατηρηθεί ότι η ποιότητα της τελικής εκροής βελτιώνεται στα αρχικά στάδια λειτουργίας και μετά σταθεροποιείται κυρίως σε σχέση με την απομάκρυνση παθογόνων μικροοργανισμών από το διήθημα. Αυτή η αυξητική απολυμαντική ικανότητα του συστήματος οφείλεται στην ανάπτυξη του βιοφίλμ (Judd, 2004).

β) Με το είδος της έμφραξης που παρατηρείται στην επιφάνεια και τους πόρους της μεμβράνης. Συγκεκριμένα, τρεις μηχανισμοί είναι υπεύθυνοι για την αύξηση της αντίστασης στη ροή του διηθήματος:

- Η στένωση των πόρων της μεμβράνης (pore narrowing)
- Η απόφραξη των πόρων (pore plugging), και
- Η δημιουργία ενός ζελατινώδους στρώματος στην επιφάνεια της μεμβράνης, το οποίο είναι γνωστό ως «cake layer» (Metcalf & Eddy, 2003)

Οι δύο πρώτοι μηχανισμοί αποτελούν έμφραξη των πόρων, ενώ ο τρίτος μηχανισμός είναι γνωστός ως συγκέντρωση πόλωσης. Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζονται οι τρεις παραπάνω μηχανισμοί.



**Σχήμα 2.16:** Μηχανισμοί έμφραξης μεμβρανών: (Α) στένωση των πόρων, (Β) απόφραξη των πόρων, (Γ) δημιουργία ζελατινώδους στρώματος (Metcalf & Eddy, 2003)

Η στένωση των πόρων της μεμβράνης οφείλεται στην προσρόφηση και/ή στη συσσώρευση σωματιδίων που είναι αρκετά μικρότερα σε μέγεθος από αυτά των πόρων της μεμβράνης (Metcalf & Eddy, 2003).

Μόλις η μεμβράνη έρθει σε επαφή με το υγρό, τα μόρια των διαλυμένων ουσιών προσροφώνται λόγω φυσικο-χημικών αλληλεπιδράσεων στο εσωτερικό των ελεύθερων επιφανειών της μεμβράνης, ανάμεσα από τους πόρους, με αποτέλεσμα το κενό των πόρων να μειώνεται σημαντικά. Ειδικά οι πρωτεΐνες, έχουν την τάση να προσροφώνται σε υδρόφοβες ουσίες και για αυτό το λόγο οι μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης κατασκευάζονται κυρίως από υδρόφιλα υλικά.

Όταν η προσρόφηση γίνεται σε περιορισμένη κλίμακα, είναι επιθυμητή γιατί αυξάνει τη διηθητική ικανότητα της μεμβράνης και μειώνει το μοριακό βάρος αποκοπής (molecular weight cutoff) (Noble & Stern, 1995).

Η απόφραξη των πόρων συμβαίνει όταν σωματίδια που έχουν περίπου ίδιο μέγεθος, παγιδεύονται μέσα στους πόρους, ανάμεσα στο υλικό των μεμβρανών. Συνήθως οι πόροι μικρότερου μεγέθους είναι πιο ευπαθείς σε αυτό το μηχανισμό έμφραξης γιατί υπάρχουν περισσότερα σωματίδια που είναι στο ίδιο ή και μεγαλύτερο μέγεθος από αυτά.

Η συγκέντρωση πόλωσης είναι ένα φαινόμενο παρόμοιο με την έμφραξη, όχι όμως ταυτόσημο. Πάντως στη βιβλιογραφία με τον όρο έμφραξη πολλές φορές συμπεριλαμβάνεται και το φαινόμενο της συγκέντρωσης πόλωσης γιατί και αυτό συμβάλει στη μείωση της ροής διήθησης διαμέσου της μεμβράνης. Η συγκέντρωση πόλωσης περιγράφει την τάση των σωματιδίων να συσσωρεύονται στη διεπιφάνεια μεμβράνης-υγρού δημιουργώντας ένα λεπτό ζελατινώδες στρώμα («cake layer»).

Σε δύο σημεία εντοπίζονται οι βασικές διαφοροποιήσεις μεταξύ της συγκέντρωσης πόλωσης και της έμφραξης:

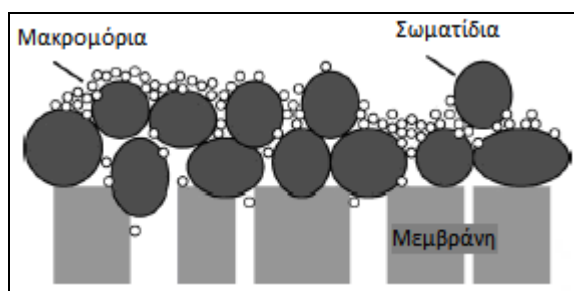
- Στη συγκέντρωση πόλωσης η συσσώρευση των ουσιών παρατηρείται στην επιφάνεια της μεμβράνης, ενώ στην έμφραξη η κατακράτηση γίνεται κυρίως στο εσωτερικό της μεμβράνης και
- Η έμφραξη είναι κυρίως μια μη αναστρέψιμη διεργασία, ενώ η συγκέντρωση πόλωσης είναι σε μεγάλο βαθμό αναστρέψιμη μέσω υδροδυναμικών και μηχανικών διαταραχών όπως η αντίστροφη πλύση και η παύση της διήθησης. Αυτό σημαίνει ότι με αποδοτικό καθαρισμό το πρόβλημα της συγκέντρωσης πόλωσης μπορεί να ελαχιστοποιηθεί, όμως η έμφραξη σε βάθος χρόνου είναι αναπόφευκτη.

Στο ζελατινώδες αυτό στρώμα των σωματιδίων, η ταχύτητα είναι σχεδόν μηδενική, καθώς η ταχύτητα του υγρού μηδενίζεται στιγμιαία στην επιφάνεια της μεμβράνης. Αυτό σημαίνει ότι το μόνο μέσο μεταφοράς της ύλης στο στρώμα αυτό είναι η διάχυση, η οποία όμως είναι σημαντικά μικρότερη σε μέγεθος από τη μεταγωγή του τροφοδοτούμενου υγρού. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η συγκέντρωση στο ζελατινώδες στρώμα να είναι αυξημένη.

Τα σωματίδια που δεν διαπερνούν τη μεμβράνη συγκεντρώνονται στο στρώμα αυτό αυξάνοντας τη συγκέντρωσή του σε στερεά σε σχέση με τη συγκέντρωση στερεών του τροφοδοτούμενου ρεύματος.

Οι *Davis et al* παρατήρησαν ότι τα κολλοειδή και τα στερεά σωματίδια μπορούν να επηρεάσουν την αρχική εναπόθεση μακρομορίων, απορροφώντας τα στην επιφάνειά τους ή παρέχοντας ένα δεύτερο στρώμα το οποίο παγιδεύει

συσσωματώματα των μακρομορίων αυτών. Σε αυτή την περίπτωση το ζελατινώδες στρώμα («cake layer») το οποίο σχηματίζεται λειτουργεί σαν προ-φίλτρο. Το παραπάνω φαινόμενο απεικονίζεται στο Σχήμα 2.17.



Σχήμα 2.17: Το «cake layer» σαν φίλτρο

Το cake το οποίο σχηματίζεται στην επιφάνεια της μεμβράνης παρέχει μια επιπρόσθετη αντίσταση στη διήθηση. Η διαπερατότητα του cake μπορεί να επηρεαστεί από την ροή, τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και το μέγεθος των σωματιδίων.

Βασιζόμενοι στους μηχανισμούς μεταφοράς μάζας, υπάρχει μία μέγιστη διάμετρος των σωματιδίων η οποία μπορεί να επικαθίσει στην επιφάνεια της μεμβράνης. Καθώς αυξάνεται η ταχύτητα της σταυρωτής ροής, η διάμετρος αποκοπής μειώνεται, επιτρέποντας σε μικρότερα σωματίδια να επικαθίσουν στην επιφάνεια της μεμβράνης. Για αυτό το λόγο μπορεί να αυξηθεί η ειδική αντίσταση.

Επίσης, ο σχηματισμός cake layer κατά την διάρκεια σταυρωτής ροής τείνει να αποκλείει την εναπόθεση μεγάλων σωματιδίων, με αποτέλεσμα το cake να περιέχει ένα καθαρότερο κλάσμα από την κατανομή μεγέθους των σωματιδίων. Οι Petsev et al. κατέληξαν σε μερικές γενικές παρατηρήσεις:

- Όταν τα άλατα δεν προκαλούν συσσωμάτωση στην τροφοδοσία, τότε η διαπερατότητα των στρωμάτων cake μειώνεται απότομα με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη.
- Η διαπερατότητα των στρωμάτων cake μειώνεται απότομα με την αύξηση της ροής διήθησης γιατί η αυξημένη ροή έχει σαν αποτέλεσμα περισσότερο συμπαγή στρώματα cake.

- Η διαπερατότητα των στρωμάτων cake αυξάνεται με την επιφάνεια των σωματιδίων εξαιτίας της άπωσης μεταξύ των σωματιδίων, όμως πάνω από μια συγκεκριμένη τιμή επιφάνειας η διαπερατότητα φτάνει μια μέγιστη τιμή.
- η διαπερατότητα των στρωμάτων cake παρουσιάζει ένα κατώτατο όριο με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων. Πάνω από μια συγκεκριμένη τιμή μεγέθους σωματιδίων, η επίδραση της ηλεκτροστατικής δύναμης γίνεται αμελητέα και η διαπερατότητα αυξάνεται σημαντικά με την αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων.
- Τα cake layers τα οποία σχηματίζονται κατά την σταυρωτή ροή μπορεί να έχουν υψηλότερη ειδική αντίσταση cake από ότι τα cake τα οποία σχηματίζονται κατά την κάθετη ροή διήθησης. Αυτή η παρατήρηση μπορεί να εξηγηθεί από την εξάρτηση της εναπόθεσης των σωματιδίων από το μέγεθός τους και την εξάρτηση της ειδικής αντίστασης από το μέγεθος των σωματιδίων (Petsev et al., 1993).

Ο δείκτης συμπιεστότητας του cake έχει βρεθεί ότι είναι διαφορετικός στην σταυρωτή ροή από ότι στην κάθετη ροή. Οι *Keskinler et al.* βρήκαν ότι τα cake τα οποία σχηματίστηκαν κατά την σταυρωτή ροή διήθησης ήταν περισσότερο συμπιεστά από ότι τα cake τα οποία σχηματίστηκαν κατά την κάθετη ροή διήθησης. Ο δείκτης συμπιεστότητας βρέθηκε ίσος με 1 και 0,39 για την σταυρωτή και την κάθετη ροή διήθησης αντίστοιχα.

Σε αντίθεση με την προηγούμενη έρευνα, οι *Mota et al.* ανέφεραν ότι για σφαιρικά σωματίδια, ο δείκτης συμπιεστότητας ήταν ο ίδιος για την σταυρωτή και την κάθετη ροή βασιζόμενοι σε μελέτες με σχετικά χαμηλή ταχύτητα σταυρωτής ροής. Οι *Tanaka et al.* βρήκαν μικρότερο δείκτη συμπιεστότητας στην σταυρωτή ροή διήθησης από ότι στην κάθετη ροή, με τιμές 0,6 και 0,8 αντίστοιχα (*Keskinler et al.*, 2004).

### 2.11.3 Μηχανισμοί έμφραξης

Τα συστήματα MBR μπορούν να λειτουργήσουν είτε κάτω από σταθερή διαφορά πίεσης και μεταβαλλόμενη ροή είτε κάτω από σταθερή ροή και μεταβαλλόμενη διαφορά πίεσης. Από πειραματικές μετρήσεις που συγκρίνουν τις δύο λειτουργικές καταστάσεις έχει βρεθεί ότι διατηρώντας τη ροή σταθερή σε τιμή μικρότερη από την κρίσιμη ροή και μεταβάλλοντας την πίεση συμβάλλει λιγότερο στην έμφραξη, από τη διατήρηση της πίεσης σταθερής και τη μεταβολή της ροής.

#### 2.11.3.1 Λειτουργία Υπό Σταθερή Πίεση

Η σύγχρονη τάση στον σχεδιασμό των συστημάτων MBR είναι η λειτουργία υπό σταθερή ροή. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, μελέτες οι οποίες να αναφέρονται σε λειτουργία υπό σταθερή πίεση να είναι λίγες. Στα συστήματα MBR, όπως και στις άλλες διεργασίες διήθησης μέσω μεμβρανών, αναμένεται να συμβεί γρήγορη μείωση της ροής κατά την διάρκεια των αρχικών σταδίων διήθησης. Κατόπιν ο ρυθμός έμφραξης μειώνεται πριν φτάσει μία συγκεκριμένη τιμή.

Πρόσφατα, οι *Bae & Tak* συνόψισαν τον υποθετικό μηχανισμό-διεργασία τριών φάσεων για την δημιουργία του αρχικού «cake layer» που παρατηρείται στο σύστημα MBR. Διήθησαν δείγματα ανάμεικτων υγρών σε πίεση 100kPa για περιόδους πάνω από 5 ώρες σε ένα εύρος μεμβρανών υπερδιήθησης.

Σύμφωνα με τους ερευνητές, η κύρια παράμετρος που επηρεάζει την αρχική έμφραξη (πρώτη φάση) θα μπορούσε να είναι η μη αντιστρεπτή εναπόθεση του διαλυτού κλάσματος του αιωρήματος της βιομάζας (SMP). Κατά την διάρκεια της φάσης αυτής, τα σωματίδια ιλύος και τα κολλοειδή δεν παίρνουν μέρος στην έμφραξη αφού υποτίθεται, αντίστοιχα, ότι απομακρύνονται από την σταυρωτή ροή και βρίσκονται σε πολύ χαμηλή συγκέντρωση για να επιδρούν σημαντικά στην έμφραξη (*Bae & Tak*, 2003).

Κατά την δεύτερη φάση, όταν η ροή μειώνεται πιο αργά, το κύριο φαινόμενο που λαμβάνει χώρα είναι η εναπόθεση των σωματιδίων της ιλύος στην επιφάνεια της μεμβράνης και στο «cake layer» που είχε δημιουργηθεί στο προηγούμενο στάδιο.



Η τρίτη φάση ξεκινάει όταν η ροή φαίνεται πως σταθεροποιείται υποδεικνύοντας ότι η καθυστέρηση ροής και η μεταγωγή προς την αντίθετη κατεύθυνση έχουν φτάσει σε ισορροπία.

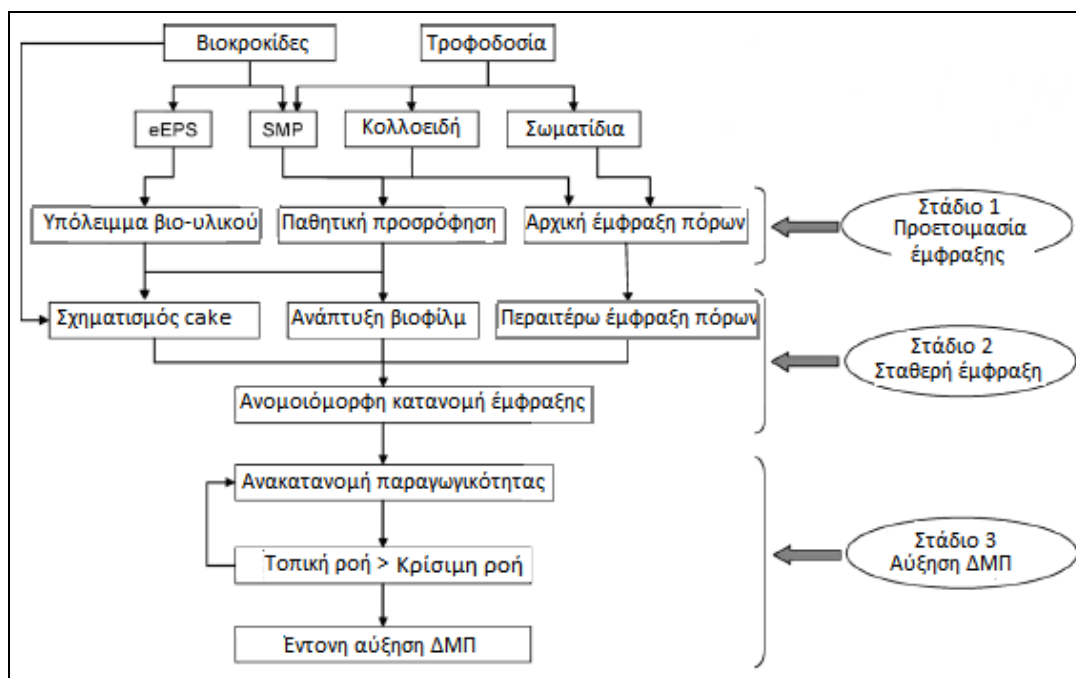
Αν και η μειωμένη διαπερατότητα περιορίζει την περαιτέρω σοβαρή έμφραξη, η συμπίεση του «cake layer» θα μπορούσε να παίξει σημαντικό ρόλο στην μικρή αύξηση της αντίστασης διήθησης η οποία παρατηρείται κατά την διάρκεια της τελευταίας φάσης. Καθώς παρατηρείται μικρή έμφραξη κατά την διάρκεια της τρίτης φάσης, η λειτουργία αυτή μπορεί να διατηρείται στην διάρκεια μίας συγκεκριμένης περιόδου διήθησης, πριν απαιτηθεί καθαρισμός της μεμβράνης (Le-Clech et al, 2006).

#### 2.11.3.2 Λειτουργία Υπό Σταθερή Ροή

Με την προσέγγιση της λειτουργίας υπό σταθερή ροή, η μεταφορά των ουσιών που συμβάλλουν στην έμφραξη δεν περιορίζεται και τα φαινόμενα έμφραξης αυτό-επιταχύνονται και μπορούν τελικά να δημιουργήσουν μια απότομη αύξηση της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP).

Οι λειτουργικές συνθήκες οι οποίες προτιμώνται για τα συστήματα MBR είναι λειτουργία σε μέτριες ροές για τον περιορισμό σοβαρής έμφραξης, καθώς ο ρυθμός έμφραξης αυξάνεται με την ροή και επομένως και οι συχνότητες καθαρισμού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα, αρκετές έρευνες να αναφέρουν την συμπεριφορά έμφραξης για μεγάλης χρονικής διάρκειας διήθηση στα συστήματα MBR η οποία γίνεται σε υπο-κρίσιμη ροή. Όμως τα πειράματα αυτά έχουν αποκαλύψει εμφανή έμφραξη για τα συστήματα MBR τα οποία λειτουργούν σε υπο-κρίσιμη ροή. Η συμπεριφορά της έμφραξης κατά την διάρκεια του χρόνου χαρακτηρίζεται γενικά από πρότυπα δύο σταδίων.

Κατά την διάρκεια της πρώτης περιόδου, παρατηρείται μια πολύ μικρή αύξηση της TMP. Για δοκιμές οι οποίες έγιναν σε μεγάλες χρονικές περιόδους παρατηρείται μια αξιοσημείωτη αλλαγή στον ρυθμό της αύξησης της διαμεμβρανικής πίεσης (TMP), η οποία συμβαίνει μετά από μια κρίσιμη περίοδο χρόνου. Τα στάδια της έμφραξης παρουσιάζονται στο Σχήμα 2.18.



**Σχήμα 2.18:** Στάδια - μηχανισμοί έμφραξης για σύστημα MBR υπό λειτουργία σταθερής ροής

Οι *Pollice et al.* επανεξέτασαν τα φαινόμενα και εισήγαγαν δύο παραμέτρους ως δείκτες για την λειτουργία σε υποκρίσιμες συνθήκες, ο κρίσιμος χρόνος πάνω από τον οποίο διατηρείται το επιμηκυμένο πρώτο στάδιο και ο ρυθμός έμφραξης κατά την διάρκεια αυτού του σταδίου.

Από τα αποτελέσματα ερευνών έχει βρεθεί ότι ο ρυθμός έμφραξης μπορεί να διατηρηθεί σε χαμηλές τιμές (κάτω από  $2 \cdot 10^{-4}$  kPa/h) για μεγάλες περιόδους διήθησης (πάνω από 1200 ώρες). Πριν από τα δύο αυτά στάδια διήθησης τα οποία περιγράφονται στην βιβλιογραφία, έχει παρατηρηθεί επίσης μία περίοδος προσαρμογής (*Pollice et al*, 2005).

Αυτή η περίοδος προσαρμογής (πρώτο στάδιο πλέον) δεν είχε παρατηρηθεί ή περιγραφεί μέχρι πρόσφατα, αλλά μπορεί να αποτελεί σημαντική διάσταση στη δημιουργία έμφραξης στα συστήματα MBR. Η δυναμική της αποκόλλησης της βιομάζας από την μεμβράνη σε σχέση με την διήθηση και τον τυρβώδη αερισμό έχει αναφερθεί σπάνια, αλλά πρόσφατα έχει ληφθεί υπόψη στην δημιουργία ενός μαθηματικού μοντέλου (*Li & Wang*, 2006).

## 2.12 Τρόποι μείωσης της έμφραξης και της συγκέντρωσης πόλωσης

Η σταδιακή έμφραξη των μεμβρανών τόσο στο εσωτερικό τους όσο και στην επιφάνειά τους είναι αναπόφευκτη. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη σταδιακή μείωση της ροής του διηθήματος, μέχρι να φθάσει μια οριακή τιμή, κάτω από την οποία είναι ασύμφορο να λειτουργεί το σύστημα. Διάφορες μέθοδοι αντιμετώπισης των προβλημάτων της έμφραξης των μεμβρανών έχουν αναπτυχθεί.

Πρέπει να τονισθεί ότι αυτές οι μέθοδοι απλά επιβραδύνουν το ρυθμό έμφραξης, με αποτέλεσμα οι μεμβράνες να είναι λειτουργικές για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, ώστε να συμφέρει οικονομικά η υιοθέτηση ενός τέτοιου συστήματος. Όμως πάντα θα υπάρχει κάποια σταδιακή μη αναστρέψιμη έμφραξη των μεμβρανών η οποία θα οδηγήσει τελικά στην αντικατάστασή τους. Στόχος των μεθόδων αυτών είναι να μεγιστοποιηθεί ο χρόνος ζωής των μεμβρανών.

Οι μέθοδοι περιορισμού της έμφραξης και της συγκέντρωσης πόλωσης είναι οι ακόλουθοι:

- ✓ Προεπεξεργασία του τροφοδοτούμενου ρεύματος
- ✓ Σωστή επιλογή της διάταξης των μεμβρανών
- ✓ Κατάλληλες κατασκευαστικές αλλαγές στις ιδιότητες των μεμβρανών
- ✓ Βελτίωση των λειτουργικών συνθηκών του συστήματος
- ✓ Καθαρισμός των μεμβρανών με διάφορα μέσα

Η κατάλληλη προεπεξεργασία του τροφοδοτούμενου ρεύματος αποσκοπεί στην αφαίρεση ή έστω στον περιορισμό όλων αυτών των συστατικών που υπάρχουν στο υγρό τα οποία μπορούν να επιταχύνουν την έμφραξη ή να καταστρέψουν με οποιοδήποτε άλλο τρόπο τις μεμβράνες. Η μέθοδος της προεπεξεργασίας διαφέρει ριζικά ανάλογα με το είδος της διεργασίας. Για παράδειγμα στις μεμβράνες αντίστροφης όσμωσης η προεπεξεργασία του τροφοδοτούμενου ρεύματος πρέπει να είναι πολύ πιο εντατική σε σχέση τις μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης.

Συνήθως οι μεμβράνες μικροδιήθησης αποτελούν την προεπεξεργασία για την ακόλουθη διεργασία της αντίστροφης όσμωσης. Στις μεμβράνες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης ο στόχος της προεπεξεργασίας είναι να αφαιρέσει κάποια λεπτόκοκκα αντικείμενα όπως τρίχες και πλαστικά τα οποία συμβάλλουν σημαντικά στην έμφραξη (Humphrey & Keller II, 1997; Noble & Stern, 1995).

Η επιλογή της διάταξης των μεμβρανών δρα καταλυτικά στον περιορισμό της έμφραξης. Η διάταξη των κοίλων ινών συνήθως παρουσιάζει τα μεγαλύτερα προβλήματα έμφραξης, ενώ η διάταξη plate and frame τα λιγότερα. Βέβαια από τη στιγμή που θα τοποθετηθεί η μονάδα και είναι λειτουργικό το σύστημα, δεν μπορούν να γίνουν αλλαγές στη διάταξη (Humphrey & Keller II, 1997).

Οι ιδιότητες των μεμβρανών επηρεάζουν άμεσα τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαλυμένων ουσιών και της μεμβράνης και συνεπώς τις διεργασίες της συσσώρευσης και προσρόφησης. Οι πρωτεΐνες έχουν την τάση να προσροφώνται πιο έντονα σε υδρόφοβες επιφάνειες από ότι σε υδρόφιλες. Επομένως η κατασκευή μεμβρανών από υδρόφιλες ουσίες μπορεί να μειώσει σημαντικά την έμφραξη. Συχνά ένα υδρόφοβο πολυμερές συνδυάζεται με ένα υδρόφιλο.

Εναλλακτικά η επιφάνεια της μεμβράνης μπορεί να επεξεργαστεί κατάλληλα με υδρόφιλα ένζυμα, ώστε να αποκτήσει τις επιθυμητές ιδιότητες. Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει σημαντικά την έμφραξη και κυρίως τη συγκέντρωση πόλωσης, είναι η μορφολογία της μεμβράνης (μέγεθος, γεωμετρία και κατανομή των πόρων). Με κατάλληλη κατασκευή των μεμβρανών (π.χ. ομοιόμορφη κατανομή των πόρων), είναι δυνατόν να περιορισθεί το φαινόμενο της έμφραξης.

Η έκταση τόσο της έμφραξης όσο και της συγκέντρωσης πόλωσης εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τις λειτουργικές συνθήκες που επικρατούν στο σύστημα. Οι υδροδυναμικές συνθήκες πρέπει να είναι τυρβώδεις, ώστε να ευνοείται η απομάκρυνση των ουσιών που κατακρατούνται από τις μεμβράνες. Τα λεγόμενα 'eddy currents' που δημιουργούνται από την τυρβώδη ροή εισάγουν διατμητικές τάσεις στην επιφάνεια με την οποία έρχονται σε επαφή και αφαιρούν μέρος των συσσωρευμένων σωματιδίων.

Η τυρβώδης ροή μπορεί να επιτευχθεί με αύξηση της ταχύτητας του τροφοδοτούμενου ρεύματος, το οποίο κινείται εφαπτομενικά προς την επιφάνεια της μεμβράνης, όπως συμβαίνει σε συστήματα εξωτερικού MBR. Αυτό όμως αυξάνει τη ροή του διηθήματος καθώς και την κατανάλωση ενέργειας στο σύστημα, το οποίο μεταφράζεται σε αυξημένο λειτουργικό κόστος. Αυτό είναι το βασικότερο μειονέκτημα των εξωτερικού MBR σε σύγκριση με τα εμβυθισμένα MBR. Για τα εμβυθισμένα MBR, υπάρχει η δυνατότητα προαγωγής της τυρβώδους ροής με εμφύσηση πεπιεσμένου αέρα (Noble & Stern, 1995; Wintgens et al 2003).

Ένας άλλος τρόπος για τη βελτίωση της μεταφοράς μάζας στις μεμβράνες τόσο σε στρωτή όσο και σε τυρβώδη ροή, αποτελεί η εγκατάσταση ειδικών συσκευών οι οποίες είναι γνωστές ως 'προωθητές τύρβης' (turbulence promoters). Οι προωθητές τύρβης διαφέρουν ανάλογα με το είδος της διάταξης: στις σωληνοειδείς μεμβράνες τοποθετούνται στατικοί αναδευτήρες (static mixers) ή ρευστοποιημένες κλίνες (fluidized beds), ενώ στις σπειροειδείς μονάδες και τις μονάδες plate and frame τοποθετούνται 'mesh screens'. Πάντως οι προωθητές τύρβης δεν χρησιμοποιούνται συχνά σε πρακτικές εφαρμογές, κυρίως λόγω της πολυπλοκότητας που εισάγουν στην κατασκευή των μονάδων μεμβρανών.

### 2.12.1 Καθαρισμός Μεμβρανών

Ανεξάρτητα από την κατασκευή του συστήματος των μεμβρανών, των λειτουργικών παρεμβάσεων και την προεπεξεργασία του τροφοδοτούμενου υγρού, πρέπει απαραίτητα να πραγματοποιείται περιοδικός καθαρισμός των μεμβρανών, ώστε να περιορισθεί η έμφραξη των μεμβρανών και να μεγιστοποιηθεί ο χρόνος ζωής των μεμβρανών. Σημαντική παράμετρος στον καθαρισμό αποτελεί η συχνότητα καθαρισμού, η οποία υπολογίζεται ώστε να βελτιστοποιείται η λειτουργία του συστήματος. Υπάρχουν τέσσερις βασικές κατηγορίες καθαρισμών που μπορούν να εφαρμοσθούν (Noble & Stern, 1995):

- Υδραυλικός
- Μηχανικός

- Ηλεκτρικός
- Χημικός

Ο υδραυλικός καθαρισμός περιλαμβάνει μια σειρά από μεθόδους, όπως η πλύση των μεμβρανών με αντιστροφή της ροής του διηθήματος (backflushing), η στιγμιαία πλύση με αντιστροφή της ροής (back-shock treatment) και η εναλλαγή συνθηκών συμπίεσης (pressurizing) και αποσυμπίεσης (depressurizing) με κατάλληλη διακύμανση της ροής.

Η αντίστροφη πλύση πραγματοποιείται μόνο στις διεργασίες μικροδιήθησης και υπερδιήθησης κυρίως για διατάξεις κοίλων ινών και σωληνοειδείς, καθώς και για διατάξεις στις οποίες χρησιμοποιούνται μεμβράνες από κεραμικό υλικό. Η αντίστροφη πλύση πραγματοποιείται περιοδικά με την άσκηση μιας αρνητικής διαφοράς πίεσης ώστε το διήθημα να κινηθεί στην αντίθετη κατεύθυνση από αυτή που κινείται κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοσθεί είτε κατά τη διάρκεια της λειτουργίας των μεμβρανών, είτε σε ένα ξεχωριστό κύκλο κατά τον οποίο οι μεμβράνες ξεπλένονται με νερό ή με διάλυμα χημικών.

Η περιοδική αποσυμπίεση (relaxation) του συστήματος των μεμβρανών συντελείται με την παύση της διαδικασίας της διήθησης για ένα μικρό χρονικό διάστημα. Δηλαδή εφαρμόζεται διακοπτόμενη λειτουργία διήθησης στο σύστημα. Συνήθως αυτή η μέθοδος μειώνει μόνο τη συγκέντρωση πόλωσης, με την επαναιώρηση στο τροφοδοτούμενο υγρό των σωματιδίων που είχαν επικαθίσει στην επιφάνεια της μεμβράνης, αλλά δεν συμβάλει στη μείωση της έμφραξης στο εσωτερικό της μεμβράνης.

Η στιγμιαία αντιστροφή της ροής είναι μια πιο πρόσφατη παραλλαγή του κλασικού συστήματος πλύσης κατά την οποία η αντίστροφη πλύση είναι στιγμιαία (διαρκεί λιγότερο από 1 sec), αλλά πραγματοποιείται πάρα πολύ συχνά (περίπου κάθε 10-30 sec) κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος (Zeman & Zydney, 1996; Van der Roest et al. 2002).

Στο μηχανικό καθαρισμό ασκούνται διατμητικές τάσεις με μηχανικά μέσα (rubber sponges) στην επιφάνεια της μεμβράνης, ώστε να διαταραχθεί η συσσώρευση των σωματιδίων στην επιφάνεια της μεμβράνης. Ο μηχανισμός αυτός συνήθως χρησιμοποιείται σε σωληνοειδείς διατάξεις και είναι αποτελεσματικός για την αφαίρεση μαλακών βιολογικών και οργανικών ουσιών που έχουν συσσωρευτεί στην επιφάνεια της μεμβράνης, αλλά αδυνατεί να αφαιρέσει υλικό που έχει προσροφηθεί στο εσωτερικό των πόρων της μεμβράνης.

Εναλλακτικά μπορεί η διάταξη να είναι τέτοια ώστε να επιτρέπει την ταλάντωση των μεμβρανών σε γρήγορο ρυθμό, ώστε να δημιουργούνται οι απαιτούμενες διατμητικές τάσεις. Ο μηχανικός καθαρισμός χρησιμοποιείται σπάνια για καθαρισμό συστημάτων MBR (Humphrey & Keller II, 1997).

Ο ηλεκτρικός καθαρισμός είναι μια σχετικά καινούργια μέθοδος, κατά την οποία εφαρμόζεται παλμικό ηλεκτρικό πεδίο το οποίο επιτυγχάνει κίνηση των φορτισμένων σωματιδίων ή μορίων μακριά από τη μεμβράνη. Αυτή η μέθοδος καθαρισμού μπορεί να πραγματοποιηθεί χωρίς να διακόπτεται η λειτουργία του συστήματος των μεμβρανών και είναι αποτελεσματική στην αφαίρεση συγκεκριμένων σωματιδίων που αποκτούν το ίδιο φορτίο με τη μεμβράνη. Όμως οι εφαρμογές της μεθόδου αυτής περιορίζονται σε μεμβράνες που είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού όπως οι μεταλλικές μεμβράνες. Η μέθοδος αυτή δεν χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό των συστημάτων MBR.

Ο χημικός καθαρισμός αποτελεί την πιο ευρέως εφαρμοζόμενη μέθοδο καθαρισμού των μεμβρανών, κυρίως λόγω της αποτελεσματικότητάς της. Τα χημικά μέσα που εφαρμόζονται είναι με τη μορφή διαλυμάτων τα οποία ονομάζονται 'διαλύματα καθαρισμού' και τα οποία περιορίζουν την έμφραξη με διάφορους μηχανισμούς όπως είναι το εκτόπισμα των συσσωρευμένων ουσιών της μεμβράνης, η διαλυτοποίηση τους και η χημική τροποποίησή τους (π.χ. οξείδωση των πρωτεϊνών).

Ο αποτελεσματικός μηχανισμός καθορίζεται από τις χημικές και φυσικές ιδιότητες τόσο του διαλύματος καθαρισμού όσο και των συσσωρευμένων ουσιών (Zeman & Zydney, 1996).

Ένας μεγάλος αριθμός διαλυμάτων καθαρισμού έχει αναπτυχθεί για τον καθαρισμό των μεμβρανών. Αυτά κατατάσσονται σε τέσσερις γενικές κατηγορίες:

1. Οξέα
2. Αλκάλια
3. Επιφανειοδραστικά
4. Ένζυμα

Παρότι οι βασικές αρχές των διαφορετικών μεθόδων καθαρισμού είναι σήμερα γνωστές, λίγες είναι οι ερευνητικές προσπάθειες που συγκρίνουν την απόδοση διαφορετικών μεθόδων καθαρισμού με ποσοτικά στοιχεία και ακόμα λιγότερες οι ερευνητικές δημοσιεύσεις με εξισώσεις που προβλέπουν την επίπτωση του καθαρισμού στη ροή του διηθήματος (Zeman & Zydney, 1996; Van der Roest et al. 2002).

Η επιλογή των κατάλληλων χημικών για τον καθαρισμό των μεμβρανών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το είδος των συσσωρευμένων ουσιών. Σχεδόν σε όλες τις εφαρμογές η έμφραξη οφείλεται στις παρουσία πολλών ανόργανων και οργανικών ουσιών, και όχι μιας συγκεκριμένης ουσίας. Αυτό δυσκολεύει ιδιαίτερα την επιλογή του κατάλληλου καθαριστικού και χρειάζονται πρακτικές δοκιμές για την εύρεση του κατάλληλου χημικού για κάθε περίπτωση.

Για παράδειγμα οι *Daufin et al.*, μετά από πειραματικές μετρήσεις κατέληξαν ότι για μεμβράνες υπερδιήθησης οξειδίου του ζirkονίου ( $ZrO_2$ ), το πιο αποδοτικό χημικό καθαρισμού είναι το υποχλωριώδες νάτριο (NaOCl) όταν το τροφοδοτούμενο ρεύμα είναι γάλα, και νιτρικό οξύ όταν το τροφοδοτούμενο ρεύμα είναι τυρόγαλο. Από τα παραπάνω φαίνεται ότι ο καθαρισμός των μεμβρανών και οι διάφοροι παράμετροι που συνδέονται με αυτόν εξαρτώνται άμεσα από τη συγκεκριμένη εφαρμογή.





**Εικόνα 2.1:** Χειρονακτικός καθαρισμός μεμβρανών με χρήση νερού υπό πίεση

## ΤΡΙΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ

#### 3.1 Ορυκτά

Ορυκτό είναι ένα ομοιογενές στερεό που απαντάται στη φύση με μια συγκεκριμένη, αλλά γενικά όχι ακριβώς καθορισμένη, χημική σύσταση και μια συγκεκριμένη διάταξη των ατόμων ή των ιόντων του.

Ο ορισμός της ομοιογένειας είναι δύσκολος καθόσον ορυκτά που χαρακτηρίζονται ομογενή με γυμνό μάτι, ενδεχομένως να συνίστανται από διάφορα υλικά. Τα ορυκτά συνίστανται από μια στερεή ουσία που δεν μπορεί με φυσικές διεργασίες να διαιρεθεί σε απλούστερες χημικές ενώσεις. Επίσης τα ορυκτά είναι κρυσταλλικά στερεά γεγονός που φαίνεται από την εσωτερική δομική τοποθέτηση των ατόμων ή των ιόντων τους με γεωμετρικό τρόπο.

Ένα ορυκτό σχηματίζεται συνήθως με ανόργανες διαδικασίες. Αυτό όμως δεν είναι γενικός κανόνας, αφού υπάρχουν ενώσεις που προκύπτουν από μη ανόργανες διαδικασίες και καλύπτουν όλες τις απαιτήσεις ενός ορυκτού (κλασικό παράδειγμα είναι το  $\text{CaCO}_3$  που παρασκευάζεται από όστρακα). Τα βασικά σημεία για μια πλήρη εξέταση ενός ορυκτού περιλαμβάνουν:

1. Την κρυσταλλογραφική εξέταση (σύστημα, κλάση, αποστάσεις, γωνίες)
2. Τη μέτρηση των φυσικών του σταθερών (σκληρότητα, ειδικό βάρος, οπτικές ιδιότητες)
3. Τη χημική του σύσταση, όπου μελετώνται τα ποσοστά επί τοις εκατό των στοιχείων που συμμετέχουν στο ορυκτό καθώς και οι δυνατότητες αντικατάστασής τους από άλλα
4. Τη διάγνωση και αναγνώριση
5. Την προέλευση
6. Τις χρήσεις, και τέλος
7. Τα άλλα όμοια ορυκτά που υπάρχουν

Τα μέχρι σήμερα γνωστά ορυκτά είναι περίπου τρεις χιλιάδες, από τα οποία τα διακόσια έχουν οικονομική και τεχνολογική σημασία, ενώ τα υπόλοιπα έχουν καθαρά επιστημονικό χαρακτήρα. Από τα διακόσια, ένας μικρός αριθμός, όπως ο τάλκης, ο αμίαντος και το θείο χρησιμοποιούνται σχεδόν με τη μορφή που εξάγονται από το έδαφος. Τα υπόλοιπα υφίστανται διεργασίες εμπλουτισμού.

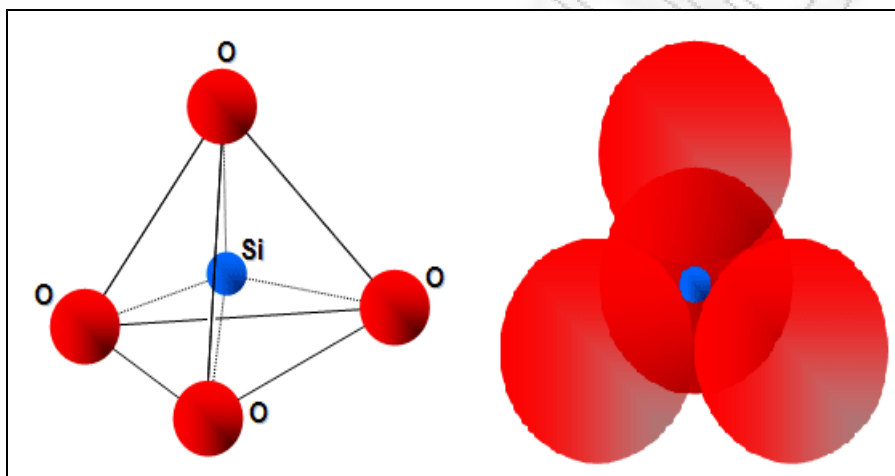
Τα σπουδαιότερα από όλα τα ορυκτά είναι τα πυριτικά, αφού η πλειονότητα των μεταλλευμάτων του φλοιού της γης είναι πυριτικά ορυκτά. Με τα ορυκτά αυτά θα ασχοληθούμε εκτενέστερα καθότι εκτός του ότι αποτελούν τα σπουδαιότερα ορυκτά, είναι και αυτά που χρησιμοποιήσαμε για την πραγματοποίηση των πειραμάτων.

### 3.2 Πυριτικά Ορυκτά

Τα πυριτικά ορυκτά έχουν τη μεγαλύτερη σπουδαιότητα από όλα τα άλλα ορυκτά καθώς 25% από τα γνωστά και 40% από τα κοινά ορυκτά είναι πυριτικά. Με πολύ λίγες εξαιρέσεις όλα τα εκρηξιγενή πετρώματα είναι πυριτικά, καλύπτοντας έτσι το 90% του φλοιού της γης. Το πρώτο ολοκληρωμένο πρότυπο πυριτικών ορυκτών που έγινε γενικότερα αποδεκτό παρουσίασε ο W.L.Bragg, ενώ με τον προσδιορισμό της κρυσταλλικής δομής πολλών πυριτικών ασχολήθηκαν οι W.H.Bragg και W.L.Bragg, Pauling και Taylor.

Η δομική μονάδα όλων των πυριτικών ορυκτών είναι ένα τετράεδρο, που αποτελείται από ένα κεντρικό ιόν πυριτίου και τέσσερα συμμετρικά τοποθετημένα στο τετράεδρο άτομο οξυγόνου. Η μονάδα αυτή παριστάνεται ως  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ . Το ιόν πυριτίου είναι τετρασθενές, έχει δηλαδή τέσσερα ηλεκτρόνια σθένους τα οποία προσφέρει στα ανιόντα που συνδέονται με αυτό. Καθώς στο δομικό τετράεδρο υπάρχουν τέσσερα ιόντα οξυγόνου γύρω από το κατιόν του πυριτίου, καθένα από αυτά μοιράζεται ένα ηλεκτρόνιο σθένους με το πυριτικό ιόν. Ωστόσο, το οξυγόνο απαιτεί δύο ηλεκτρόνια σθένους προκειμένου να καταστεί ηλεκτρικά ουδέτερο, οπότε κάθε άτομο οξυγόνου πρέπει να εξασφαλίσει μία ακόμη μονάδα φορτίου από κάποια εξωτερική πηγή. Η ομάδα των πυριτικών ορυκτών (Silicate Group) διαιρείται στις παρακάτω υποομάδες:

- Νησοπυριτικά (Nesosilicates), υποομάδα των απομονωμένων δομών (island structures)
- Σωροπυριτικά (Sorosilicates), υποομάδα των απομονωμένων ομαδικών δομών
- Ινοπυριτικά (Inosilicates), υποομάδα των αλυσιδωτών δομών
- Φυλλοπυριτικά (Phyllosilicates), υποομάδα των φυλλοειδών δομών (βερμικουλίτης, μπεντονίτης)
- Τεκτοπυριτικά (Tectosilicates), υποομάδα των σκελετικών δομών (Framework structures) (ζεόλιθοι)



Σχήμα 3.1: Σχηματική απεικόνιση τετράεδρων του πυριτίου (SiO<sub>4</sub>)<sup>-4</sup>

Η ικανοποίηση των ηλεκτρονιακών απαιτήσεων σθένους των ατόμων οξυγόνου διασφαλίζεται μέσω της σύνδεσής τους με εξωτερικά κατιόντα κάποιου άλλου τύπου όπως ιόντα  $K^+$ ,  $Ca^{2+}$  ή  $Al^{3+}$ , καθώς και μέσω της σύνδεσής τους με το κεντρικό άτομο πυριτίου ενός γειτονικού πανομοιότυπου τετραέδρου.

Η ενέργεια δεσμού του  $Si^{+4}$  κατανέμεται εξίσου στα τέσσερα κοντινότερα οξυγόνα, έτσι η ισχύς καθενός απλού δεσμού Si – O είναι ακριβώς η μισή από αυτήν που διαθέτει κάθε άτομο οξυγόνου. Κάθε άτομο λοιπόν οξυγόνου έχει τη δυνατότητα να ενωθεί με άλλο ιόν πυριτίου και να μπει στο πλέγμα άλλου τετραέδρου. Ενώνονται επομένως δύο τετράεδρα μέσω μιας γέφυρας οξυγόνου.

Στην κατηγορία των φυλλοπυριτικών ορυκτών κάθε τετράεδρο  $SiO_4$  μοιράζεται τρία οξυγόνα (γέφυρες) με τα γειτονικά του τετράεδρα και σχηματίζει ένα φύλλο που εκτείνεται απεριόριστα σε ένα επίπεδο. Τα φύλλα που σχηματίζονται μπορεί να

διευθετηθούν με διάφορους τρόπους, να συνδεθούν εισάγοντας ανάμεσά τους επίπεδα κατιόντων για την εξουδετέρωση του φορτίου του ακραίου επιπέδου οξυγόνου και να προκύψουν πολλά πυριτικά ορυκτά.

Η οικογένεια των τεκτοπυριτικών ορυκτών περιλαμβάνει τα σημαντικότερα ορυκτά, καθώς σχεδόν τα τρία τέταρτα του φλοιού της γης αποτελούνται από ορυκτά στα οποία τα πυριτικά τετράεδρα δομούνται στο χώρο κατά τρεις διευθύνσεις. Στα τεκτοπυριτικά ορυκτά και τα τέσσερα ιόντα  $O^{2-}$  στις κορυφές του τετραέδρου ενώνονται με γειτονικά τους τετράεδρα, καλύπτοντας τα σθένη όλων των ιόντων οξυγόνου και δεν αφήνουν στη μονάδα να παραμείνει κάποιο φορτίο. Πρότυπα αυτών των πυριτικών είναι οι διάφοροι τύποι των ορυκτών της πυριτίας με γενικό τύπο  $SiO_2$ .

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

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

Η μελέτη των πυριτικών ορυκτών και κυρίως των ζεόλιθων παρουσιάζει αυξημένο ενδιαφέρον τα τελευταία έτη, δεδομένου ότι πρόκειται για υλικά χαμηλού κόστους που απαντώνται στη φύση σε μεγάλες ποσότητες και έχουν ιδιαίτερα σημαντικές ιδιότητες που μπορούν να αξιοποιηθούν σε ποικίλες εφαρμογές όπως:

- Στην επεξεργασία υγρών και στερεών αποβλήτων

- Ως πρόσθετα για την παραγωγή δομικών υλικών
- Στον εξευγενισμό αερίων
- Ως πρόσθετα σε ζωοτροφές κ.λ.π

### 3.3 Μπεντονίτης

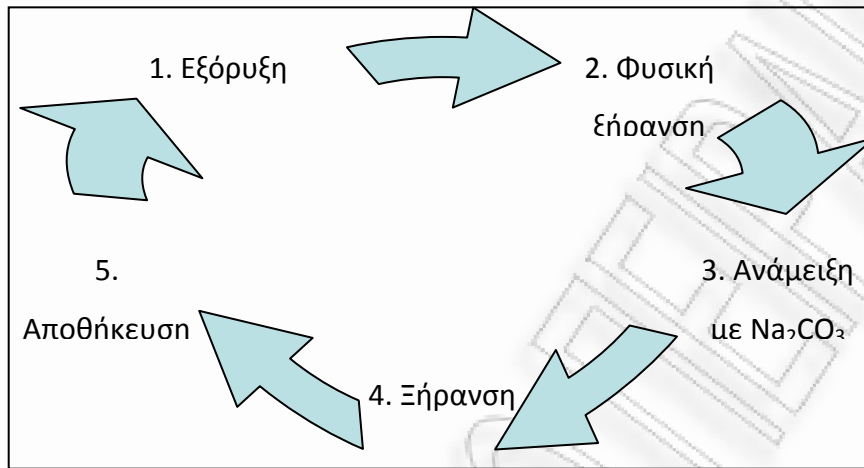
Μπεντονίτες καλούνται οι άργιλοι που περιέχουν το ορυκτό μοντμοριλλονίτη σε αναλογία άνω των 80%. Αυτές είναι πλαστικές και κολλοειδείς, τόσο που μπορούν να προσροφούν μεγάλη ποσότητα νερού και φέρουν τη χαρακτηριστική ιδιότητα της αύξησης του αρχικού τους όγκου (διόγκωσης). Εξάλλου χαρακτηρίζονται πλουσιότερες σε MgO όπως και σε αναλογία κολλοειδών (πάνω από 80%) ήτοι στον ορυκτό μοντμοριλλονίτη. Όταν η αναλογία του μοντμοριλλονίτη είναι κάτω του 80% (συνήθως 60-80%), τότε ομιλούμε περί μπεντονικής αργίλου. Τους μπεντονίτες διακρίνουμε κυρίως σε δύο κατηγορίες:

- A. Τους νατριούχους-μπεντονίτες ή ισχυρά διογκούμενους μπεντονίτες, δηλαδή αυτούς οι οποίοι προσροφούν ικανές ποσότητες νερού και διογκώνονται μέχρι του εικοσαπλάσιου του αρχικού ξηρού όγκου τους. Σε περίσσεια νερού οι μπεντονίτες αυτοί παραμένουν ως αιωρήματα.
- B. Τους ασβεστούχους-μπεντονίτες (εδώ ανήκουν και οι Καλιούχοι-μπεντονίτες) ή "μη διογκούμενους μπεντονίτες" ή "μεταμπεντονίτες", δηλαδή αυτούς οι οποίοι προσροφούν μεν κατά τι περισσότερο νερό σε σχέση προς άλλες πλαστικές αργίλους, δεν διογκώνονται όμως σε αξιόλογο βαθμό και καθιζάνουν εντός του νερού ταχέως.

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

Όσο η περιεκτικότητα των αλκαλίων αυξάνεται, με αντίστοιχη βέβαια μείωση των οξειδίων αργιλίου, σιδήρου κλπ, τόσο εντονότερη γίνεται η ιδιότητα της διογκωσης

και αντιστρόφως. Για το λόγο αυτό οι διογκούμενοι μπεντονίτες καλούνται και νατριούχοι ή καλιούχοι. Η διαδικασία παραγωγής εμπορεύσιμων προϊόντων μπεντονίτη απεικονίζεται στο Σχήμα 3.2:



Σχήμα 3.2 :Διαδικασία παραγωγής εμπορεύσιμων προϊόντων μπεντονίτη

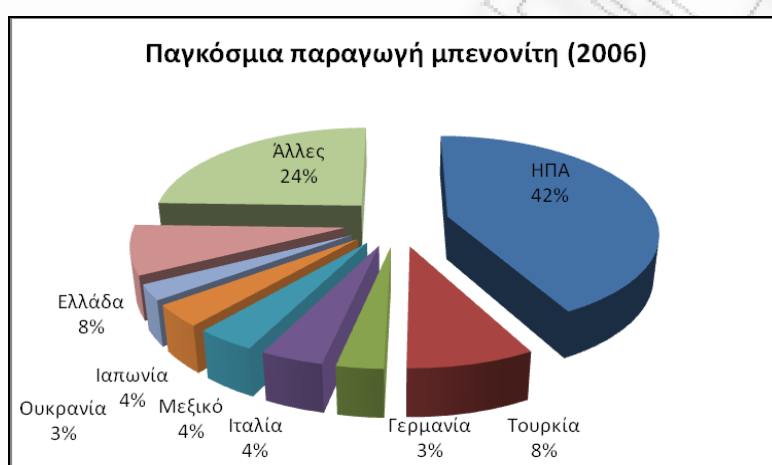
Οι μπεντονίτες σχηματίζονται από εξαλλοίωση πλούσιων σε πυρίτιο ηφαιστειακών πετρωμάτων ή φεμικών ορυκτών όπως βιοτίτη, πιθανόν μετά την απόθεση τους σε θάλασσες ή λίμνες, καθώς και από αποσάθρωση τοφίτων. Οι περισσότερες αποθέσεις είναι νεότερες από 140 εκατ. χρόνια και έχουν δημιουργηθεί σε σχετικά μικρό βάθος. Τεράστιες αποθέσεις που έχουν προέλθει από τοφίτες πλούσιους σε ηφαιστειακό γυαλί, σχηματίζουν εκτεταμένους και συνεχείς στρωματογραφικούς οριζόντες ή στρώματα πάχους αρκετών μέτρων.



Εικόνες 3.1 και 3.2 :Ορυχείο μπεντονίτη, Μήλος

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

Η παγκόσμια παραγωγή μπεντονίτη για το 2006 έφτασε τους 11.7Mt και ελέγχεται κυρίως από τις ΗΠΑ και σε μικρότερο βαθμό από την Ελλάδα, την Τουρκία, την Ιταλία, το Μεξικό, την Ιαπωνία, τη Γερμανία και την Ουκρανία (Σχήμα 3.3).



**Σχήμα 3.3 :** Παγκόσμια παραγωγή μπεντονίτη, 2006 (USGS, 2008)

Οι ΗΠΑ αποτελούν τον κύριο εξαγωγέα μπεντονίτη με κύριο προορισμό τον Καναδά, το Μεξικό, τη Ν. Αμερική, την Ιαπωνία και την Ευρώπη. Επιπλέον, η Ελλάδα και η Τουρκία εξάγουν σημαντικές ποσότητες στην Ευρωπαϊκή αγορά. Άλλες σημαντικές χώρες που εξάγουν μπεντονίτη είναι η Ινδία, η Αγγλία και η Ολλανδία. Οι κύριες χώρες που εισάγουν μπεντονίτη είναι ο Καναδάς, η Ολλανδία και η Γερμανία, η Αγγλία, η Ιαπωνία και η Γαλλία (USGS, 2008).

### 3.3.1 Δομή

Ο μοντμοριλλονίτης, και τα ορυκτά της ομάδας του, χαρακτηρίζονται ως ορυκτά δομής 2:1. Αποτελούνται, δηλαδή, από δύο φύλλα τετραέδρων  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ , τα οποία εμπεριέχουν μια στρώση κατιόντων  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  ή  $\text{Fe}^{2+}$ , σε οκταεδρική διάταξη.

Όταν το  $\text{Si}^{4+}$  του κέντρου των τετραέδρων υποκατασταθεί από ιόντα μικρότερου σθένους π.χ από  $\text{Al}^{3+}$ , ή όταν το  $\text{Al}^{3+}$  των οκταέδρων υποκατασταθεί από δισθενή



κατιόντα, π.χ.  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , τότε δημιουργείται περίσσεια αρνητικών φορτίων, τα οποία εξουδετερώνονται με δέσμευση άλλων κατιόντων, υπό ανταλλάξιμη μορφή, προκειμένου να επέλθει ηλεκτροστατική ισορροπία. Έτσι, ο μοντμοριλλονίτης αποκτά την τάση να προσροφά και να συγκρατεί κατιόντα (κύρια,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ), ανάλογα με την παρουσία τους στο περιβάλλον του (Περράκη, 2004).

### 3.3.2 Ιδιότητες

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

Ο μπεντονίτης, όταν βυθίζεται σε νερό ή άλλα υγρά, διασκορπίζεται σε κολλοειδή τεμαχίδια μεγέθους 1-100  $\mu m$  και διογκώνεται από 15 έως 30 φορές του αρχικού ξηρού βάρους του, αυξάνοντας το ιζώδες και τη θιξοτροπία του υγρού. Έχει μεγάλη προσροφητική ικανότητα και η διόγκωση του είναι αναστρέψιμη. Αυτές οι ιδιότητες χρησιμοποιούνται στους πολφούς γεωτρήσεων για να προκαλέσουν αιώρηση των θρυμμάτων γεώτρησης και να δημιουργήσουν αδιαπέραστο επικάλυμμα στα τοιχώματα των γεωτρήσεων, εμποδίζοντας έτσι τη μετανάστευση υγρών ή αερίων.

Ο μοντμοριλλονίτης προσροφά, πολλά μόρια νερού, τόσο στην επιφάνειά του όσο, κυρίως, στον διαστρωματικό του χώρο, λόγω των ασθενών δυνάμεων που αναπτύσσονται μεταξύ των κρυστάλλων του. Έτσι, τα μόρια του νερού τα οποία εισδύουν μεταξύ των κρυστάλλων, προκαλούν την απομάκρυνση των κρυστάλλων αυτών μέχρι την πλήρη διασπορά τους σε ιζώδες αιώρημα. Οι χαρακτηριστικές ιδιότητες του μοντμοριλλονίτη οφείλονται στη δομή του πλέγματός του, όπως επίσης και στα προσροφημένα κατιόντα.

Ο μπεντονίτης μπορεί να αποτελεί το 2-5% κ.β. ενός υδάτινου πολφού γεώτρησης που χρησιμοποιείται σε γεωτρήσεις μικρού έως μέσου βάθους. Όμως για γεωτρήσεις μεγάλου βάθους (υψηλότερες θερμοκρασίες) και μεγάλης κλίσης, χρησιμοποιείται φυσικός ή συνθετικός μπεντονίτης σε αναλογία 1-2% κ.β. για την παρασκευή ελαιοπολφού γεώτρησης (Περράκη, 2004).

### 3.3.3 Χρήσεις

Ο μπεντονίτης είναι γνωστός από τις αρχές του αιώνα μας. Από το 1930 χρησιμοποιήθηκε ευρέως στη διύλιση, διήθηση, καθαρισμό και αποχρωματισμό του πετρελαίου.

Κύρια εφαρμογή βρίσκει στις γεωτρήσεις πετρελαίου, ειδικά ο νατριούχος μπεντονίτης, ο οποίος αποτελείται κατά 70-90 % από υλικό με διάμετρο κόκκων <0.5 μm. Αυτό το υλικό δημιουργεί με το νερό σταθερό αιώρημα, με υψηλό ιξώδες και μεγάλη θιξοτροπία, εξαιτίας του ότι σπάνε οι ασθενείς ηλεκτρικοί δεσμοί και δημιουργείται διασπορά. Το αιώρημα αυτό δρα σαν λειαντικό στα γεωτρύπανα και στεγανοποιεί τα τοιχώματα της γεώτρησης. Στις ΗΠΑ το 1/3 της κατανάλωσης του νατριούχου μπεντονίτη και το 10% του ασβεστούχου μπεντονίτη χρησιμοποιούνται γι' αυτό το σκοπό. Το είδος του υλικού που χρησιμοποιείται για τον πολφό της γεώτρησης (drilling mud), εξαρτάται από το βάθος, τη γεωγραφική θέση, όπως και το είδος του πετρώματος που συναντά η γεώτρηση. Σε ορισμένες περιπτώσεις χρησιμοποιείται και βαρύτης προκειμένου να αυξηθεί το ειδικό βάρος του πολφού, ενώ σε πολύ βαθιές γεωτρήσεις ή σε γεωτρήσεις γεωθερμίας, χρησιμοποιείται ο σηπιόλιθος ( $2\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{MgO} \cdot 3\text{SiO}_2$ ), επειδή το ορυκτό αυτό είναι σταθερό σε μεγάλες θερμοκρασίες.

Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται και σε υδρογεωτρήσεις, όπου εκτός από τη στεγανοποίηση συντελεί και στον καθαρισμό των τοιχωμάτων της γεώτρησης, λόγω της θιξοτροπίας του.

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

Ακόμα, ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται ευρέως ως συνδετικό υλικό, στη σφαιροποίηση κονιοποιημένου σιδηρομεταλλεύματος (τακονιτικού σιδηρομεταλλεύματος), όπως και στη βιομηχανία χυτηρίων, σαν συνδετική ύλη και για να προσδίδει πλαστικότητα σε άμμους χυτηρίων. Σ' αυτές τις περιπτώσεις

πρέπει να πληρεί ορισμένες προδιαγραφές, όσον αφορά την αντοχή στη συμπίεση, καθώς και τη ρευστότητα και τη διαπερατότητα. Ο μπεντονίτης χρησιμοποιείται επίσης:

- ✓ Στη στεγανοποίηση φραγμάτων με στεγανοποιητικές τσιμεντενέσεις. Ακόμη, για επιστρώσεις χώρων υγειονομικής ταφής απορριμμάτων ή λεκανών απόθεσης βιομηχανικών κατάλοιπων και για υπόγεια αποθήκευση πυρηνικών απόβλητων.
- ✓ Στην παρασκευή διαυγαστικών και αποχρωστικών γαιών, προκειμένου να προσροφά λίπη, έλαια και χρωστικές ουσίες, με βάση την ικανότητα του μοντμοριλλονίτη να προσροφά οργανικά μόρια μεταξύ των στρωμάτων του.
- ✓ Στη χαρτοποιία. Ο άσπρος μπεντονίτης χρησιμοποιείται για σταθεροποίηση γαλακτωμάτων στα καλλυντικά και σε προϊόντα οικιακής χρήσης, σε ηλεκτρικά κεραμικά, σαν μαλακτικό σε απολυμαντικά.
- ✓ Στην κεραμική, δεν μπορούν να κατασκευαστούν προϊόντα με υψηλή περιεκτικότητα σε μπεντονίτη, λόγω της μεγάλης του πλαστικότητας. Σε ορισμένα ειδικά κεραμικά, είναι δυνατόν η περιεκτικότητα σε μπεντονίτη να φτάσει το 5%, προκειμένου να βελτιστοποιηθούν ορισμένες ιδιότητες τους. Ένα ποσοστό μπεντονίτη περίπου 0.5%, προστιθέμενος σε βιοκεραμικά βελτιστοποιεί σημαντικά την πλαστικότητά τους και την αντοχή τους. Μεγαλύτερη περιεκτικότητα του κεραμικού σε μπεντονίτη αλλοιώνει το χρώμα του, δεδομένου ότι ο μπεντονίτης περιέχει σίδηρο, ο οποίος σε υψηλή θερμοκρασία σχηματίζει σκούρα καφέ υαλώματα (Περράκη, 2004).



**Εικόνα 3.3:** Χρήση μπεντονίτη σαν σταθεροποιητικό αναμορφωμένου εδάφους

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

Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον συγκεντρώνεται στη χρήση των αργίλων γενικά, ως προσροφητικών υλικών για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων καθώς είναι φθηνότεροι από άλλα υλικά, όπως ο ενεργός άνθρακας και ο ζεόλιθος.

