



ΕΘΝΙΚΟ ΚΑΙ ΚΑΠΟΔΙΣΤΡΙΑΚΟ ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΑΘΗΝΩΝ

**ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
ΤΟΜΕΑΣ ΟΙΚΟΝΟΜΙΚΗΣ ΓΕΩΛΟΓΙΑΣ ΚΑΙ ΓΕΩΧΗΜΕΙΑΣ**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**Απόδοση θερμικά τροποποιημένου βωξίτη στην
απομάκρυνση μολύβδου από υδατικά διαλύματα**

Μαρία-Άννα Σ. Γάτου

**Επιβλέπουσα
Αριάδνη Αργυράκη
Αναπληρώτρια Καθηγήτρια**

Αθήνα 2016



NATIONAL AND KAPODISTRIAN UNIVERSITY OF ATHENS

**SCHOOL OF SCIENCES
FACULTY OF GEOLOGY AND GEOENVIRONMENT
DEPARTMENT OF ECONOMIC GEOLOGY AND GEOCHEMISTRY**

THESIS

**Lead removal from aqueous solution by thermally
modified bauxite**

Maria-Anna S. Gatou

**Supervisor
Dr. Ariadne Argyraki
Associate Professor**

Athens 2016

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Ο βωξίτης αποτελεί μέταλλευμα αργιλίου και είναι ιζηματογενούς προέλευσης. Περιέχει μείγμα μεταλλικών οξειδίων με πολλές βιομηχανικές εφαρμογές, με κυριότερη την παραγωγή αλουμίνιας. Ωστόσο, πλην των βιομηχανικών του εφαρμογών, έχει μελετηθεί παλαιότερα ως προς την αποδοτικότητά του στην απορρόφηση βαρέων μετάλλων, τόσο από υδατικά περιβάλλοντα όσο και από εδάφη. Στην παρούσα εργασία παρουσιάζονται τα αποτελέσματα από εργαστηριακά πειράματα, που πραγματοποιήθηκαν προκειμένου να συγκριθεί η ικανότητα βωξίτη θερμικά τροποποιημένου και μη στην απομάκρυνση Pb (II) από πρότυπα υδατικά διαλύματα.

Τον βωξίτη προσέφερε η εταιρεία IMERYS (S&B Βιομηχανικά Ορυκτά Α.Ε.) σε μορφή κόκκων. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν δείγματα, τα οποία υποβλήθηκαν σε θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες 450°C και 800°C για 4 ώρες. Πριν και μετά τη θερμική επεξεργασία των δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν αναλύσεις των δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM), καθώς και ορυκτολογικές αναλύσεις περιθλασιμετρίας ακτίνων X (XRD).

Η μελέτη για την απόδοση της προσρόφησης θερμικά κατεργασμένου και μη βωξίτη ως προς τον Pb, διεκπεραιώθηκε με πειράματα ενός σταδίου για δόση υλικού από 2g/L έως 15g/L, πρότυπα διαλύματα νιτρικού μολύβδου με αρχική συγκέντρωση 50mg/L, μέγιστο χρόνο ανάδευσης 1,5h και pH των πρότυπων διαλυμάτων ρυθμισμένο στο 4. Τόσο ο μη θερμικά τροποποιημένος βωξίτης όσο και αυτός που τροποποιήθηκε στους 800°C, χρησιμοποιήθηκαν μόνο κατά την εκτέλεση του τελευταίου πειράματος (ισόθερμες προσρόφησης). Το σύνολο των πειραμάτων πραγματοποιήθηκε με τον θερμικά τροποποιημένο στους 450°C βωξίτη. Όλα τα πειράματα έγιναν σε ειδικό θερμοθάλαμο και στους 22°C.

Η πιο αποτελεσματική συγκέντρωση βωξίτη, η οποία επιφέρει και τη μέγιστη απομάκρυνση μολύβδου από το διάλυμα είναι 10g/L. Η μέγιστη απόδοση του βωξίτη παρατηρείται για τιμές pH=4-8 του υδατικού διαλύματος. Η ισορροπία στο σύστημα φαίνεται να επιτυγχάνεται στα 90min ανάδευσης, ενώ η αύξηση της ιοντικής ισχύος φαίνεται να έχει αρνητική επίδραση στη διαδικασία της προσρόφησης, καθώς όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του άλατος (NaNO₃) στο υδατικό διάλυμα, τόσο ελαττώνεται η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων από το βωξίτη εξαιτίας του ανταγωνισμού που επικρατεί με τα ιόντα του Na⁺. Τα δεδομένα που προκύπτουν από το τελευταίο πείραμα (ισόθερμες προσρόφησης), υποδηλώνουν ότι η απομάκρυνση του μολύβδου από το διάλυμα επιτυγχάνεται μέσω της καθίζησής του, λόγω αύξησης του pH του διαλύματος, με την προσθήκη των διάφορων ποσοτήτων του βωξίτη.

Λέξεις κλειδιά: βωξίτης, θερμική τροποποίηση, προσρόφηση Pb

ABSTRACT

Bauxite is a sedimentary type of rock, a mix of metallic oxides, which has many industrial uses with premier the production of alumina. However, except for its industrial uses, bauxite has been formerly studied over its efficiency of the adsorption of heavy metals, both in soil and in watery environments. In this thesis, are presented the results of laboratory experiments on the adsorption of Pb(II) from standard aqueous solutions by comparing the adsorption capacity of raw and thermally modified bauxite.

Grainy bauxite was supplied by IMERYSA. The samples were heat treated at temperatures of 450°C and 800°C for 4 hours. Before and after heat treatment of the samples were conducted mineralogical analysis by X-ray diffraction (XRD) and SEM analysis.

The study of Pb adsorption efficiency of heat-treated and non-heat treated material, was performed for adsorbent dose from 2g/L to 15g/L, initial metal concentration 50mg/L, maximum shaking time 1,5h and pH=4. The effect of ionic strength was studied by varying the concentration of NaNO₃ from 0mol/L to 0,5mol/L. All experiments were carried out in a specific heating chamber set at 22°C. The most effective concentration of bauxite, which leads to maximum removal of Pb from the solution is 10g/L. The optimum pH of standard aqueous solution was 4-8 and the maximum adsorption was achieved at the 90min of shaking. A decrease in adsorption was observed as the concentration of NaNO₃ was raised, probably due to competition between Na⁺ and metal ions for available adsorption sites. The results that arise from the last experiment (adsorption isotherm), suggest that the lead's removal from the solutions, is being achieved through its submersion, because of the increase in the value of the solution's pH, during the addition of the various quantities of bauxite.

Key words: bauxite, heat treatment, adsorption of Pb

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Αρχικά, θα επιθυμούσα να ευχαριστήσω την υπεύθυνη καθηγήτρια Δρ. Αργυράκη Αριάδνη, Αναπληρώτρια Καθηγήτρια του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας του Πανεπιστημίου Αθηνών, για την ανάθεση του συγκεκριμένου θέματος, την επίβλεψη, καθώς και τη διόρθωσή του, όπως επίσης και για τη συνεχή της καθοδήγηση, την υποστήριξη, τη συμπαράσταση και τις ουσιώδεις της συμβουλές καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας. Πάντα υπήρξε πρόθυμη να μου δώσει απαντήσεις σε κάθε μου απορία. Η βοήθεια, η καθοδήγηση και το πάντα θετικό της πνεύμα υπήρξαν βασικά και άκρως πολύτιμα εφόδια για τη διεκπεραίωση της εργασίας αυτής.

Επιπλέον, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την κα Ράνια Μαργαρίτη και την κα Έλενα Υψηλάντη της εταιρείας IMERYS για τη βοήθεια και τις χρήσιμες πληροφορίες όσον αφορά το βωξίτη που χρησιμοποιήθηκε στις πειραματικές διαδικασίες, καθώς επίσης και την υποψήφια διδάκτορα του Τομέα Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας, Χαρά Κυπριτίδου, για την απεριόριστη βοήθειά της καθ' όλη τη διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Επίσης τον Δρ. Ευστράτιο Κελεπερτζή, ΕΔΙΠ του Τμήματος Γεωλογίας και Γεωπεριβάλλοντος για τη βοήθεια κατά τη λειτουργία της αναλυτικής τεχνικής AAS που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση συγκεντρώσεων μολύβδου στα διαλύματα.

Τέλος, θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, της οποίας η υποστήριξη και η συμπαράσταση υπήρξαν καθοριστικής σημασίας παράγοντες στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Περιεχόμενα

ΠΕΡΙΛΗΨΗ	3
ABSTRACT	4
ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	5
Κεφάλαιο 1 ^ο : Εισαγωγή.....	8
1.1 Σκοπιμότητα και στόχοι της έρευνας.....	8
1.2 Ρύπανση από βαρέα μέταλλα.....	9
1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων	12
1.4 Υδάτινα συστήματα και επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό	13
1.5 Μόλυβδος (Pb)	14
1.6 Βωξίτης	18
1.7 Χρήσεις του βωξίτη	26
Κεφάλαιο 2 ^ο : Βιβλιογραφική Επισκόπηση - Αλληλεπίδραση Υλικών σε Υδατικά Διαλύματα	27
2.1 Δοκιμές ενός σταδίου	27
2.2 Ισόθερμες προσρόφησης.....	27
2.3 Περιβαλλοντικές εφαρμογές θερμικά κατεργασμένου βωξίτη MCB (Modified Calcined Bauxite)	35
Κεφάλαιο 3 ^ο : Μεθοδολογία.....	39
3.4 Προσδιορισμός pH και θ υδατικών διαλυμάτων	42
3.5 Μέτρηση συγκεντρώσεων μολύβδου με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS)...	43
3.6 Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύστασης βωξίτη με XRD και μελέτη μικροδομής με SEM..	44
Κεφάλαιο 4ο: Αποτελέσματα.....	46
4.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής μελέτης του βωξίτη και επίδραση της θερμικής τροποποίησης..	46
4.2 Πειραματικά αποτελέσματα δοκιμών ενός σταδίου	53
4.2.1 Ποιοτικός έλεγχος αποτελεσμάτων.....	53
4.2.2 Επίδραση συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού.....	53
4.2.3 Επίδραση χρόνου επαφής.....	55
4.2.4 Επίδραση pH.....	57
4.2.5 Επίδραση ιοντικής ισχύος	60
4.2.6 Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης- Επίδραση θερμοκρασίας τροποποίησης	61
Κεφάλαιο 5 ^ο : Συμπεράσματα & Προτάσεις	65
5.1 Συμπεράσματα.....	65
5.2 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας	66

Βιβλιογραφία.....	68
Παράρτημα Α: Θερμική επεξεργασία βωξίτη	73
Παράρτημα Β: Παρασκευή πρότυπου υδατικού διαλύματος μολύβδου συγκέντρωσης 50mg/L.....	74
Παράρτημα Γ: Επίδραση συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού	75
Παράρτημα Δ: Επίδραση χρόνου επαφής	77
Παράρτημα Ε: Επίδραση pH υδατικού διαλύματος	80
Παράρτημα ΣΤ: Επίδραση ιοντικής ισχύος	83
Παράρτημα Ζ: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης	85

Κεφάλαιο 1^ο: Εισαγωγή

1.1 Σκοπιμότητα και στόχοι της έρευνας

Τα βαρέα μέταλλα ως δυνητικά τοξικά στοιχεία αποτελούν έναν από τους κυριότερους παράγοντες ρύπανσης νερών και εδαφών εγκυμονώντας σοβαρότατους κινδύνους για το οικοσύστημα και κατ' επέκταση για την ανθρώπινη υγεία. Τις τελευταίες δεκαετίες η συμβολή τους στο φαινόμενο της ρύπανσης είναι ακόμη πιο έντονη χρίζοντας άμεσης αντιμετώπισης εξαιτίας του άκρως βιομηχανοποιημένου σύγχρονου τρόπου ζωής.

Η κινητικότητα του κάθε μετάλλου καθορίζεται από ένα σύνολο παραγόντων, που έχουν συνέπειες τόσο στο βαθμό της τοξικότητάς του, όσο και στη βιοδιαθεσιμότητά του σε ό,τι αφορά τον τρόπο της συμπτωματικής επαφής του με τον άνθρωπο. Πληθώρα φυσικών, αλλά και συνθετικών υλικών, έχουν εξετασθεί προκειμένου να διερευνηθεί και να κατανοηθεί η ικανότητα αυτών να προσροφούν τοξικά ιχνοστοιχεία, έτσι ώστε να έχουν χρήση και εφαρμογή στην προστασία του περιβάλλοντος, όπου η τελευταία είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ανθρώπινη υγεία.

Προηγούμενη έρευνα από το Εργαστήριο Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας είχε δώσει ελπιδοφόρα αποτελέσματα ως προς τη σταθεροποίηση βαρέων μετάλλων και αρσενικού μετά από ανάμιξη ρυπασμένου εδάφους με Ελληνικό διασπορικό βωξίτη (Μπούτση, Π. Ζ., 2014; Μεσσίνη, Σ. Π., 2014). Έτσι στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας διερευνήθηκε η ικανότητα του βωξίτη να απομακρύνει κατιόντα βαρέων μετάλλων και συγκεκριμένα μολύβδου από υδατικά διαλύματα. Η έρευνα εστίασε στις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των κατιόντων μολύβδου και του βωξίτη ως έχει και πυρωμένου σε υδατικά μέσα. Η κατανόηση των διεργασιών συνεπάγεται την πρόβλεψη της μεταφοράς των ρύπων στα υπόγεια ύδατα και το εδαφικό διάλυμα.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε η μελέτη της αλληλεπίδρασης μεταξύ βωξίτη και κατιόντων μολύβδου σε πρότυπα υδατικά διαλύματα, προκειμένου να εξαχθούν συμπεράσματα για το μηχανισμό απομάκρυνσής τους από το διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, στόχοι της συγκεκριμένης μελέτης υπήρξαν οι ακόλουθοι:

- Η έρευνα της επίδρασης των παραμέτρων της συγκέντρωσης του προσροφητικού μέσου, του pH του υδατικού μέσου, του χρόνου της αλληλεπίδρασης, της ιοντικής ισχύος του διαλύματος και της συγκέντρωσης του μολύβδου στο διάλυμα κατά την αλληλεπίδραση, και

- Η σύγκριση της απόδοσης του βωξίτη ως έχει και έπειτα από θερμική επεξεργασία του στις θερμοκρασίες 450 και 800 °C.

1.2 Ρύπανση από βαρέα μέταλλα

Η έννοια της «ρύπανσης» δεν είναι επακριβώς και σαφώς καθορισμένη. Συγκεκριμένα, ο όρος «ρύπανση του περιβάλλοντος» συχνά αναφέρεται στη «διάθεση εντός του περιβάλλοντος με οποιονδήποτε τρόπο, ουσιών οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στον άνθρωπο ή σε άλλους ζώντες οργανισμούς, που εξαρτώνται από το περιβάλλον». Στον παραπάνω ορισμό δεν καθορίζονται σαφώς οι ουσίες οι οποίες μπορούν να προκαλέσουν βλάβες στον άνθρωπο, δεδομένου ότι όλες σχεδόν οι ουσίες μπορούν δυνητικά να καταστούν επικίνδυνες. Ένας πιο γενικός ορισμός της έννοιας της ρύπανσης του περιβάλλοντος αφορά την, με οποιονδήποτε τρόπο, διάθεση εντός του περιβάλλοντος ουσιών, μικροοργανισμών (φυσικών ή τροποποιημένων) ή ενέργειας (π.χ. θόρυβος, θερμότητα, ακτινοβολία) σε ρυθμούς, και σε ποσότητες ανώτερες από την αφομοιωτική ικανότητα (assimilation capacity) του φυσικού περιβάλλοντος (της ατμόσφαιρας, του εδάφους, των επιφανειακών και υπόγειων υδάτων και των φυσικών και ζωικών οργανισμών) με συνέπεια τη μετρήσιμη τροποποίηση των φυσικών οικοσυστημάτων.

Μεταξύ των πιο συνηθισμένων παραγόντων που συντελούν στο φαινόμενο της ρύπανσης είναι: τα βαρέα μέταλλα (Hg, Pb, Cd κ.ά.), τα τοξικά στοιχεία και ενώσεις (As, Se, CN⁻ κ.ά.), οι ανόργανες ενώσεις (NO₃⁻, PO₄³⁻, NO⁻ κ.ά.), οι οργανικές ενώσεις (απορρυπαντικά, παρασιτοκτόνα, προϊόντα πετρελαίου κ.ά.), οι ραδιενεργές ουσίες, οι παθογόνοι μικροοργανισμοί (βακτήρια και ιοί).

Ο όρος βαρέα μέταλλα παρ' όλο που χρησιμοποιείται αρκετά τα τελευταία χρόνια, δε διαθέτει ακόμη έναν επίσημο ορισμό. Έτσι, αναφέρονται ως βαρέα μέταλλα, τα χημικά στοιχεία που έχουν πυκνότητα πάνω από 4 ή 5 ή 6 g/cm³, ή σύμφωνα με άλλο ορισμό το ειδικό τους βάρος είναι μεγαλύτερο από 4 ή 5. Έτσι, στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα εξής στοιχεία: Pb, Cu, Ni, Cd, Pt, Zn, Hg. Συχνά συμπεριλαμβάνονται και τα μεταλλοειδή στοιχεία As και Sb.

Τις τελευταίες δεκαετίες υπάρχει έντονη ερευνητική και βιομηχανική δραστηριότητα η οποία στοχεύει στην απορρύπανση νερού και εδαφών από τα τοξικά βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα, ακόμη και σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις, όταν εισέρχονται στο περιβάλλον (έδαφος και υδάτινοι πόροι) μπορούν να προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις

εξαιτίας της υψηλής τους τοξικότητας διαταράσσοντας με τον τρόπο αυτό την ισορροπία της τροφική αλυσίδας. Στο περιβάλλον έχουν ανιχνευθεί περισσότερα των 40 στοιχείων τα οποία ανήκουν στην κατηγορία των μετάλλων. Ορισμένα από αυτά είναι χρήσιμα για την ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών. Για παράδειγμα, στοιχεία όπως το ασβέστιο, το μαγνήσιο, ο σίδηρος, το κάλιο και το νάτριο είναι απαραίτητα για την διατήρηση της ζωής, ενώ σε αυξημένες συγκεντρώσεις θεωρούνται τοξικά. Μέταλλα όπως το χρώμιο, το κοβάλτιο, ο χαλκός, το μαγγάνιο, το νικέλιο, το σελήνιο και ο ψευδάργυρος αποτελούν το ενεργό κέντρο σημαντικών ενζύμων σε μεταβολικές διεργασίες (φωτοσύνθεση, αντιοξειδωτική δράση, κ.ά.). Άλλα μέταλλα, όπως ο μόλυβδος, το κάδμιο και ο υδράργυρος είναι τοξικά στους βιολογικούς ιστούς σε οποιαδήποτε συγκέντρωση.

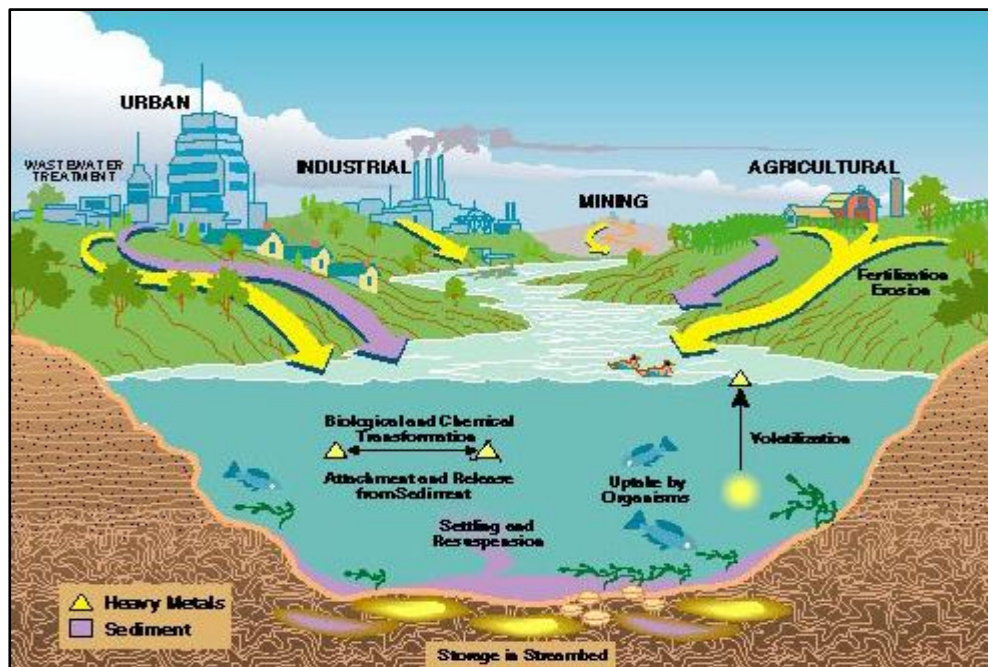
Τα ανωτέρω στοιχεία αποτελούν φυσικά χαρακτηριστικά του φλοιού της Γης, που δεν μπορούν να καταστραφούν ή/και να διασπαστούν σε απλούστερες μορφές, μπορούν, όμως, να βρεθούν σε στοιχειακή μορφή, σε μορφή κατιόντων αποβάλλοντας ηλεκτρόνια (e⁻), ως ανιόντα ή σύμπλοκα σε διαλύματα, σε κolloειδή φάση εν αιωρήσει, ως συμμετέχοντα στις στερεές φάσεις του εδάφους ή ως χαμηλής διαλυτότητας (δυσδιάλυτα) καθιζήματα.

The image shows a periodic table of elements with various color-coded groups. A legend at the top identifies the groups: Αλκάλια (Alkali), Αλκαλικές γαίες (Alkaline earths), Στοιχεία μετάπτωσης (Transition metals), Λανθανίδες (Lanthanides), Ακτινίδες (Actinides), Poor metals, Αμέταλλα (Nonmetals), Ευγενή Αέρια (Noble gases), Στερεά (Solids), Υγρά (Liquids), Αέρια (Gases), and Συνθετικά (Synthetic). The table includes atomic numbers, symbols, and names in Greek. Three elements are circled in red: Lead (Pb, 82), Cadmium (Cd, 48), and Mercury (Hg, 80). A blue box highlights the lanthanide and actinide series. A note at the bottom left states: 'Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1984 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the latin equivalents of those numbers.'

Εικόνα 1: Περιοδικός πίνακας στοιχείων

Τα βαρέα μέταλλα που παρουσιάζουν τον μεγαλύτερο κίνδυνο σε σχέση με την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον είναι ο υδράργυρος (Hg), ο μόλυβδος (Pb), το κάδμιο

(Cd) και το αρσενικό (As), γι' αυτό και περιλαμβάνονται στη λίστα του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας (World Health Organization, WHO) με τα 10 πιο επικίνδυνα χημικά για τη δημόσια υγεία.



Εικόνα 2: Η πορεία των βαρέων μετάλλων στο περιβάλλον

Τα βαρέα μέταλλα απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα, κυρίως από ανθρωπογενείς δραστηριότητες, και στη συνέχεια βιοσυσσωρεύονται στις τροφικές αλυσίδες καταλήγοντας τελικά στον άνθρωπο, μέσα από το νερό, την τροφή και τον αέρα. Παρ' όλο που έχουν γίνει προσπάθειες περιορισμού της απελευθέρωσής τους στο περιβάλλον, εν τούτοις, σε ορισμένες χώρες, κυρίως στις αναπτυσσόμενες, αυτό δεν έχει γίνει εφικτό, με αποτέλεσμα αρνητικές συνέπειες στον ανθρώπινο οργανισμό.

Μέταλλο ενδιαφέροντος	Βιομηχανική δραστηριότητα
Αρσενικό	Χρωστικές και χρώματα, εντομοκτόνα/ζιζανιοκτόνα, μεταλλουργική επεξεργασία μετάλλων, γυαλί και κεραμικά, βυρσοδεψία
Χρώμιο και ενώσεις του	Ανοδίωση, τσιμέντο, χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, βυρσοδεψία
Κοβάλτιο και ενώσεις του	Καταλύτες, ίνες, χρώματα, χαρτί και χαρτοπολτός
Χαλκός και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, επεξεργασία επιφανειών, εντομοκτόνα, απόσταξη άνθρακα, οξείδωση κυανιούχων, πλαστικά
Σίδηρος και ενώσεις του	Αλουμίνιο, επιμεταλλώσεις, χρωστικές, ηλεκτρονικά, διοξείδιο του τιτανίου
Μόλυβδος και ενώσεις του	Μπαταρίες, τυπογραφία, εξάτμιση αυτοκινήτων, εκρηκτικά, πυροτεχνήματα, εντομοκτόνα, χρώματα, διυλιστήρια, πετροχημικά
Μαγγάνιο και ενώσεις του	Καταλύτες, μπαταρίες, γυαλί, χρώματα, πυροτεχνήματα
Υόραργυρος: οργανικός	Βακτηριακή δραστηριότητα από ανόργανο, εντομοκτόνα
Υδράργυρος: ανόργανος	Ηλεκτρικά/ηλεκτρονικά, εντομοκτόνα, μπαταρίες, φωτογραφικά, επιστημονικά όργανα, χλωράλκαλι, χρώματα, φαρμακευτικά, χαρτί /χαρτοπολτός, καταλύτες, τσιμέντο, καύση άνθρακα/πετρελαίου
Κασσίτερος και ενώσεις	Επιμεταλλώσεις
Ψευδάργυρος και ενώσεις	Συνθετικές ίνες, επιμεταλλώσεις, χαρτί/χαρτοπολτός, επεξεργασία ελαστικού
Βηρύλλιο και ενώσεις του	Πυρηνική βιομηχανία, σιδηρούχα και μη κράματα αεροναυπηγικής
Νικέλιο και ενώσεις του	Επιμεταλλώσεις, συσσωρευτές, καταλύτες
Κάδμιο και ενώσεις του	Χρωστικές, χρώματα, επιμεταλλώσεις, πολυμερή

Εικόνα 3: Βαρέα μέταλλα σε απόβλητα βιομηχανικών δραστηριοτήτων (Πηγή: ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Διαχείριση Βιομηχανικών Αποβλήτων, Ε. Γρηγοροπούλου, 2005)

1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την τοξικότητα των μετάλλων είναι αρκετοί σε σχέση με τη λειτουργία και την ανάπτυξη των ζωντανών οργανισμών, αναφορικά με τις μεταβολικές διεργασίες οι οποίες λαμβάνουν χώρα και επιδρούν καταλυτικά σε αυτούς.