### 3.4 Ζεόλιθος

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

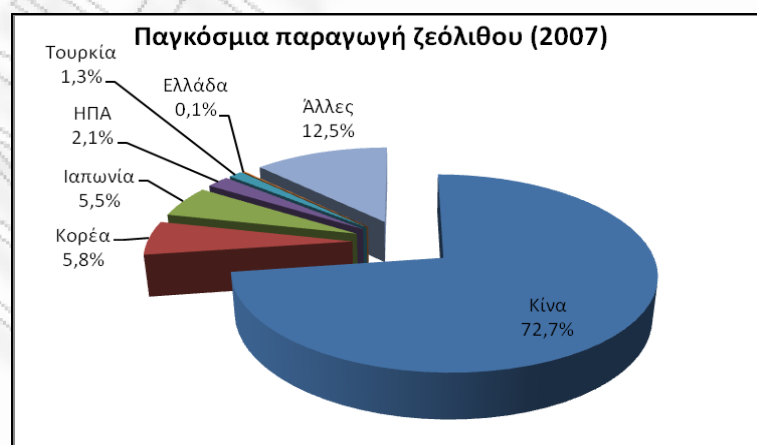
Η ύπαρξη των μεγάλων κοιλοτήτων στο ζεόλιθο που γεμίζουν με μόρια νερού, διαφοροποιεί τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών (άστριους και αστριοειδή), τα οποία, σε αντίθεση με τους ζεόλιθους, έχουν συμπαγή δομή. Τα μόρια νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν την δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται σημαντικά η δομή του πλέγματος, προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής. Η ποσότητα του προσροφημένου νερού στους διαύλους (ζεολιθικό νερό) κυμαίνεται από 10-25% του αφυδατωμένου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται, συνεχώς, με θέρμανση

πάνω από 100°C και μπορεί, να επαναπροσροφηθεί, με σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας (Περράκη, 2004).

Ο όρος ζεόλιθος επινοήθηκε αρχικά τον 18<sup>ο</sup> αιώνα από τον Σουηδό μεταλλειολόγο *Axel Fredrik Cronstedt*, ο οποίος παρατήρησε ότι όταν θερμαίνεται χάνει άμεσα όλο το νερό του υπό μορφή φυσαλίδων, δίνοντας έτσι την εντύπωση ότι βράζει. Το όνομά του το πήρε από τα αρχαία Ελληνικά, και συγκεκριμένα από τις λέξεις Ζέω = βράζω και Λίθος = πέτρα.

Σήμερα έχουν αναγνωρισθεί και περιγραφεί περισσότερα από 45 είδη φυσικών ζεόλιθων (Gottardi and Galli, 1985) και άλλα 100, περίπου, έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο (συνθετικοί ζεόλιθοι). Εν τούτοις, μόνο επτά από αυτά και συγκεκριμένα τα ορυκτά μορντενίτης, κλινοπτιλόλιθος, φερριερίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης, φιλλιψίτης και ανάλκιμο απαντούν σε ικανοποιητικές ποσότητες, ώστε να θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα υλικά (Hanson, 1995). Από αυτά ο μορντενίτης και ο χαμπαζίτης θεωρούνται ως τα πλέον ενδιαφέροντα είδη όσον αφορά την ικανότητα προσρόφησης. Μέχρι σήμερα έχουν ανακαλυφθεί περισσότερες από 1000 εμφανίσεις ζεολιθικών κοιτασμάτων, σε 40 περίπου χώρες, εντός ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων (Περράκη, 2004).

Η παγκόσμια παραγωγή φυσικού ζεόλιθου για το 2007 υπολογίζεται ότι ανέρχεται στους 2.5-3 Mt, η οποία ελέγχεται κυρίως από την Κίνα και σε μικρότερο βαθμό από την Κορέα, την Ιαπωνία, τις ΗΠΑ και την Τουρκία (Σχήμα 3.4).



Σχήμα 3.4 : Παγκόσμια παραγωγή φυσικού ζεόλιθου για το 2007 (USGS, 2008)

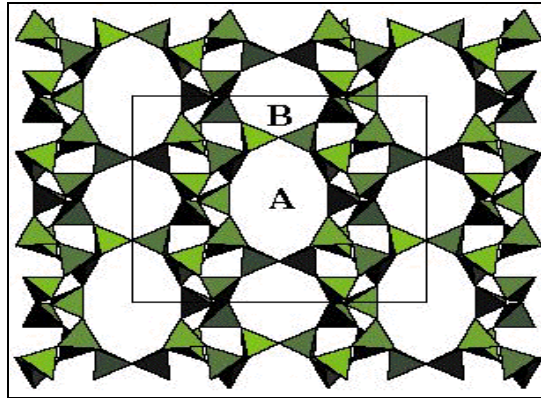
Πλούσια σε κοιτάσματα ζεόλιθου είναι η Βουλγαρία και αρκετές περιοχές της Βόρειας Ελλάδας και των Κυκλάδων. Τα μεγαλύτερα εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα έχουν εντοπιστεί στους νομούς Έβρου και Ροδόπης και σε Σάμο, Μήλο, Κίμωλο και Σαντορίνη.

### 3.4.1 Δομή

Βασική δομική μονάδα του ζεόλιθου είναι το τετράεδρο  $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{-4}$ . Τα τετράεδρα  $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{-4}$  ενώνονται μεταξύ τους (με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους) και σχηματίζουν πολύεδρα, δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσής τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες, γεμάτα αφενός μεν με νερό και αφετέρου, με κατιόντα (Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή. Συνήθης ανταλλαγή εντός των καναλιών του πλέγματος των ζεόλιθων, είναι η αντικατάσταση του Ca από Na+K και αντίθετα. Τα μόρια νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν τη δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται, σημαντικά, η δομή του πλέγματος.

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

Ο αριθμός των τετραέδρων που συνδέονται για το σχηματισμό του τρισδιάστατου πλέγματος διαφοροποιεί τα είδη των ζεόλιθων. Ανάλογα με τον αριθμό των τετραέδρων δημιουργούνται δακτύλιοι με μικρότερα ή μεγαλύτερα ανοίγματα. Το άνοιγμα των διαύλων έχει ιδιαίτερη σημασία για τις ιδιότητες των ζεόλιθων (Περράκη, 2004).



Σχήμα 3.5: Κρυσταλλική δομή κλινοπτιλόλιθου

### 3.4.2 Ιδιότητες

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

Με βάση τη συμπεριφορά τους κατά την αφυδάτωση, οι ζεόλιθοι ταξινομούνται ως:

- Ζεόλιθοι οι οποίοι δεν υφίστανται αισθητές δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσης τους και στους οποίους αυξανόμενης της θερμοκρασίας, η απώλεια βάρους είναι συνεχής και σταδιακή. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ο κλινοπτιλόλιθος, ο μορντενίτης, ο εριονίτης και ο χαμπαζίτης, και οι συνθετικές μορφές ζεόλιθων (ζεόλιθος-Α και ζεόλιθος-Χ), οι οποίες είναι χημικά σταθερές μέχρι τους 700  $^{\circ}\text{C}$  ή τους 800  $^{\circ}\text{C}$ .
- Ζεόλιθοι οι οποίοι υφίστανται μεγάλες δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσης και στους οποίους η απώλεια βάρους είναι ασυνεχής κατά την αύξηση της θερμοκρασίας.

Βασικές ιδιότητες των ζεόλιθων αποτελούν η ικανότητα προσρόφησης, η ιοντοανταλλακτική ικανότητα, η ικανότητα αναγέννησης και η ικανότητα κατάλυσης οι οποίες και παρουσιάζονται στη συνέχεια:

#### A. Ικανότητα προσρόφησης

Οι ζεόλιθοι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως προσροφητικά υλικά. Τα μόρια  $H_2O$  πληρούν τα κενά του πλέγματος και σχηματίζουν υδάτινες σφαίρες γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Όταν το  $H_2O$  απομακρυνθεί, προσροφώνται επιλεκτικά, από τα άδεια κανάλια, μόρια μικρής διαμέτρου, ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους μόρια εκδιώκονται. Αυτή η ιδιότητα των ζεόλιθων, που επιτρέπει σε μια μεγάλη ποικιλία υλικών να δεσμεύονται, τους δίνει τον χαρακτηρισμό “μοριακά κόσκινα”.

Η ικανότητα των ζεόλιθων για προσρόφηση, εξαρτάται κυρίως από το εύρος των διαύλων και αποτελεί συνάρτηση του αριθμού των ατόμων οξυγόνου (6, 8, 10 ή 12), που οριοθετούν το εύρος αυτό. Έτσι, ζεόλιθοι, των οποίων οι δακτύλιοι αποτελούνται από 8-12 τετράεδρα, είναι δυνατό να προσροφήσουν εκτός από τα απλά κατιόντα και οργανικά μόρια. Η ικανότητά τους αυτή προσδιορίζεται από την ποσότητα του περιεχόμενου  $H_2O$ , όταν οι ζεόλιθοι είναι πλήρως ενυδατωμένοι. Σε μερικούς ζεόλιθους ο όγκος αυτών των διαύλων, ο οποίος περιέχει  $H_2O$ , μπορεί να φτάσει και 50% του συνολικού τους όγκου.

#### B. Ιοντοαλλακτική ικανότητα

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

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



και άλλες σημαντικές φυσικές τους ιδιότητες. Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται κυρίως από :

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

Η ανταλλαγή ιόντων είναι μια σημαντική ιδιότητα των περισσότερων ζεόλιθων με αρκετές άμεσες εφαρμογές, αλλά και έμμεσες όπως στην κατάλυση και στη ρόφηση αερίων. το οποίο αποτελεί και ένα πλεονέκτημα των ζεόλιθων έναντι των ρητινών, εκτός από το πολύ χαμηλότερο κόστος τους.

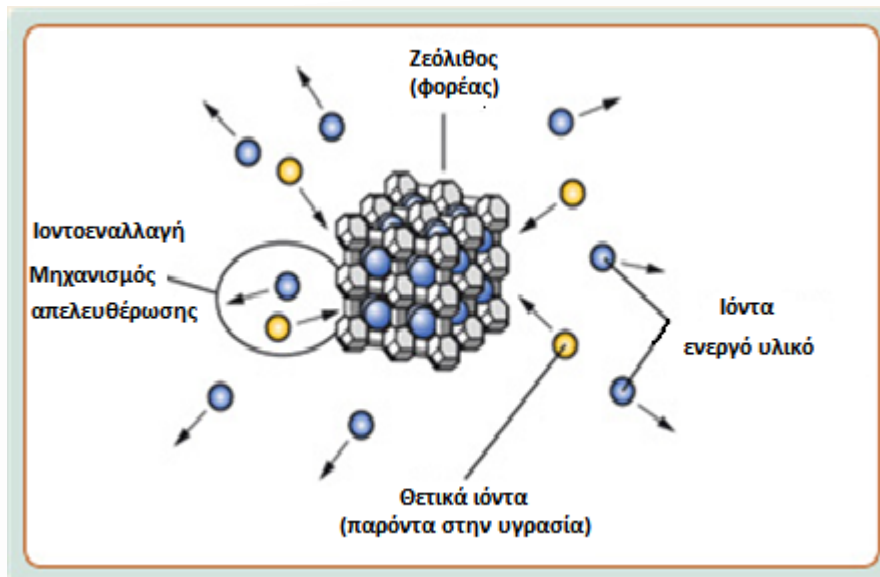
Οι ζεόλιθοι έχουν την ικανότητα να ανταλλάσσουν κατιόντα μέσω αντικατάστασης τετρασθενούς δομικού κατιόντος (π.χ. πυρίτιο) από κατιόν μικρότερου σθένους (συνήθως αργίλιο). Συνέπεια αυτής της αντικατάστασης είναι η δημιουργία ενός αρνητικά φορτισμένου πλέγματος στο σκελετό του ζεόλιθου, που πρέπει να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

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

Στην περίπτωση των ζεόλιθων, η αντίδραση ανταλλαγής ιόντων αφορά όγκους και δεν είναι απαραίτητα επιφανειακή αντίδραση. Επιπλέον, είναι στοιχειομετρική και

κάθε φάση παραμένει ηλεκτρικά ουδέτερη κατά τη διαδικασία ανταλλαγής. Ο ζεόλιθος είναι ο ανταλλάκτης αλλά και το εξωτερικό διάλυμα αποτελεί φάση ανταλλαγής. Έτσι, στην απλούστερη περίπτωση υπάρχουν δύο φάσεις ανταλλαγής που μπορούν να είναι ένας ζεόλιθος και ένα εξωτερικό ηλεκτρολυτικό διάλυμα, ένα τηγμένο άλας σε ισορροπία με ένα ζεόλιθο ή τέλος δύο ζεόλιθοι μαζί. Μια τρίτη φάση μπορεί επίσης να ληφθεί υπόψη ακόμη και για το πιο απλό σύστημα, που είναι η ατμώδης φάση, καθώς το ατμώδες διάλυμα (συνήθως νερό) χρησιμεύει ως θερμοδυναμικό σημείο αναφοράς και για τις τρεις φάσεις. Το διάλυμα αυτό μπορεί να έχει σημαντική επίδραση σε πολλά χαρακτηριστικά της αντίδρασης όπως στη θέση ισορροπίας και στο ποσοστό ανταλλαγής. Σε μια αντίδραση ανταλλαγής με ένα ζεόλιθο και νερό να αποτελούν τις δύο φάσεις, τα κατιόντα αρχικά ανήκουν σε κάθε μια χωριστά και κατόπιν μετακινούνται ανάμεσα στις δύο φάσεις μέχρι να επιτευχθεί ισορροπία.

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



Σχήμα 3.6: Ανταλλαγή ιόντων στο ζεόλιθο

#### Γ. Ικανότητα αναγέννησης

Οι ζεόλιθοι μπορούν εύκολα να αναγεννηθούν εφόσον ξεπλυθούν με όξινα διαλύματα, όπως το υδροχλώριο και αυτό αποτελεί ένα επιπλέον πλεονέκτημά τους καθώς μπορούν να χρησιμοποιηθούν πολλές φορές χωρίς να χάσουν την ικανότητα προσρόφησής τους (Dimirkou, 2007).

#### Δ. Ικανότητα κατάλυσης

Οι καταλυτικές ικανότητες των ζεόλιθων εξαρτώνται από το μέγεθος των επιφανειακών τους πόρων, όπως και από το μέγεθος των εσωτερικών τους κοιλοτήτων, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Το μέγεθος των πόρων (άνοιγμα διαύλων) προσδιορίζει ποια μόρια είναι δυνατό να εισέλθουν στις κοιλοότητες και να υποστούν κατάλυση και ποια μόρια είναι δυνατό να εξέλθουν από τις κοιλοότητες ως προϊόν των καταλυτικών αντιδράσεων. Έχουμε, δηλαδή, επιλεκτικότητα στο μέγεθος των εισερχόμενων μορίων, όπως επίσης και των εξερχόμενων προϊόντων μιας αντίδρασης.

Σημαντική παράμετρος στην καταλυτική ικανότητα των ζεόλιθων είναι οι ομάδες OH, οι οποίες συνδέουν τα άτομα Si και Al σχηματίζοντας γέφυρες Si-OH-Al (Περράκη, 2004).

#### 3.4.3. Χρήσεις

Σύμφωνα με έρευνες που έχουν πραγματοποιηθεί κυρίως στο εξωτερικό αλλά και στη χώρα μας ο ζεόλιθος μπορεί να βρει αρκετές εφαρμογές, όπως (Περράκη, 2004):

- ✓ Στις αγροκαλλιέργειες, για τη βελτίωση της απόδοσης του εδάφους, καθώς με την προσθήκη του σε αυτό, ο ζεόλιθος δεσμεύει τα θρεπτικά συστατικά και τα διατηρεί κοντά στο ριζικό σύστημα των φυτών για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Έτσι, το νερό -ακόμα και έπειτα από μεγάλες βροχοπτώσεις- δεν μπορεί να τα παρασύρει σε μεγαλύτερο βάθος. Παράλληλα, η αφομοίωση των θρεπτικών συστατικών από τα φυτά πραγματοποιείται με φυσιολογικούς ρυθμούς. Βελτιώνει τη δομή και τη χημική σύσταση του εδάφους εξουδετερώνοντας τα οξέα. Επίσης βοηθάει στη συγκράτηση της υγρασίας ιδιαίτερα στα αμμώδη εδάφη. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε ποσότητες από 500 - 1.000 κιλά το στρέμμα στις υπαίθριες καλλιέργειες και σε ποσοστό 5% - 10% στα μείγματα της ανθοκομίας. Επίσης, χρησιμοποιείται στις καλλιέργειες ως συνεργηστικό υλικό των χημικών λιπασμάτων για την βραδεία αποδέσμευσή τους.
- ✓ Στην οικοδομική, τόσο ως δομικοί λίθοι όσο και στην παραγωγή τσιμέντων, ως υποκαταστάτες του περλίτη και της κίσηρης καθώς είναι ισχυρότεροι και ανθεκτικότεροι στην τριβή και την απόξεση.
- ✓ Η χορήγησή του στα ζώα μπορεί να μειώσει τις παρενέργειες που έχει η παρουσία φυτοπροστατευτικών στοιχείων στα προϊόντα διατροφής τους.
- ✓ Σε αποσμητικά κτηνοτροφικών μονάδων καθώς βοηθάει στον έλεγχο των οσμών -κυρίως αμμωνίας και υδρόθειου- σε χώρους συντήρησης και αποθήκευσης τροφίμων, σε κτηνοτροφικές μονάδες και ιχθυοκαλλιέργειες. Επίσης, μπορεί να αναμειχθεί με άμμο στα δοχεία των μικρών κατοικίδιων. Στις κτηνοτροφικές μονάδες, εφαρμόζοντάς το στο δάπεδο σε ποσότητες 2 - 3 κιλά ανά τ.μ., αφενός απορροφά την αμμωνία μειώνοντας και τις επιβλαβείς αναθυμιάσεις και αφετέρου μετά μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα.
- ✓ Στις ιχθυοκαλλιέργειες μπορεί να χρησιμοποιηθεί για το φιλτράρισμα του νερού και για την απορρόφηση της αμμωνίας.
- ✓ Στη βιομηχανία χρησιμοποιείται στα φίλτρα για την δέσμευση του διοξειδίου του άνθρακα και άλλων βλαβερών ενώσεων. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί στο

φιλτράρισμα των υγρών βιομηχανικών αποβλήτων, δεσμεύοντας διάφορα τοξικά και ραδιενεργά ιόντα και στην ανακύκλωση των νερών που προέρχονται από την βιομηχανική δραστηριότητα. Το σημαντικότερο όμως είναι ότι μετά τη χρήση του και με την κατάλληλη επεξεργασία μπορούν να αποκατασταθούν οι ιδιότητές του ώστε να μπορέσει να επαναχρησιμοποιηθεί.

- ✓ Στην κτηνοτροφία, ως ενισχυτικό στη διατροφή των χοίρων, των πουλερικών, των αιγοπροβάτων και των βοοειδών. Προφυλάσσει τα ζώα από τις εντερικές παθήσεις, μειώνει τη θνησιμότητα των νέων ζώων, βοηθάει στην ανάπτυξή τους και στα πουλερικά, βοηθάει την αύξηση της ωοτοκίας τους. Ο ζεόλιθος μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί σαν συμπλήρωμα της ανθρώπινης διατροφής έπειτα από κατάλληλη επεξεργασία.
- ✓ Στη μείωση της ρύπανσης και του ευτροφισμού των θαλασσών, καθώς μπορεί να εφαρμοστεί ως υποκατάστατο των φωσφορικών αλάτων από τα απορρυπαντικά. Στις περισσότερες ευρωπαϊκές χώρες και όχι μόνο, τα έχει ήδη αντικαταστήσει σε όλων των ειδών τα απορρυπαντικά.
- ✓ Για την αποσκλήρυνση του νερού, όπου επέρχεται αντικατάσταση των ιόντων ασβεστίου-μαγνησίου, από ιόντα νατρίου καθώς με την προσθήκη του στο πλύσιμο -σε κατάλληλη μορφή- μπορεί να μειώσει την ποσότητα του απορρυπαντικού έως και 70% και να εξαλείψει την ανάγκη μαλακτικού. Αυξάνει τη διάρκεια ζωής των υφασμάτων και μειώνει τις πιθανές αλλεργίες που προκαλούν οι χημικές ουσίες των απορρυπαντικών.
- ✓ Στον εμπλουτισμό του νερού σε οξυγόνο και μείωση του φαινομένου του ευτροφισμού με την προσθήκη του σε λίμνες αλλά και σε άλλους υδάτινους όγκους. Παράλληλα, βοηθάει στην ανάπτυξη και τον πολλαπλασιασμό πολλών υδρόβιων οργανισμών.
- ✓ Στην αποθήκευση ηλιακής ενέργειας με τη δέσμευση και απελευθέρωση θερμοκρασίας από ηλιακή ακτινοβολία σε εγκαταστάσεις κλιματισμού και θέρμανσης του νερού.
- ✓ Στη χαρτοβιομηχανία ως πληρωτικό υλικό, μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υποκατάστατα των αργίλων.

- ✓ Εμπλουτισμός της ατμόσφαιρας σε οξυγόνο λόγω της εκλεκτικής ικανότητας των ζεόλιθων να απορροφούν το άζωτο από την ατμόσφαιρα
- ✓ Εμπλουτισμός οξυγόνου σε εργοστάσια τήξης, εκκαμίνευσης, ορυχείων και ιχθυοτροφείων.
- ✓ Στον καθαρισμό διαφόρων τύπων λυμάτων (αστικά, βιομηχανικά, γεωργικά, ραδιενεργά απόβλητα), όπως π.χ. αφαίρεση της αμμωνίας από αστικά και βιομηχανικά απόβλητα. Η αφαίρεση ραδιεν. ισοτόπων από απόβλητα διαφόρων πυρηνικών κέντρων, καθώς και βαρέων μετάλλων από άλλες βιομηχανικές κατεργασίες, είναι ένα σημαντικό πεδίο εφαρμογών. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι φτηνότεροι από οργανικούς ιοντικούς εναλλάκτες, αλλά και περισσότεροι ανθεκτικοί στην πυρηνική υποβάθμιση.
- ✓ Σε αποξηραντικά και απορροφητικά υλικά.
- ✓ Στον καθαρισμό φυσικών αερίων.
- ✓ Στην βιομηχανία καταλυτών.

#### 3.4.4 Κλινοπτιλόλιθος

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

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

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

διαδικασία που του δίνει την δυνατότητα να συμπεριφερθεί ως αποθήκη θερμότητας.



Εικόνα 3.4: Κλινοπτιλόλιθος

Η δομή του κλινοπτιλόλιθου χαρακτηρίζεται από τη διαμόρφωση ενός τετραέδρου. Κάθε ένα τετράεδρο του κλινοπτιλόλιθου ανήκει από κοινού σε ένα τετραμελή και ένα πενταμελή δακτύλιο από Si και Al, ενώ οι μονάδες (Si, Al, O) είναι διατεταγμένες σε στοιβάδες.

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

Η προτίμηση του κλινοπτιλόλιθου και χαβαζίτη για προσρόφηση μεγαλύτερων ιόντων όπως  $\text{NH}_4^+$  έχει πολλές πρακτικές εφαρμογές. Στις περισσότερες περιπτώσεις κατεργασίας υδάτινων λυμάτων ο ζεόλιθος μπορεί να αναγεννηθεί και να επαναχρησιμοποιηθεί. Η προσθήκη κλινοπτιλόλιθου ή μορδενίτη στις ζωοτροφές αυξάνει την αποδοτικότητα της τροφής, μειώνει τα προβλήματα υγείας και παράγει λιγότερα και στεγνότερα κόπρανα. Συγκεκριμένα, για την ανάπτυξη ορνίθων προσθέεται στο σιτηρέσιό τους 1-3% ζεόλιθος.

Ο κλινοπτιλόλιθος θεωρείται ένα σημαντικό μοριακό υλικό, εξαιτίας της υψηλής του CEC. Επομένως, μπορεί να φορτιστεί με ιόντα  $\text{NH}_4^+$  και  $\text{K}^+$  που στη συνέχεια μπορεί να τα αποδώσει σε ένα άγονο έδαφος. Έτσι, η λιπασματοποίηση μπορεί να

προχωρήσει με ένα μηχανισμό αργής απελευθέρωσης και έτσι οι ζεόλιθοι μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως εδαφοβελτιωτικά υλικά. Επίσης, ως μοριακά κόσκινα μπορούν να κατακρατήσουν ποικίλες ουσίες μόλυνσης όπως βαρέα μέταλλα (Pb, Cd, Cr, Zn κ.ά.) και ιόντα  $\text{NH}_4$ . Τέλος, μπορεί να χρησιμοποιηθούν ως μέσα διήθησης για την κατεργασία ακάθαρτων υδάτων.

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

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

Χρησιμοποιείται ως εδαφολογικό εδαφοβελτιωτικό, ως βελτίωση του μέσου αποδοτικότητας λιπάσματος, ως γεωπονικό ροφητήρα ανάπτυξης των φυτών, ως μεταφορέας για ζιζανιοκτόνα, εντομοκτόνα και άλλες οργανικές ενώσεις, καθώς επίσης και για την επανόρθωση του χώματος που μολύνεται με τα ραδιενεργά νουκλεΐδια και τα βαριά μέταλλα.

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι πολύ αποτελεσματικός στην αφαίρεση  $\text{NH}_4^+$ , λόγω της υψηλής επιλεκτικότητάς του σε αυτό. Το  $\text{NH}_4^+$  μπορεί να αφαιρεθεί με ανταλλαγή με βιολογικά αποδεκτά κατιόντα όπως  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  ή  $\text{H}^+$  κατοικώντας στις περιοχές ανταλλαγής του ζεόλιθου. Αντίθετα η αποδοτικότητα αφαίρεσης φωσφόρου είναι χαμηλή. Οι *Kalló, 2001* και *Komarowski, 1994* αναφέρουν αφαίρεση μέχρι και 62% του  $\text{NH}_4^+$  και 15% του P από την προσρόφηση, με την προσθήκη 2-50 g/L κονιοποιημένου ζεολιθικού βράχου (πιθανώς πλούσιου σε



κλινοπτιλόλιθου από την Αυστραλία) σε νερό βιολογικά επεξεργασμένων δημοτικών υγρών αποβλήτων (Tsalakanidou, 2006).

### 3.5 Βερμικουλίτης

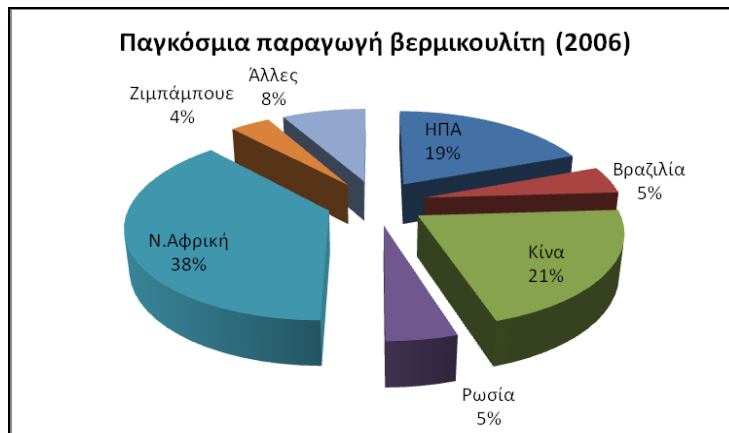
Ο βερμικουλίτης είναι φτιαγμένος από ένα φυσικό ορυκτό, την μίκα (μαρμαρυγίας). Έχει την ιδιότητα να συγκρατεί αρκετές φορές το ίδιο του το βάρος σε νερό και δίνει στο υπόστρωμα μια ευάερη δομή. Διατίθεται σε διάφορα μεγέθη, ενώ το μεσαίο και το μεσαίο προς ψιλό είναι τα πιο κατάλληλα για χρήση σε καλλιέργεια.

Το όνομα βερμικουλίτης προέρχεται από το λατινικό «Vermiculair» (to breed worms) που σημαίνει «εκτρέφω σκώληκες». Είναι λευκός μέχρι καστανός και προέρχεται από εξαλλοίωση μαρμαρυγιών (κυρίως βιοτίτη και φλογοπίτη) και χλωριτών. Συνήθως βρίσκεται ενδοστρωματωμένος με άλλα φυλλοπυριτικά ορυκτά (πχ. μαρμαρυγίας/βερμιλουλίτης, μικτή φάση που είναι γνωστή ως υδροβιοτίτης, χλωρίτης/βερμικουλίτης, μικτή φάση γνωστή ως κορρενσίτης κλπ.). Ο βερμικουλίτης μπορεί να βρεθεί εκεί όπου βρίσκεται ο βιοτίτης. Ποικίλλει πολύ στη χημική του σύσταση και αποφυλλώνεται σε θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 150° C. Βρίσκεται κυρίως σε βασικά πυριγενή πετρώματα, αλλά και σε ποικίλα ποσά στα περισσότερα εδάφη των εύκρατων και υποτροπικών κλιμάτων (Τσιραμπίδης, 2006).



Εικόνα 3.5 : Βερμικουλίτης

Τα παγκόσμια αποθέματα του βερμικουλίτη το 2006 ήταν 0.52 Mt. Τον κύριο όγκο της παραγωγής κατέχει η Ν. Αφρική και έπειτα ακολουθούν οι ΗΠΑ και η Κίνα (Σχήμα 3.7). Οι κύριες χώρες που εξάγουν βερμικουλίτη είναι η Ν. Αφρική και η Κίνα, ενώ οι ΗΠΑ εισάγουν 60-70 χιλιάδες τόνους ετησίως, κυρίως από τη Ν. Αφρική και μερικώς από τη Κίνα.

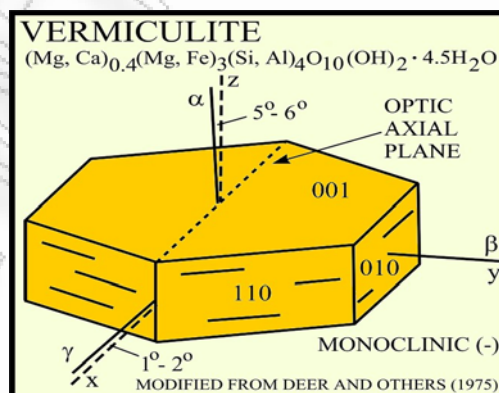


Σχήμα 3.7 : Παγκόσμια παραγωγή βερμικουλίτη για το 2006 (USGS, 2008)

### 3.5.2 Δομή

Στη δομή του έχει δύο τετράεδρα Si με ένα ενδιάμεσο φύλλο οκτάεδρου Al. Στα οκτάεδρα Al υπάρχει ισόμορφη αντικατάσταση του  $Mg^{2+}$  από Al ή  $Fe^{2+}$ . Χαρακτηριστικό του βερμικουλίτη είναι ότι δεσμεύει ενδοστοιβαδικό  $K^+$  και το καθιστά μη διαθέσιμο για τη θρέψη των φυτών.

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



Σχήμα 3.8: Χημικός τύπος και δομή βερμικουλίτη

Αξίζει να επισημανθεί, ότι η βασική διαφορά μπετονίτη-βερμικουλίτη είναι η διαφορετική διαστολή που εμφανίζουν οι δομές των δυο ορυκτών. Ο βερμικουλίτης παρουσιάζει περιορισμένη διαστολή (4.98Å) και προσροφά ορισμένα οργανικά μόρια ανάμεσα στα στρώματα μίκας και το προσροφημένο στρώμα είναι λεπτό και λιγότερο ασταθές. Αυτό είναι αποτέλεσμα του σχετικά μεγαλύτερου μεγέθους των σωματιδίων των στρωμάτων του βερμικουλίτη, αλλά επίσης πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι η δόμηση των στρωμάτων του βερμικουλίτη είναι λιγότερο τυχαία.

### 3.5.1 Ιδιότητες

Ο βερμικουλίτης έχει ειδικό βάρος  $0.9-1.4 \text{ g/cm}^3$ , πορώδες 96% και pH 7-7.2. Χαρακτηρίζεται από μεγάλη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, γεγονός που σημαίνει ότι μπορεί να αποθηκεύσει θρεπτικά στοιχεία. Όταν χρησιμοποιηθεί μαζί με τύρφη και άμμο στα υποστρώματα μειώνει την απώλεια αζώτου, φωσφόρου και καλίου λόγω απορροής. Επίσης, σε μίγμα με τύρφη παρέχει την δυνατότητα συγκράτησης και απόδοσης μεγάλων ποσοτήτων νερού (μέχρι και 35% του βάρους του νερό).

Θραύεται εύκολα σε λεπτά εύκαμπτα ανελαστικά λέπια. Με γρήγορη θέρμανση στους  $870^\circ \text{C}$  το περιεχόμενο νερό μετατρέπεται σε ατμό και χωρίζει σε λεπιοειδή πλακίδια το βερμικουλίτη που έχει ως αποτέλεσμα της διαστολή του από 8 έως 12 φορές το αρχικό του μέγεθος και μείωση στην πυκνότητα από  $640-960 \text{ kg/m}^3$  σε  $56-192 \text{ kg/m}^3$ .



Εικόνα 3.6 : Διασταλμένος βερμικουλίτης

Η πεφριγμένη ποιότητα του βερμικουλίτη (διασταλμένος βερμικουλίτης) έχει ορισμένες ομοιότητες με τον περλίτη, όπως το ότι αποτελείται κατά 90% από

παγιδευμένο αέρα, είναι μικρού βάρους, έχει καλή ακουστική και θερμική μόνωση, είναι αδρανής και σχετικά ανθεκτικός (συνεπώς ανθεκτικός στη φωτιά).

Όλες οι ιδιότητές του είναι επιθυμητές σε συγκεκριμένα οικοδομικά προϊόντα με αποτέλεσμα να είναι κατάλληλος για ελαφροβαρή κονιάματα, μονώσεις, επενδύσεις απρόσβλητες από φωτιά, πλακίδια οροφών με βάση το πυριτικό νάτριο, πίνακες κατασκευασμένοι από ουρίαφορμαλδεΐδη (Λαμπροπούλου & Λασπάκη, 2008).

### 3.6.2 Χρήσεις

Η εξαιρετική ανθεκτικότητά του έχει ως αποτέλεσμα να χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία και στην κατασκευή πυρίμαχων (μονωτικά τούβλα και πίνακες). Ο βερμικουλίτης απορροφά υγρασία και επιτρέπει την ελεύθερη ροή του νερού, έτσι χρησιμοποιείται στη γεωργία και κηπουρική ως φορέας λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων, ως αντιπηκτικός παράγοντας, για τη διατήρηση σπόρων, ως παράγοντας προκαλλιέργειας εδάφους και ως μέσο/υπόστρωμα ανάπτυξης φυτών (Λαμπροπούλου & Λασπάκη, 2008).

Ο μη επεξεργασμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για τον καθαρισμό του νερού π.χ για την προσρόφηση τοξικών μετάλλων από αυτό όπως του μολύβδου, του ψευδάργυρου και του καδμίου.

Ο θερμικά επεξεργασμένος βερμικουλίτης χρησιμοποιείται σε ορισμένους τομείς της βιομηχανίας, στις οικοδομικές εργασίες, στη γεωργία και στο περιβάλλον. Παρασκευάζεται με έντονη θέρμανση στους 800°C, μέσω της οποίας επιτυγχάνεται μια πολλαπλή διαστολή του όγκου του υλικού.

Οι χρήσεις του εξαρτώνται απ' το μέγεθος των κόκκων του υλικού και κατά συνέπεια από το βαθμό μηχανικής άλεσης που έχει υποστεί αυτό, όπως:

- ✓ Σε μίγματα compost, ως προσροφητικό σε κτηνοτροφικές μονάδες, και για τη βελτίωση της δομής λασπωδών εδαφών
- ✓ Ως υλικό επώασης, στην προστασία των πετρελαιαγωγών και σαν υλικό εσωτερικών επενδύσεων

- ✓ Ως μονωτικό υλικό τόσο σε βιομηχανικές όσο και σε οικοδομικές εφαρμογές
- ✓ Σε διακοσμητικά γυψομάρμαρα
- ✓ Ως φίλτρο για τη δέσμευση ρύπων από βιομηχανικές και αγροτικές δραστηριότητες
- ✓ Ως διηλεκτρικό σε ηλεκτρικούς πίνακες
- ✓ Στα εκρηκτικά για τη μείωση της επικινδυνότητάς τους
- ✓ Ως πληρωτικό μέσο σε ελαστικά με λεία επιφάνεια, και σε ασφαλτοστρώσεις
- ✓ Στη δημιουργία ιξώδους σε έλαια
- ✓ Ως πρόσθετο σε χαρτί χειροτεχνίας, κ.α
- ✓ Στην ανάπτυξη σπόρων και φυτών, σαν υπόστρωμα σε γεωπονικές εφαρμογές

## ΤΕΤΑΡΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΒΑΡΕΑ ΜΕΤΑΛΛΑ

#### 4.1 Εισαγωγή στα βαρέα μέταλλα

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

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

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

Επιπλέον, η τροφική δηλητηρίαση από τα βαρέα μέταλλα είναι πολύ σπάνια και στις περισσότερες περιπτώσεις εμφανίζεται μόνο μετά από περιβαλλοντική ρύπανση. Το πιο γνωστό παράδειγμα τέτοιας περιβαλλοντικής ρύπανσης εμφανίστηκε στην Ιαπωνία μεταξύ 1932-55.

Από το 1932 τα λύματα που περιείχαν υδράργυρο απελευθερώνονταν από τις εργασίες χημικών ουσιών Chisso στον κόλπο Μινιμάτα στην Ιαπωνία. Ο υδράργυρος συσσωρεύεται στα πλάσματα της θάλασσας και οδηγεί τελικά σε δηλητηρίαση από τον υδράργυρο στον πληθυσμό.

Το 1952, τα πρώτα κρούσματα της δηλητηρίασης υδραργύρου εμφανίστηκαν στον πληθυσμό του κόλπου Μινιμάτα στην Ιαπωνία, προκαλούμενη από την κατανάλωση ψαριών μολυσμένων από υδράργυρο. Συνολικά 500 μοιραία περιστατικά καταγράφηκαν στη δεκαετία του '50. Από τότε, η Ιαπωνία έχει τους πιο αυστηρούς περιβαλλοντικούς νόμους στο βιομηχανοποιημένο κόσμο και η ασθένεια είναι γνωστή ως σύνδρομο Μινιμάτα.

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

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

Ακόμη τα πτητικά μέταλλα (Cd, Zn, Hg, Pb) εκπέμπονται από αέρια καπνοδόχων, και οι υπάμενες τέφρες περιέχουν αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις από As, Se και Cr, τα οποία μπορούν να κατακρημνιστούν σε νερό και χώμα με ξηρή απόθεση (Γκέκας Β. Et al, 2002).

Η ύλη εκτός από τα θρεπτικά συστατικά (νιτρικά, φωσφορικά, υψηλό οργανικό φορτίο κ.α.) που περιέχει, έχει και αρκετά, βλαβερά για το περιβάλλον, βαρέα μέταλλα τα οποία πρέπει να απομακρυνθούν πριν την τελική της απόθεση.

Επίσης, εκτός του ότι δυσχεραίνουν σημαντικά τις διαδικασίες επεξεργασίας της λάσπης, ταυτόχρονα η τοξική τους δράση δημιουργεί τεράστια προβλήματα στο περιβάλλον και σε όλη την έμβια ύλη. Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στους ζώντες οργανισμούς οφείλεται στη δηλητηρίαση των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό χημικών ενώσεων των μεταλλοϊόντων με τις δραστικές ομάδες των οργανικών μορίων των ενζύμων. Δεδομένου του μεγάλου αριθμού ενζύμων στα κύτταρα των ζωντανών οργανισμών είναι φανερές οι επιπτώσεις των βαρέων μετάλλων στην υγεία τους. Γι' αυτό το λόγο έχουν οριστεί κάποια μέγιστα επίπεδα συγκέντρωσής τους στο περιβάλλον, τα οποία αν ξεπεραστούν μπορούν να προκαλέσουν κίνδυνο στην υγεία των ζώντων οργανισμών. Τα μέγιστα επίπεδα ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα, όπως έχουν οριστεί από την Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας των ΗΠΑ, παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 (EPA, 2006).

**Πίνακας 4.1:** Μέγιστα Επίπεδα Ρύπανσης των προδιαγραφών του πόσιμου νερού για μέταλλα (Πηγή: EPA)

<b>ΜΕΤΑΛΛΑ</b>	<b>MCL (mg/l)</b>
αντιμόνιο	0.006
αρσενικό	0.010
βάριο	2
βηρύλλιο	0.004
κάδμιο	0.005
χρώμιο	0.1
χαλκός	1,3
μόλυβδος	0.015
υδράργυρος	0.002



σελήνιο	0.05
θάλλιο	0.002

Ήταν λοιπόν φυσικό, η εξεύρεση μεθόδων απομάκρυνσης των βαρέων μετάλλων από τα απόβλητα και την ιλύ, να αποτελέσει αντικείμενο έρευνας πολλών επιστημόνων. Μία από αυτές τις μεθόδους είναι η τεχνική εκχύλισης, κατά την οποία η ρυπασμένη ιλύς αναμιγνύεται έντονα με το διαλύτη, διαχωρίζεται, εκπλένεται και καθώς τα μέταλλα έχουν μεταφερθεί στην υγρή φάση του διαλύτη, είναι πλέον καθαρή. Στη συνέχεια το εκχύλισμα επεξεργάζεται για να ανακτηθούν τα μέταλλα και ο διαλύτης.

Όταν η συγκέντρωσή τους υπερβαίνει τα ανώτερα επιτρεπτά όρια για το νερό αποτελούν σοβαρή πηγή ρύπανσης,. Τα χαμηλότερα όρια ανίχνευσης και η ακρίβεια των αναλυτικών μεθόδων μείωσαν σε μεγάλο βαθμό αυτό που ορίζεται ως 'συγκέντρωση προέλευσης' (background concentration).

Η βελτίωση των αναλυτικών ποσοτικοποιήσεων επηρέασε τη βάση των κυβερνητικών διατάξεων για τα βαρέα μέταλλα και φυσικά αύξησε τη σημασία των μαθηματικών μοντέλων. Επομένως είναι απαραίτητος ο προσδιορισμός της ανώτερης επιτρεπτής συγκέντρωσης βαρέων μετάλλων κατά την εναπόθεση φορτίου αποβλήτων από τις βιομηχανίες και τις κοινότητες (Schnoor, 2003).

#### **4.2 Τοξική δράση βαρέων μετάλλων**

Ο κυριότερος μηχανισμός της τοξικής δράσης των βαρέων μετάλλων είναι η αναστολή των ενζυμικών συστημάτων κατά το σχηματισμό συμπλόκων μεταξύ των μεταλλοϊόντων και των ενεργών ομάδων των ενζύμων. Αν ληφθεί υπόψη ο μεγάλος αριθμός των ενζύμων στα ζώντα κύτταρα, τότε το εύρος της τοξικής δράσης είναι πολύ μεγάλο. Μέταλλα που προκαλούν τοξικές δράσεις επιδρούν σε ένα πολύ ευρύ φάσμα ενεργών ομάδων ενζύμων, ιδιαίτερα σε αμινο-, ιμινο- και σουλφυδρυλο-ομάδες. Με αυτόν τον τρόπο παρεμποδίζουν ή αναστέλλουν τη δράση πολλών ενζύμων.

Φυσικά υπάρχουν και άλλοι λόγοι για την τοξική δράση των στοιχείων αυτών. Τοξικά στοιχεία που εμφανίζονται με τη μορφή ανιόντων (π.χ. αρσενικά, αντιμονιακά, βορικά ιόντα) μπορούν να δράσουν ως “αντιμεταβολίτες” παίρνοντας τη θέση των φωσφορικών ή νιτρικών ιόντων. Μπορούν επίσης να σχηματίσουν με τα κύρια προϊόντα του μεταβολισμού σταθερά ιζήματα ή σύμπλοκα. Αντιδρούν τέλος με τις μεμβράνες των κυττάρων περιορίζοντας τη διαπερατότητά τους (π.χ. τα μέταλλα Cd, Cu, Pb) με αποτέλεσμα να παρεμποδίζεται ή να διακόπτεται τελείως η μεταφορά Na, K, Cl ή οργανικών μορίων διαμέσου της μεμβράνης.

Οι οργανομεταλλικές ενώσεις σε σύγκριση με το μεταλλικό ιόν τους είναι άλλοτε περισσότερο (όπως στην περίπτωση του αιθυλοχλωριούχου υδράργυρου) και άλλοτε λιγότερο (όπως στην περίπτωση της σαλικυλικής αλδοξίμης του Cu) τοξικές.

Τα μεθυλιωμένα παράγωγα είναι πολύ πιο τοξικά και επικίνδυνα από τα απλά ιόντα τους. Η μεθυλίωση των μεταλλικών ιόντων είναι μια πολύπλοκη βιοχημική διαδικασία η οποία περιλαμβάνει πολλούς μηχανισμούς. Στους περισσότερους από αυτούς παρατηρείται συμμετοχή της μεθυλοκοβαλαμίνης ( $\text{CH}_3 - \text{B}_{12}$ ). Αν χορηγηθούν σε ένα οργανισμό συγχρόνως αρκετές από τις τοξικές ενώσεις των μετάλλων, τότε προστίθεται συνήθως η δράση τους. Σύμφωνα με ορισμένες έρευνες για μερικούς συνδυασμούς μετάλλων (Ni+Zn, Cu +Zn, Cu+Cd), έχει παρατηρηθεί μια αύξηση της τοξικής δράσης μέχρι και σε πενταπλάσια τιμή από εκείνη που προκύπτει από την άθροιση των επιμέρους δράσεων (Schnoor, 2003).

### 4.3 Σωματιδιακά μέταλλα

Τα βαρέα μέταλλα έχουν την τάση να σχηματίζουν ισχυρά σύμπλοκα σε διάλυμα και επίσης επιφανειακά σύμπλοκα με τους ίδιους υποκαταστάτες στα σωματίδια. Έτσι προκύπτει η δυσκολία διαχωρισμού των διαλυμένων μετάλλων από τα προσροφημένα, βάση των μοντέλων χημικής ισορροπίας.

Οι αναλυτικοί χημικοί ορίζουν ως “διαλυτά συστατικά” όλα αυτά που περνάνε από φίλτρο μεμβράνης διαμέτρου 0,45μm, ορισμός ο οποίος δεν είναι απολύτως ακριβής λόγω του ότι πολλά κολλοειδή και μακρομόρια μπορούν να περάσουν από το φίλτρο. Έτσι οι συγκεντρώσεις των διαλυμένων μετάλλων προκύπτουν

μεγαλύτερες από τις κανονικές. Παρόλα αυτά ο ορισμός είναι αποδεκτός από τις κυβερνητικές διατάξεις και χρησιμοποιείται για την απόκτηση συγκρίσιμων δεδομένων πεδίου για τα περιβαλλοντικά προβλήματα.

Σε ερευνητικό επίπεδο γίνονται προσπάθειες για την εύρεση αναλυτικών τεχνικών που θα εξασφαλίζουν ακριβέστερα αποτελέσματα. Οι μέθοδοι στηρίζονται στην απομάκρυνση των κolloειδών από τα δείγματα και στην προσπάθεια εξασφάλισης πολύ καθαρών αναλυτικών διαδικασιών, ώστε να αποφεύγεται η επιμόλυνση του δείγματος.

Το ποσοστό των μετάλλων που είναι διαλυμένα σε σχέση με το ποσοστό των μετάλλων που είναι προσροφημένα στα σωματίδια, δίνεται από το συντελεστή κατανομής  $K_d$ . Ο συντελεστής κατανομής  $K_d$  είναι ένα εμπειρικό μέγεθος, βάση του οποίου τα μέταλλα που συνδέονται με κolloειδή και διαπερνούν το φίλτρο, θεωρούνται “διαλυμένα συστατικά”. Όσο μεγαλύτερη είναι η συγκέντρωση των αιωρούμενων σωματιδίων στο δείγμα του ύδατος, τόσο μεγαλύτερη θα είναι η συγκέντρωση των κolloειδών που περνάει από το φίλτρο.

#### 4.4 Επιφανειακά Σύμπλοκα

Εκτός από τη συμπλοκοποίηση στην υγρή φάση από οργανικούς και ανόργανους υποκαταστάτες, τα μεταλλικά ιόντα μπορούν να σχηματίσουν επιφανειακά σύμπλοκα με τα σωματίδια στα φυσικά ύδατα. Το φαινόμενο αυτό έχει διάφορες ονομασίες όπως επιφανειακή συμπλοκοποίηση (surface complexation), ιοντοεναλλαγή (ion exchange), προσρόφηση (adsorption), δεσμός μετάλλου – σωματιδίου (metal – particle binding) και καθαρισμός μετάλλων από σωματίδια (metals scavenging by particles).

Η συμπλοκοποίηση στην επιφάνεια είναι διεργασία ανάλογη με αυτή στην υγρή φάση. Τα σωματίδια στα φυσικά ύδατα είναι πολλά και ποικίλου μεγέθους και περιλαμβάνουν ένυδρα οξείδια, σωματίδια αργίλου, οργανικά υπολείμματα και μικροοργανισμούς.

Τα κolloειδή με μέγεθος μικρότερο του 1μm, είναι γενικά σταθερά σε αιώρηση και δεν καθιζάνουν στα φυσικά ύδατα εκτός από την περίπτωση της συσσωμάτωσης.

Τα αιωρούμενα σωματίδια με μέγεθος μεγαλύτερο από 4μm καθιζάνουν εύκολα, συμπεριλαμβανομένων μερικών μικροφυκών, σωματίδια ασβεστίτη, ένυδρα οξειδία και χαλαζία. Τα σωματίδια συμπεριλαμβανομένων και των ένυδρων οξειδίων του σιδήρου ( $\text{FeOOH}_{(s)}$ ) ασκούν μεγάλη επίδραση στον έλεγχο της συγκέντρωσης των μεταλλικών ιχνοστοιχείων στα φυσικά ύδατα. Παρέχουν επιφάνειες για συμπλοκοποίηση μεταλλικών ιόντων, αντιδράσεις οξέων βάσεων και προσρόφηση ανιόντων.

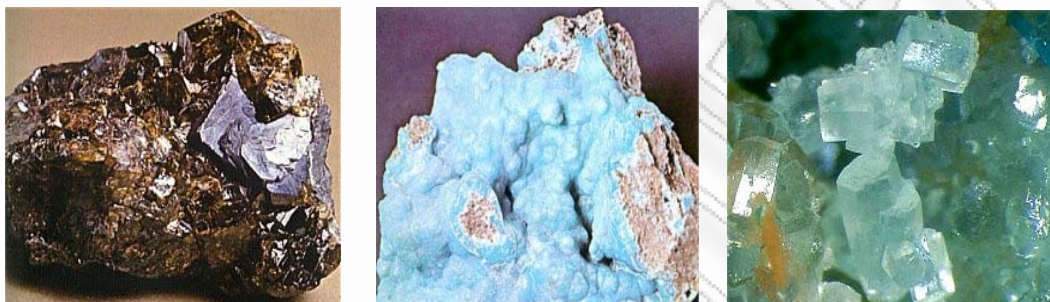
Το  $\text{FeOOH}_{(s)}$  βρίσκεται παντού στο περιβάλλον και μπορεί να σχηματίζει κατακρημνίσματα στις επιφάνειες άλλων σωματιδίων δημιουργώντας έτσι πολλές επιφάνειες για καθαρισμό των μετάλλων, αντίθετα με το κλάσμα του στοιχειακού σιδήρου που βρίσκεται στα αιωρούμενα ιζήματα.

#### 4.5 Ψευδάργυρος

Ο ψευδάργυρος είναι το εικοστό πέμπτο πιο άφθονο στοιχείο στη φύση και αποτελεί το 0,02% του βάρους του φλοιού της γης. Έγινε γνωστός στην Ινδία και στην Κίνα πριν από τον 15ο αιώνα ενώ η ονομασία είναι γερμανικής προέλευσης από τη λέξη "zink" που σημαίνει "τσίνγκος" (υποδηλώνει συγγένεια με το "zinn": κασσίτερος).

Ο ψευδάργυρος είναι ένα χαλκόφιλο στοιχείο σαν το χαλκό και το μόλυβδο, και ιχνοστοιχείο στα περισσότερα πετρώματα. Ο ψευδάργυρος σπάνια υπάρχει στη φύση στη μεταλλική του κατάσταση αλλά περιέχεται σε πολλά μέταλλα ως βασικό συστατικό και μπορεί να ανακτηθεί από αυτά με οικονομικό τρόπο. Τα μέσα επίπεδα Zn σε εδάφη και πετρώματα αυξάνονται συνήθως με την εξής σειρά: άμμος (10-30mg/kg), γρανίτης (50mg/kg), άργιλος (95mg/kg) και βασάλτιο (100mg/kg). Ο σφαλερίτης είναι το πιο σημαντικό μετάλλευμα και η κύρια πηγή για την παραγωγή ψευδαργύρου ενώ πιο σπάνιο ορυκτό του ψευδαργύρου είναι ο βιλλεμίτης. Ο σμιθσονίτης και ο ημιμορφίτης εξορύσσονταν εντατικά πριν την ανάπτυξη της διαδικασίας επίπλευσης. Οι κυριότερες προσμίξεις Zn είναι με σίδηρο (1-14%),

κάδμιο (0.1-0.6%) και μόλυβδο (0.1-2%) ανάλογα με την τοποθεσία του κοιτάσματος. Ο ορείχαλκος (ή μπρούντζος ψευδαργύρου) είναι κράμα χαλκού-ψευδαργύρου γνωστό από την αρχαιότητα. Με τον ορείχαλκο κατασκευάζονταν σκληρότερα και ανθεκτικότερα εργαλεία και όπλα σε σχέση με εκείνα από καθαρό χαλκό. Στην Ελλάδα, ορυκτά του ψευδάργυρου βρίσκονται στο Λαύριο και στο νησί Θάσο.



Εικόνες 4.1 έως 4.3: Από αριστερά προς τα δεξιά: σφαλερίτης, σμιθσονίτης, βιλλεμίτης

Ο ψευδάργυρος βρίσκεται επίσης τόσο στο φυτικό κόσμο (δημητριακά), όσο και στο ζωικό (γάλα, συκώτι) και αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για τη διατήρηση κάθε μορφής ζωής. Υποκινεί τη δραστηριότητα περίπου 100 ενζύμων, τα οποία είναι ουσίες που προωθούν τις βιοχημικές αντιδράσεις στο ανθρώπινο σώμα.

Έχει εκτιμηθεί ότι 3000 από τις εκατοντάδες χιλιάδες πρωτεΐνες του ανθρώπινου σώματος, περιέχουν ψευδάργυρο. Επιπρόσθετα, υπάρχουν πάνω από 12 τύποι κυττάρων στο ανθρώπινο σώμα που περιέχουν ιόντα ψευδαργύρου, ο ρόλος των οποίων, στη φαρμακευτική και την υγεία, μελετάται συστηματικά τα τελευταία χρόνια. Τα εγκεφαλικά κύτταρα των θηλαστικών περιέχουν ψευδάργυρο, καθώς επίσης οι σιελογόνοι αδένες, ο προστάτης και το έντερο.

Υποστηρίζει ένα υγιές ανοσοποιητικό σύστημα, είναι απαραίτητος στη θεραπεία πληγών, βοηθά στη διατήρηση της αίσθησης του σώματος της γεύσης και της μυρωδιάς, και απαιτείται για τη σύνθεση DNA. Ο ψευδάργυρος υποστηρίζει επίσης την κανονική ανάπτυξη και την εξέλιξη κατά τη διάρκεια της εγκυμοσύνης, της παιδικής ηλικίας, και της εφηβείας.

Κλινικές μελέτες έχουν ανακαλύψει ότι ο ψευδάργυρος, σε συνδυασμό με άλλα αντιοξειδωτικά, μπορεί να καθυστερεί τους παράγοντες γήρανσης, αλλά η επιρροή

είναι πολύ μικρή και όχι κλινικά σημαντική. Πρόσφατα αποδείχθηκε ότι η εντατική παροχή ψευδαργύρου οχυρώνει τον οργανισμό έναντι του ιού της γρίπης. Η συντήρηση εδάφους αναλύει την βλαστική αναρρόφηση του φυσικού ψευδαργύρου σε πολλούς τύπους εδαφών.

#### 4.5.1 Φυσικές και χημικές ιδιότητες

Ο καθαρός ψευδάργυρος είναι γαλαζο-άσπρος και γυαλιστερός όταν λειαίνεται. Είναι μέταλλο με ατομικό αριθμό 30 και ατομικό βάρος 65,38. Έχει θερμοκρασία τήξης  $419,58^{\circ}\text{C}$  και θερμοκρασία βρασμού  $907^{\circ}\text{C}$ . Τα χαρακτηριστικά του παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακα 4.2.

**Πίνακας 4.2:** Χαρακτηριστικά Ψευδάργυρου

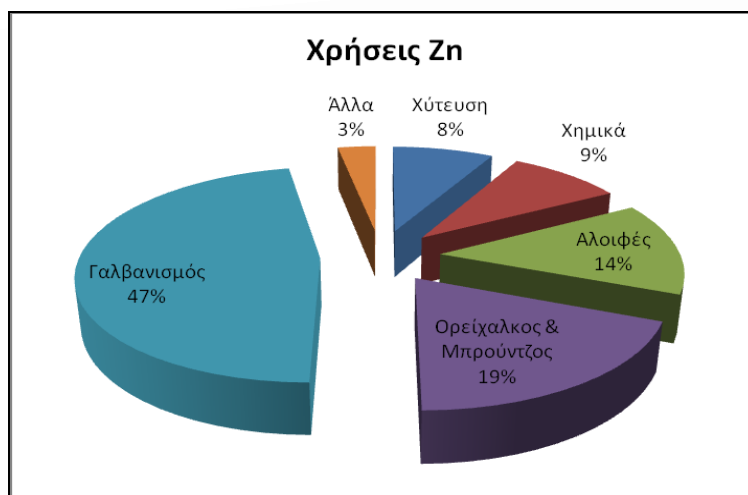
Χημικό σύμβολο	Zn
Ατομικός αριθμός	30
Χημική σειρά	Μεταβατικά μέταλλα
Πυκνότητα	$7140\text{kg/m}^3$
Χρώμα	Ασημίζον μπλε-γκρί
Σημείο τήξης	$420^{\circ}\text{C}$
Σημείο βρασμού	$907^{\circ}\text{C}$
Θερμότητα εξάτμισης	$115.3\text{ kJ/mol}$
Θερμότητα τήξης	$7.3\text{ kJ/mol}$
Ειδική θερμότητα	$390\text{ J/(kg.K)}$
Ηλεκτρική αγωγιμότητα	$16.6 \cdot 10^6(\text{m.ohm})$
Θερμική αγωγιμότητα	$116\text{ W(m.K)}$

Ο ψευδάργυρος παρουσιάζει μια ισχυρή τάση να αντιδρά με όξινες, αλκαλικές και ανόργανες ενώσεις. Επίσης, χαρακτηρίζεται από χαμηλή έως μέτρια σκληρότητα και κρυσταλλώνεται σε μια παραμορφωμένη εξαγωνική κρυσταλλική δομή μέγιστης

πυκνότητας. Σε συνηθισμένες θερμοκρασίες το μέταλλο είναι πολύ εύθραυστο για να τυλιχθεί αλλά γίνεται ελατό και όλκιμο όταν θερμαίνεται στους 100–150 °C, ενώ σε θερμοκρασία >2000°C γίνεται εύθραυστος, ώστε να μπορεί να γίνει σκόνη. Προσβάλλεται από τον υγρό αέρα, αλλά πάλι μόνο επιφανειακά, γιατί καλύπτεται από λεπτό στρώμα από βασικό ανθρακικό ψευδάργυρο.

#### 4.5.2 Χρήσεις

Ο ψευδάργυρος είναι το τέταρτο μέταλλο που χρησιμοποιείται περισσότερο στον κόσμο μετά το σίδηρο, το αλουμίνιο και το χαλκό. Χρησιμοποιείται κυρίως ως προστατευτική επικάλυψη σε άλλα μέταλλα, όπως ο σίδηρος και το ασάλι προκειμένου να προφυλαχθούν από τη σκουριά. Χρησιμοποιείται επίσης με τη μορφή ελασμάτων για την κάλυψη του εσωτερικού ψυγείων, για τη στέγαση, για την κατασκευή σωλήνων, δεξαμενών, στην τυπογραφία, για την κατασκευή φωτογραφιών κλισέ (τσιγκογραφία) κλπ. Καθώς υπολείπεται σε αντοχή, συχνά αναμειγνύεται με άλλα μέταλλα, π.χ. το αλουμίνιο, το μαγνήσιο, το χαλκό και το τιτάνιο προκειμένου να εμπλουτιστεί με μια ποικιλία ιδιοτήτων. Άλλες σημαντικές εφαρμογές του συναντάμε στην κατασκευαστική βιομηχανία, στη χύτευση και σε άλλα κράματα (ορείχαλκος, μπρούντζος). Η σκόνη του ψευδάργυρου χρησιμοποιείται ευρέως ως καταλύτης. Επίσης χρησιμοποιείται ως μέσο αναγωγής και καταβύθισης στην οργανική και αναλυτική χημεία. Οι ανόργανες ενώσεις του Zn έχουν διάφορες εφαρμογές π.χ. σε εξοπλισμούς αυτοκινήτων και σε μπαταρίες αποθήκευσης και ξηρού στοιχείου. Ο χλωριούχος, θειούχος και θειϊκός ψευδάργυρος βρίσκουν οδοντιατρικές, ιατρικές και οικιακές εφαρμογές. Το οξειδίο του ψευδαργύρου χρησιμοποιείται συχνά σε αλοιφές, πούδρες και άλλα ιατρικά σκευάσματα. Τα άλατα του ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται ως διαλυτικά μέσα σε φαρμακευτικά είδη. Οι οργανικές ενώσεις του ψευδαργύρου βρίσκουν εφαρμογή σε μυκητοκτόνα, τοπικά αντιβιοτικά και λιπαντικά. Τα σαπούνια ψευδαργύρου χρησιμοποιούνται ως ξηραντικά λιπαντικά και μέσα επιπάσεως για τα ελαστικά και ως αδιαβροχοποιητές για υφάσματα, χαρτί και σκυρόδεμα. Το φωσφίδιο του ψευδαργύρου είναι ιδιαίτερα δηλητηριώδες εξαιτίας της απελευθέρωσης αερίου φωσφίνης και χρησιμοποιείται σε δηλητήρια ποντικών. Η κατανομή των βασικών χρήσεων του ψευδάργυρου απεικονίζεται στο Σχήμα 4.1.

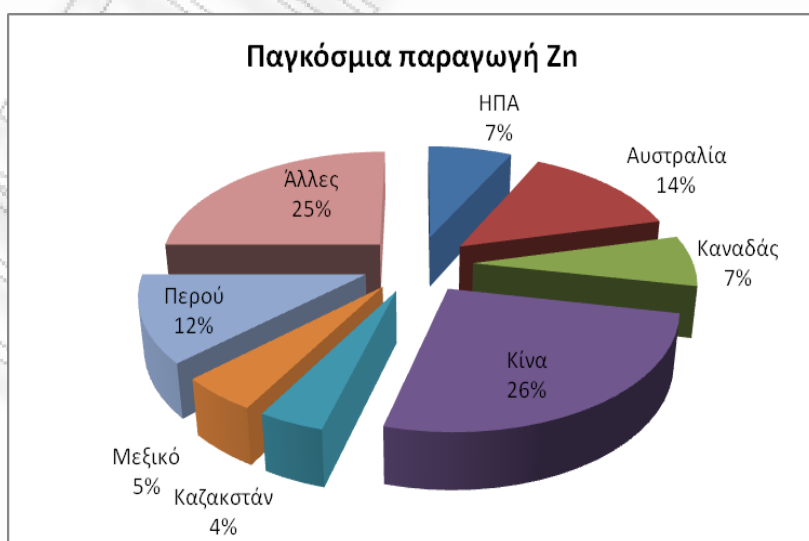


Σχήμα 4.1: Χρήσεις ψευδάργυρου (Πηγή: London Metal Exchange)

#### 4.5.3 Ανθρωπογενείς πηγές

Οι ανθρωπογενείς και οι φυσικές πηγές του ψευδαργύρου είναι εφάμιλλης σπουδαιότητας. Οι κύριες ανθρωπογενείς πηγές είναι η εξόρυξη, η παραγωγή ψευδαργύρου, η παραγωγή σιδήρου και χάλυβα, η διάβρωση γαλβανισμένων κατασκευών, η καύση άνθρακα και καυσίμων, η διάθεση αποβλήτων και η αποτέφρωση, και η χρήση λιπασμάτων και φυτοφαρμάκων που περιέχουν ψευδάργυρο.

Ο σμιθσονίτης, χρησιμοποιείται για την παραγωγή ορείχαλκου από το 1400. Στην Ευρώπη, η παραγωγή ψευδάργυρου ξεκίνησε το 1743. Η κατανομή της παγκόσμιας παραγωγής ψευδάργυρου παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.2.



Σχήμα 4.2: Παγκόσμια κατανομή παραγωγής ψευδάργυρου (USGS, 2008)



Τα στατιστικά στοιχεία για την εξόρυξη του μεταλλεύματος, την παραγωγή και κατανάλωση του μετάλλου για το έτος 2004 συνοψίζονται στον Πίνακα 4.3.

**Πίνακας 4.3:** Παραγωγή και κατανάλωση Zn για το 2004, σε χιλιάδες τόνους (International Lead and Zinc Study Group, 2006)

Ψευδάργυρος	Παγκοσμίως	Ευρώπη	Ελλάδα
Παραγωγή μεταλλεύματος	9664	1021	-
Παραγωγή μετάλλου	10158	2721	
Κατανάλωση μετάλλου	10457	2830	29

#### 4.5.4 Εκπομπές ψευδαργύρου στο περιβάλλον

Η μεγαλύτερη φυσική εκπομπή ψευδαργύρου προκύπτει από τη διάβρωση του εδάφους. Ως αποτέλεσμα των καιρικών συνθηκών, σχηματίζονται διαλυτές ενώσεις ψευδαργύρου οι οποίες μπορούν να διαχυθούν στο νερό. Οι παγκόσμιες εκπομπές στην ατμόσφαιρα οφείλονται κυρίως σε σωματίδια εδάφους που έχουν παρασυρθεί από τον αέρα, σε πυριγενείς εκπομπές και σε δασικές φωτιές. Άλλες φυσικές πηγές Zn στον αέρα αποτελούν οι βιογενείς εκπομπές και οι ψεκασμοί θαλασσινού άλατος.

Κατά τη διάρκεια της εξόρυξης, οι απώλειες ψευδαργύρου στην ατμόσφαιρα υπολογίζονται να φτάνουν τα 100g ανά τόνο εξορυσσόμενου ορυκτού, κυρίως μέσω του χειρισμού των ορυκτών και των συμπυκνωμάτων και από τη διάβρωση του σωρού των καταλοίπων. Οι εκπομπές από τη βιομηχανία μη σιδηρούχων μετάλλων αποτελούν το μεγαλύτερο ποσοστό του εκπεμπόμενου ψευδαργύρου (50-70%). Η παραγωγή τσιμέντου ευθύνεται για την εκπομπή 1780-17800 τόνους Zn το χρόνο, ενώ η χρήση φωσφορικών λιπασμάτων συνεισφέρει στις εκπομπές με 1370-6850 τόνους το χρόνο.

Οι ανθρωπογενείς εισοδοί ψευδαργύρου στα υδατικά οικοσυστήματα από τις εξορυκτικές και τις κατασκευαστικές διεργασίες (παραγωγή ψευδαργύρου, σιδήρου, χημικών, πολτού και χαρτιού, και πετρελαϊκών προϊόντων) ανέρχονται σε

33000-178000 τόνους/χρόνο. Επιπλέον 15000-81000 τόνους/χρόνο προέρχονται από τα οικιακά απόβλητα, 21000-58000 τόνοι/χρόνο από ατμοσφαιρική κατακρήμνιση και 21000-58000 τόνοι/χρόνο από την απόρριψη λάσπης λυμάτων.

Σε ετήσια βάση, υπολογίστηκε ότι 1-3 εκατομμύρια τόνοι Zn που προέρχονται από τις διεργασίες εξόρυξης και τήξης αποθέτονται στο έδαφος παγκοσμίως. Επιπρόσθετα,  $689-2054 \times 10^3$  τόνοι/χρόνο απελευθερώνονται στο έδαφος από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, 260-1100 τόνοι /χρόνο από τη χρήση λιπασμάτων και  $49-135 \times 10^3$  τόνοι το χρόνο από ατμοσφαιρική κατακρήμνιση. Ωστόσο, ένα σημαντικό ποσοστό εκπομπών Zn αντιπροσωπεύεται από απόβλητα που περιέχουν ψευδάργυρο, όπως γεωργικά και ζωικά απόβλητα, λάσπη λυμάτων και ιπτάμενη τέφρα, τα οποία συνεισφέρουν με  $640-1914 \times 10^3$  τόνους το χρόνο (Nriagu & Pacyna, 1988).

Ορισμένες οικιακές εκπομπές ψευδάργυρου είναι φυσικής προέλευσης, π.χ. όπως στο νερό της βρύσης και στα τρόφιμα ενώ άλλες είναι ανθρωπογενούς προέλευσης όπως οι γαλβανισμένοι σωλήνες νερού, τα καλλυντικά, τα φαρμακευτικά κ.α..

#### 4.5.5 Συγκεντρώσεις ψευδάργυρου στο περιβάλλον

Ο ψευδάργυρος συναντάται ευρέως σε περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα. Οι συγκεντρώσεις σε εδαφικά ιζήματα και γλυκά νερά επηρεάζονται σημαντικά από τοπικές και ανθρωπογενείς επιρροές και επομένως ποικίλουν σημαντικά. Στα φυσικά επιφανειακά ύδατα, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου είναι συνήθως κάτω από 10  $\mu\text{g/l}$  και στα υπόγεια νερά περίπου 10-40  $\mu\text{g/l}$ . Στο νερό της βρύσης, η συγκέντρωση του ψευδαργύρου μπορεί να είναι πολύ υψηλότερη λόγω της έκπλυσής του από τις σωληνώσεις και τα εξαρτήματα. Οι συγκεντρώσεις του σε εδάφη είναι συνήθως 10-300  $\text{mg/kg}$  ξηρό βάρος (dry weight, DW) και έως 300  $\text{ng/m}^3$  στον αέρα. Τα αυξημένα επίπεδα συγκέντρωσης είναι δυνατό να οφείλονται στη φυσική ύπαρξη εμπλουτισμένων με ψευδάργυρο ορυκτών, σε ανθρωπογενείς πηγές ή σε αβιοτικές και βιοτικές διαδικασίες. Σε δείγματα που έχουν μολυνθεί ανθρωπογενώς, παρατηρούνται επίπεδα ψευδαργύρου έως και 4  $\text{mg/litre}$  στο νερό, 35  $\text{g/kg}$  στο έδαφος, 15  $\mu\text{g/litre}$  στις εκβολές ποταμών και  $8 \mu\text{g/m}^3$  αέρα.

Οι συγκεντρώσεις ψευδαργύρου σε αντιπροσωπευτικούς οργανισμούς κατά τη διάρκεια έκθεσης σε υδατοδιαλυτό ψευδάργυρο αποτυπώνονται σε μια κλίμακα τιμών 200-2000 mg/kg.

Οι συγκεντρώσεις σε φυτά και ζώα είναι υψηλότερες κοντά σε ανθρωπογενείς σημειακές πηγές μόλυνσης ψευδαργύρου. Οι διακυμάνσεις της περιεκτικότητας ψευδαργύρου ανάμεσα στα είδη είναι σημαντικές. Για παράδειγμα, ανάλογα με το στάδιο ζωής, το φύλο, την εποχή, τη διατροφή και την ηλικία διαφέρουν τα επίπεδα ανάμεσα στα είδη. Τα φυσιολογικά επίπεδα ψευδαργύρου στις περισσότερες καλλιέργειες και στους βοσκότοπους είναι της κλίμακας των 10-100 mg/kg dw. Μερικά φυτά είναι συσσωρευτές ψευδαργύρου, αλλά το μέγεθος της συσσώρευσης στους ιστούς των φυτών ποικίλλει ανάλογα με τις ιδιότητες του φυτού αλλά και του εδάφους. Η προσθήκη βελτιωτικών εδάφους όπως ο ασβέστης, ο ζεόλιθος, ο βερμικουλίτης, ο μπεντονίτης, ο βερινγίτης (ως τροποποιημένος άργιλος) και άλλων αργιλικών ορυκτών και προϊόντων, όπως οι επιλεκτικοί εναλλάκτες κατιόντων μπορούν να μειώσουν την κινητικότητα του Zn και την προσρόφηση του από φυτά που καλλιεργούνται σε μολυσμένα εδάφη.

Μηδαμινές ποσότητες ψευδαργύρου εισπνέονται από τον ατμοσφαιρικό αέρα, αλλά σημειώνεται ένα ευρύ πεδίο τιμών όσον αφορά την έκθεση σε σκόνες και καπνούς ψευδαργύρου και ενώσεων αυτού σε χώρους εργασίας (WHO, 2001).

#### 4.5.5.1 Συγκεντρώσεις ψευδάργυρου στο νερό

Το pH στα περισσότερα γλυκά νερά βρίσκεται σε επίπεδα που είναι κρίσιμα για την προσρόφηση των βαρέων μετάλλων σε σωματίδια. Μια αλλαγή της τάξης του 0.5 μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα το μεγαλύτερο ποσοστό του Zn να βρίσκεται σε προσροφούμενη ή σε εκροφούμενη μορφή. Αυξημένες συγκεντρώσεις Zn παρατηρούνται σε περιοχές πλούσιες σε μεταλλεύματα (White & Driscoll, 1987). Το οργανικό υλικό παίζει σημαντικό ρόλο στη δέσμευση του Zn στο γλυκό νερό, ιδιαίτερα σε υψηλές τιμές pH (> 6.5). Οι χωρικές και εποχικές διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις του μετάλλου δεν είναι μεγάλης σημασίας. Απότομες και μεγάλες

αυξήσεις των συγκεντρώσεων παρατηρούνται κατά το λιώσιμο των πάγων, αλλά είναι μειωμένες στο λιωμένο νερό στα ποτάμια και στην επιφάνεια των λιμνών.

Οι *Patterson et al.* απέδειξαν ότι το υδροξείδιο του ψευδαργύρου ιζηματοποιείται γρηγορότερα από τα βιομηχανικά λύματα σε σχέση με τον ανθρακικό ψευδάργυρο. Η ελάχιστη διαλυτή συγκέντρωση Zn που αναφέρθηκε ήταν 0.25g/l σε pH 9.5. Η επεξεργασία της εκροής με ανθρακικό αύξανε μόνο το ποσό των διαλυμένων στερεών.

Πολλά προσροφητικά υλικά έχουν μελετηθεί για την ικανότητά τους να κατακρατούν το Zn από υδατικά διαλύματα (Dimirkou, 2007). Μερικά παραδείγματα αναφέρονται στον Πίνακα 4.4 που ακολουθεί.

**Πίνακας 4.4:** Προσροφητικές ικανότητες ορισμένων ορυκτών για το Zn (Dimirkou, 2007)

Ορυκτά	Προσροφητική Ικανότητα (mg/l)
Na-montmorillonite	3.61
Commercial Zeolite 4A	140.8
Iron Hydrous Oxide Gel	5.86
Kaolinite-Goethite System	2.30
Bentonite	52.9

#### 4.5.5.2 Θεσμικό πλαίσιο για τις συγκεντρώσεις ψευδάργυρου στο νερό

Σύμφωνα με την οδηγία 98/83/EK της Ευρωπαϊκής Επιτροπής για την ποιότητα του πόσιμου νερού, ο ψευδάργυρος δεν περιλαμβάνεται στις χημικές παραμέτρους των οποίων η συγκέντρωσή τους στο πόσιμο νερό ρυθμίζεται από την εν λόγω οδηγία, σε αντίθεση με την προϊσχύουσα οδηγία 80/778/ΕΟΚ για το πόσιμο νερό, η οποία καταργήθηκε από την 98/83/EK. Πιο συγκεκριμένα, στα πλαίσια της οδηγίας 80/778/ΕΟΚ, οριζόταν ένα κατευθυντήριο επίπεδο των 0.1mg/l στις εξόδους των αγωγών άντλησης και/ή επεξεργασίας και των υποσταθμών αυτών και άλλο ένα κατευθυντήριο επίπεδο των 5mg/l για το νερό που έχει παραμείνει για 12 ώρες στις σωληνώσεις και στο σημείο που διατίθεται στον καταναλωτή. Αυτό το όριο

θεσπίστηκε καθώς, έχει παρατηρηθεί ότι πάνω από αυτό το όριο το νερό έχει στυφή γεύση, ιριδισμό και σχηματίζεται ένα αμμώδες ίζημα.

Παράλληλα, η οδηγία 75/440/ΕΟΚ η οποία πραγματεύεται την ποιότητα των επιφανειακών υδάτων που προορίζονται για πόσιμο νερό θέτει όρια συγκέντρωσης για το ψευδάργυρο (κατευθυντήρια και υποχρεωτικά) στα σημεία λήψης του νερού που κυμαίνονται από 0.5 έως 5mg/l ανάλογα με την επεξεργασία που υφίστανται.

Στην πρώτη έκδοση των οδηγιών για την ποιότητα του πόσιμου νερού του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας το 1984, θεσπιζόταν η κατευθυντήρια τιμή για τη συγκέντρωση του ψευδάργυρου των 5mg/l, για λόγους γεύσης. Όμως, σε επόμενη έκδοσή των οδηγιών αυτών το 1993, διατυπώθηκε ότι, λαμβάνοντας υπόψη πρόσφατες μελέτες σε ανθρώπους, ο καθορισμός μιας κατευθυντήριας τιμής δε θεωρήθηκε απαραίτητος τη δεδομένη στιγμή (WHO, 2003). Ωστόσο, συγκεντρώσεις ψευδάργυρου στο πόσιμο νερό άνω των 3mg/l μπορεί να μην είναι αποδεκτές από τους καταναλωτές (WHO, 2006).

Στα πλαίσια της Δράσης για το Ασφαλές Πόσιμο Νερό (Safe Drinking Water Act) που ξεκίνησε το 1996 στις ΗΠΑ, η Αρχή Περιβαλλοντικής Προστασίας (US Environmental Protection Agency, EPA), συμπεριέλαβε το ψευδάργυρο στα δευτερεύοντα πρότυπα για το πόσιμο νερό ως μια μολυσματική ουσία που μπορεί να προκαλέσει αποχρωματισμό του δέρματος ή των δοντιών και να αλλοιώσει τη γεύση, την οσμή ή το χρώμα του πόσιμου νερού και όρισε προαιρετικά ως μέγιστη ποσότητα συγκέντρωσης στο πόσιμο νερό τα 5 mg/l.

Όσον αφορά την περιεκτικότητα του ψευδαργύρου στο ανακτημένο νερό προς άρδευση, η EPA και ο FAO έχουν συμφωνήσει στο ανώτατο όριο των 2mg/l για μακροχρόνια χρήση και 10 g/l για βραχυχρόνια χρήση λόγω του γεγονότος ότι μπορεί να είναι τοξικός σε πολλά φυτά (EPA, 2004; FAO 1994).

Η ελληνική νομοθεσία για την προστασία και τη διαχείριση του νερού αποτελείται, σε ποσοστό μεγαλύτερο από 80%, από την κοινοτική νομοθεσία. Οι κοινοτικές οδηγίες, οι οποίες έχουν ενσωματωθεί στην ελληνική έννομη τάξη, συνήθως με υπουργικές αποφάσεις, ρυθμίζουν την ποιότητα των επιφανειακών νερών από τα

οποία αντλείται πόσιμο νερό (75/440), την ποιότητα του πόσιμου νερού (80/778), την έκχυση επικίνδυνων ουσιών στο υδάτινο περιβάλλον (76/464) και την προστασία των υπόγειων νερών (80/68, 2006/118).

Συγκεκριμένα, η ενσωμάτωση της Οδηγίας 76/464 στην ελληνική νομοθεσία γίνεται με τη Πράξη του Υπουργικού Συμβουλίου 2/1.2.2001 όπου καθορίζονται οι οριακές τιμές ποιότητας στο υδατικό περιβάλλον για το ψευδάργυρο στο 1μg ενώ οι οριακές τιμές προτύπων αποβολής είναι σύμφωνα με την Υπουργική Απόφαση 4859/726/2001, 2.5mg/l την ημέρα και 5 mg/l το μήνα για τις λίμνες και τα ποτάμια και, τέλος, 5mg/l την ημέρα και 10 g/l το μήνα για τα παράκτια ύδατα.

#### 4.5.6 Εντοπισμός και μέτρηση

Όσον αφορά τα περιβαλλοντικά και βιολογικά δείγματα, τα απαραίτητα όρια ανίχνευσης απαιτούν τη χρήση μοντέρνων μεθόδων ανάλυσης με όργανα. Οι παραδοσιακές ογκομετρικές και βαρυμετρικές μέθοδοι δεν είναι ικανοποιητικά ευαίσθητες. Οι φασματοφωτομετρικές μέθοδοι προσφέρουν μεγαλύτερη ευαισθησία, αλλά είναι χρονοβόρες και υπόκεινται σε πολυάριθμες παρεμβάσεις.

Προκειμένου να επιτευχθούν τα απαραίτητα όρια ανίχνευσης, οι φασματοφωτομετρικές μέθοδοι θα απαιτούν συνήθως κάποια μορφή δείγματος προσυγκέντρωσης. Το εφικτό όριο ανίχνευσης συχνά περιορίζεται στην πράξη από την καθαρότητα του αντιδραστηρίου που χρησιμοποιείται.

Οι μέθοδοι με όργανα προσφέρουν ανίχνευση του κάθε στοιχείου σε χαμηλές συγκεντρώσεις. Οι πιο συνηθισμένες είναι η φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης ή εκπομπής (Atomic absorption or emission spectrometry, AAS or AES), η φασματοσκοπική ανάλυση φθορισμού ακτίνων X (X-ray fluorescence, XRF), οι ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές, όπως η πολαρογραφία ή η βολταμετρία και η ανάλυση νετρονικής ενεργοποίησης.

Η φασματοσκοπική ανάλυση φθορισμού ακτίνων X και άλλες μέθοδοι δέσμης σωματιδίων απαιτούν στερεά δείγματα. Το όριο εντοπισμού για το ψευδάργυρο μέσω άμεσης ανάλυσης μικροκυμάτων είναι μόνο 240mg/kg. Όσον αφορά τα υγρά

δείγματα, χρησιμοποιείται η προσυγκέντρωση λόγω προσρόφησης ή συμπλοκοποίησης σε στερεές φάσεις. Μια σχετικά νέα μέθοδος XRF η οποία βασίζεται σε πολωμένες ακτίνες X έχει όριο εντοπισμού για το Zn τα 0.1mg/kg σε βιολογικά υλικά.

Από τις ηλεκτροαναλυτικές τεχνικές, η πολαρογραφία χρησιμοποιείται σπάνια με εξαίρεση την περίπτωση ανάλυσης δειγμάτων υψηλής συγκέντρωσης Zn (<10mg/l), όπως χώνευση ορυκτών. Όσον αφορά συγκεντρώσεις σε φυσικούς υδάτινους αποδέκτες, είναι απαραίτητες οι μέθοδοι stripping βολταμετρικές.

Η συντήρηση του υδατικού δείγματος επιτυγχάνεται με την οξίνιση ώστε το δείγμα να έχει τιμές pH <2 μετά τη διήθηση εάν επιθυμείται η ανίχνευση διαλυτών μετάλλων. Όσον αφορά τον προσδιορισμό ειδικά του ψευδάργυρου, δεν επιτρέπεται η οξίνιση, ενώ η συντήρηση στους 4°C περιορίζει τους μετασχηματισμούς των ειδών και τις απώλειες. Για πολυστοιχειακή ανάλυση, συστήνεται η χρήση ενός καθαρού εργαστηρίου για την αποφυγή μόλυνσης από αιωρούμενα σωματίδια. Γενικά, πρέπει να δίνεται προσοχή στους γενικούς εργαστηριακούς χειρισμούς προκειμένου να αποφευχθούν τα γαλβανισμένα εργαστηριακά εξαρτήματα (ειδικά οι βάσεις των αποστακτήρων και οι σφικτήρες), τα ελαστικά υλικά και τα γάντια με πούδρα καθώς όλα τα παραπάνω περιέχουν ψευδάργυρο (WHO, 2001).

#### 4.5.7 Απομάκρυνση από το νερό

Διάφορες φυσικοχημικές και βιολογικές μέθοδοι έχουν μελετηθεί για τη συμβολή τους στην απομάκρυνση ψευδάργυρου από υδατικά διαλύματα. Αυτές οι τεχνολογικές μέθοδοι περιλαμβάνουν τη χημική καθίζηση, την ιοντοεναλλαγή, την προσρόφηση, τη διήθηση με μεμβράνη, την αντίστροφη ώσμωση, την ηλεκτρική απόθεση και την επίπλευση. Η εφαρμογή κάθε μεθόδου έχει πλεονέκτηματα και μειονεκτήματα. Η καθίζηση, παράγει μεγάλες ποσότητες λάσπης στα διαλύματα (Jandova et al., 2002) ενώ η διήθηση με μεμβράνη, η ιοντοεναλλαγή, η προσρόφηση, η ηλεκτροαπόθεση και η διήθηση είναι δαπανηρές μέθοδοι με συνέπεια την περιορισμένη υιοθέτησή τους (Noble 1995; Sengupta & SenGupta,

1997; Konishi et al. 1996; Bhattacharyya et al. 1998; Babel & Kurniawan, 2003).

Η χρήση προσροφητικών υλικών χαμηλού κόστους οι οποίες παρουσιάζουν υψηλές επιδόσεις στην ιοντοεναλλαγή και την προσρόφηση αποτελούν μια ελκυστική λύση για την απομάκρυνση του ψευδάργυρου. Σε αυτό, συμβάλλει επίσης το γεγονός ότι τα προσροφητικά υλικά χειρίζονται με ευκολία, βρίσκονται σε αφθονία και είναι αβλαβή προς το περιβάλλον.

Ο ενεργός άνθρακας θεωρείται ως ένα αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό λόγω του εκτεταμένου πορώδους και της μεγάλης διαθέσιμης επιφανειακής περιοχής (Shawabkeh et al, 2002; Chen et al, 1997). Ωστόσο, η χρήση του για την απορρύπανση λυμάτων σε αναπτυσσόμενες χώρες αποτελεί μια συμφέρουσα από άποψη κόστους τεχνική.

#### 4.5.7 Επίδραση στους ανθρώπους

Οι διατροφικές τιμές αναφοράς για το ψευδάργυρο ποικίλουν σύμφωνα με τα διατροφικά πρότυπα της χώρας, τις εκτιμήσεις βιοδιαθεσιμότητας για το διατροφικό Zn, το φύλο, την ηλικία και τη φυσική κατάσταση. Οι τιμές αυτές παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.5. Η μέση ημερήσια πρόσληψη Zn από το πόσιμο νερό εκτιμάται να είναι <0.2 mg/ημέρα (WHO, 2001).

**Πίνακας 4.5:** Διατροφικές τιμές αναφοράς Zn ανάλογα με το στάδιο ζωής του ανθρώπου (WHO, 2001)

Στάδιο ζωής	Διατροφικές τιμές αναφοράς (mg/ημέρα)
Βρέφη 0-12 μηνών	3.3 – 5.6
Παιδιά 1 -10 ετών	3.8 – 10
Έφηβοι 11-18 ετών	8.7 – 15
Ενήλικες 19-50 ετών	6.7 – 15
Έγκυες	7.3 – 15
Λεχώνες	11.7 - 19



Παρ' όλο που ο ψευδάργυρος αποτελεί απαραίτητο στοιχείο για ένα υγιή οργανισμό, η υπερβολική δόση μπορεί να καταστεί επιζήμια. Η τοξικότητα ψευδάργυρου από μια κανονική διατροφή είναι ιδιαίτερα απίθανη. Τα μεμονωμένα ξεσπάσματα οξείας τοξικότητας ψευδάργυρου έχουν εμφανιστεί ως αποτέλεσμα της κατανάλωσης τροφίμων ή ποτών που μολύνονται με το ψευδάργυρο που απελευθερώνεται από τα γαλβανισμένα εμπορευματοκιβώτια.

Τα σημάδια της οξείας τοξικότητας ψευδάργυρου είναι κοιλιακός πόνος, διάρροια, ναυτία και έμετος. Δόσεις από 225 έως 450 mg ψευδάργυρου προκαλούν συνήθως έμετο. Ο ηπιότερος γαστρεντερικός κίνδυνος έχει αναφερθεί στις δόσεις από 50 έως 150 mg/ημέρα του συμπληρωματικού ψευδάργυρου. Η πρόκληση πυρετού από την εισπνοή καπνού μετάλλων έχει αναφερθεί μετά από την εισπνοή των καπνών οξειδίων ψευδάργυρου. Ο άφθονος ιδρώτας, η αδυναμία και η γρήγορη αναπνοή μπορούν να αναπτυχθούν μέσα σε 8 ώρες από την εισπνοή οξειδίων ψευδάργυρου και να διατηρηθούν για 12-24 ώρες αφότου ολοκληρωθεί η έκθεση. Χρόνια υπερδοσολογία ψευδάργυρου, που κυμαίνεται από 100-300 mg/ημέρα μπορεί να προκαλέσει χαλκοπενία και αλλοιώσεις στην ανοσοαπόκριση.

Η υπερβολική απορρόφηση ψευδαργύρου μπορεί, επίσης, να καταστείλει την απορρόφηση του σιδήρου. Από την άλλη, τα ελεύθερα ιόντα ψευδαργύρου σε διάλυμα είναι υψηλής τοξικότητας για τα φυτά, τα ασπόνδυλα, και ακόμα για τα σπονδυλωτά ψάρια.

Μετά από διαβούλευση εμπειρογνομώνων του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (WHO), του Οργανισμού Τροφίμων και Γεωργίας των Ηνωμένων Εθνών (FAO) και της Διεθνούς Αρχής Ατομικής Ενέργειας (IAEA) ορίστηκαν τα ανώτατα όρια για τις δόσεις ψευδάργυρου. Αυτά βασίστηκαν στην παρατήρηση ότι 60mg/ημέρα συμπληρωματικού Zn είχαν ως αποτέλεσμα δυσμενείς αλληλεπιδράσεις με άλλα θρεπτικά συστατικά, και έτσι θεωρήθηκε ότι οι δόσεις δεν πρέπει να υπερβαίνουν αυτό το ποσό. Αφού συνυπολόγισαν ένα 25% πιθανής διακύμανσης στις δόσεις του πληθυσμού, το ανώτατο όριο για τους ενήλικες άντρες ορίστηκε στα 45mg/ημέρα και το επέκτειναν και στο άλλο φύλο και τις ηλικίες βασιζόμενοι στις διαφορές του ρυθμού μεταβολισμού (WHO/FAO/IAEA, 1996).

Η επιτροπή του Συμβούλιου Τροφίμων και Διατροφής του Ινστιτούτου Ιατρικής Εθνικής Ακαδημίας των ΗΠΑ (FNB/IOM) θέσπισε τα Αποδεκτά Ανώτατα Επίπεδα Πρόσληψης (Tolerable Upper Intake Level, UL) τα οποία αποτελούν το υψηλότερο επίπεδο ημερήσιας πρόσληψης σε θρεπτικά συστατικά που δεν είναι πιθανό να προκαλέσει δυσμενείς επιδράσεις στην υγεία. Τα ανώτατα αυτά επίπεδα βασίστηκαν επίσης σε σχετικές μελέτες όπου υπολογιζόταν η επίδραση των συμπληρωματικών δόσεων στα επίπεδα του χαλκού, αλλά όρισε τα ανώτατα ανεκτά όρια με βάση το Χαμηλότερο Παρατηρούμενο Επίπεδο Δυσμενούς Επίδρασης (Lowest Observed Adverse Effect Level, LOAEL). Στον Πίνακα 4.6 παρουσιάζονται αναλυτικά τα προτεινόμενα ανώτατα όρια για το ψευδάργυρο (FNB/IOM, 2002).

**Πίνακας 4.6:** Προτεινόμενα ανώτατα όρια πρόσληψης ψευδαργύρου  
(Πηγή: WHO/FAO/IAEA, FNB/IOM)

WHO			FNB/IOM		
Ηλικία	Ανώτατο όριο (mg/ημέρα)		Ηλικία	Ανώτατο όριο (mg/ημέρα)	
	Άνδρας	Γυναίκα		Άνδρας	Γυναίκα
0-6 μηνών	-		0-6 μηνών	4	
7-12 μηνών	13		7-12 μηνών	5	
1-3 χρονών	23		1-3 χρονών	7	
3-6 χρονών	23		4-8 χρονών	12	
6-10 χρονών	28		9-13 χρονών	23	
10-12 χρονών	34	32	14-18 χρονών	44	39
12-15 χρονών	40	36	>=19 χρονών	40	
15-18 χρονών	48	38			
18-60 χρονών	45	35			

Το Μοντέλο Δραστηριότητας Ελεύθερου Ιόντος (Free Ion Activity Model, FIAM), που είναι πολύ καθιερωμένο στη βιβλιογραφία, δείχνει ότι απλές μικρομοριακές ποσότητες των ελεύθερων ιόντων θανατώνουν μερικούς οργανισμούς. Ένα πρόσφατο παράδειγμα 6 μικρομορίων τα οποία σκοτώνουν 93% όλων των *Daphnia* στο νερό βρίσκεται στο Muysen et al.

Το να καταπιεί κάποιος ένα αμερικανικό νόμισμα του ενός cent (98% ψευδάργυρος) μπορεί επίσης να προκαλέσει βλάβη στη γράμμωση του στομαχιού λόγω της υψηλής διαλυτότητας του ψευδαργύρου στο όξινο γαστρικό υγρό (WHO, 2001).

ΓΑΝΕΡΓΣΤΗΜΟ ΓΕΡΑΝ

## ΠΕΜΠΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ

Η ενότητα αυτή αποτελεί μια βιβλιογραφική ανασκόπηση με θέμα τη μελέτη διάφορων μεθόδων για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λύματα. Πιο συγκεκριμένα, αναφέρονται μελέτες που έχουν γίνει στο παρελθόν σχετικά με την δέσμευση ψευδάργυρου σε προσροφητικά υλικά και αναπτύσσονται οι μέθοδοι που ακολουθήθηκαν σε κάθε μελέτη καθώς επίσης και τα συμπεράσματά τους.

#### **5.1 Μελέτη 1<sup>η</sup>: Απομάκρυνση μολύβδου, χαλκού, νικελίου, κοβαλτίου και ψευδαργύρου από το νερό με χρήση ενός κανκρινιτικού τύπου ζεόλιθου αποτελούμενο από ιπτάμενη τέφρα**

*(Wei Qiu, Ying Zheng. (2008). "Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash." Chemical Engineering Journal)*

Σε αυτή τη μελέτη, χρησιμοποιήθηκε κανκρινιτικός τύπος ζεόλιθου (cancrinite-type zeolite, ZFA) από υδραυλική ιπτάμενη τέφρα μέσω της μεθόδου τηγμένου άλατος, για την προσρόφηση βαρέων μετάλλων, όπως του μολύβδου, του χαλκού, του νικελίου, του κοβαλτίου και του ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν ότι το Μέγιστο Επίπεδο Ιοντοεναλλαγής (maximum exchange level, MEL) ακολουθεί τη σειρά:  $Pb^{2+}(2.530\text{mmolg}^{-1}) > Cu^{2+}(2.081\text{mmolg}^{-1}) > Zn^{2+}(1.532\text{mmolg}^{-1}) > Co^{2+}(1.242\text{mmolg}^{-1}) > Zn^{2+}(1.154\text{mmolg}^{-1})$ . Το MEL του ZFA έχει παρατηρηθεί ότι είναι υψηλότερο από αυτό των συνηθισμένων ζεόλιθων, και συγκρίσιμο (ή ακόμα και υψηλότερο) από διάφορους συνθετικούς ζεόλιθους και ιοντοεναλλακτικές ρητίνες. Αυτό οφείλεται

στην κατιοανταλλακτική ικανότητα (cation exchange capacity, CEC) και στο κατάλληλο μέγεθος των πόρων του ZFA.

Η αύξηση της τιμής του pH κατά τη διάρκεια της προσρόφησης οδηγεί στο συμπέρασμα ότι η προσρόφηση των μετάλλων στο ZFA είναι συνάρτηση του μηχανισμού της ιοντοεναλλαγής. Πραγματοποιήθηκε ρύθμιση της τιμής του pH του υδατικού διαλύματος κατά τη διάρκεια της ιοντοεναλλαγής στα παρακάτω επίπεδα κατά περίπτωση:  $Pb^{2+}$ (7-8),  $Cu^{2+}$ (7-14),  $Ni^{2+}$ (8-14),  $Co^{2+}$ (8-14), and  $Zn^{2+}$ (7-8). Το αρχικό pH του διαλύματος ρυθμιζόταν στο 6.0 και έπειτα μετριοταν ανά διαστήματα ώστε να επιτυγχάνεται συνεχής ρύθμιση αυτού στο  $6.0 \pm 0.2$ . Η συνεχής ρύθμιση της τιμής του pH γίνεται προκειμένου να διασφαλιστούν ίδια επίπεδα pH των υδατικών διαλυμάτων (για λόγους σύγκρισης), καθότι έχει παρατηρηθεί ότι η ικανότητα φόρτισης του ζεόλιθου (ιοντοεναλλακτική ικανότητα) επηρεάζεται από την τιμή του pH. Συγκεκριμένα, υπάρχουν περισσότερα κατιοντικά κέντρα στο ζεόλιθο για υψηλότερες τιμές.

Στον Πίνακα 5.1 παρατίθενται οι κατιοανταλλακτικές ικανότητες (CEC) και το μέγιστο επίπεδο ιοντοεναλλαγής (MEL) διαφόρων τύπων ζεόλιθου όσον αφορά το ψευδάργυρο, σύμφωνα με προηγούμενες μελέτες.

**Πίνακας 5.1 :** Σύγκριση CEC και MEL διαφόρων τύπων ζεόλιθων για το Zn(II)

Ιοντοεναλλάκτης	CEC (meq g <sup>-1</sup> )	MEL (mmol g <sup>-1</sup> )	Πηγή
Φυσικός κλινοπτιλόλιθος	-	0.21	Shawabkeh et al, 2004
Φυσικός κλινοπτιλόλιθος	1.47	0.75	Biškup et al, 2004
Na-κλινοπτιλόλιθος	2.22	0.60	Chou & Zheng, 2006
Ζεόλιθος τύπου A	5.45	2.53	Kim et al, 2001

Σύμφωνα με τη μελέτη των Qiu & Zheng, 2008 διαπιστώνονται τα ακόλουθα: (1) ο κανκρινιτικός τύπος ζεόλιθου από υδραυλική ιπτάμενη τέφρα μέσω της μεθόδου τηγμένου άλατος μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως εναλλακτικός ιοντοεναλλάκτης για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό. (2) Για την απομάκρυνση του

μολύβδου, χαλκού, νικέλιου, κοβάλτιου και ψευδάργυρου, ο συνθετικός ζεόλιθος έχει υψηλότερο MEL από τους φυσικούς ζεόλιθους (κλινοπτιλόλιθος και σκολεσίτης). Επίσης παρουσιάζει υψηλότερο MEL σε σχέση με διάφορους άλλους συνθετικούς ζεόλιθους και ιοντοανταλλακτικές ρητίνες. Το υψηλό MEL του ΖΦΑ αποδίδεται στο χαμηλό λόγο Si/Al και στο κατάλληλο μέγεθος των πόρων.

## **5.2 Μελέτη 2<sup>η</sup>: Συγκριτική μελέτη απομάκρυνσης ψευδάργυρου, καδμίου και μολύβδου από υδατικό διάλυμα με τη χρήση κλινοπτιλολιθιτικού ζεόλιθου και εμπορικού κοκκοποιημένου ενεργού άνθρακα. Ισορροπία προσρόφησης.**

*(M. Minceva, R. Fajgar, L. Markovska, V. Meshko (2008). "Comparative Study of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> Removal From Water Solution Using Natural Clinoptilolitic Zeolite and Commercial Granulated Activated Carbon. Equilibrium of Adsorption." Separation Science and Technology 43(8):2117 – 2143)*

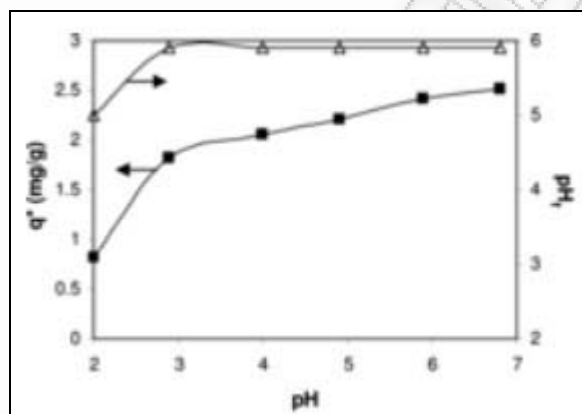
Σκοπός αυτής της μελέτης ήταν η διερεύνηση της απόδοσης του τοπικού, χαμηλού κόστους κλινοπτιλολιθιτικού ζεόλιθου τόφου στην απομάκρυνση ιόντων βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα μέσω συγκριτικής μελέτης με εμπορικό κοκκοποιημένο ενεργό άνθρακα. Η ισορροπία προσρόφησης του Cd<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, and Zn<sup>2+</sup> και για τους δύο προσροφητές διερευνήθηκε για τους 25, 35, and 45°C σε batch σύστημα. Ο κοκκοποιημένος ενεργός άνθρακας επέδειξε τρεις φορές περίπου υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης για το Cd<sup>2+</sup> και το Zn<sup>2+</sup> από το φυσικό ζεόλιθο, και σχεδόν την ίδια ικανότητα προσρόφησης για το Pb<sup>2+</sup>. Η σειρά επιλεκτικότητας των ιόντων των μετάλλων και για τους δύο προσροφητές ήταν ως εξής : Pb<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Zn<sup>2+</sup>.

Άλλες σειρές κατιοανταλλακτικής ικανότητας (σε meq/g<sub>adsorbent</sub>) βαρέων μετάλλων σε φυσικούς και Na-exchanged κλινοπτιλόλιθους που έχουν αναφερθεί στη βιβλιογραφία είναι για παράδειγμα:

- Pb<sup>2+</sup> > Cd<sup>2+</sup> > Cs<sup>+</sup> > Cu<sup>2+</sup> > Co<sup>2+</sup> > Cr<sup>3+</sup> > Zn<sup>2+</sup> > Ni<sup>2+</sup> > Hg<sup>2+</sup>, (Zamzow & Murphy, 1992),

- $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Sr^{2+} > Cs^+ > Ni^{2+}$ , (Faghihian et al, 1999),
- $Ag^+ > Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} \geq Cu^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$ , (Mondale et al, 1995),
- $Pb^{2+} > Cu^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+} > Cr^{3+} > Co^{2+} > Ni^{2+}$  (Kesraoui-Ouki et al, 1994) και
- $Pb^{2+} > Na^+ > Cd^{2+} > Cu^{2+} \cong Zn^{2+}$ , (Langella et al, 2000)

Στο Σχήμα 5.1 απεικονίζεται η επίδραση του pH του αρχικού διαλύματος στην προσρόφηση του  $Zn^{2+}$  και του τελικού pH στην περίπτωση που προστίθεται κλινοπτιλόλιθος σε συγκέντρωση  $47.0 \text{ mg/dm}^3$ .



**Σχήμα 5.1 :** Επίδραση του pH του αρχικού διαλύματος στην προσρόφηση του  $Zn^{2+}$  και του τελικού pH στην περίπτωση που προστίθεται κλινοπτιλόλιθος σε συγκέντρωση  $47.0 \text{ mg/dm}^3$

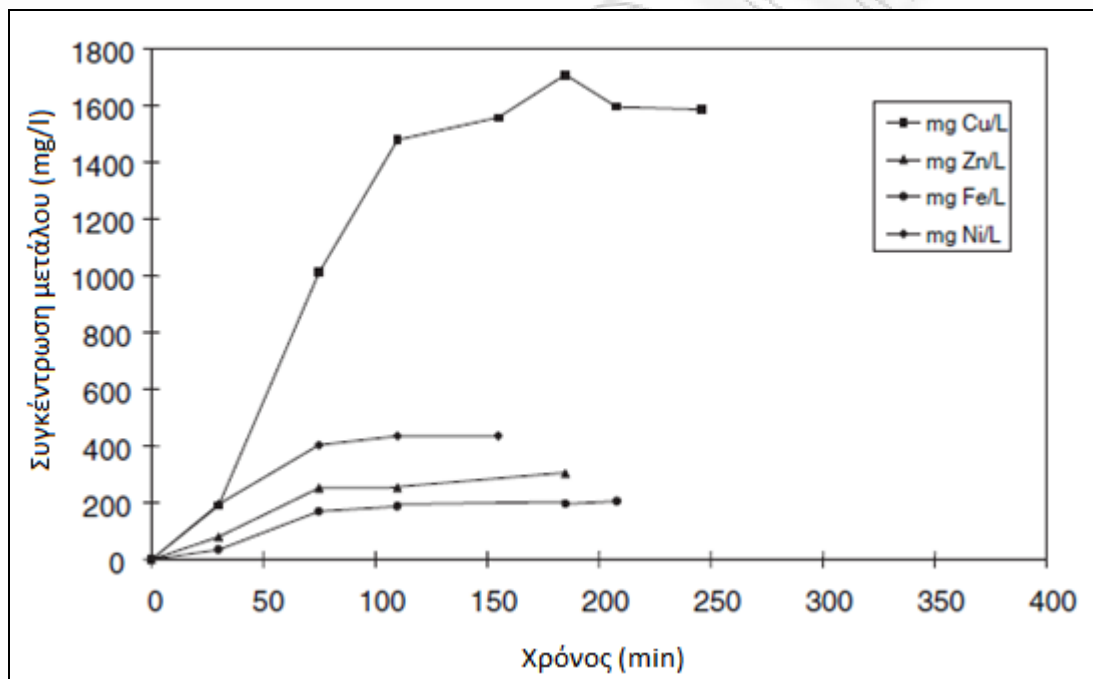
Η προσρόφηση των μετάλλων από το φυσικό ζεόλιθο αυξάνεται με την αύξηση της τιμής του αρχικού pH του διαλύματος από 2 έως 6 (και 7 για το Zn). Αυτή η αύξηση είναι πιο σημαντική για το  $Cd^{2+}$  και το  $Zn^{2+}$  και λιγότερο σημαντική για το  $Pb^{2+}$ . Το τελικό pH αυξάνεται από 2 έως 4 μονάδες σε σχέση με το αρχικό για το  $Cd^{2+}$  και το  $Pb^{2+}$ , και μεταξύ 2 και 5 μονάδων για το  $Zn^{2+}$ , κατά τη διάρκεια της προσρόφησης τους από το ΖΕΟ (Σχήμα 5.2).

### 5.3 Μελέτη 3<sup>η</sup>: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά βιομηχανικά απόβλητα με τη χρήση κλινοπτιλόλιθου

(Günay Kocasoy, Vicdan Sahin (2007). "Heavy metal removal from industrial wastewater by clinoptilolite." *Journal of Environmental Science and Health, Part A* 42:2139–2146.)

Σε αυτή τη μελέτη, χρησιμοποιήθηκε ως φυσικός ζεόλιθος, κλινοπτιλόλιθος διαμέτρου 0.5–1 mm, για τη διερεύνηση της απομάκρυνσης βαρέων μετάλλων από βιομηχανικά λύματα. Τα λύματα αυτά λήφθηκαν από τη δεξαμενή εξισορρόπησης (όγκου 1811ml) , και από τη δεξαμενή εξουδετέρωσης(180ml), και είχαν υψηλές συγκεντρώσεις Ni, Zn, Cu and Fe.

Οι μεταβολή στις συγκεντρώσεις των μετάλλων και το pH της εκροής του λύματος από τη δεξαμενή εξουδετέρωσης με τη πάροδο του χρόνου δίνονται στο Σχήμα 5.2. Οι κατιοανταλλακτικές ικανότητες του κλινοπτιλόλιθου υπολογίζονται σε 0.4274, 0.0527 και 0.0389 meq/g κλινοπτιλόλιθου για τα Cu, Zn, και Fe, αντίστοιχα.



**Σχήμα 5.2:** Μεταβολή στις συγκεντρώσεις των μετάλλων στην εκροή του λύματος της δεξαμενής εξουδετέρωσης της βιομηχανίας Telka-Rabak Electrolytic Copper σε συνάρτηση με το χρόνο.

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου για τα τρία μέταλλα Cu, Zn και Ni υπολογίζεται από τα δεδομένα της καμπύλης φόρτισης και είναι ίση με 0.4483, 0.0564 και 0.0587 meq/g κλινοπτιλόλιθου, αντίστοιχα. Τα αποτελέσματα της αναγέννησης της κλινοπτιλόλιθου δίνονται στον πίνακα 5.2.



ΠΕΜΠΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ: ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗΣ  
ΨΕΥΔΑΡΓΥΡΟΥ ΜΕ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΟΡΥΚΤΩΝ

**Πίνακας 5.2:** Αναγέννηση του επεξεργασμένου φορτισμένου κλινοπτιλόλιθου από την δεξαμενή εξισορρόπησης αποβλήτων της Telka-Rabak Electrolytic Copper Industry.

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

Η σύγκριση των κατιοανταλλακτικών ικανοτήτων του ορυκτού για τα τρία μέταλλα όπως υπολογίστηκαν για τις εφαρμογές φόρτισης της στήλης κλινοπτιλόλιθου δίνονται στον Πίνακα 5.3.

**Πίνακας 5.3:** Κατιοανταλλακτικές ικανότητες των στήλων κλινοπτιλόλιθου για τα ιόντα μετάλλων

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

Τα συμπεράσματα από τα πειράματα που διεξήχθησαν έχουν ως εξής: Όταν οι κατιοανταλλακτικές ικανότητες του Cu, Zn, Fe και του Ni που φαίνονται στον Πίνακα

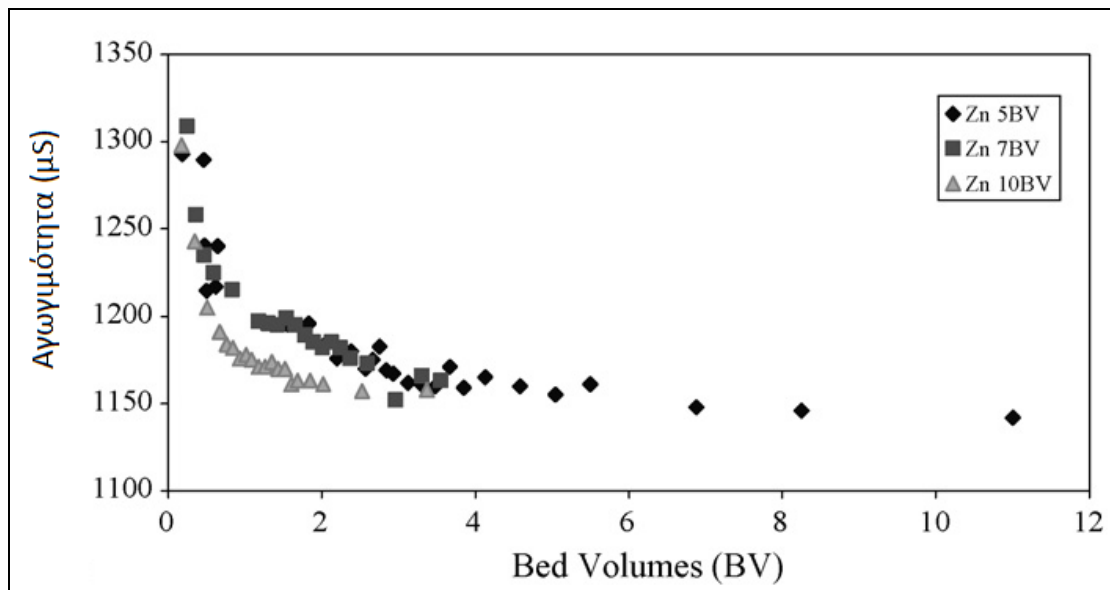
4. συγκρίνονται με την ολική ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου (2.7 meq/g), ο χαλκός απορροφάται σε μεγαλύτερο βαθμό από το ζεόλιθο σε σχέση με τα άλλα μέταλλα. Επίσης, γίνεται εμφανές ότι οι ζεόλιθοι εξουδετερώνουν την οξύτητα των δειγμάτων βιομάζας. Όταν επιτυγχάνεται το σημείο κορεσμού, μειώνεται η ικανότητα εξουδετέρωσης του ζεόλιθου και το pH του διαλύματος ελαττώνεται στο αρχικό pH. Οι λόγοι της αρχικής αύξησης του pH είναι ότι τα κατιόντα του νατρίου εναλλάσσονται μερικών από τα ανιόντα υδρονίου, με αποτέλεσμα τα σχηματιζόμενα ελεύθερα ιόντα υδροξυλίου να ευθύνονται για το αλκαλικό pH του νερού εκροής της στήλης.

#### **5.4 Μελέτη 4<sup>η</sup>: Χρήση φυσικού κλινοπτιλόλιθου για την απομάκρυνση του μόλυβδου, χαλκού και ψευδαργύρου σε κλίνη σταθερής ροής**

*(Marinos A. Stylianou, Michalis P. Hadjiconstantinou, Vasilis J. Inglezakis, and Maria D. Loizidou Konstantinos G. Moustakas (2007). "Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column." Journal of Hazardous Materials 143:575–581.)*

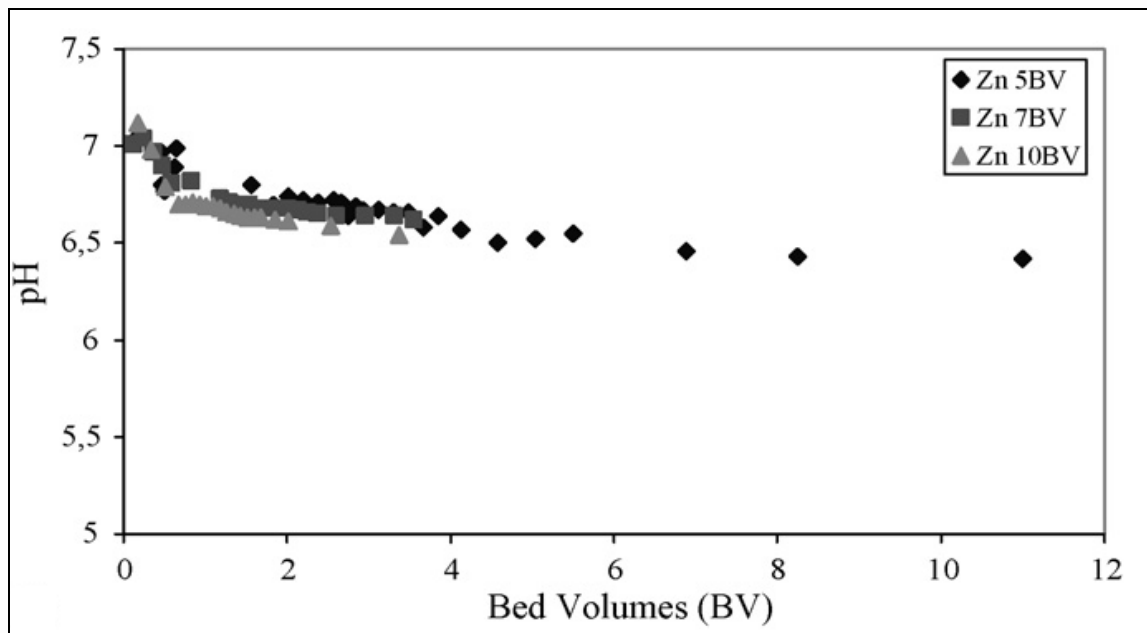
Αυτή η μελέτη πραγματοποιείται την απομάκρυνση του μόλυβδου, του χαλκού και του ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση φυσικού ζεόλιθου (κλινοπτιλόλιθου). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κλίνης σταθερής ροής, με τρεις διαφορετικές ταχύτητες ροής των 5, 7 και 10 bed volume/h σε θερμοκρασία περιβάλλοντος 25°C. Η απόδοση της απομάκρυνσης του μετάλλου αυξήθηκε όταν μειώθηκε η ταχύτητα ροής και βρέθηκαν οι ακόλουθες σειρές εκλεξιμότητας:  $Pb^{2+} > Zn^{2+} \geq Cu^{2+}$ .

Οι μετρήσεις αγωγιμότητας έδειξαν ότι η απομάκρυνση του μόλυβδου ακολουθεί το μηχανισμό της ιοντοεναλλαγής, ενώ ο χαλκός και ο ψευδάργυρος ακολουθούν το μηχανισμό της ιοντοεναλλαγής αλλά και της προσρόφησης. Στο Σχήμα 5.3 παρουσιάζεται η μέτρηση αγωγιμότητας για την ιοντοεναλλαγή του Zn σε φυσικό ζεόλιθο συγκέντρωσης 0.01N, και διαμέτρου 2-5mm.



Σχήμα 5.3 : Μέτρηση αγωγιμότητας για την ιοντοεναλλαγή του Zn σε φυσικό ζεόλιθο συγκέντρωσης 0.01N, και διαμέτρου 2-5mm

Στο Σχήμα 5.4 φαίνεται ότι το pH του διαλύματος εξόδου μειώνεται από 7 σε 6.5, για το ψευδάργυρο. Στα πρώτα στάδια της διαδικασίας της ιοντοεναλλαγής, καθώς το διάλυμα διαπερνάει το ζεόλιθο, τα μέταλλα απομακρύνονται πλήρως και έτσι, το pH στα πρώτα στρώματα της κλίνης αυξάνεται από την αρχική τιμή 4 σε σχεδόν ουδέτερο 6.5-7 . Αυτό αποδίδεται στην απουσία των μετάλλων στο διάλυμα και ακολούθως, στην απουσία της υδρόλυσης η οποία οδηγεί σε πιο όξινα διαλύματα.



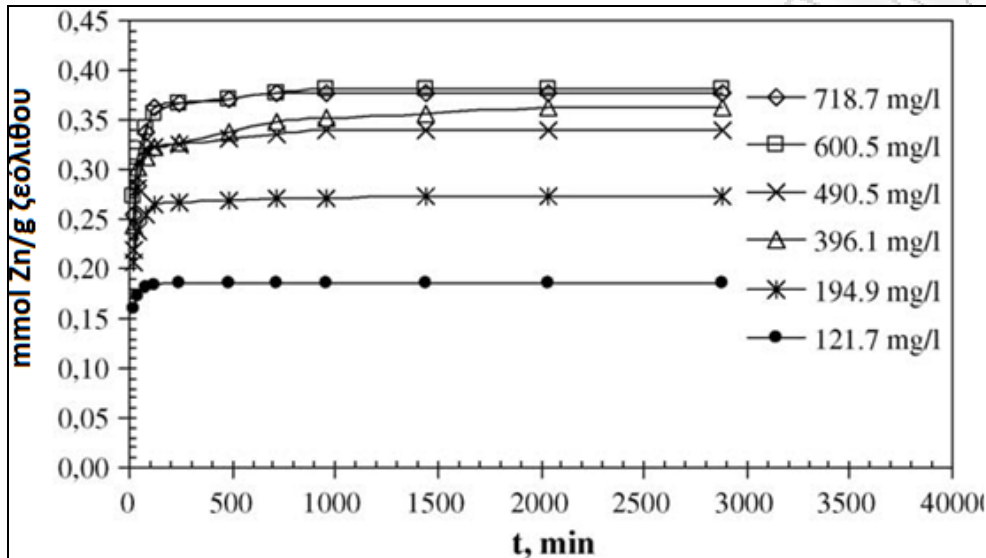
Σχήμα 5.4: Μέτρηση του pH για την ιοντοεναλλαγή του Zn σε φυσικό ζεόλιθο συγκέντρωσης 0.01N, και διαμέτρου 2-5mm

#### 5.1.5 Μελέτη 5<sup>η</sup>: Συγκριτική μελέτη της κινητικής της ιοντοεναλλαγής σε συστήματα ψευδάργυρου/μολύβδου - τροποποιημένου ζεόλιθου-κλινοπτιλόλιθου

(M. Trgo , J. Peric, N. Vukojevic Medvidovic (2006). "A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead—modified zeolite-clinoptilolite systems." *Journal of Hazardous Materials B136:938–945.*)

Σε αυτή τη μελέτη διερευνήθηκαν οι κινητικές της απομάκρυνσης ιόντων ψευδαργύρου και μολύβδου από τροποποιημένο ζεόλιθο-κλινοπτιλόλιθο. Ο ρυθμός της διεργασίας της ιοντοεναλλαγής για τα ιόντα μολύβδου είναι γρηγορότερος σε σχέση με τα ιόντα ψευδαργύρου, όπως επίσης και ο απαιτούμενος χρόνος για της επίτευξη ισορροπίας. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ζεόλιθου για τα ιόντα του μολύβδου είναι διπλάσια (0.62mmol Pb/g ζεόλιθου) από την αντίστοιχη ικανότητα ιοντοεναλλαγής του ορυκτού για τα ιόντα ψευδαργύρου (0.32mmol Zn/g ζεόλιθου). Αυτό μπορεί να οφείλεται στη μικρότερη ενθαλπία ενυδάτωσης για τα ιόντα ψευδαργύρου σε σχέση με του μολύβδου.

Η ιοντοεναλλαγή του ψευδάργυρου όπως φαίνεται στο Σχήμα 5.5 είναι ταχεία στην αρχή για όλες τις αρχικές συγκεντρώσεις ενώ συνεχίζει με βραδύτερους ρυθμούς μέχρι την επίτευξη ισορροπίας.



Σχήμα 5.5: Συγκέντρωση ιόντων ψευδαργύρου που ιοντοεναλλάσσονται για διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλου συναρτήσει του χρόνου

### 5.6 Μελέτη 6<sup>η</sup>: Υβριδική διεργασία μεμβρανών μικροδιήθησης (MF) βασισμένη στην επίπλευση

(N.K. Lazaridis, C. Blöcher, J. Dorda, K.A. Matis (2003). "A hybrid MF process based on flotation." *Journal of Membrane Science* 228:83–88.)

Στην παρούσα εργασία, μια διεργασία δύο σταδίων πραγματοποιήθηκε για την απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου από υδατικά διαλύματα. Το πρώτο στάδιο αποτελείται από την προσρόφηση ιόντων μετάλλων σε ζεόλιθο και το δεύτερο από το διαχωρισμό του φορτισμένου με μέταλλο προσροφητικού υλικού σε υβριδικό κελί.

Οι κύριες παράμετροι που ερευνήθηκαν ήταν η συγκέντρωση ζεόλιθου, το pH, ο τύπος συλλεκτών και η αντιστροφή ροής των εμβυθιζόμενων μεμβρανών. Όσο υψηλότερη η δόση ζεόλιθου τόσο υψηλότερη η διαμεμβρανική πίεση και τόσο χαμηλότερη η διαπερατότητα. Η απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου ήταν σχεδόν

πλήρης. Επιτεύχθηκε ανάκτηση ζεόλιθου κατά 90% από την επίπλευση, σύμφωνα με τον προβλεπόμενο στόχο.

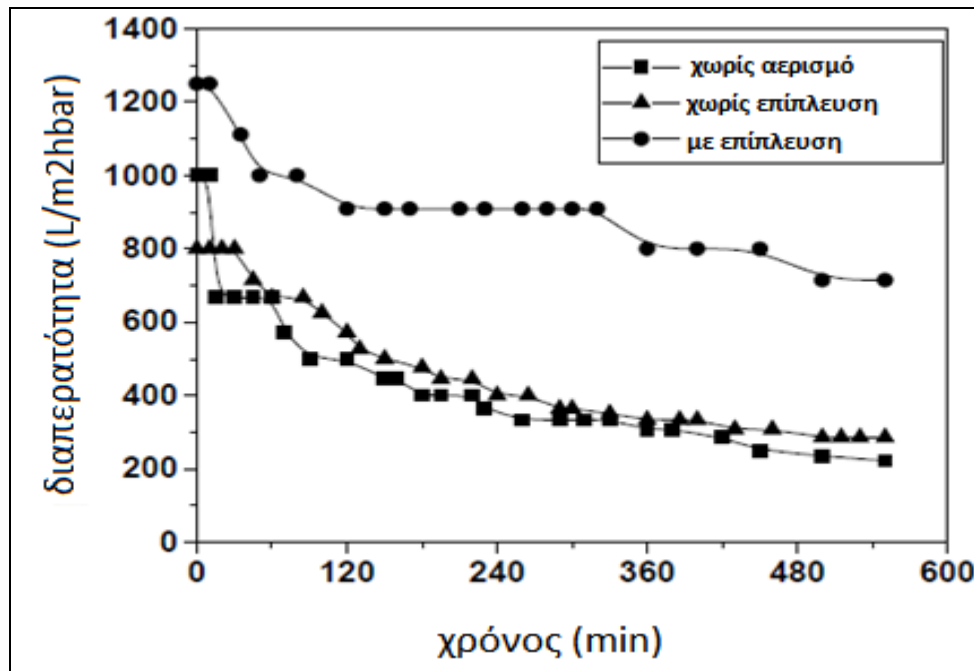
Ένας από τους κύριους στόχους της μελέτης αυτής ήταν η δέσμευση βαρέων μετάλλων (ψευδάργυρος) σε συγκεκριμένο προσροφητικό μέσο. Μετά από διήθηση 20 λεπτών, η ανάλυση της κυρίως μάζας έδειξε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

- Για συγκέντρωση 0.5g/L ζεόλιθου και σε pH=6, επιτεύχθηκε 43% απομάκρυνση ψευδαργύρου
- Για συγκέντρωση 2g/L ζεόλιθου και σε pH=6, επιτεύχθηκε 99% απομάκρυνση ψευδαργύρου

Συνεπώς, η απομάκρυνση μετάλλων εξαρτάται από την συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού που προστίθεται. Σε σχέση με το pH τα αποτελέσματα έδειξαν ότι:

- σε pH=6, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ήταν σχεδόν μηδαμινή
- σε pH=7, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ήταν 51.4%
- σε pH=8, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ήταν 94%
- σε pH=9, η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ήταν 99.7%

Το pH του ζεόλιθου βρέθηκε γύρω στο 10.5. Για pH=4.5 και προς την όξινη περιοχή παρατηρήθηκε ότι ο ζεόλιθος διαλυόταν. Η παροχή αέρα βελτίωσε τη λειτουργία των μεμβρανών καθώς παρατηρήθηκαν μικρότερες τιμές στη διαμεμβρανική πίεση και μεγαλύτερες τιμές στη διαπερατότητα των μεμβρανών (μειωμένη έμφραξη). Σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις στερεών, το συμπέρασμα αυτό ήταν περισσότερο εμφανές και ιδιαίτερα κατά τη διάρκεια της επίπλευσης (Σχήμα 5.6).