Αρχικά, η παράμετρος θερμοκρασία μπορεί να επηρεάσει σημαντικά το μεταβολισμό, αλλά και την τοξικότητα των ξενοβιοτικών ουσιών και ιδιαίτερα των μετάλλων. Αύξηση της θερμοκρασίας στα υδάτινα οικοσυστήματα έχει ως συνέπεια την υψηλή τοξικότητα των μετάλλων στους υδρόβιους οργανισμούς, ο βαθμός της οποίας εξαρτάται τόσο από το είδος του οργανισμού, όσο και από τις φυσικοχημικές ιδιότητες του εκάστοτε μετάλλου.

Επιπροσθέτως, το pH αποτελεί σημαντικό αβιοτικό παράγοντα, ο οποίος προσδιορίζει σε αρκετά μεγάλο βαθμό την πρόσληψη μετάλλων από φυτικούς οργανισμούς στο έδαφος, καθώς επηρεάζει τη διάχυση των μετάλλων υπό μορφή αλάτων μέσα από τα εδαφικά στρώματα και τα ιζήματα. Η τοξική δράση των βαρέων μετάλλων στα νερά ύδατα

οφείλεται πολλές φορές στις όξινες εναποθέσεις, οι οποίες συντελούν στη μετατροπή των μετάλλων και των ενώσεών τους σε περισσότερο τοξικές δομές.

Η τοξικότητα των μετάλλων αυξάνεται, με την αύξηση των συγκεντρώσεων στο περιβάλλον και στους βιολογικούς ιστούς, τα μείγματα των μετάλλων εμφανίζουν συνεργική δράση και ορισμένα μέταλλα είναι ικανά να εκτοπίσουν άλλα χρήσιμα μέταλλα για τη λειτουργία των διάφορων οργανισμών. Τα βαρέα μέταλλα εμφανίζουν καρκινογόνο δράση, μέσω κάποιων οξειδωτικών μηχανισμών, στο κυτταρικό DNA (Αθανάσιος Βαλαβανίδης «Οικοτοξικολογία και περιβαλλοντική τοξικολογία», Πανεπιστήμιο Αθηνών, 2007)

1.4 Υδάτινα συστήματα και επιπτώσεις στον ανθρώπινο οργανισμό

Τα μέταλλα στα υδάτινα συστήματα βρίσκονται υπό μορφή αλάτων ή αιωρούμενων σωματιδίων και με το χρόνο συγκεντρώνονται, σχηματίζοντας με τον τρόπο αυτό ιζήματα σε ποτάμια, λίμνες και παράκτιες περιοχές. Ποικίλες διεργασίες, όπως για παράδειγμα οι ατμοσφαιρικές κατακρημνίσεις, οι γεωθερμικές διεργασίες, η έκπλυση επιφανειακών εδαφών, η διάβρωση εδαφών, αλλά και η διάσπαση ορυκτών έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση της συγκέντρωσης των βαρέων μετάλλων και των μεταλλοειδών στα ύδατα. Αξιοσημείωτες συγκεντρώσεις μετάλλων έχουν ανιχνευτεί σε θαλάσσια, ποτάμια και λιμναία ιζήματα. Οι επιτρεπόμενες συγκεντρώσεις των μετάλλων στη θάλασσα παρουσιάζονται στην Εικόνα 4:

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

Εικόνα 4: Όρια τοξικότητας μετάλλων στη θάλασσα (Πηγή: ΔΠΜΣ Επιστήμη και Τεχνολογία Υδατικών Πόρων, Διαχείριση Βιομηχανικών Αποβλήτων, Ε. Γρηγοροπούλου, 2005).

Ακόμα και σε χαμηλές συγκεντρώσεις, η πλειονότητα των μετάλλων παρουσιάζει τοξική δράση. Τα βαρέα μέταλλα, χαρακτηρίζονται από αυξημένη ικανότητα βιοσυσώρευσης, φαινόμενο κατά το οποίο οι ρύποι αυτοί έχουν την ιδιότητα να

συσσωρεύονται αυξητικά σε ποικίλους ιστούς των οργανισμών της τροφικής αλυσίδας. Η εκάστοτε ποσότητα του χημικού ρύπου μπορεί να προσλαμβάνεται από τους οργανισμούς, τόσο απευθείας από το περιβάλλον (βιοσυγκέντρωση), όσο και από την τροφή (διαιτητική συσσώρευση).

Οι κυριότερες δράσεις τους είναι νεφροτοξικές (Pb, Hg, As, Cd), νευροτοξικές (κυρίως των οργανικών ενώσεων Hg, Pb, Sn), αλλά και καρκινογόνες (As, Cr, Ni). Η καρκινογόνος δράση των μετάλλων έχει μελετηθεί από πληθώρα τοξικολογικών ερευνών και έχει βρεθεί ότι ο μηχανισμός της άμεσης προσθήκης σε κυτταρικό DNA (που προκαλεί μεταλλάξεις) είναι δευτερεύουσας σημασίας, συγκριτικά με τη δράση μέσω οξειδωτικών βλαβών στο DNA, οι οποίες προκαλούνται από την παραγωγή ελευθέρων ριζών (Foulkes EC, ed. Biological, Effects of Heavy Metals: Metal Carcinogenicity, vol. II, CRC Press, Boca Raton, FL, 1990).

1.5 Μόλυβδος (Pb)

▪ Γενικά στοιχεία

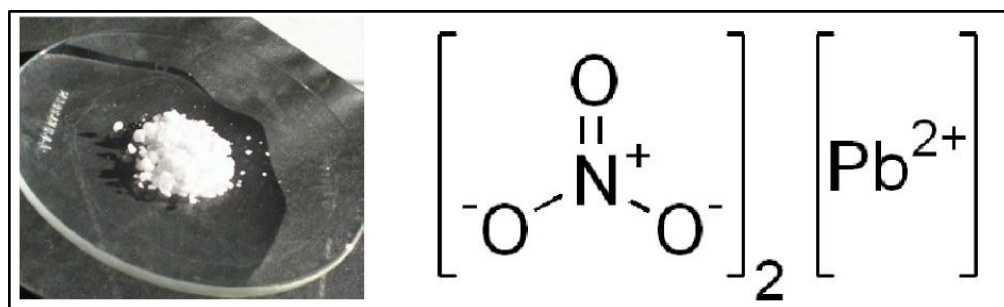
Ο μόλυβδος είναι ένα χημικό στοιχείο που διεθνώς συμβολίζεται με τα λατινικά γράμματα Pb. Είναι ένα αρκετά μαλακό και εύκαμπτο μέταλλο, χρώματος γκρίζου-μπλε, με ειδικό βάρος 13 φορές μεγαλύτερο από εκείνο του νερού, το οποίο αντιδρά εύκολα με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας, δημιουργώντας μια θαμπή γκρίζα οξειδωμένη επιφάνεια. Ο μόλυβδος λιώνει στους 330°C, εκπέμπει ατμούς και αναθυμιάσεις στους 450-470°C και βράζει στους 1500-1600°C.

Στη φύση ο μόλυβδος απαντάται ενωμένος με διάφορα στοιχεία και πολύ σπάνια απαντάται ως αυτοφυής. Ο γαληνίτης (ένωση μολύβδου και θείου) είναι η κύρια πηγή εξόρυξης του μετάλλου. Άλλα ορυκτά από τα οποία είναι δυνατόν να προέρχεται είναι: ο κροκοίτης ($PbCrO_4$), ο αγγλεσίτης ($PbSO_4$), και ο κερουσίτης ($PbCO_3$).

Μεγάλες συγκεντρώσεις μολύβδου στο περιβάλλον οφείλονται είτε σε φυσικές πηγές, είτε σε ανθρωπογενή δραστηριότητα, όπως είναι η μεταλλευτική-μεταλλουργική δραστηριότητα, η γεωργική δραστηριότητα (φυτοφάρμακα, ζιζανιοκτόνα), τα υγρά απόβλητα βιομηχανιών, τα απόβλητα ορυχείων κ.ά.

Ο μόλυβδος ανήκει στην κατηγορία των χημικών στοιχείων με μεγάλα ατομικά βάρη, που έχουν χημική συμπεριφορά μετάλλου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Παρ' όλο που τα στοιχεία αυτά εντοπίζονται σε μικρές ποσότητες, ακόμη και η ίδια η ύπαρξή τους και η πιθανότητα απελευθέρωσής τους στο περιβάλλον θα πρέπει να κρούουν τον κώδωνα του

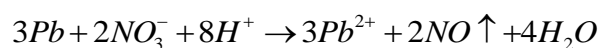
κινδύνου, αφού αποτελούν ιδιαίτερος τοξικά στοιχεία. Ακόμα και σε πολύ μικρές συγκεντρώσεις είναι τοξικά και είναι δυνατόν να προκαλέσουν σοβαρά προβλήματα υγείας.



Εικόνα 5: Τυπικό άλας Pb(II): $Pb(NO_3)_2 \cdot H_2O$

▪ Διαλυτοποίηση μολύβδου

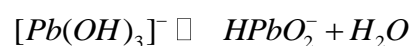
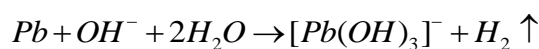
Ο μολύβδος προσβάλλεται από όλα τα οξέα, αλλά επειδή πολλά από τα άλατα του είναι δυσδιάλυτα στο νερό ή στην περίσσεια του οξέος, καλύπτεται από στρώμα αδιάλυτου άλατος, το οποίο τον προστατεύει από επιπλέον προσβολή. Ο $Pb(NO_3)_2$ είναι διαλυτός στο νερό, επειδή όμως είναι ένα από τα λιγότερο διαλυτά νιτρικά άλατα, δεν διαλύεται σε πυκνό νιτρικό οξύ, λόγω για τον οποίο ο Pb διαλύεται αρκετά πιο εύκολα σε αραιό HNO_3 :



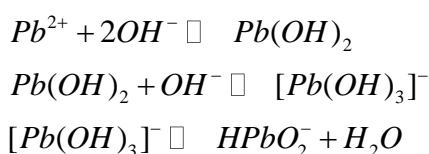
Όμως, δεν προσβάλλεται εξίσου από το αραιό υδροχλωρικό οξύ, εξαιτίας του δυσδιάλυτου $PbCl_2$, σε αντίθεση με το πυκνότερο HCl , το οποίο διαλυτοποιεί τον Pb, επειδή σχηματίζεται διαλυτό χλωρισύμπλοκο:



Ακόμη, ο μολύβδος διαλύεται επίσης και σε πυκνά διαλύματα ισχυρών βάσεων με έκλυση υδρογόνου, σχηματίζοντας υδροξυσύμπλοκα, όπως $[Pb(OH)_4]^{2-}$ και $[Pb(OH)_3]^-$, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με αφυδατωμένες μορφές τους (μολυβδώδη ανιόντα):



Τα ιόντα Pb^{2+} δεν υδρολύονται εύκολα και τα διαλύματά τους παραμένουν διαυγή κατά τη διάρκεια της αραίωσης. Παρ' όλα είναι απαραίτητη η οξίνιση των διαλυμάτων τους, προκειμένου να περιοριστεί, η ακόμη και σε μικρό βαθμό, υδρόλυσή τους. Σε αλκαλικά διαλύματα σχηματίζεται δυσδιάλυτο $Pb(OH)_2$, το οποίο, ως επαμφοτερίζον υδροξείδιο, διαλύεται σε περίσσεια βάσης σχηματίζοντας έτσι υδροξυσύμπλοκα, τα οποία βρίσκονται σε ισορροπία με αφυδατωμένες μορφές τους (μολυβδώδη ανιόντα) (Πηγή: http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_CO1_Pb.htm):



▪ **Πώς ο μόλυβδος εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό;**

Ο μόλυβδος εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό με τους εξής τρόπους (Πηγή: Σπύρος Δρίβας, Σπύρος Δοντάς, ΕΛΙΝΥΑΕ):

- (1) **Μέσω της εισπνοής:** ο μόλυβδος βρίσκεται στον αέρα που αναπνέουμε με τη μορφή της σκόνης, του καπνού και των ατμών. Οι σκόνες περιέχουν στερεά σωματίδια, των οποίων το μέγεθος είναι άμεσα συνυφασμένο με το σημείο εναπόθεσής τους μέσα στο αναπνευστικό σύστημα. Τα μεγάλα σωματίδια κατακρατούμενα από τον βλεννογόνο του ρινοφάρυγγα, αποβάλλονται εν μέρει μέσω της καταρροής ή καταπνιόμενα εισέρχονται στο στομάχι. Τα μικρότερα σωματίδια εναποτίθενται στους μικρούς βρόγχους και στις κυψελίδες, απ' όπου σε μια δεύτερη φάση εισέρχονται στο αίμα. Οι καπνοί συμπεριφέρονται σαν μικρά σωματίδια και εναποτίθενται στους μικρούς βρόγχους και τις κυψελίδες. Οι ατμοί συμπεριφέρονται όπως το οξυγόνο της ατμόσφαιρας και εισέρχονται απευθείας στο αίμα με την εισπνοή.
- (2) **Μέσω της κατάποσης:** ο μόλυβδος μπορεί να φτάσει στο στομάχι μέσω της κατάποσης των μεγάλων στερεών σωματιδίων και των υγρών τροφών που έχουν ρυπανθεί από αυτόν. Ο μόλυβδος φθάνει στο στόμα και μέσω των βρώμικων χειριών, των μολυσμένων τροφών, αλλά και των τσιγάρων.
- (3) **Μέσω της δερματικής επαφής:** είναι μικρή η ποσότητα του μολύβδου που εισέρχεται στον ανθρώπινο οργανισμό μέσω της δερματικής απορρόφησης, ωστόσο σε καμία περίπτωση δεν πρέπει αυτή να αγνοηθεί.

▪ **Πώς ο μολύβδος μεταφέρεται στο ανθρώπινο σώμα;**

Αμέσως μετά την απορρόφησή του ο μολύβδος θα φθάσει στο αίμα, και θα μεταφερθεί μέσω των ερυθρών αιμοσφαιρίων σε ολόκληρο το σώμα.

▪ **Πού αποθηκεύεται ο μολύβδος στο ανθρώπινο σώμα;**

Κατά κύριο λόγο αποθηκεύεται στα οστά, αλλά και στο ήπαρ και στους νεφρούς.

▪ **Πώς αποβάλλεται ο μολύβδος από τον ανθρώπινο οργανισμό;**

Η αποβολή του μολύβδου από τον οργανισμό γίνεται κυρίως με τους εξής τρόπους:

- * από τα νεφρά μέσω των ούρων,
- * από το συκώτι μέσω της χολής και των κοπράνων,
- * μέσω του ιδρώτα και του γάλακτος

▪ **Τι προκαλεί ο μολύβδος και οι ενώσεις αυτού στον ανθρώπινο οργανισμό;**

Τόσο ο μολύβδος όσο και οι ενώσεις του είναι τοξικές ουσίες για τον ανθρώπινο οργανισμό, καθώς ευθύνονται για μια σειρά συμπτωμάτων και ασθενειών, οι οποίες μπορούν σε ορισμένες περιπτώσεις να οδηγήσουν ακόμη και στο θάνατο. Η χρόνια δηλητηρίαση από τον μολύβδο ονομάζεται μολυβδίαση και είναι ιστορικά η πρώτη ασθένεια σε επαγγελματικό περιβάλλον που καταγράφηκε και αναγνωρίστηκε. Η ασθένεια αυτή εμφανίζει σταδιακά μια σειρά από ενοχλήσεις και συμπτώματα που εντοπίζονται στα εξής συστήματα:

(1) Γαστρεντερικό σύστημα:

- * παρουσία εναπόθεσης στακτοκυανού χρώματος εντός των ούλων (παρυφή μολύβδου),
- * ναυτία, ανορεξία, απώλεια βάρους, δυσπεψία,
- * δυνατοί κοιλιακοί πόνοι (κωλικοί του μολύβδου), και
- * δυσκοιλιότητα

(2) Καρδιαγγειακό σύστημα:

- * υψηλή αρτηριακή πίεση (υπέρταση)

- (3) Αιματοποιητικό σύστημα:
 - * αναιμία ήπιας μορφής,
 - * αναστολή σύνθεσης της αίμης
- (4) Ουροποιητικό σύστημα:
 - * σκλήρυνση των νεφρών,
 - * νεφρική ανεπάρκεια,
 - * νεφρικό αδένωμα
- (5) Νευρικό σύστημα:
 - * πονοκέφαλοι, ζάλη, διαταραχές του ύπνου και της μνήμης,
 - * παράλυση των δαχτύλων του χεριού (μέσου και παράμεσου)
- (6) Σύστημα αναπαραγωγής:
 - * Αποβολές,
 - * πρόωρες γεννήσεις,
 - * γεννήσεις νεκρών εμβρύων

1.6 Βωξίτης

▪ Γενικά στοιχεία

Ο βωξίτης είναι μέταλλευμα του αργιλίου, του οποίου μάλιστα αποτελεί την κυριότερη πρώτη ύλη στη μεταλλουργική βιομηχανία, αλλά και βιομηχανικό ορυκτό με σημαντικά και διαρκώς διευρυνόμενα πεδία χρήσεων. Μέταλλευμα βωξίτη θεωρείται το υλικό το οποίο περιέχει περισσότερο από 40% Al_2O_3 και λιγότερο από 30% Fe_2O_3 .

Για την Ελλάδα αποτελεί μετά τον Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, μία από τις σημαντικότερες ορυκτές πρώτες ύλες, η οποία έδωσε εξαιρετική ανάπτυξη στη μεταλλευτική βιομηχανία, ιδιαίτερα στην πρότερη της κατάρρευσης της ΕΣΣΔ δεκαετίας. Από την αρχή δε της δεκαετίας του '70, αποτέλεσε και συνεχίζει ακόμη και στις μέρες μας, να αποτελεί το ζωτικό στήριγμα της μεταλλουργικής βιομηχανίας αλουμινίου στη χώρα μας, πέραν του ότι ήταν και είναι ένα σημαντικό προϊόν εξαγωγής.

▪ Σύσταση των βωξιτών

Η ορυκτολογική σύσταση των βωξιτών περιλαμβάνει, σε ό,τι αφορά τα κύρια ορυκτά, τα παρακάτω οξείδια και υδροξείδια του αργιλίου:

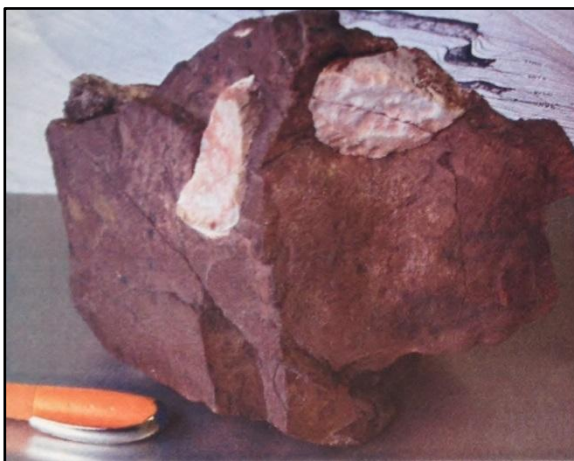
- * Υδραργιλίτης (γκιψίτης) $Al(OH)_3$ ή $Al_2OH_3 \cdot 3H_2O$
- * Διάσπορο $a-AlOOH$ ή $Al_2O_3 \cdot H_2O$

- * Βαιμίτης $\gamma - \text{AlOOH}$ ή $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Συνήθως οι βωξίτες περιέχουν τους ακόλουθους συνδυασμούς ορυκτών χωρίς να αποκλείονται άλλοι συνδυασμοί ή μονοορυκτολογικοί βωξίτες: βαιμίτης-διάσπορο, γκιπσίτης-βαιμίτης, σπανίως διάσπορο-γκιπσίτης. Οι ελληνικοί βωξίτες στη ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας είναι κατά κύριο λόγο βαιμιτικοί-διασπορικοί και διασπορικοί-βαιμιτικοί (2^{ος} και 3^{ος} ορίζοντας αντίστοιχα), ενώ ο 1^{ος} ορίζοντας έχει περισσότερο υδραργιλίτη από τους άλλους. Στη σύσταση των βωξιτών περιλαμβάνονται και τα ακόλουθα οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου:

- * Αιματίτης $\alpha - \text{Fe}_2\text{O}_3$
- * Γκαιτίτης/λεπιδοκροκίτης $\alpha - \text{FeOOH} / \gamma - \text{FeOOH}$
- * Λειμωνίτης $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Ο χρωματισμός του βωξίτη οφείλεται κυρίως στα σιδηροοξειδία: στον αιματίτη το καστανοκόκκινο του χρώμα, στον γκαιτίτη και τον λειμωνίτη το κίτρινο. Στις χαμηλές περιεκτικότητες οξειδίων Fe, οι βωξίτες είναι τεφρόχρωμοι και γίνονται λευκότεροι όσο το ποσοστό των οξειδίων αυτών μειώνεται (Εικόνες 6 και 7).



Εικόνα 6: Βωξίτης πλούσιος σε οξειδία και υδροξείδια του σιδήρου



Εικόνα 7: Βωξίτης πλούσιος σε οξείδια και υδροξείδια του αργιλίου

Πέραν των οξειδίων-υδροξειδίων περιέχονται και αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως ο καολινίτης, ο ιλλίτης και ο αλοϋσίτης. Άλλα ορυκτά που έχουν διαπιστωθεί στους ελληνικούς βωξίτες είναι: μαγνητίτης, χρωμίτης, ανατάσης, ρουτίλιο, μοναζίτης, κορούνδιο, βιοτίτης, δισθενής, σταυρόλιθος (μεταμορφωμένοι βωξίτες Νάξου περιέχουν τα 4 τελευταία), μοσχοβίτης, παραγωνίτης, πυροφυλλίτης, ζirkόνιο κ.ά. εκτός από τα παραπάνω στους βωξίτες περιέχονται και μικρές ποσότητες θειούχων, όπως ο σιδηροπυρίτης ή ο μαρκασίτης, ο οποίος μάλιστα προσδίδει ιδιαίζοντα χρωματισμό.

Παρατηρείται, τέλος, από γεωχημικής πλευράς, η παρουσία πολλών στοιχείων και ιχνοστοιχείων, όπως χρωμίου, νικελίου, γαλλίου, γερμανίου, ουρανίου, βαναδίου, φωσφόρου, σπανίων γαιών κ.ά. στους ελληνικούς βωξίτες το γάλλιο κυμαίνεται μεταξύ 50-150 ppm.

▪ Γενετικές θεωρίες

Η γένεση του βωξίτη σχετίζεται με την αποσάθρωση πετρωμάτων με ικανοποιητική περιεκτικότητα σε αργιλοπυριτικά ορυκτά. Τα πετρώματα αυτά είναι συχνά οφιόλιθοι, αλλά και άλλα μαγματικά ή και μεταμορφωμένα πετρώματα, τα οποία έχουν υποστεί λατεριτική αποσάθρωση. Η λατεριτική αποσάθρωση γίνεται σε συνθήκες τροπικού κλίματος, δηλαδή αυξημένης θερμοκρασίας και υγρασίας (μ.ό. 25°C και >1500 mm βροχής, αντίστοιχα) και έχει σαν αποτέλεσμα την απομάκρυνση κάποιων σχετικά διαλυτών συστατικών του αρχικού πετρώματος και τον εμπλουτισμό του αδιάλυτου υπόλοιπου σε οξείδια και υδροξείδια του αργιλίου, καθώς και του σιδήρου κ.ά.

Υπάρχει επίσης η άποψη ότι ορισμένοι βωξίτες προέρχονται από την αποσάθρωση ανθρακικών πετρωμάτων, τα οποία περιέχουν και αργιλοπυριτικά ορυκτά, τα οποία όντας δυσδιάλυτα υπολειμματικά υλικά συσσωρεύονται και μετατρέπονται σε λατεριτικούς βωξίτες, με ταυτόχρονη απομάκρυνση των ανθρακικών, κυρίως, ενώσεων.