Σχήμα 5.6: Επίδραση του αέρα και της επίπλευσης στην μεταβολή της διαπερατότητας με το χρόνο. Συνθήκες πειράματος: [Zn] = 50 mg l<sup>-1</sup>, [zeolite] = 5 g l<sup>-1</sup>, [HDTMA] = 10 mg l<sup>-1</sup>, pH = 10.5.

### 5.7 Μελέτη 7<sup>η</sup>: Υβριδική διεργασία επίπλευσης – διήθησης διαμέσου μεμβρανών για την απομάκρυνση των ιόντων βαρέων μετάλλων από τα υγρά απόβλητα

(C. Blocher, J. Dorda, V. Mavroun, H. Chmiel, N.K. Lazaridis, K.A. Matis (2003). "Hybrid flotation—membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater." *Water Research* 37:4018–4026.)

Πολλά ρεύματα βιομηχανικών αποβλήτων (π.χ. μεταλλουργίας, βιομηχανίες ημιαγωγών και χαλκού, υδάτων ορυχείου κτλ.) περιέχουν βαρέα μέταλλα, γεγονός το οποίο προκαλεί μεγάλη περιβαλλοντική ανησυχία και πρέπει να απομακρύνονται πριν τη διάθεσή ή την ανακύκλωσή τους. Γι' αυτό, η ανάπτυξη και εφαρμογή αποδοτικών διαδικασιών επεξεργασίας είναι υποχρεωτική και ήδη διάφορες μέθοδοι εφαρμόζονται για τον έλεγχο των επιβλαβών μετάλλων. Οι πιο συνήθεις φυσικοχημικές μέθοδοι επεξεργασίας είναι:

- α) Ιζηματοποίηση (χημική κατακρήμνιση) ως υδροξείδια, ανθρακικά ή θειούχα
- β) Προσρόφηση,

- γ) Ιοντοεναλλαγή
- δ) Χρήση μεμβρανών
- ε) Αντίστροφη όσμωση
- στ) Ηλεκτρολυτική ανάκτηση (και γενικά ηλεκτροχημικές διεργασίες)
- ζ) Επίπλευση

Παρόλο που η ιζηματοποίηση και η ρόφηση παραμένουν οι πιο δημοφιλείς μέθοδοι όσον αφορά την απομάκρυνση των ιόντων των βαρέων μετάλλων, η διήθηση με μεμβράνη και η επίπλευση έχουν αρχίσει να είναι ιδιαίτερα ελκυστικές στις μέρες μας.

Μια ελπιδοφόρος διαδικασία για την αφαίρεση ιόντων βαρέων μετάλλων από τα υδατικά διαλύματα περιλαμβάνει την προσρόφηση των μετάλλων αρχικά σε ένα προσροφητικό υλικό και έπειτα το διαχωρισμό των «φορτισμένων» προσροφητικών υλικών από το ρεύμα λύματος με διάφορες διαδικασίες διαχωρισμού. Για το στάδιο διαχωρισμού, μια νέα υβριδική διαδικασία επίπλευσης και διαχωρισμού μεμβρανών έχει μελετηθεί σε αυτήν την εργασία με το να ενσωματώσει ειδικά σχεδιασμένες εμβυθιζόμενες μονάδες μικροδιήθησης άμεσα σε έναν αντιδραστήρα επίπλευσης. Αυτό κατέστησε εφικτό τον συνδυασμό των πλεονεκτημάτων της επίπλευσης και του διαχωρισμού από μεμβράνες υπερνικώντας τους περιορισμούς. Η δυνατότητα πραγματοποίησης αυτής της υβριδικής διαδικασίας πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας κονιοποιημένους συνθετικούς ζεόλιθους ως προσροφητικά υλικά. Στην επίπλευση, οι διάφοροι ρύποι εξαναγκάζονται σε σύγκρουση και τελικά παγιδεύονται από τις αναδυόμενες φυσαλίδες αέρα, με αποτέλεσμα τη δημιουργία στην επιφάνεια ενός στρώματος αφρού υψηλής συγκέντρωσης το οποίο μπορεί να αφαιρεθεί. Είναι μια οικονομικά αποδοτική διαδικασία για υψηλές συγκεντρώσεις ρύπων που επιτρέπει υψηλούς ρυθμούς φόρτισης. Ωστόσο, η απόδοση της απομάκρυνσης θα μπορούσε να μειωθεί, εάν εφαρμοστεί σε ένα στάδιο, επειδή μερικές ουσίες μπορεί να μη κατακρατηθούν στον αφρό να μην επιτύχουν να προσκολληθούν στις φυσαλίδες και να παραμείνουν στο κυρίως διάλυμα και, κατά συνέπεια, στην εκροή. Σε αντίθεση, η



μικροδιήθηση αποτελεί ένα φυσικό εμπόδιο για τα σωματίδια αλλά έχει περιορισμούς λόγω της αυξανόμενης έμφραξης στις υψηλές συγκεντρώσεις των σωματιδίων.

Η σταυρωτή ροή διήθησης εφαρμόζεται όπου δημιουργούνται υψηλές διατμητικές τάσεις στην μεμβράνη για να εμποδίσουν την έμφραξη των μεμβρανών. Η αντίστοιχη υψηλή ενεργειακή κατανάλωση οδήγησε στην ανάπτυξη των αποκαλούμενων συστημάτων χαμηλής ενέργειας, τα οποία περιλαμβάνουν εμβυθιζόμενες μεμβράνες, που λειτουργούν με πίεση κενού ή υδροστατική. Ο περιορισμός της έμφραξης των μεμβρανών συχνά γίνεται με εμφύσηση αέρα στο κάτω μέρος των μεμβρανών, δημιουργώντας διατμητικές δυνάμεις κοντά στην επιφάνεια των μεμβρανών. Η ενεργειακή κατανάλωση αυτών των συστημάτων είναι σημαντικά χαμηλότερη σε σχέση με αυτή των συστημάτων σταυρωτής ροής, παρόλα αυτά παραμένει σημαντική. Επιπρόσθετα, η ροή είναι επίσης χαμηλή, ιδιαίτερα στις υψηλότερες συγκεντρώσεις των αιωρούμενων σωματιδίων στον αντιδραστήρα.

Η διαδικασία που αναπτύχθηκε χρησιμοποιήθηκε για την επεξεργασία των αποβλήτων επιβαρυμένων με ιόντα χαλκού, νικελίου και ψευδάργυρου σε συγκεντρώσεις 474, 167 και 3.3 mg/l αντίστοιχα, από ένα εργοστάσιο που παρήγε φύλλα χαλκού.

Στον Πίνακα 5.4 παρουσιάζονται λεπτομερώς τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων των βαρέων μετάλλων στο διήθημα μετά από 7 ώρες συνεχούς λειτουργίας. Και για τα τρία μέταλλα η συγκέντρωση βρέθηκε κάτω από το όριο ανίχνευσης. Άρα, η απόδοση της απομάκρυνσης ήταν >99.99% για χαλκό, >99.97% για ψευδάργυρο και >98.5% και νικέλιο.

**Πίνακας 5.4:** Συγκεντρώσεις ιόντων βαρέων μετάλλων σε λύματα από τη βιομηχανία φύλλων χαλκού και σε επεξεργασμένο νερό σε σχέση με το όριο που απαιτείται για επαναχρησιμοποίηση

Ιόντα	Συγκέντρωση σε λύματα (mg/l)	Συγκέντρωση επεξεργασμένο νερό (mg/l)	Όριο επαναχρησιμοποίησης νερού (που απαιτείται από την εταιρεία)
<b>Cu (II)</b>	474	<0.05	<0.01
<b>Zn (II)</b>	167	<0.05	<0.01
<b>Ni (II)</b>	3.3	<0.05	<0.01

Αποδεικνύεται ότι η ιδέα ενός υβριδικού συστήματος επίπλευσης και μικροδιήθησης εμβυθιζόμενης μεμβράνης είναι ελπιδοφόρα. Από τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν για απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από τα υγρά βιομηχανικά απόβλητα αποδείχθηκε ότι η εφαρμογή της διαδικασίας είναι ικανοποιητική για επεξεργασία υγρών αποβλήτων με στόχο τη βελτιστοποίηση της ποιότητας της τελικής εκροής, ώστε να επιτρέπεται η επαναχρησιμοποίηση αυτών.

#### **5.8 Μελέτη 8<sup>η</sup>: Χρήση φυσικού κλινοπτιλόλιθου και τροποποιημένου με ιόντα Fe κλινοπτιλόλιθου για την απομάκρυνση ιόντων Mn<sup>2+</sup> και Zn<sup>2+</sup> από πόσιμο νερό**

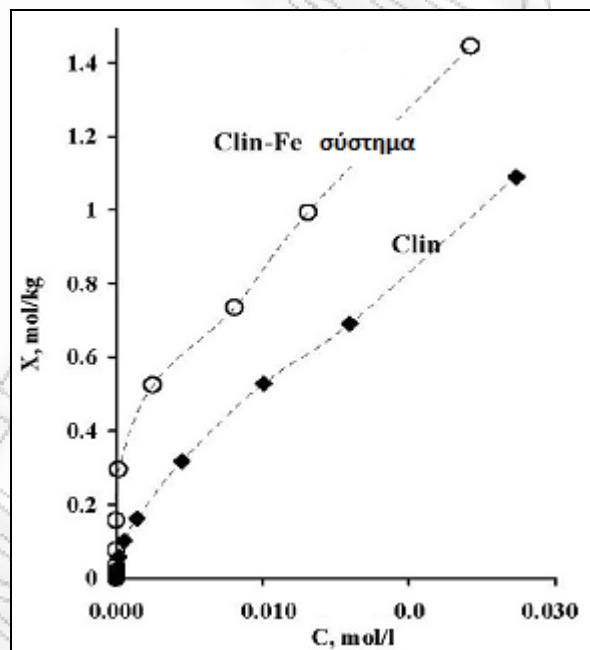
(Anthoula Dimirkou, Maria K. Doula (2007). "Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in Zn<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> removal from drinking water." *Desalination* 224:280–292.)

Στα πλαίσια αυτής της μελέτης χρησιμοποιήθηκε κλινοπτιλόλιθος για τη σύνθεση ενός τροποποιημένου με ιόντα Fe κλινοπτιλόλιθου με μεγάλη ειδική επιφάνεια (Clin-Fe system) για την απομάκρυνση ιόντων Mn<sup>2+</sup> και Zn<sup>2+</sup> από δείγματα πόσιμου νερού. Το νέο σύστημα δημιουργήθηκε με την προσθήκη φυσικού κλινοπτιλόλιθου σε ένα νιτρικό διάλυμα σιδήρου υπό την παρουσία διαλύματος KOH. Σε batch σύστημα πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης προκειμένου να προσδιοριστεί η αποτελεσματικότητα του κλινοπτιλόλιθου και του συστήματος Clin-Fe. Η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα του Zn από το κλινοπτιλόλιθο ήταν

71.3 mg/g, ενώ για το σύστημα Clin-Fe ήταν 94.8 mg/g. Το pH κυμαινόταν από 5.51 έως 4.34 .

Από το Σχήμα 5.7 βλέπουμε ότι για χαμηλές αρχικές συγκεντρώσεις Zn (<10.0 ppm), ο κλινοπτιλόλιθος κατακρατεί σχεδόν ολόκληρη την συγκέντρωση του μετάλλου, ενώ το ποσοστό της προσρόφησης μειώνεται σταδιακά με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης Zn. Το μέγιστο ποσοστό προσρόφησης του Zn φτάνει σχεδόν το 100% , ενώ το ελάχιστο είναι σχεδόν 28,5%. Η μέγιστη προσροφούμενη ποσότητα Zn από το κλινοπτιλόλιθο, κάτω από τις αυτές τις πειραματικές συνθήκες, ισούται με 71,3mg/g.

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



Σχήμα 5.7: Προσροφούμενες συγκεντρώσεις Zn (X) σε σχέση με τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων Zn για όλα τα δείγματα που επεξεργάστηκαν με το το Clin και το σύστημα Clin-Fe.

### 5.9 Μελέτη 9<sup>η</sup>: Προσρόφηση καδμίου και ψευδάργυρου σε υδατικά διαλύματα από ζεόλιθο 4A, 3X, και μπεντονίτη

(G. Purna Chandra Rao, S. Satyaveni, A. Ramesh, K. Seshaiyah, K.S.N. Murthy, N.V. Choudary (2006). "Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite." *Journal of Environmental Management* 81:265–272)

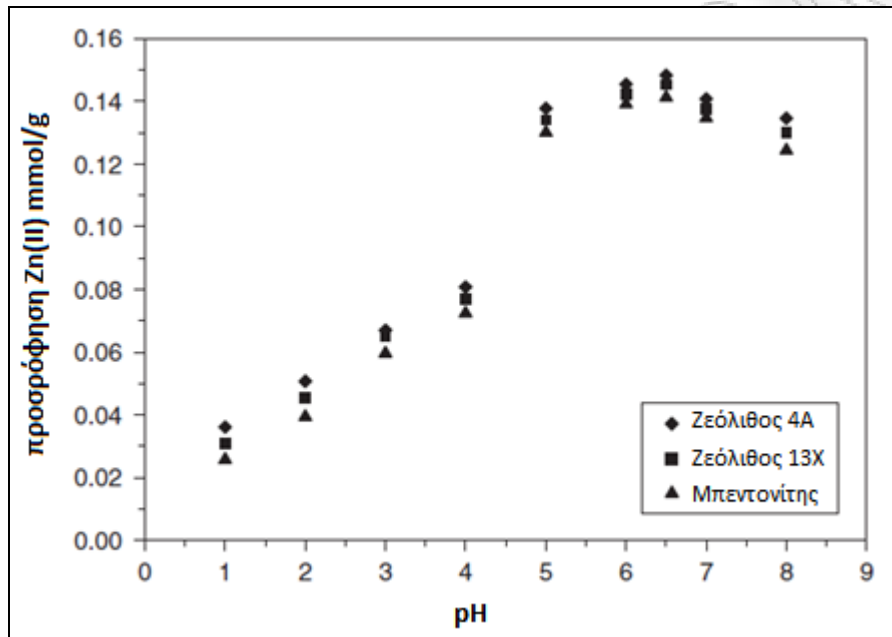
Η προσρόφηση και εκρόφηση καδμίου και ψευδάργυρου από ζεόλιθο 4A, 3X και μπεντονίτη με τη χρήση batch συστήματος. Τα προσροφητικά υλικά επέδειξαν καλή δυναμική προσρόφηση για το κάδμιο και το ψευδάργυρο με μέγιστη τιμή για pH 6,0 και 6,50, αντίστοιχα. Η προσρόφηση μετάλλων από το ζεόλιθο 4A ήταν υψηλότερη από αυτή του ζεόλιθου 3X και του μπεντονίτη.

Η χημική σύνθεση, η κοκκομετρία και τα αποτελέσματα της XRD ανάλυσης για το ζεόλιθο 4A, 3X και το μπεντονίτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.5.

Πίνακας 5.5: Χημική σύνθεση, κοκκομετρία και αποτελέσματα της XRD ανάλυσης για τα προσροφητικά υλικά.

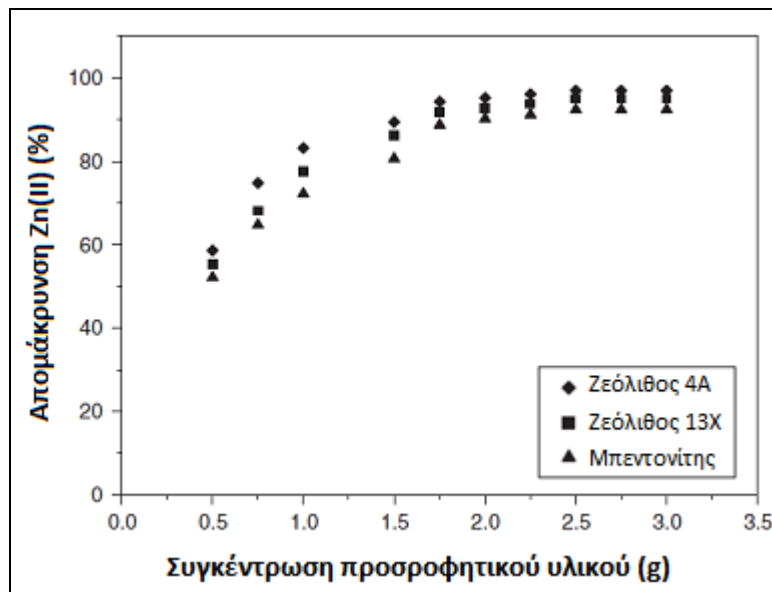
Συστατικά	Προσροφητικά υλικά		
	Ζεόλιθος 4A	Ζεόλιθος 13X	Μπεντονίτης
SiO <sub>2</sub>	34.12	48.26	64.70
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	28.30	31.87	17.60
Na <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	17.01	15.67	2.50
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	3.17	4.40
TiO <sub>2</sub>	-	0.08	0.16
MgO	-	-	1.80
CaO	-	0.37	1.80
H <sub>2</sub> O	20.67	-	5.90
Επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	655	680	49.34
Μέγεθος κόκκων (μm)	3-8	3-8	70
Διάμετρος πόρων (Å)	4	8	4

Στο Σχήμα 5.8 μπορεί να παρατηρηθεί ότι η προσρόφηση του Zn εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Συγκεκριμένα, η προσρόφηση του Zn αυξάνεται με την αύξηση του pH για όλα τα προσροφητικά υλικά. Σε χαμηλό pH ( π.χ. σε pH 1) η προσρόφηση Zn ήταν πολύ χαμηλή.



Σχήμα 5.8: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση Zn σε 30 °C (αρχική συγκέντρωση Zn 25ppm, χρόνος επαφής μετάλλου - ορυκτού: 90 λεπτά)

Τα δεδομένα που σχετίζονται με την επίδραση της δόσης (προστιθέμενης συγκέντρωσης) του προσροφητικού υλικού στο ποσοστό απομάκρυνσης του Zn από το ζεόλιθο 4A, 3X και το μπεντονίτη σε pH 6 και 6,5 παρουσιάζονται στο Σχήμα 5.9. Συγκεκριμένα, φαίνεται ότι η προσρόφηση αυξάνεται με την αύξηση της προστιθέμενης συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού έως τα 2,5g και από εκεί και πέρα δε σημειώνεται περαιτέρω αύξηση στην προσρόφηση.



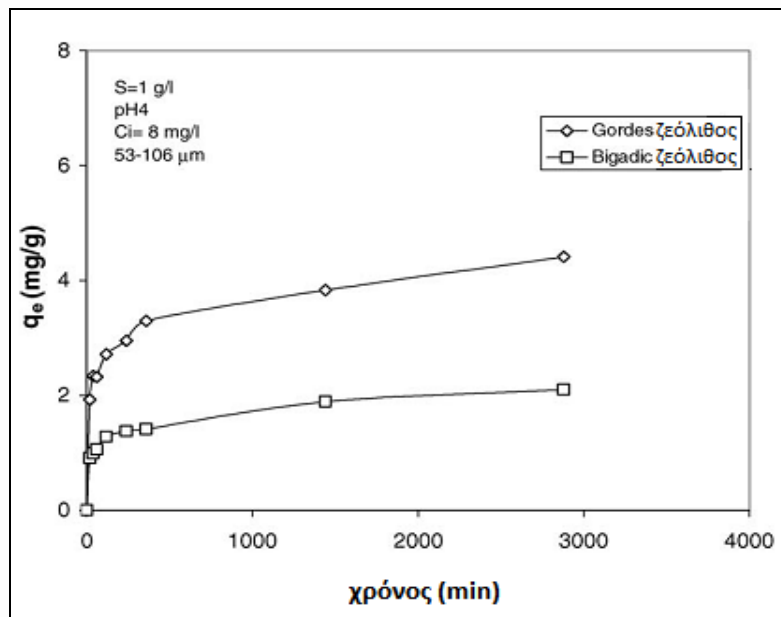
Σχήμα 5.9: Επίδραση της προστιθέμενης συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στην ποσοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου (αρχική συγκέντρωση Zn 25ppm, χρόνος επαφής μετάλλου - ορυκτού 90 λεπτά, pH 6,5)

#### 5.10 Μελέτη 10<sup>η</sup>: Παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά προσρόφησης του Zn<sup>2+</sup> σε δύο φυσικούς ζεόλιθους

(Ali Hakan Oren, Abidin Kaya (2005). "Factors affecting adsorption characteristics of Zn<sup>2+</sup> on two natural zeolites." *Journal of Hazardous Materials B*131:59–65)

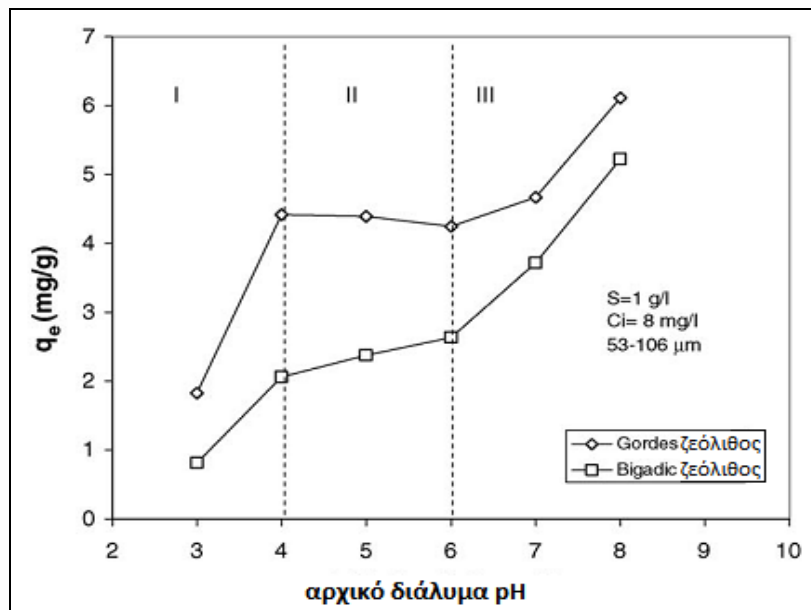
Τα υγρά απόβλητα των βιομηχανιών εξόρυξης αποτελούν πρωτοβάθμιες πηγές μόλυνσης του εδάφους και των υπόγειων νερών με βαρέα μέταλλα. Αυτή η μελέτη διερευνά τα χαρακτηριστικά προσρόφησης του Zn<sup>2+</sup> σε δύο φυσικούς ζεόλιθους από τις περιοχές Gordes και Bigadic, στη δυτική Τουρκία.

Στο σχήμα 5.10 παρατηρείται ότι η προσρόφηση του Zn ήταν πολύ γρήγορη τις πρώτες έξι ώρες και μέσα σε δύο μέρες επιτεύχθηκε η ισορροπία της ιοντοεναλλαγής και για τα δύο ορυκτά.



Σχήμα 5.10: Χαρακτηριστικά προσρόφησης των ορυκτών (χρόνος επαφής 2 ημέρες)

Αφού προσδιορίστηκε η επίδραση της κοκκομετρίας στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου, επιλέχθηκε η μικρότερη κοκκομετρία (53-106μm) για το υπόλοιπο μέρος των batch πειραμάτων προσρόφησης. Προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση του pH στην προσροφητική ικανότητα των ορυκτών, παρασκευάστηκαν διαλύματα σε εύρος τιμών pH, από 3 έως 8. Στο Σχήμα 5.11 απεικονίζεται η μεταβολή στην προσροφούμενη ποσότητα του Zn από τους ζεόλιθους ανάλογα με τις αρχικές τιμές pH των διαλυμάτων. Η προσροφητική ικανότητα και των δύο υλικών αυξάνεται όταν το αρχικό pH του διαλύματος αυξάνεται από 3 σε 4 (περιοχή I). Στη περιοχή II, η επίδοση προσρόφησης του ζεόλιθου της περιοχής Gordes παραμένει σχεδόν σταθερή, ενώ του ζεόλιθου της περιοχής Bigadic συνεχίζει να αυξάνεται. Στην περιοχή III αυξάνονται οι αποδόσεις και των δύο ζεόλιθων για να φτάσουν τη μέγιστη τιμή για pH 8.



Σχήμα 5.11: Αλλαγές στην προσροφούμενη ποσότητα του  $Zn^{2+}$  για τιμές του pH του διαλύματος μεταξύ 3 και 8.

### 5.11 Μελέτη 11<sup>n</sup>: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα ορυχείων με τη χρήση φυσικών ζεόλιθων

(Ulla Wingenfelder, Carsten Hansen, Gerhard Furrer, Rainer Schulin (2005). "Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites." *Environmental Science and Technology* 39:4606-4613.)

Σε αυτή τη μελέτη, διερευνήθηκε η απομάκρυνση Fe, Pb, Cd και Zn από συνθετικά υγρά απόβλητα ορυχείων με τη χρήση ενός φυσικού ζεόλιθου. Ο Pb απομακρύνθηκε πλήρως με χρήση ουδέτερων όπως επίσης και όξινων διαλυμάτων, ενώ η απομάκρυνση των Zn και Cd μειωνόταν σε χαμηλές τιμές pH και υψηλές συγκεντρώσεις σιδήρου.

Ενδεικτικές σειρές εκλεκτικότητας του ζεόλιθου για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων που έχουν προκύψει από βιβλιογραφική ανασκόπηση είναι οι παρακάτω:

- $Pb^{2+} > NH_4^+, Ba^{2+} > Cu^{2+}, Zn^{2+} > Cd^{2+}, Sr^{2+} > Co^{2+}$  (Blanchard et al, 1984) και
- $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Cs^+ > Cu^{2+} > Co^{2+} > Cr^{3+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+}$  (Zamzow et al, 1990)



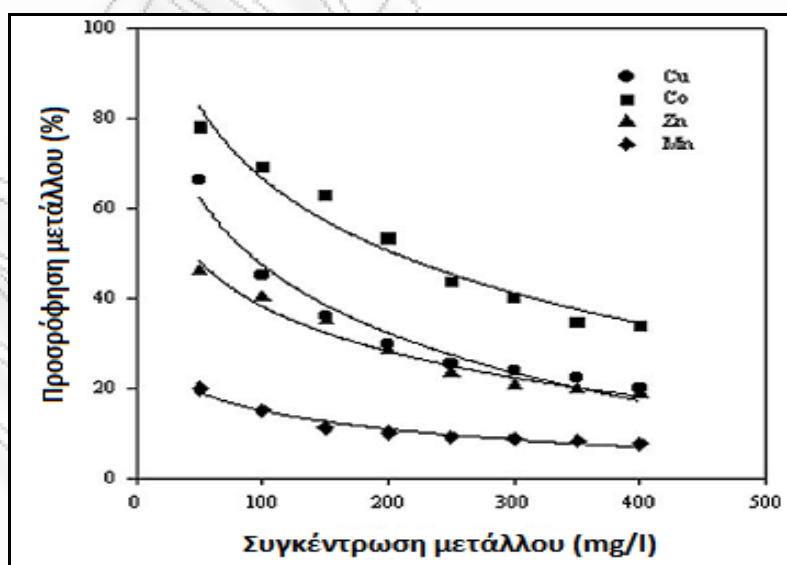
Η υψηλή εκλεκτικότητα για τοξικά μέταλλα όπως τα Pb, Cd, και Zn καθιστούν το κλινοπτιλόλιθο ένα υποσχόμενο υλικό για την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων των ορυχείων.

### 5.12 Μελέτη 12<sup>η</sup>: Απομάκρυνση κατιόντων βαρέων μετάλλων από φυσικούς ζεόλιθους

(E. Erdem, N. Karapinar, R. Donat (2004). "The removal of heavy metal cations by natural zeolites." *Journal of Colloid and Interface Science* 280:309–314.)

Στα πλαίσια αυτής της μελέτης, διερευνήθηκε η προσροφητική ικανότητα των φυσικών ζεόλιθων (κλινοπτιλόλιθων) για τα  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , και  $\text{Mn}^{2+}$  προκειμένου να ληφθεί υπόψη η εφαρμογή τους για την απομάκρυνση μετάλλων από τα υγρά αποβλήτα διαφόρων βιομηχανιών. Χρησιμοποιήθηκαν batch συστήματα, με συγκεντρώσεις μετάλλων από 100 έως 400mg/l. Η σειρά εκλεξιμότητας του ζεόλιθου για τα βαρέα μέταλλα που εξετάστηκαν είναι η ακόλουθη:  $\text{Co}^{2+} > \text{Cu}^{2+} > \text{Zn}^{2+} > \text{Mn}^{2+}$ .

Από το Σχήμα 5.12 συμπεραίνεται ότι το ποσοστό προσρόφησης για τα  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ , και  $\text{Mn}^{2+}$  μειώνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του μετάλλου στα υδατικά διαλύματα.



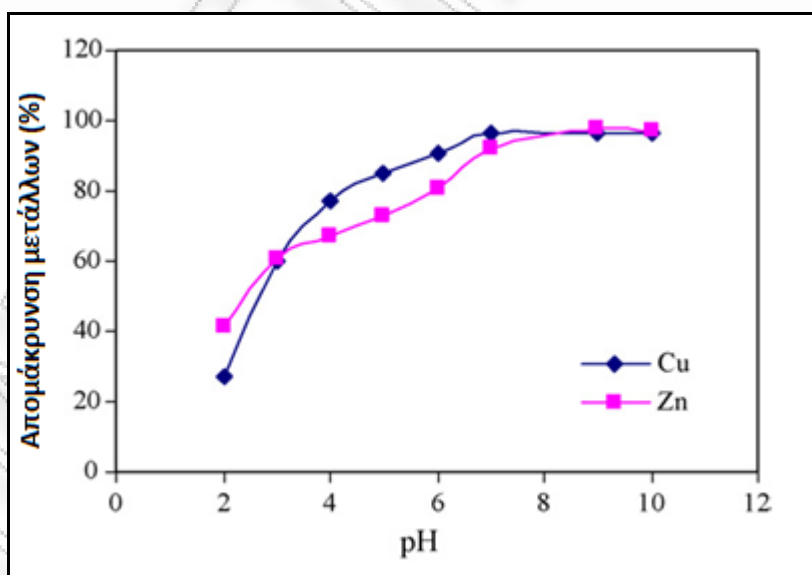
Σχήμα 5.12: Προσρόφηση ιόντων μετάλλων από φυσικούς ζεόλιθους συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης των μετάλλων:  $m = 10 \text{ g}$ ,  $V = 500 \text{ ml}$ ,  $\text{pH} 6-7$ ,  $\text{time} 5.5 \text{ h}$ .

### 5.13 Μελέτη 13<sup>η</sup>: Προσρόφηση χαλκού και ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση φυσικού αργιλοπυριτικού ορυκτού

(Sevil Veli, Bilge Alyuz (2007). "Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay." *Journal of Hazardous Materials.*)

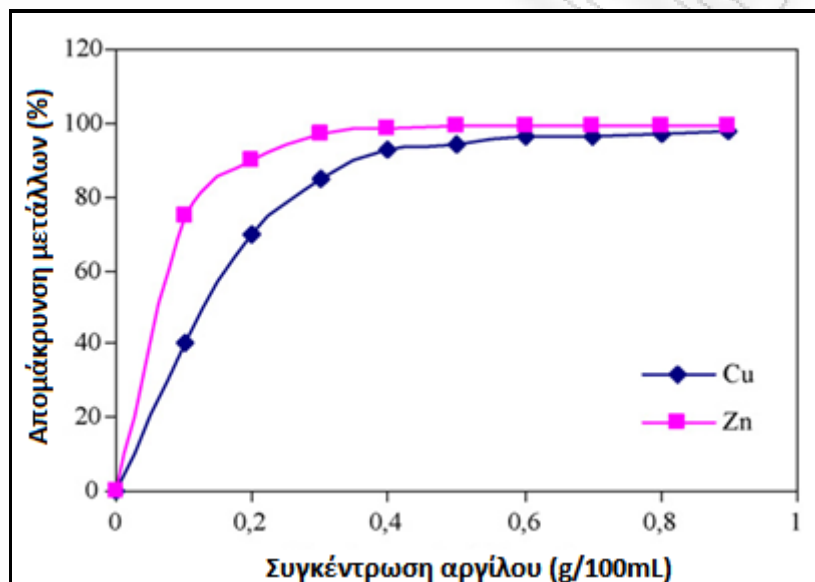
Προκειμένου να μελετηθεί η επίδραση του pH στην προσρόφηση του χαλκού και του ψευδαργύρου από το μπεντονίτη (τύπου Cankiri), διαλύματα με συγκέντρωση μετάλλων 100mg/L παρασκευάστηκαν με pH να κυμαίνεται από 2 έως 10. Στα πειράματα, διατηρείτο σταθερή η ποσότητα του προστιθέμενου μπεντονίτη και ο χρόνος ανάδευσης ήταν 2 ώρες στα 200rpm.

Τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 5.13. Η μεγαλύτερη απομάκρυνση επιτεύχθηκε για pH>6. Για χαμηλότερες τιμές pH, η ικανότητα προσρόφησης μειωνόταν. Σε αυτή τη μελέτη, οι βέλτιστες τιμές του pH για το χαλκό και το ψευδάργυρο, καθορίστηκαν ως 7 και 8, αντίστοιχα.



Σχήμα 5.13: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση των Cu<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> από τον μπεντονίτη Cankiri. Αρχικές συγκεντρώσεις μετάλλων 100mg/l, δόση (προστιθέμενη συγκέντρωση) μπεντονίτη 0.5g/100ml, χρόνος επαφής 2h

Στα πειράματα που διεξήχθησαν προκειμένου να προσδιοριστεί η κατάλληλη ποσότητα μπεντονίτη, διαλύματα με αρχική συγκέντρωση 100mg/l χρησιμοποιήθηκαν στις βέλτιστες τιμές pH. Κατά τη διάρκεια επαφής των δύο ωρών, η ποσότητα μπεντονίτη που προστίθεται κυμαίνεται από 0.1 έως 0.9g. τα αποτελέσματα φαίνονται στο Σχήμα 5.14. Στην απομάκρυνση του χαλκού και του ψευδάργυρου, παρατηρείται ότι η απόδοση της προσροφητικής ικανότητας του ορυκτού αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης αυτού. Οι βέλτιστες συγκεντρώσεις μπεντονίτη, όπως φαίνεται από το σχήμα είναι 0.4 και 0.5g/100 mL, αντίστοιχα.



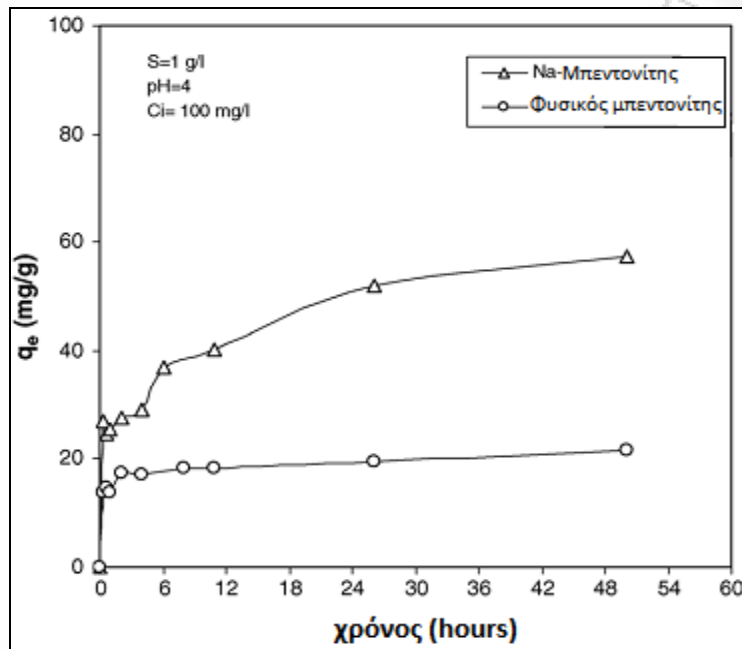
Σχήμα 5.14: Επίδραση της προστιθέμενης συγκέντρωσης μπεντονίτη στην απομάκρυνση των  $\text{Cu}^{2+}$  και  $\text{Zn}^{2+}$  από το μπεντονίτη Cankiri. Αρχική συγκέντρωση μετάλλων 100 mg/L, pH 7 και 8, χρόνος επαφής ορυκτού – μετάλλου: 2 ώρες

#### 5.1.14 Μελέτη 14<sup>η</sup>: Προσρόφηση ψευδαργύρου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση μπεντονίτη

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

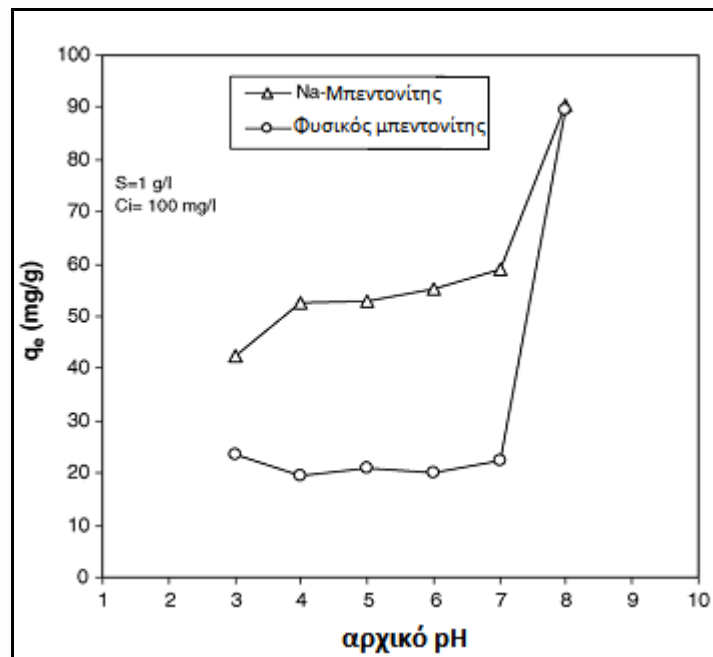
Στην παρούσα μελέτη διερευνήθηκαν οι προσροφητικές ιδιότητες του φυσικού και Na-εμπλουτισμένου μπεντονίτη σε υδατικά διαλύματα ψευδαργύρου. Η αλλαγή στα χαρακτηριστικά της προσρόφησης ιόντων ψευδαργύρου στους μπεντονίτες κατά τη διάρκεια του πειράματος μπορούν να φανούν στο Σχήμα 5.15. Στο σχήμα

υποδηλώνεται ότι τα ιόντα Zn προσροφήθηκαν από το φυσικό μπεντονίτη μέσα σε μερικά λεπτά, ενώ ο Na- εμπλουτισμένος μπεντονίτης έφτασε σε ισορροπία στο τέλος περίπου της 25ης ώρας.



Σχήμα 5.15: Προσοφθητική ικανότητα των δύο τύπων μπεντονίτη κατά τη διάρκεια 2 ημερών.

Προκειμένου να καθοριστεί η επίδραση του pH στην ικανότητα προσρόφησης των δύο ορυκτών, παρασκευάστηκαν διαλύματα σε διαφορετικό εύρος pH από 3 έως 8, προτού προστεθούν οι μπεντονίτες. Στο Σχήμα 5.16 φαίνεται η αλλαγή στην προσρόφηση Zn από τους δύο μπεντονίτες σε διαφορετικές τιμές pH. Όπως μπορεί να φανεί από το σχήμα, η προσοφθητική ικανότητα του Na-εμπλουτισμένου μπεντονίτη αυξάνεται όταν το αρχικό pH του διαλύματος αυξάνεται από 3 σε 4, το οποίο δεν παρατηρείται και για το φυσικό μπεντονίτη. Για τιμές του pH από 4 έως 7, οι προσοφθητικές αποδόσεις των δύο μπεντονίτων δεν υφίστανται ιδιαίτερη αλλαγή, ενώ για pH από 7 έως 8 υπάρχει μια σημαντική αύξηση και για τους δύο μπεντονίτες.



Σχήμα 5.16: Αλλαγές στην ισορροπία απομάκρυνσης του  $Zn^{2+}$  για pH από 3 έως 8.

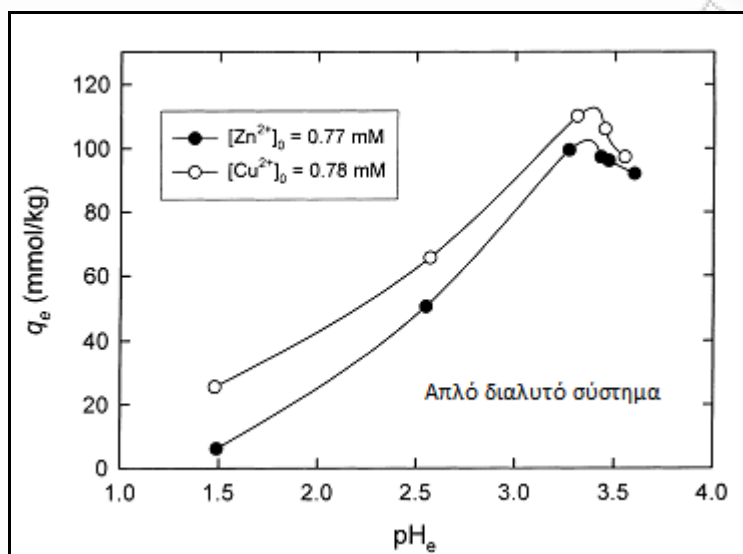
### 5.15 Μελέτη 15<sup>η</sup>: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από το νερό με ρόφηση και χρήση επιφανειοδραστικό-τροποποιημένου μοντμοριλλονίτη

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

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

Στο Σχήμα 5.17 φαίνεται η επίδραση του pH ισορροπίας στην ποσότητα προσρόφησης των ιόντων μετάλλων από τον τροποποιημένο μοντμοριλλονίτη. Προφανώς, η συγκέντρωση του χαλκού και του ψευδαργύρου που προσροφάται αυξάνεται με την αύξηση του pH και για τα δύο μέταλλα. Η προσρόφηση των ιόντων επηρεάζεται πρωτίστως από την επιφάνεια φόρτισης του προσροφητικού υλικού, το οποίο επηρεάζεται στη συνέχεια από το pH του διαλύματος. Η χαμηλή προσροφούμενη συγκέντρωση σε χαμηλό pH μπορεί να εξηγηθεί από την ανταγωνιστική προσρόφηση μεταξύ των πρωτονίων και των ιόντων των μετάλλων. Καθώς το pH του διαλύματος αυξάνεται, ο αριθμός των αρνητικά φορτισμένων θέσεων αυξάνεται, γεγονός το οποίο ευνοεί την προσρόφηση των κατιόντων των

μετάλλων. Η ποσότητα  $\text{Cu}^{2+}$  που προσροφάται είναι μεγαλύτερη από αυτή του  $\text{Zn}^{2+}$  όπως φαίνεται και στο Σχήμα 5.17.



Σχήμα 5.17: Επίδραση του pH ισορροπίας στην ρόφηση των  $\text{Zn}^{2+}$  και  $\text{Cu}^{2+}$  με τη χρήση 2.5g/l μοντοριλλονίτη τροποποιημένου με 20mM SDS.

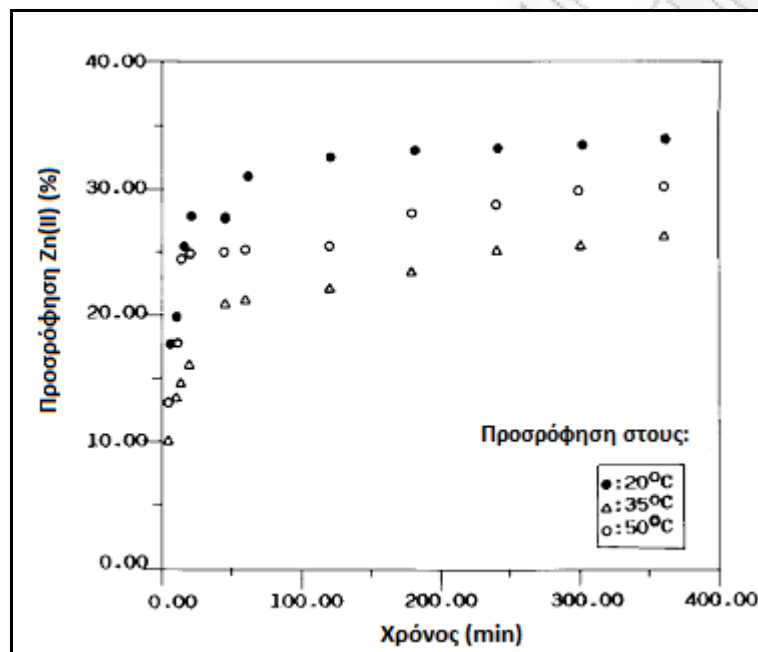
### 5.16 Μελέτη 16<sup>η</sup>: Απομάκρυνση $\text{Pb(II)}$ , $\text{Cd(II)}$ , $\text{Cu(II)}$ , και $\text{Zn(II)}$ από υδατικά διαλύματα με προσρόφηση σε μπεντονίτη

(Gozen Bereket, Ayse Zehra Aroguz, Mustafa Zafer Ozel (1996). "Removal of  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ , and  $\text{Zn(II)}$  from Aqueous Solutions by Adsorption on Bentonite." *Journal of Colloid and Interface Science*.)

Η απομάκρυνση των  $\text{Pb(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ , και  $\text{Zn(II)}$  από υδατικά διαλύματα με τη προσρόφηση σε μπεντονίτη διερευνήθηκε σε αυτή τη μελέτη. Προκειμένου να διαπιστωθεί η επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση, τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασίες 20, 35 και 50°C. Ο ρυθμός με τον οποίο επιτεύχθηκε ισορροπία προσρόφησης για όλα τα ιόντα των μετάλλων ακολουθεί τη σειρά:  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Pb(II)}$ .

Η επίδραση του χρόνου επαφής και της θερμοκρασίας στην προσρόφηση των ιόντων  $\text{Zn(II)}$  στον μπεντονίτη απεικονίζεται στο Σχήμα 5.18. Η απομάκρυνση των κατιόντων αυξάνεται με το χρόνο και έπειτα σταθεροποιείται. Υψηλότερες

απομακρύνσεις για όλα τα κατιόντα των μετάλλων παρατηρήθηκαν σε χαμηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, οι μέγιστες απομακρύνσεις (82%) για το Pb(II), (71.1%) για το Cd(II), (55.5%) για το Cu(II), και (33.9%) για το Zn(II) σημειώθηκαν στους 20 °C. Παρατηρήθηκε μια μείωση της προσρόφησης των ιόντων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Αυτό οφείλεται στην αυξανόμενη τάση των προσροφούμενων ιόντων να εκροφώνται από την επιφάνεια του ορυκτού στο διάλυμα με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 5.18: Ποσοστό προσρόφησης του Zn( II ) στον μπεντονίτη σε διαφορετικές θερμοκρασίες.

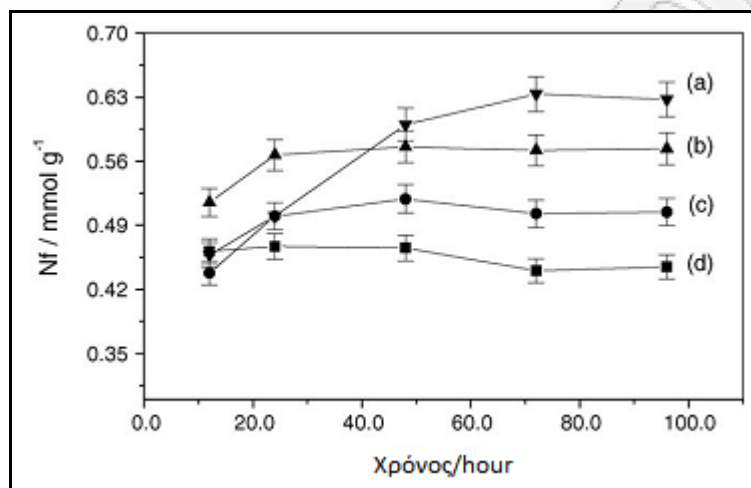
#### 5.1.17 Μελέτη 17<sup>η</sup>: Απομάκρυνση κατιόντων καδμίου, ψευδαργύρου, μαγγανίου και χρωμίου από υδατικά διαλύματα με τη χρήση αργιλοπυριτικού ορυκτού

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

Στα πλαίσια της παρούσης μελέτης, εφαρμόστηκε βερμικουλίτης, ένα αργιλοπυριτικό ορυκτό 2:1, ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση κατιόντων καδμίου, ψευδαργύρου, μαγγανίου και χρωμίου από υδατικά

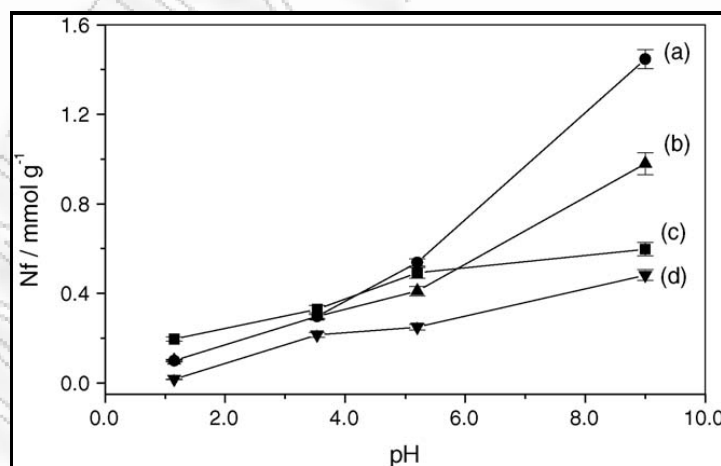
διαλύματα. Διερευνήθηκαν παράμετροι όπως ο χρόνος αντίδρασης, η επίδραση του pH και η συγκέντρωση των κατιόντων.

Οι αλλαγές στη συγκέντρωση των κατιόντων ως συνάρτηση του χρόνου απεικονίζονται στο Σχήμα 5.19.



**Σχήμα 5.19:** Επίδραση του χρόνου επαφής στην προσρόφηση των (a) Cd<sup>2+</sup>, (b) Zn<sup>2+</sup>, (c) Mn<sup>2+</sup>, και (d) Cr<sup>3+</sup> όταν γίνεται η ιοντοεναλλαγή με το βερμικουλίτη στους 298±1K με αρχική συγκέντρωση κατιόντων 0.01 mol L<sup>-1</sup>

Στο Σχήμα 5.20 μπορεί να παρατηρηθεί η επίδραση του pH στη συγκέντρωση των κατιόντων των μετάλλων.



**Σχήμα 5.20:** Επίδραση pH στην προσρόφηση των κατιόντων (a) Mn<sup>2+</sup>, (b) Cr<sup>3+</sup>, (c) Zn<sup>2+</sup>, και (d) Cd<sup>2+</sup> από βερμικουλίτη στους 298±1K με αρχική συγκέντρωση κατιόντων 0.01 mol L<sup>-1</sup>.



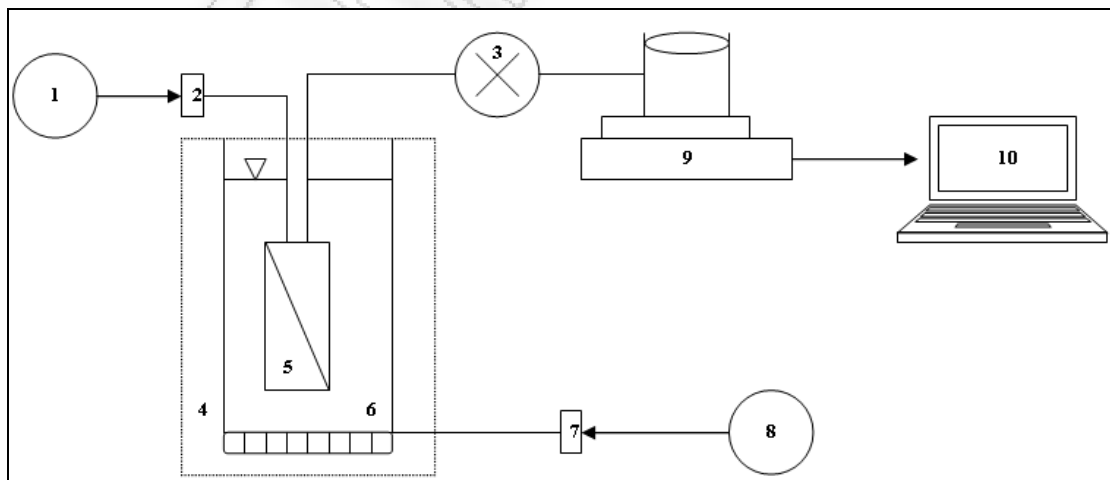
## ΕΚΤΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

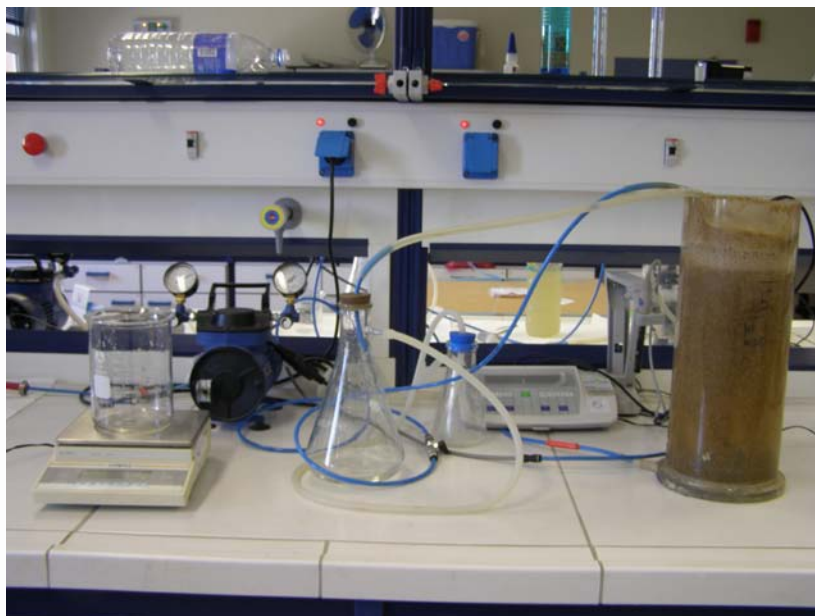
## 6.1 Πειραματική διάταξη

Το πειραματικό μέρος της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε στο 'Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος' του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου και περιλαμβάνει έξι κύκλους πειραμάτων, πέντε επαναλήψεων ο καθένας έτσι ώστε να υπάρχουν επαρκή δεδομένα προκειμένου να γίνει αντιπροσωπευτική επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

Πρωτεύων στόχος της εργαστηριακής πειραματικής διάταξης που κατασκευάστηκε στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας Περιβάλλοντος του Τμήματος Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. ήταν η δημιουργία ενός συστήματος το οποίο να λειτουργεί σε συνθήκες που είναι πολύ κοντά σε αυτές που υπάρχουν στα πραγματικά συστήματα. Στο σχήμα 6.1 απεικονίζεται η πειραματική διάταξη που χρησιμοποιήθηκε.



**Σχήμα 6.1:** Απεικόνιση πειραματικής διάταξης: (1) κομπρεσέρ παροχής αερισμού, (2) μετρητής ροής, (3) αντλία κενού, (4) batch αντιδραστήρας, (5) μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης, (6) φυσητήρες, (7) μετρητής ροής, (8) κομπρεσέρ παροχής αερισμού, (9) ζυγός, (10) υπολογιστής



Εικόνα 6.1: Πειραματική διάταξη

Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν τα παρακάτω όργανα, συσκευές και υλικά:

1. Κυλινδρικό δοχείο τροφοδοσίας (module): Το δοχείο αυτό είχε βάθος 280mm και εσωτερική διάμετρο 143mm. Ήταν κατασκευασμένο από Plexiglas και κατασκευάστηκε στο Μηχανουργικό Εργαστήριο της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. Ο συνολικός ωφέλιμος όγκος του δοχείου ήταν περίπου πέντε λίτρα. Στον πυθμένα του δοχείου είχαν κατασκευαστεί οπές διαμέτρου περίπου 2 mm. Στις οπές αυτές τοποθετήθηκαν μικροί διαχυτήρες ενυδρείου. Μέσα από αυτό το σύστημα πραγματοποιούνταν η εμφύσηση αέρα. Ο αέρας εισερχόταν μέσα από ένα αγωγό μήκους 1cm και εσωτερικής διαμέτρου 6mm.
2. Αντλία κενού παροχής αέρα: Προμηθεύτηκε από την εταιρεία Millipore, τύπου WP6122050 230V, 50Hz και 1.7A. Η αντλία είχε ενσωματωμένο μανόμετρο τύπου Ashcroft για τη ρύθμιση της πίεσης λειτουργίας του συστήματος. Η μέγιστη επιτρεπόμενη πίεση ήταν -100kPa και η ελάχιστη -10kPa.



Εικόνα 6.2 : Αντλία κενού παροχής αέρα

3. Κομπρεσέρ παροχής αερισμού 2HP: Ο αγωγός διαμέσου του οποίου γινόταν η παροχή του αέρα κατέληγε σε 2 εξόδους εκ των οποίων η μία συνδεόταν στον πυθμένα του κυλινδρικού δοχείου τροφοδοσίας και προμήθευε τους μικρούς διαχυτήρες ενυδρείου για την ανάδευση της βιομάζας και η άλλη στο άνω μέρος της μεμβράνης με στόχο να εμποδίζει την βιομάζα από το να φράξει το εσωτερικό της μεμβράνης.



Εικόνα 6.3 : Κομπρεσέρ παροχής αερισμού

4. Αναδευτήρας: Προμηθεύτηκε από την εταιρεία Hellamco A.E. και ήταν τύπου Heidolph R2R 2041.



**Εικόνα 6.4:** Αναδευτήρας τύπου Heidolph R2R 2041

5. Όργανα μέτρησης: Χρησιμοποιήθηκε αναλογικό θερμόμετρο για την παρακολούθηση της θερμοκρασίας στο δοχείο και αισθητήρας μέτρησης pH και αγωγιμότητας Mettler Toledo MCC227. Επίσης, χρησιμοποιήθηκαν δυο ζυγοί, ένας ηλεκτρονικός για τη μέτρηση του βάρους του συλλεχθέντος διηθήματος τύπου Sartorius BL 1500S με μέγιστο καταγραφόμενο βάρος 1500gr και ένας αναλυτικός τύπου Mettler Toledo PB303-S της εταιρείας Hellamco A.E με μέγιστο καταγραφόμενο βάρος 310gr και ελάχιστο 0.02gr για τη ζύγιση των χρησιμοποιηθέντων ορυκτών και μετάλλων (Εικόνες 6.5 Και 6.6).



Εικόνες 6.5 και 6.6 : Ηλεκτρονικός (αριστερά) και αναλυτικός (δεξιά) ζυγός

6. Διάφορες εργαστηριακές συσκευές όπως: σιφώνια, πιπέτες, δοκιμαστικοί σωλήνες, ογκομετρικές φιάλες, κωνικές φιάλες, διηθητικό χαρτί, συσκευές διήθησης υπό κενό.
7. Μεμβράνη Υπερδιήθησης. Η μονάδα μεμβρανών που χρησιμοποιήθηκε ήταν τριχοειδής, κοίλων ινών, κατασκευασμένη από πολυμερές PVDF και προμηθεύτηκε από την εταιρεία Zenon Environmental (βλέπε κεφάλαιο 6.1.1).
8. Κόσκινο: Το κόσκινο Retsch χρησιμοποιήθηκε προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία των ορυκτών.



Εικόνα 6.7 : Κόσκινο

9. Φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrophotometer, AAS): Το AAS που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση της συγκέντρωσης των ιόντων ψευδαργύρου στο διηθημένο υγρό ήταν VARIAN AA240FS.

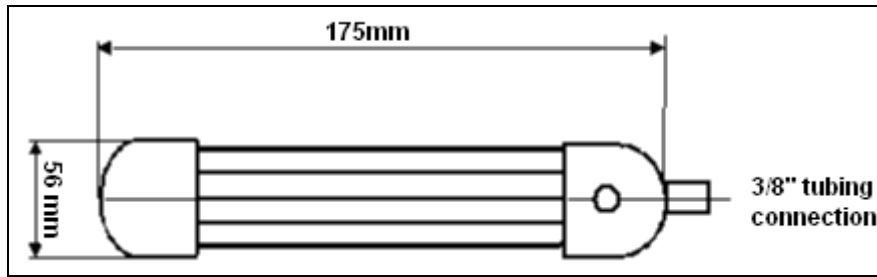


Εικόνα 6.8: Πρόσψη συσκευής οργάνου AAS

10. Ορυκτά: Ο ζεόλιθος, ο μπεντονίτης και ο βερμικουλίτης που χρησιμοποιήθηκαν για τη διενέργεια του πειραματικού μέρους της παρούσας εργασίας είναι ορυκτά με υψηλή προσροφητική και ιοντοεναλλακτική ικανότητα. Ο ζεόλιθος και ο μπεντονίτης ήταν διαμέτρου μικρότερης των 180 $\mu\text{m}$  και προμηθεύτηκαν από την εταιρεία S&B Industrial Minerals ενώ ο βερμικουλίτης που προμηθεύτηκε από την εταιρεία Μαθιός Πυρίμαχα Α.Ε. ήταν διαμέτρου 1-4mm.

#### 6.1.1. Χαρακτηριστικά μεμβράνης υπερδιήθησης

Η μεμβράνη κοίλων ινών προμηθεύτηκε από την εταιρεία Zenon Environmental. Το ενεργό εμβαδόν της είναι 0,047  $\text{m}^2$ . Οι ίνες των μεμβρανών είναι φτιαγμένες από πολυμερές PVDF και έχουν πόρους διαμέτρου 0.04  $\mu\text{m}$ . Η διήθηση πραγματοποιείται από το εξωτερικό των μεμβρανών προς το εσωτερικό (inside out filtration) με τη δημιουργία κατάλληλου κενού στο εσωτερικό των μεμβρανών που επιτυγχάνεται από την αντλία διήθησης.



Σχήμα 6.2: Εικονική απεικόνιση μεμβράνης



Εικόνα 6.9: Μονάδα μεμβρανών υπερδιήθησης που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα

Τα πλήρη χαρακτηριστικά της μεμβράνης υπερδιήθησης συνοψίζονται στον πίνακα 6.1.