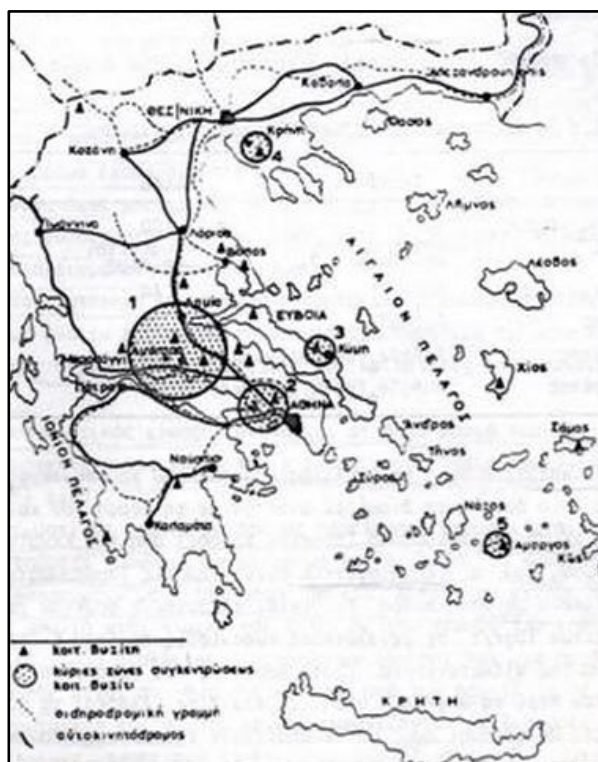
Αναφορικά με τον τρόπο απόθεσης των λατεριτών σημειώνεται ότι σε περιόδους σχετικής τεκτονικής σταθερότητας, τα παραγόμενα υλικά της λατεριτίωσης παραμένουν «in situ», όπου μπορεί να σχηματίσουν ανάλογα κοιτάσματα, ενώ σε (επαναλαμβανόμενες) περιόδους ανύψωσης-βύθισης (όχι ιδιαίτερα έντονης), τα υλικά της λατεριτίωσης διαβρώνονται και μεταφέρονται σε παρακείμενους γεωλογικούς σχηματισμούς, οι οποίοι βρίσκονται τοπογραφικά χαμηλότερα. Μια σχετικά εντονότερη βύθιση μπορεί να επιφέρει επακόλουθη απόθεση ιζηματογενούς καλύμματος που να αποτρέπει τη συνεχή διάβρωση των βωξιτών. Γενικώς, σύμφωνα με τα παραπάνω, ο βωξίτης μπορεί να είναι είτε λατεριτικός αλλόχθονος σχηματισμός (όπως συμβαίνει στην Ελλάδα), είτε αυτόχθονος (όπως συμβαίνει σε ορισμένες χώρες της τροπικής ζώνης).

Στην περίπτωση των ελληνικών βωξιτών, οι θέσεις όπου αποτίθενται τα μεταφερόμενα λατεριτικά υλικά είναι διαβρωσιγενή καρστικά έγκοιλα σε ανθρακικά πετρώματα. Η κατανομή στο χώρο αυτών των εγκοίλων σχετίζεται με την τεκτονική της περιοχής, θεώρηση που μπορεί να ερμηνεύσει τη γραμμική διάταξη κάποιων από τις εμφανίσεις του βωξίτη, καθώς και την παρατήρηση ότι επί μέρους καρστικά έγκοιλα με βωξίτη έχουν ένα επίμηκες σχήμα.

Για τους ελληνικούς βωξίτες που αναπτύσσονται στη γεωτεκτονική ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας πιστεύεται ότι αποτελούν τα απομακρυσμένα ανάλογα των σιδηρονικελιούχων μεταλλευμάτων που αναπτύσσονται στην Πελαγονική και την Υποπελαγονική ζώνη πάνω από ή κοντά σε οφιολιθικά πετρώματα. Τα στρωματογραφικά διαστήματα που αντιστοιχούν στο χρόνο δημιουργίας και απόθεσής τους είναι σχετικά μικρά, μέχρι $10 \cdot 10^6$ χρόνια.

Σε παγκόσμια κλίμακα, διακρίνονται οι ακόλουθες μεταλλογενετικές επαρχίες του βωξίτη: Καραϊβική (Ιαμαϊκή, νήσος Ισπανιόλα, Πουέρτο Ρίκο), Μεσόγειος (Τουρκία, Ελλάδα, τέως Γιουγκοσλαβία, Ουγγαρία, Γαλλία), Κεντρικά Ουράλια-Καζακστάν (Λεκάνη Μόσχας, Ουκρανία), Κίνα (Τσάγκπου και Φούκιεν), Αφρική (ασπίδα της Γουινέας), Ν. Ασία (Ινδία, Μαλαισία) και Αυστραλία (Γκούουβ και Ουέιπα).

- Χωροχρονική κατανομή των ελληνικών βωξιτικών κοιτασμάτων και παλαιογεωγραφία



Εικόνα 8: Κατανομή βωξιτοφόρων περιοχών στον ελληνικό χώρο (Πηγή: Βαβελίδης Μ. «Κοιτασματολογία Μεταλλευμάτων»)

Οι περιοχές ανάπτυξης των ελληνικών βωξιτών κατανέμονται στην κεντρική ηπειρωτική Ελλάδα από Βορρά έως Νότο, καθώς και σε ορισμένα νησιά του κεντρικού Αιγαίου. Το μεγαλύτερο μέρος των αποθεμάτων εντοπίζεται στη ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας. Στρωματογραφικά και χρονικά εμφανίζονται κυρίως στον Μεσοζωικό στις περιόδους και ανά γεωτεκτονική ζώνη σύμφωνα με τον Πίνακα 1.

Ειδικότερα, στην περιοχή Παρνασσού-Γκιώνας-Ελικώνα-Οίτης, η γεωλογική δομή έχει περιληπτικά ως εξής: Τα παρατηρούμενα πετρώματα είναι αλπικά και μεταλικά ιζηματογενή, ασβεστόλιθοι και δολομίτες του Τριαδικού, σκοτεινόχρωμοι βιτουμενιούχοι ασβεστόλιθοι του Κατώτερου, Μέσου και Ανώτερου Ιουρασικού. Ακολουθεί απόθεση ασβεστολίθων του Κρητιδικού (Τουρωνίου, Σενωνίου και Μαιστριχτίου) και η αλπική ιζηματογένεση ολοκληρώνεται με την απόθεση φλύσχη ηλικίας Παλαιοκαίνου-Πριαμπονίου. Τα μεταλικά ιζήματα αποτελούνται από κροκαλοπαγή με μικρή συμμετοχή

αργίλων και μαργών, δευτερογενή κοιτάσματα βωξίτη και τεταρτογενή κλαστικά ιζήματα (ασύνδετα ασβεστολιθικά κορήματα).

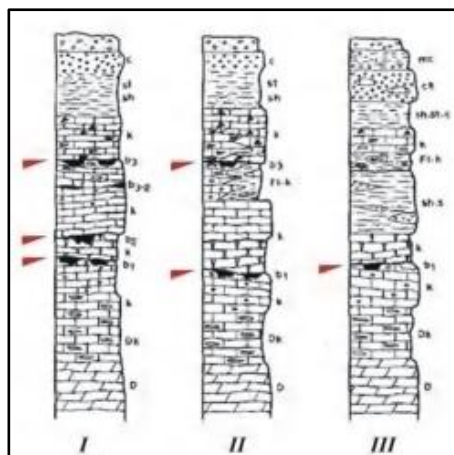
Πίνακας 1: Η διακεκομμένη γραμμή δείχνει τη σχετική χρονική θέση της οροφής του βωξίτη (Παπασταύρου, 1986, με τροποποιήσεις).

ΓΕΩΤΕΚΤΟΝΙΚΕΣ ΖΩΝΕΣ							
	ΑΕΙΟΥ	ΠΕΛΑΓΟΝΙΚΗ	ΥΠΟΠΕΛΑ- ΓΟΝΙΚΗ	ΠΑΡΝΑΣΣΟΥ- ΓΚΙΩΝΑΣ	ΠΙΝΔΟΥ- ΩΔΟΝΟΥ	ΓΑΒΡΟΒΟΥ	ΙΟΝΙΟΣ
ΠΛΕΙΟ- ΠΛΕΙΣΤΟΚΑΙΝΟ			-----				
ΗΩΚΑΙΝΟ							-----
ΑΝΩ ΚΡΗΤΙΔΙΚΟ		----- -----	-----	----- -----	-----		
ΚΑΤΩ ΚΡΗΤΙΔΙΚΟ				-----			
ΑΝΩ ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ	-----			-----			
ΜΕΣΟ- ΚΑΤΩΤΕΡΟ ΙΟΥΡΑΣΙΚΟ	-----		-----				
ΜΕΣΟΖΩΙΚΟ ΑΔΙΑΙΡΕΤΟ		-----					

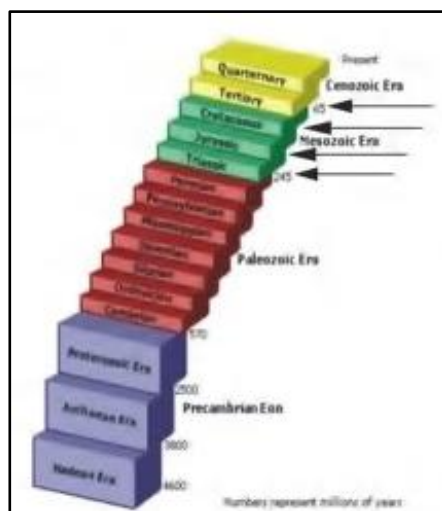
(Πηγή: Εργαστήριο βωξίτη εταιρείας IMERYS)

Έχουν προσδιοριστεί 4 περίοδοι βωξιτογένεσης με αντίστοιχους ορίζοντες:

- Ο πρώτος ορίζοντας με οροφή Άνω Ιουρασικό (Κιμμέριο) και δάπεδο Μέσο Ιουρασικό, υδραργιλιτικού κατά κύριο λόγο τύπου.
- Ο δεύτερος ορίζοντας με οροφή πάλι Ανώτερο Ιουρασικό (Τιθώνιο) μέχρι Κατώτερο Κρητιδικό και δάπεδο Ανώτερο Ιουρασικό (Κιμμέριο), βαιμιτικού τύπου.
- Ο νεώτερος ορίζοντας βωξίτη είναι ο επονομαζόμενος τρίτος, έχει οροφή Ανώτερο Κρητιδικό (Τουρώνιο-Σενώνιο) και δάπεδο Κενομάνιο, ενώ είναι ο σημαντικότερος από πλευράς μεταλλοφορίας (ποσότητας και ποιότητας), διασπορικού τύπου.
- Τέλος, μεταξύ δεύτερου και τρίτου ορίζοντα βρίσκεται ο επονομαζόμενος ενδιάμεσος ορίζοντας, ο οποίος αναπτύσσεται κατά θέσεις.



Εικόνα 9: Στήλες των Ενοτήτων Παρνασσού-Γκιώνας και Ανατολικής Ελλάδος (Υποπελαγονικής), στις οποίες φαίνεται η στρωματογραφική θέση των κύριων οριζόντων καρστικού βωξίτη (I. Ενότητα Παρνασσού-Γκιώνας, II. Ιζήματα μετάβασης από Παρνασσού-Γκιώνας προς Υποπελαγονική, III. Υποπελαγονική) (Πηγή: Γεωλογία Ελλάδας, παπανικολάου Δ., 2015)



Εικόνα 10: Γεωλογικές περιόδους στις οποίες δημιουργήθηκαν βωξιτικοί λατερίτες και ιζηματογενή μεταλλεύματα βωξίτη στην Ελλάδα

Σε εκμετάλλευση σήμερα βρίσκονται ο 2^{ος} και ο 3^{ος} ορίζοντας, με την εντατικότερη εκμετάλλευση να λαμβάνει χώρα στον 3^ο ορίζοντα. Οι διακυμάνσεις της περιεκτικότητας των κύριων συστατικών του βωξίτη παρουσιάζονται στον Πίνακα 2, καθώς επίσης και η στρωματογραφική στήλη των βωξιτικών οριζόντων (Εικ. 9). Εκτός από τη ζώνη Παρνασσού-Γκιώνας, οι υπόλοιπες ζώνες παρουσιάζουν την ακόλουθη κατανομή βωξιτικών κοιτασμάτων και εμφανίσεων:

- Πελαγονική και Υποπελαγονική (Ανατολικής Ελλάδος): Μάνδρας-Ελευσίνας, Καλλιδρόμου, Λοκρίδας, Δομοκού-Αταλάντης, Αγναντερές, Δυτικού Πηλίου, Ανατολικής Ορθρύς, Βορείου και Κεντρικής Εύβοιας, Σκοπέλου, ευρύτερη περιοχή Φλώρινας-Έδεσσας.
- Γαβρόβου-Τριπόλεως: Ναυπάκτου, Κλόκοβας, Πύλου και Ανατολικής Πελοποννήσου (Αρτεμίσιο, Παρθένιο).
- Αξιού-Περιροδοπική: Χαλκιδική (όρος Κατσίκια).
- Αττικοκυκλαδική μάζα: Νάξος, Αμοργός (οι βωξίτες εδώ παρουσιάζουν φαινόμενα μεταμόρφωσης).

Πίνακας 2: Περιεκτικότητας των κύριων συστατικών του βωξίτη Παρνασσού-Γκιώνας.

ΟΡΙΖΟΝΤΕΣ			
	ΑΝΩΤΕΡΟΣ	ΜΕΣΟΣ	ΚΑΤΩΤΕΡΟΣ
Al₂O₃ (%)	55-60	50-55	50-55
SiO₂ (%)	2-5	6-12	15-25
Fe₂O₃ (%)	16-22	18-22	10-20
CaO (%)	0,3-1,2	0,2-1	0,2-1

Οι συνθήκες απόθεσης των βωξιτικών κοιτασμάτων προσδιορίζονται σε μεγάλο βαθμό από την παλαιογεωγραφία και το παλαιοανάγλυφο της περιοχής απόθεσης. Το μέγεθος και το σχήμα των καρστικών εγκοίλων, καθώς και η σχέση τους με την τεκτονική, η θέση τους σε σχέση με την πηγή και την πορεία των κύριων αγωγών μεταφοράς των λατεριτικών υλικών, ο ρυθμός ανάδυσης και βύθισης της περιοχής, όπως επίσης και η ταχύτητα και το τελικό ισοζύγιο απόθεσης-απομάκρυνσης των λατεριτικών υλικών πριν την τελική κάλυψη με τα ιζήματα της οροφής, συνθέτουν το γεωλογικό περιβάλλον της βωξιτογένεσης.

Κατά τη διάρκεια του Κρητιδικού και του Ιουρασικού επικρατούσαν σχετικά ήρεμες γεωλογικές/τεκτονικές συνθήκες με διαδοχικές αναδύσεις και βυθίσεις των ανθρακικών υποβάθρων, με ταυτόχρονη δημιουργία αβαθών λεκανών τροφοδοτούμενων από ρεύματα μεταφοράς λατεριτικού υλικού, στα οποία αποτέθηκαν τα διαφορετικά επίπεδα (ορίζοντες) βωξίτη.

1.7 Χρήσεις του βωξίτη

Ο βωξίτης χρησιμοποιείται σε πολλές βιομηχανικές δραστηριότητες με διευρυνόμενα πεδία εφαρμογής του και αυξανόμενα ποσοστά κατανάλωσής του στις μη παραδοσιακές χρήσεις του (δηλαδή πέρα από τη μεταλλουργία αλουμινίου) κατά τις τελευταίες δεκαετίες. Παραδείγματα πεδίων εφαρμογής του δίνονται παρακάτω:

- **Μεταλλουργία**

Εκτός από τη χρήση του στη μεταλλουργία του αλουμινίου, ο βωξίτης χρησιμοποιείται επίσης και σαν συλλίπασμα στη μεταλλουργία του σιδήρου.

- **Παραγωγή ειδικών τσιμέντων**

Σκληροί βωξίτες διασπορικού τύπου συνήθως χρησιμοποιούνται για την παραγωγή τσιμέντων ταχείας πήξεως. Επιπροσθέτως, βωξίτης χρησιμοποιείται και στα τσιμέντα Portland, ως ρυθμιστής χημικών παραμέτρων κατά την παρασκευή τους.

- **Παραγωγή πυρίμαχων και μονωτικών υλικών**

Χρησιμοποιούνται υψηλής περιεκτικότητας σε Al_2O_3 βωξίτες, οι οποίοι μετά από φρύξη δίνουν υλικό κατάλληλο για πυρίμαχα τούβλα. Ο βωξίτης χρησιμοποιείται επίσης, ως μια από τις πρώτες ύλες στην παραγωγή του πετροβάμβακα, και συγκεκριμένα ως ρυθμιστής χημικών παραμέτρων και συνιστώσα βιοδιάσπασης της ίνας.

- **Παραγωγή λειαντικών και αντιολισθητικών υλικών**

Το Al_2O_3 του βωξίτη μετατρέπεται μετά από τήξη και ανακρυστάλλωση σε κορούνδιο, όπως περίπου γίνεται με την επίδραση της μεταμόρφωσης και την μετατροπή του σε σμύριδα. Χρησιμοποιείται επομένως σα λειαντικό υλικό λόγω της σκληρότητάς του. Ακόμη, για τον ίδιο λόγο χρησιμοποιείται ως αντιολισθητικό υλικό σε επιφάνειες όπου απαιτείται αυξημένη πρόσφυση ελαστικών, όπως για παράδειγμα πίστες αγώνων, αεροδρόμια κτλ.

- **Παραγωγή διηθητικών υλικών και καταλυτικών υλικών**

Λόγω των φυσικοχημικών ιδιοτήτων του (πορώδες κ.ά.), ο βωξίτης χρησιμοποιείται στην πυρολυτική διάσπαση παραγώγων του πετρελίου και ως διηθητικό υλικό (φίλτρα).

Κεφάλαιο 2ο: Βιβλιογραφική Επισκόπηση - Αλληλεπίδραση Υλικών σε Υδατικά Διαλύματα

2.1 Δοκιμές ενός σταδίου

Κατά την εκτέλεση της μεθόδου αυτής το προς μελέτη υλικό αναμιγνύεται με διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης ενός συγκεκριμένου κατιόντος. Το pH ρυθμίζεται και το μίγμα αναδεύεται για ορισμένο χρονικό διάστημα (ημέρες, ώρες, λεπτά κτλ.) έως ότου επιτευχθεί η ισορροπία του συστήματος. Εν συνεχεία, μετράται η συγκέντρωση του εξεταζόμενου κατιόντος στο διάλυμα και από τη μεταβολή της συγκέντρωσης υπολογίζεται η κατανομή του κατιόντος μεταξύ διαλύματος και προσροφητικού μέσου. Τα πειράματα πραγματοποιούνται εκ νέου για διαφορετικές συγκεντρώσεις κατιόντων, διαφορετικά ιοντικά φορτία των διαλυμάτων και διαφορετικά pH, προκειμένου να υπολογιστεί η επίδραση των παραμέτρων αυτών στη μελετούμενη διαδικασία προσρόφησης. Τελικά, γίνεται σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με ισόθερμες προσρόφησης. (Eby, 2003).

2.2 Ισόθερμες προσρόφησης

- **Γενικά για την προσρόφηση**

Όταν τα μόρια μιας ρευστής φάσης έρθουν σε επαφή με μία στερεή επιφάνεια, αλληλεπιδρούν με αυτή και αυτό έχει ως αποτέλεσμα τη συγκράτηση μορίων ή ιόντων της ρευστής φάσης στην επιφάνεια του στερεού. Το φαινόμενο αυτό λέγεται προσρόφηση (adsorption).

Η προσρόφηση είναι ένα εκλεκτικό φαινόμενο. Οι στερεές επιφάνειες, δηλαδή, προσροφούν ευκολότερα κάποιες ουσίες σε σχέση με κάποιες άλλες. Με άλλα λόγια, η ένταση με την οποία ροφούν τις διάφορες ουσίες είναι διαφορετική. Το γεγονός αυτό δίνει μια ιδιαίτερη δυναμική στο εν λόγω φαινόμενο, για διάφορες εφαρμογές στον τομέα της μηχανικής των διεργασιών διαχωρισμού. Για παράδειγμα, αν έχουμε ένα μίγμα αερίων ή υγρών, μία στερεή επιφάνεια μπορεί να ροφήσει εκλεκτικά κάποια από τα συστατικά του μίγματος και έτσι να επέλθει ο διαχωρισμός.

Είναι φανερό ότι όσο μεγαλύτερη είναι η επιφάνεια του στερεού υλικού τόσο μεγαλύτερη είναι και η ποσότητα της ουσίας που μπορεί να προσροφηθεί μέχρι να επέλθει

κορεσμός της επιφάνειας. Τα στερεά που χρησιμοποιούνται στην προσρόφηση ονομάζονται προσροφητικά υλικά ή προσροφητές και είναι συνήθως πορώδη υλικά με ανεπτυγμένη επιφάνεια, τα οποία δημιουργούνται με επεξεργασία υφιστάμενων πρώτων υλών ή με σύνθεση. Η μορφή των πόρων διαφέρει σημαντικά σε μέγεθος και σχήμα μεταξύ των προσροφητικών υλικών. Σύμφωνα με την IUPAC οι πόροι διακρίνονται ανάλογα με το πλάτος τους σε μικροπόρους (με πλάτος μικρότερο από 20 Å), μεσοπόρους (με πλάτος από 20 Å έως 500 Å) και μακροπόρους (με πλάτος μεγαλύτερο από 500 Å).

Η ρόφηση οφείλεται στις ελκτικές δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων του ρευστού και των δομικών μονάδων της στερεής επιφάνειας. Διακρίνεται στη φυσική ρόφηση και τη χημική ρόφηση, ανάλογα με το είδος των δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ της ροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας. Στη φυσική ρόφηση τα μόρια της ροφημένης ουσίας αναπτύσσουν με την επιφάνεια ασθενείς ελκτικές δυνάμεις τύπου van der Waals. Αντίθετα, η χημική ρόφηση προϋποθέτει την ύπαρξη χημικού δεσμού, γίνεται δηλαδή ανταλλαγή ηλεκτρονίων ή ανάπτυξη ιοντικών δεσμών μεταξύ της ροφημένης ουσίας και της στερεής επιφάνειας.

Η ρόφηση (φυσική ή χημική) είναι μία εξώθερμη διεργασία, συνοδεύεται δηλαδή από έκλυση θερμότητας που ονομάζεται *θερμότητα ρόφησης*. Στη φυσική ρόφηση, η θερμότητα ρόφησης είναι μικρή και περίπου ίση με τη θερμότητα υγροποίησης της ροφημένης ουσίας. Έτσι, η φυσική ρόφηση είναι άμεσα συνδεδεμένη με το φαινόμενο της υγροποίησης μιας αέριας ουσίας και σχετίζεται με το σχηματισμό πολλαπλών στοιβάδων της ροφημένης ουσίας πάνω στη στερεή επιφάνεια και για τον λόγο αυτό χαρακτηρίζεται σαν πολυστοιβαδική ρόφηση. Επίσης, είναι αξιοσημείωτο το γεγονός ότι οποιοδήποτε αέριο μπορεί να ροφηθεί φυσικώς πάνω σε οποιαδήποτε στερεή επιφάνεια, δηλαδή η φυσική ρόφηση είναι μία μη ειδική διεργασία.

Αντίθετα, στη χημική ρόφηση η θερμότητα ρόφησης είναι μεγάλη (από 10 έως 100 kcal/mol). Επίσης, η χημική ρόφηση είναι αυστηρά μονοστοιβαδική και ειδική. Το τελευταίο σημαίνει ότι κάποιο ρευστό μπορεί να ροφηθεί χημικά μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες. Εξαιτίας αυτής της εκλεκτικότητας, η χημική ρόφηση αποτελεί ένα ιδιαίτερα χρήσιμο εργαλείο στις εφαρμογές των τεχνικών διαχωρισμού. Ένα άλλο στοιχείο που κάνει τη χημική ρόφηση να διαφέρει από τη φυσική είναι το γεγονός ότι η χημική ρόφηση εξελίσσεται αργά και είναι μία μη αντιστρεπτή διαδικασία, σε αντίθεση με τη φυσική ρόφηση, η οποία εξελίσσεται γρήγορα και είναι αντιστρεπτή.

Η φυσική ρόφηση εξελίσσεται με έναν πολύπλοκο μηχανισμό. Στο εσωτερικό κάθε φάσης τα μόρια υφίστανται αλληλεπιδράσεις από τα γειτονικά μόρια. Αντίθετα, στη

διεπιφάνεια των δύο φάσεων όταν η συνισταμένη δύναμη έχει κατεύθυνση προς το εσωτερικό της μίας φάσης, η επιφάνεια της φάσης αυτής έλκει τα μόρια της άλλης επιφάνειας. Έτσι, η επιφάνεια του προσροφητικού υλικού καλύπτεται από τα μόρια του ρευστού.

Κατά τη χημική ρόφηση, τα μόρια των δύο φάσεων αντιδρούν με δημιουργία ουσιαστικά μίας νέας ένωσης στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Οι κυριότερες διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης παρουσιάζονται στον Πίνακα 3 (Γεντεκάκης, 2002).

Πίνακας 3: Παράμετροι φυσικής και χημικής προσρόφησης

Παράμετρος	Φυσική ρόφηση	Χημική ρόφηση
Θερμότητα ρόφησης (ΔH)	χαμηλή < 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης	υψηλή, > 2 ή 3 φορές της λανθάνουσας θερμότητας εξάτμισης
Φύση της προσροφούμενης φάσης	μονοστρωματική ή πολυστρωματική, μη διαχωρισμός των προσροφημένων συστατικών	μόνο μονοστρωματική, μπορεί να περιλαμβάνει διαχωρισμό
Εύρος Θερμοκρασίας	σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες	πιθανή πραγματοποίηση σε μεγάλο εύρος θερμοκρασιών
Δυνάμεις Προσρόφησης	μη μεταφορά ηλεκτρονίων, αν και μπορεί να δημιουργηθεί πόλωση της προσροφούμενης ουσίας	μεταφορά ηλεκτρονίων που οδηγεί σε δημιουργία δεσμού ανάμεσα σε προσροφούμενη ουσία και επιφάνεια
Αντιστρεψιμότητα	ταχεία, δεν απαιτεί ενεργοποίηση, αναστρέψιμη	απαιτεί ενεργοποίηση, μπορεί να είναι βραδεία και μη αναστρέψιμη

Το γεγονός ότι η ρόφηση είναι μία εξώθερμη διεργασία, οδηγεί στην αύξηση της ποσότητας της ροφημένης ουσίας στην επιφάνεια του στερεού καθώς μειώνεται η θερμοκρασία, ή, αντίθετα, ο πληθυσμός των μορίων της ροφημένης ουσίας στη στερεή επιφάνεια ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

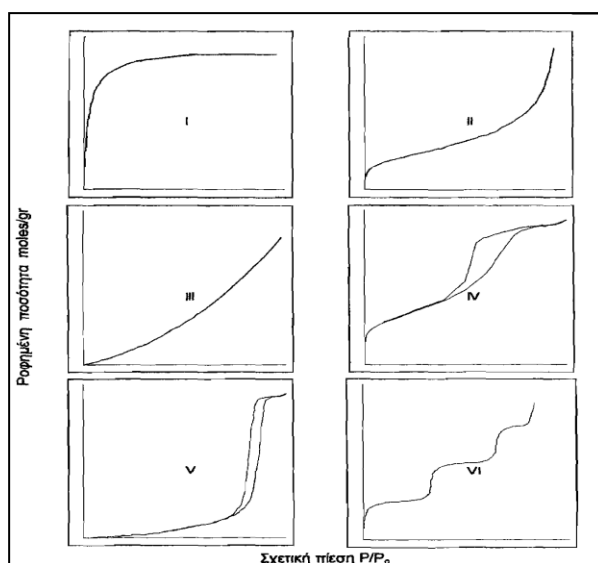
- **Ισόθερμες προσρόφησης**

Όταν μία προσροφούμενη ουσία μίας ρευστής φάσης έρθει σε επαφή με μία στερεή επιφάνεια, επέρχεται μεταξύ τους θερμοδυναμική ισορροπία, η γνώση της οποίας μας επιτρέπει να ποσοτικοποιήσουμε το φαινόμενο της ρόφησης. Η θερμοδυναμική αυτή

ισορροπία εκφράζεται μέσω των ισόθερων ρόφησης. Πρόκειται για μαθηματικές εξισώσεις που συσχετίζουν τη συγκέντρωση της ροφημένης ουσίας όταν βρίσκεται στη ρευστή φάση με τη συγκέντρωσή της πάνω στη στερεή επιφάνεια, σε κατάσταση ισορροπίας και υπό σταθερή θερμοκρασία.

Όταν αναφερόμαστε σε αέρια, η συγκέντρωση του ροφούμενου αερίου στην αέρια φάση εκφράζεται με τη μερική πίεση, ενώ η συγκέντρωσή του στην επιφάνεια του στερεού εκφράζεται με τον λόγο V/V_m όπου V ο όγκος υπό κανονικές συνθήκες του αερίου που ροφήθηκε και V_m ο μέγιστος όγκος του αερίου που μπορεί να προσροφηθεί καλύπτοντας πλήρως και μονοστοιβαδικά την επιφάνεια. Ο λόγος V/V_m είναι γνωστός με τον όρο *κάλυψη* και συμβολίζεται με το θ . (Γεντεκάκης Ι., «Εργαστηριακές Ασκήσεις Φυσικοχημείας», Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, Χανιά, 2002)

Όλες οι πειραματικά προσδιοριζόμενες ισόθερες ρόφησης έχουν μορφή που αντιστοιχεί σε έναν από τους τύπους καμπυλών που φαίνονται στην Εικόνα 11.



Εικόνα 11: Οι έξι διαφορετικοί τύποι ισόθερων καμπυλών (Πηγή: Πασαδάκης Ι., «Τεχνική Φυσικών Διεργασιών», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά, 2007)

Κάθε τύπος από αυτούς αντικατοπτρίζει μία διαφορετική κατάσταση ρόφησης, η οποία είναι άμεσα εξαρτημένη από το είδος του προσροφούμενου ρευστού και της επιφάνειας του προσροφητή. Η ισόθερη του τύπου I περιγράφει την προσρόφηση κατά την οποία πάνω στη στερεή επιφάνεια δημιουργείται ένα μονό στρώμα μορίων του ρευστού.

Αυτή η κατάσταση απαντάται στη χημική ρόφηση. Στη φυσική ρόφηση μπορεί να συναντηθεί μόνο σε μικροπορώδη υλικά λεπτού διαμερισμού με διάμετρο της ίδιας τάξης με το μέγεθος των μορίων του ρευστού. Όταν ένα μόριο αερίου εισέρχεται σε πόρους τέτοιου μεγέθους δέχεται επίδραση από τα τοιχώματα του πόρου και έτσι, η ποσότητα του αερίου που ροφάται σε σχετικά χαμηλές πιέσεις αυξάνεται. Η ασυμπτωτική μορφή της καμπύλης δείχνει ότι όλα τα ενεργά κέντρα της στερεής επιφάνειας τείνουν να καταληφθούν από μόρια του ρευστού.

Η ισόθερμη τύπου II απεικονίζει την προσρόφηση που γίνεται σε μη πορώδη υλικά λεπτού διαμερισμού ή σε υλικά με πόρους μεγαλύτερης διαμέτρου από τους μικροπόρους. Η αλλαγή κλίσης της καμπύλης αντιστοιχεί στο σημείο όπου συμπληρώνεται το πρώτο στρώμα από το ρευστό, ενώ με την αύξηση της σχετικής πίεσης συμπληρώνονται διαδοχικά το δεύτερο και τα επόμενα στρώματα.

Ο τύπος ισόθερμης III παρουσιάζεται σε συστήματα στα οποία η θερμοκρασία ρόφησης είναι μικρότερη από τη θερμοκρασία υγροποίησης του προσροφόμενου αερίου κάτι που σημαίνει ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ του ρευστού και του στερεού δεν είναι ισχυρή.

Οι ισόθερμες τύπου IV συμβαίνουν σε πορώδη υλικά που έχουν πόρους με διάμετρο 30-2000 Å. Όπως και στην περίπτωση του δεύτερου τύπου ισόθερμης, το σημείο όπου γίνεται η αλλαγή της κλίσης αντιστοιχεί στη συμπλήρωση του πρώτου στρώματος μορίων του ρευστού πάνω στη στερεή επιφάνεια.

Οι ισόθερμες τύπου V απεικονίζουν συστήματα με μεικτή συμπεριφορά τύπου III και IV. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου είναι αποτέλεσμα πολύ μικρής αλληλεπίδρασης μεταξύ του προσροφητή και του ρευστού.

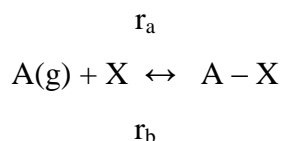
Τέλος, ο έκτος τύπος ισόθερμης χαρακτηρίζει συστήματα που αποτελούνται από μία σειρά από σημεία καμπής. Οι ισόθερμες αυτού του τύπου ονομάζονται βαθμωτές και εμφανίζονται πολύ σπάνια. (Πασαδάκης Ν., «Τεχνική φυσικών διεργασιών», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά 2007)

Κατά καιρούς έχουν προταθεί διάφορα μαθηματικά μοντέλα για την περιγραφή του φαινομένου της προσρόφησης. Αυτές που χρησιμοποιούνται πιο συχνά είναι η ισόθερμη Langmuir, η γραμμική ισόθερμη, η ισόθερμη Freundlich και η ισόθερμη BET.

▪ Η ισόθερμη Langmuir

Ο πρώτος που μελέτησε το φαινόμενο της χημικής ρόφησης είναι ο Αμερικανός χημικός Irving Langmuir, ο οποίος κατέληξε σε μια απλή εξίσωση, γνωστή ως *ισόθερμη*

Langmuir. Ο Langmuir θεώρησε τη ρόφηση ως μία αμφίδρομη και σε ισορροπία χημική αντίδραση του ροφημένου είδους (A) με τα κέντρα στα οποία μπορεί το είδος να ροφηθεί, δηλαδή:



Ο Langmuir εξέφρασε το ρυθμό ρόφησης r_a και εκρόφησης r_d του είδους που ροφάται ως εξής:

$$\begin{aligned} r_a &= k_a P_A \theta_v & \text{και} \\ r_d &= k_d \theta_A \end{aligned}$$

όπου k_a και k_d οι κινητικοί συντελεστές ρόφησης και εκρόφησης του A, P_A η μερική πίεση που εκφράζει τη συγκέντρωση του A στην αέρια φάση, θ_A η κάλυψη του A στην επιφάνεια και θ_v το ποσοστό των ελεύθερων θέσεων στην επιφάνεια. Επομένως, αν το σύστημα που μελετάμε αφορά στη ρόφηση ενός μόνο συστατικού, τότε:

$$\theta_v = 1 - \theta_A$$

Στην κατάσταση ισορροπίας ισχύει:

$$r_a = r_d \Rightarrow k_a P_A (1 - \theta_A) = k_d \theta_A \Rightarrow \theta_A = K_A P_A / (1 + K_A P_A)$$

όπου $K_A = k_a / k_d$ η θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας της ρόφησης η οποία μετράται σε μονάδες αντίστροφης πίεσης (1/P). Η παραπάνω εξίσωση αποτελεί την εξίσωση Langmuir. Η σταθερά K_A χαρακτηρίζει την ενέργεια αλληλεπίδρασης του προσροφημένου συστατικού με την επιφάνεια του προσροφητικού υλικού και είναι ανάλογη του μεγέθους της.

Βέβαια, για να καταλήξει ο Langmuir σε αυτή την εξίσωση, προχώρησε σε ορισμένες παραδοχές. Θεώρησε ότι η ρόφηση συμβαίνει μεταξύ συγκεκριμένων κέντρων της επιφάνειας του στερεού και των μορίων του ρευστού. Κάθε μόριο του ρευστού αλληλεπιδρά μόνο με ένα κέντρο προσρόφησης της στερεής επιφάνειας, δεν μετακινείται σε άλλα κέντρα και το στρώμα που δημιουργείται είναι μονομοριακό. Επίσης, θεώρησε ότι τα

κέντρα ρόφησης είναι ενεργειακά ισοδύναμα και τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους.

Από την εξίσωση Langmuir προκύπτει ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις του προσροφημένου συστατικού, όταν δηλαδή η μερική πίεση είναι πολύ μικρή ($P \rightarrow 0$), ισχύει ότι $\theta \approx K_A P_A$, κάτι που ισοδυναμεί με το νόμο του Henry. Ο J.W. Henry πρότεινε ότι «σε σταθερή θερμοκρασία, η συγκέντρωση ενός αερίου που είναι διαλυμένο σε ένα υγρό είναι ευθέως ανάλογη με τη μερική πίεση του αερίου». Επίσης, είναι φανερό ότι όταν η συγκέντρωση του προσροφημένου συστατικού είναι πολύ μεγάλη ($K_A P_A \gg 1$), τότε $\theta \approx 1$, κάτι που σημαίνει ότι όλα τα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του προσροφητή καλύπτονται από μόρια του ρευστού.

Στην παραπάνω περίπτωση της ολικής κάλυψης των κέντρων της επιφάνειας του προσροφητή, ο προσδιορισμός της ποσότητας του αερίου που προσροφάται χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της ειδικής επιφάνειας S_{sp} του αερίου. Έτσι ισχύει:

$$S_{sp} = A * N * a \quad (1)$$

όπου A η μέγιστη προσροφημένη ποσότητα που μετράται σε αριθμό moles ανά μονάδα μάζας του προσροφητή, N ο αριθμός Avogadro και a η επιφάνεια που καλύπτει ένα μόριο του αερίου. Μία προσεγγιστική τιμή μπορεί να δοθεί στην επιφάνεια a από τη σχέση:

$$a = 1,09 * (M/N * d)^{2/3}$$

όπου M το μοριακό βάρος του αερίου που έχει προσροφηθεί και d η πυκνότητά του όταν αυτό βρίσκεται σε υγροποιημένη μορφή. (Γεντεκάκης Ι., “Εργαστηριακές ασκήσεις Φυσικοχημείας”, Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, Χανιά 2002)

▪ Η γραμμική ισόθερμη

Η εξίσωση που περιγράφει τη γραμμική προσρόφηση είναι η εξής:

$$q_e = K_d * C_e$$

όπου q_e η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητή, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, K_d ο συντελεστής γραμμικής

προσρόφησης και C_e η εναπομένουσα συγκέντρωση του προσροφούμενου ρευστού στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας.

Ο συντελεστής γραμμικής ρόφησης K_d προσδιορίζεται από την κλίση της ευθείας στο διάγραμμα του C_e προς το q_e . Επομένως, όταν η κλίση είναι μεγάλη, το ρευστό παρουσιάζει υψηλή τάση προσρόφησης στο εκάστοτε προσροφητικό υλικό, ενώ όταν η ευθεία του διαγράμματος εμφανίζεται με μικρή κλίση η ρευστή ουσία έχει την τάση να παραμένει στη διαλυμένη φάση. (Βαμβασάκης, 2007)

▪ Η ισόθερμη Freundlich

Ο Γερμανός χημικός Herbert Freundlich εισήγαγε την παρακάτω εμπειρική εξίσωση:

$$q_e = K_F * C_e^{1/n} \quad (2)$$

όπου q_e η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα μάζας προσροφητή, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, K_F ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich, C_e η εναπομένουσα συγκέντρωση του προσροφούμενου ρευστού στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας και n μια αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich. Η παράμετρος n αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης, ενώ ο συντελεστής K_F αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας ρευστού που μπορεί να προσροφηθεί πάνω στην επιφάνεια του προσροφητή. (Βαμβασάκης, 2007).

▪ Η ισόθερμη BET

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η ισόθερμη Langmuir περιγράφει τη διαδικασία της ρόφησης των ρευστών από μία στερεή επιφάνεια σε μονή στοιβάδα. Στις περισσότερες περιπτώσεις όμως, τα μόρια του αερίου που έλκονται από το στερεό δημιουργούν πολλαπλές στοιβάδες πάνω στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Έτσι, με αυτή την παραδοχή, οι Brunauer, Emmett και Teller εισήγαγαν το 1938 τη θεωρία BET (από τα αρχικά των επωνύμων τους), η οποία καταλήγει στην παρακάτω εξίσωση:

$$\frac{n}{n_m} = \frac{c * p/p_o}{(1 - p/p_o) * (1 + (c-1) * p/p_o)}$$

όπου p και p_o η μερική πίεση και η πίεση κορεσμού του προσροφημένου συστατικού, c μία σταθερά, n ο αριθμός των moles του συστατικού που προσροφώνται σε 1 g προσροφητή και n_m ο αριθμός των moles που προσροφώνται σε ένα μονό στρώμα στην επιφάνεια του στερεού. Η σταθερά c μπορεί να προσδιοριστεί από την εξίσωση:

$$c = \exp[(q_I - q_L)/R * T]$$

όπου q_I η θερμότητα ρόφησης του πρώτου στρώματος, q_L η θερμότητα ρόφησης για το δεύτερο και τα υπόλοιπα στρώματα, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων και T η θερμοκρασία στην κλίμακα Kelvin.

Η εξίσωση BET συνήθως εκφράζεται με όρους όγκου:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{c * p/p_o}{(1 - p/p_o) * (1 + (c-1) * p/p_o)}$$

Η τελευταία εξίσωση βρίσκει εφαρμογή στον πειραματικό προσδιορισμό της ειδικής επιφάνειας των προσροφητών. Αυτό γίνεται με τον υπολογισμό του ροφημένου όγκου ενός στρώματος V_m . Ο υπολογισμός γίνεται γραφικά από το διάγραμμα που έχει για τετμημένη τον λόγο p/p_o και τεταγμένη το κλάσμα

$\frac{p/p_o}{V * [1 - (p/p_o)]}$ στην περιοχή $0,05 < p/p_o < 0,35$. Ο όγκος V_m προκύπτει από τον αντίστροφο του αθροίσματος της κλίσης με την αποτέμνουσα. Στη συνέχεια, η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται από τη σχέση (1) που έχει αναφερθεί παραπάνω. Πειραματικά, για τη μέτρηση της ειδικής επιφάνειας, χρησιμοποιείται συνήθως το υγρό άζωτο σε θερμοκρασία 77 K. Επίσης χρησιμοποιούνται το βενζόλιο σε θερμοκρασία 293 K και το CO₂ σε θερμοκρασίες 195 K, 273 K και 293 K. (Πασαδάκης, 2007).

2.3 Περιβαλλοντικές εφαρμογές θερμικά κατεργασμένου βωξίτη MCB (Modified Calcined Bauxite)

Ο βωξίτης αποτελεί ένα υλικό ικανό να δεσμεύει πληθώρα βαρέων μετάλλων, μεταξύ των οποίων βρίσκονται ο υδράργυρος, το χρώμιο, το αρσενικό, ο μολύβδος, το

κάδμιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος. Οι ιδιαίζουσες ιδιότητες της επιφάνειας του βωξίτη, του επιτρέπουν να απομονώνει τόσο τα κατιόντα, όσο και τα οξυ-ανιόντα των διάφορων μετάλλων, μέσω ενός συνδυασμού ρόφησης, ανταλλαγής ιόντων, αλλά και καθίζησης (US EPA 2007). Ο βωξίτης αποτελεί ένα φυσικό, ετερογενές υλικό, το οποίο αποτελείται κατά βάση από ένα ή και περισσότερα πολύμορφα οξυ-υδροξείδια του αργιλίου, οξείδια και οξυ-υδροξείδια του σιδήρου, διάφορες φάσεις του πυριτίου, πολύμορφα οξείδια του τιτανίου, αργιλοπυριτικά ορυκτά, όπως επίσης και άλλες προσμίξεις σε μικρά ποσοστά. Στο βωξίτη μπορεί να συμμετέχουν και οξείδια του μαγγανίου, σουλφίδια του σιδήρου (κυρίως σιδηροπυρίτης και μαρκασίτης), καθώς επίσης και στοιχεία, όπως τα V, Ga, P, F, Cr, Ni, U κ.ά. (http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/boxites.pdf)

Κατά τη διάρκεια της έρευνας για τη διεκπεραίωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήρθαν στο προσκήνιο παλαιότερες έρευνες σχετικά με τη χρήση του θερμικά τροποποιημένου βωξίτη για την απορρύπανση εδαφών και υδάτων. Πιο συγκεκριμένα, στις έρευνες αυτές μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα θερμικά κατεργασμένου βωξίτη σε σχέση με το αρσενικό, όπου και αποδείχθηκε ικανότατος προσροφητής για την απομάκρυνση του αρσενικού τόσο από υδάτινα περιβάλλοντα (Ayooob et al., 2007; Mohapatra et al., 2008; Alshaebi et al., 2010), όσο και από το έδαφος (Lombi et al., 2002).

Η προσρόφηση του αρσενικού από τον βωξίτη οφείλεται στο ότι το As (V) (με τη μορφή οξυ-ανιόντων $H_2AsO_4^-$ και $HAsO_4^{2-}$) παρουσιάζει την τάση να προσροφάται στις επιφάνειες οξειδίων και υδροξειδίων όταν το φορτίο στις επιφάνειες αυτές είναι θετικό, δηλαδή ισχύει $pH < pK_{a1}$. Η προσρόφηση του As (V) στις επιφάνειες των ορυκτών του εδάφους αποτελεί μια πολύ σημαντική διαδικασία, η οποία επηρεάζει την κινητικότητα και την κατάληξη του μετάλλου στο περιβάλλον, καθώς επίσης και τη διαθεσιμότητά του και το βιολογικό κύκλο αυτού. Μια από τις πλέον άφθονες αλλά και δραστικές θέσεις προσρόφησης αποτελούν οι ομάδες των υδροξειδίων στα ορυκτά του εδάφους και ως επακόλουθο τα οξείδια και τα υδροξείδια (Fe, Al, Mn) διαθέτουν μια ισχυρή συγγένεια με το As (V) (Pierce & Moore, 1982; Gustafsson & Jacks, 1995; Smith et al., 1998).

Νεότερες έρευνες έχουν εξετάσει τη δυνατότητα ενός νέου ανεπτυγμένου μέσου προσρόφησης, του θερμικά τροποποιημένου βωξίτη MCB (modified calcined bauxite) προκειμένου να πραγματοποιηθεί η απομάκρυνση του As (III) και του As (V) (Bhakat et al., 2006) από το υδάτινο περιβάλλον σε ένα σύστημα συνεχούς ροής σταθερών προσροφητικών κλινών. Με δεδομένο ότι τα συστήματα προσροφητικών κλινών αποκτούν όλο και πιο μεγάλη σημασία για την απομάκρυνση του As σε μικρής κλίμακας μονάδες επεξεργασίας, οι

μελέτες των στηλών των σταθερών προσροφητικών κλινών έχουν διεξαχθεί προκειμένου να πραγματοποιηθεί η αξιολόγηση των επιδόσεων του MCB υπό διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας του ρυθμού ροής, του βάθους της κλίνης και της εισρέουσας συγκέντρωσης.

Τα προσροφητικά υλικά τα οποία δοκιμάστηκαν για την απομάκρυνση του αρσενικού παρουσίασαν τις ακόλουθες προσροφητικές ικανότητες: ο θερμικά κατεργασμένος βωξίτης (MCB) απέδειξε ικανότητες 0,39mg/g (Bhakat et al., 2006) και 1,362mg/g (Ayooob et al., 2006) για το As(III) και 1,57mg/g (Bhakat et al., 2006) για το As(V) και ο θερμικά δύστηκτος βωξίτης (CRB) 1,78mg/g για το As(V) (Mohapatra et al., 2008).

Ο βωξίτης τροποποιείται προκειμένου να βελτιωθεί η προσροφητική του ικανότητα μέσω της ενίσχυσης της δραστηριότητας και της ειδικής του επιφάνειας, καθώς είναι γνωστό ότι υλικά που περιλαμβάνουν ανόργανες ενυδατωμένες φάσεις είναι δυνατό να ενεργοποιηθούν με θέρμανση, έχοντας ως αποτέλεσμα την αύξηση του πορώδους λόγω δομικών τροποποιήσεων (Altundogan et al., 2002, Bhakat et al., 2006). Σύμφωνα με τους Bhakat και Gupta (2006), η εφαρμογή του θερμικά τροποποιημένου βωξίτη απαιτεί πολύ μικρή προσροφητική δόση με ποσοστό απομάκρυνσης 99%.

Η μεγάλη προσροφητική ικανότητα του βωξίτη είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στους εξής παράγοντες:

- τη μεγάλη ειδική επιφάνεια, η οποία αυξάνεται λόγω θέρμανσης (Mishra et al., 2014; Saroj et al., 2007),
- το πορώδες και την επιφανειακή μορφολογία, όπως είναι ο βαθμός αφυδροξυλίωσης (Wefers et al., 1987; Fleming, 1990; Fleming et al., 1990).

Όταν το υλικό θερμανθεί είναι δυνατό να παρατηρηθεί έως και 8 φορές αύξηση στην ειδική του επιφάνεια ($86\text{m}^2/\text{g}$ στους 600°C). Η παρατηρούμενη αυτή αύξηση, οφείλεται στην αφυδάτωση των αργιλικών υδροξειδίων, όπως είναι ο βαιμίτης $[\text{AlO}(\text{OH})]$ και το διάσπορο $[\text{AlO}(\text{OH})]$, αλλά και στη μετατροπή του γκιπσίτη $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ σε βαιμίτη, ο οποίος παρουσιάζει μεγαλύτερη επιφάνεια από τον γκιπσίτη. Παρόλα αυτά, η θέρμανση του βωξίτη σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες (μέχρι 1000°C) συνεπάγεται μείωση της επιφάνειας, καθώς δημιουργούνται συστατικά όπως το κορούνδιο $[\text{Al}_2\text{O}_3]$. Αυτό σημαίνει ότι η απώλεια των προσροφητικών θέσεων εξαιτίας της αφυδροξυλίωσης των καολινίτη, γκιπσίτη και γκαιτίτη, αντισταθμίζεται από τη δημιουργία άμορφων φάσεων, οι οποίες διαθέτουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια (Altundogan et al., 2003). Τα οξυδροξείδια του σιδήρου και ο γκιπσίτης τροποποιούν τη δομή του πλέγματος του βωξίτη, εξαιτίας της απελευθέρωσης των μορίων

του νερού, με συνέπεια την αύξηση της επιφάνειας (όπως ακριβώς συμβαίνει κατά την αφυδροξυλίωση του γκαιτίτη). Οι Landers et al. (2009) παρατήρησαν 1,5-2,6 φορές αύξηση της επιφάνειας λόγω της αφυδροξυλίωσης του γκαιτίτη, ενώ έδειξαν επίσης ανάπτυξη μικροπόρων στο νεοσχηματισμένο OH- αιματίτη. Επιπροσθέτως, με τη θέρμανση, τα μόρια του νερού όπως και ορισμένα πτητικά συστατικά, εξέρχονται από τους πόρους του προσροφητή, προκαλώντας με τον τρόπο αυτό αύξηση της επιφάνειας και ανάπτυξη του πορώδους (Cornell & Schwertmann, 1996).