Πίνακας 6.1: Χαρακτηριστικά μεμβράνης υπερδιήθησης

Μοντέλο	ZW-1, εμβυθιζόμενη μονάδα
Διάταξη	Τριχοειδών κοίλων ινών
Ενεργή επιφάνεια μεμβράνης	0,047 m <sup>2</sup>
Τύπος μεμβράνης	Zenon Proprietary
Όγκος κατακρατούμενου διηθήματος	10 mL
Ολική χωρητικότητα δεξαμενής	5 L
Process tank working volume, nominal	2 to 4 L
Ονομαστική ροή διηθήματος στα 20 LMH	15 millilitres/minute
Προτεινόμενος ρυθμός άντλησης	0 to 100 milliliters/minute
Μέγιστη διαμεμβρανική πίεση (ΔΜΠ)	62 kPa (9.0 psig)
Τυπική ΔΜΠ λειτουργίας	10-50 kPa (1.0-7.0 psi)
Μέγιστη θερμοκρασία λειτουργίας	40°C (104°F)
Πεδίο τιμών pH λειτουργίας	5-9
Μέγιστη θερμοκρασία καθαρισμού	40°C (104°F)
Πεδίο τιμών pH καθαρισμού	2-10,5
Μέγιστη ΟCl <sup>-</sup> έκθεση	1000 mg/L
Μέγιστη ΔΜΠ έκπλυσης (backwash)	55 kPa (8.0 psi)
Μέγιστη ροή αερισμού ανά μονάδα	1,8 m <sup>3</sup> /h (1 scfm)

## 6.2 Προσδιορισμός των χαρακτηριστικών της ιλύος

Για την εκτέλεση του πειραματικού μέρους της εργασίας ήταν αναγκαία η συλλογή βιομάζας από την εγκατάσταση του ΚΕΡΕΦΥΤ (Κέντρο Έρευνας και Εφαρμοσμένης Υγειονομικής Τεχνολογίας) στη Μεταμόρφωση Αττικής. Στο ερευνητικό αυτό κέντρο έχει εγκατασταθεί ένα πιλοτικό σύστημα βιοαντιδραστήρα μεμβράνης ZW-10 ίδιου ακριβώς τύπου με αυτή του εργαστηρίου, αλλά μεγαλύτερης κλίμακας.

Πριν τη διεξαγωγή κάθε πειραματικού κύκλου προσδιορίστηκαν τα χαρακτηριστικά της ιλύος που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα διήθησης με τη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης. Συγκεκριμένα, προσδιορίστηκαν οι ακόλουθες

παράμετροι: pH, πτητικά και ολικά αιωρούμενα στερεά (MLSS και MLVSS αντίστοιχα), νιτρικό άζωτο ( $\text{NO}_3\text{-N}$ ), αμμωνιακό άζωτο ( $\text{NH}_4\text{-N}$ ). Οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό των παραπάνω παραμέτρων περιγράφονται στη συνέχεια.

### 6.2.1 Προσδιορισμός ολικών και πτητικών αιωρούμενων στερεών

Ο προσδιορισμός των ολικών αιωρούμενων στερεών (MLSS) και των πτητικών αιωρούμενων στερεών (MLVSS) πραγματοποιείται σύμφωνα με τις μεθόδους 2540 D και 2540 E των Standard methods (APHA, 1998). Αρχικά τα καθαρά φίλτρα τοποθετούνται σε πυραντήριο στους  $550^\circ\text{C}$  για 20 λεπτά προκειμένου να απομακρυνθεί η υγρασία και τυχόν πτητικές ενώσεις. Τα φίλτρα τοποθετούνται σε αφυγραντή για να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και έπειτα ζυγίζονται ώστε να βρεθεί η μάζα του καθαρού φίλτρου. Έπειτα γνωστός όγκος υγρών αποβλήτων (40 ml για είσοδο, 4 ml για δεξαμενή αερισμού και 500 ml για έξοδο) διηθείται κάθε φορά μέσω ζυγισμένου και χωρίς υγρασία φίλτρου GF/C (μέγεθος πόρων  $1.2 \mu\text{m}$ ) της Whatman. Τα φίλτρα ξηραίνονται σε φούρνο για 1.5 ώρα στους  $103^\circ\text{-}105^\circ \text{C}$ , τοποθετούνται σε αφυγραντή για να επανέλθουν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και στη συνέχεια ζυγίζονται. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των στερεών γίνεται βάσει της ακόλουθης σχέσης:

$$\text{MLSS} = (A-B) / V \quad (6.1)$$

Όπου:

**A:** μάζα του φίλτρου μετά τη ξήρανση στο φούρνο των  $103^\circ\text{-}105^\circ\text{C}$  (g)

**B:** μάζα του καθαρού φίλτρου (g)

**V:** όγκος του δείγματος (ml)

Για τον υπολογισμό των πτητικών αιωρούμενων στερεών (MLVSS) τα ίδια φίλτρα τοποθετούνται σε πυραντήριο για 20 λεπτά στους  $550\pm 10^\circ\text{C}$  και στη συνέχεια

τοποθετούνται πάλι σε αφυγραντή και μετά ζυγίζονται. Ο υπολογισμός της συγκέντρωσης των πτητικών στερεών γίνεται βάσει της σχέσης:

$$MLVSS = (B - \Gamma) / V \quad (6.2)$$

Όπου:

$\Gamma$ : μάζα του φίλτρου μετά τους 550°C (g)

### 6.2.2 Προσδιορισμός αμμωνιακού αζώτου

Ο προσδιορισμός του αμμωνιακού αζώτου ( $\text{NH}_4^+\text{-N}$ ) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το kit της αμμωνιακών Merck με κωδικό 1.14544.0001 το οποίο περιέχει έτοιμα αντιδραστήρια με δυνατότητα μέτρησης σε εύρος 0.5-16.0 mg/l  $\text{NH}_4\text{-N}$ . Το δείγμα διηθείται από μεμβράνη Whatman 0,45  $\mu\text{m}$  και το διήθημα αραιώνεται κατάλληλα. Έπειτα, 0.5 ml αραιωμένου διηθήματος τοποθετείται σε φιαλίδιο μέτρησης του  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  και το φιαλίδιο ανακινείται. Έπειτα προστίθεται μία δόση αντιδραστηρίου  $\text{NH}_4\text{-1K}$  και το φιαλίδιο ανακινείται. Έπειτα από 15 λεπτά αναμονή η συγκέντρωση του  $\text{NH}_4^+\text{-N}$  μετρείται στο φασματοφωτόμετρο Pharo 300. Ο έλεγχος των kit μέτρησης αμμωνιακού αζώτου γίνεται με πρότυπα διαλύματα  $\text{NH}_4^+$ .

### 6.2.3 Προσδιορισμός νιτρικού αζώτου

Ο προσδιορισμός του νιτρικού αζώτου ( $\text{NO}_3^-\text{-N}$ ) πραγματοποιήθηκε χρησιμοποιώντας το kit νιτρικών της Merck (για συγκεντρώσεις 0.10-25mg/l  $\text{NO}_3\text{-N}$ , 0.4-110.7mg/l  $\text{NO}_3$ ) με κωδικό 1.09713.0001 το οποίο περιέχει φιαλίδια με έτοιμα αντιδραστήρια. Το δείγμα διηθείται από μεμβράνη Whatman 0,45  $\mu\text{m}$  και το διήθημα αραιώνεται κατάλληλα. 1,0 ml αραιωμένου διηθήματος τοποθετείται σε φιαλίδιο μέτρησης του  $\text{NO}_3^-\text{-N}$ . Το φιαλίδιο δεν ανακινείται. Έπειτα προστίθεται 1 ml αντιδραστηρίου  $\text{NO}_3^-\text{-1K}$  και το φιαλίδιο ανακινείται. Έπειτα από 10 λεπτά αναμονή η συγκέντρωση του  $\text{NO}_3^-\text{-1K}$  μετρείται σε φασματοφωτόμετρο Pharo 300. Ο έλεγχος των kit μέτρησης νιτρικού αζώτου πραγματοποιείται με πρότυπα διαλύματα  $\text{NO}_3^-$ .

#### 6.2.4 Προσδιορισμός αρχικής συγκέντρωσης ψευδαργύρου

Αρχικά έλαβαν μέρος δύο πειράματα που αποσκοπούσαν: 1) στον καθορισμό της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων ψευδαργύρου στη βιομάζα και 2) στον έλεγχο της βιομάζας που λαμβάνεται από το πιλοτικό σύστημα Βιοαντιδραστήρα Μembrάνης (πριν τη φόρτισή της με κατάλληλη συγκέντρωση ψευδαργύρου) για την πιθανή ανίχνευση ιόντων ψευδαργύρου, που θα έδινε στη συνέχεια πλασματικές μετρήσεις.

*1<sup>ο</sup> Πείραμα:* Παρασκευάστηκαν πέντε υδατικά διαλύματα με διαφορετικές συγκεντρώσεις ψευδάργυρου (50, 100, 150, 200, 320 και 400 ppm) και τα διηθήματα που λήφθηκαν μετά από διήθηση διαμέσου της μεμβράνης μετρήθηκαν με AAS.

Από τα αποτελέσματα που προέκυψαν επιλέχθηκε να χρησιμοποιηθεί στους κύκλους πειραμάτων αρχική συγκέντρωση μετάλλων στην βιομάζα ίση με 320ppm για τους εξής λόγους: i) εξασφάλιση της ανίχνευσης επαρκούς περιεκτικότητας μετάλλου στο διήθημα της μεμβράνης, ώστε να είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων, η επεξεργασία και σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ τους, αλλά και με άλλες προγενέστερες μελέτες στις οποίες χρησιμοποιήθηκε η ίδια αρχική συγκέντρωση και ii) η συγκέντρωση ψευδαργύρου των 320 mg/l στη βιομάζα προσομοιώνει τη συγκέντρωση ψευδαργύρου που περιέχεται σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα που προέρχονται κυρίως από ορυχεία και επιμεταλλωτήρια (Πίνακας 6.2).

Πίνακας 6.2: Συγκέντρωση Zn(II) στην εκροή των υγρών αποβλήτων βιομηχανιών

Βιομηχανία	Συγκέντρωση Zn(II) στην εκροή (mg/l)	Πηγή
Ορυχεία Zn(II)	520 (δείγμα 1 <sup>ο</sup> ), 1800(δείγμα 2 <sup>ο</sup> )	Valiente et al, 1991
Παραγωγή ελαστομερών νημάτων	250-310	Subbiah et al, 2000
Βισκόζη	1053	Matorenok et al,, 1970
Υδρομεταλλουργικές διεργασίες	298	Soares et al, 2005
Επιμεταλλωτήρια	300	Babu et al, 2006
Επιμεταλλωτήρια	307	Kocasoy & Sahin, 2007

2<sup>ο</sup> Πείραμα: Για τις ανάγκες αυτού του πειράματος χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος 'χώνευσης' με την οποία μετατρέπεται η υγρή βιομάζα σε διαυγές διάλυμα χωρίς να αλλοιώνεται η σύσταση της. Αφού το υγρό από την χώνευση υπέστη διήθηση υπό κενό μετρήθηκε στο AAS και διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα της αρχικής βιομάζας σε ψευδάργυρο είναι πολύ χαμηλή και δεν προκαλεί παρεμβολές στα πειράματα που θα ακολουθήσουν. Ως εκ τούτου η πραγματοποίηση των έξι κύκλων διεξάχθηκε με ασφάλεια αποτελεσμάτων.

Για τη διαδικασία της χώνευσης τοποθετούνται 0.5g στερεάς λάσπης σε ειδική κωνική φιάλη και προστίθενται 4ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, καθαρότητας 97%. Ακολούθως η κωνική φιάλη τοποθετείται σε ειδική συσκευή χώνευσης που φτάνει σε θερμοκρασία 440°C. Μετά από 5 λεπτά προστίθενται 16,7ml υπεροξειδίου του υδρογόνου 30% και σε διάστημα ενός λεπτού από την στιγμή που θα πέσει η τελευταία σταγόνα υπεροξειδίου σταματάει η χώνευση. Αφού κρυώσει εντελώς η κωνική φιάλη, διηθείται υπό κενό το υγρό διάλυμα (V<sub>2</sub>) που περιέχει, με φίλτρα GF/C 1,2μm και μετρίεται η περιεκτικότητα του (C<sub>2</sub>) σε ψευδάργυρο (γίνεται προσθήκη απιονισμένου νερού για πλήρη απομάκρυνση του διαλύματος από την ειδική κωνική φιάλη). Για να υπολογιστεί η περιεκτικότητα της λάσπης που χρησιμοποιήθηκε σε ψευδάργυρο (C<sub>1</sub>) γίνεται χρήση του τύπου:

$$C_1 * V_1 = C_2 * V_2 \quad (4.2)$$

όπου

**C<sub>1</sub>**: συγκέντρωση ψευδάργυρου στην βιομάζα (σε ppm)

**V<sub>1</sub>**: ο αρχικός όγκος βιομάζας που ξηράθηκε στο φούρνο (σε ml)

**C<sub>2</sub>**: συγκέντρωση Zn στο διήθημα μετά τη χώνευση (σε ppm)

**V<sub>2</sub>**: τελικός όγκος διηθήματος (περίπου 40ml)

Τέλος, λαμβάνονται από την αρχική λάσπη 8ml τα οποία χρησιμοποιούνται για προσδιορισμό των TSS και VSS αντίστοιχα.

### 6.2.5 Προσδιορισμός pH

Προκειμένου να προσδιοριστεί η τιμή του pH σύμφωνα με την οποία θα ρυθμίζεται το pH της βιομάζας πραγματοποιήθηκαν το παρακάτω πείραμα:

Πείραμα: Παρασκευάζονται 5 διαλύματα σύστασης: 200ml λάσπης + 6,61ml Zn(10000ppm) για να δημιουργηθούν διαλύματα όπως στο Βήμα 1, δηλαδή βιομάζα με συγκέντρωση ψευδαργύρου ίση με 320ppm και με χρήση αραιών διαλυμάτων NaOH ή H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> ρυθμίζεται το pH των διαλυμάτων σε περίπου 4, 5, 6, 7, 8 και 9. Γίνεται διήθηση με φίλτρα (0,45μm) υπό κενό και μετρείται η συγκέντρωση ψευδαργύρου στο AAS.

Επίσης για να μετρηθεί η συγκέντρωση ψευδαργύρου που δεσμεύεται από την λάσπη χρησιμοποιείται η μέθοδος της 'χώνευσης'.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα των μετρήσεων, η τιμή του pH θα ρυθμίζεται σε όλα τα πειράματα στο 6.

### 6.3 Πειραματική Διαδικασία: Περιγραφή ολοκληρωμένης λειτουργίας συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης - ορυκτών

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η εξής:

Σε κυλινδρικό αντιδραστήρα όγκου 5 λίτρων τοποθετήθηκε μια εργαστηριακή μονάδα μεμβρανών ZW-1. Πριν από κάθε διεξαγωγή πειράματος με βιομάζα, πραγματοποιείται χημικός καθαρισμός της μονάδας των μεμβρανών σε διάλυμα 1000 mg/l NaOCl για τουλάχιστον 2 ώρες. Με τον τρόπο αυτό εξασφαλίζεται η καθαρότητα της μεμβράνης πριν από την έναρξη κάθε πειράματος. Αφού η μεμβράνη έχει καθαριστεί τοποθετείται στον αντιδραστήρα και πραγματοποιείται πείραμα διήθησης 15 λεπτών με καθαρό νερό και με μεταβαλλόμενες συνθήκες υποπίεσης (Τεστ διήθησης με καθαρό νερό –Clean Water Filtration Test). Για τα πρώτα 5 λεπτά εφαρμόζεται υποπίεση ίση με -20 kPa για τα επόμενα 5 λεπτά, -30 kPa και για τα τελευταία 5 λεπτά -40 kPa. Ανά 5 λεπτά η πειραματική διαδικασία διακόπτεται για μερικά δευτερόλεπτα ώστε το διήθημα που έχει συλλεχθεί να ζυγιστεί. Έχοντας μετρήσει τη μάζα του διηθήματος υπολογίζεται ο όγκος του διηθήματος, η ροή διήθησης  $J$  και η διαπερατότητα ( $k_0$ ) της καθαρής μεμβράνης σε  $l/m^2 \cdot h \cdot bar$ . Η αρχική διαπερατότητα της μεμβράνης ( $k_0$ ) του συστήματος με καθαρό νερό, υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης της ροής διήθησης του υγρού διαμέσου των μεμβρανών τους συστήματος συναρτήσει της υποπίεσης που εφαρμόζεται κάθε φορά. Η τιμή της αρχικής διαπερατότητας που λαμβάνεται αποτελεί μέτρο αποτίμησης της αρχικής κατάστασης της μεμβράνης του συστήματος πριν αρχίσει η διήθηση της βιομάζας. Η αντίσταση  $R_0$  του συστήματος με καθαρό νερό, υπολογίζεται από την κλίση της γραφικής παράστασης της υποπίεσης που εφαρμόζεται κάθε φορά συναρτήσει της ροής διήθησης επί το ιξώδες.

Κάθε εργαστηριακή ημέρα πραγματοποιούνται τρία πειράματα διάρκειας 60 λεπτών το καθένα. Κατά το πρώτο πείραμα, δοχείο τροφοδοτείται με 3,5 λίτρα βιομάζας που έχουν αφαιρεθεί από το πιλοτικό σύστημα ZW-10 στην οποία έχουν προστεθεί 320 ppm ψευδάργυρου και πραγματοποιείται κατάλληλη ρύθμιση του pH της βιομάζας (pH = 6). Το πείραμα λέγεται «τυφλό», γιατί με αυτό

προσδιορίζεται η ποσότητα του μετάλλου που απομακρύνεται, λόγω της διήθησης της βιομάζας που είναι φορτισμένη με τον  $Zn(II)$  διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης χωρίς τη προσθήκη ορυκτού. Στα επόμενα δύο πειράματα, το δοχείο τροφοδοτείται με 3,5 λίτρα βιομάζας στην οποία έχει προστεθεί εκτός από τα 320 ppm ψευδάργυρου και το ορυκτό σε δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (στο καθένα από τα δύο πειράματα), πραγματοποιείται ρύθμιση του pH της βιομάζας στην επιθυμητή τιμή ( $pH = 6$ ) και στη συνέχεια ακολουθεί μηχανική ανάδευση του μίγματος για δύο ώρες, ώστε να πραγματοποιηθεί η διεργασία της ιοντοεναλλαγής. Η διήθηση πραγματοποιείται από το εξωτερικό των μεμβρανών προς το εσωτερικό (inside out filtration) με τη δημιουργία κατάλληλου κενού στο εσωτερικό των μεμβρανών που επιτυγχάνεται από αντλία κενού, η οποία έχει συνδεθεί με την έξοδο του διηθήματος.

Με την αντλία παρέχεται η κατάλληλη υποπίεση για να πραγματοποιηθεί η διεργασία της διήθησης με αποτέλεσμα το επεξεργασμένο λύμα να διαπερνάει τους πόρους της μεμβράνης ενώ η βιομάζα να παραμένει στο εξωτερικό μέρος των μεμβρανών και μέσα στο δοχείο.

Αερισμός παρέχεται τόσο στη μονάδα των μεμβρανών (για τον περιορισμό της έμφραξης της μεμβράνης) όσο και στη βιομάζα, διατηρώντας το ανάμικτο υγρό υπό συνεχή ανάδευση κατά τη διάρκεια του πειράματος. Ο περιορισμός της έμφραξης επιτυγχάνεται με την εμφύσηση αέρα μέσα από αγωγό, ο οποίος διατρέχει κάθετα τις μεμβράνες και καταλήγει στο κάτω άκρο της μονάδας. Ο αέρας εξέρχεται από το κάτω άκρο της μονάδας και καθώς κινείται κατά μήκος της επιφάνειας των μεμβρανών εισάγει διατμητικές τάσεις στην επιφάνεια των ινών των μεμβρανών. Καθώς οι φυσαλίδες του αέρα ρέουν προς τα πάνω και κατά μήκος των μεμβρανών, μαζί με το ανάμικτο υγρό πραγματοποιείται μετακίνηση των συσσωρευμένων σωματιδίων προς την αντίθετη κατεύθυνση (back-transport).

Το διήθημα συλλέγεται σε κωνική φιάλη του ενός λίτρου η οποία είναι τοποθετημένη σε ζυγό, ώστε να μετριέται η μάζα του διηθήματος και επομένως ο όγκος του ανά μονάδα χρόνου.



Πραγματοποιείται διήθηση της βιομάζας υπό σταθερή υποπίεση (-30 kPa) για ακριβώς 60 λεπτά. Ανά πέντε λεπτά η πειραματική διαδικασία διακόπτεται για μερικά δευτερόλεπτα, ώστε το διήθημα που έχει συλλεχθεί να ζυγιστεί και να επιστραφεί πίσω στο ανάμικτο υγρό. Με τον τρόπο αυτό ελαχιστοποιείται η αλλοίωση των χαρακτηριστικών της βιομάζας κατά τη διάρκεια του πειράματος.

Σε κάθε εργαστηριακή ημέρα συλλέγονται δέκα δείγματα σε σωληνάκια και τοποθετούνται σε ψυγείο καλά σφραγισμένα μέχρι περαιτέρω επεξεργασίας. Το ένα από αυτά είναι το δείγμα καθαρής βιομάζας που λαμβάνεται στην αρχή της μέρας και που θα χρησιμοποιηθεί για υπολογισμό MLSS (ολικά αιωρούμενα σωματίδια) και MLVSS (πτητικά αιωρούμενα σωματίδια) και τα άλλα εννέα είναι τα τρία δείγματα που συλλέγονται στο καθένα από τα τρία πειράματα και που θα μετρηθούν στο AAS για να προσδιοριστεί η περιεκτικότητα του διηθήματος σε ψευδάργυρο.

Το πειραματικό μέρος της παρούσας διπλωματικής εργασίας χωρίζεται σε 6 σειρές πειραμάτων των πέντε επαναλήψεων η καθεμία. Στις τρεις πρώτες σειρές πειραμάτων έγιναν δοκιμές με την προσθήκη διαφορετικών τύπων και συγκεντρώσεων ορυκτών (ζεόλιθος, βερμικουλίτης και μπεντονίτης) στη βιομάζα με σκοπό την απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου με χρήση του συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης - ορυκτών. Το μέταλλο που εξετάστηκε σε όλους τους πειραματικούς κύκλους είναι ο ψευδάργυρος. Στην τέταρτη σειρά πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν συνδυασμοί των παραπάνω ορυκτών (ζεόλιθος και μπεντονίτης, ζεόλιθος και βερμικουλίτης). Τέλος, στην πέμπτη σειρά και έκτη σειρά πειραμάτων διερευνήθηκε η επίδραση της θερμοκρασιακής μεταβολής (10, 25 & 35°C) και του μεγέθους των κόκκων του βερμικουλίτη (1.4mm-500μm και >1.4mm), αντίστοιχα, στην απομάκρυνση του ψευδαργύρου. Η αρχική συγκέντρωση του υπό εξέταση μετάλλου στη βιομάζα, σε όλους τους κύκλους πειραμάτων, ήταν 320ppm. Στον Πίνακα 6.3 γίνεται μια συνοπτική περιγραφή των κύκλων των πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν.

**Πίνακας 6.3:** Περιγραφή πειραματικών κύκλων

Πίνακας 6.3 : Περιγραφή πειραματικών κύκλων

Κύκλος	Ώρα	Δείγμα	Συγκέντρωση Zn(II) (mg/L)	Πρόσθετο	Συγκέντρωση προσθέτου (g/L)	Θερμοκρασία (°C)	pH	Κοκκομετρία
Προκαταρκτικό πείραμα		Απιονισμένο νερό	50, 100, 150, 250, 320, 400			Δωματίου	6	
		Ιλύς	320	-	-	Δωματίου	4, 5, 6, 7, 8, 9	
1 <sup>ος</sup>	1 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	-	-	Δωματίου	6	
	2 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	Ζεόλιθος	7.5	Δωματίου	6	<180µm
	3 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	Ζεόλιθος	15	Δωματίου	6	<180µm
2 <sup>ος</sup>	1 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	-	-	Δωματίου	6	
	2 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	Μπεντονίτης	7.5	Δωματίου	6	<180µm
	3 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	Μπεντονίτης	15	Δωματίου	6	<180µm
3 <sup>ος</sup>	1 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	-	-	Δωματίου	6	
	2 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	Βερμικουλίτης		Δωματίου	6	<180µm
	3 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	Βερμικουλίτης	7.5	Δωματίου	6	<180µm

Πίνακας 6.3 : Περιγραφή πειραματικών κύκλων

Κύκλος	Ώρα	Δείγμα	Συγκέντρωση Zn(II) (mg/L)	Πρόσθετο	Συγκέντρωση προσθέτου (g/L)	Θερμοκρασία (°C)	pH	Κοκκομετρία
4 <sup>ος</sup>	1 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	-	15	Δωματίου	6	
	2 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	Ζεόλιθος και Μπεντονίτης	5 και 5	Δωματίου	6	<180µm
	3 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	Ζεόλιθος και Βερμικουλίτης	5 και 5	Δωματίου	6	<180µm
5 <sup>ος</sup>	1 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	Μπεντονίτης	5	10	6	<180µm
	2 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	Μπεντονίτης	5	25	6	<180µm
	3 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	Μπεντονίτης	5	35	6	<180µm
6 <sup>ος</sup>	1 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	-		Δωματίου	6	
	2 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	Βερμικουλίτης	5	Δωματίου	6	1.4mm-500µm
	3 <sup>η</sup>	Ιλύς	320	Βερμικουλίτης	5	Δωματίου		>1.4mm

## 6.4 Κύκλοι πειραμάτων

Στους πέντε πρώτους κύκλους τα ορυκτά (μπεντονίτης, βερμικουλίτης και ζεόλιθος) προστίθενται στη βιομάζα σε μορφή πούδρας (διάμετρος πόρων ορυκτού < 180μm). Στον τελευταίο κύκλο, χρησιμοποιήθηκε κόσκινο προκειμένου να διαχωριστούν τα διάφορα μεγέθη των κόκκων βερμικουλίτη και να επιλεγθούν δύο διαφορετικές κοκκομετρίες βερμικουλίτη. Η πρώτη κοκκομετρία του βερμικουλίτη ήταν μεγαλύτερη από 1.4 mm ενώ η δεύτερη από 500μm έως 1.4mm.

### 6.4.1. Κύκλος 1<sup>ος</sup>: Προσθήκη ζεόλιθου σε βιομάζα

Στόχος της πρώτης σειράς πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Επιστήμης και Τεχνολογίας της σχολής Χημικών Μηχανικών του Ε.Μ.Π. είναι η μελέτη της απομάκρυνσης ιόντων δισθενούς ψευδαργύρου από το διήθημα βιομάζας με συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης και ζεόλιθου. Με τη διεξαγωγή των πειραμάτων αυτών διερευνάται η επίδραση της προσθήκης του ζεόλιθου στην έμφραξη των μεμβρανών του συστήματος καθώς και η απόδοση του συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης ως προς την απομάκρυνση του ψευδαργύρου.

#### Πειραματική Διαδικασία:

Αρχικά προσδιορίζεται η ποσότητα άλατος ένυδρου νιτρικού ψευδαργύρου  $N_2O_6Zn_6H_2O$  που θα προστεθεί στα 3.5L λάσπης έτσι ώστε να δημιουργηθεί διάλυμα αρχικής συγκέντρωσης 320ppm Zn.

Το μοριακό βάρος του άλατος είναι 297,482g και του ψευδαργύρου 65,38g. Οπότε σε 45,5g  $N_2O_6Zn_6H_2O$  περιέχονται 10g Zn. Φτιάχνεται ένα διάλυμα 10000ppm Zn και με το τύπο:

$$C_1 * V_1 = C_T * (V_1 + 3,5_L)$$

όπου

$$C_1 = 10000 \text{ppm}$$

$C_T=320\text{ppm}$

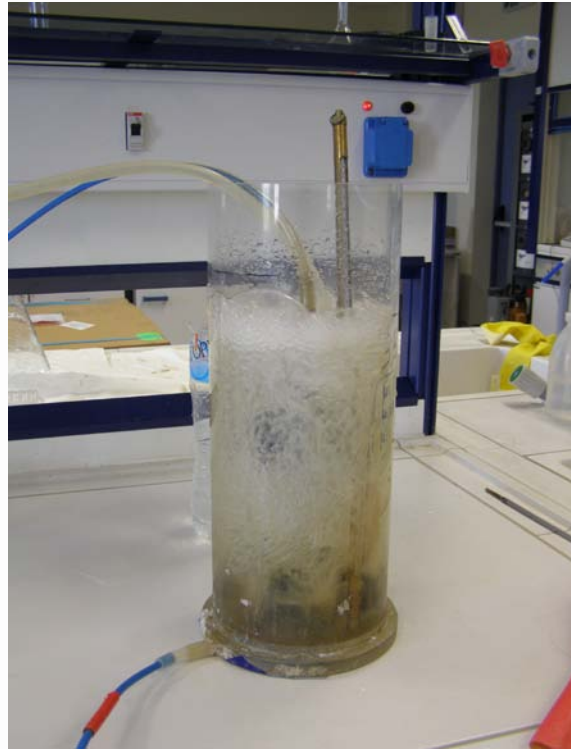
προσδιορίζεται η ποσότητα του διαλύματος που θα προστεθεί στη λάσπη η οποία είναι 115,7ml.

Προκειμένου να υπολογιστεί ο απαραίτητος χρόνος επαφής του ορυκτού με το ψευδάργυρο ώστε να επιτευχθεί η διεργασία της ιοντοεναλλαγής, διεξάγεται το εξής πείραμα: Σε κατάλληλο δοχείο προστίθεται 3.5l βιομάζα, 320 ppm Zn και 10 g/l ορυκτού (ζεόλιθου, μπεντονίτη και βερμικουλίτη αντίστοιχα) και ρυθμίζεται το pH στο 6. Έπειτα, τοποθετείται το μίγμα για ανάδευση με το μηχανικό αναδευτήρα στα 800 rpm για τρεις ώρες. Κάθε είκοσι λεπτά λαμβάνεται δείγμα το οποίο στη συνέχεια διηθείται με φίλτρο διαμέτρου 1.20μm και αφού συλλεχθεί το διήθημα μετρίεται η συγκέντρωση Zn του δείγματος με AAS. Από τα αποτελέσματα των μετρήσεων συμπεραίνεται ότι μετά τις δύο ώρες ανάδευσης η συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο διήθημα παραμένει σχεδόν σταθερή επομένως η διεργασία της ιοντοεναλλαγής έχει ολοκληρωθεί σε επαρκές επίπεδο. Για το λόγο αυτό, ο χρόνος επαφής του ορυκτού με το μέταλλο (χρόνος ανάδευσης) καθορίστηκε στις 2 ώρες.

Επόμενο βήμα είναι ο υπολογισμός της μάζας ζεόλιθου που θα προστεθεί έτσι ώστε να υπάρχει συγκέντρωση 7.5 και 15g ζεόλιθου ανά λίτρο βιομάζας. Οπότε υπολογίζονται 27.12g και 54,24g αντίστοιχα. Μετά την προσθήκη του ορυκτού και του μετάλλου στην ιλύ ακολουθεί ανάδευση του μίγματος με το μηχανικό αναδευτήρα στα 800 rpm για 2 ώρες. Κάθε εργαστηριακή μέρα περιλαμβάνει τρία βήματα και επαναλαμβάνεται πέντε φορές προκειμένου να εξασφαλιστούν ικανοποιητικά δεδομένα για σύγκριση.

**Βήμα 1:** Διήθηση καθαρού νερού διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης με μεταβολή της υποπίεσης από -20 σε -30 και τέλος σε -40kPa (διάρκεια πειράματος 15 min) και ακολούθως διήθηση διαλύματος σύστασης: 3.5L βιομάζας και 115.7ml δ/τος 320 ppm Zn σε σταθερή πίεση -30kPa για 1h. Το πείραμα διακόπτεται κάθε 5min και μετρίεται η μάζα του νερού που διηθήθηκε, ενώ το διήθημα επιστρέφεται πίσω στη βιομάζα. Γίνεται λήψη δείγματος του διηθημένου υγρού στα 20, 40 και

60min και με χρήση μηχανήματος AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer) προσδιορίζεται η συγκέντρωση του Zn στο διηθημένο υγρό.



Εικόνα 6.10: Διήθηση με καθαρό νερό

**Βήμα 2:** Το 2<sup>ο</sup> βήμα είναι παρόμοιο με το πρώτο με τη διάφορα ότι το διάλυμα έχει τώρα σύσταση: 3.5L λάσπης + 115.7ml δ/τος Zn (320ppm) + 27.12g ζεόλιθου (7.5g/L). Γίνεται λήψη δείγματος του διηθημένου υγρού στα 20, 40 και 60min και με χρήση μηχανήματος AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer) προσδιορίζεται η συγκέντρωση του Zn στο διηθημένο υγρό.

**Βήμα 3:** Το 3<sup>ο</sup> βήμα είναι επίσης παρόμοιο με το πρώτο με τη διαφορά ότι το διάλυμα έχει τώρα σύσταση: 3.5L λάσπης + 115.7ml δ/τος Zn (320ppm) + (54.24g ζεόλιθου (15g/L)). Γίνεται λήψη δείγματος του διηθημένου υγρού στα 20, 40 και 60min και με χρήση μηχανήματος AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer) προσδιορίζεται η συγκέντρωση του Zn στο διηθημένο υγρό.

#### 6.4.2. Κύκλος 2<sup>ος</sup>: Προσθήκη μπεντονίτη σε βιομάζα

Στόχος της δεύτερης σειράς πειραμάτων είναι η μελέτη της συμπεριφοράς των μεμβρανών υπερδιήθησης όταν στην λάσπη που διηθείται προστεθεί μικρή

ποσότητα μπεντονίτη και ψευδαργύρου (Zn). Από τα πειράματα θα προσδιοριστεί το ποσοστό μείωσης/αύξησης έμφραξης της μεμβράνης που επιφέρει η προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας μπεντονίτη καθώς και το ποσοστό κατακράτησης του ψευδαργύρου από το ορυκτό.

Η πειραματική διαδικασία διεξάγεται όπως και στον 1<sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων με διαφοροποίηση μόνο στα βήματα 2 και 3, όπου η προσθήκη ζεόλιθου αντικαθιστάται με τις αντίστοιχες ποσότητες μπεντονίτη, όπως φαίνεται και παρακάτω:

**Βήμα 2:** Το 2<sup>ο</sup> βήμα είναι παρόμοιο με το πρώτο με τη διαφορά ότι το διάλυμα έχει τώρα σύσταση: 3.5L λάσπης + 115.7ml δ/τος Zn (320ppm)+ 27.12g μπεντονίτη (7.5g/L).

**Βήμα 3:** Το 3<sup>ο</sup> βήμα είναι επίσης παρόμοιο με το πρώτο με τη διαφορά ότι το διάλυμα έχει τώρα σύσταση: 3.5L λάσπης + 115.7ml δ/τος Zn (320ppm)+ 54.24g μπεντονίτη (15g/L).

#### **6.4.3. Κύκλος 3<sup>ος</sup>: Προσθήκη βερμικουλίτη σε βιομάζα**

Στόχος της τρίτης σειράς πειραμάτων είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης ψευδαργύρου καθώς και της έμφραξης των μεμβρανών σε batch σύστημα υπερδιήθησης σε λάσπη στην οποία έχει προστεθεί συγκεκριμένη ποσότητα βερμικουλίτη και ψευδαργύρου (Zn). Από τα πειράματα θα προσδιοριστεί το ποσοστό μείωσης/αύξησης έμφραξης της μεμβράνης που επιφέρει η προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας βερμικουλίτη καθώς και το ποσοστό κατακράτησης του ψευδαργύρου από το ορυκτό.

Η πειραματική διαδικασία διεξάγεται όπως και στον 1<sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων με διαφοροποίηση μόνο στο *Βήμα 2* και *Βήμα 3* όπου η προσθήκη ζεόλιθου αντικαθιστάται με τις αντίστοιχες ποσότητες βερμικουλίτη, όπως φαίνεται και παρακάτω:

**Βήμα 2:** Το 2<sup>ο</sup> βήμα είναι παρόμοιο με το πρώτο με τη διάφορα ότι το διάλυμα έχει τώρα σύσταση: 3.5L λάσπης + 115.7ml δ/τος Zn (320ppm)+ 27.12g βερμικουλίτη (7.5g/L).

**Βήμα 3:** Το 3<sup>ο</sup> βήμα είναι επίσης παρόμοιο με το πρώτο με τη διαφορά ότι το διάλυμα έχει τώρα σύσταση: 3.5L λάσπης + 115.7ml δ/τος Zn (320ppm)+ 54.24g βερμικουλίτη (15g/L).

#### **6.4.4. Κύκλος 4<sup>ος</sup>: Προσθήκη μίγματος ορυκτών σε βιομάζα**

Στόχος της τέταρτης σειράς πειραμάτων είναι η μελέτη της συμπεριφοράς των μεμβρανών υπερδιήθησης όταν στην λάσπη που διηθείται προστεθεί μικρή ποσότητα μίγματος ορυκτών και ψευδαργύρου (Zn). Από τα πειράματα θα προσδιοριστεί το ποσοστό μείωσης/αύξησης έμφραξης της μεμβράνης που επιφέρει η προσθήκη συγκεκριμένης ποσότητας του μίγματος ορυκτών καθώς και το ποσοστό κατακράτησης του ψευδαργύρου από αυτά.

Η πειραματική διαδικασία διεξάγεται όπως και στον 1<sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων με διαφοροποίηση μόνο στο *Βήμα 2* και *Βήμα 3*, όπου η προσθήκη ζεόλιθου αντικαθιστάται με το μίγμα των ορυκτών. Πιο συγκεκριμένα:

**Βήμα 2:** Το 2<sup>ο</sup> βήμα είναι παρόμοιο με το πρώτο με τη διάφορα ότι το διάλυμα έχει τώρα σύσταση: 3.5L λάσπης + 115.7ml δ/τος Zn (320ppm) + 18.08g ζεόλιθου (5g/L) + 18.08g μπεντονίτη (5g/L).

**Βήμα 3:** Το 3<sup>ο</sup> βήμα είναι επίσης παρόμοιο με το πρώτο με τη διαφορά ότι το διάλυμα έχει τώρα σύσταση: 3.5L λάσπης + 115.7ml δ/τος Zn (320ppm)+ 18.08g ζεόλιθου (5g/L) + 18.08g βερμικουλίτη (5g/L).

#### **6.4.5. Κύκλος 5<sup>ος</sup>: Προσθήκη μπεντονίτη και μεταβολές στην θερμοκρασία της βιομάζας**

Στόχος της πέμπτης σειράς πειραμάτων είναι η μελέτη της συμπεριφοράς των μεμβρανών υπερδιήθησης όταν μεταβάλλεται η θερμοκρασία της λάσπης που διηθείται, η οποία περιέχει 5g/L μπεντονίτη και 320ppm ψευδάργυρο (Zn). Από τα



πειράματα θα προσδιοριστεί το ποσοστό μείωσης/αύξησης της έμφραξης της μεμβράνης που επιφέρει η μεταβολή της θερμοκρασίας καθώς επίσης και το ποσοστό κατακράτησης του ψευδάργυρου από το μπεντονίτη και την βιομάζα ανάλογα με την θερμοκρασία.

Η πειραματική διαδικασία διεξάγεται όπως και στον 1<sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων με τη διαφορά ότι στο παρόν πείραμα μεταβάλλονται οι ποσότητες ζεόλιθου που προστίθενται και εισάγονται κάποιες νέες διατάξεις για την επίτευξη των επιθυμητών θερμοκρασιών. Πιο συγκεκριμένα, τα βήματα έχουν ως εξής:

**Βήμα 1:** Διήθηση με καθαρό νερό διάρκειας 5min σε πιέσεις -20, -30 και -40kPa και ακολούθως διήθηση διαλύματος σύστασης: 3.5L λάσπης + 115.7ml δ/τος Zn + 18.08g μπεντονίτη (5g/L) σε πίεση -30kPa και θερμοκρασία 10°C για 1h. Το πείραμα διακόπτεται κάθε 5min και μετριέται η μάζα του νερού που διηθήθηκε. Γίνεται λήψη δείγματος του διηθημένου νερού στα 20, 40 και 60min και με χρήση μηχανήματος AAS (Atomic Absorption Spectrophotometer) προσδιορίζεται η συγκέντρωση του Zn στο διηθημένο νερό.

Η λάσπη τοποθετείται στο ψυγείο από την προηγούμενη μέρα προκειμένου η θερμοκρασία της να κυμαίνεται γύρω στους 10°C κατά την δώρη ανάδευσή της και ακολούθως τοποθετείται σε μεταλλικό δοχείο, στο οποίο υπάρχει νερό με πάγο και η θερμοκρασία βρίσκεται στους 1-2°C περίπου, προκειμένου να παραμείνει περίπου στους 10°C για το υπόλοιπο της ώρας .

Με αυτόν το τρόπο αποφεύγεται η αύξηση της θερμοκρασίας της λάσπης κατά την επαφή της με το περιβάλλον και διατηρούνται σταθερές οι συνθήκες του πειράματος. Η λάσπη αναδεύεται στα 800 rpm στους 10°C για δύο ώρες. Αφού τελειώσει η ανάδευση, η λάσπη τοποθετείται στο κυλινδρικό δοχείο τροφοδοσίας το οποίο μπαίνει σε μεγαλύτερο μεταλλικό δοχείο για τους ίδιους λόγους και ξεκινά η διήθηση.



Εικόνα 6.11: Διήθηση με χρήση μεταλλικής λεκάνης

**Βήμα 2:** Το 2<sup>ο</sup> βήμα είναι παρόμοιο με το πρώτο με τη διάφορα ότι το διάλυμα έχει τώρα θερμοκρασία 25°C. Η θερμοκρασία δωματίου κυμαίνεται περίπου στους 24-26°C οπότε δεν υπάρχει λόγος για οποιαδήποτε ενέργεια που θα αποσκοπούσε στην αύξηση ή μείωση της θερμοκρασίας.

**Βήμα 3:** Στο 3<sup>ο</sup> βήμα το διάλυμα έχει θερμοκρασία 35°C. Για την επίτευξη της επιδιωκόμενης θερμοκρασίας χρησιμοποιείται ηλεκτρικό υδρόλουτρο, στο οποίο θερμαίνεται νερό μέχρι τους 35°C. Γίνεται ανάλογη ρύθμιση της θερμοκρασίας και τοποθετείται μέσα το δοχείο με την λάσπη μέχρι να φθάσει την επιθυμητή θερμοκρασία για να προστεθούν ο ζεόλιθος και ο Zn και να ξεκινήσει η ανάδευση. Αφού πραγματοποιηθεί ανάδευση στα 800 rpm στους 35°C για δύο ώρες η λάσπη μεταφέρεται στο batch σύστημα μεμβρανών, εισάγεται στο υδρόλουτρο και ξεκινά η διήθηση, με τις συνθήκες να διατηρούνται πάντα σταθερές.



Εικόνα 6.12: Διήθηση με χρήση ηλεκτρικού υδρόλουτρου

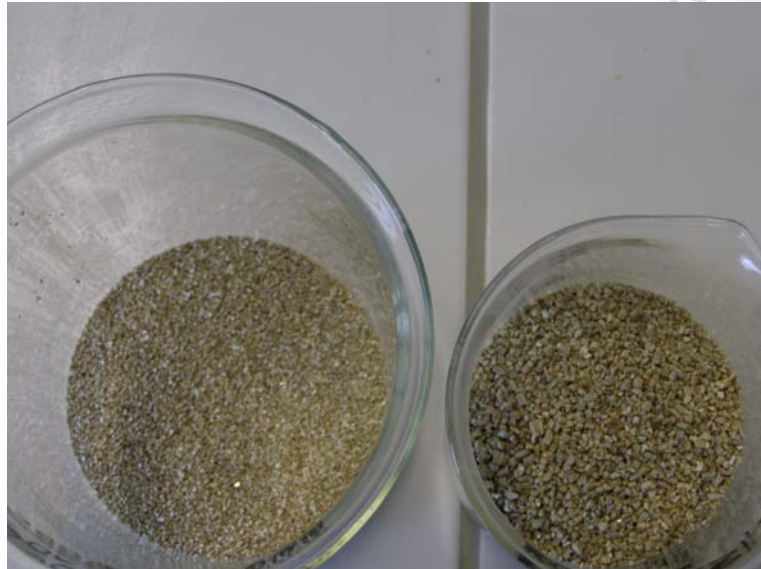
#### 6.4.6 Κύκλος 6<sup>ος</sup>: Προσθήκη βερμικουλίτη διαφορετικής κοκκομετρίας σε βιομάζα

Στόχος της έκτης σειράς πειραμάτων είναι η διερεύνηση της απομάκρυνσης ψευδαργύρου καθώς και της έμφραξης των μεμβρανών σε batch σύστημα υπερδιήθησης σε λάσπη στην οποία έχει προστεθεί ψευδαργύρος και συγκεκριμένη ποσότητα βερμικουλίτη μεγαλύτερης κοκκομετρίας σε σχέση με αυτή που χρησιμοποιήθηκε κατά τον 3<sup>ο</sup> κύκλο. Από τα πειράματα θα προσδιοριστεί το ποσοστό μείωσης/αύξησης της έμφραξης της μεμβράνης που επιφέρει η προσθήκη διαφορετικής κοκκομετρίας βερμικουλίτη καθώς και το ποσοστό κατακράτησης του ψευδαργύρου από το ορυκτό.

Η πειραματική διαδικασία διεξάγεται όπως και στον 1<sup>ο</sup> κύκλο πειραμάτων με διαφοροποίηση μόνο στο *Βήμα 2* και *Βήμα 3* όπου η προσθήκη ζεόλιθου αντικαθιστάται με βερμικουλίτη διαφορετικής ποσότητας και κοκκομετρίας, όπως φαίνεται και παρακάτω:

*Βήμα 2:* Το 2<sup>ο</sup> βήμα είναι παρόμοιο με το πρώτο με τη διάφορα ότι το διάλυμα έχει τώρα σύσταση: 3.5L λάσπης + 115.7ml δ/τος Zn (320ppm)+ 18.08g βερμικουλίτη (5g/L) διαμέτρου 500μm - 1.4mm .

Βήμα 3: Το 3<sup>ο</sup> βήμα είναι επίσης παρόμοιο με το πρώτο με τη διαφορά ότι το διάλυμα έχει τώρα σύσταση: 3.5L λάσπης + 115.7ml δ/τος Zn (320ppm)+ 18.08g βερμικουλίτη (5g/L) διαμέτρου >1.4mm.



**Εικόνα 6.13:** Βερμικουλίτης διαμέτρου 500μm - 1.4mm (αριστερά) και >1.4mm (δεξιά)

Στην επόμενη φωτογραφία διακρίνονται οι κόκκοι βερμικουλίτη που έχουν προστεθεί στο δοχείο με τη βιομάζα καθώς έχουν σχετικά μεγάλο μέγεθος.



**Εικόνα 6.14:** Βερμικουλίτης διαμέτρου >1.4mm μέσα σε βιομάζα

## 6.5 Χημικός Καθαρισμός Μεμβρανών

Κατά τη διάρκεια της λειτουργίας του συστήματος, οι μεμβράνες σταδιακά φράζουν από οργανικές και ανόργανες ουσίες. Για τον περιορισμό της έμφραξης και την παράταση του χρόνου ζωής των μεμβρανών μετά από κάθε πείραμα διήθησης λυμάτων ακολουθούσε χημικός καθαρισμός με υποχλωριώδες νάτριο, το οποίο αφαιρεί τα οργανικά κολλοειδή και διαλυτά σωματίδια που έχουν προσκολληθεί στη μεμβράνη. Σε ορισμένες περιπτώσεις θεωρήθηκε απαραίτητη η προσθήκη κιτρικού οξέος το οποίο αφαιρεί τυχόν ανόργανα σωματίδια που έχουν προσκολληθεί στη μεμβράνη. Ο χημικός καθαρισμός των μεμβρανών πραγματοποιείται μετά από κάθε πείραμα διήθησης με λάσπη, καθώς πρέπει το χημικό να βρίσκεται σε επαφή με τη μεμβράνη για τουλάχιστον 2 ώρες.

Τα βήματα που ακολουθούνται κάθε φορά παρουσιάζονται αναλυτικότερα παρακάτω:

- i. Η μεμβράνη αποσυναρμολογείται από το δοχείο που βρίσκεται τοποθετημένη και ξεπλένεται σχολαστικά με καθαρό νερό ώστε να μην μείνουν υπολείμματα από τα στερεά που έχουν επικαθίσει στην επιφάνεια της μεμβράνης.



Εικόνα 6.15: Χειρονακτικός καθαρισμός μεμβράνης

- ii. Έπειτα τοποθετείται σε πλαστικό δοχείο όπου εισάγονται 0.8 λίτρα καθαρό μερό. Για τον αποτελεσματικότερο χημικό καθαρισμό απαιτείται η προσθήκη περίπου 20 ml διαλύματος NaOCl συγκέντρωσης 4-5% Cl<sub>2</sub> στο δοχείο ώστε η

συγκέντρωση ελεύθερου χλωρίου να είναι 1000ppm. Το διάλυμα NaOCl πρέπει να είναι σε επαφή με τη μεμβράνη για τουλάχιστον δύο ώρες.



**Εικόνα 6.16:** Καθαρισμός μεμβράνης με υποχλωριώδες νάτριο.

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΕΒΔΟΜΟ

### ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

Στο πέμπτο κεφάλαιο, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων που διεξήχθησαν στα πλαίσια της παρούσας εργασίας, ενώ παρατίθενται για λόγους σύγκρισης τα αποτελέσματα των πειραμάτων, που έλαβαν χώρα στα πλαίσια της διπλωματικής εργασίας του Χριστοδούλου, 2008.

#### 7.1 Χαρακτηριστικά της βιομάζας

Η βιομάζα λήφθηκε από το πιλοτικό σύστημα Βιοντιδραστήρα Μembrάνης που είναι εγκατεστημένο στο ΚΕΡΕΦΥΤ (Κέντρο Έρευνας και Εφαρμοσμένης Υγειονομικής Τεχνολογίας) της ΕΥΔΑΠ στη Μεταμόρφωση Αττικής. Ο χρόνος παραμονής των στερεών της βιομάζας (Sludge Retention Time - SRT) τη χρονική περίοδο που διεξήχθησαν τα πειράματα ήταν ίσος με 33 ημέρες (SRT = 33 days). Η μέση συγκέντρωση των αιωρούμενων στερεών της βιομάζας του συστήματος για ηλικία βιομάζας ίση με 33 ημέρες ήταν ίση με 11.000 mg/l (MLSS). Ωστόσο, για να αποφευχθούν τα προβλήματα αφρισμού της βιομάζας στο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης, λόγω της υψηλής ποσότητας των MLSS, πραγματοποιούνταν αραίωση της βιομάζας (περίπου 1/3) πριν τη διεξαγωγή κάθε πειράματος. Επομένως, η συγκέντρωση των MLSS της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε για τη διεξαγωγή των πειραμάτων κυμαίνεται από 3.8 – 5.5 mg/l. Στον ακόλουθο πίνακα δίνονται τα χαρακτηριστικά της βιομάζας που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα διήθησης με τη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης.

Πίνακας 7.1: Χαρακτηριστικά της βιομάζας

Παράμετρος	Τιμή
pH	7.0-7.3
MLSS (g/l)	3.8-5.5
MLVSS (g/l)	3.3 – 5.0
NO <sub>3</sub> -N (mg/l)	30 – 45
NH <sub>4</sub> -N (mg/l)	< 0.5

Η απομάκρυνση του Zn(II) από υγρά απόβλητα με τη συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης - ορυκτών διερευνήθηκε κάτω από τις ακόλουθες συνθήκες: i) αρχική συγκέντρωση ιόντων Zn(II), ii) διάμετρος πόρων του ορυκτού, iii) τιμές του pH, iv) τύπος και συγκέντρωση του προστιθέμενου στη βιομάζα ορυκτού και v) θερμοκρασία της βιομάζας.

## 7.2 Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης ιόντων Zn(II)

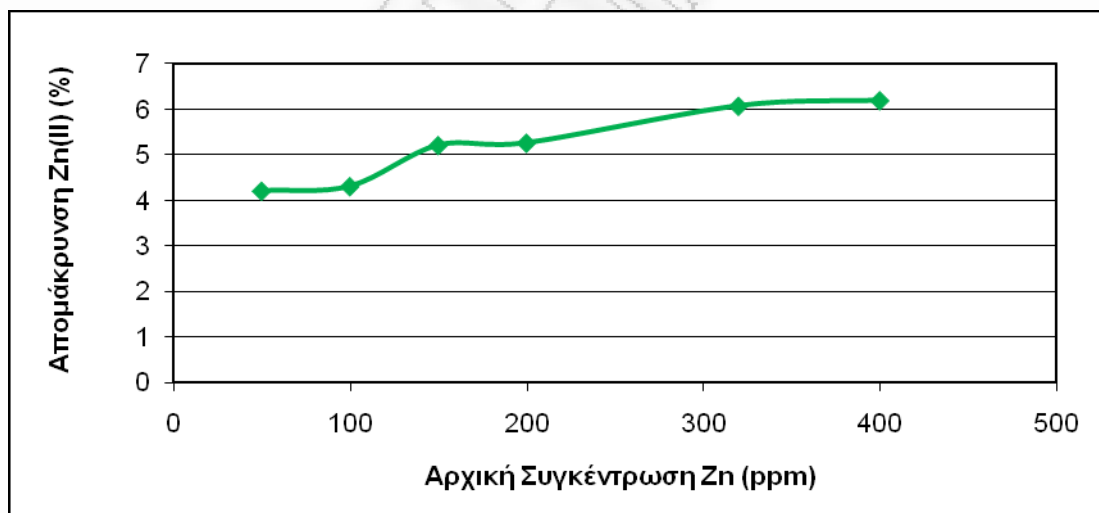
Αρχικά, διερευνήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης του ψευδαργύρου στην απόδοση της απομάκρυνσης των ιόντων του μετάλλου. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκε διήθηση υδατικών διαλυμάτων με διαφορετική συγκέντρωση ιόντων ψευδαργύρου (50, 100, 150, 200, 320 και 400mg/l) στο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης.

Στο Σχήμα 7.1 απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση των ιόντων του ψευδαργύρου συναρτήσει της αρχικής συγκέντρωσης αυτού. Αντίστοιχα, στον Πίνακα 7.2, δίνονται οι συγκεντρώσεις του Zn(II) στο διηθημένο νερό (εκροή του συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης) καθώς και η εκατοστιαία απομάκρυνση αυτού.



**Πίνακας 7.2:** Μεταβολή της αρχικής συγκέντρωσης του Zn(II) και επίδραση αυτής στην απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου

Αρχική συγκέντρωση ψευδαργύρου σε υδατικό διάλυμα (ppm)	Συγκέντρωση ψευδαργύρου στο διηθημένο νερό (ppm)	Ποσοστό Απομάκρυνσης (%)
50	47.9	4.20
100	95.7	4.30
150	142.2	5.20
200	189.5	5.25
320	300.6	6.06
400	375.3	6.18

**Σχήμα 7.1:** Επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης Zn(II) στην απομάκρυνση ιόντων μετάλλου

Από το παραπάνω διάγραμμα διαπιστώνεται ότι πολύ μικρή συγκέντρωση ιόντων ψευδαργύρου απομακρύνεται από τα υδατικά διαλύματα με τη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης. Το ποσοστό απομάκρυνσης του Zn(II) κυμαίνεται από 4.20 – 6.20% και δεν εξαρτάται από την αρχική συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου. Επομένως, διαπιστώνεται ότι ο μεμβράνες υπερδιήθησης (χωρίς την

παρουσία βιομάζας και ορυκτού) δεν συμβάλλουν σε ουσιαστική κατακράτηση ιόντων ψευδαργύρου.

Για τη διεξαγωγή των ακόλουθων πειραματικών κύκλων της παρούσας εργασίας επιλέχθηκε προσθήκη αρχικής συγκέντρωσης ψευδαργύρου στη βιομάζα ίση με 320 mg/l για τους εξής λόγους:

- i) Εξασφάλιση της ανίχνευσης επαρκούς περιεκτικότητας μετάλλου στο διήθημα της μεμβράνης, ώστε να είναι δυνατή η εξαγωγή συμπερασμάτων, η επεξεργασία και σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ τους, αλλά και με άλλες προγενέστερες μελέτες στις οποίες χρησιμοποιήθηκε η ίδια αρχική συγκέντρωση, και
- ii) Η συγκέντρωση ψευδαργύρου των 320 mg/l στη βιομάζα προσομοιώνει τη συγκέντρωση ψευδαργύρου που περιέχεται σε υγρά βιομηχανικά απόβλητα που προέρχονται κυρίως από ορυχεία και επιμεταλλωτήρια.

### 7.3 Επίδραση του pH στην απομάκρυνση των ιόντων Zn(II)

Στα πλαίσια της παρούσας ενότητας προσδιορίζεται η απομάκρυνση του μετάλλου, κρατώντας όλες τις συνθήκες σταθερές και μεταβάλλοντας το pH της βιομάζας, ώστε να διερευνηθεί η επίδρασή της παραμέτρου αυτής στην ιζηματοποίηση (χημική κατακρήμνιση) του ψευδαργύρου. Η απομάκρυνση των ιόντων Zn(II) με τη χρήση μεμβρανών, απουσία ορυκτού, διερευνήθηκε σε διαλύματα βιομάζας και τελικής εκροής του πιλοτικού συστήματος Βιοαντιδραστήρα Μεμβράνης (MBR) για τις ακόλουθες τιμές pH: 4.0, 5.0, 6.0, 7.0, 8.0 και 9.0. Η αρχική συγκέντρωση ψευδαργύρου σε όλα τα πειράματα είναι σταθερή και ίση με 320mg/L και οι μετρήσεις της συγκέντρωσης των ιόντων Zn(II) έγιναν με AAS.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα δύο πειράματα (με εκροή από MBR και βιομάζα) που διεξήχθησαν.

**Πείραμα 1<sup>ο</sup>:** Έξι ποτήρια ζέσεως με 200ml βιομάζας, φορτισμένα με 320ppm μετάλλου, ρυθμίστηκαν σε διαφορετικά pH και αφού αναδεύτηκαν μηχανικά για 30 min διηθήθηκαν μέσω μεμβρανών με διάμετρο πόρων 0,45μm.

Πίνακας 7.3: Απομάκρυνση ψευδαργύρου από διαλύματα βιομάζας σε διαφορετικά pH

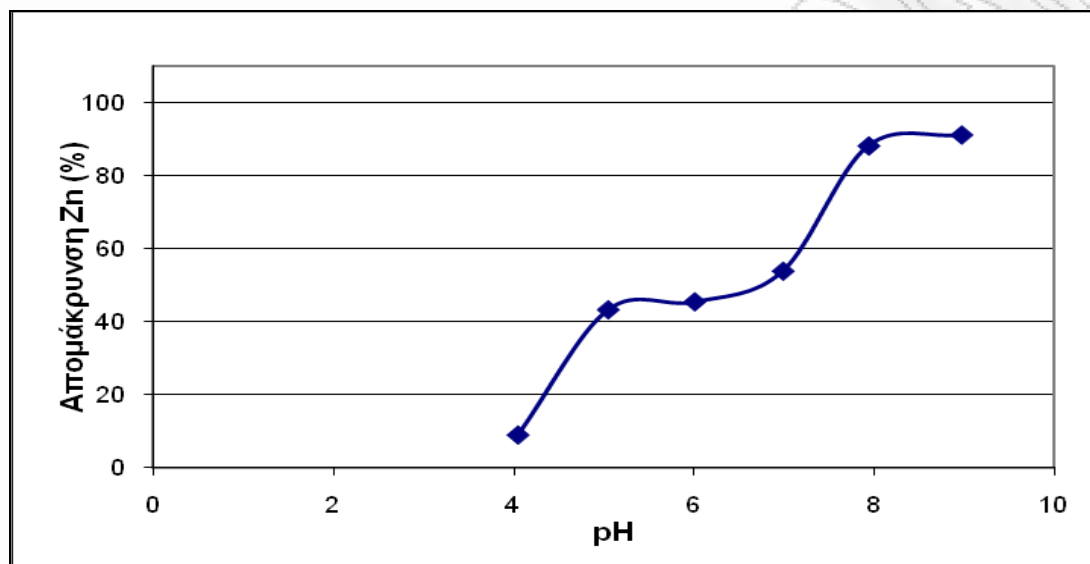
pH	Τελική συγκέντρωση Zn(II) με αραίωση 1/400 (ppm)			Μέσος όρος	Τελική συγκέντρωση Zn(II) χωρίς αραίωση (ppm)	Απομάκρυνση Zn(II) (%)
	Μετρήσεις				Μέσος όρος	
	1 <sup>η</sup>	2 <sup>η</sup>	3 <sup>η</sup>	Μέσος όρος		
4.00	0.73	0.73	0.73	0.73	291.40	8.94
5.00	0.45	0.46	0.45	0.45	181.60	43.25
6.00	0.43	0.44	0.44	0.44	174.60	45.44
7.00	0.38	0.36	0.37	0.37	147.80	53.81
8.00	0.09	0.09	0.09	0.09	38.00	88.13
9.00	0.07	0.07	0.07	0.07	28.40	91.13

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.3 φαίνεται ότι η τιμή του pH της βιομάζας έχει σημαντική επίδραση στην απομάκρυνση των ιόντων του ψευδαργύρου σε συνδυασμένα συστήματα μεμβρανών υπερδιήθησης - προσθέτων. Σε χαμηλές τιμές pH (4.00) η απομάκρυνση του μετάλλου είναι μόλις 8.94% που είναι η χαμηλότερη τιμή. Έπειτα, για pH 5.00 έως 7.00 η απομάκρυνση του μετάλλου είναι περίπου 50% και για υψηλές τιμές pH 8.00 και 9.00 η απομάκρυνση του ψευδαργύρου ανέρχεται περίπου στο 90%. Αυτό οφείλεται στην ιζηματοποίηση του μετάλλου σε υψηλές τιμές pH αλλά και στην προσρόφηση – δέσμευση των ιόντων του μετάλλου από τις βιοκροκίδες και τα κολλοειδή σωματίδια της βιομάζας, με αποτέλεσμα την κατακράτηση των ιόντων Zn(II) από τις μεμβράνες του συστήματος.

Για τη διεξαγωγή των επόμενων πειραματικών κύκλων της εργασίας επιλέχθηκε ρύθμιση του pH της βιομάζας στην τιμή 6, για τους ακόλουθους λόγους: i) δεν

αναχαιτίζεται η δράση της αυτοτροφοφικής βιομάζας του συστήματος και ii) ελαχιστοποιείται η απομάκρυνση του ψευδαργύρου, λόγω ιζηματοποίησης.

Στο Σχήμα 7.2 απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου συναρτήσει του pH της βιομάζας.



Σχήμα 7.2: Εκατοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου από βιομάζα σε διαφορετικά pH

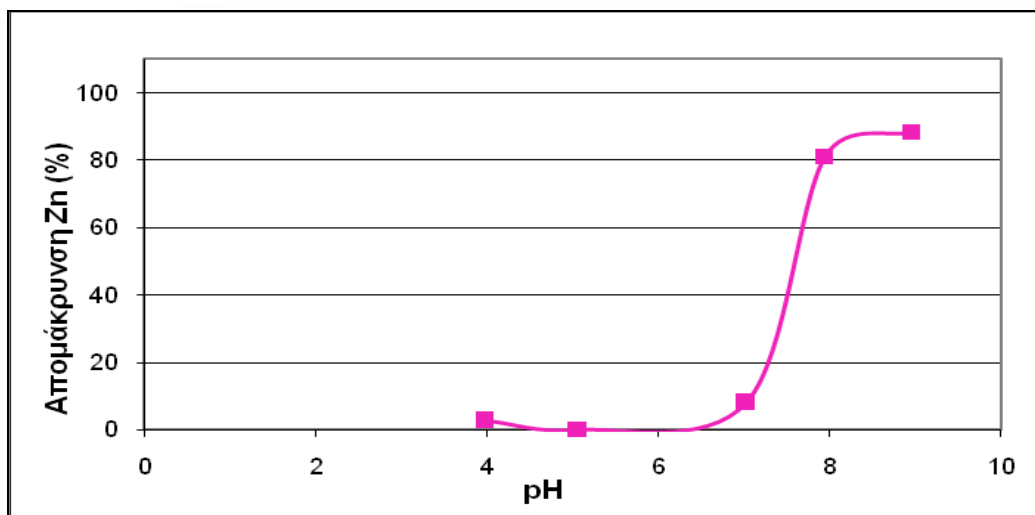
**Πείραμα 2<sup>ο</sup>:** Έξι ποτήρια ζέσεως με 200ml εκροή από σύστημα MBR, φορτισμένα με 320ppm μετάλλου, ρυθμίστηκαν σε διαφορετικά pH και αφού αναδεύτηκαν μηχανικά για 30 min διηθήθηκαν μέσω μεμβρανών με διάμετρο πόρων 0,45μm.