Κεφάλαιο 3^ο: Μεθοδολογία

3.1 Θερμική επεξεργασία βωξίτη

Ο βωξίτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι διασπορικού τύπου και η σύστασή του αποτελείται από ένα μόριο κρυσταλλικού νερού ανά ένα μόριο αλουμίνας (οξείδιο του αργιλίου). Τα τροποποιημένα δείγματα βωξίτη παρασκευάστηκαν κατόπιν θερμικής επεξεργασίας, κατά την οποία 50g βωξίτη πυρώθηκαν σε φούρνο υψηλών θερμοκρασιών για 4h στους 450°C και 800°C. Εν συνεχεία, παρέμειναν εντός του φούρνου με κλειστό θερμοστάτη για 24h, προκειμένου να ψυχθούν σταδιακά. Τέλος, τα θερμικά τροποποιημένα δείγματα του βωξίτη τοποθετήθηκαν εντός ξηραντήρα έως ότου χρησιμοποιηθούν. Η διαδικασία της θερμικής επεξεργασίας παρουσιάζεται αναλυτικότερα στο Παράρτημα Α.

3.2 Παρασκευή πρότυπου υδατικού διαλύματος μολύβδου

Σε όλη τη διάρκεια των πειραματικών διαδικασιών, αλλά και των διαδικασιών ρόφησης, χρησιμοποιήθηκε ένα τεχνητό διάλυμα μολύβδου. Το πρότυπο διάλυμα μολύβδου (δηλαδή διάλυμα γνωστής συγκέντρωσης μολύβδου), παρασκευάστηκε κατόπιν διαλύσεως ορισμένης ποσότητας (g) νιτρικού μολύβδου [Pb(NO₃)₂] σε δισαπεσταγμένο νερό. Η αναλυτική διαδικασία παρασκευής του πρότυπου υδατικού διαλύματος μολύβδου αναπτύσσεται στο Παράρτημα Β.

3.3 Δοκιμές ενός σταδίου

Επίδραση συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού

Στόχο της παρούσας πειραματικής διαδικασίας αποτέλεσε η εξέταση της επίδρασης της μεταβολής συγκέντρωσης του υλικού προσρόφησης στην ικανότητα προσρόφησης κατιόντων μετάλλων.

Διαδικασία

Σε 50ml πρότυπου διαλύματος μολύβδου [Pb(NO₃)₂] με συγκέντρωση 50mg/L, προστέθηκε ο θερμικά τροποποιημένος βωξίτης σε συγκεντρώσεις 0, 2, 5, 10 και 15 g/L. Κατόπιν ανάδευσης 4h σε σταθερή θερμοκρασία 22°C, τα προκύπτοντα από την ανάμιξη δείγματα

διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH, το TDS και η θερμοκρασία τους, και αναλύθηκαν τέλος με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα, όπου και μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του περιεχόμενου μολύβδου. Η αναλυτική πειραματική διαδικασία αναπτύσσεται στο Παράρτημα Γ.

Επίδραση του χρόνου επαφής

Στόχο της παρούσας πειραματικής διαδικασίας αποτέλεσε η εξέταση του χρόνου που είναι απαραίτητος προκειμένου να απομακρυνθεί η μέγιστη δυνατή ποσότητα κατιόντων μετάλλων, τα οποία βρίσκονται σε υδατικό διάλυμα, από τον βωξίτη. Στην πραγματικότητα, δηλαδή, υπολογίστηκε ο απαιτούμενος χρόνος προκειμένου να επιτευχθεί η ισορροπία του συστήματος.

Διαδικασία

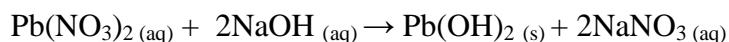
Σε 50ml πρότυπου διαλύματος μολύβδου [Pb(NO₃)₂] με συγκέντρωση 50mg/L, προστέθηκε ο θερμικά τροποποιημένος βωξίτης σε συγκέντρωση 10g/L. Κατόπιν ανάδευσης για 5, 15, 30, 60, 90, 120, 240, 480, 1080 και 1440 min σε σταθερή θερμοκρασία 22°C, τα προκύπτοντα από την ανάμιξη δείγματα διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH, το TDS και η θερμοκρασία τους, και αναλύθηκαν τέλος με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα, όπου και μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του περιεχόμενου μολύβδου. Η αναλυτική πειραματική διαδικασία αναπτύσσεται στο παράρτημα Δ.

Επίδραση pH

Στόχο της παρούσας πειραματικής διαδικασίας αποτέλεσε η εξέταση της επίδρασης που έχει η μεταβολή του pH του διαλύματος στην ικανότητα προσρόφησης κατιόντων μετάλλων.

Διαδικασία

Σε 50ml πρότυπου διαλύματος μολύβδου [Pb(NO₃)₂] με συγκέντρωση 50mg/L, προστέθηκε ο θερμικά τροποποιημένος βωξίτης σε συγκέντρωση 10g/L. Το pH του διαλύματος έχει ρυθμιστεί σε τιμές 2-12 με τη χρήση διαλυμάτων HNO₃ 0.1M και NaOH 0.1M. Ωστόσο, κατά την παρασκευή των διαλυμάτων η τιμή pH=12 απορρίφθηκε λόγω του σημαντικού ποσοστού καθίζησης υδροξειδίου του μολύβδου σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Κατόπιν ανάδευσης 1,5h σε σταθερή θερμοκρασία 22°C, τα προκύπτοντα από την ανάμιξη δείγματα διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH, το TDS και η θερμοκρασία τους, και αναλύθηκαν τέλος με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα, όπου και μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του περιεχόμενου μολύβδου. Η αναλυτική πειραματική διαδικασία αναπτύσσεται στο παράρτημα Ε.

Επίδραση ιοντικής ισχύος

Στόχο της παρούσας πειραματικής διαδικασίας αποτέλεσε η εξέταση της επίδρασης της ιοντικής ισχύος στην ικανότητα προσρόφησης κατιόντων μετάλλων.

Διαδικασία

Σε 50ml πρότυπου διαλύματος μολύβδου [Pb(NO₃)₂] με συγκέντρωση 50mg/L και pH=4, προστέθηκε ο θερμικά τροποποιημένος βωξίτης σε συγκέντρωση 10g/L και NaNO₃ σε συγκεντρώσεις 0.01, 0.1 και 0.5 mol/L. Κατόπιν ανάδευσης 1,5h σε σταθερή θερμοκρασία 22°C, τα προκύπτοντα από την ανάμιξη δείγματα διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH, το TDS και η θερμοκρασία τους, και αναλύθηκαν τέλος με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα, όπου και μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του περιεχόμενου μολύβδου. Η αναλυτική πειραματική διαδικασία αναπτύσσεται στο παράρτημα ΣΤ.

Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης

Διαδικασία

Σε 50ml πρότυπου διαλύματος μολύβδου [Pb(NO₃)₂] με συγκέντρωση 25, 50, 75 και 100 mg/L και pH=4, προστέθηκε βωξίτης θερμικά τροποποιημένος (450°C και 800°C) και μη (raw material) με συγκέντρωση 10g/L. Κατόπιν ανάδευσης 1,5h σε σταθερή θερμοκρασία 22°C, τα προκύπτοντα από την ανάμιξη δείγματα διηθήθηκαν υπό κενό, μετρήθηκαν το pH, το TDS και η θερμοκρασία τους, και αναλύθηκαν τέλος με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα, όπου και μετρήθηκαν οι συγκεντρώσεις του περιεχόμενου μολύβδου. Η αναλυτική πειραματική διαδικασία αναπτύσσεται στο παράρτημα Ζ.

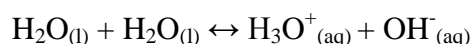
- ➡ **Σημείωση:** Οι δοκιμές ενός σταδίου, με εξαίρεση το τελευταίο πείραμα (ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης) το οποίο αφορούσε και τα 3 δείγματα βωξίτη (άψητος, θερμικά τροποποιημένος στους 450°C και θερμικά τροποποιημένος στους 800°C), αφορούσαν τον θερμικά τροποποιημένο βωξίτη στους 450°C. Όλες οι δοκιμές έγιναν εις τριπλούν.

3.4 Προσδιορισμός pH και θ υδατικών διαλυμάτων

Η οξύτητα ή η αλκαλικότητα των υδατικών διαλυμάτων οφείλεται στην υψηλή συγκέντρωση ιόντων υδροξωνίου ή υδροξυλίου αντιστοίχως, σύμφωνα με τη θεωρία Brønsted-Lowry περί οξέων και βάσεων. Ο Δανός βιοχημικός S.P.L. Sørensen θεμελίωσε την έννοια του δυναμικού υδρογόνου (potential of Hydrogen ή pounoir Hydrogene) ως μέτρου για την αποτίμηση της οξύτητας ή αλκαλικότητας των υδατικών διαλυμάτων. Έτσι λοιπόν, όρισε, ότι το δυναμικό υδρογόνου ενός διαλύματος, το οποίο συμβόλισε με τα αρχικά pH, ισούται με τον αρνητικό δεκαδικό λογάριθμο της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου (ή υδροξωνίου) στο διάλυμα, όπως φαίνεται από την παρακάτω μαθηματική σχέση ορισμού του pH:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+]$$

Στο χημικώς καθαρό νερό, τα μόρια του νερού αυτοδιίστανται, σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση:



Στους 25°C, η σταθερά χημικής ισορροπίας K_w της παραπάνω αντίδρασης παίρνει την τιμή 10⁻¹⁴ σύμφωνα με τη παρακάτω εξίσωση:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = K_w = 1.00 \cdot 10^{-14}$$

Λαμβάνοντας υπόψη τη στοιχειομετρία της παραπάνω αντίδρασης αυτοδιάστασης του νερού, συνάγεται ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων υδροξωνίου και υδροξυλίου στο χημικώς καθαρό νερό είναι ίσες μεταξύ τους:

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 1.00 \cdot 10^{-7} \text{ M}$$

Συνεπώς, σύμφωνα με τον ανωτέρω ορισμό του pH, ένα ουδέτερο υδατικό διάλυμα, όπως το χημικώς καθαρό νερό έχει pH ίσο με 7:

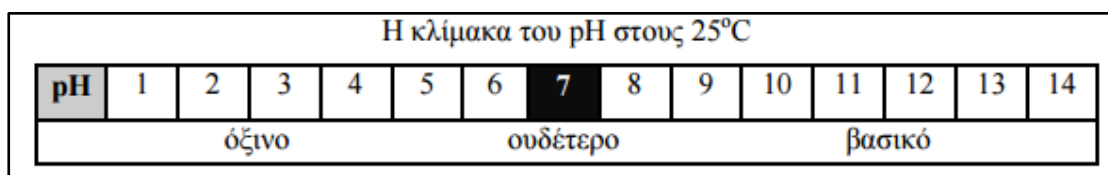
$$\text{pH} = -\log[1.00 \cdot 10^{-7}] = -(-7) = 7 \quad \text{ουδέτερο διάλυμα}$$

Κατ' επέκταση των ανωτέρω, στους 25°C ένα διάλυμα εμφανίζει όξινη συμπεριφορά, όταν η συγκέντρωση υδροξονίων είναι μεγαλύτερη από $1.00 \cdot 10^{-7}$ M, άρα το pH του διαλύματος είναι μικρότερο από 7 ($\text{pH} < 7$):

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] < -\log[1.00 \cdot 10^{-7}] = -(-7) = 7 \quad \text{όξινο διάλυμα}$$

Επίσης, ένα διάλυμα εμφανίζει αλκαλική ή βασική συμπεριφορά, όταν η συγκέντρωση υδροξονίων είναι μικρότερη από $1.00 \cdot 10^{-7}$ M, άρα το pH του διαλύματος είναι μεγαλύτερο από 7 ($\text{pH} > 7$):

$$\text{pH} = -\log[\text{H}_3\text{O}^+] > -\log[1.00 \cdot 10^{-7}] = -(-7) = 7 \quad \text{βασικό διάλυμα}$$



Εικόνα 10: Η κλίμακα του pH στους 25°C.

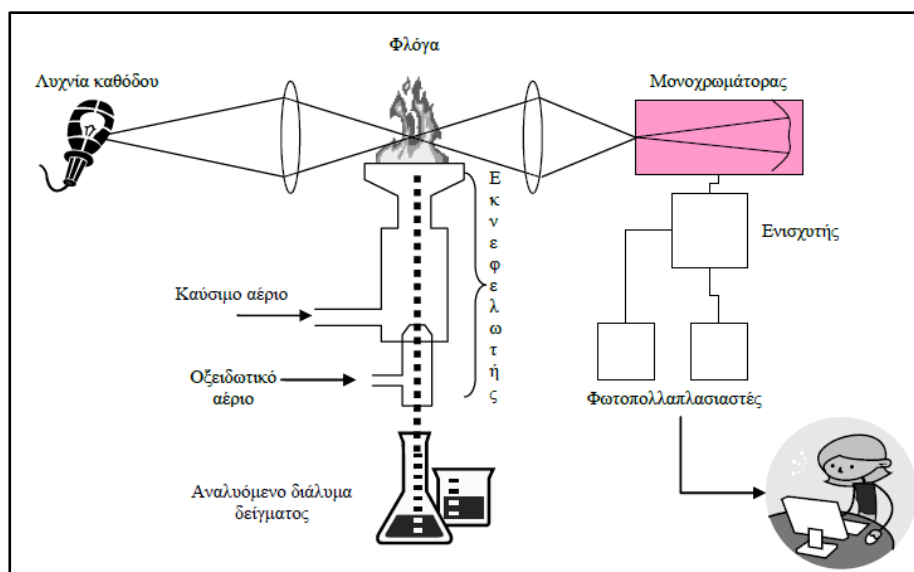
Η μέτρηση τόσο του pH όσο και της θερμοκρασίας των υδατικών διαλυμάτων έγινε με τη βοήθεια ενός εξειδικευμένου οργάνου, το οποίο ονομάζεται pH-μετρο. Οι δύο παραπάνω παράμετροι μετρήθηκαν μετά την ανάμιξη του υδατικού διαλύματος με τον θερμικά τροποποιημένο ή μη βωξίτη.

3.5 Μέτρηση συγκεντρώσεων μολύβδου με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης (AAS)

Η αναλυτική τεχνική AAS είναι η πλέον διαδεδομένη για την μέτρηση συγκεντρώσεων κατιόντων ιχνοστοιχείων σε διαλύματα. Το προς ανάλυση δείγμα ατομοποιείται και διέρχεται μέσα από μια ακτίνα φωτός κατάλληλου μήκους κύματος το οποίο διεγείρει τα άτομα του προσδιοριζόμενου στοιχείου κατά την απορρόφησή του από αυτά (Εικ.11). Η μετρούμενη απορρόφηση της φωτεινής ακτίνας συγκρίνεται με την απορρόφηση που προκύπτει από standard βαθμονόμησης γνωστής συγκέντρωσης και κατ' αυτό τον τρόπο προσδιορίζεται η συγκέντρωση του αναλυτή στο δείγμα. Η τεχνική AAS είναι μονοστοιχειακή, δηλαδή κάθε φορά που εισάγεται ένα δείγμα για ανάλυση είναι δυνατό να προσδιορίζεται η συγκέντρωση μόνο ενός χημικού στοιχείου. Ο περιορισμός

αυτός σχετίζεται με την πηγή διέγερσης των ατόμων του δείγματος. Ιστορικά έχουν αναπτυχθεί δύο τύποι οργάνων φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης, με φλόγα (FAAS) και με γραφίτη (GAAS). Η αρχή λειτουργίας των οργάνων αυτών είναι κοινή, όμως διαφέρουν ως προς τον τρόπο εισαγωγής του δείγματος και τον τρόπο ατομοποίησης.

Για την εκπόνηση της παρούσας πτυχιακής εργασίας χρησιμοποιήθηκε η φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης με φλόγα (FAAS) για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης Pb στο διάλυμα πριν και μετά από την επίδραση του βωξίτη. Η βαθμονόμηση του οργάνου έγινε με πρότυπα διαλύματα μολύβδου συγκέντρωσης 0, 2.5, 5 και 10 mg/L.



Εικόνα 11: Σχηματική διάταξη του οργάνου της FAAS. (Πηγή Αργυράκη, 2013)

3.6 Προσδιορισμός ορυκτολογικής σύστασης βωξίτη με XRD και μελέτη μικροδομής με SEM

Κονιοποιημένα δείγματα βωξίτη ως έχει και μετά από πύρωση αναλύθηκαν ορυκτολογικά με περιθλασίμετρία ακτίνων X κόνεως (P-XRD) στο όργανο Siemens D500 με λυχνία Cu και μονοχρωμάτορα γραφίτη του Εργαστηρίου Οικονομικής Γεωλογίας και Γεωχημείας. Η αποτίμηση (ορυκτολογική ταυτοποίηση) των ακτινοδιαγραμμάτων που προέκυψαν, έγινε με τη χρήση του προγράμματος EVA 2.2. Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου κατά την ανάλυση ήταν 40KV – 40 mA, βήμα : 0.04 degrees, time/Step: 1 min/1 degree.

Για τη μελέτη της μικρο-δομής της ελεύθερης επιφάνειας των κόκκων του βωξίτη χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) τύπου Jeol JSM 5600 σε συνθήκες λειτουργίας: *Beam diameter* <2 μ m, *Beam current* 0.5 nA, *Accelerating voltage* 20 KV. Εξετάσθηκαν επιχρυσωμένα παρασκευάσματα ελεύθερων κόκκων βωξίτη ως έχει και βωξίτη μετά από πύρωση στις διαφορετικές θερμοκρασίες τα οποία επικολλήθηκαν σε ειδικά αγώγιμα αυτοκόλλητα πριν την εισαγωγή τους στο όργανο.

Κεφάλαιο 4ο: Αποτελέσματα

4.1 Αποτελέσματα ορυκτολογικής μελέτης του βωξίτη και επίδραση της θερμικής τροποποίησης

Στον Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι περιεκτικότητες του βωξίτη σε οξείδια, σύμφωνα με αποτελέσματα χημικής ανάλυσης τα οποία συνόδευαν το δείγμα του βωξίτη από την IMERYS. Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι ορυκτολογικές φάσεις, οι οποίες προσδιορίστηκαν στα εξεταζόμενα δείγματα με τη μέθοδο P-XRD, ενώ τα ακτινοδιαγράμματα των δειγμάτων που εξετάστηκαν πριν και μετά τη θερμική τροποποίηση απεικονίζονται στην Εικόνα 12.

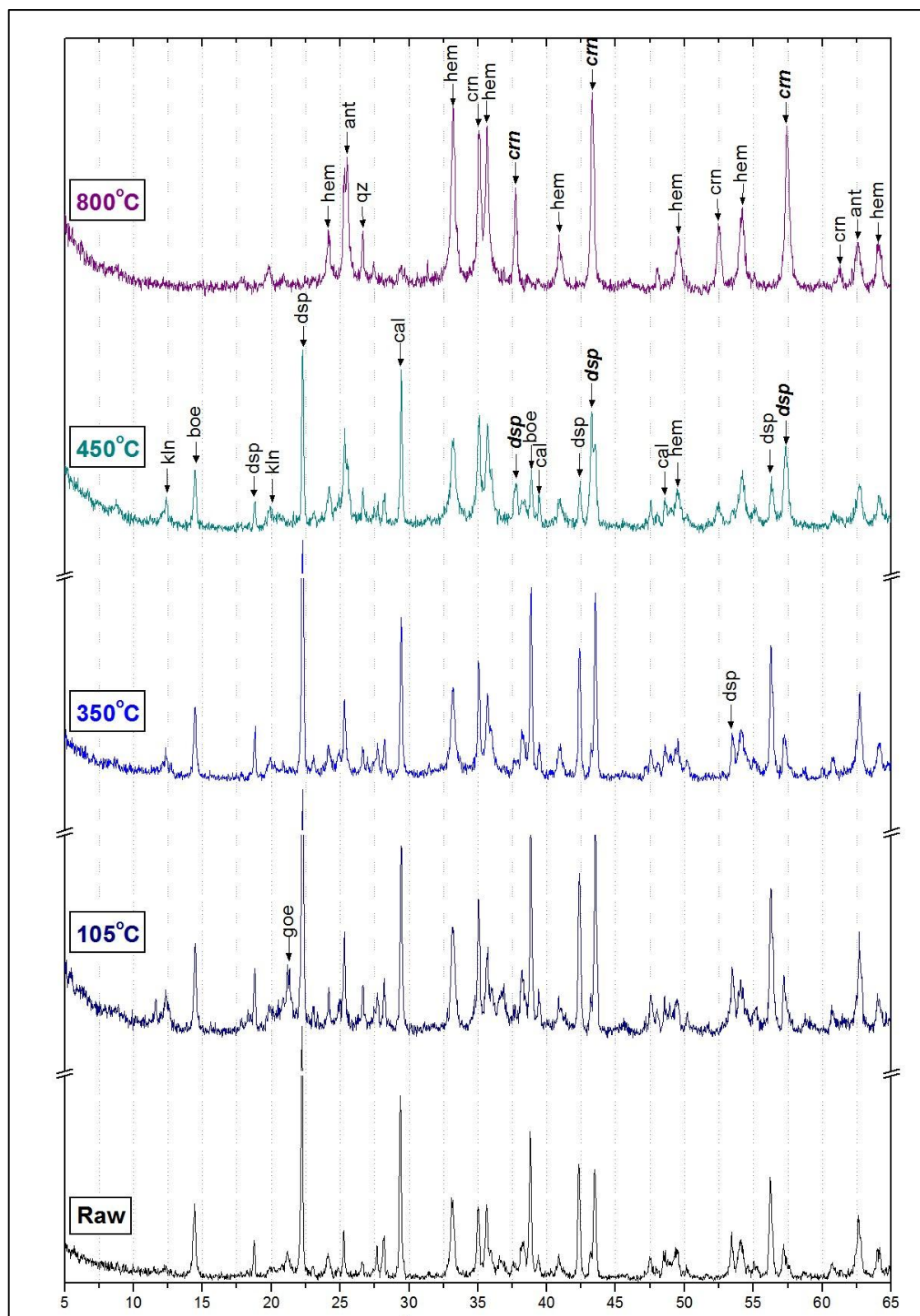
Πίνακας 4: Αποτελέσματα χημικής ανάλυσης του βωξιτικού δείγματος που εξετάστηκε.

(Πηγή: IMERYS. S.A.)

ΟΞΕΙΔΙΑ	ΠΕΡΙΕΚΤΙΚΟΤΗΤΑ
MgO	0,256%
Na ₂ O	<0,055%
Al ₂ O ₃	34,51%
SiO ₂	7,343%
K ₂ O	0,2542%
CaO	4,663%
TiO ₂	2,561%
MnO	0,0401%
Fe ₂ O ₃	19,52%

Πίνακας 5: Κύριες ορυκτολογικές φάσεις βωξιτικών δειγμάτων πριν και μετά τη θερμική τους τροποποίηση.

ΟΡΥΚΤΟΛΟΓΙΚΗ ΦΑΣΗ	ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΠΥΡΩΣΗΣ				
	RAW	105°C	350°C	450°C	800°C
Καολίνης Al ₂ Si ₂ O ₅ (OH) ₄		✓	✓	✓	
Βαιμίτης γ-AlO(OH)	✓	✓	✓	✓	
Διάσπορο α-AlO(OH)	✓	✓	✓	✓	
Γκαϊτίτης α-FeO(OH)	✓	✓			
Αιματίτης Fe ₂ O ₃	✓	✓	✓	✓	✓
Ανατάσης TiO ₂	✓	✓	✓	✓	✓
Χαλαζίας SiO ₂	✓	✓	✓	✓	✓
Κορούνδιο Al ₂ O ₃					✓
Ασβεστίτης CaCO ₃	✓	✓	✓	✓	



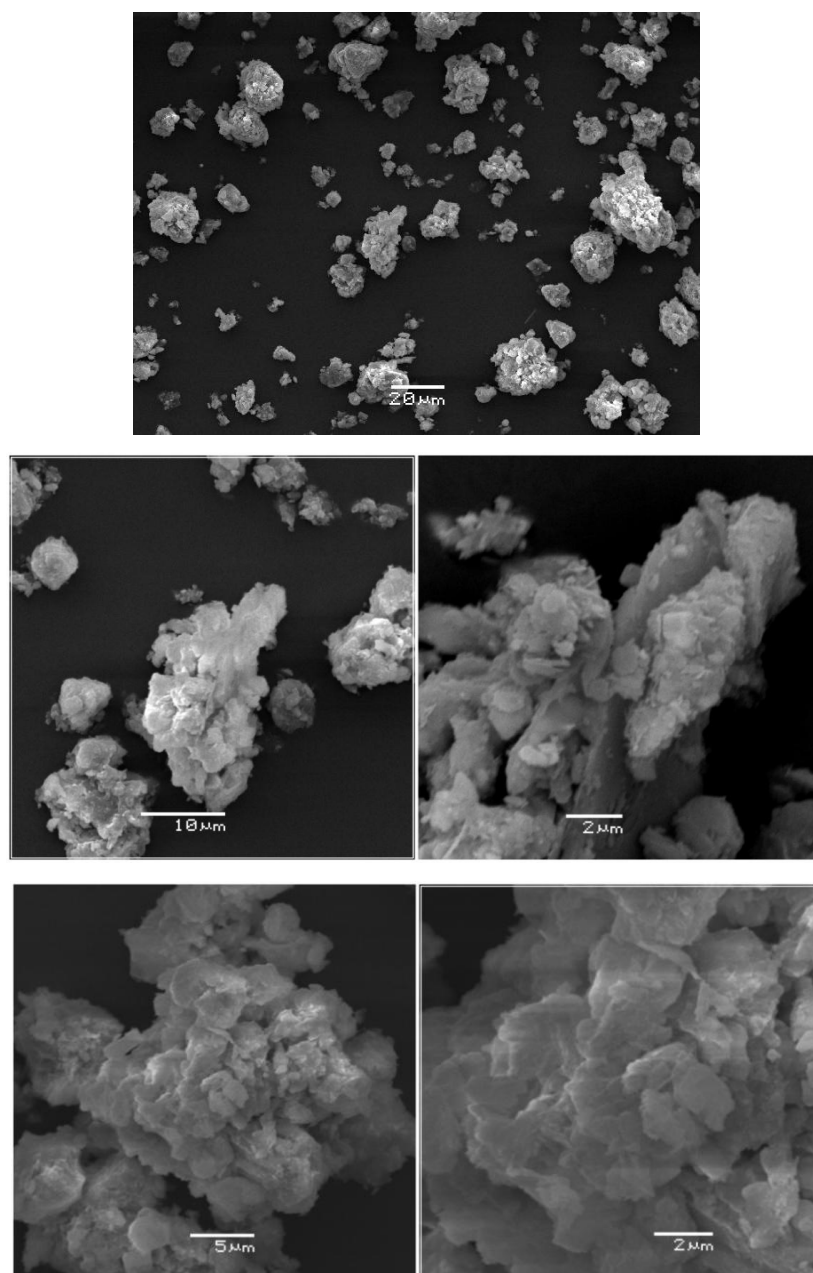
Εικόνα 12: Ακτινοδιαγράμματα δειγμάτων βωξίτη ως έχει (Raw) και μετά από θερμική τροποποίηση σε θερμοκρασίες 105, 350, 450 και 800 °C. *kln*: καολινίτης, *boe*: βαιμίτης, *dsp*: διάσπορο, *hem*: αιματίτης, *qz*: χαλαζίας, *ant*: ανατάσης *crn*: κορούνδιο, *cal*: ασβεστίτης, *goe*: γκαϊτίτης.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την μελέτη των ακτινοδιαγραμμάτων είναι τα ακόλουθα:

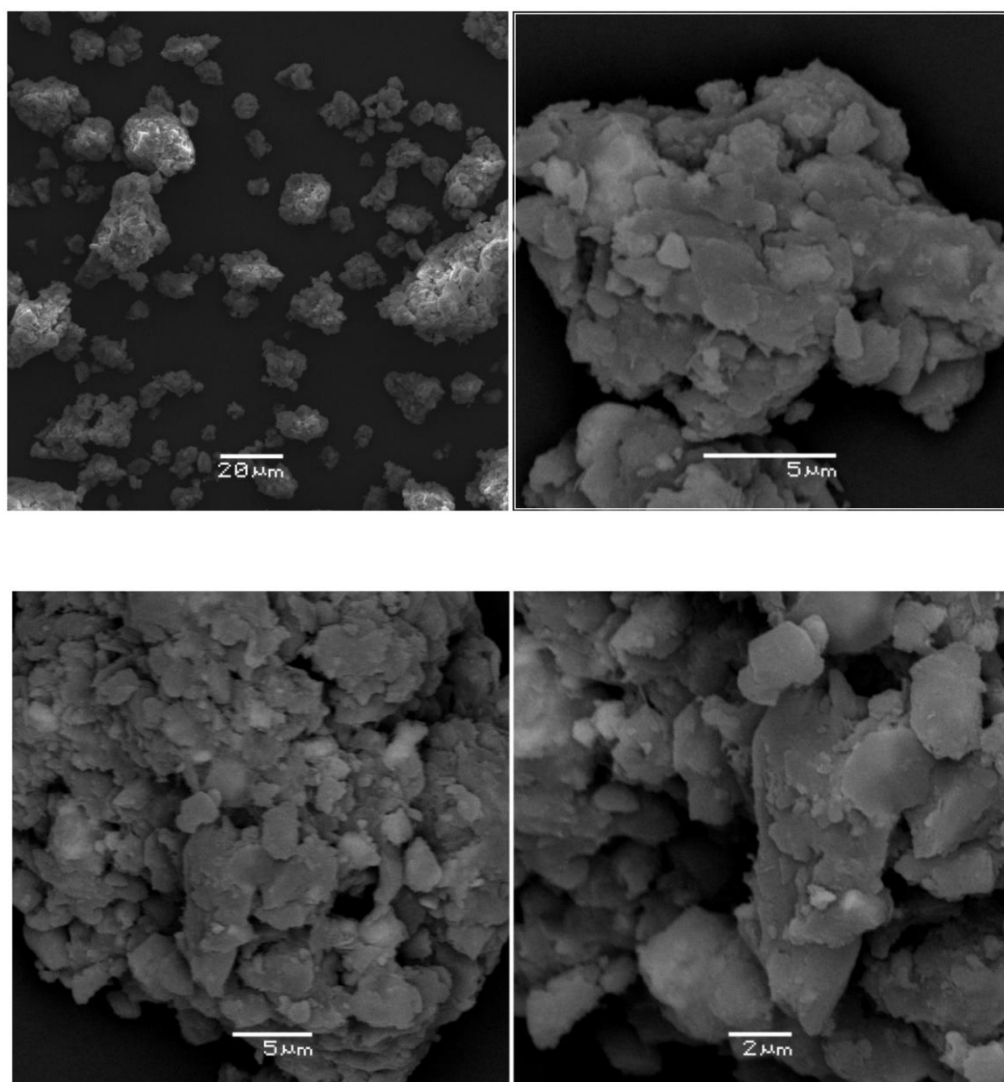
- Στους 800°C η κύρια κορυφή του καολίνη εξαφανίζεται.
- Η κύρια κορυφή του βαιμίτη στους 800°C εξαφανίζεται.
- Μετά τους 450°C η κύρια κορυφή του διασπόρου εξαφανίζεται.
- Η κύρια κορυφή του αιματίτη αυξάνεται στους 800°C, όπως επίσης και του ανατάση και του χαλαζία.
- Η κύρια κορυφή του ασβεστίτη στους 800°C εξαφανίζεται.
- Το διάσπορο στους 800°C μετατρέπεται σε κορούνδιο.
- Η κύρια κορυφή του γκαιίτη μετά τους 105°C ελαττώνεται σημαντικά.

Γενικά, σημαντικές μεταβολές στην ορυκτολογία του υλικού παρατηρούνται σε θερμοκρασίες πύρωσης > 350 °C. Στο ακτινοδιάγραμμα αυτής της θερμοκρασίας (350 °C) φαίνεται ότι σύνολο του γκαιίτη έχει μετατραπεί σε αιματίτη. Μετά από πύρωση στους 450 °C φαίνεται ότι έχει ξεκινήσει η μετατροπή των υδροξυλιωμένων φάσεων του Al σε κορούνδιο, ενώ στους 800 °C οι κρυσταλλικές φάσεις που αναγνωρίστηκαν περιορίζονται σε ορυκτά οξειδίων (αιματίτης, ανατάσης, χαλαζίας και κορούνδιο).

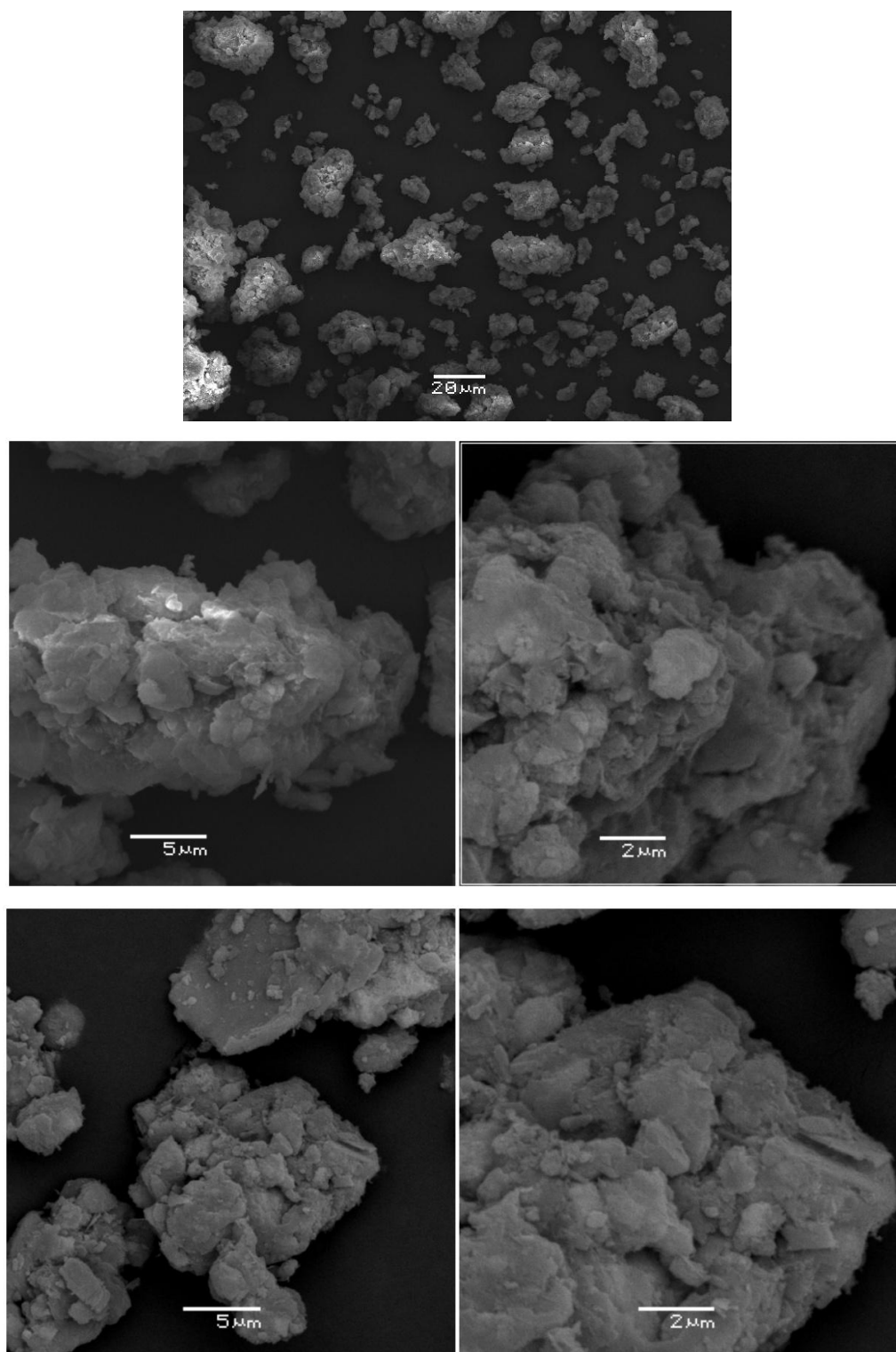
Οι μελέτη των ελεύθερων επιφανειών κόκκων στο SEM δε έδειξε να υπάρχουν σημαντικές διαφορές με αύξηση της θερμοκρασίας τροποποίησης, ωστόσο παρατηρείται μια σταδιακή συμπαγοποίηση του υλικού με δημιουργία συσσωμάτων και ελάττωση του αρχικού ποσοστού της φυλλώδους δομής, καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία (Εικ. 13- Εικ. 16).



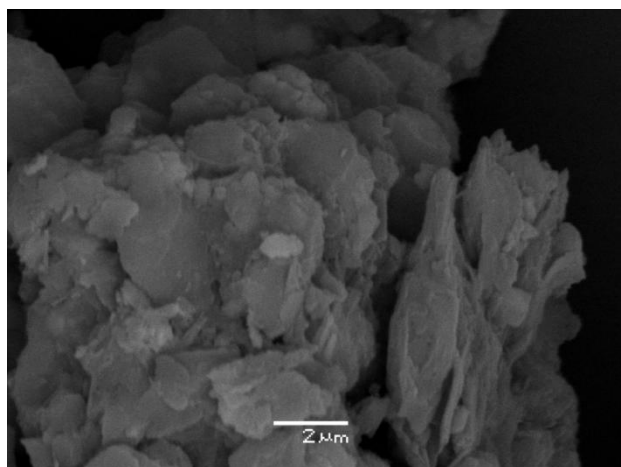
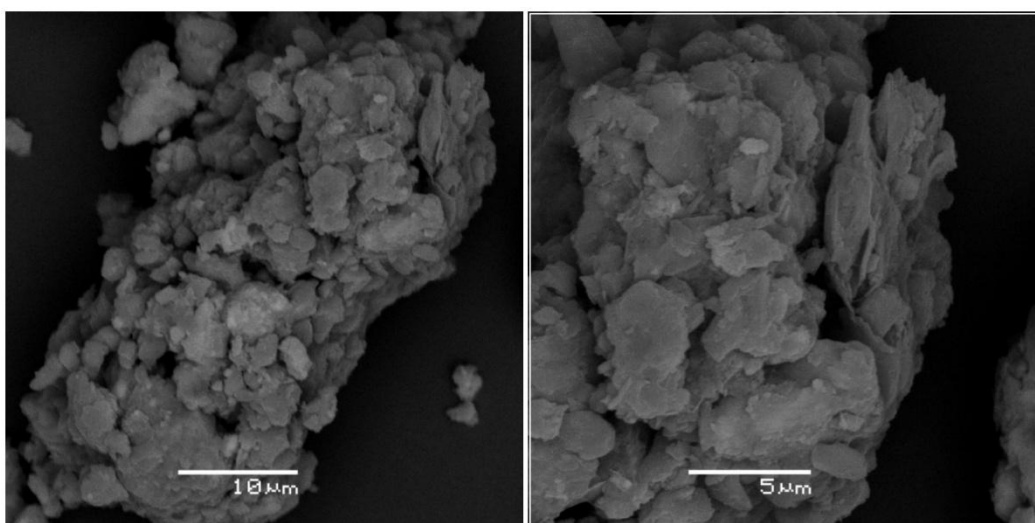
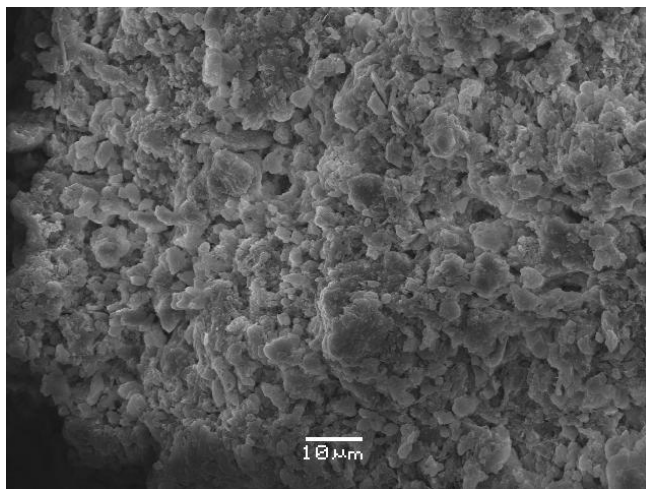
Εικόνα 13: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου βωξίτη στους 105°C.



Εικόνα 14: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου βωξίτη στους 350°C.



Εικόνα 15: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου βωξίτη στους 450°C.



Εικόνα 16: Μικροφωτογραφίες SEM στις οποίες διακρίνονται κόκκοι θερμικά τροποποιημένου βωξίτη στους 800°C.

4.2 Πειραματικά αποτελέσματα δοκιμών ενός σταδίου

4.2.1 Ποιοτικός έλεγχος αποτελεσμάτων

Στην παρούσα εργασία ο ποιοτικός έλεγχος πραγματοποιήθηκε προσδιορίζοντας την επαναληψιμότητα των μετρήσεων, η οποία ορίζεται ως η ποσοτικοποίηση των τυχαίων σφαλμάτων της εκάστοτε μέτρησης και εκφράζεται μέσω της τυπικής απόκλισης μιας σειράς επαναλαμβανόμενων μετρήσεων. Η επαναληψιμότητα της αναλυτικής μεθόδου προσδιορίστηκε μέσω της εκτέλεσης των αναλύσεων των δοκιμίων σε τριπλέτες, υπολογισμού του μέσου όρου των μετρήσεων και της τυπικής απόκλισης αυτών.

4.2.2 Επίδραση συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού

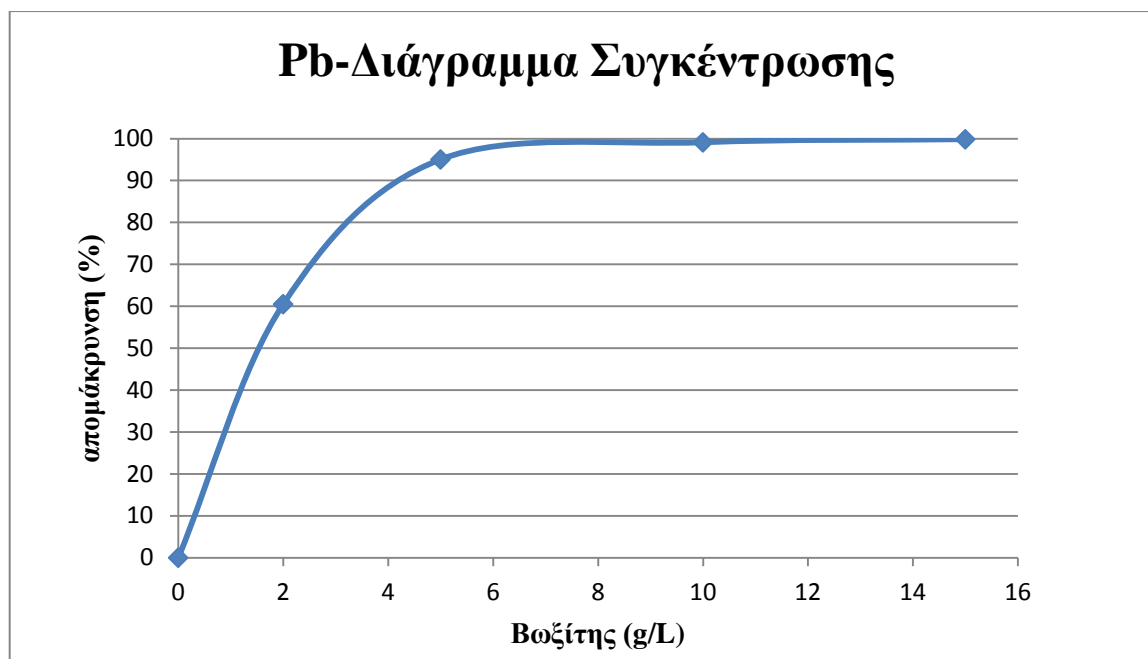
Στον Πίνακα 6 παρατίθενται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας, ενώ τα αναλυτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την ατομική απορρόφηση παρατίθενται στο Παράρτημα Γ. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα και το αντίστοιχο διάγραμμα (Εικόνα 17) που κατασκευάστηκε ακολούθως, προκύπτει ότι αυξανόμενη η συγκέντρωση του προσροφητικού υλικού στο διάλυμα οδηγεί σε μείωση της συγκέντρωσης του προς μελέτη μετάλλου (Pb). Το αποτέλεσμα που προκύπτει είναι πολύ πιθανό να οφείλεται στο ότι η αύξηση των στερεών σωματιδίων συνεπάγεται περισσότερες διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης του μολύβδου, έχοντας ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση μεγαλύτερης συνολικής συγκέντρωσης μολύβδου από τα διαλύματα.

Συμπερασματικά, αυξανόμενης της συγκέντρωσης του ορυκτού που προστίθεται στην υγρή φάση, συντελείται αύξηση του αριθμού των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης για τον ίδιο όγκο υγρής φάσης, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση της ολικής απόδοσης του συστήματος ως προς την απομάκρυνση του μολύβδου.

Για την εκτέλεση των ακόλουθων πειραμάτων προσρόφησης μολύβδου, επιλέχθηκε η προσθήκη βωξίτη σε συγκεντρώσεις 10g/L, καθώς σύμφωνα με το πρώτο πείραμα, από τη συγκέντρωση αυτή αρχίζει η ολική απομάκρυνση του μετάλλου.

Πίνακας 6: Πειραματικά αποτελέσματα ατομικής απορρόφησης-επίδραση συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού

ΑΡΙΘΜΟΣ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ	Βωξίτης (g/L)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ Pb (%)	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ Pb (SD)
B1.1	2	61,08	1,333504156
B1.2		48,18	
B1.3		72,24	
B2.1	5	95,81	0,289885035
B2.2		95,32	
B2.3		93,98	
B3.1	10	98,85	0,115902258
B3.2		99,54	
B3.3		98,92	
B4.1	15	99,67	0,043588989
B4.2		99,90	
B4.3		99,93	
B5.1 (blank)	0	0	0,387427413
B5.2 (blank)			
B5.3 (blank)			



Εικόνα 17: Επίδραση της συγκέντρωσης του βωξίτη στην απομάκρυνση μολύβδου από το υδατικό διάλυμα

4.2.3 Επίδραση χρόνου επαφής

Στον Πίνακα 7 που ακολουθεί παρατίθενται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας, ενώ τα αναλυτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την ατομική απορρόφηση παρατίθενται στο Παράρτημα Δ. Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα (Πίνακας 7) και το αντίστοιχο διάγραμμα (Εικόνα 18) που κατασκευάστηκε ακολούθως, παρατηρείται μια σταδιακή προσρόφηση του μολύβδου για το θερμικά τροποποιημένο δείγμα των 450 °C. Η ισορροπία στο σύστημα φαίνεται να επιτυγχάνεται στα 90min ανάδευσης.