Πίνακας 7.4: Απομάκρυνση Zn από εκροή MBR σε διαφορετικά pH

pH	Τελική συγκέντρωση Zn(II) με αραιώση 1/400 (ppm)				Τελική συγκέντρωση Zn(II) χωρίς αραιώση (ppm)	Απομάκρυνση Zn(II) (%)
	Μετρήσεις			Μέσος όρος	Μέσος όρος	
	1 <sup>η</sup>	2 <sup>η</sup>	3 <sup>η</sup>			
3.98	0.77	0.78	0.78	0.78	311.20	2.75
5.05	0.80	0.80	0.80	0.80	320.00	0.00
5.96	0.74	0.77	0.75	0.75	302.00	5.62
7.02	0.73	0.74	0.73	0.74	294.00	8.13
7.94	0.12	0.18	0.15	0.15	60.40	81.13
8.95	0.08	0.11	0.09	0.09	37.60	88.25

Από τον Πίνακα 7.4 φαίνεται ότι για τιμές pH από 3.98 έως 7.02 οι τιμές της απομάκρυνσης του μετάλλου είναι μικρότερες από 10% ενώ για pH 7.94 και 8.95 υπάρχει μια απότομη αύξηση μέχρι και 88.25%. Αυτό οφείλεται, όπως προαναφέρθηκε, στην ιζηματοποίηση του μετάλλου σε υψηλές τιμές pH. Επίσης, συμπεραίνεται ότι τα ποσοστά απομάκρυνσης του μετάλλου από την εκροή του MBR είναι πιο χαμηλά από τα αντίστοιχα της βιομάζας.

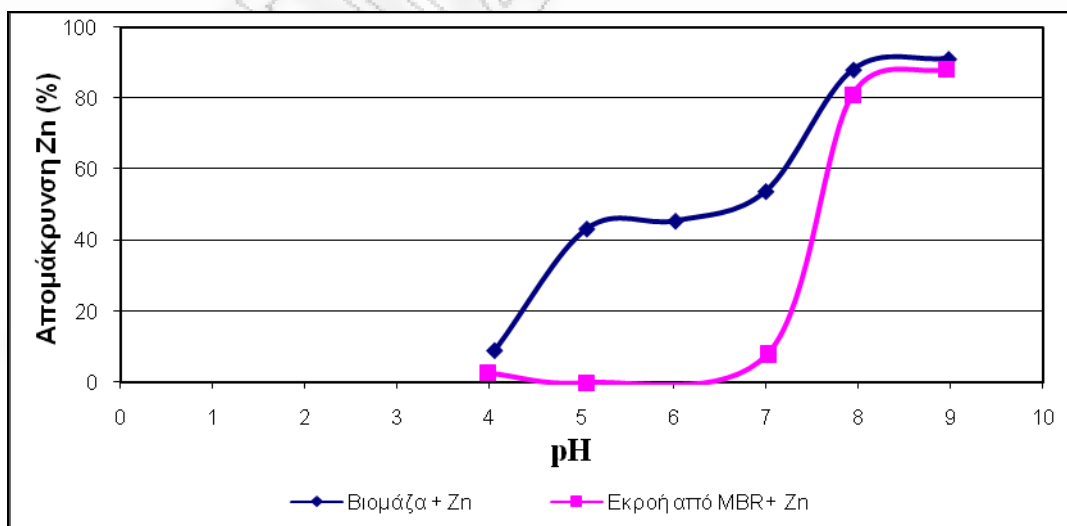
Στο Σχήμα 7.3 απεικονίζεται η ποσοστιαία απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου συναρτήσει του pH της εκροής από το σύστημα Βιοντιδραστήρα Μembrάνης (MBR).



Σχήμα 7.3: Εκατοστιαία απομάκρυνση του μετάλλου από νερό εξόδου από MBR σε διαφορετικά pH

Είναι σαφές ότι στην περίπτωση της βιομάζας, οι απομακρύνσεις είναι πολύ μεγαλύτερες και αυτό οφείλεται στην δέσμευση του μετάλλου από τη λάσπη (βιοκροκίδες και κολλοειδή σωματίδια), ενώ στην περίπτωση της εκροής του MBR η απομάκρυνση ψευδαργύρου έχει να κάνει με την μεγάλη ιζηματοποίηση αυτού σε υψηλές τιμές pH (αλκαλικές συνθήκες).

Στο Σχήμα 7.4 παρουσιάζονται τα σχήματα 7.1 και 7.2 σε μία γραφική παράσταση έτσι ώστε να είναι ευκρινέστερες οι διαφορές που υπάρχουν στην απομάκρυνση ψευδαργύρου σε σχέση με την μεταβολή του pH σε εκροή από MBR και σε βιομάζα.



Σχήμα 7.4: Εκατοστιαία απομάκρυνση του ψευδαργύρου, σε διαφορετικά pH

#### 7.4. Κατακράτηση ιόντων ψευδάργυρου από τη βιομάζα

Στόχο της πειραματικής ενότητας αποτελεί ο υπολογισμός της συγκέντρωσης του ψευδαργύρου που δεσμεύεται από την βιομάζα αποκλειστικά (χωρίς την προσθήκη ορυκτού) κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της χώνευσης η οποία περιγράφεται αναλυτικά στο κεφάλαιο 4. Βρέθηκε ότι η βιομάζα κατακρατά ποσότητα μετάλλου μεγαλύτερη από 100ppm.

Διαδικασία χώνευσης και προσδιορισμός της συγκέντρωσης του Zn(II) που κατακρατάται αποκλειστικά από τη βιομάζα: Η χώνευση της στερεάς βιομάζας γίνεται με ξήρανση στο φούρνο 200ml βιομάζας (V1) στους 80-90°C για 2 μέρες. Θερμαίνουμε το μίγμα 0.5g ξηρής βιομάζας και 4ml H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (97% καθαρότητας) στους 440°C. Έπειτα από 5min προσθέτουμε 16,7ml Hydrogen Peroxide 30% και μετράμε 1min από την στιγμή που θα πέσει η τελευταία σταγόνα υπεροξειδίου. Ο όγκος του διηθήματος που έχουμε μετά τη χώνευση (V2) είναι 40ml ενώ η συγκέντρωση Zn στο διήθημα (C2) είναι 519ppm. Οπότε από τον τύπο:

$$C1 \cdot V1 = C2 \cdot V2$$

μπορούμε να υπολογίσουμε την συγκέντρωση του Zn στη βιομάζα C1, η οποία ισούται με 103,8ppm.

#### 7.5 Πρώτη σειρά πειραμάτων

Στην πρώτη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στόχος ήταν η διερεύνηση της απομάκρυνσης των ιόντων ψευδαργύρου με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και ζεόλιθου. Επιπλέον, διερευνάται κατά πόσο ο ζεόλιθος, που προστίθεται στη βιομάζα συντελεί στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος. Η βιομάζα σε κάθε πειραματικό κύκλο είναι φορτισμένη με σταθερή αρχική συγκέντρωση ψευδαργύρου ίση με 320 mg/l.

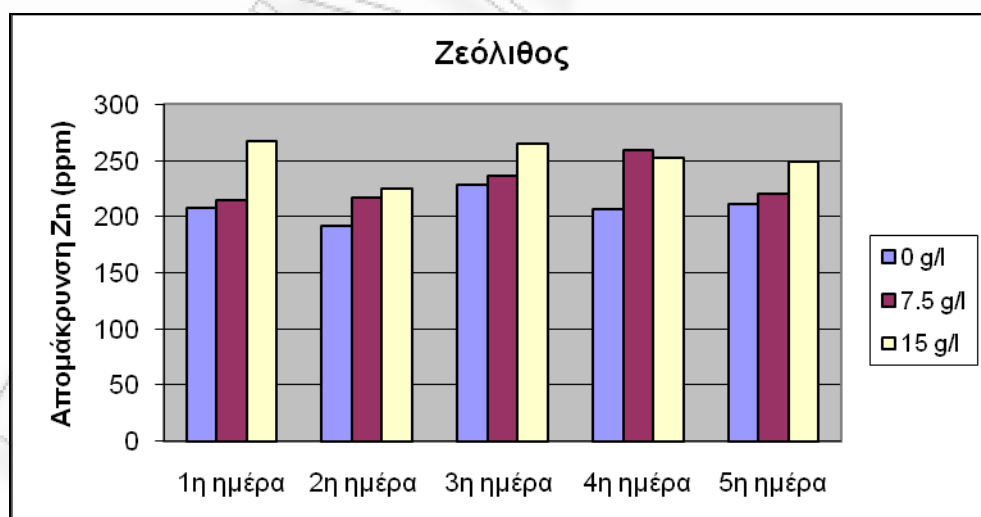
### 7.5.1 Απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου, λόγω της προσθήκης ζεόλιθου στη βιομάζα και της διήθησης αυτής μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης

Για τη διερεύνηση της απομάκρυνσης του ψευδαργύρου από το διήθημα της βιομάζας προστέθηκε στη βιομάζα ζεόλιθος σε συγκεντρώσεις 7.5 g/l και 15 g/l ζεόλιθου.

Σημειώνεται ότι πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων με τη διήθηση της βιομάζας, η τελευταία αναλύεται ώστε να πιστοποιηθεί ότι πριν τη φόρτισή της η περιεκτικότητά της σε ψευδάργυρο είναι μηδαμινή (< 0.5 mg/l).

Στο Σχήμα 7.5 απεικονίζεται η απομάκρυνση του ψευδάργυρου σε ppm από το συνδυασμένο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης – ζεόλιθου, και συγκεκριμένα όταν προστίθεται το ορυκτό στη βιομάζα σε ποσότητες 7.5 και 15g/l για την κάθε εργαστηριακή μέρα του πειραματικού κύκλου ξεχωριστά.

Η μπλε στήλη απεικονίζει την απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου απουσία ζεόλιθου, λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης.



Σχήμα 7.5: Απομάκρυνση ιόντων Zn(II) (ppm) λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και ζεόλιθου για κάθε εργαστηριακή μέρα.

Από το Σχήμα 7.5 παρατηρείται ότι η προσθήκη ζεόλιθου στη βιομάζα συντελεί στην αύξηση της απομάκρυνσης του ψευδαργύρου. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι για τις τέσσερις από τις πέντε μέρες διεξαγωγής των πειραμάτων η κατακράτηση του



μετάλλου αυξανόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού που προστίθεται στη βιομάζα, καθώς η προσθήκη ζεόλιθου σε συγκέντρωση 15 g/l οδηγεί στη μεγαλύτερη απομάκρυνση του μετάλλου συγκριτικά με τη συγκέντρωση των 7.5 g/l, και ιδιαίτερα σε σύγκριση με την απουσία ορυκτού.

Ακόμα, παρατηρείται ότι οι μεμβράνες υπερδιήθησης συμβάλλουν σε σημαντική απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου, ανεξάρτητα από την προσθήκη ορυκτού στη βιομάζα. Η αυξημένη απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου οφείλεται στην προσρόφηση των ιόντων του μετάλλου στις βιοκροκίδες και στα κολλοειδή σωματίδια της ιλύος με αποτέλεσμα την κατακράτησή τους από τις μεμβράνες υπερδιήθησης (τα σωματίδια αυτά έχουν διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από τους πόρους της μεμβράνης, που έχουν διάμετρο πόρων 0.04μm με αποτέλεσμα να κατακρατώνται στη βιομάζα και μην διαπερνούν στην έξοδο του συστήματος).

Στον Πίνακα 7.5 δίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του ψευδαργύρου εξαιτίας της διήθησης της βιομάζας φορτισμένης με Zn(II) απουσία ζεόλιθου (“τυφλό πείραμα”), της διήθησης της βιομάζας φορτισμένης με Zn(II) παρουσία 7.5 g/l ζεόλιθου και της διήθησης της βιομάζας φορτισμένης με Zn(II) παρουσία 15 g/l ζεόλιθου αντίστοιχα για τις πέντε εργαστηριακές μέρες (επαναλήψεις) του πρώτου πειραματικού κύκλου. Επίσης, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του αντίστοιχου πειραματικού κύκλου, που πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας του Χριστοδούλου, 2008, όπου προστέθηκε στη βιομάζα ζεόλιθος σε συγκεντρώσεις 5 και 10g/l. Η παράθεση των αποτελεσμάτων της διπλωματικής εργασίας του Χριστοδούλου γίνεται για λόγους σύγκρισης, καθώς και για να δοθεί μία ολοκληρωμένη εικόνα για την απομάκρυνση του ψευδαργύρου από το ολοκληρωμένο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης - ζεόλιθου. Στους ακόλουθους πίνακες παρατίθενται οι μέσοι όροι των μετρήσεων για τις πέντε εργαστηριακές μέρες του πρώτου κύκλου πειραμάτων.

**Πίνακας 7.5:** Ποσοστά απομάκρυνσης Zn(II) λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης απουσία ορυκτού και παρουσία ζεόλιθου

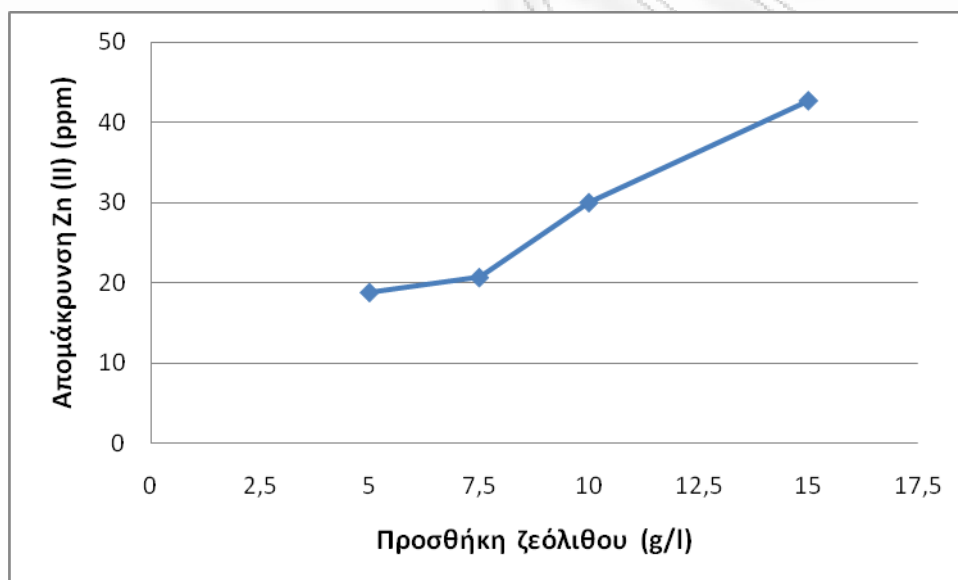
<b>Βιομάζα + Zn</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 7.5g/l ζεόλιθος</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 15g/l ζεόλιθος</b>
<b>65.26%</b>	<b>71.72%</b>	<b>78.60%</b>
<b>Βιομάζα + Zn</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l ζεόλιθος</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 10g/l ζεόλιθος</b>
<b>67.04%</b>	<b>72.92%</b>	<b>76.42%</b>

Μετρώντας την συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο διηθημένο υγρό με AAS παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση του μετάλλου επιτεύχθηκε για συγκέντρωση ζεόλιθου 15g/L σε ποσοστό 78.60%. Για συγκέντρωση ζεόλιθου 7.5g/l η απομάκρυνση ψευδαργύρου (71.72%) είναι σαφώς μεγαλύτερη σε σχέση με το 'τυφλό' πείραμα (65.26%) αλλά μικρότερη από τα 15g/L κατά 6.88%. Ανάλογα είναι και τα συμπεράσματα για ποσότητες ορυκτού 0, 5 και 10g/l.

Στον Πίνακα 7.6 και στο Σχήμα 7.6 δίνονται οι συγκεντρώσεις του Zn(II) που απομακρύνονται, καθώς και τα ποσοστά απομάκρυνσης του μετάλλου λόγω της προσθήκης του ζεόλιθου. Η απομάκρυνση του ψευδαργύρου οφείλεται στις διεργασίες της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης, που λαμβάνουν χώρα παρουσία του ορυκτού. Η κατακράτηση ψευδαργύρου που οφείλεται αποκλειστικά στην προσθήκη του ζεόλιθου μπορεί να υπολογιστεί αν αφαιρέσουμε τις συγκεντρώσεις του μετάλλου που κατακρατούνται λόγω της διήθησης της υλός διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης (τυφλό πείραμα) από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου που απομακρύνονται λόγω της διήθησης της υλός διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης και της προσθήκης ζεόλιθου σε συγκεντρώσεις 5, 7.5, 10 και 15 g/l. Γενικά, παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του ζεόλιθου που προστίθεται στη βιομάζα αυξάνεται και η απομάκρυνση του μετάλλου.

**Πίνακας 7.6:** Απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της προσθήκης διαφορετικών συγκεντρώσεων ζεόλιθου (σε ppm, %)

	Συγκέντρωση Zn(II) (ppm)	Απομάκρυνση Zn(II) (%)
Βιομάζα + Zn + 5g/l ζεόλιθος	18.82	5.88
Βιομάζα + Zn + 7.5g/l ζεόλιθος	20.68	6.46
Βιομάζα + Zn + 10g/l ζεόλιθος	30.01	9.38
Βιομάζα + Zn + 15g/l ζεόλιθος	42.69	13.34



**Σχήμα 7.6:** Απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της προσθήκης ζεόλιθου στη βιομάζα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

Τέλος, διαπιστώνεται, ότι οι μεγαλύτερες αυξήσεις στην απομάκρυνση Zn(II) σημειώνονται με την αύξηση της προσθήκης του ζεόλιθου από 7.5g/l σε 10g/l (2.92%) και από 10g/l σε 15g/l (3.96%), ενώ για την αύξηση από 5g/l σε 7.5g/l η αύξηση της κατακράτησης είναι σχετικά μικρή (0.58%).

### 7.5.2 Επίδραση της προσθήκης του ζεόλιθου στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος

Στον Πίνακα 7.7 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης της βιομάζας (για 1h), χωρίς την προσθήκη ζεόλιθου, καθώς και με την προσθήκη αυτού στη βιομάζα σε συγκεντρώσεις 7.5 και 15g/l, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις των πέντε εργαστηριακών ημερών του πρώτου πειραματικού κύκλου. Επίσης, δίνονται τα αντίστοιχα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας των μεμβρανών υπερδιήθησης για την προσθήκη 0, 5 και 10g/l ζεόλιθου, που προέκυψαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας του Χριστοδούλου, 2008.

**Πίνακας 7.7:** Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης της βιομάζας για 1h χωρίς την προσθήκη ζεόλιθου και με την προσθήκη αυτού σε συγκεντρώσεις 5.0, 7.5, 10 και 15 g/l, αντίστοιχα.

Βιομάζα + Zn(II)	Βιομάζα + Zn(II) + 7.5g/l ζεόλιθος	Βιομάζα + Zn(II) + 15g/l ζεόλιθος
40.87%	33.41%	24.18%
Βιομάζα + Zn(II)	Βιομάζα + Zn(II) + 5g/l ζεόλιθος	Βιομάζα + Zn(II) + 10g/l ζεόλιθος
48.99%	43.73%	37.09%

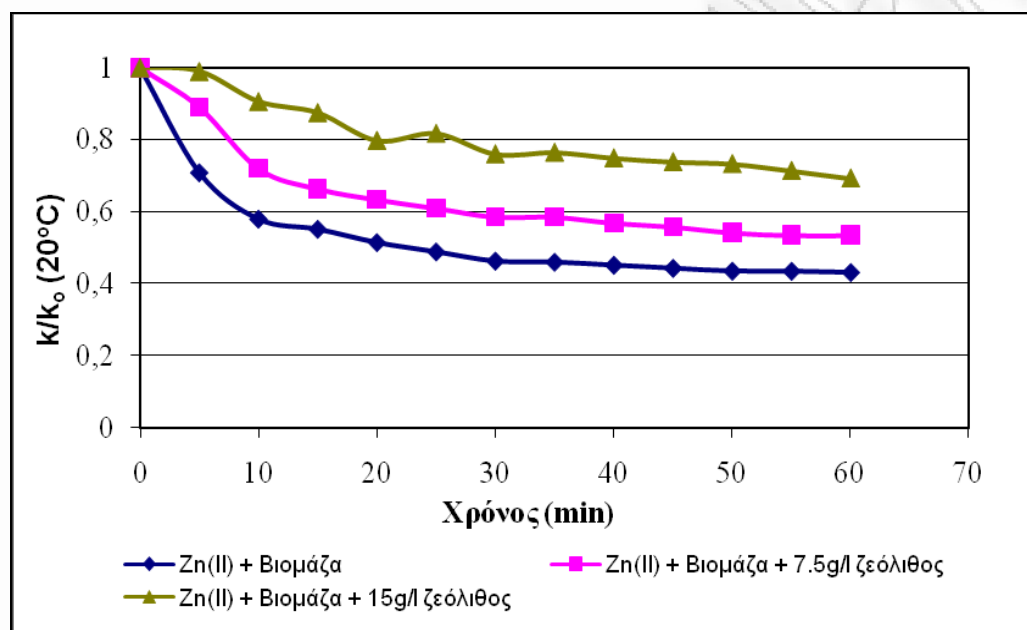
Γενικά, από τα αποτελέσματα του παραπάνω Πίνακα παρατηρείται ότι η προσθήκη ζεόλιθου στη βιομάζα (για όλες τις συγκεντρώσεις του ορυκτού) συμβάλλει στην μείωση του ποσοστού μείωσης των μεμβρανών υπερδιήθησης, γεγονός που συντελεί στον περιορισμό (μείωση) της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος, που αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα των συστημάτων αυτών. Η μείωση των μεμβρανών λόγω της προσθήκης του ζεόλιθου εξηγείται ως εξής: Τα εξωκυτταρικά πολυμερή και τα κολλοειδή σωματίδια είναι αυτά που ευθύνονται κυρίως για την έμφραξη των μεμβρανών σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Στην περίπτωση προσθήκης ζεόλιθου στη βιομάζα (υλικού με προσροφητικές ικανότητες και μεγάλη ειδική επιφάνεια) τα κολλοειδή σωματίδια προσροφώνται στην επιφάνεια αυτού με αποτέλεσμα να μην φράζουν τους πόρους της μεμβράνης.

Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι με την προσθήκη 7.5 g/l και 15 g/l ζεόλιθου στη βιομάζα, η διαπερατότητα «αυξάνεται» κατά 7.46% και 16.69% αντίστοιχα, σε σύγκριση με το τυφλό πείραμα (απουσία ζεόλιθου) . Συμπεραίνεται επομένως, ότι με την προσθήκη 15g/l ζεόλιθου στη βιομάζα υπάρχει σημαντική μείωση της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος . Ανάλογα συμπεράσματα εξάγονται για την προσθήκη ζεόλιθου σε συγκεντρώσεις 5 και 10g/l, αντίστοιχα.

Από τα παραπάνω συνεπάγεται ότι ο ζεόλιθος μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση των οργανικών κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν στη βιομάζα και να βοηθήσει αποτελεσματικά στη μείωση της έμφραξης της μεμβράνης του συστήματος.

Στο Σχήμα 7.7 δίνονται οι καμπύλες της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή ( $k$ ) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών ( $k_0$ ) διορθωμένη στους 20°C. Κάθε σημείο στις καμπύλες του σχήματος αντιστοιχεί, επομένως, σε μία τιμή της διαπερατότητας της μεμβράνης για μία δεδομένη χρονική στιγμή ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα της καθαρής μεμβράνης. Οι τιμές της διαπερατότητας  $k$  προκύπτουν από το πείραμα της διήθησης της βιομάζας για 1h διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος χωρίς την προσθήκη ζεόλιθου (μπλε καμπύλη) και με την προσθήκη ζεόλιθου σε συγκεντρώσεις 7.5 g/l (ροζ καμπύλη) και 15 g/l (πράσινη καμπύλη) αντίστοιχα. Η αρχική διαπερατότητα της μεμβράνης προκύπτει από το πείραμα διήθησης του νερού (15 min), όπως περιγράφεται στο πειραματικό πρωτόκολλο (βλ. 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο) και δίνει την κατάσταση της καθαρής μεμβράνης. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.7 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα των μετρήσεων μίας εργαστηριακής ημέρας. Ωστόσο, η εικόνα της είναι ενδεικτική των αποτελεσμάτων των πειραμάτων όλων των εργαστηριακών ημερών του πρώτου πειραματικού κύκλου. Από το Σχήμα 7.7 παρατηρείται ότι η διαπερατότητα των μεμβρανών ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα ακολουθεί φθίνουσα πορεία στη μια ώρα διεξαγωγής του πειράματος, γεγονός αναμενόμενο. Η διαπερατότητα των μεμβρανών μειώνεται λόγω της σταδιακής έμφραξης που

επέρχεται στην επιφάνεια και στους πόρους της μεμβράνης κατά τη διάρκεια διήθησης της βιομάζας για το πείραμα της μιας ώρας. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η προσθήκη ζεόλιθου σε συγκεντρώσεις 7.5 και ιδιαίτερα 15 g/l, αντίστοιχα προκαλεί μικρότερη μείωση της ανηγμένης διαπερατότητας των μεμβρανών ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών, γεγονός που επιβεβαιώνει τη θετική επίδραση του ορυκτού στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών υπερδιήθησης.



**Σχήμα 7.7:** Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος ( $k$ ) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών ( $k_0$ ), διορθωμένη στους 20°C για το πείραμα διήθησης της βιομάζας (1h) για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) χωρίς την προσθήκη ζεόλιθου (μπλε καμπύλη), ii) προσθήκη ζεόλιθου στη βιομάζα σε συγκέντρωση 7.5 g/l (ροζ καμπύλη) και iii) προσθήκη ζεόλιθου στη βιομάζα σε συγκέντρωση 15 g/l (πράσινη καμπύλη).

## 7.6 Δεύτερη σειρά πειραμάτων

Στη δεύτερη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στόχος ήταν η διερεύνηση της απομάκρυνσης των ιόντων ψευδαργύρου με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και μπεντονίτη. Επιπλέον, διερευνάται κατά πόσο ο μπεντονίτης, που προστίθεται στη βιομάζα συντελεί στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος. Η βιομάζα σε κάθε πειραματικό κύκλο είναι φορτισμένη με σταθερή αρχική συγκέντρωση ψευδαργύρου ίση με 320 mg/l.

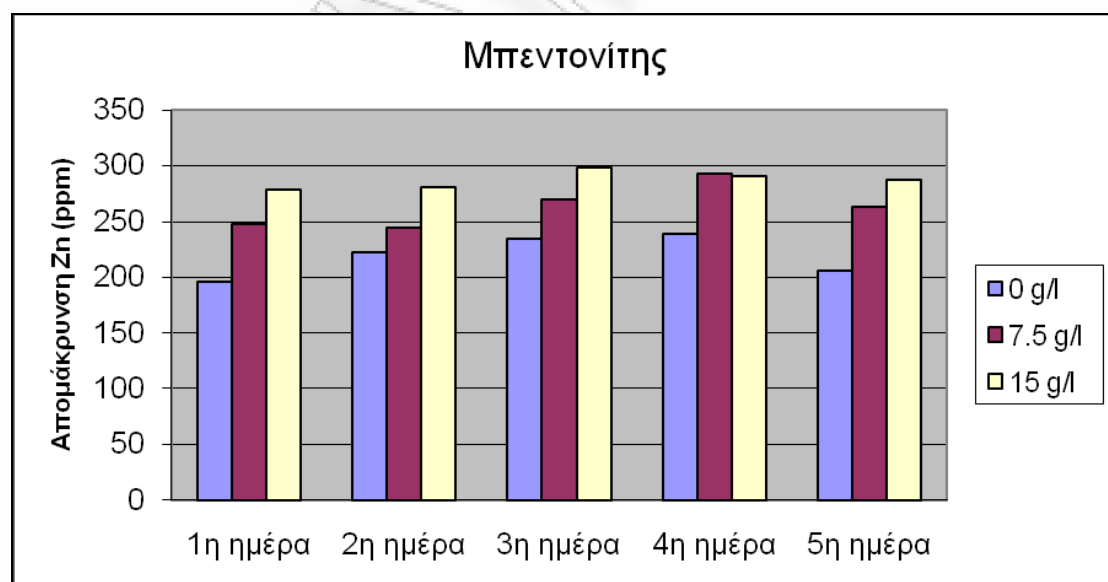
### 7.6.1 Απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου, λόγω της προσθήκης μπεντονίτη στη βιομάζα και της διήθησης αυτής μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης

Για τη διερεύνηση της απομάκρυνσης του ψευδαργύρου από το διήθημα της βιομάζας προστέθηκε στη βιομάζα μπεντονίτης σε συγκεντρώσεις 7.5 g/l και 15 g/l μπεντονίτη.

Σημειώνεται ότι πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων με τη διήθηση της βιομάζας, η τελευταία αναλύεται ώστε να πιστοποιηθεί ότι πριν τη φόρτισή της η περιεκτικότητά της σε ψευδάργυρο είναι μηδαμινή (< 0.5 mg/l).

Στο Σχήμα 7.8 απεικονίζεται η απομάκρυνση του ψευδάργυρου σε ppm από το συνδυασμένο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης – μπεντονίτη, και συγκεκριμένα όταν προστίθεται το ορυκτό στη βιομάζα σε ποσότητες 7.5 και 15g/l για την κάθε εργαστηριακή μέρα του πειραματικού κύκλου ξεχωριστά.

Η μπλε στήλη απεικονίζει την απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου απουσία μπεντονίτη, λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης.



**Σχήμα 7.8:** Απομάκρυνση ιόντων Zn(II) (ppm) λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και μπεντονίτη για κάθε εργαστηριακή μέρα

Από το Σχήμα 7.8 παρατηρείται ότι η προσθήκη μπεντονίτη στη βιομάζα συντελεί στην αύξηση της απομάκρυνσης του ψευδαργύρου. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι

για τις τέσσερις από τις πέντε μέρες διεξαγωγής των πειραμάτων η κατακράτηση του μετάλλου αυξανόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού που προστίθεται στη βιομάζα, καθώς η προσθήκη μπεντονίτη σε συγκέντρωση 15 g/l οδηγεί στη μεγαλύτερη απομάκρυνση του μετάλλου συγκριτικά με τη συγκέντρωση των 7.5 g/l, και ιδιαίτερα σε σύγκριση με την απουσία ορυκτού.

Ακόμα, παρατηρείται ότι οι μεμβράνες υπερδιήθησης συμβάλλουν σε σημαντική απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου, ανεξάρτητα από την προσθήκη ορυκτού στη βιομάζα. Η αυξημένη απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου οφείλεται στην προσρόφηση των ιόντων του μετάλλου στις βιοκροκίδες και στα κolloειδή σωματίδια της βιομάζας με αποτέλεσμα την κατακράτησή τους από τις μεμβράνες υπερδιήθησης (τα σωματίδια αυτά έχουν διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από τους πόρους της μεμβράνης, που έχουν διάμετρο πόρων 0.04μm με αποτέλεσμα να κατακρατώνται στη βιομάζα και μην διαφεύγουν στην έξοδο του συστήματος).

Στον Πίνακα 7.8 δίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του ψευδαργύρου εξαιτίας της διήθησης της βιομάζας φορτισμένης με Zn(II) απουσία μπεντονίτη (“τυφλό πείραμα”), της διήθησης της βιομάζας φορτισμένης με Zn(II) παρουσία 7.5 g/l μπεντονίτη και της διήθησης της βιομάζας φορτισμένης με Zn(II) παρουσία 15 g/l μπεντονίτη αντίστοιχα για τις πέντε εργαστηριακές μέρες (επαναλήψεις) του δεύτερου πειραματικού κύκλου. Επίσης, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του αντίστοιχου πειραματικού κύκλου, που πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας του Χριστοδούλου, 2008, όπου προστέθηκε στη βιομάζα μπεντονίτης σε συγκεντρώσεις 5 και 10g/l. Στους ακόλουθους πίνακες παρατίθενται οι μέσοι όροι των μετρήσεων για τις πέντε εργαστηριακές μέρες του δεύτερου κύκλου πειραμάτων.



**Πίνακας 7.8:** Ποσοστά απομάκρυνσης Zn(II) λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης απουσία ορυκτού και παρουσία μπεντονίτη

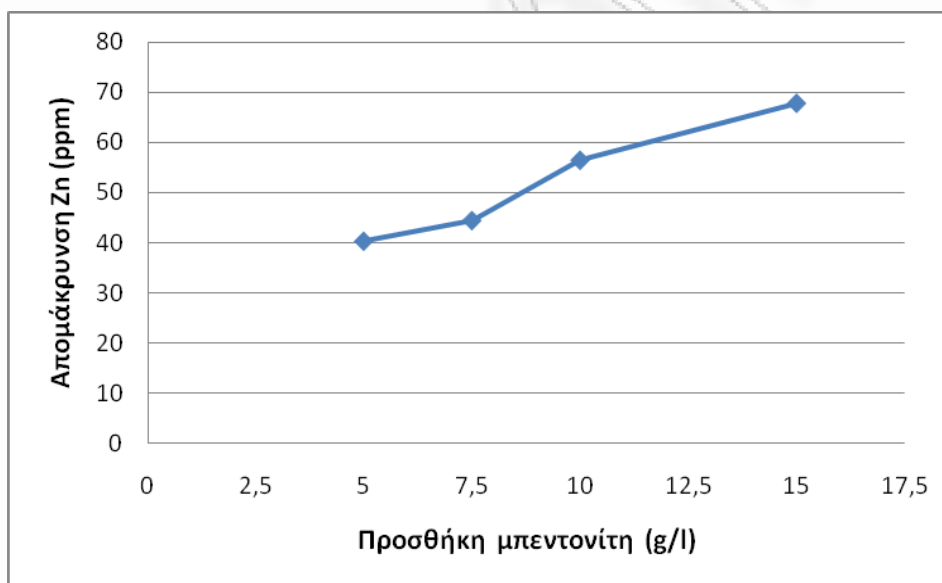
<b>Βιομάζα + Zn</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 7.5g/l μπεντονίτη</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 15g/l μπεντονίτη</b>
<b>68.50%</b>	<b>82.36%</b>	<b>89.70%</b>
<b>Βιομάζα + Zn</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l μπεντονίτη</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 10g/l μπεντονίτη</b>
<b>74.56%</b>	<b>87.13%</b>	<b>92.20%</b>

Μετρώντας την συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο διηθημένο υγρό με AAS παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση του μετάλλου επιτεύχθηκε για συγκέντρωση μπεντονίτη 15g/L σε ποσοστό 89.70%. Για συγκέντρωση μπεντονίτη 7.5g/l η απομάκρυνση ψευδαργύρου (82.36%) είναι σαφώς μεγαλύτερη σε σχέση με το 'τυφλό' πείραμα (68.50%) αλλά μικρότερη από τα 15g/L κατά 7.34%. Ανάλογα είναι και τα συμπεράσματα για ποσότητες ορυκτού 0, 5 και 10g/l.

Στον Πίνακα 7.9 και το Σχήμα 7.9 δίνονται οι συγκεντρώσεις του Zn(II) που απομακρύνονται, καθώς και τα ποσοστά απομάκρυνσης του μετάλλου λόγω της προσθήκης του μπεντονίτη. Η απομάκρυνση του ψευδαργύρου οφείλεται στις διεργασίες της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης, που λαμβάνουν χώρα παρουσία του ορυκτού. Η κατακράτηση ψευδαργύρου που οφείλεται αποκλειστικά στην προσθήκη του μπεντονίτη μπορεί να υπολογιστεί αν αφαιρέσουμε τις συγκεντρώσεις του μετάλλου που κατακρατούνται λόγω της διήθησης της υλός διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης (τυφλό πείραμα) από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου που απομακρύνονται λόγω της διήθησης της υλός διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης και της προσθήκης μπεντονίτη σε συγκεντρώσεις 5, 7.5, 10 και 15 g/l. Γενικά, παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του μπεντονίτη που προστίθεται στη βιομάζα αυξάνεται και η απομάκρυνση του μετάλλου.

**Πίνακας 7.9:** Απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της προσθήκης διαφορετικών συγκεντρώσεων μπεντονίτη (σε ppm, %)

	Συγκέντρωση Zn(II) (ppm)	Απομάκρυνση Zn(II) (%)
<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l μπεντονίτης</b>	<b>40.23</b>	<b>12.57</b>
<b>Βιομάζα + Zn + 7.5g/l μπεντονίτης</b>	<b>44.36</b>	<b>13.86</b>
<b>Βιομάζα + Zn + 10g/l μπεντονίτης</b>	<b>56.45</b>	<b>17.64</b>
<b>Βιομάζα + Zn + 15g/l μπεντονίτης</b>	<b>67.83</b>	<b>21.20</b>



**Σχήμα 7.9.:** Απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της προσθήκης μπεντονίτη στη βιομάζα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

Από τα παραπάνω συμπεραίνουμε ότι οι μεγαλύτερες αυξήσεις επιτυγχάνονται με την αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού από τα 7.5g/l στα 10g/l (3.78%) και έπειτα από τα 10g/l στα 15g/l (3.56%). Βέβαια, αν ληφθεί υπόψη ότι στη δεύτερη περίπτωση προστίθεται η διπλάσια ποσότητα ορυκτού σε σχέση με την πρώτη, η αύξηση που παρατηρείται στην πρώτη περίπτωση είναι σχεδόν διπλάσια της δεύτερης.

### 7.6.2 Επίδραση της προσθήκης του μπεντονίτη στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος

Στον Πίνακα 7.10 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης της βιομάζας (για 1h), χωρίς την προσθήκη μπεντονίτη, καθώς και με την προσθήκη αυτού στη βιομάζα σε συγκεντρώσεις 7.5 και 15g/l, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις των πέντε εργαστηριακών ημερών του δεύτερου πειραματικού κύκλου. Επίσης, δίνονται τα αντίστοιχα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας των μεμβρανών υπερδιήθησης για την προσθήκη 0, 5 και 10g/l μπεντονίτη, που προέκυψαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας του Χριστοδούλου, 2008. όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις των πέντε εργαστηριακών ημερών του δεύτερου πειραματικού κύκλου.

**Πίνακας 7.10:** Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης της βιομάζας για 1h χωρίς την προσθήκη μπεντονίτη και με την προσθήκη αυτού σε συγκεντρώσεις 5,7.5, 10 και 15 g/l, αντίστοιχα.

Βιομάζα + Zn	Βιομάζα + Zn + 7.5g/l μπεντονίτης	Βιομάζα + Zn + 15g/l μπεντονίτης
46.51%	40.57%	31.48%
Βιομάζα + Zn	Βιομάζα + Zn + 5g/l μπεντονίτης	Βιομάζα + Zn + 10g/l μπεντονίτης
47.99%	44.05%	37.47%

Γενικά, από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι η προσθήκη μπεντονίτη στη βιομάζα (για όλες τις συγκεντρώσεις του ορυκτού) συμβάλλει στην μείωση του ποσοστού μείωσης των μεμβρανών υπερδιήθησης, γεγονός που συντελεί στον περιορισμό (μείωση) της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος, που αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα των συστημάτων αυτών. Η μείωση των μεμβρανών λόγω της προσθήκης του μπεντονίτη εξηγείται ως εξής: Τα εξωκυτταρικά πολυμερή και τα κολλοειδή σωματίδια είναι αυτά που ευθύνονται κυρίως για την έμφραξη των μεμβρανών σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Στην περίπτωση προσθήκης μπεντονίτη στη βιομάζα (υλικού με προσροφητικές

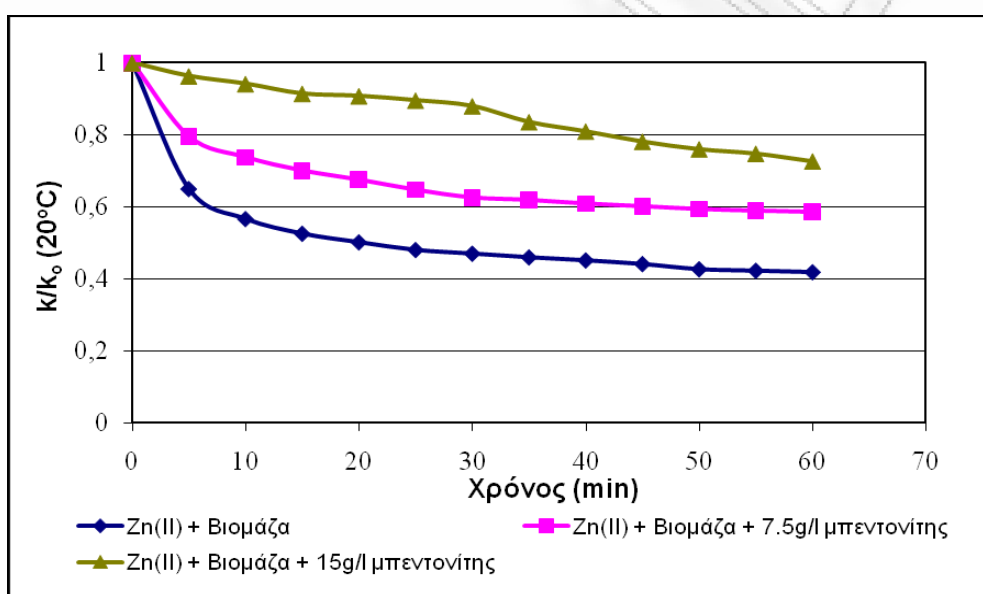
ικανότητες και μεγάλη ειδική επιφάνεια) τα κολλοειδή σωματίδια προσροφώνται στην επιφάνεια αυτού με αποτέλεσμα να μην φράζουν τους πόρους της μεμβράνης.

Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι με την προσθήκη 7.5 g/l και 15 g/l μπεντονίτη στη βιομάζα, η διαπερατότητα αυξάνεται κατά 5.94% και 15.03% αντίστοιχα, σε σύγκριση με το τυφλό πείραμα. Συμπεραίνεται επομένως, ότι με τα 15g/l μπεντονίτη υπάρχει σημαντική μείωση της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος. Ανάλογα συμπεράσματα εξάγονται για την προσθήκη μπεντονίτη σε συγκεντρώσεις 5 και 10g/l, αντίστοιχα.

Από τα παραπάνω συνεπάγεται ότι ο μπεντονίτης μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση των οργανικών κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν στη βιομάζα και να βοηθήσει αποτελεσματικά στη μείωση της έμφραξης της μεμβράνης του συστήματος.

Στο Σχήμα 7.10 δίνονται οι καμπύλες της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή ( $k$ ) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών ( $k_0$ ) διορθωμένη στους 20°C. Κάθε σημείο στις καμπύλες του σχήματος αντιστοιχεί, επομένως, σε μία τιμή της διαπερατότητας της μεμβράνης για μία δεδομένη χρονική στιγμή ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα της καθαρής μεμβράνης. Οι τιμές της διαπερατότητας  $k$  προκύπτουν από το πείραμα της διήθησης της βιομάζας για 1h διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος χωρίς την προσθήκη μπεντονίτη (μπλε καμπύλη) και με την προσθήκη μπεντονίτη σε συγκεντρώσεις 7.5 g/l (ροζ καμπύλη) και 15 g/l (πράσινη καμπύλη) αντίστοιχα. Η αρχική διαπερατότητα της μεμβράνης προκύπτει από το πείραμα διήθησης του νερού (15 min), όπως περιγράφεται στο πειραματικό πρωτόκολλο (βλ. 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο) και δίνει την κατάσταση της καθαρής μεμβράνης. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.10 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα των μετρήσεων μίας εργαστηριακής ημέρας. Ωστόσο, η εικόνα της είναι ενδεικτική των αποτελεσμάτων των πειραμάτων όλων των εργαστηριακών ημερών του δεύτερου πειραματικού κύκλου. Από το Σχήμα 7.10 παρατηρείται ότι η

διαπερατότητα των μεμβρανών ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα ακολουθεί φθίνουσα πορεία στη μία ώρα διεξαγωγής του πειράματος, γεγονός αναμενόμενο. Η διαπερατότητα των μεμβρανών μειώνεται λόγω της σταδιακής έμφραξης που επέρχεται στην επιφάνεια και στους πόρους της μεμβράνης κατά τη διάρκεια διήθησης της βιομάζας για το πείραμα της 1h. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η προσθήκη μπεντονίτη σε συγκεντρώσεις 7.5 και ιδιαίτερα 15 g/l, αντίστοιχα προκαλεί μικρότερη μείωση της ανηγμένης διαπερατότητας των μεμβρανών ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών, γεγονός που επιβεβαιώνει τη θετική επίδραση του ορυκτού στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών υπερδιήθησης.



**Σχήμα 7.10:** Ανηγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος ( $k$ ) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών ( $k_0$ ), διορθωμένη στους  $20^\circ\text{C}$  για το πείραμα διήθησης της βιομάζας (1h) για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) χωρίς την προσθήκη μπεντονίτη (μπλε καμπύλη), ii) προσθήκη μπεντονίτη στη βιομάζα σε συγκέντρωση 7.5 g/l (ροζ καμπύλη) και iii) προσθήκη μπεντονίτη στη βιομάζα σε συγκέντρωση 15 g/l (πράσινη καμπύλη).

## 7.7 Τρίτη σειρά πειραμάτων

Στην τρίτη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στόχος ήταν η διερεύνηση της απομάκρυνσης των ιόντων ψευδαργύρου με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και βερμικουλίτη. Επιπλέον, διερευνάται κατά πόσο ο βερμικουλίτης, που προστίθεται στη βιομάζα συντελεί στον περιορισμό της

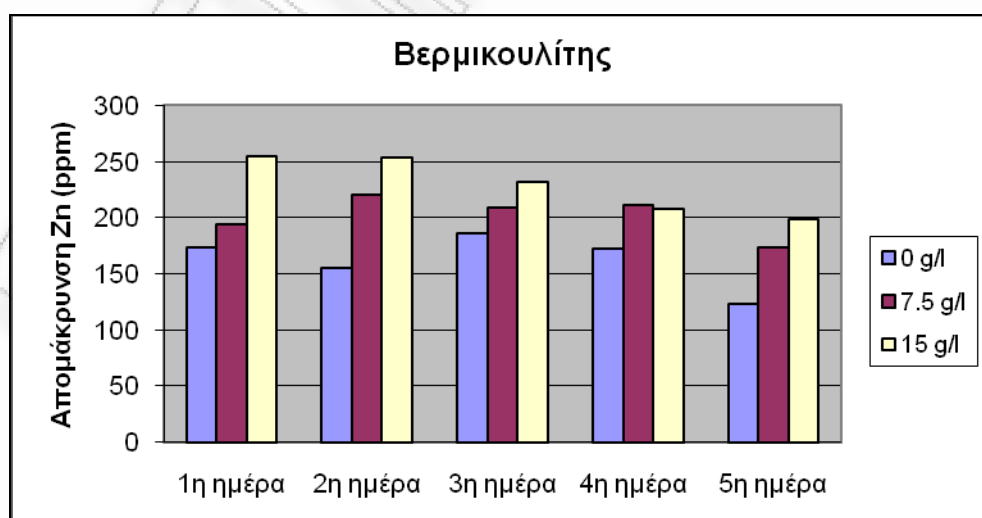
έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος. Η βιομάζα σε κάθε πειραματικό κύκλο είναι φορτισμένη με σταθερή αρχική συγκέντρωση ψευδαργύρου ίση με 320 mg/l.

### 7.7.1 Απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου, λόγω της προσθήκης βερμικουλίτη στη βιομάζα και της διήθησης αυτής μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης

Για τη διερεύνηση της απομάκρυνσης του ψευδαργύρου από το διήθημα της βιομάζας προστέθηκε στη βιομάζα βερμικουλίτης σε συγκεντρώσεις 7.5 g/l και 15 g/l βερμικουλίτη.

Σημειώνεται ότι πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων με τη διήθηση της βιομάζας, η τελευταία αναλύεται ώστε να πιστοποιηθεί ότι πριν τη φόρτισή της η περιεκτικότητά της σε ψευδάργυρο είναι μηδαμινή (< 0.5 mg/l).

Στο Σχήμα 7.11 απεικονίζεται η απομάκρυνση του ψευδάργυρου σε ppm από το συνδυασμένο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης – βερμικουλίτη, και συγκεκριμένα όταν προστίθεται το ορυκτό στη βιομάζα σε ποσότητες 7.5 και 15g/l για την κάθε εργαστηριακή μέρα του πειραματικού κύκλου ξεχωριστά. Η μπλε στήλη απεικονίζει την απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου απουσία βερμικουλίτη, λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης.



**Σχήμα 7.11:** Απομάκρυνση ιόντων Zn(II) (ppm) λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και βερμικουλίτη για κάθε εργαστηριακή μέρα.

Από το Σχήμα 7.11 παρατηρείται ότι η προσθήκη βερμικουλίτη στη βιομάζα συντελεί στην αύξηση της απομάκρυνσης του ψευδαργύρου. Συγκεκριμένα, παρατηρείται ότι για τις τέσσερις από τις πέντε μέρες διεξαγωγής των πειραμάτων η κατακράτηση του μετάλλου αυξανόταν με την αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού που προστίθεται στη βιομάζα, καθώς η προσθήκη βερμικουλίτη σε συγκέντρωση 15 g/l οδηγεί στη μεγαλύτερη απομάκρυνση του μετάλλου συγκριτικά με τη συγκέντρωση των 7.5 g/l, και ιδιαίτερα σε σύγκριση με την απουσία ορυκτού. Ακόμα, παρατηρείται ότι οι μεμβράνες υπερδιήθησης συμβάλλουν σε σημαντική απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου, ανεξάρτητα από την προσθήκη ορυκτού στη βιομάζα. Η αυξημένη απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου οφείλεται στην προσρόφηση των ιόντων του μετάλλου στις βιοκροκίδες και στα κolloειδή σωματίδια της ιλύος με αποτέλεσμα την κατακράτησή τους από τις μεμβράνες υπερδιήθησης (τα σωματίδια αυτά έχουν διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από τους πόρους της μεμβράνης, που έχουν διάμετρο πόρων 0.04μm με αποτέλεσμα να κατακρατώνται στη βιομάζα και μην διαπερνούν στην έξοδο του συστήματος).

Στον πίνακα 7.11 δίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του ψευδαργύρου εξαιτίας της διήθησης της βιομάζας φορτισμένης με Zn(II) απουσία βερμικουλίτη (“τυφλό πείραμα”), της διήθησης της βιομάζας φορτισμένης με Zn(II) παρουσία 7.5 g/l βερμικουλίτη και της διήθησης της βιομάζας φορτισμένης με Zn(II) παρουσία 15 g/l βερμικουλίτη αντίστοιχα για τις πέντε εργαστηριακές μέρες (επαναλήψεις) του τρίτου πειραματικού κύκλου. Επίσης, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του αντίστοιχου πειραματικού κύκλου, που πραγματοποιήθηκε κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας του Χριστοδούλου, 2008, όπου προστέθηκε στη βιομάζα βερμικουλίτης σε συγκεντρώσεις 5 και 10g/l. Στους ακόλουθους πίνακες παρατίθενται οι μέσοι όροι των μετρήσεων για τις πέντε εργαστηριακές μέρες του τρίτου κύκλου πειραμάτων.

**Πίνακας 7.11:** Ποσοστά απομάκρυνσης Zn(II) λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης απουσία ορυκτού και παρουσία βερμικουλίτη

<b>Βιομάζα + Zn</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 7.5g/l βερμικουλίτη</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 15g/l βερμικουλίτη</b>
<b>50.65%</b>	<b>62.90%</b>	<b>71.60%</b>
<b>Βιομάζα + Zn</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l βερμικουλίτη</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 10g/l βερμικουλίτη</b>
<b>77.55%</b>	<b>88.38%</b>	<b>92.04%</b>

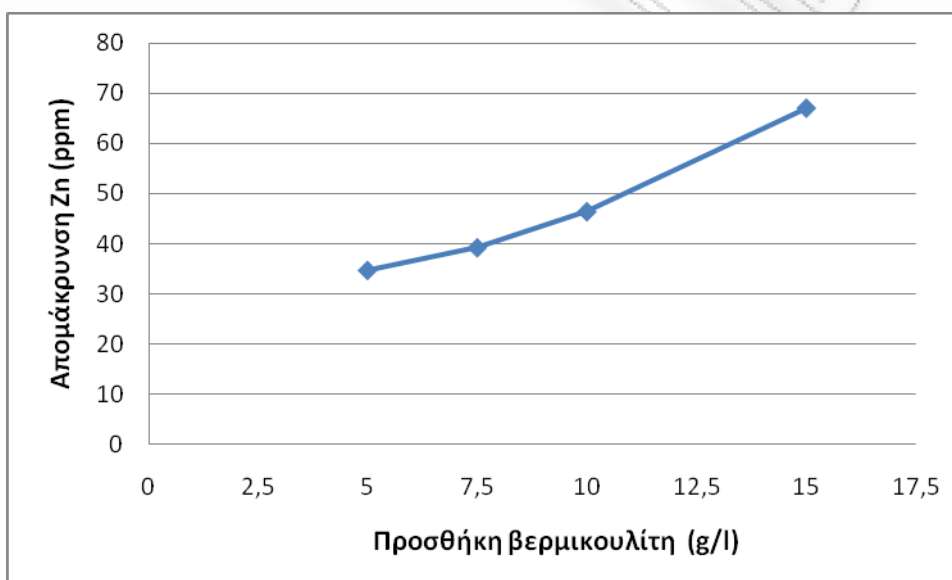
Μετρώντας την συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο διηθημένο υγρό με το AAS παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση επιτεύχθηκε για συγκέντρωση βερμικουλίτη 15g/L σε ποσοστό 71.60%. Για συγκέντρωση βερμικουλίτη 7.5g/l η απομάκρυνση ψευδαργύρου (62.90%) είναι σαφώς μεγαλύτερη σε σχέση με το 'τυφλό' πείραμα (50.65%) αλλά μικρότερη από τα 15g/L κατά 8.70%. Ανάλογα είναι και τα συμπεράσματα για ποσότητες ορυκτού 0, 5 και 10g/l.

Στον Πίνακα 7.12 και στο Σχήμα 7.12 δίνονται οι συγκεντρώσεις του Zn(II) που απομακρύνονται, καθώς και τα ποσοστά απομάκρυνσης του μετάλλου λόγω της προσθήκης του βερμικουλίτη. Η απομάκρυνση του ψευδαργύρου οφείλεται στις διεργασίες της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης, που λαμβάνουν χώρα παρουσία του ορυκτού. Η κατακράτηση ψευδαργύρου που οφείλεται αποκλειστικά στην προσθήκη του βερμικουλίτη μπορεί να υπολογιστεί αν αφαιρέσουμε τις συγκεντρώσεις του μετάλλου που κατακρατούνται λόγω της διήθησης της υλός διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης (τυφλό πείραμα) από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου που απομακρύνονται λόγω της διήθησης της υλός διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης και της προσθήκης βερμικουλίτη σε συγκεντρώσεις 5, 7.5, 10 και 15 g/l. Γενικά, παρατηρείται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του βερμικουλίτη που προστίθεται στη βιομάζα αυξάνεται και η απομάκρυνση του μετάλλου.



**Πίνακας 7.12:** Απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της προσθήκης διαφορετικών συγκεντρώσεων βερμικουλίτη (σε ppm, %)

	Συγκέντρωση Zn(II) (ppm)	Απομάκρυνση Zn(II) (%)
<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l βερμικουλίτης</b>	<b>34.65</b>	<b>10.83</b>
<b>Βιομάζα + Zn + 7.5g/l βερμικουλίτης</b>	<b>39.19</b>	<b>12.25</b>
<b>Βιομάζα + Zn + 10g/l βερμικουλίτης</b>	<b>46.36</b>	<b>14.49</b>
<b>Βιομάζα + Zn + 15g/l βερμικουλίτης</b>	<b>67.04</b>	<b>20.95</b>

**Σχήμα 7.12:** Απομάκρυνση ψευδάργυρου λόγω της προσθήκης βερμικουλίτη στη βιομάζα σε διαφορετικές συγκεντρώσεις

Από τα παραπάνω διαπιστώνεται ότι με την αύξηση της συγκέντρωσης του ορυκτού από τα 10g/l στα 15g/l παρατηρείται σημαντική αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης ψευδάργυρου κατά 6.46%.

### 7.7.2 Επίδραση της προσθήκης του βερμικουλίτη στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος

Στον Πίνακα 7.13 δίνονται τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης της βιομάζας (για 1h), χωρίς την προσθήκη βερμικουλίτη, καθώς και με την προσθήκη αυτού στη βιομάζα σε συγκεντρώσεις 7.5

και 15g/l, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις των πέντε εργαστηριακών ημερών του τρίτου πειραματικού κύκλου. Επίσης, δίνονται τα αντίστοιχα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας των μεμβρανών υπερδιήθησης για την προσθήκη 0, 5 και 10g/l βερμικουλίτη, που προέκυψαν από τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν κατά τη διάρκεια εκπόνησης της διπλωματικής εργασίας του Χριστοδούλου, 2008.

**Πίνακας 7.13:** Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης της βιομάζας για 1h χωρίς την προσθήκη βερμικουλίτη και με την προσθήκη αυτού σε συγκεντρώσεις 5,7.5, 10 και 15 g/l, αντίστοιχα.

<b>Βιομάζα + Zn</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 7.5g/l βερμικουλίτης</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 15g/l βερμικουλίτης</b>
<b>52.52%</b>	<b>49.13%</b>	<b>48.24%</b>
<b>Βιομάζα + Zn</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l βερμικουλίτης</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 10g/l βερμικουλίτης</b>
<b>48.43%</b>	<b>47.16%</b>	<b>45.68%</b>

Γενικά, από τα αποτελέσματα του παραπάνω πίνακα παρατηρείται ότι η προσθήκη βερμικουλίτη στη βιομάζα (για όλες τις συγκεντρώσεις του ορυκτού) συμβάλλει στην μείωση του ποσοστού μείωσης των μεμβρανών υπερδιήθησης, γεγονός που συντελεί στον περιορισμό (μείωση) της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος, που αποτελεί ένα από τα μεγαλύτερα προβλήματα των συστημάτων αυτών. Η μείωση των μεμβρανών λόγω της προσθήκης του βερμικουλίτη εξηγείται ως εξής: Τα εξωκυτταρικά πολυμερή και τα κολλοειδή σωματίδια είναι αυτά που ευθύνονται κυρίως για την έμφραξη των μεμβρανών σε συστήματα επεξεργασίας λυμάτων. Στην περίπτωση προσθήκης βερμικουλίτη στη βιομάζα (υλικού με προσροφητικές ικανότητες και μεγάλη ειδική επιφάνεια) τα κολλοειδή σωματίδια προσροφώνται στην επιφάνεια αυτού με αποτέλεσμα να μην φράζουν τους πόρους της μεμβράνης.

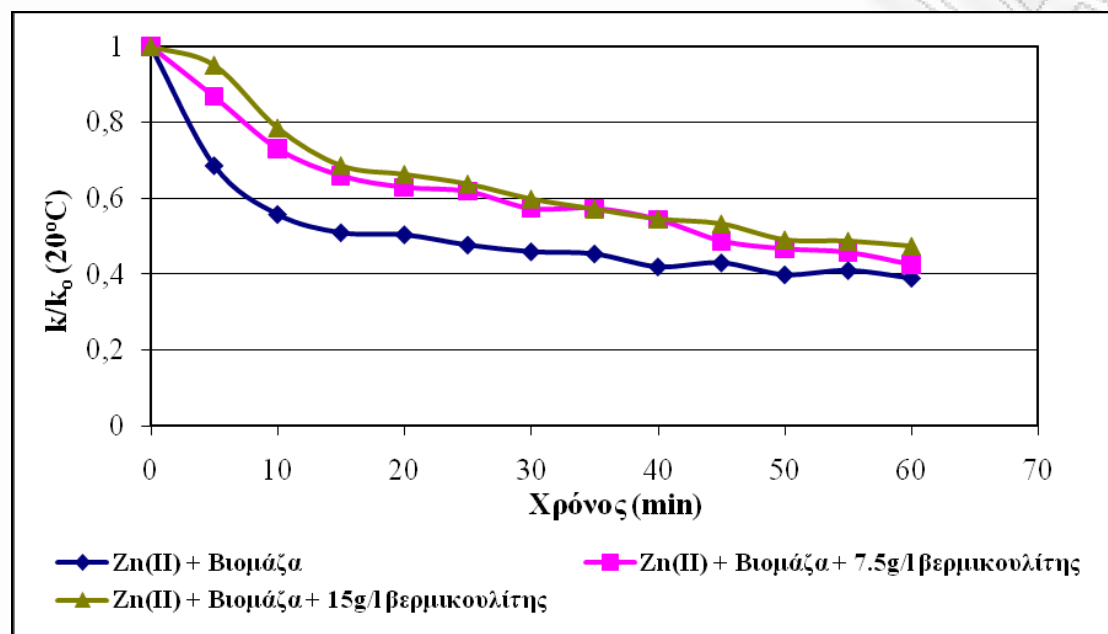
Από τον πίνακα φαίνεται ότι με την προσθήκη 7.5 g/l και 15 g/l βερμικουλίτη στη βιομάζα, η διαπερατότητα αυξάνεται κατά 3.39% και 4.28% αντίστοιχα, σε σύγκριση με το τυφλό πείραμα. Στην περίπτωση αυτή, δεν παρατηρείται σημαντική αύξηση στην διαπερατότητα της μεμβράνης, η οποία μειώνεται περίπου στο ήμισυ με τη διήθηση στη βιομάζα και σε αυτά τα επίπεδα παραμένει και μετά την προσθήκη του

ορυκτού. Ανάλογα συμπεράσματα εξάγονται για την προσθήκη βερμικουλίτη σε συγκεντρώσεις 5 και 10g/l, αντίστοιχα.

Από τα παραπάνω συνεπάγεται ότι ο βερμικουλίτης μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για την προσρόφηση των οργανικών κολλοειδών σωματιδίων που υπάρχουν στη βιομάζα και να βοηθήσει αποτελεσματικά στη μείωση της έμφραξης της μεμβράνης του συστήματος.

Στο Σχήμα 7.13 δίνονται οι καμπύλες της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή ( $k$ ) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών ( $k_0$ ) διορθωμένη στους 20°C. Κάθε σημείο στις καμπύλες του σχήματος αντιστοιχεί, επομένως, σε μία τιμή της διαπερατότητας της μεμβράνης για μία δεδομένη χρονική στιγμή ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα της καθαρής μεμβράνης. Οι τιμές της διαπερατότητας  $k$  προκύπτουν από το πείραμα της διήθησης της βιομάζας για μία ώρα διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος χωρίς την προσθήκη βερμικουλίτη (μπλε καμπύλη) και με την προσθήκη βερμικουλίτη σε συγκεντρώσεις 7.5 g/l (ροζ καμπύλη) και 15 g/l (πράσινη καμπύλη) αντίστοιχα. Η αρχική διαπερατότητα της μεμβράνης προκύπτει από το πείραμα διήθησης του νερού (15 min), όπως περιγράφεται στο πειραματικό πρωτόκολλο (βλ. 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο) και δίνει την κατάσταση της καθαρής μεμβράνης. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.13 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα των μετρήσεων μίας εργαστηριακής ημέρας. Ωστόσο, η εικόνα της είναι ενδεικτική των αποτελεσμάτων των πειραμάτων όλων των εργαστηριακών ημερών του τρίτου πειραματικού κύκλου. Από το Σχήμα 7.13 παρατηρείται ότι η διαπερατότητα των μεμβρανών ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα ακολουθεί φθίνουσα πορεία στη μία ώρα διεξαγωγής του πειράματος, γεγονός αναμενόμενο. Η διαπερατότητα των μεμβρανών μειώνεται λόγω της σταδιακής έμφραξης που επέρχεται στην επιφάνεια και στους πόρους της μεμβράνης κατά τη διάρκεια διήθησης της βιομάζας για το πείραμα της μίας ώρας. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η προσθήκη βερμικουλίτη σε συγκεντρώσεις 7.5 και ιδιαίτερα 15 g/l, αντίστοιχα προκαλεί μικρότερη μείωση της ανηγμένης

διαπερατότητας των μεμβρανών ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών, γεγονός που επιβεβαιώνει τη θετική επίδραση του ορυκτού στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών υπερδιήθησης.



**Σχήμα 7.13:** Ανηγγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος ( $k$ ) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών ( $k_0$ ), διορθωμένη στους  $20^\circ\text{C}$  για το πείραμα διήθησης της βιομάζας (1h) για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) χωρίς την προσθήκη βερμικουλίτη (μπλε καμπύλη), ii) προσθήκη βερμικουλίτη στη βιομάζα σε συγκέντρωση 7.5 g/l (ροζ καμπύλη) και iii) προσθήκη βερμικουλίτη στη βιομάζα σε συγκέντρωση 15 g/l (πράσινη καμπύλη).

## 7.8 Τέταρτη σειρά πειραμάτων

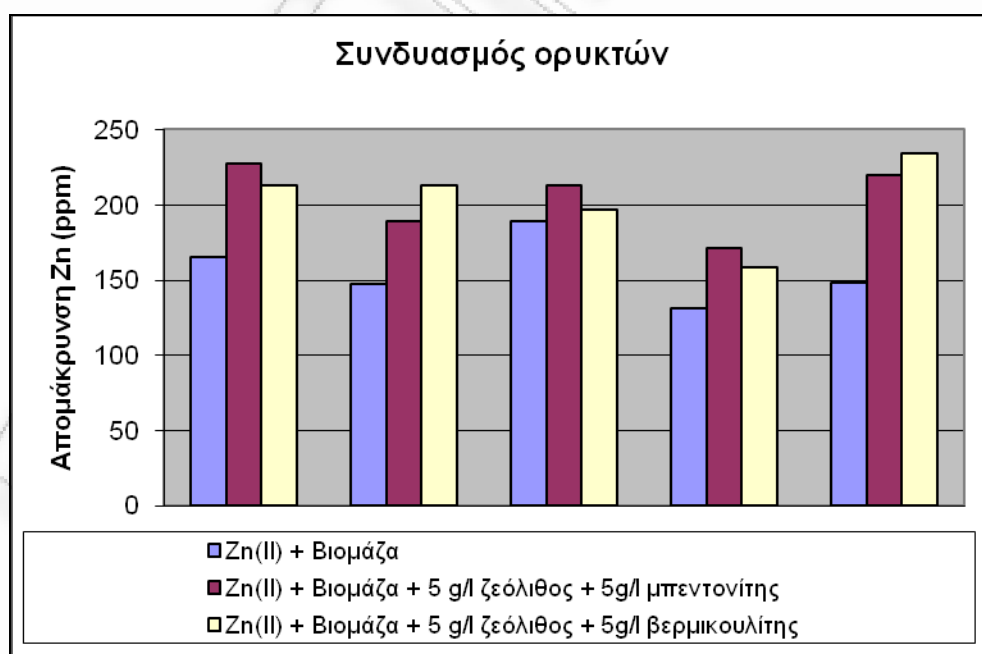
Στην τέταρτη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στόχος ήταν η διερεύνηση της απομάκρυνσης των ιόντων ψευδαργύρου με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και μίγματος των ορυκτών. Επιπλέον, διερευνάται κατά πόσο το μίγμα των ορυκτών, που προστίθεται στη βιομάζα συντελεί στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος. Η βιομάζα σε κάθε πειραματικό κύκλο είναι φορτισμένη με σταθερή αρχική συγκέντρωση ψευδαργύρου ίση με 320 mg/l.

### 7.8.1 Απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου, λόγω της προσθήκης μίγματος ορυκτών στη βιομάζα και της διήθησης αυτής μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης

Για τη διερεύνηση της απομάκρυνσης του ψευδαργύρου από το διήθημα της βιομάζας προστέθηκε στη βιομάζα α) 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l μπεντονίτη και β) 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l βερμικουλίτη.

Σημειώνεται ότι πριν από τη διεξαγωγή των πειραμάτων με τη διήθηση της βιομάζας, η τελευταία αναλύεται ώστε να πιστοποιηθεί ότι πριν τη φόρτισή της η περιεκτικότητά της σε ψευδάργυρο είναι μηδαμινή (< 0.5 mg/l).

Στο Σχήμα 7.14 απεικονίζεται η απομάκρυνση του ψευδάργυρου σε ppm από το συνδυασμένο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης – μίγματος ορυκτών, και συγκεκριμένα όταν προστίθενται τα μίγματα στη βιομάζα σε ποσότητες 10g/l για την κάθε εργαστηριακή μέρα του πειραματικού κύκλου ξεχωριστά. Η μπλε στήλη απεικονίζει την απομάκρυνση των ιόντων του μετάλλου απουσία ορυκτού, λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης.



**Σχήμα 7.14 :** Απομάκρυνση ιόντων Zn(II) (ppm) λόγω της συνδυασμένης χρήσης μεμβρανών υπερδιήθησης και μίγματος ορυκτών για κάθε εργαστηριακή μέρα.

Από το Σχήμα 7.14 φαίνεται ότι κανένα από τα δύο μίγματα δεν υπερτερεί σημαντικά έναντι του άλλου στην απομάκρυνση ψευδαργύρου καθώς στις τρεις από τις πέντε μέρες των πειραμάτων παρουσιάζει μεγαλύτερη κατακράτηση το πρώτο μίγμα ενώ στις υπόλοιπες δύο, το δεύτερο μίγμα.

Στον Πίνακα 7.14 δίνονται οι μέσοι όροι των ποσοστών απομάκρυνσης του ψευδαργύρου εξαιτίας της διήθησης της βιομάζας φορτισμένης με Zn(II) απουσία ορυκτού, της διήθησης της βιομάζας φορτισμένης με Zn(II) παρουσία 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l μπεντονίτη και της διήθησης της βιομάζας φορτισμένης με Zn(II) παρουσία 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l βερμικουλίτη αντίστοιχα για τις πέντε εργαστηριακές μέρες (επαναλήψεις) του τέταρτου πειραματικού κύκλου.

**Πίνακας 7.14:** Ποσοστά απομάκρυνσης Zn(II) λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης απουσία ορυκτού και παρουσία μίγματος ορυκτών

Βιομάζα + Zn	Βιομάζα + Zn + 5g/l ζεόλιθου + 5g/l μπεντονίτη	Βιομάζα + Zn + 5g/l ζεόλιθου + 5g/l βερμικουλίτη
48.66%	63.72%	63.34%

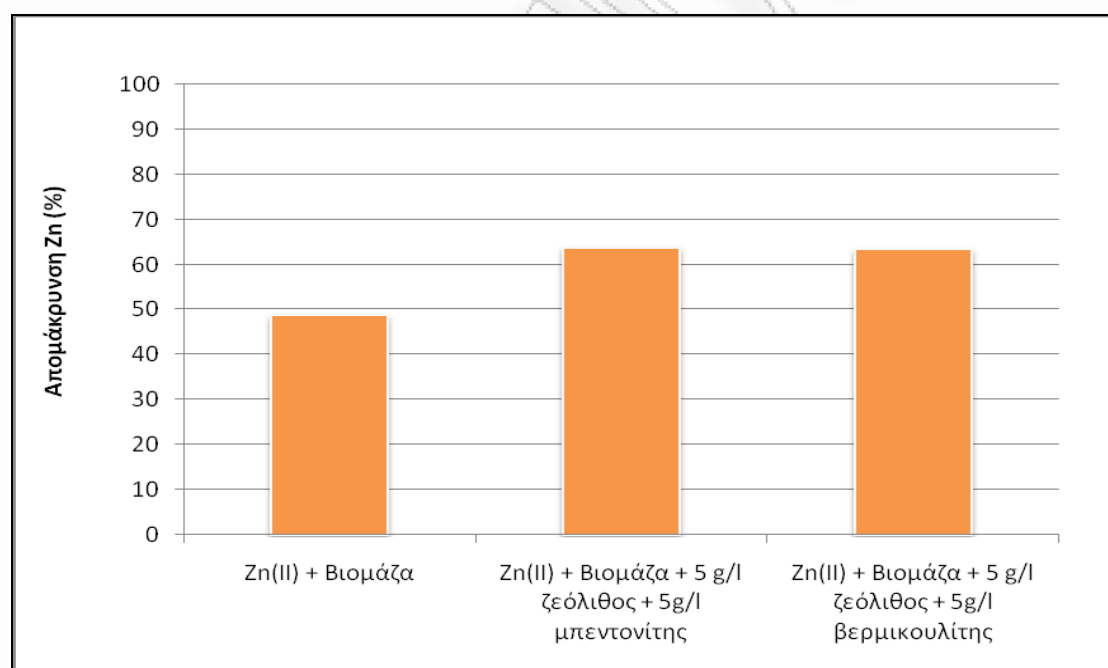
Μετρώντας την συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο διηθημένο υγρό με το AAS παρατηρείται ότι η διαφορετική σύσταση των δύο μιγμάτων ως προς το δεύτερο ορυκτό δεν διαφοροποίησε ιδιαίτερα τα αποτελέσματα καθώς τα ποσοστά απομάκρυνσης και για τα δύο μίγματα είναι παρόμοια (63.72% και 63.34%), με το μίγμα ζεόλιθου και μπεντονίτη να εμφανίζει ελαφρώς καλύτερη απόδοση.

Στον Πίνακα 7.15 και στο Σχήμα 7.15 δίνονται οι συγκεντρώσεις του Zn(II) που απομακρύνονται, καθώς και τα ποσοστά απομάκρυνσης του μετάλλου λόγω της προσθήκης του μίγματος των ορυκτών. Η απομάκρυνση του ψευδαργύρου οφείλεται στις διεργασίες της ιοντοεναλλαγής και της προσρόφησης, που λαμβάνουν χώρα παρουσία των ορυκτών. Η κατακράτηση ψευδαργύρου που οφείλεται αποκλειστικά στην προσθήκη του μίγματος των ορυκτών μπορεί να υπολογιστεί αν αφαιρέσουμε τις συγκεντρώσεις του μετάλλου που κατακρατούνται λόγω της διήθησης της ιλύος διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης (τυφλό πείραμα) από τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις του ψευδαργύρου που απομακρύνονται λόγω της διήθησης της ιλύος διαμέσου των μεμβρανών

υπερδιήθησης και της προσθήκης του μίγματος σε συγκεντρώσεις α) 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l μπεντονίτη και β) 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l βερμικουλίτη.

**Πίνακας 7.15:** Απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της προσθήκης μίγματος ορυκτών (σε ppm, %)

	Συγκέντρωση Zn(II) (ppm)	Απομάκρυνση Zn(II) (%)
Βιομάζα + Zn + 5g/l ζεόλιθου + 5g/l μπεντονίτη	48.17	15.06
Βιομάζα + Zn + 5g/l ζεόλιθου + 5g/l βερμικουλίτη	46.96	14.68



**Σχήμα 7.15:** Απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της προσθήκης του μίγματος ορυκτών στη βιομάζα

Διαπιστώνεται ότι μεγαλύτερη απομάκρυνση ψευδαργύρου επιτυγχάνεται με την προσθήκη του μίγματος ζεόλιθου και μπεντονίτη στη βιομάζα (15.06%) ενώ με το μίγμα ζεόλιθου και βερμικουλίτη επιτυγχάνεται ελάχιστα μικρότερη απομάκρυνση ψευδαργύρου (14.68%).

### 7.8.2. Επίδραση της προσθήκης του μίγματος ορυκτών στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος

Στον Πίνακα 7.16 τα ποσοστά μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης της βιομάζας, χωρίς την προσθήκη του μίγματος ορυκτών, καθώς και με την προσθήκη αυτού στη βιομάζα σε συγκεντρώσεις α) 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l μπεντονίτη και β) 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l βερμικουλίτη, όπως προέκυψαν από τις μετρήσεις των πέντε εργαστηριακών ημερών του τέταρτου πειραματικού κύκλου.

**Πίνακας 7.16:** Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος λόγω της διήθησης της βιομάζας για 1h χωρίς την προσθήκη μίγματος ορυκτών και με την προσθήκη αυτού σε συγκεντρώσεις α) 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l μπεντονίτη και β) 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l βερμικουλίτη

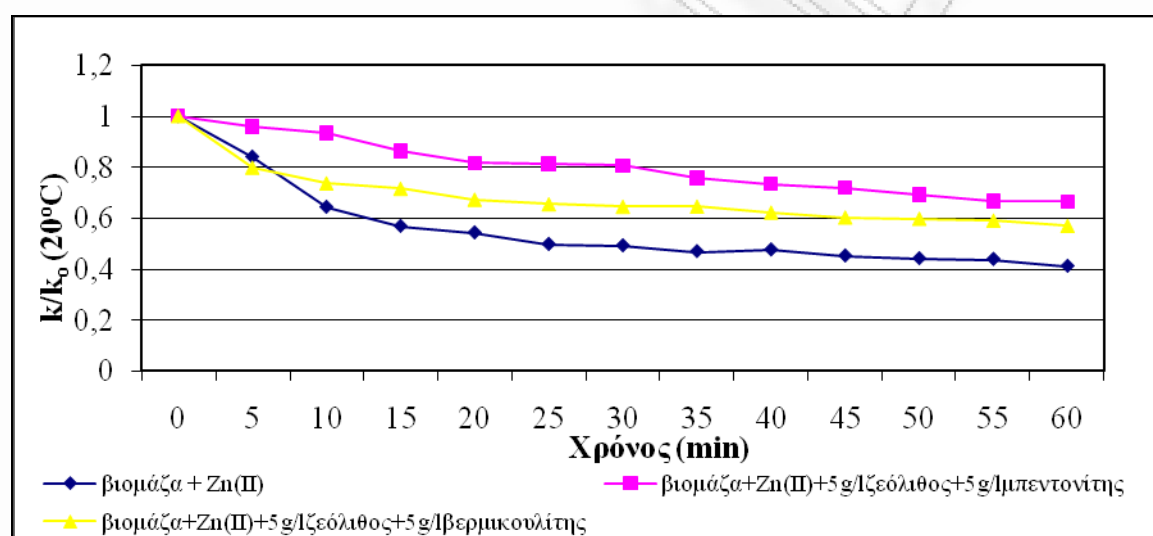
Βιομάζα + Zn	Βιομάζα + Zn + 5g/l ζεόλιθου + 5g/l μπεντονίτη	Βιομάζα + Zn + 5g/l ζεόλιθου + 5g/l βερμικουλίτη
55.19%	44.69%	52.66%

Από τον πίνακα φαίνεται ότι με την προσθήκη α) 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l μπεντονίτη στη βιομάζα, η διαπερατότητα αυξάνεται κατά 10.50% ενώ με τη προσθήκη β) 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l βερμικουλίτη αυξάνεται κατά 2.53%, σε σύγκριση με το τυφλό πείραμα. Παρατηρείται επομένως σημαντικά μεγαλύτερη αύξηση της διαπερατότητας της μεμβράνης στην πρώτη περίπτωση σε σχέση με τη δεύτερη, δηλαδή η επιλογή του μπεντονίτη ως δεύτερου ορυκτού είναι προτιμότερη για την αύξηση της διαπερατότητας.

Στο Σχήμα 7.16 δίνονται οι καμπύλες της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή (k) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών (ko) διορθωμένη στους 20°C. Κάθε σημείο στις καμπύλες του σχήματος αντιστοιχεί, επομένως, σε μία τιμή της διαπερατότητας της μεμβράνης για μία δεδομένη χρονική στιγμή ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα της καθαρής μεμβράνης. Οι τιμές της διαπερατότητας k προκύπτουν από το πείραμα της διήθησης της βιομάζας για 1h διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος χωρίς την προσθήκη του μίγματος ορυκτών (μπλε καμπύλη) και με την προσθήκη του μίγματος σε συγκεντρώσεις 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l μπεντονίτη (ροζ



καμπύλη) και 5 g/l ζεόλιθου και 5 g/l βερμικουλίτη (πράσινη καμπύλη) αντίστοιχα. Η αρχική διαπερατότητα της μεμβράνης προκύπτει από το πείραμα διήθησης του νερού (15 min), όπως περιγράφεται στο πειραματικό πρωτόκολλο (βλ. 5<sup>ο</sup> κεφάλαιο) και δίνει την κατάσταση της καθαρής μεμβράνης. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.16 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα των μετρήσεων μίας εργαστηριακής ημέρας. Ωστόσο, η εικόνα της είναι ενδεικτική των αποτελεσμάτων των πειραμάτων όλων των εργαστηριακών ημερών του τέταρτου πειραματικού κύκλου.



**Σχήμα 7.16:** Ανηγμένη διαπερατότητα μεμβράνης με τη προσθήκη του μίγματος ορυκτών στη διάρκεια 60min

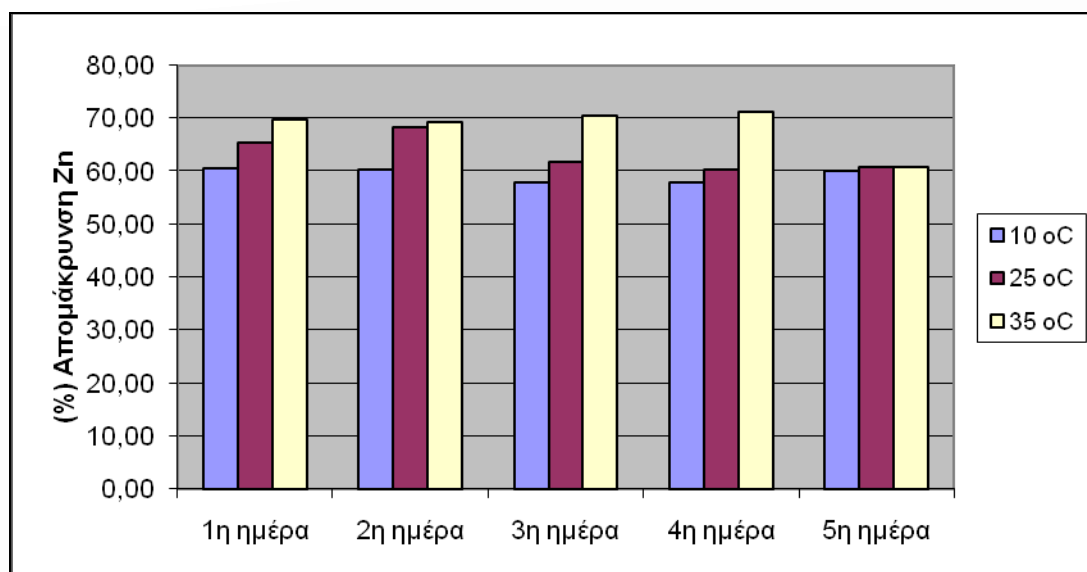
Από το Σχήμα 7.5 παρατηρείται ότι η διαπερατότητα των μεμβρανών ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα ακολουθεί φθίνουσα πορεία στη μία ώρα διεξαγωγής του πειράματος, γεγονός αναμενόμενο. Η διαπερατότητα των μεμβρανών μειώνεται λόγω της σταδιακής έμφραξης που επέρχεται στην επιφάνεια και στους πόρους της μεμβράνης κατά τη διάρκεια διήθησης της βιομάζας για το πείραμα της μίας ώρας. Ωστόσο, παρατηρείται για άλλη μια φορά ότι το μίγμα ζεόλιθου και μπεντονίτη συμβάλλει περισσότερο στην μείωση της έμφραξης, όπως άλλωστε ήταν αναμενόμενο, σύμφωνα με τα αποτελέσματα του τρίτου πειράματος (προσθήκη βερμικουλίτη), στο οποίο η αύξηση της διαπερατότητας της μεμβράνης που σημειώθηκε ήταν ελάχιστη.

## 7.9 Πέμπτη σειρά πειραμάτων

Στην πέμπτη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στόχος ήταν η διερεύνηση της απομάκρυνσης ψευδαργύρου σε batch σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης όταν στη βιομάζα που διηθείται προστεθεί μπεντονίτη σταθερής συγκέντρωσης (5 g/l) και μεταβληθούν οι θερμοκρασιακές συνθήκες.

### 7.9.1 Απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου, λόγω της προσθήκης μπεντονίτη στη βιομάζα και της διήθησης αυτής μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης και παράλληλη μεταβολή της θερμοκρασίας

Σε αυτό το μέρος της εργασίας εξετάζονται τα αποτελέσματα που στοχεύουν στην διερεύνηση της απομάκρυνσης του ψευδαργύρου όταν στη βιομάζα, στην οποία έχουν προστεθεί 5g/l μπεντονίτη, μεταβάλλεται η θερμοκρασία. Το θερμοκρασιακό εύρος που εξετάζεται είναι 10°C, 25°C (θερμοκρασία περιβάλλοντος) και 35°C. Το τυφλό πείραμα στη συγκεκριμένη περίπτωση θεωρείται ότι είναι των πείραμα που πραγματοποιείται σε θερμοκρασία 25°C. Στο σχήμα 7.17 απεικονίζεται η απομάκρυνση του ψευδάργυρου σε ppm, λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης και της προσθήκης μπεντονίτη σε σταθερή συγκέντρωση ίση με 5 g/l μεταβάλλοντας τη θερμοκρασία της βιομάζας από 10°C (μπλε στήλη) σε 25°C (μωβ στήλη) και τέλος σε 30°C (κίτρινη στήλη) για την κάθε εργαστηριακή μέρα του πέμπτου πειραματικού κύκλου ξεχωριστά.



**Σχήμα 7.17 :** Ποσοστιαία απομάκρυνση του Zn(II) στο συνδυασμένο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης – μπεντονίτη συναρτήσει της θερμοκρασίας της βιομάζας για κάθε εργαστηριακή ημέρα

Από το σχήμα 7.17 συμπεραίνεται ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί στην αύξηση της απομάκρυνσης του ψευδαργύρου από το διήθημα της βιομάζας, όπως προέκυψε από τα αποτελέσματα των μετρήσεων των πέντε εργαστηριακών ημερών του πέμπτου πειραματικού κύκλου. Επομένως, υπάρχει ικανοποιητική επαναληψιμότητα στα αποτελέσματα των μετρήσεων.

Στον πίνακα 7.17 φαίνονται τα ποσοστά απομάκρυνσης του ψευδαργύρου (μέσες τιμές) από το συνδυασμένο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης – μπεντονίτη (συγκέντρωσης 5g/l) για τις διαφορετικές θερμοκρασίες της βιομάζας (10°C, 25°C (και 35°C). Επίσης, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα του αντίστοιχου πειραματικού κύκλου που εκπονήθηκε κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας του Χριστοδούλου, 2008. Στα πλαίσια του κύκλου αυτού διερευνήθηκε η επίδραση της μεταβολής της θερμοκρασίας της βιομάζας στην απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου σε συνδυασμένο σύστημα μεμβρανών υπερδιήθησης – ζεόλιθου διατηρώντας σταθερή τη συγκέντρωση του ορυκτού και ίση με 5 g/l.

**Πίνακας 7.17:** Ποσοστά απομάκρυνσης ψευδαργύρου (μέσες τιμές) με συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης και μπεντονίτη (5 g/l) / μεμβρανών υπερδιήθησης και ζεόλιθου (5 g/l) σε διαφορετικές θερμοκρασίες της βιομάζας: 10, 25 και 35°C

<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l μπεντονίτη σε 10°C</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l μπεντονίτη σε 25°C</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l μπεντονίτη σε 35°C</b>
<b>59.39%</b>	<b>63.34%</b>	<b>68.36%</b>
<b>Βιομάζα + Zn + 5g/lζεόλιθου σε 10°C</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l ζεόλιθου σε 25°C</b>	<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l ζεόλιθου σε 35°C</b>
<b>79.20%</b>	<b>82.43%</b>	<b>87.74%</b>

Από τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.17 παρατηρείται ότι η ποσοστιαίες απομακρύνσεις των ιόντων του ψευδαργύρου με συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης και μπεντονίτη συγκέντρωσης 5 g/l είναι χαμηλότερες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες απομακρύνσεις του Zn(II) με συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης και ζεόλιθου συγκέντρωσης 5 g/l. Ωστόσο, η προσθήκη μπεντονίτη στη βιομάζα συμβάλλει σε μεγαλύτερη απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου σε σχέση με την προσθήκη του ζεόλιθου, όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα των ενοτήτων 7.5 και 7.6. Τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης του ψευδαργύρου που παρατηρούνται στην περίπτωση προσθήκης του μπεντονίτη σε σχέση με το ζεόλιθο οφείλονται στις διαφορετικές ιδιότητες της ύλης που διηθείται διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης. Πειραματικά έχει βρεθεί ότι η βιομάζα με μεγάλη συγκέντρωση στερεών (MLSS) έχει καλύτερα χαρακτηριστικά για την απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου σε σχέση με τη βιομάζα με χαμηλότερη συγκέντρωση MLSS. Αξίζει, επομένως, να σημειωθεί ότι η βιομάζα που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα με την προσθήκη 5 g/l μπεντονίτη στην πέμπτη σειρά πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας είχε μικρότερη μέση συγκέντρωση στερεών (MLSS) σε σχέση με τη βιομάζα που είχε χρησιμοποιηθεί για τα αντίστοιχα πειράματα διήθησης (προσθήκη 5 g/l ζεόλιθου) που είχαν πραγματοποιηθεί κατά τη διάρκεια της διπλωματικής εργασίας του Χριστοδούλου, 2008. Με αυτό τον τρόπο εξηγούνται τα χαμηλότερα ποσοστά απομάκρυνσης του μετάλλου στην περίπτωση προσθήκης του μπεντονίτη.

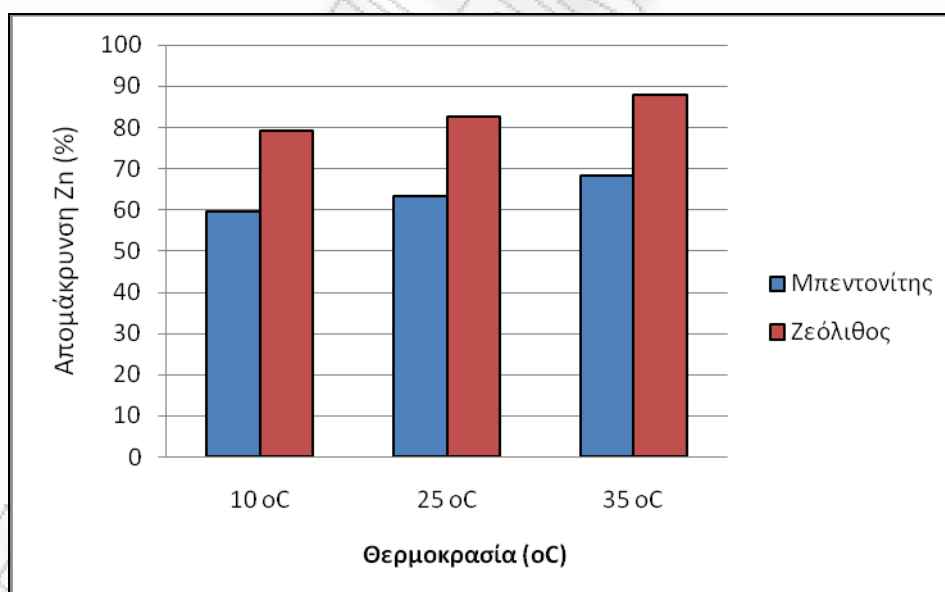
Μετρώντας την συγκέντρωση του ψευδαργύρου στο διηθημένο υγρό με AAS παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση επιτεύχθηκε σε

θερμοκρασία βιομάζας ίση με 35°C σε ποσοστό 68.36% και η μικρότερη απομάκρυνση σε θερμοκρασία 10°C σε ποσοστό 59.39% (για την προσθήκη σταθερής συγκέντρωσης 5g/l μπεντονίτη στη βιομάζα). Ανάλογα είναι και τα συμπεράσματα που εξάγονται και για την προσθήκη ζεόλιθου σταθερής συγκέντρωσης 5g/l. Γενικά, παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και η απομάκρυνση ψευδαργύρου. Αυτό οφείλεται στην αυξημένη κινητική ενέργεια των ιόντων στις υψηλότερες θερμοκρασίες της βιομάζας που έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη πρόσβαση αυτών στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του ζεόλιθου με αποτέλεσμα τη διευκόλυνση της διεργασίας της ιοντοεναλλαγής. Παράλληλα, σύμφωνα με εξηγήσεις της δυναμικής, σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται εξασθένηση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και μείωση του μεγέθους των ιόντων λόγω της μείωσης του βαθμού ενυδάτωσης και επομένως, ενισχύεται η διεργασία της ιοντοεναλλαγής. Επίσης, αναφέρεται ότι τα κατιόντα κινούνται γρηγορότερα με την αυξανόμενη θερμοκρασία.

Στον Πίνακα 7.18 και στο Σχήμα 7.18 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι μέσες συγκεντρώσεις Zn(II) σε ppm και σε ποσοστά αντίστοιχα, που απομακρύνονται με τη χρήση συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ορυκτού με τη προσθήκη σταθερής συγκέντρωσης μπεντονίτη και ζεόλιθου (5 g/l) για διαφορετικές θερμοκρασίες της βιομάζας (10°C, 25°C και 35°C).

**Πίνακας 7.18 :** Μέσες συγκεντρώσεις Zn(II), που απομακρύνονται με χρήση συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης – ορυκτού (σταθερή συγκέντρωση μπεντονίτη και ζεόλιθου: 5 g/l) για τις διαφορετικές θερμοκρασίες της βιομάζας (10°C , 25°C και 35°C).

	Συγκέντρωση Zn(II) (ppm)
Βιομάζα + Zn + 5g/l μπεντονίτη 10°C	190.05
Βιομάζα + Zn + 5g/l ζεόλιθου 10°C	253.44
Βιομάζα + Zn + 5g/l μπεντονίτη 25°C	202.69
Βιομάζα + Zn + 5g/l ζεόλιθου 25°C	263.81
Βιομάζα + Zn + 5g/l μπεντονίτη 35°C	218.75
Βιομάζα + Zn + 5g/l ζεόλιθου 35°C	280.77



**Σχήμα 7.18:** Ποσοστιαία απομάκρυνση ψευδάργυρου με τη προσθήκη μπεντονίτη και ζεόλιθου στους 10, 25 και 35°C.

Συμπερασματικά, από τα αποτελέσματα του Πίνακα 7.18 και του Σχήματος 7.18 παρατηρείται ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνεται και το ποσοστό απομάκρυνσης του ψευδάργυρου.

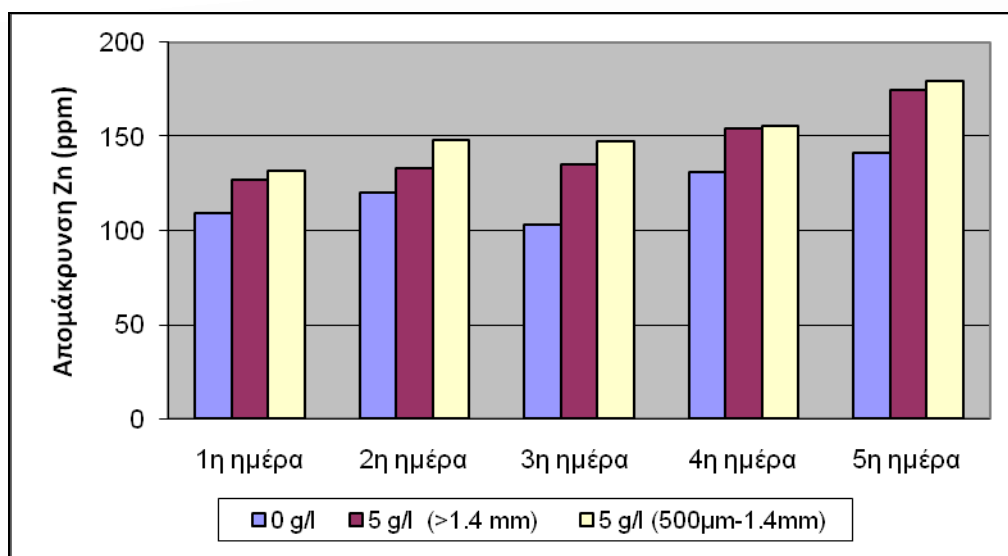
## 7.10 Έκτη σειρά πειραμάτων

Στην έκτη σειρά πειραμάτων που πραγματοποιήθηκαν στόχος ήταν η διερεύνηση της συμπεριφοράς των μεμβρανών υπερδιήθησης στην απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου όταν στη βιομάζα που διηθείται προστεθεί συγκεκριμένη συγκέντρωση βερμικουλίτη (5 g/l) σε διαφορετικές κοκκομετρίες.

### 7.10.1. Απομάκρυνση ιόντων ψευδάργυρου, λόγω της προσθήκης στη βιομάζα βερμικουλίτη διαφορετικών κοκκομετριών και της διήθησης αυτής μέσω των μεμβρανών υπερδιήθησης

Σε αυτό το μέρος της εργασίας εξετάζεται η απομάκρυνση του ψευδαργύρου όταν στη βιομάζα προστεθούν: α) α) 5 g/l βερμικουλίτη διαμέτρου < 180μm, β) 5 g/l βερμικουλίτη διαμέτρου 1.4mm-500μm και γ) 5 g/l βερμικουλίτη διαμέτρου >1.4mm.

Στο σχήμα 7.19 απεικονίζεται η συγκέντρωση (ppm) του ψευδάργυρου που απομακρύνεται από το διήθημα της βιομάζας με τη συνδυασμένη χρήση μεμβρανών υπερδιήθησης και βερμικουλίτη συγκέντρωσης 5 g/l για τις διαφορετικές κοκκομετρίες του ορυκτού που εξετάστηκαν. Συγκεκριμένα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της απομάκρυνσης του μετάλλου για την κάθε εργαστηριακή ημέρα του έκτου πειραματικού κύκλου ξεχωριστά. Οι μπλε στήλες του ακόλουθου διαγράμματος απεικονίζουν την απομάκρυνση του Zn(II) αποκλειστικά λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος χωρίς την προσθήκη βερμικουλίτη (τυφλό πείραμα).



**Σχήμα 7.19** : Ημερήσια κατακράτηση ψευδαργύρου από βερμικουλίτη διαφορετικής κοκκομετρίας (ppm)

Από το Σχήμα 7.19 συμπεραίνεται ότι η προσθήκη βερμικουλίτη διαμέτρου 500µm-1.4mm συνοδεύεται από μεγαλύτερη απομάκρυνση ψευδαργύρου σε σύγκριση με την προσθήκη ορυκτού διαμέτρου μεγαλύτερης των 1.4mm και για τις πέντε εργαστηριακές ημέρες των πειραμάτων, γεγονός που υποδηλώνει ότι η προσθήκη ορυκτού της μικρότερης κοκκομετρίας οδηγεί σε μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης του μετάλλου.

Στον Πίνακα 7.19 φαίνεται ο μέσος όρος των ποσοστών απομάκρυνσης του ψευδαργύρου (όπως λήφθηκαν από τις πέντε εργαστηριακές ημέρες του έκτου πειραματικού κύκλου), λόγω της διήθησης βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών υπερδιήθησης για τις ακόλουθες περιπτώσεις: απουσία βερμικουλίτη και προσθήκη βερμικουλίτη σε διαφορετικές κοκκομετρίες.

**Πίνακας 7.19:** Ποσοστό απομάκρυνσης ψευδαργύρου (μέσες τιμές) για προσθήκη βερμικουλίτη σε δύο διαφορετικές κοκκομετρίες (1.4mm-500µm και >1.4mm) και απουσία αυτού

Βιομάζα + Zn	Βιομάζα + Zn + 5g/l βερμικουλίτη (1.4mm-500µm)	Βιομάζα + Zn + 5g/l βερμικουλίτη (>1.4mm)
<b>37.82%</b>	<b>47.67%</b>	<b>45.24%</b>

Η κατακράτηση ψευδαργύρου που οφείλεται αποκλειστικά στην προσθήκη του βερμικουλίτη μπορεί να υπολογιστεί αν αφαιρέσουμε τις συγκεντρώσεις του



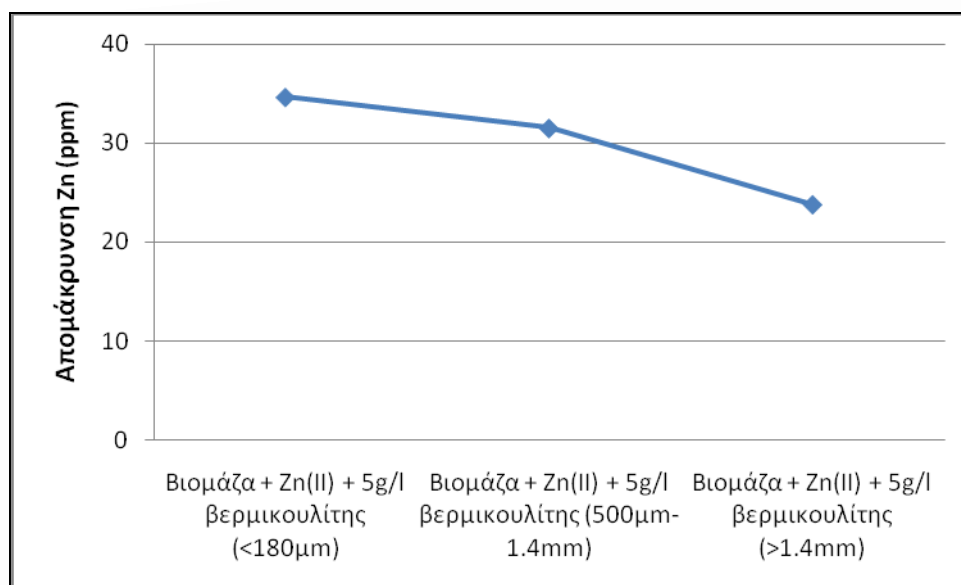
ψευδαργύρου που απομακρύνονται για την προσθήκη του βερμικουλίτη σταθερής συγκέντρωσης και διαφορετικής κοκκομετρίας από τις συγκεντρώσεις ψευδαργύρου που απομακρύνονται στο τυφλό πείραμα (απουσία ορυκτού). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα 5.18. Επίσης, παρατίθενται τα αποτελέσματα του πειράματος του Χριστοδούλου, 2008, όπου προστέθηκε βερμικουλίτης διαμέτρου <math><180\mu\text{m}</math> σε συγκέντρωση 5 g/l.

Επομένως, μετρώντας την συγκέντρωση του ψευδάργυρου στο διηθημένο υγρό με AAS παρατηρείται ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση ψευδαργύρου επιτυγχάνεται με τη προσθήκη βερμικουλίτη διαμέτρου <math><180\mu\text{m}</math>, δηλαδή με την προσθήκη της μικρότερης κοκκομετρίας του ορυκτού. Η αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης του Zn(II) με την προσθήκη βερμικουλίτη μικρότερης κοκκομετρίας (σε σύγκριση με τις μεγαλύτερες κοκκομετρίες) οφείλεται στην αύξηση της ειδικής επιφάνειας του ορυκτού, που διευκολύνει τη διεργασία της ιοντοεναλλαγής. Έτσι, όσο μειώνεται η κοκκομετρία του ορυκτού, το τελευταίο παρουσιάζει μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα και οδηγεί σε μεγαλύτερη απομάκρυνση του μετάλλου.

Στον Πίνακα 7.20 και το Σχήμα 7.20 παρουσιάζονται τα ποσοστά απομάκρυνσης των ιόντων ψευδαργύρου λόγω της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας του βερμικουλίτη (σταθερής συγκέντρωσης και διαφορετικών κοκκομετριών)

**Πίνακας 7.20:** Απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου (σε ppm, %) από το βερμικουλίτη για διαφορετικές κοκκομετρίες του ορυκτού (<math><180\mu\text{m}</math>, <math>1.4\text{mm}-500\mu\text{m}</math> και <math>>1.4\text{mm}</math>)

	<b>Συγκέντρωση Zn(II) (ppm)</b>	<b>Απομάκρυνση Zn(II) (%)</b>
<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l βερμικουλίτη (&lt;math&gt;&lt;180\mu\text{m}&lt;/math&gt;)</b>	<b>34.65</b>	<b>10.83</b>
<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l βερμικουλίτη (&lt;math&gt;1.4\text{mm}-500\mu\text{m}&lt;/math&gt;)</b>	<b>31.50</b>	<b>9.85</b>
<b>Βιομάζα + Zn + 5g/l βερμικουλίτη (&lt;math&gt;&gt;1.4\text{mm}&lt;/math&gt;)</b>	<b>23.74</b>	<b>7.42</b>



**Σχήμα 7.20:** Απομάκρυνση ψευδάργυρου με τη προσθήκη βερμικουλίτη με διαμέτρο κόκκων < 180μm, 1.4mm-500μm και >1.4mm

### 7.10.2 Επίδραση της προσθήκης βερμικουλίτη διαφορετικής κοκκομετρίας στον περιορισμό της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος

Στον Πίνακα 7.21 δίνονται οι μέσοι όροι των ποσοστών μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης σε σχέση με το τυφλό πείραμα για τις πέντε μέρες των εργαστηριακών πειραμάτων, λόγω διήθησης για 60min σε βιομάζα στην οποία προστίθενται α) 5 g/l βερμικουλίτη διαμέτρου 500μm-1.4mm και β) 5 g/l βερμικουλίτη διαμέτρου >1.4mm.

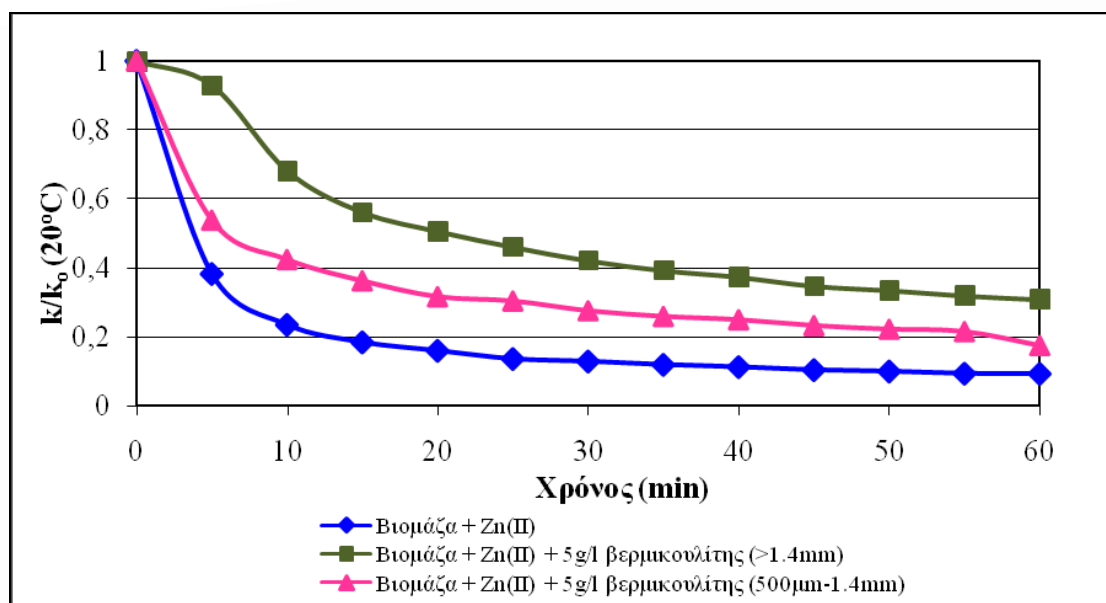
**Πίνακας 7.21:** Ποσοστό μείωσης της διαπερατότητας της μεμβράνης λόγω διήθησης βιομάζας με τη προσθήκη βερμικουλίτη διαμέτρου 180μm, 1.4mm-500μm και >1.4mm

Βιομάζα + Zn	Βιομάζα + Zn + 5g/l βερμικουλίτη (1.4mm-500μm)	Βιομάζα + Zn + 5g/l βερμικουλίτη (>1.4mm)
69.94%	62.84%	61.33%

Από τον πίνακα φαίνεται ότι με την προσθήκη α) 5 g/l βερμικουλίτη διαμέτρου 1.4mm-500μm στη βιομάζα, η διαπερατότητα των μεμβρανών αυξάνεται κατά 7.10% ενώ με τη προσθήκη β) 5 g/l βερμικουλίτη διαμέτρου >1.4mm αυξάνεται κατά 8.62%, σε σύγκριση με το τυφλό πείραμα. Παρατηρείται επομένως ότι η

προσθήκη βερμικουλίτη της μεγαλύτερης κοκκομετρίας συμβάλλει σε μεγαλύτερη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος.

Στο Σχήμα 7.21 δίνονται οι καμπύλες της διαπερατότητας των μεμβρανών του συστήματος για μία δεδομένη χρονική στιγμή ( $k$ ) ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών ( $k_0$ ) διορθωμένη στους  $20^{\circ}\text{C}$ . Κάθε σημείο στις καμπύλες του σχήματος αντιστοιχεί, επομένως, σε μία τιμή της διαπερατότητας της μεμβράνης για μία δεδομένη χρονική στιγμή ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα της καθαρής μεμβράνης. Οι τιμές της διαπερατότητας  $k$  προκύπτουν από το πείραμα της διήθησης της βιομάζας για μία ώρα διαμέσου των μεμβρανών του συστήματος χωρίς την προσθήκη βερμικουλίτη (μπλε καμπύλη) και με την προσθήκη 5 g/l βερμικουλίτη κοκκομετρίας 500 $\mu\text{m}$ -1.4mm (ροζ καμπύλη) και 5 g/l βερμικουλίτη κοκκομετρίας >1.4mm (πράσινη καμπύλη) αντίστοιχα. Η αρχική διαπερατότητα της μεμβράνης προκύπτει από το πείραμα διήθησης του νερού (15 min), όπως περιγράφεται στο πειραματικό πρωτόκολλο (βλ. πέμπτο κεφάλαιο) και δίνει την κατάσταση της καθαρής μεμβράνης. Η γραφική παράσταση της ανηγμένης διαπερατότητας ως προς την αρχική διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος του Σχήματος 7.21 έχει εξαχθεί από τα αποτελέσματα των μετρήσεων μίας εργαστηριακής ημέρας. Ωστόσο, η εικόνα της είναι ενδεικτική των αποτελεσμάτων των πειραμάτων όλων των εργαστηριακών ημερών του έκτου πειραματικού κύκλου. Από το σχήμα παρατηρείται ότι η διαπερατότητα των μεμβρανών ανηγμένη ως προς την αρχική διαπερατότητα ακολουθεί φθίνουσα πορεία στη μία ώρα διεξαγωγής του πειράματος, γεγονός αναμενόμενο. Η διαπερατότητα των μεμβρανών μειώνεται λόγω της σταδιακής έμφραξης που επέρχεται στην επιφάνεια και στους πόρους της μεμβράνης κατά τη διάρκεια διήθησης της βιομάζας για το πείραμα της μίας ώρας. Ωστόσο, παρατηρείται ότι η προσθήκη βερμικουλίτη κοκκομετρίας 500 $\mu\text{m}$ -1.4mm και ακόμα περισσότερο, βερμικουλίτη κοκκομετρίας >1.4mm, προκαλεί μικρότερη μείωση της ανηγμένης διαπερατότητας των μεμβρανών ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών, γεγονός που επιβεβαιώνει τη θετική επίδραση του ορυκτού μεγαλύτερης κοκκομετρίας στη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών υπερδιήθησης.



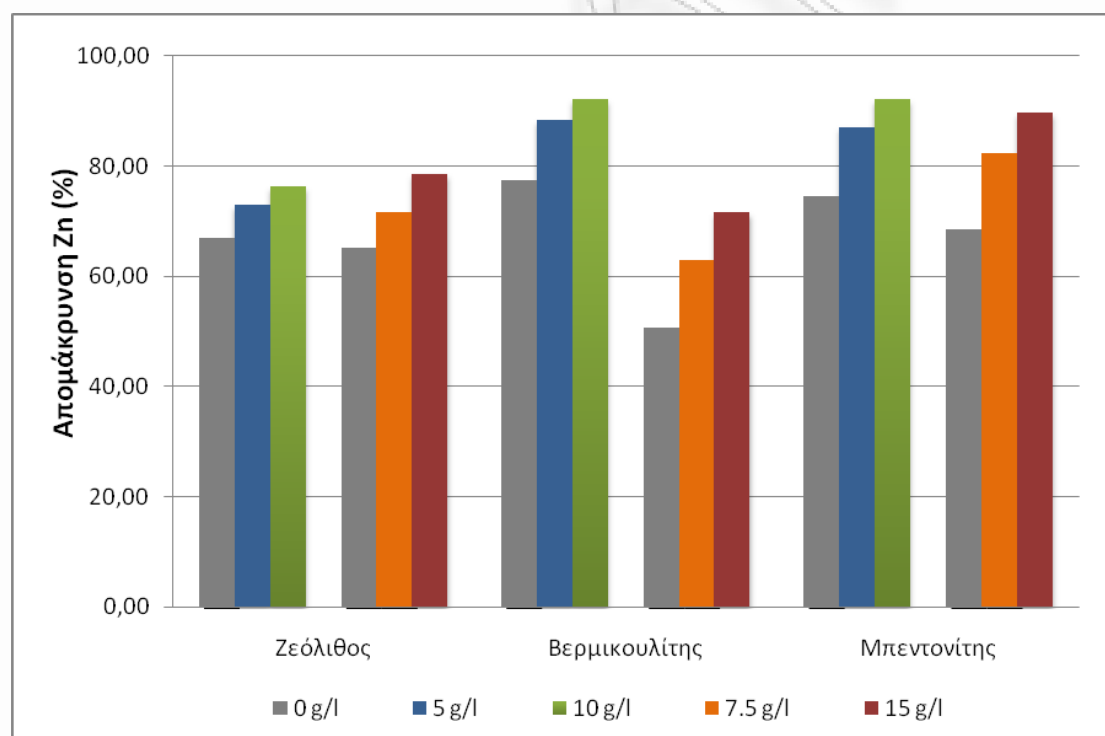
**Σχήμα 7.21:** Ανηγγμένη διαπερατότητα των μεμβρανών του συστήματος ( $k$ ) ως προς την αρχική διαπερατότητα αυτών ( $k_0$ ), διορθωμένη στους  $20^\circ\text{C}$  για το πείραμα διήθησης της βιομάζας (1h) για τις ακόλουθες περιπτώσεις: i) χωρίς την προσθήκη βερμικουλίτη (μπλε καμπύλη), ii) προσθήκη 5 g/l βερμικουλίτη κοκκομετρίας 500µm-1.4mm (ροζ καμπύλη) και iii) προσθήκη 5 g/l βερμικουλίτη κοκκομετρίας >1.4mm (πράσινη καμπύλη).

### 7.11 Σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραματικών σειρών

Σε αυτό το μέρος του κεφαλαίου πραγματοποιείται μια σύγκριση των αποτελεσμάτων των διαφόρων πειραματικών κύκλων. Πιο συγκεκριμένα, γίνεται σύγκριση της απόδοσης της εφαρμογής του συνδυασμένου συστήματος μεμβρανών υπερδιήθησης και των διαφορετικών ορυκτών που χρησιμοποιήθηκαν στην απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου. Ακόμα συγκρίνεται η αποτελεσματικότητα των ορυκτών ως προς τη μείωση της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος. Τέλος, πραγματοποιείται συνολικά μία αποτίμηση της σχέσης απόδοσης-κόστους για τις διαφορετικές περιπτώσεις που διερευνήθηκαν κατά τη διάρκεια των έξι πειραματικών κύκλων. Για λόγους σύγκρισης θα χρησιμοποιηθούν, επίσης, τα αποτελέσματα της διπλωματικής εργασίας του Χριστοδούλου, 2008 στα πλαίσια της οποίας διερευνήθηκε, μεταξύ άλλων, η έμφραξη της μεμβράνης και η απομάκρυνση του ψευδάργυρου για τα ίδια ορυκτά σε διαφορετικές όμως συγκεντρώσεις (0, 5, 10g/l).

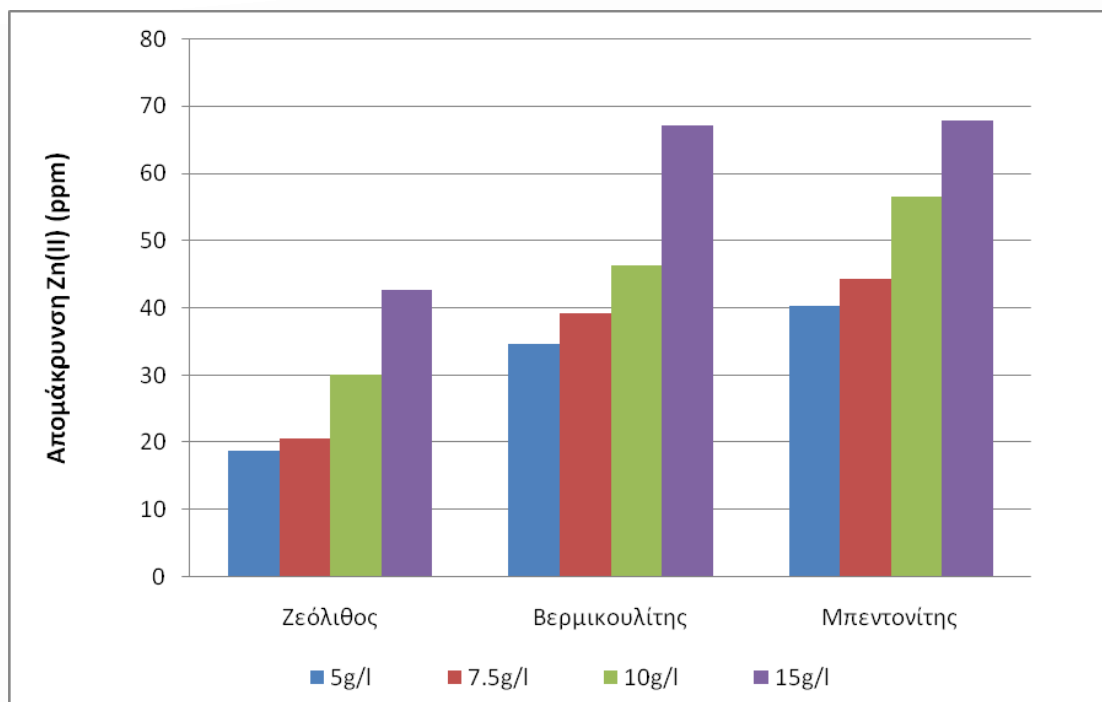
### 7.7.2. Απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου

Στο Σχήμα 7.22 παρουσιάζονται συγκριτικά οι ποσοστιαίες απομακρύνσεις ψευδαργύρου από το διήθημα της βιομάζας με τη συνδυασμένη χρήση των μεμβρανών υπερδιήθησης και της προσθήκης των τριών διαφορετικών τύπων ορυκτών (ζεόλιθου, μπεντονίτη και βερμικουλίτη) στις διαφορετικές συγκεντρώσεις προσθήκης αυτών στη βιομάζα που εξετάστηκαν (5, 7.5, 10 και 15g/L). Η γκρι στήλη του σχήματος αντιστοιχεί στην ποσοστό απομάκρυνσης του Zn(II) λόγω της διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών χωρίς την προσθήκη ορυκτού σε αυτή. Στις στήλες δίνονται οι μέσοι όροι των αποτελεσμάτων που προέκυψαν από τους πειραματικούς κύκλους.



**Σχήμα 7.22:** Συγκεντρωτικό διάγραμμα των ποσοστιαίων απομακρύνσεων ψευδαργύρου από το διήθημα της βιομάζας

Στο Σχήμα 7.23 απεικονίζεται η συγκέντρωση του ψευδαργύρου που απομακρύνεται αποκλειστικά λόγω της προσροφητικής και της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των ορυκτών που προστέθηκαν στη βιομάζα του συστήματος.



**Σχήμα 7.23:** Συγκέντρωση ψευδαργύρου που απομακρύνεται λόγω της ιοντοεναλλακτικής και της προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών για την προσθήκη αυτών σε συγκεντρώσεις 5, 7.5, 10 και 15g/L .

Στον πίνακα 7.22 παρουσιάζονται οι καθαρές ποσοστιαίες απομακρύνσεις του μετάλλου που οφείλονται αποκλειστικά στη προσθήκη των ορυκτών λόγω της προσροφητικής και της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας αυτών (έχει αφαιρεθεί ουσιαστικά η συγκέντρωση του ψευδαργύρου που απομακρύνεται στο τυφλό πείραμα).

**Πίνακας 7.22:** Ποσοστιαία απομάκρυνση ψευδαργύρου λόγω της ιοντοεναλλακτικής και της προσροφητικής ικανότητας των ορυκτών για την προσθήκη αυτών σε συγκεντρώσεις 5, 7.5, 10 και 15g/L

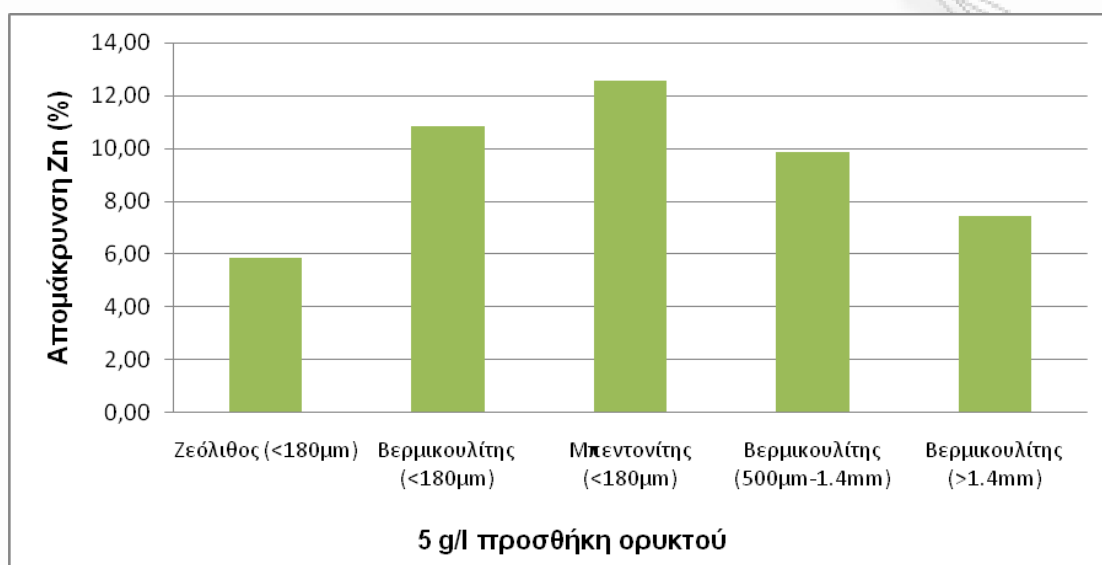
Τύπος Ορυκτού	Απομάκρυνση Zn(II) αποκλειστικά λόγω προσθήκης ορυκτών (%)			
	5g/l	7.5g/l	10g/l	15g/l
<b>Ζεόλιθος</b>	5.88%	6.46%	9.38%	13.34%
<b>Βερμικουλίτης</b>	10.83%	12.25%	14.49%	20.95%
<b>Μπεντονίτης</b>	12.57%	13.86%	17.64%	21.20%
<b>Ζεόλιθος &amp; Μπεντονίτης</b>	-	-	15.06%	-
<b>Ζεόλιθος &amp; Βερμικουλίτης</b>	-	-	14.68%	-
<b>Βερμικουλίτης (500μm-1.4mm)</b>	9.85%	-	-	-
<b>Βερμικουλίτης (&gt;1.4mm)</b>	7.42%	-	-	-

Από τα παραπάνω φαίνεται ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση ψευδαργύρου επιτυγχάνεται με την προσθήκη στη βιομάζα 15g/L μπεντονίτη (21.20%), με επόμενη καλύτερη απόδοση αυτή του βερμικουλίτη στα 15g/L (20.95).

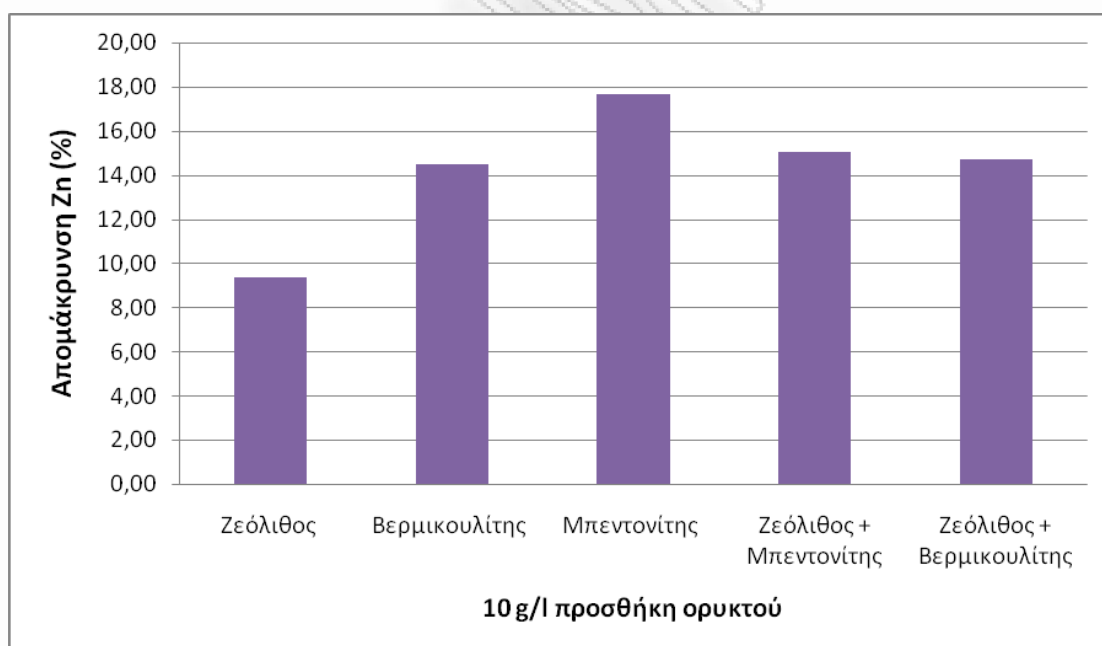
Επομένως, συγκρίνοντας τις αποδόσεις απομάκρυνσης του Zn(II) για την προσθήκη της ίδιας συγκέντρωσης των διαφορετικών ορυκτών που εξετάστηκαν προκύπτει ότι ο μπεντονίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα και ικανότητα ιοντοεναλλαγής για την απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου σε σχέση με τον βερμικουλίτη και το ζεόλιθο. Η προσθήκη του ζεόλιθου στη βιομάζα συμβάλλει στη μικρότερη απομάκρυνση του μετάλλου συγκριτικά με τα άλλα δύο ορυκτά.