Το ποσοστό προσροφημένου μετάλλου αναφέρεται στο ποσοστό του μετάλλου, το οποίο προσροφήθηκε από το ορυκτό, και δίνεται από την παρακάτω σχέση:

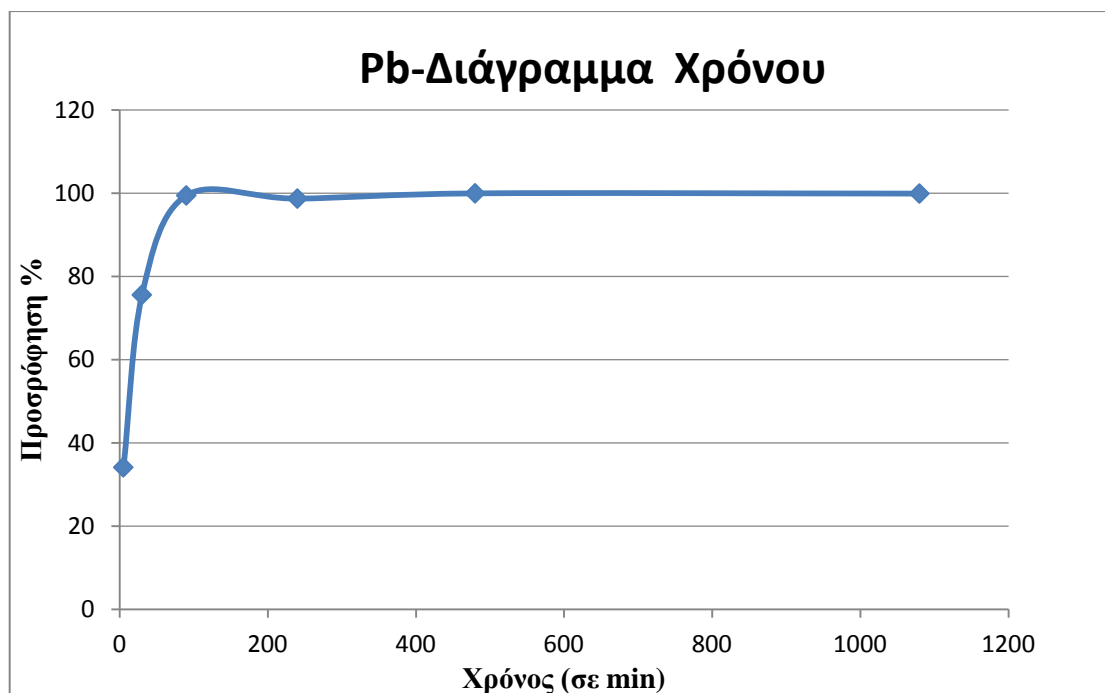
$$\text{Ποσοστό προσροφημένου μετάλλου (\%)} = \left[\frac{C_{\text{τυφλού}} - C_{\text{τελικό}}}{C_{\text{τυφλού}}} \right] \times 100$$

όπου:

- $C_{\text{τυφλού}}$: η συγκέντρωση του μολύβδου (σε mg/L) στα διαλύματα blank, που προκύπτει από τη μέτρηση στην ατομική απορρόφηση
- $C_{\text{τελικό}}$: η συγκέντρωση του μολύβδου (σε mg/L), που προκύπτει από τη μέτρηση στην ατομική απορρόφηση

Πίνακας 7: Πειραματικά αποτελέσματα

ΧΡΟΝΟΣ ΑΝΑΔΕΥΣΗΣ (min)	ΔΕΙΓΜΑ	ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΗ ΙΚΑΝΟΤΗΤΑ (mg/g)	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)
5	B6.1	1,02	1,79
	B6.2		
	B6.3		
	BBL6.1(blank)		
	BBL6.2(blank)		
	BBL6.3(blank)		
30	B7.1	2,92	1,83
	B7.2		
	B7.3		
	BBL7.1(blank)		
	BBL7.2(blank)		
	BBL7.3(blank)		
90	B8.1	2,79	4,29
	B8.2		
	B8.3		
	BBL8.1(blank)		
	BBL8.2(blank)		
	BBL8.3(blank)		
240	B9.1	3,53	3,72
	B9.2		
	B9.3		
	BBL9.1(blank)		
	BBL9.2(blank)		
	BBL9.3(blank)		
480	B10.1	3,97	4,35
	B10.2		
	B10.3		
	BBL10.1(blank)		
	BBL10.2(blank)		
	BBL10.3(blank)		
1080	B11.1	4,39	4,81
	B11.2		
	B11.3		
	BBL11.1(blank)		
	BBL11.2(blank)		
	BBL11.3(blank)		



Εικόνα 18: Επίδραση του χρόνου επαφής στην απομάκρυνση μολύβδου από το υδατικό διάλυμα

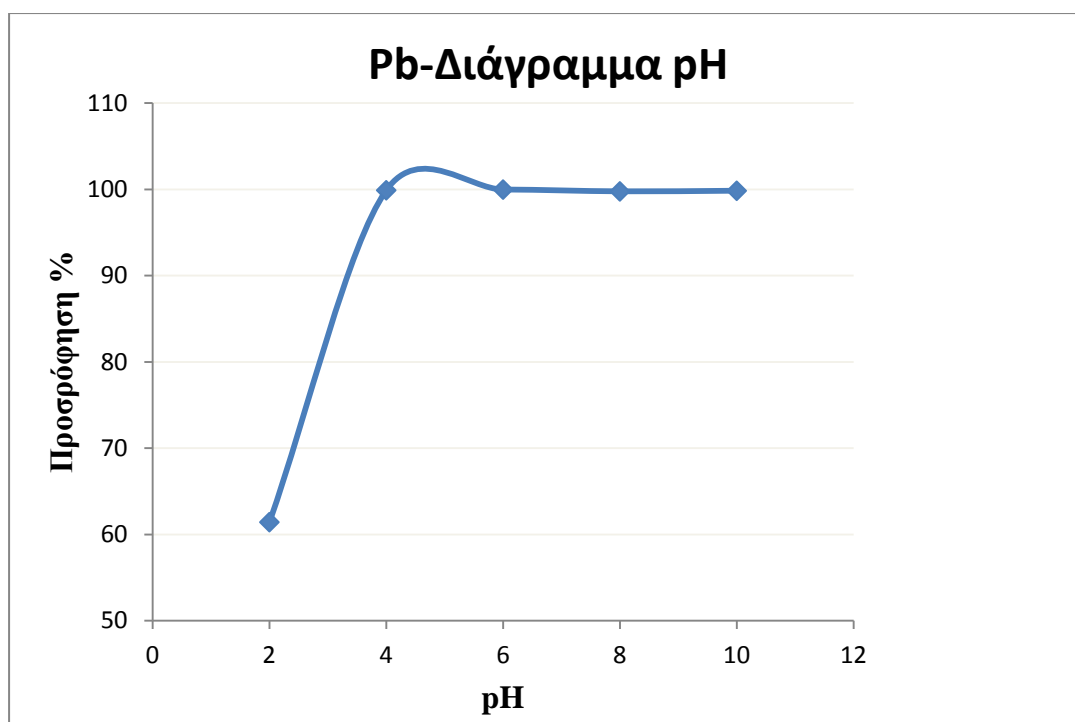
2.2.4 Επίδραση pH

Στον Πίνακα 8 που ακολουθεί παρατίθενται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας, ενώ τα αναλυτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την ατομική απορρόφηση παρατίθενται στο Παράρτημα Ε.

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα (Πίνακας 8) και το αντίστοιχο διάγραμμα (Εικόνα 19) που κατασκευάστηκε ακολούθως, συμπεραίνεται ότι η απομάκρυνση των μετάλλων με τη βοήθεια ενός προσροφητικού μέσου, εξαρτάται από την επίδραση του pH του υδατικού διαλύματος, στο οποίο φιλοξενούνται τα μεταλλικά ιόντα. Είναι γενικώς αποδεκτό, ότι η αύξηση του pH ευνοεί τη δέσμευση θετικά φορτισμένων σωματιδίων στις ενεργές θέσεις των υποστρωμάτων, εξαιτίας της ανάπτυξης και επικράτησης αρνητικού φορτίου στις θέσεις μεταβλητού φορτίου. Επιπροσθέτως, το pH επιδρά στη μορφή των μετάλλων (metal speciation) και στη σύνδεσή τους με ανόργανους υποκαταστάτες, όπως τα υδροξύλια (OH⁻), με αποτέλεσμα τη δημιουργία συμπλόκων.

Πίνακας 8: Πειραματικά αποτελέσματα

pH=2			
ΔΕΙΓΜΑ	pH	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (%)	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)
B12.1	4,113	61,42	2,45
B12.2	4,369		
B12.3	4,360		
BBL12.1(blank)	2,163		
BBL12.2(blank)	2,123		
BBL12.3(blank)	2,107		
pH=4			
ΔΕΙΓΜΑ	pH	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (%)	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)
B13.1	7,600	99,90	3,82
B13.2	7,786		
B13.3	7,882		
BBL13.1(blank)	4,273		
BBL13.2(blank)	4,131		
BBL13.3(blank)	4,199		
pH=6			
ΔΕΙΓΜΑ	pH	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (%)	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)
B14.1	7,815	99,98	3,51
B14.2	7,612		
B14.3	7,803		
BBL14.1(blank)	5,740		
BBL14.2(blank)	5,546		
BBL14.3(blank)	5,737		
pH=8			
ΔΕΙΓΜΑ	pH	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (%)	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)
B15.1	8,287	99,77	1,27
B15.2	8,440		
B15.3	8,232		
BBL15.1(blank)	8,256		
BBL15.2(blank)	8,141		
BBL15.3(blank)	8,237		
pH=10			
ΔΕΙΓΜΑ	pH	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (%)	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)
B16.1	8,266	99,84	0,22
B16.2	8,579		
B16.3	8,638		
BBL16.1(blank)	10,030		
BBL16.2(blank)	10,008		
BBL16.3(blank)	10,012		



Εικόνα 19: Επίδραση του pH στην απομάκρυνση μολύβδου από το υδατικό διάλυμα

Σε τιμές $\text{pH} < 4$, παρατηρείται ότι η απομάκρυνση των μετάλλων από το υδατικό διάλυμα είναι μικρή, γεγονός που είναι πιθανό να οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ υδρογονοκατιόντων και μεταλλικών ιόντων για τις ίδιες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Γενικότερα, η ελάχιστη προσρόφηση σε χαμηλές τιμές pH, μπορεί να οφείλεται στην παρουσία των υψηλών συγκεντρώσεων και κινητικότητας των υδρογονοκατιόντων H^+ , τα οποία ευνοούνται κατά τη διάρκεια της προσρόφησης σε σχέση με τα μεταλλικά ιόντα. Πιο συγκεκριμένα, σε χαμηλές τιμές pH, η επιφάνεια προσρόφησης περιβάλλεται από υδρογονοκατιόντα και με τον τρόπο αυτό παρεμποδίζεται η προσρόφηση του μολύβδου από το βωξίτη.

Από την άλλη, όταν το pH αυξάνεται, η επιφάνεια προσρόφησης μετατρέπεται σε λιγότερο θετική, εξαιτίας της αύξησης των OH^- , με αποτέλεσμα η ηλεκτροστατική έλξη μεταξύ των μεταλλικών ιόντων και της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου να αυξάνεται.

Η απομάκρυνση των μετάλλων είναι μεγαλύτερη όταν το pH κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 4-8. Πρέπει ωστόσο να σημειωθεί, ότι όταν το pH των υδατικών διαλυμάτων γίνεται βασικό, δηλαδή η τιμή του είναι > 8 , παρατηρείται καθίζηση των μεταλλικών στοιχείων τα οποία επικρατούν στο διάλυμα. Για τιμές του pH που κυμαίνονται μεταξύ 8-10, τα μεταλλικά στοιχεία καθιζάνουν με τη μορφή υδροξειδίων $\text{Pb}(\text{OH})_2$.

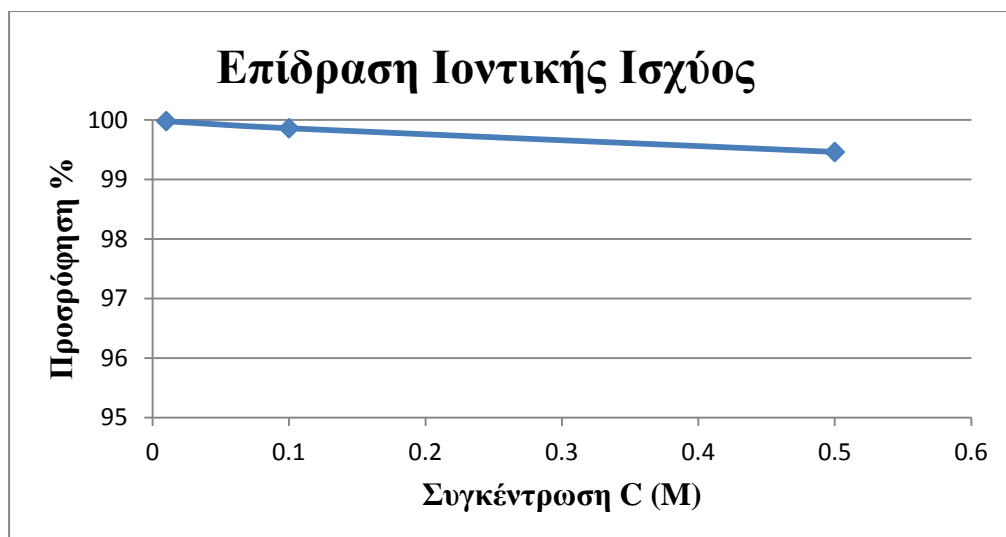
Σύμφωνα με τα ανωτέρω και τα πειραματικά αποτελέσματα, προκύπτει ότι η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του βωξίτη εμφανίζεται σε τιμές pH=4-8 του υδατικού διαλύματος, ενώ για τις τιμές του pH>8 κυριαρχεί η καθίζηση του μολύβδου κι όχι η προσρόφησή του από το βωξίτη.

2.2.5 Επίδραση ιοντικής ισχύος

Στον Πίνακα 9 που ακολουθεί παρατίθενται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας, ενώ τα αναλυτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την ατομική απορρόφηση παρατίθενται στο Παράρτημα ΣΤ.

Πίνακας 9: Πειραματικά αποτελέσματα

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ NaNO ₃ (M)	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ (%)	ΤΥΠΙΚΗ ΑΠΟΚΛΙΣΗ (SD)
B17.1	0,01	99,98	4,42
B17.2			
B17.3			
BBL17.1(blank)			
BBL17.2(blank)			
BBL17.3(blank)			
B18.1	0,1	99,86	4,57
B18.2			
B18.3			
BBL18.1(blank)			
BBL18.2(blank)			
BBL18.3(blank)			
B19.1	0,5	99,46	4,48
B19.2			
B19.3			
BBL19.1(blank)			
BBL19.2(blank)			
BB19.3(blank)			



Εικόνα 20: Επίδραση ιοντικής ισχύος στην απομάκρυνση μολύβδου από το υδατικό διάλυμα.

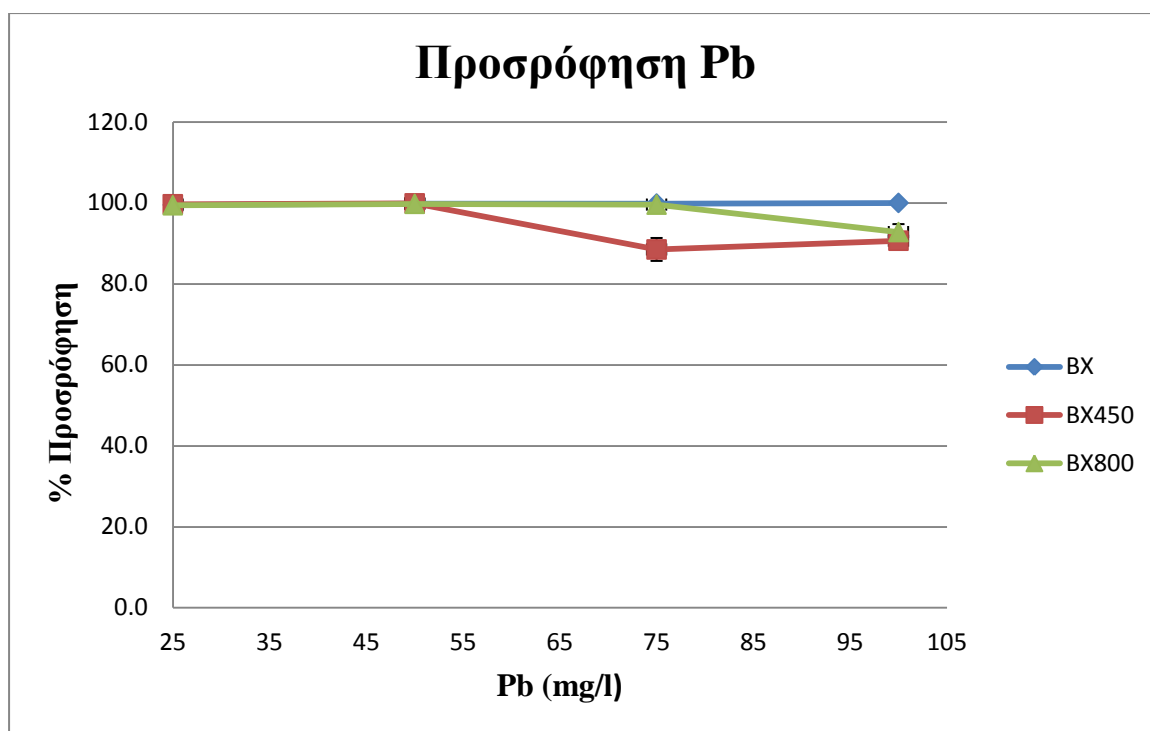
Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα (Πίνακας 9) και το αντίστοιχο διάγραμμα (Εικόνα 20) που κατασκευάστηκε ακολούθως, παρατηρείται πως η ιοντική ισχύς της υδατικής φάσης, επηρεάζει σε αρκετά μεγάλο βαθμό την έκταση της ρόφησης ενός ιόντος από μια επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, τα ενυδατωμένα κατιόντα μολύβδου στην επιφάνεια του βωξίτη, ανταλλάσσονται με μεγάλη ευκολία με τα κατιόντα του νατρίου τα οποία φιλοξενούνται στο υδατικό διάλυμα.. Η αύξηση της ιοντικής ισχύος έχει αρνητική επίδραση στο φαινόμενο της προσρόφησης του μολύβδου, παρεμποδίζοντας και ελαττώνοντας τη δέσμευση του μετάλλου εξαιτίας της ανταγωνιστικής σχέσης, η οποία ανπτύσσεται μεταξύ αυτού και του κατιόντος του άλατος (NaNO_3). Όσο αυξάνεται η συγκέντρωση του άλατος στο υδατικό διάλυμα, τόσο ελαττώνεται η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων από τον βωξίτη.

2.2.6 *Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης- Επίδραση θερμοκρασίας τροποποίησης*

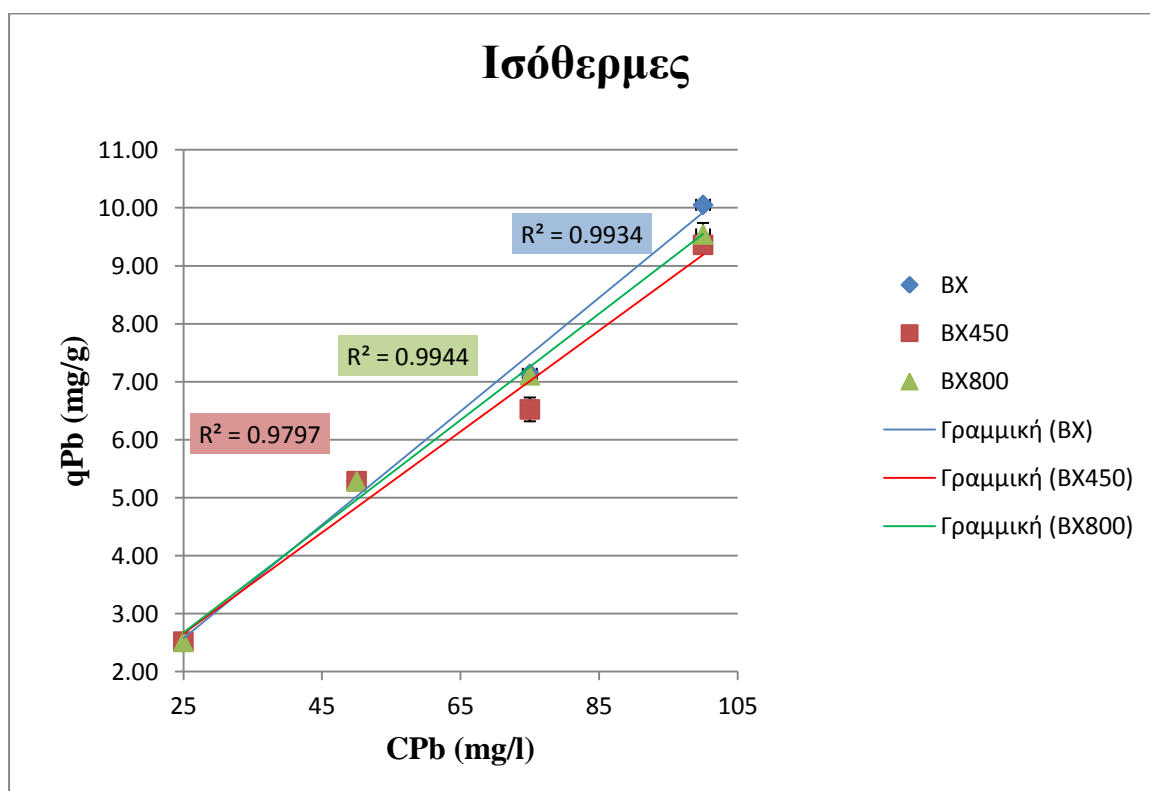
Στον Πίνακα 10 που ακολουθεί παρατίθενται τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας, ενώ τα αναλυτικά αποτελέσματα που προέκυψαν από την ατομική απορρόφηση παρατίθενται στο Παράρτημα Z.

Πίνακας 10: Πειραματικά αποτελέσματα

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Pb(NO ₃) ₂ (mg/L)	ΒΩΞΙΤΗΣ 450°C		ΒΩΞΙΤΗΣ RAW		ΒΩΞΙΤΗΣ 800°C	
	ΔΕΙΓΜΑ	S (%)	ΔΕΙΓΜΑ	S (%)	ΔΕΙΓΜΑ	S (%)
100	B20.1	90,66	B24.1	100	B28.1	92,81
	B20.2		B24.2		B28.2	
	B20.3		B24.3		B28.3	
	BLANK ₁		BLANK ₁		BLANK ₁	
	BLANK ₂		BLANK ₂		BLANK ₂	
	BLANK ₃		BLANK ₃		BLANK ₃	
75	B21.1	88,50	B25.1	99,84	B29.1	99,59
	B21.2		B25.2		B29.2	
	B21.3		B25.3		B29.3	
	BLANK ₄		BLANK ₄		BLANK ₄	
	BLANK ₅		BLANK ₅		BLANK ₅	
	BLANK ₆		BLANK ₆		BLANK ₆	
50	B22.1	99,88	B26.1	99,80	B30.1	99,77
	B22.2		B26.2		B30.2	
	B22.3		B26.3		B30.3	
	BLANK ₇		BLANK ₇		BLANK ₇	
	BLANK ₈		BLANK ₈		BLANK ₈	
	BLANK ₉		BLANK ₉		BLANK ₉	
25	B23.1	99,66	B27.1	99,51	B31.1	99,42
	B23.2		B27.2		B31.2	
	B23.3		B27.3		B31.3	
	BLANK ₀		BLANK ₁₀		BLANK ₁₀	
	BLANK ₁		BLANK ₁₁		BLANK ₁₁	
	BLANK ₁ ₂		BLANK ₁₂		BLANK ₁₂	



Εικόνα 21: Διάγραμμα προσρόφησης μολύβδου.



Εικόνα 22: Ισόθερμες καμπύλες

Σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα (Πίνακας 10) και το διάγραμμα της εικόνας 21, παρατηρούμε ότι και τα τρία δείγματα (BX, BX450 και BX800), προσροφούν μόλυβδο μέχρι και τη συγκέντρωση των 50mg/L (συγκέντρωση blank διαλυμάτων). Για τις υπολειπόμενες δύο συγκεντρώσεις των blank διαλυμάτων (75mg/L και 100mg/L) η πορεία της προσρόφησης για τα τρία διαφορετικά δείγματα διαφοροποιείται. Πιο συγκεκριμένα, ο μη θερμικά τροποποιημένος βωξίτης (BX) συνεχίζει να προσροφά μόλυβδο, ο θερμικά τροποποιημένος βωξίτης στους 450°C σταματά να προσροφά μόλυβδο παρουσιάζοντας πτωτική τάση, ενώ ο θερμικά τροποποιημένος βωξίτης στους 800°C προσροφά μόλυβδο μέχρι και τη συγκέντρωση των 75mg/L κι έπειτα παρουσιάζει πτωτική τάση. Δεδομένων των διακυμάνσεων στις μετρήσεις της ατομικής απορρόφησης που παρατηρούνται σε ορισμένες τριπλέτες δειγμάτων για τα υλικά BX450 και BX800, συμπεραίνουμε πως ο τρόπος με τον οποίο ο μόλυβδος απομακρύνεται από το διάλυμα, είναι η αύξηση της τιμής του pH με την προσθήκη του προσροφητικού μέσου (βωξίτης), η οποία προκαλεί την καθίζησή του (βλ. Παράρτημα Z).

Τέλος, από το διάγραμμα της εικόνας 22, παρατηρείται πως η προσρόφηση είναι γραμμική και δεν ταυτίζεται με κανέναν από τους γνωστούς τύπους ισοθερμών (βλ. Κεφάλαιο 2^ο).

Κεφάλαιο 5ο: Συμπεράσματα & Προτάσεις

5.1 Συμπεράσματα

Η παρούσα εργασία έδωσε χρήσιμα και ενδιαφέροντα αποτελέσματα, τα οποία σε συνδυασμό με εκείνα προηγούμενων μελετών (Ayooob et al., 2007; Mohapatra et al., 2008; Alshaebi et al., 2010 κ.ά.), είναι δυνατό να συμβάλουν στη δημιουργία μιας πλήρους εικόνας όσον αφορά την κατανομή των κατιόντων μολύβδου μεταξύ υδατικών διαλυμάτων και βωξίτη.

Με την εφαρμογή του βωξίτη σε πρότυπα μονοστοιχειακά υδατικά διαλύματα, πραγματοποιήθηκε μια προσπάθεια διερεύνησης του υλικού, όχι μόνο ως προς την αποδοτικότητά του ως δεσμευτικός παράγοντας βαρέων μετάλλων, η οποία είναι γνωστή από παλαιότερες μελέτες (χρήση βωξίτη για απομάκρυνση αρσενικού τόσο από υδάτινα περιβάλλοντα όσο και από το έδαφος), όσο και ως προς την επίδραση της θερμικής του επεξεργασίας στην προσροφητική ικανότητα αυτού. Επιπροσθέτως, πραγματοποιήθηκε σύγκριση της προσροφητικής απόδοσης ανάμεσα στα θερμικά επεξεργασμένα δείγματα, καθώς επίσης και διερεύνηση της επίδρασης παραμέτρων όπως η συγκέντρωση του προσροφητικού μέσου, ο χρόνος της αλληλεπίδρασης, το pH του υδατικού μέσου, η ιοντική ισχύς του διαλύματος και η συγκέντρωση του μεταλλικού στοιχείου στο διάλυμα (μόλυβδος), στην προσροφητική ικανότητα του βωξίτη.

Σύμφωνα με τα πειραματικά αποτελέσματα τόσο ο ακατέργαστος βωξίτης (raw material), όσο και τα βωξιτικά δείγματα τα οποία ενεργοποιήθηκαν με θέρμανση στους 450°C και στους 800°C, είναι εφικτό να απομακρύνουν αποτελεσματικά μεταλλικά ιόντα Pb^{2+} από τα υδατικά διαλύματα.