Στα σχήματα 7.24 και 7.25 γίνεται σύγκριση των αποδόσεων των ορυκτών στην απομάκρυνση ψευδαργύρου για συγκεντρώσεις 5g/l και 10g/l αντίστοιχα. Διαπιστώνουμε για άλλη μια φορά ότι ο μπεντονίτης υπερέχει των άλλων ορυκτών και στις δύο περιπτώσεις, ενώ αμέσως μετά την απόδοση του μπεντονίτη ακολουθεί αυτή του βερμικουλίτη για διάμετρο μικρότερη από 180μm όσον αφορά

την προσθήκη ορυκτών σε συγκέντρωση 5g/l, ενώ για προσθήκη 10g/l μετά τον μπεντονίτη ακολουθεί το μίγμα ζεόλιθου και μπεντονίτη.



**Σχήμα 7.24 :** Ποσοστιαία απομάκρυνση ψευδάργυρου λόγω της ιοντοεναλλακτικής και προσροφητικής ικανότητας των διαφορετικών ορυκτών όταν αυτά προστίθενται στη βιομάζα σε συγκέντρωση 5g/l



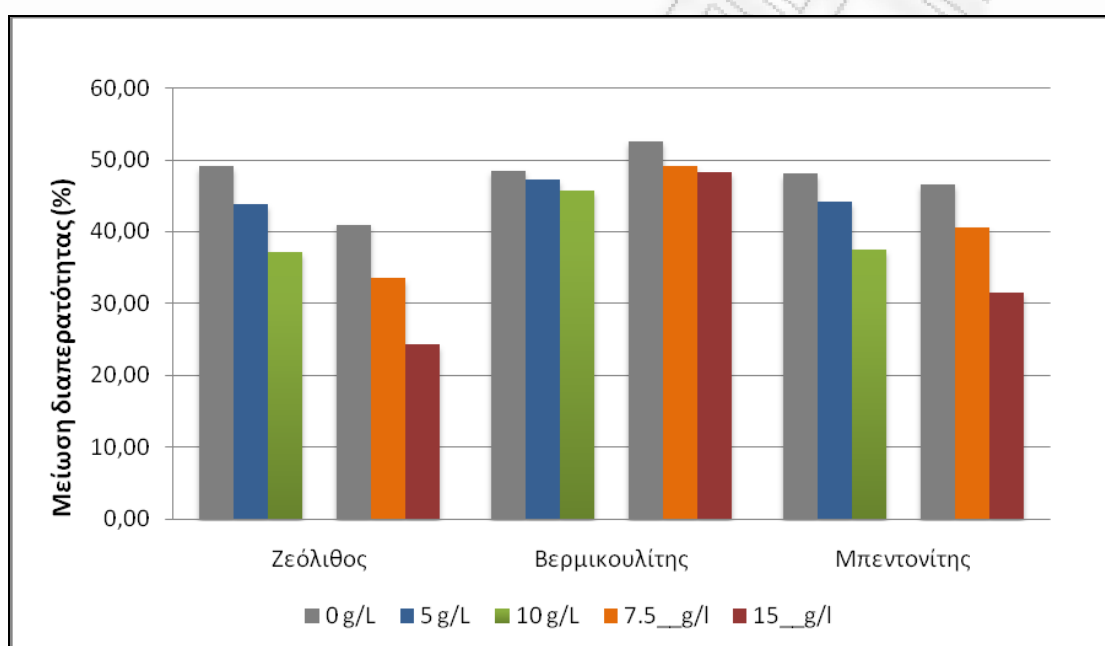
**Σχήμα 7.25 :** Ποσοστιαία απομάκρυνση ψευδάργυρου λόγω της ιοντοεναλλακτικής και προσροφητικής ικανότητας των διαφορετικών ορυκτών όταν αυτά προστίθενται στη βιομάζα σε συγκέντρωση 10g/l

### 7.10.1 Μείωση της έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος

Στο Σχήμα 7.26 φαίνεται η συμπεριφορά του ζεόλιθου, του μπεντονίτη και του βερμικουλίτη, κοκκομετρίας μικρότερης από 180μm, σχετικά με τη μείωση της



διαπερατότητας της μεμβράνης για τις διαφορετικές συγκεντρώσεις που διερευνήθηκαν. Συγκεκριμένα, κάθε στήλη δίνει το ποσοστό μείωσης (μέση τιμή) της διαπερατότητας των μεμβρανών υπερδιήθησης του συστήματος, λόγω της διήθησης βιομάζας (στο πείραμα της 1h), όπου έχουν προστεθεί τα τρία ορυκτά (μπεντονίτης, ζεόλιθος και βερμικουλίτης) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις (5 g/l, 7.5 g/l, 10 g/l και 15 g/l). Η πρώτη και η τέταρτη στήλη για το κάθε ορυκτό αντιστοιχούν στα ποσοστά που προέκυψαν από τα πειράματα στα οποία δεν προστέθηκαν ορυκτά στη βιομάζα.



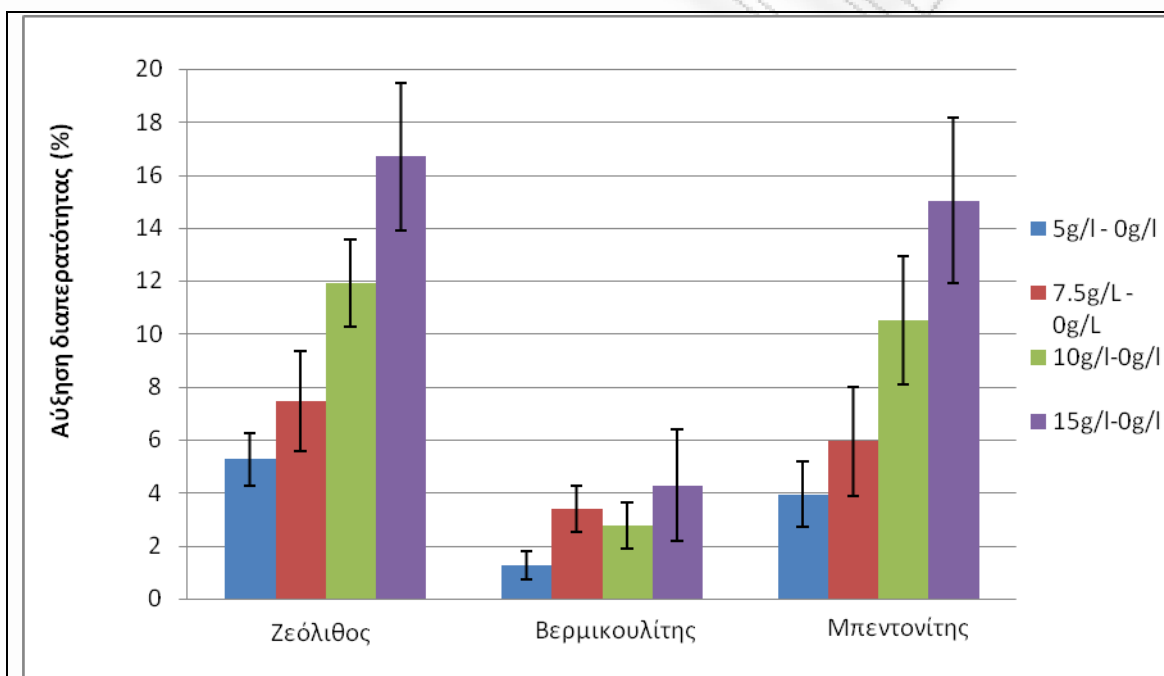
**Σχήμα 7.26:** Μέσοι όροι ποσοστιαίας μείωσης διαπερατότητας μεμβράνης λόγω διήθησης βιομάζας για τα τρία ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν (διάμετρος <math><180\mu\text{m}</math>)

Από το σχήμα επαληθεύεται για μια ακόμη φορά ότι η αύξηση της προσθήκης ορυκτού στη βιομάζα επιφέρει μείωση στην έμφραξη της μεμβράνης. Το γεγονός αυτό είναι αναμενόμενο, καθότι τα ορυκτά έχοντας μεγάλη ειδική επιφάνεια, δρουν ως προσροφητικά μέσα με αποτέλεσμα ουσίες, όπως οργανικά κolloειδή (τα οποία είναι κυρίως υπεύθυνα για την έμφραξη των μεμβρανών), να προσροφώνται στην επιφάνειά τους και επομένως να μην επικάθονται στους πόρους της μεμβράνης με αποτέλεσμα να μειώνεται ο βαθμός έμφραξης.

Ως κolloειδή ορίζονται οι ουσίες μοριακού βάρους από 6.000 kDa έως 200 kDa (διάμετρο πόρων 0,04 $\mu\text{m}$  - 1.2 $\mu\text{m}$ ). Οι ουσίες αυτές δεν διαπερνούν τις μεμβράνες

του συστήματος, οι οποίες έχουν διάμετρο πόρων 0,04μm. Επομένως, η προσθήκη των ορυκτών συμβάλλει στην προσρόφηση των ουσιών αυτών και δεν τις αφήνει να προσκολληθούν στις μεμβράνες.

Στο σχήμα 7.27 φαίνεται καθαρά η υπεροχή του ζεόλιθου στη μείωση της έμφραξης παρουσιάζοντας καλύτερες αποδόσεις σε όλες τις συγκεντρώσεις. Αμέσως μετά ακολουθεί ο μπεντονίτης με μικρή διαφορά, ενώ τις χαμηλότερες επιδόσεις με σημαντική διαφορά τις εμφανίζει ο βερμικουλίτης. Π.χ. για την ποσότητα των 15g/l, ο ζεόλιθος παρουσιάζει αύξηση της διαπερατότητας κατά 16.69%, ο μπεντονίτης κατά 15.03% και ο βερμικουλίτης κατά 4.28%.



**Σχήμα 7.27:** Ποσοστό αύξησης διαπερατότητας της μεμβράνης του συστήματος διήθησης της βιομάζας για 1h με την προσθήκη ζεόλιθου, μπεντονίτη και βερμικουλίτη σε συγκεντρώσεις 5,7,5,10 και 15g/l

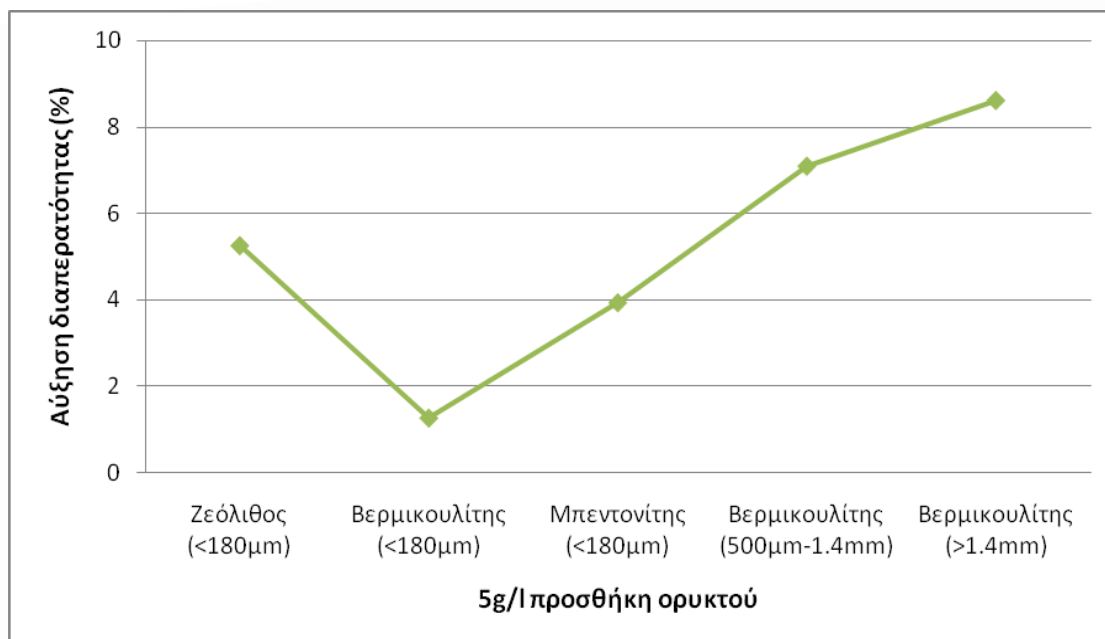
Στον πίνακα 7.23 παρουσιάζονται οι αποδόσεις των ορυκτών αναφορικά με τη συμβολή τους στη μείωση της έμφραξης της μεμβράνης σε όλους τους πειραματικούς κύκλους που αναλύονται παραπάνω, εκτός του πέμπτου (μεταβολές θερμοκρασίας). Τα αποτελέσματα αυτού του κύκλου σχετικά με τη μείωση της διαπερατότητας των μεμβρανών τους συστήματος δεν ήταν δυνατό να συμπεριληφθούν στη σύγκριση, καθώς προστέθηκε ορυκτό στη βιομάζα και στις τρεις θερμοκρασίες που εξετάστηκαν (10, 25 και 35°C) και επομένως δεν

διενεργήθηκε «τυφλό πείραμα» διήθησης της βιομάζας διαμέσου των μεμβρανών χωρίς την προσθήκη του ορυκτού στη βιομάζα.

**Πίνακας 7.23:** Ποσοστό «αύξησης» της διαπερατότητας της μεμβράνης για προσθήκη διαφορετικών τύπων και συγκεντρώσεων ορυκτών

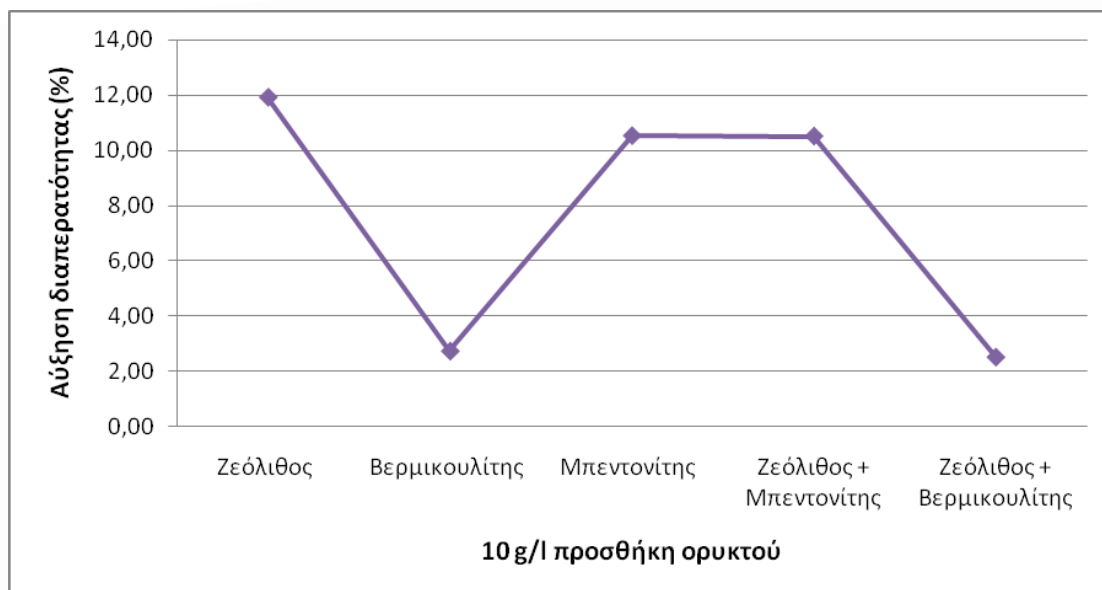
Τύπος Ορυκτού	Συγκέντρωση Ορυκτού (mg/l)			
	5g/l	7.5g/l	10g/l	15g/l
<b>Ζεόλιθος</b>	5.26%	7.46%	11.90%	16.69%
<b>Βερμικουλίτης</b>	1.27%	3.39%	2.75%	4.28%
<b>Μπεντονίτης</b>	3.94%	5.94%	10.52%	15.03%
<b>Ζεόλιθος &amp; Μπεντονίτης</b>	-	-	10.50%	-
<b>Ζεόλιθος &amp; Βερμικουλίτης</b>	-	-	2.53%	-
<b>Βερμικουλίτης (500μm-1.4mm)</b>	7.10	-	-	-
<b>Βερμικουλίτης (&gt;1.4mm)</b>	8.62	-	-	-

Στα σχήματα 7.28 και 7.29 γίνεται σύγκριση της συμβολής των ορυκτών στην μείωση της έμφραξης της μεμβράνης, όταν τα τελευταία προστίθενται στη βιομάζα σε συγκεντρώσεις 5 και 10g/l αντίστοιχα.



**Σχήμα 7.28** : Ποσοστιαία αύξηση της διαπερατότητας των μεμβρανών υπερδιήθησης για προσθήκη 5g/l ορυκτού

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την προσθήκη διαφορετικών τύπων ορυκτών στη βιομάζα ίδιας συγκέντρωσης και ίσης με με 5g/l ορυκτού στο Σχήμα 7.28, παρατηρείται ότι ενώ ο βερμικουλίτης διαμέτρου μικρότερης των 180μm παρουσιάζει τη χειρότερη απόδοση στην έμφραξη της μεμβράνης, η απόδοση του βερμικουλίτη μεγαλύτερης κοκκομετρίας αυξάνεται σημαντικά με αποτέλεσμα οι καλύτερες αποδόσεις να ακολουθούν τη σειρά: βερμικουλίτης κοκκομετρίας: >1.4mm (8.62%), βερμικουλίτης κοκκομετρίας: 500μm-1.4mm (7.10%) και ζεόλιθος κοκκομετρίας: <180μm (5.26%).



**Σχήμα 7.29** : Ποσοστιαία αύξηση της διαπερατότητας των μεμβρανών υπερδιήθησης για προσθήκη 10g/l ορυκτού

Από το Σχήμα 7.29 συγκρίνοντας τα αποτελέσματα που προέκυψαν για την προσθήκη διαφορετικών τύπων ορυκτών στη βιομάζα ίδιας συγκέντρωσης και ίσης με 10 g/l ορυκτού παρατηρείται ότι την καλύτερη απόδοση στη μείωση της έμφραξης παρουσιάζει ο ζεόλιθος (11.90%) και έπειτα ακολουθεί ο μπεντονίτης και το μίγμα ζεόλιθου και μπεντονίτη (5 g/l από το καθένα). Όσον αφορά τα μίγματα ορυκτών, θα ήταν αναμενόμενο η παρουσία του ζεόλιθου να αυξάνει τη διαπερατότητα της μεμβράνης. Αντίθετα παρατηρείται ότι το ποσοστό αύξησης της διαπερατότητας των μεμβρανών λόγω της προσθήκης μίγματος ζεόλιθου και μπεντονίτη (5 g/l από το καθένα) είναι σχεδόν ίσο με το ποσοστό αύξησης της διαπερατότητας των μεμβρανών, λόγω της προσθήκης μπεντονίτη. Αντίστοιχα, παρατηρείται ότι για το μίγμα 10g/l ζεόλιθου και βερμικουλίτη (5 g/l από το κάθε ορυκτό) το ποσοστό αύξησης της διαπερατότητας των μεμβρανών (2.53%) είναι περίπου το ίδιο με αυτό των 10g/l βερμικουλίτη (2.75%) και για το μίγμα 10g/l ζεόλιθου και μπεντονίτη (5 g/l από το κάθε ορυκτό) το ποσοστό (10.50%) είναι περίπου το ίδιο με το ποσοστό των 10g/l μπεντονίτη (10.52%).

## 7.12 Σχέση κόστους - οφέλους

Προκειμένου να γίνει μια συγκριτική ανάλυση της απόδοσης των ορυκτών όσον αφορά τη συμβολή τους στην κατακράτηση του ψευδάργυρου και του κόστους του

χρησιμοποιούμενου ορυκτού, δημιουργήθηκε ένας δείκτης με τη βοήθεια του οποίου μπορεί να εκτιμηθεί η σχέση αυτή. Ο δείκτης αυτός στην ουσία είναι ένα κλάσμα, στον αριθμητή του οποίου τοποθετείται η προσροφώμενη ποσότητα ψευδαργύρου στην επιφάνεια του ορυκτού ενώ στον παρονομαστή εισάγεται το κόστος της προστιθέμενης ποσότητας του ορυκτού και δίνεται από τον τύπο:

$$I = \frac{\text{Απομάκρυνση Zn(II)} \quad \text{ppm}}{\text{Κόστος προστιθέμενης ποσότητας ορυκτού} \quad \text{ευρώ}}$$

Από τα παραπάνω, συμπεραίνεται ότι η βελτιστοποίηση της σχέσης απόδοσης και κόστους επιτυγχάνεται με τη μεγιστοποίηση του δείκτη, επομένως με τη μεγιστοποίηση της κατακράτησης του μετάλλου, και την παράλληλη ελαχιστοποίηση του κόστους για την προστιθέμενη ποσότητα του ορυκτού.

Τα κόστη για τα ορυκτά που χρησιμοποιήθηκαν στην ανάλυση είναι οι τρέχουσες ενδεικτικές τιμές που δίνουν οι εταιρείες από τις οποίες το Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας προμηθεύτηκε τα εν λόγω ορυκτά για βιομηχανικές εφαρμογές και παρουσιάζονται στον Πίνακα 7.24.

**Πίνακας 7.24:** Ενδεικτικές τιμές αγοράς των τριών ορυκτών που χρησιμοποιήθηκαν

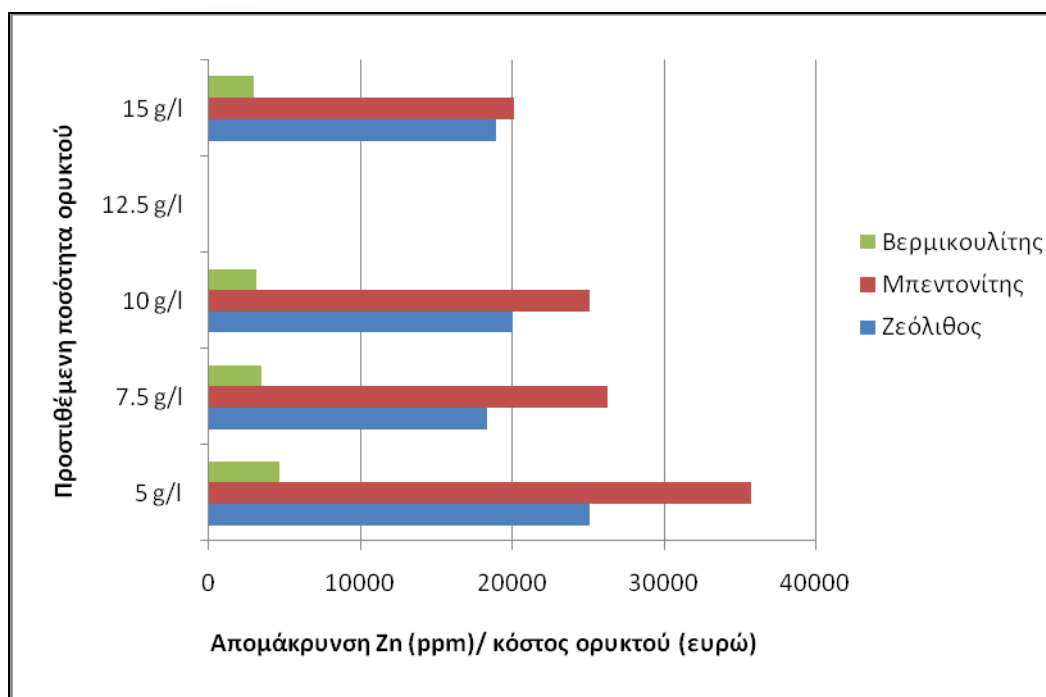
Ορυκτό	Διάμετρος	Τιμή (ευρώ/kg)
Ζεόλιθος	<180μm	0.150
Μπεντονίτης	<180μm	0.225
Βερμικουλίτης	1-4mm	1.5

Από τον Πίνακα 7.24 διαπιστώνεται ο ζεόλιθος είναι το φθηνότερο ενώ ο βερμικουλίτης είναι με διαφορά το ακριβότερο ορυκτό. Πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη ότι η μεγάλη κοκκομετρία του βερμικουλίτη απαιτούσε την περαιτέρω επεξεργασία του (κοσκίνισμα) μετά την αγορά του, προκειμένου να επιτευχθεί η επιθυμητή κοκκομετρία, γεγονός που το καθιστά ακόμα λιγότερο ελκυστικό για την επιλογή του ως καταλληλότερου ορυκτού. Τέλος, όσον αφορά το μπεντονίτη,

πρέπει να σημειωθεί ότι διατίθεται στην αγορά και σε ακατέργαστη μορφή, κυρίως για χρήση σε χυτήρια, ο οποίος έχει μεγαλύτερη διάμετρο κόκκων όμως πωλείται σε χαμηλότερη τιμή της τάξης των 0.14-0.15 ευρώ/kg.

Στο Σχήμα 7.30 παρουσιάζεται ο λόγος απομάκρυνσης Zn(II) προς το κόστος του προστιθέμενου ορυκτού για το καθένα από τα τρία πρώτα πειράματα με τη προσθήκη 5, 7.5, 10 και 15g/l ορυκτού. Συμπεραίνεται ότι ο δείκτης αυτός φθίνει με φθίνοντα ρυθμό καθώς αυξάνεται η προστιθέμενη ποσότητα του ορυκτού. Πιο συγκεκριμένα, ο δείκτης σημειώνει μεγαλύτερη πτώση με την αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας του ορυκτού από 5 g/l σε 7.5 g/l σε σχέση με την αύξηση του ορυκτού από 7.5 g/l σε 10g/l και από 10 g/l σε 15 g/l. Αυτό συμβαίνει γιατί αντίστοιχα το ποσοστό της απομάκρυνσης του ψευδάργυρου σημειώνει σημαντικά μικρότερη αύξηση με την αύξηση της προστιθέμενης ποσότητας του ορυκτού από 5 g/l σε 7.5 g/l σε σχέση με την αύξηση του ορυκτού από 7.5 g/l σε 10g/l και από 10 g/l σε 15 g/l.

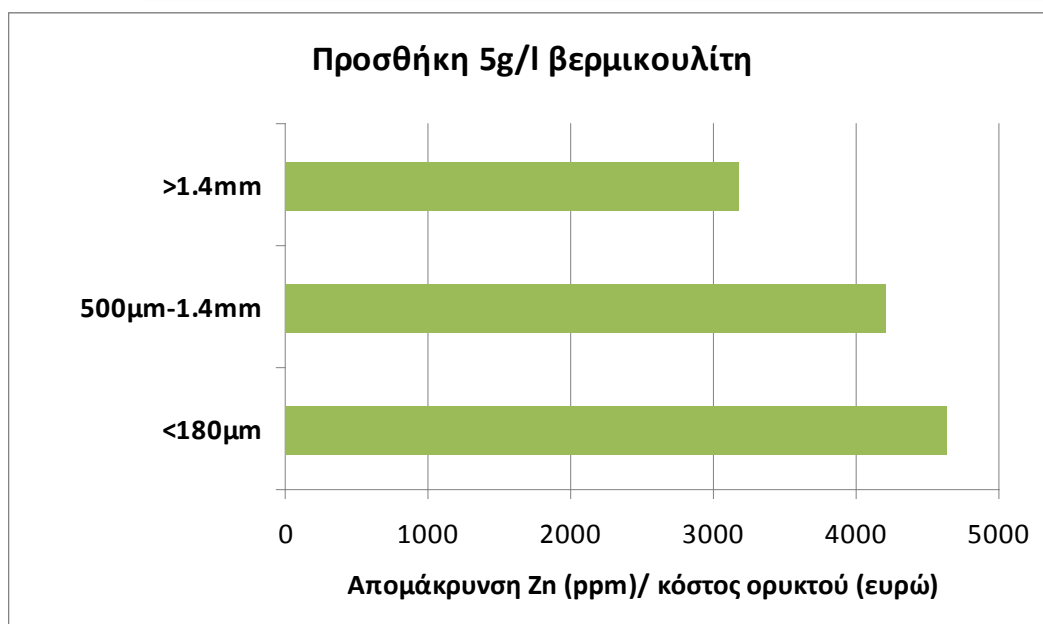
Οικονομικά αποδοτικότερος φαίνεται να είναι ο μπεντονίτης και έπειτα ο ζεόλιθος για όλες τις προστιθέμενες ποσότητες του ορυκτού. Όμως, ο δείκτης οικονομικής αποδοτικότητας για το βερμικουλίτη, είναι ιδιαίτερα χαμηλός. Αυτό συμβαίνει γιατί ενώ παρουσιάζει ικανοποιητική απόδοση στην προσρόφηση μετάλλου, η τιμή πώλησής του είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με τα άλλα ορυκτά (Πίνακας 7.24).



**Σχήμα 7.30:** Λόγος απομάκρυνσης Zn(II)-κόστους ορυκτών για τα τρία πρώτα πειράματα με τη προσθήκη 5, 7.5, 10 και 15g/l ορυκτού

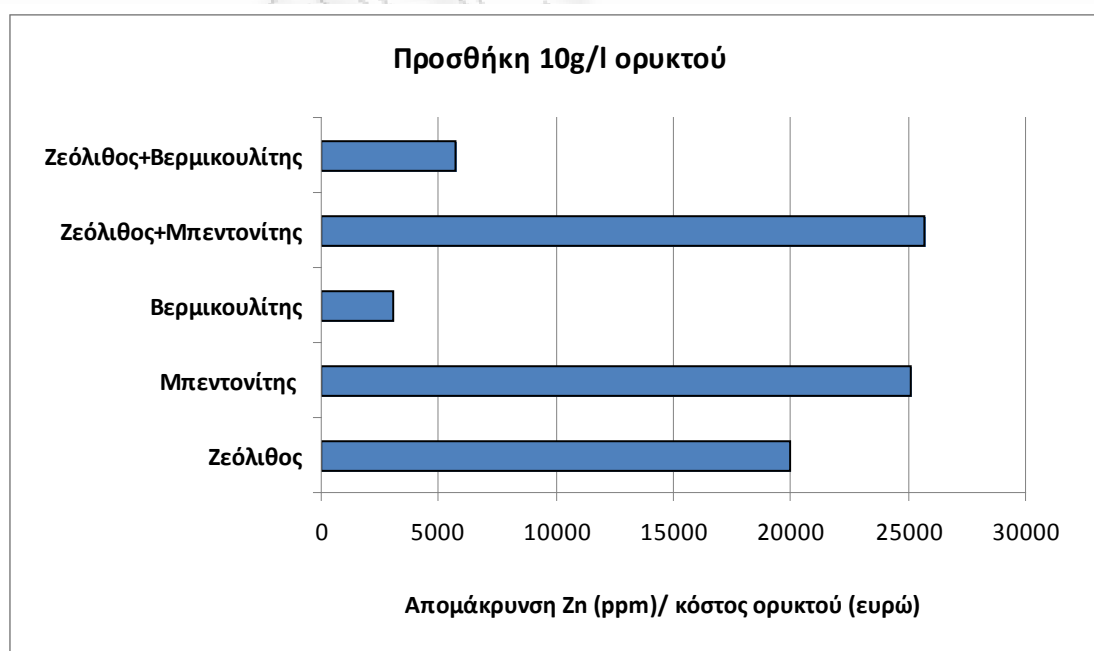
Όσον αφορά τη συμπεριφορά του δείκτη στην περίπτωση της προσθήκης 5 g/l βερμικουλίτη διαφορετικής κοκκομετρίας, μπορεί να φανεί από το Σχήμα 7.31 ότι μεγιστοποιείται για το βερμικουλίτη κοκκομετρίας <math><180\mu\text{m}</math>, όπως θα ήταν αναμενόμενο άλλωστε, καθώς σε αυτή τη διάμετρο παρουσιάζει την μεγαλύτερη απομάκρυνση ψευδαργύρου ενώ το κόστος είναι σταθερό για όλες τις διαμέτρους, δεδομένου ότι το ορυκτό προμηθεύεται σε διάμετρο 1-4mm και στη συνέχεια υφίσταται κοσκίνισμα στο Εργαστήριο Περιβαλλοντικής Επιστήμης και Τεχνολογίας.





**Σχήμα 7.31:** Δείκτης οικονομικής αποδοτικότητας βερμικουλίτη για την προσθήκη 5 g/l διαφορετικής κοκκομετρίας

Από το Σχήμα 7.32 μπορεί να παρατηρηθεί ότι στην περίπτωση της προσθήκης 10 g/l ορυκτού στη βιομάζα, μεγαλύτερο δείκτη οικονομικής αποδοτικότητας εμφανίζει το μείγμα ζεόλιθου και μπεντονίτη και αμέσως μετά, με πολύ μικρή διαφορά, ακολουθεί ο δείκτης του μπεντονίτη. Το μείγμα είναι οικονομικά αποδοτικότερο σε σχέση με το μπεντονίτη λόγω του χαμηλότερου κόστους του ζεόλιθου.



**Σχήμα 7.32:** Δείκτης οικονομικής αποδοτικότητας ορυκτών για την προσθήκη 10 g/l ορυκτού

## ΟΓΔΟΟ ΚΕΦΑΛΑΙΟ

### ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στη συνέχεια επιχειρείται να παρουσιαστούν συνοπτικά τα συμπεράσματα που εξάγονται βάσει των αποτελεσμάτων που περιγράφηκαν στο έβδομο κεφάλαιο της παρούσας εργασίας.

#### 8.1 Συμπεράσματα σχετικά με την απομάκρυνση του ψευδάργυρου

Τα πυριτικά ορυκτά χαρακτηρίζονται από υψηλή προσροφητική ικανότητα και υψηλή ικανότητα ιοντοεναλλαγής, που τα καθιστά αποτελεσματικά στην απομάκρυνση ιόντων μετάλλων από το διήθημα βιομάζας. Σημειώνεται ότι η αρχική συγκέντρωση μετάλλου σε όλους τους πειραματικούς κύκλους είναι 320ppm.

Από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων των πειραματικών κύκλων συμπεραίνεται ότι η μεγαλύτερη απομάκρυνση ψευδαργύρου επιτυγχάνεται με την προσθήκη στη βιομάζα 15g/L μπεντονίτη, με επόμενη καλύτερη απόδοση αυτή του βερμικουλίτη στα 15g/L.

Συγκρίνοντας τις αποδόσεις απομάκρυνσης του Zn(II) για την προσθήκη της ίδιας συγκέντρωσης των διαφορετικών ορυκτών που εξετάστηκαν προκύπτει ότι ο μπεντονίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα και ικανότητα ιοντοεναλλαγής για την απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου σε σχέση με τον βερμικουλίτη και το ζεόλιθο. Η προσθήκη του ζεόλιθου στη βιομάζα συμβάλλει στη μικρότερη απομάκρυνση του μετάλλου συγκριτικά με τα άλλα δύο ορυκτά.

Τέλος, από τη σύγκριση της συμπεριφοράς των ορυκτών σε συγκέντρωση 5 και 10 g/l διαπιστώνεται για άλλη μια φορά ότι ο μπεντονίτης υπερέχει των άλλων ορυκτών και στις δύο περιπτώσεις, ενώ αμέσως μετά την απόδοση του μπεντονίτη ακολουθεί αυτή του βερμικουλίτη για διάμετρο μικρότερη από 180μm όσον αφορά την προσθήκη ορυκτών σε συγκέντρωση 5g/l, ενώ για προσθήκη 10g/l μετά τον

μπεντονίτη ακολουθεί το μίγμα ζεόλιθου και μπεντονίτη. Συνοψίζοντας, η σειρά που ακολουθούν τα ορυκτά στην προσρόφηση του μετάλλου είναι η εξής:

Μπεντονίτης (15g/l) > Βερμικουλίτης (15g/l) > Μπεντονίτης (10g/l) > Ζεόλιθος & Μπεντονίτης (10g/l) > Ζεόλιθος & Βερμικουλίτης (10g/l)

Η θερμοκρασία αποτελεί παράμετρο, που βρέθηκε να επιδρά ενισχυτικά στην προσρόφηση ιόντων ψευδαργύρου στο μπεντονίτη και το ζεόλιθο και γενικότερα στο συνολικό βαθμό απομάκρυνσης ψευδαργύρου από το σύστημα MBR. Συγκεκριμένα, η μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση επιτεύχθηκε σε θερμοκρασία βιομάζας ίση με 35°C και η μικρότερη απομάκρυνση σε θερμοκρασία 10°C και για τα δύο ορυκτά. Η αύξηση της απομάκρυνσης με την παράλληλη αύξηση της θερμοκρασίας, οφείλεται στην αυξημένη κινητική ενέργεια των ιόντων στις υψηλότερες θερμοκρασίες της βιομάζας που έχει ως αποτέλεσμα τη μεγαλύτερη πρόσβαση αυτών στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του ζεόλιθου με αποτέλεσμα τη διευκόλυνση της διεργασίας της ιοντοεναλλαγής. Παράλληλα, σύμφωνα με εξηγήσεις της δυναμικής, σε υψηλές θερμοκρασίες παρατηρείται εξασθένηση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και μείωση του μεγέθους των ιόντων λόγω της μείωσης του βαθμού ενυδάτωσης και επομένως, ενισχύεται η διεργασία της ιοντοεναλλαγής. Επίσης, αναφέρεται ότι τα κατιόντα κινούνται γρηγορότερα με την αυξανόμενη θερμοκρασία.

Το pH επιδρά σημαντικά στην συνολική απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου. Από τα αποτελέσματα που διεξήχθησαν για τη διερεύνηση της επίδρασης της τιμής του pH της βιομάζας στην απομάκρυνση των ιόντων ψευδαργύρου διαπιστώνεται ότι η τιμή του pH της βιομάζας έχει θετική επίδραση στην απομάκρυνση των ιόντων του ψευδαργύρου σε συνδυασμένα συστήματα μεμβρανών υπερδιήθησης - προσθέτων. Η μεγάλη απομάκρυνση του μετάλλου για υψηλές τιμές του pH οφείλεται στην ιζηματοποίηση του μετάλλου αλλά και στην προσρόφηση - δέσμευση των ιόντων του μετάλλου από τις βιοκροκίδες και τα κολλοειδή σωματίδια της βιομάζας, με αποτέλεσμα την κατακράτηση των ιόντων Zn(II) από τις μεμβράνες του συστήματος. Μια αποδεκτή τιμή του pH θα είναι αυτή για την οποία θα εξασφαλίζεται ικανοποιητικός βαθμός απομάκρυνσης με:

- ✓ Προσρόφηση στα ορυκτά μέσω ιοντοεναλλαγής
- ✓ Κατακράτηση στο εσωτερικό και στην επιφάνεια των μεμβρανών
- ✓ Καθίζηση λόγω παρουσίας κροκιδωτικών ουσιών στη βιομάζα

Λαμβάνοντας υπόψη τη αποτελέσματα των πειραμάτων για τη διερεύνηση της επίδρασης του pH στην απομάκρυνση ιόντων ψευδαργύρου κρίθηκε ως βέλτιστη τιμή λειτουργίας το pH 6.

Όσον αφορά τη συμπεριφορά του δείκτη οικονομικής αποδοτικότητας, από την ανάλυση προκύπτει ότι ο δείκτης αυτός φθίνει με φθίνοντα ρυθμό καθώς αυξάνεται η προστιθέμενη ποσότητα του ορυκτού, ενώ οικονομικά αποδοτικότερος φαίνεται να είναι ο μπεντονίτης και έπειτα ο ζεόλιθος για όλες τις προστιθέμενες ποσότητες του ορυκτού. Όμως, ο δείκτης οικονομικής αποδοτικότητας για το βερμικουλίτη, είναι ιδιαίτερα χαμηλός. Αυτό συμβαίνει γιατί ενώ παρουσιάζει ικανοποιητική απόδοση στην προσρόφηση μετάλλου, η τιμή πώλησής του είναι σημαντικά υψηλότερη σε σχέση με τα άλλα ορυκτά. Τέλος, ο δείκτης στην περίπτωση της προσθήκης 5 g/l βερμικουλίτη διαφορετικής κοκκομετρίας μεγιστοποιείται για το βερμικουλίτη κοκκομετρίας <math><180\mu\text{m}</math> ενώ στην περίπτωση της προσθήκης 10 g/l ορυκτού στη βιομάζα, μεγαλύτερο δείκτη οικονομικής αποδοτικότητας εμφανίζει το μείγμα ζεόλιθου και μπεντονίτη.

## 8.2 Συμπεράσματα σχετικά με την έμφραξη της μεμβράνης

Η διαπερατότητα της μεμβράνης αποτελεί ένα σημαντικό λειτουργικό χαρακτηριστικό, που χρησιμοποιείται για την αποτίμηση της κατάστασης στην οποία βρίσκεται η μεμβράνη σε δεδομένη χρονική στιγμή. Ο ρυθμός μείωσης της διαπερατότητας των μεμβρανών μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως παράμετρος για την αποτίμηση του ρυθμού έμφραξης των μεμβρανών, που παρατηρείται στο σύστημα για σταθερές συνθήκες λειτουργίας.

Η προσθήκη πυριτικών ορυκτών (σε συγκεντρώσεις 5, 7.5, 10 και 15 g/l), υλικών με προσροφητικές ιδιότητες, συνέβαλαν στη μείωση του ποσοστού μείωσης της διαπερατότητας των μεμβρανών και επομένως, στη μείωση του βαθμού έμφραξης των μεμβρανών του συστήματος. Τα ορυκτά, έχοντας μεγάλη ειδική επιφάνεια,

δρουν ως προσροφητικά μέσα με αποτέλεσμα ουσίες όπως οργανικά κολλοειδή (που είναι κυρίως υπεύθυνα για την έμφραξη των μεμβρανών) να προσροφώνται στην επιφάνειά τους και επομένως να μην επικάθονται στους πόρους της μεμβράνης γεγονός που θα προκαλούσε την έμφραξη του συστήματος.

Την καλύτερη απόδοση στη μείωση της έμφραξης της μεμβράνης με την προσθήκη 5g/l ορυκτού φαίνεται να παρουσιάζει ο βερμικουλίτης διαμέτρου >1.4mm και έπειτα ο βερμικουλίτης διαμέτρου 500μm-1.4mm και στη συνέχεια ο ζεόλιθος. Για προσθήκη 10g/l ορυκτού σημειώνεται μεγαλύτερη αύξηση της διαπερατότητας της μεμβράνης στην περίπτωση του ζεόλιθου και έπειτα του μείγματος ζεόλιθου και μπεντονίτη. Τέλος, για προσθήκη 7.5 και 15g/l ορυκτού, πάλι ο ζεόλιθος εμφανίζεται πιο αποτελεσματικός, με αμέσως πιο αποτελεσματικό ορυκτό το μπεντονίτη.

Γενικά, οι διαφορές που παρατηρήθηκαν μεταξύ των αποδόσεων του ζεόλιθου και του μπεντονίτη δεν ήταν ιδιαίτερα σημαντικές, ενώ αντίθετα ο βερμικουλίτης (<180μm) παρουσίασε σημαντικά χαμηλότερη απόδοση σε σχέση με τα άλλα ορυκτά για όλες τις ποσότητες προστιθέμενου ορυκτού. Συνοψίζοντας, οι πέντε καλύτερες αποδόσεις των υπό διερεύνηση ορυκτών όσον αφορά τη μείωση της έμφραξης της μεμβράνης ακολουθούν την εξής σειρά:

Ζεόλιθος (15 g/l) > Μπεντονίτης (15 g/l) > Ζεόλιθος (10 g/l) > Μπεντονίτης (10 g/l) > Ζεόλιθος & μπεντονίτης (10 g/l)

Συνεκτιμώντας τα συμπεράσματα που παρουσιάστηκαν σε αυτό το κεφάλαιο διαπιστώνεται ότι ο μπεντονίτης είναι ένα ορυκτό το οποίο παρουσιάζει ιδιαίτερα ικανοποιητική απόδοση τόσο στην προσρόφηση του ψευδάργυρου, όσο και στην αύξηση της διαπερατότητας του συστήματος μεμβρανών ενώ ταυτόχρονα υπερέχει και στην οικονομική αξιολόγηση της αποδοτικότητας των ορυκτών. Σύμφωνα με τα παραπάνω, προτείνεται η επιλογή του ως προσροφητικού υλικού για την εφαρμογή του στην επεξεργασία λυμάτων μεγάλης κλίμακας σε βιομηχανίες οι οποίες έχουν μεγάλες συγκεντρώσεις ψευδαργύρου στα υγρά απόβλητά τους, όπως τα επιμεταλλωτήρια και τα ορυχεία.

## ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- Andreadakis A., Gavalaki E., Mamais D., Tzimas A.,(2003), Wastewater Reuse Criteria in Greece. *Global Nest: the Int. J.* Vol. 5, No 1, pp 9-14
- Babel S., T.A. Kurniawan T.A., (2003), Low-cost adsorbents for heavy metal uptake from contaminated water, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.97(1-3), pp. 219–243
- Bae T.H., Han S.S. & Tak, T.M., (2003), Membrane Sequencing Batch Reactor System for the Treatment of Dairy Industry Wastewater, Vol. 39, pp. 221-231
- Baker R.W., (2000), *Membrane Technology and Applications*, McGraw-Hill, New York
- Bereket G., Arog A.Z. and Ozel M.Z., (1996), Removal of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II) from aqueous solutions by adsorption on bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science*
- Bhattacharyya D., Hestekin J.A., Brushaber P., Cullen L., Bachas L.G., Sikdar S.K., (1998), Novel poly-glutamic acid functionalized microfiltration membranes for sorption of heavy metals at high capacity, *Journal of Membrane Science*, Vol.141(1), pp.121-135
- Biškup B., Subotic B., (2004), Kinetic analysis of the exchange processes between sodium ions from zeolite A and cadmium, copper and nickel ions from solutions, *Sep. Purif. Technol.* 37 17–31.
- Blanchard G., Maunaye M., Martin G., (1984), Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolite. *Water Res.* 18:1501-1507.
- Blöcher C., Dorda J., Mavrov V., Chmiel H., Lazaridis N. K. and Matis K. A., (2003), Hybrid flotation - membrane filtration process for the removal of heavy metal ions from wastewater. *Water Research* 37:4018–4026
- Bouwer, H. (2000). "Integrated Water Management: Emerging Issues and Challenges." *Agricultural Water Management*
- Chou L.-J., Zheng Y., (2006), Technical Report, Department of Chemical Engineering, University of New Brunswick, Fredericton, Canada.
- Cicek N., Franco J.P., Suidan M.T., Urbain V., Manem J., (1999), Characterisation and comparison of a membrane bioreactor and a conventional activated-sludge system in the treatment of wastewater containing high-molecular-weight compounds, *Water Environ. Res.*, 71, 64–70
- Daigger G.T., Poland, (2005), *Membrane Bio-Reactors (MBRs) – The Future of Wastewater Technology, Science and Economy Aspects*

- Diamadopoulos E., Benedek A., (1984), The Precipitation of Phosphorous From Wastewater Through pH Variation in The Presence and Absence of Coagulants, Water Research, Vol 18, No 9, pp 1175-1179
- Dimirkou A., Doula M.K, (2007), Use of clinoptilolite and an Fe-overexchanged clinoptilolite in Zn<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> removal from drinking water. Desalination 224:280–292.
- EC (1975), Council Directive concerning the quality required of surface water intended for the abstraction of drinking water in the Member States, 75/440/EEC of 16 June 1975
- EPA US (2004). Guidelines for Water Reuse. EPA/625/R-04/108, U.S Agency for Inter. Development, Washington, DC, USA.
- EPA US, (2003), National Drinking Water Standards. Safe Drinking Water Act
- Erdem E., Karapinar N., Donat R., (2004), The removal of heavy metal cations by natural zeolites. Journal of Colloid and Interface Science 280:309–314
- Faghihian H., Ghannadi Marageh M., Kazemian H., (1999), The use of clinoptilolite and its sodium form for removal of radioactive cesium, and strontium from nuclear wastewater and Pb<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup> from municipal wastewater. Appl. Radiation and Isotopes 50:4 , p. 655.
- FAO (1992). "Wastewater Treatment and Use in Agriculture, M.B. Westcot". FAO Water Report 10. FAO. Rome.
- FAO (1994). "Water Quality for Agriculture, R.S. Ayers & D.W. Westcot". FAO Irrigation and Drainage Paper. Rome.
- FNB, IOM, (2002), Dietary reference intakes of vitamin A, vitamin K, arsenic, boron, chromium, copper, iodine, iron, manganese, molybdenum, nickel, silicon, vanadium, and zinc. Washington
- Fonseca M. G., Oliveira M.M., Arakaki L. N.H., (2006), Removal of cadmium, zinc, manganese and chromium cations from aqueous solution by a clay mineral. Journal of Hazardous Materials.
- Gunder, B., (2001), The Membrane-coupled Activated Sludge Process in Municipal Wastewater Treatment, Technomic Publishing Co.,Lancaster PA
- H.F. van der Roest, D.P. Lawrence, A.G.N. van Bentem, (2002), Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater Treatment: STOWA Report, Utrecht
- Hammer M., (1986), Water and Wastewater Technology, second edition
- Huang X., Gui P. & Qian Y., (2001), Effect of Sludge Retention Time on Microbial Behaviour in a Submerged Membrane Bioreactor, Process Biochemistry, Vol. 36, pp. 1001-1006

- Humphrey, J.M. & Keller II, G.E., (1997), Separation Process Technology: Performance, Selection, Scaleup, McGraw-Hill, New York
- International Lead and Zinc Study Group (2006), Lead and Zinc Statistics. Monthly Bulletin, Vol.46, No2
- Jandová J., Maixner J., Grygar T. ,(2002), Reprocessing of zinc galvanic waste sludge by selective precipitation, Ceramics-Silikáty, Vol. 46 , pp. 52-55
- Judd S., (2004), A Review of Fouling of Membrane Bioreactors in Sewage Treatment, Water Science and Technology, Vol. 49, No 2, pp. 229-235
- Keskinler, B., Yildiz, E., Erhan, E., Dogru, M., Bayhan, Y.K., Akay, G., (2004), Cross-flow microfiltration of low concentration-nonliving yeast suspensions, J. Membr. Sci., 233, 59-69.
- Kesraoui-Ouki S., Cheeseman C. R., Perry R., (1994), Natural zeolite utilization in pollution control: A review of applications to metals' effluents. J. Chem. Technol. Biotechnol. 59:2 , p. 121.
- Kim J.S., Zhang L., Keane M.A., (2001), Removal of iron from aqueous solutions by ion exchange with Na-Y zeolite, Sep. Sci. Technol. 37: 1509–1525.
- Kocasoy G., Sahin V., (2007), Heavy metal removal from industrial wastewater by clinoptilolite. Journal of Environmental Science and Health, Part A 42:2139–2146
- Konishi S., Kyoichi S., Furusaki S., Sugo T., (1996), Binary metal-ion sorption during permeation through cheleating porous membranes, Journal of Membrane Science, Vol. 111(1), pp.1-6
- Langella A., Pansini M., Cappelletti P., Gerraro B., Gennaro M., Collela C., (2000), NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> exchange for Na<sup>+</sup> in a sedimentary clinoptilolite, North Sardinia, Italy. Microporous Mesoporous Mater 37:3 , p. 337.
- Lazaridis N.K., Blöcher C., Dorda J., Matis K.A., (2003), A hybrid MF process based on flotation. Journal of Membrane Science, 228, 83–88.
- Le - Clech P., Chen V., Fane T., (2006), Fouling in membrane bioreactors used in wastewater treatment, Journal of membrane Science, 284, 17-53
- Lesjean B. and Huisjes E.H., (2007), IWA 4th International Membrane Technologies Conference, 15 - 17 May 2007, Harrogate, UK
- Li X.-Y., Wang X.-M., (2006), Modelling of membrane fouling in a submerged membrane bioreactor, J. Membr. Sci., 278, 151–161
- Lin S.H., Juang R.S., (2002), Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. Journal of Hazardous Materials



- Liu R., Chen L., Wen X. & Qian Y., (2004), Operational Performance of a Submerged Membrane Bioreactor for Reclamation of Bath Wastewater, *Process Biochemistry*, In Press
- Masse, A., Sperandio, M. & Cabassaud C., (2006) Comparison of Sludge Characteristics and Performance of a Submerged Membrane Bioreactor and an Activated Sludge Process at High Solids Retention Time, *Water Research*, Vol. 40, pp. 2405 – 2415
- Melin T., Jefferson B., Bixio D., Thoeye C., De Wilde W., De Koning J., van der Graaf J. & Wintgens T., (2006), *Membrane Bioreactor Technology for Wastewater Treatment and Reuse, Desalination*, Vol. 187, pp. 271-282
- Metcalf & Eddy, Inc., (2003), *Wastewater Engineering: Treatment and Reuse*, 4<sup>th</sup> ed., McGraw-Hill Companies, Inc., New York
- Minceva M., Fajgar R., Markovska L., Meshko V., (2008), Comparative Study of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, and Pb<sup>2+</sup> Removal From Water Solution Using Natural Clinoptilolitic Zeolite and Commercial Granulated Activated Carbon. *Equilibrium of Adsorption. Separation Science and Technology* 43(8):2117 – 2143
- Mondale K. D., Carland R. M., Aplan F. F., (1995), The comparative ion exchange capacities of natural sedimentary and synthetic zeolites. *Minerals Eng.* 8:4-5 , p. 535.
- New Water Caribbean Inc., (2007), *Zenon Wastewater Treatment & Reclamation Systems*
- Noble, R.D. & Stern, S.A., (1995), *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, Membrane Science and Technology Series, 2, Elsevier Science B.V., Amsterdam, the Netherlands
- Oren A.H., Kaya A., (2005), Factors affecting adsorption characteristics of Zn<sup>2+</sup> on two natural zeolites. *Journal of Hazardous Materials* B131:59–65
- Petsev, D.N., Starov, V.M., Ivanov, I.B., (1993), Concentrated dispersions of charged colloidal particles: sedimentation, ultrafiltration and diffusion, *Colloid Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, 81, 65-81
- Pollice, a., Laera, G, (2005), Effects of Complete Sludge Retention on Biomass Build-up in a Membrane Bioreactor, *Water Science and Technology*, Vol. 52, No 10 – 11, pp. 369 – 375
- Purna Chandra Rao G., Satyaveni S., Ramesh A., Sessaiah K., Murthy K.S.N., Choudary N.V., (2006), Sorption of cadmium and zinc from aqueous solutions by zeolite 4A, zeolite 13X and bentonite. *Journal of Environmental Management* 81:265–272
- Qiu W., Zheng Y., (2008), Removal of lead, copper, nickel, cobalt, and zinc from water by a cancrinite-type zeolite synthesized from fly ash. *Chemical Engineering Journal*

- Schnoor J. L., (2003) Περιβαλλοντικά Μοντέλα – Τύχη και Μεταφορά Ρύπων σε Αέρα, Νερό και Έδαφος, Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ
- Seader, J.D & Henley, E.J., (1998), Separation Process Principles, John Wiley & Sons, Inc., New York
- Sengupta S., SenGupta A.K., (1997), Heavy metal separation from sludge using chelating ion exchangers with nontraditional morphology, Reactive and Functional Polymers, Vol.35(1-2), pp.111-134
- Shawabkeh R., Al-Harahsheh A., Hami M., Khlaifat A., (2004), Conversion of oil shale ash into zeolite for cadmium and lead removal from wastewater, Fuel 83: 981–985.
- Shawabkeh R.A., Rockstraw D.A., Bhada R.K., (2002), Copper and strontium adsorption by a novel carbon material manufactured from pecan shells, Carbon, Vol. 40(5), pp.781-786
- Stephenson T., Judd, S., Jefferson, B. & Brindle, K., (2000), Membrane Bioreactors for Wastewater treatment, IWA Publishing, London, UK
- Stylianou M.A., Hadjiconstantinou M.P., Inglezakis V.J, Loizidou M.D. Moustakas K.G., (2007), Use of natural clinoptilolite for the removal of lead, copper and zinc in fixed bed column. Journal of Hazardous Materials 143:575–581
- Su-Hsia Lin, Ruey-Shin Juang, (2002), Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. Journal of hazardous materials
- Till S. & Mallia H., (2001), Membrane Bioreactors: Wastewater treatment applications to achieve high quality effluent, Water Industry group – Fisher Stewart, 64<sup>th</sup> Annual Water Industry Engineers and Operators' Conference, Bendigo
- Trgo M., Peric J., Medvidovic N.V., (2006), A comparative study of ion exchange kinetics in zinc/lead—modified zeolite-clinoptilolite systems. Journal of Hazardous Materials B136:938–945
- Tsalakanidou I., (2006), Potential of Reactive Filter Materials for Small-Scale Wastewater Treatment in Greece
- U.S. Geological Survey ,(2008),2006 Minerals Yearbook, Clay and Shale, Robert L. Virta
- U.S. Geological Survey ,(2008),2006 Minerals Yearbook, Vermiculite, Michael J. Potter
- U.S. Geological Survey ,(2008),2006 Minerals Yearbook, Zinc, Amy C. Tolcin
- U.S. Geological Survey ,(2008),2007 Minerals Yearbook, Zeolites (Advance Release), Robert L. Virta
- Van der Roest, H.F., Lawrence, D.P. & Van Bentem A.G.N., (2002), Membrane Bioreactors for Municipal Wastewater treatment, IWA Publishing, London, UK

- Veli S., Alyuz B., (2007), Adsorption of copper and zinc from aqueous solutions by using natural clay. *Journal of Hazardous Materials*
- Visvanathan C., Ben Aim R. & Parameshwaran K., (2000), Membrane Separation Bioreactors for Wastewater Treatment, *Critical Review in Environmental Science and Technology*, Vol. 30(1), pp. 1-48
- WHO, (1989), Health Guidelines for the Use of Wastewater in Agriculture and Aquaculture: Report of a WHO Scientific Group. WHO Technical Report Series. Geneva.
- WHO, (2001), Environmental Health Criteria, Zinc. Geneva
- WHO, (2003), Zinc in drinking water, Background document for development of WHO Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva
- WHO, (2006), Guidelines for Drinking Water Quality. Geneva
- WHO, FAO, IAEA, (1996), Trace elements in human health and nutrition. Geneva
- Wingenfelder U., Hansen C., Furrer G., Schulin R., (2005), Removal of Heavy Metals from Mine Waters by Natural Zeolites. *Environmental Science and Technology* 39:4606-4613
- Wintgens, T., Rosen, J., Melin, T., Brepols, C., Drensla, K. & Engelhardt N, (2003), Modelling of a Membrane Bioreactor System for Municipal Wastewater Treatment, *Journal of Membrane Science*, Vol. 216, pp.55-65
- Xu, N., Xing, W., Xu, N. & Shi, J., (2003), Study on Ceramic Membrane, Bioreactor with Turbulence Promoter, *Separation and Purification Technology*, Vol. 32, pp. 403-410
- Zamzow M. J., Eichbaum B. R., Sandgren K. R., Shanks D. E., (1990), Removal of heavy metal and other cations from wastewater using zeolites. *Sep. Sci. Technol.* 25: 1555-1569.
- Zamzow M. J., Murphy J. E., (1992), Removal of metal cations from water using zeolites. *Separation Science and Technology* 27:14 , p. 1969.
- Zeman, L.J. & Zydney, A.L., (1996), *Microfiltration and Ultrafiltration: Principles and Applications*, Marcel Dekker, Inc., New York
- Αγγελάκης Α. Ν., Παρανυχιάκης Ν. Β., (2005), Επαναχρησιμοποίηση Επεξεργασμένων Αστικών Υγρών Απόβλητων: Ανάγκη Θέσπισης Κριτηρίων.
- Ανδρεαδάκης Α., (2007), Σημειώσεις μεταπτυχιακού μαθήματος με τίτλο: Παραγωγή πόσιμου και ανακτημένου νερού. ΔΠΜΣ στην Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων. Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ
- Γκέκας Β., Φρατζεσκάκη Ν., Κατσιβέλα Ε., (2002) Τεχνολογίες Επεξεργασίας Τοξικών Επικίνδυνων Αποβλήτων , Εκδόσεις ΤΖΙΟΛΑ

- Γκίκας Π., (2003), Ανάκτηση και επαναχρησιμοποίηση λυμάτων
- Γλύκα, Ε., (2003), Η Εφαρμογή των μεμβρανών στην επεξεργασία νερού και επαναχρησιμοποίηση λυμάτων, Διπλωματική Εργασία ΕΜΠ, Αθήνα
- Δημήτριος Β. Βαγενάς, Αγρίνιο (2003), Διαχείριση υγρών αποβλήτων
- ΕΚ (1998), Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου σχετικά με την ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, 98/83/ΕΚ της 3ης Νοεμβρίου 1998
- Κ.Υ.ΑΥ2/2600/2001, (2001), Ποιότητα του νερού ανθρώπινης κατανάλωσης, σε συμμόρφωση προς την οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της Ευρωπαϊκής Ένωσης της 3ης Νοεμβρίου 1998.
- Λαμπροπούλου Δ., Λασπάκη Σ., (2008) Αργιλικά ορυκτά και πετρώματα. Ιδιότητες - Χρήσεις - Οικονομικά Στοιχεία
- Μαλαμής Σ. Α., (2005), Διερεύνηση της χρήσης μεμβρανών στην δευτεροβάθμια επεξεργασία λυμάτων, ΔΠΜΣ «Επιστήμη και Τεχνολογία Υδάτινων Πόρων»
- Π.Υ.Σ.2/2001, (2001) Καθορισμός των κατευθυντήριων και οριακών τιμών ποιότητας των νερών από απορρίψεις ορισμένων επικίνδυνων ουσιών που υπάγονται στον Κατάλογο ΙΙ της οδηγίας 76/464/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 4ης Μαΐου 1976.
- Περράκη Θ., (2004), Σημειώσεις μαθήματος Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Μπεντονίτης. Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ
- Περράκη Θ., (2004), Σημειώσεις μαθήματος Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα, Ζεόλιθος. Σχολή Μηχ. Μεταλλείων-Μεταλλουργών, ΕΜΠ
- Τσιραμπίδης Α., (2004) Πετρολογία Ιζηματογενών Πετρωμάτων, Υπηρεσία δημοσιευμάτων Α.Π.Θ.
- Ψαλιδάς Δ., (1991), Κροκίδωση βοθρολυμάτων με ασβέστη και με ασβεστούχο απόβλητο βιομηχανίας ακετυλενίου, διπλωματική εργασία