Από τα πειραματικά αποτελέσματα, προκύπτουν τα παρακάτω:

- Η αύξηση της συγκέντρωσης του προσροφητικού υλικού στο διάλυμα προκαλεί ελάττωση της συγκέντρωσης μολύβδου, γεγονός το οποίο πολύ πιθανώς οφείλεται στην αύξηση των στερεών σωματιδίων, η οποία οδηγεί σε περισσότερες διαθέσιμες θέσεις για την προσρόφηση του μετάλλου. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση περισσότερης συνολικής συγκέντρωσης μετάλλου από τα υδατικά διαλύματα. Η πιο αποτελεσματική συγκέντρωση βωξίτη, η οποία επιφέρει και τη μέγιστη απομάκρυνση μολύβδου από το διάλυμα, είναι 10g/L.
- Η απομάκρυνση των μετάλλων με τη χρήση ενός προσροφητικού υλικού εξαρτάται από την επίδραση του pH του υδατικού διαλύματος, στο οποίο φιλοξενούνται τα

μεταλλικά ιόντα. Για τις τιμές pH=2-4, παρατηρούμε ότι η απομάκρυνση του μολύβδου από το υδατικό διάλυμα είναι μικρή. Αυτό μπορεί να οφείλεται στον ανταγωνισμό μεταξύ των υδροξονίων H_3O^+ και των μεταλλικών ιόντων για τις ίδιες ενεργές θέσεις προσρόφησης. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του βωξίτη παρατηρείται για τιμές pH=4-8 του υδατικού διαλύματος. Σε τιμές pH=10 ως επί το πλείστον επικρατεί η καθίζηση του μολύβδου, παρά η προσρόφηση του από το βωξίτη.

- Γενικά, παρατηρείται μια σταδιακή προσρόφηση του μολύβδου για το θερμικά τροποποιημένο δείγμα των 450°C. Η ισορροπία στο σύστημα φαίνεται να επιτυγχάνεται στα 90min ανάδευσης.
- Η αύξηση της ιοντικής ισχύος φαίνεται να έχει αρνητική επίδραση στη διαδικασία της προσρόφησης, παρεμποδίζοντας και ελαττώνοντας τη δέσμευση των μετάλλων, εξαιτίας της ανταγωνιστικής σχέσης η οποία αναπτύσσεται μεταξύ του προς δέσμευση μεταλλικού ιόντος και του κατιόντος του άλατος ($NaNO_3$), προκειμένου να καταλάβουν τις διαθέσιμες ενεργές θέσεις. Όσο αυξάνει η συγκέντρωση του άλατος στο υδατικό διάλυμα, τόσο ελαττώνεται η προσρόφηση των μεταλλικών ιόντων από τον βωξίτη, εξαιτίας του ανταγωνισμού που επικρατεί με τα ιόντα του Na^+ .

Σύμφωνα με τα ανωτέρω αποτελέσματα της πειραματικής έρευνας, καθίσταται εμφανές ότι ο βωξίτης διαθέτει την ικανότητα να συμπεριφέρεται ως δεσμευτικός παράγοντας ιόντων δισθενούς μολύβδου τα οποία υπάρχουν σε υδατικά διαλύματα, μέσω της συνδυαστικής διεργασίας της προσρόφησης, ιοντοανταλλαγής και καθίζησης.

5.2 Προτάσεις για συνέχιση της έρευνας

Προκειμένου να συνεχιστεί η έρευνα που έχει ως αντικείμενο την απόδοση θερμικά τροποποιημένου βωξίτη στην απορρόφηση μολύβδου από υδατικά διαλύματα, παρατίθενται οι ακόλουθες προτάσεις:

- Εξέταση πιθανής εκρόφησης των προσροφημένων ιόντων των προς μελέτη βαρέων μετάλλων κατόπιν μεταβολής των φυσικοχημικών συνθηκών

- Μελέτη της ικανότητας προσρόφησης και άλλων στοιχείων-μετάλλων, εκτός από τον μόλυβδο που εξετασθηκε στην παρούσα εργασία και το αρσενικό που εξετάστηκε σε παλαιότερες μελέτες, όπως Cu, Zn, Cd, Ni κ.ά.
- Εκτός από την προσροφητική ικανότητα του βωξίτη μετά από θερμική του τροποποίηση, θα μπορούσε να εξετασθεί η προσροφητική ικανότητα αυτού και έπειτα από χημική του τροποποίηση.
- Προσδιορισμός της προσροφητικής ικανότητας του βωξίτη κατόπιν επίδρασης πρόσθετων παραγόντων, όπως για παράδειγμα της κοκκομετρίας.
- Εφαρμογή της μεθοδολογίας αυτής εκτός από πρότυπα υδατικά διαλύματα και σε φυσικά υδατικά διαλύματα, τα οποία είναι πολυστοιχειακά, και έχουν υποστεί ρύπανση από βαρέα μέταλλα, όπως για παράδειγμα σε βιομηχανικά απόβλητα.

Βιβλιογραφία

ΞΕΝΗ

- ALTUNDOGAN, H.S., ALTUNDOGAN, S., TUMAN, F. AND BILDIK, M. (2002). Arsenic Removal from Aqueous Solution by Adsorption on Activated Red-Mud, Waste Manage, vol. 22, p. 357-363, 34.
- AYOOB, S., GUPTA, A.K., BHAKAT, P.B. (2007). Performance Evaluation of Modified Calcined Bauxite in the Sorptive Removal of Arsenic(III) from Aqueous Environment. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 293 247-254
- AYOOB, S., GUPTA, A.K., BHAKAT, P.B. (2007). Analysis of Breakthrough Developments and Modeling of Fixed Bed Absorption System for As(V) Removal from Water by Modified Calcined Bauxite (MCB), Separation and Purification Technology 52 430-438.
- BHAKAT, P.B., GUPTA, A.K., AYOOB, S., KUNDU, S., (2006). Investigations on Arsenic(V) Removal by Modified Calcined Bauxite. Colloids and Surf, 281: 237-245.
- BODEK I., LYMAN W.J., REEHL W.F., ROSENBLATT D.H. (1998). Environmental Inorganic Chemistry: Properties, Processes and Estimation Methods, Pergamon Press, USA.
- CALLAHAN, M.A., SLIMAK, M.W., AND GABEL, N.W. (1979). Water-Related Environmental Fate of 129 Priority Pollutants, Vol. 1, Introduction and Technical Background, Metals and Organics, Pesticides and PCBs. Report to U.S. EPA, Office of Water Planning and Standards, Washington, D.C.
- CARIM, A.H., (1997). Conversion of Diaspore to Corundum: A New α -Alumina Transformation Sequence. J. Am. Ceram. Soc., 80 [10] 2677-80.
- CHANG, L.W., ed. (1996). Toxicology of Metals. CRC Lewis Publishing, Boca Raton, FL.
- CHANG, L.W, COCKERHAM, L.G (1994). Toxic Metals in the Environment. In: COCKERHAM, L.G., SHANE, B.S., eds. Basic Environmental Toxicology. CRC Press, Boca Raton, F.L.: 109-132.
- CHOROVER, J. & BRUSSEAU, M.L., (2009). Kinetics of Sorption-Desorption”, in Kinetics of Water-Rock Interaction, eds. S. L. Brantley, J. D. Kubicki & A. F. White, 109-149. New York: Springer.
- CLARKSON, T.W (1987). Metal Toxicity in the Central Nervous System. Environ Health Perspect, 75: 59-64.
- CORNELL, R.M., SCHWERTMANN, U., (1996). The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses. VCH Weinheim, Berlin.
- EBY, G. N., (2003). “Principles of Environmental Geochemistry” , p. 441-459.
- ESSINGTON, M.E., (2004). Soil and Water Chemistry. Boca Raton, FL: CRC Press.

- FLEMING, H.L., (1990). Water Treatment Products and Processes. Ibid, 263.
- FLEMING, H.L., GOODBOY, K.P., (1990). Selective Adsorption Processes. Alumina Chemicals, Science and Technology Hand Book, L. D. Hart (Editor), The American Ceramic Society Inc. Westerville, Ohio, 251.
- FURNESS, R.W., RAINBOW, P.S., eds (1999). Heavy Metals in the Marine Environment. CRC Press, Boca Raton, FL, 1990; TESSIER, A., TURNER, D.R., eds. Metal Speciation and Bioavailability in Aquatic Systems. IUPAC Series. John Wiley & Sons, Chi Chester.
- FURST, A. (1987). Toward Mechanism of Metal Carcinogenesis. In: FISSHBEIN, L., FURST, A., eds. Biological Effects of Metals. Plenum Press, New York: 295-327.
- GAMALETOS P., GODELITSAS A., KUZMIN A., LAGOS M., XANTHOS S., MERTZIMEKIS T., GOETTLICHER J., STEININGER R., ZARKADAS C., KOMELKOV A., PONTIKES Y. & ANGELOPOULOS G. (2013). New Insights into Environmental Characterization of Bauxite Residues (Red Mud) from Greece. Mineralogical Magazine, 77(5) 1136.
- GREENWOOD, N.N., EARNSHAW, A., (1984). Chemistry of Elements, Pergamon Press, Oxford (Chapter 13).
- GUPTA, V.K., SAINI, V.K., JAIN, N., (2005). Adsorption of As(III) from Aqueous Solutions by Iron Oxide-Coated Sand, J. Colloid Interf. Sci. 288 (1) 55-60.
- GUSTAFSSON, J.P. AND JACKS, G. (1995). Arsenic Geochemistry in Forest Soil Profiles as Revealed by Solid-Phase Studies. Applied geochemistry, 10, 307-315.
- HAYES, J.A. (1989). Metal Toxicity. In: MARQUIS, J.A., ed. A Guide to General Toxicology. KARGER, New York: 179-189.
- JOSHI, A. & CHAUDHURI, M., (1996). "Removal of Arsenic from Groundwater by Iron Oxide-Coated Sand". J. Environ. Eng., ASCE, 122, 769-771.
- KINNIBURGH, D.G., JACKSON, M.L., AND SYERS, J.K. (1976). "Adsorption of Alkaline Earth, Transition and Heavy Metal Cations by Hydrous Oxide Gels of Iron and Aluminium", Soil Sci. Soc. Am. J., 40: 796-800.
- KURIAKOSE, S., SINGH, T.S., PANT, K.K., (2004). Adsorption of As(III) from Aqueous Solution onto Iron Oxide Impregnated Activated Alumina, Water Qual. Res. J. Can. 39 (3) 258-266.
- LANDERS, M., GILKES, R.J., WELLS, M. (2009). Dissolution Kinetics of Dehydroxylated Nickeliferous Goethite from Limonitic Lateritic Nickel Ore. Applied Clay Science 42, 615-624.
- LIU, C.-J., ZHANG, N., SUN, H., ZHANG, J., AND LI, L., (2011). "Structural Investigation Relating to the Cementitious Activity of Bauxite Residue-Red Mud", Cement and Concrete Research, vol. 41, no. 8, pp. 847-853.

- LOMBI, E., ZHAO, F.-J., ZHANG, G., SUN, B., FITZ, W., ZHANG, H., MCGRATH, S.P., (2002). In situ Fixation of Metals in Soils Using Bauxite Residue: Chemical Assessment. *Environmental Pollution* 118 435-443.
- MISHRA, S.P., MOHAPATRA, D., MISHRA, D., CHATTOPADHYAY, P., CHAUDHURY, G.R., DAS, R.P., (2014). Arsenic Adsorption on Natural Minerals. *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2) 350-359.
- MOHAPATRA, D., MISHRA, S.P., PARK, K.H., (2008). A Laboratory Scale Study on Arsenic(V) Removal from Aqueous Medium Using Calcined Bauxite on *Journal of Environmental Sciences* 20 683-689.
- NOLL, K.E., GOUNARIS, V., HOU, W., (1992). *Adsorption Technology for Air and Water Pollution Control*, Thomas and Clark, USA.
- NORBERG, G.F. GOYER, R.A., CLARKSON, T.W (1985). Impact of Effects of Acid Precipitation on Toxicity of Metals. *Environ Health Perspect*, 63: 169-180.
- NRIAGU, J.O., PACYNA, J.M (1988). Quantitative Assessment of Worldwide Contamination of Air, Water and Soils by Trace Metals. *Nature*, 333: 134-139.
- PIERCE, M.L. AND MOORE, C.B. (1982). Adsorption of Arsenite and Arsenate on Amorphous Iron Oxyhydroxides. *Water Research*, 16, 1247-1253.
- RASHED, M. N., (2001). "Lead Removal from Contaminated Water Using Mineral Adsorbents", *The Environmentalist*, 21: 187-195.
- SKOOG, D.A., HOLLER, F.J., NIEMAN, T.A., (2002). «Αρχές της Ενόργανης Ανάλυσης», Εκδόσεις Κωσταράκη, Αθήνα.
- SMITH, E., NAIDU, R. AND ALSTON, A.M. (1998). Arsenic in the Soil Environment. *Advances in Agronomy*, 64, 149-195.
- STOHS, S.J., BAGCHI, D. Oxidative Mechanisms in the Toxicity of Metals. *Free Rad Biol Med*, 195, 18: 321-336.
- STUMM, W., MORGAN, J.J., (1996). *Aquatic Chemistry*, third ed., Wiley, New York, p. 780.
- VOLESKY, B., (1990). "Biosorption of Heavy Metals", CRC Press.
- US EPA (1997). *Engineering Bulletin: Technology Alternatives for the Remedation of Soils Contaminated with As, Cd, Cr, Hg and Pb*, EPA/540/5-97/500. Cincinnati, OH: U.S. Environmental Protection Agency, Office of Research and Development.

ΕΛΛΗΝΙΚΗ

- ΑΡΓΥΡΑΚΗ, Α., (2013). Αναλυτική Γεωχημεία, Σημειώσεις μαθήματος. ΕΚΠΑ, Αθήνα.
- ΒΑΛΑΒΑΝΙΔΗΣ, Α., (1999). «Ο Ρόλος των Μετάλλων σε Μηχανισμούς Οξειδωτικών Βλαβών στο DNA των Κυττάρων και Προαγωγή των Κακοήθων Νεοπλασιών». Ελληνική Ογκολογία, 35: 110-120.
- ΒΑΜΒΑΣΑΚΗΣ, Ι. (2007). «Μελέτη Ρόφησης ΒΤΕΧ και ΜtΒΕ σε Διατομική Γη», Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά.
- ΒΛΑΧΟΓΙΑΝΝΗΣ, Θ., ΒΑΛΑΒΑΝΙΔΗΣ, Θ., (2010). «Δοκιμασίες Τοξικότητας και Οικοτοξικότητας σε Υδρόβιους Οργανισμούς», Πανεπιστήμιο Αθηνών.
- ΓΕΝΤΕΚΑΚΗΣ, Ι. (2002): «Εργαστηριακές Ασκήσεις Φυσικοχημείας», Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, Χανιά.
- ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΣ, Ε., (2007). «Φυσικοχημική Μελέτη Αλληλεπιδράσεων Οργανικών Ρύπων και Βαρέων Μετάλλων στη Διεπιφάνεια Υγρού-Στερεού», Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων.
- ΚΑΤΕΡΙΝΟΠΟΥΛΟΣ, Α., ΣΤΑΜΑΤΑΚΗΣ, Μ., (2005). «Εφαρμοσμένη Πετρολογία και Βιομηχανικά Ορυκτά», ΕΚΠΑ, Αθήνα.
- ΚΕΛΕΠΕΡΤΖΗΣ, Α.Ε., (2002). «Εφαρμοσμένη Γεωχημεία», Μακεδονικές Εκδόσεις, Αθήνα.
- ΚΟΥΙΜΤΖΗ, Θ., ΦΥΤΙΑΝΟΥ, Κ., ΣΑΜΑΡΑ-ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΥ, Κ., (1998). «Χημεία Περιβάλλοντος», University Studio Press, Θεσσαλονίκη, σελ. 233.
- ΛΕΚΚΑΣ, Δ.Θ., (1996). «Περιβαλλοντική Μηχανική Ι: Διαχείριση Υδατικών Πόρων, Technograph, Αθήνα, σελ. 507.
- ΜΑΣΤΟΡΗΣ, Κ. Ι. (1971). «Παρατηρήσεις επί της Παλαιογεωγραφίας της Ζώνης Παρνασσού-Γκιώνας και της Γενέσεως και Τάσεως Μεταβολής της Ποιότητας των Βωξίτικων Κοιτασμάτων Αυτής».
- ΜΕΣΣΗΝΗ, Σ. Π. (2014). «Απόδοση Θερμικά Τροποποιημένης Ατταπουλγικής Αργίλου στην Απορρόφηση Μολύβδου και Χαλκού από Υδατικά Διάλυμα», Διπλωματική Εργασία, ΕΚΠΑ.
- ΜΠΟΥΤΣΗ, Π. Ζ. (2014). «Χρήση Θερμικά Κατεργασμένου Βωξίτη στην Σταθεροποίηση Δυνητικά Επικίνδυνων Βαρέων Μετάλλων στο Έδαφος», Διπλωματική Εργασία, ΕΚΠΑ.
- ΠΑΠΑΝΙΚΟΛΑΟΥ, Ι. Δ. (2015). «Γεωλογία της Ελλάδας», Εκδόσεις Πατάκης, Αθήνα.
- ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ, Ν. (2007). «Τεχνική Φυσικών Διεργασιών», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά.
- ΠΕΡΡΑΚΗ, Θ., (1996). «Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα», Σημειώσεις ΕΜΠ.
- ΤΣΙΡΑΜΠΙΔΗΣ, Α., (2006). «Πετρολογία Ιζηματογενών Πετρωμάτων», ΑΠΘ.

ΙΣΤΟΣΕΛΙΔΕΣ

http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_C01_Pb.htm

http://www.chem.uoa.gr/quali/quali_menu.htm

http://www.chem.uoa.gr/chemicals/chem_Al2O3.htm

<http://users.ntua.gr/kavvadas/Books/Env%20Geotechnics/Ch-4.pdf>

http://www.geo.auth.gr/courses/gmo/gmo645y/pdf_theory/boxites.pdf

Παράρτημα Α: Θερμική επεξεργασία βωξίτη

I. Εργαστηριακά σκεύη:

- Φούρνος υψηλών θερμοκρασιών
- Πυρίμαχο σκεύος
- Ξηραντήρας

II. Διαδικασία:

- 1) Ζύγιση 50g βωξίτη και τοποθέτησή του σε πυρίμαχο σκεύος
- 2) Τοποθέτηση του βωξίτη στο φούρνο και πύρωσή του σε θερμοκρασίες 450°C και 800°C για 4h
- 3) Παραμονή του υλικού εντός του φούρνου για 24h με κλειστό θερμοστάτη, προκειμένου να επιτευχθεί σταδιακή ψύξη του
- 4) Τοποθέτηση των δειγμάτων βωξίτη σε ξηραντήρα έως ότου χρησιμοποιηθούν

Παράρτημα Β: Παρασκευή πρότυπου υδατικού διαλύματος μολύβδου συγκέντρωσης 50mg/L

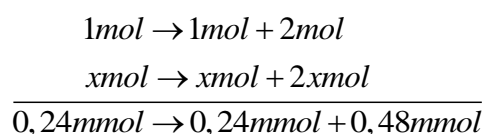
I. Εργαστηριακά σκεύη

- ζυγός ακριβείας
- νιτρικός μολύβδος [Pb(NO₃)₂]
- ογκομετρική φιάλη των 1000ml
- υδροβολέας
- δισαπεσταγμένο νερό

II. Διαδικασία

Γνωρίζουμε ότι:

- $Mr_{Pb(NO_3)_2} = 331,2 \text{ g/mol}$
- $Ar_{Pb} = 207,2$
- $c_{\delta\mu Pb} = 50 \text{ mg/L}$



Οπότε, σύμφωνα με την παραπάνω αντίδραση και τον ακόλουθο τύπο:

$$n = \frac{m}{Mr} \Leftrightarrow m = n \cdot Mr$$

θα έχουμε ότι:

$$m = 0,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot 331,2 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 0,08 \text{ g}$$

Έτσι, ακολουθήθηκε η εξής διαδικασία:

- 1) Ζύγιση 0,08g Pb(NO₃)₂ στο ζυγό ακριβείας και τοποθέτησή τους σε ογκομετρική φιάλη των 1000ml
- 2) Προσθήκη δισαπεσταγμένου νερού με τη χρήση υδροβολέα ως την χαραγή της φιάλης
- 3) Τέλος, πολύ καλή ανακίνηση της φιάλης ούτως ώστε να διαλυθεί πλήρως η στερεή ουσία

➡ **Σημείωση:** Όπου $0,24 \text{ mmol} = \frac{50 \text{ mg/L}}{207,2}$ και $0,24 \text{ mmol} = 0,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$

Παράρτημα Γ: Επίδραση συγκέντρωσης προσροφητικού υλικού

I. Εργαστηριακά σκεύη

- Ζυγός ακριβείας
- Κωνικές φιάλες των 100ml
- Πιπέτα των 10ml
- Τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης
- Θερμοθάλαμος
- Σύστημα διήθησης υπό κενό
- Ποτήρια ζέσεως των 100ml
- Πεχάμετρο
- Αγωγιμόμετρο
- Δοκιμαστικοί σωλήνες

II. Διαδικασία

- 1) Ζύγιση 0/ 0,1/ 0,25/ 0,5/ 0,75g θερμικά κατεργασμένου στους 450°C βωξίτη και τοποθέτησή τους σε κωνικές φιάλες
- 2) Προσθήκη με τη βοήθεια της πιπέτας 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου συγκέντρωσης 50mg/L σε κάθε φιάλη
- 3) Τοποθέτηση των δειγμάτων σε θερμοθάλαμο με σταθερή θερμοκρασία 22°C και ανάδυσή τους σε τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης για 4h
- 4) Μετά το πέρας της ανάδευσης, διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτησή τους σε ποτήρια ζέσεως των 100ml
- 5) Μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας με τη βοήθεια του πεχάμετρου και του TDS με τη βοήθεια του αγωγιμόμετρου
- 6) Κατόπιν, τοποθέτηση των δειγμάτων σε δοκιμαστικούς σωλήνες
- 7) Ανάλυση των δειγμάτων με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS) προκειμένου να μετρηθεί ο μολύβδος

III. Πειραματικά αποτελέσματα

ΔΕΙΓΜΑ	ΒΩΞΙΤΗΣ (g/L)	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (ppm)	Pb (mg/L) AAS
B1.1	0	0	5,75	20,2	79,28	30,3
B1.2	0	0	5,46	20,0	67,47	28,75
B1.3	0	0	5,29	19,7	63,11	32,6
B2.1	2	0,1003	5,75	20,2	148,8	5,87
B2.2	2	0,1007	5,59	20,1	132,2	7,65
B2.3	2	0,1004	5,69	20,1	130,6	8,48
B3.1	5	0,2501	6,3	19,9	231,8	1,28
B3.2	5	0,2500	6,3	19,7	226,4	1,43
B3.3	5	0,2504	6,27	20,0	202,0	1,84
B4.1	10	0,5002	6,34	20,1	373,6	0,35
B4.2	10	0,5003	6,87	20,1	386,4	0,14
B4.3	10	0,5004	6,89	20,3	380,1	0,33
B5.1	15	0,7504	7,18	20,3	523,7	0,10
B5.2	15	0,7506	7,16	20,3	522,5	0,03
B5.3	15	0,7501	7,45	19,8	511,1	0,02

Παράρτημα Δ: Επίδραση χρόνου επαφής

I. Εργαστηριακά σκεύη

- Ζυγός ακριβείας
- Κωνικές φιάλες των 100ml
- Πιπέτα των 10ml
- Τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης
- Θερμοθάλαμος
- Σύστημα διήθησης υπό κενό
- Ποτήρια ζέσεως των 100ml
- Πεχάμετρο
- Αγωγιμόμετρο
- Δοκιμαστικοί σωλήνες

II. Διαδικασία

- 1) Ζύγιση 0,5g θερμικά τροποποιημένου στους 450°C βωξίτη και τοποθέτησή τους σε κωνικές φιάλες των 100ml
- 2) Προσθήκη με τη βοήθεια της πιπέτας 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου συγκέντρωσης 50mg/L σε κάθε φιάλη
- 3) Τοποθέτηση των δειγμάτων σε θερμοθάλαμο με σταθερή θερμοκρασία 22°C και ανάδυσή τους σε τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης για 5, 30, 90, 240, 480 και 1080min
- 4) Μετά το πέρας της ανάδευσης, διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτησή τους σε ποτήρια ζέσεως των 100ml
- 5) Μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας με τη βοήθεια του πεχάμετρου και του TDS με τη βοήθεια του αγωγιμόμετρου
- 6) Κατόπιν, τοποθέτηση των δειγμάτων σε δοκιμαστικούς σωλήνες
- 7) Ανάλυση των δειγμάτων με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS) προκειμένου να μετρηθεί ο μολύβδος

III. Πειραματικά αποτελέσματα

Χρόνος ανάδευσης: 5min					
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (mg/L)	Pb (mg/L) AAS
B.6.1	0,5006	5,865	21,1	143,0	4,04
B.6.2	0,5003	6,165	21,1	143,0	4,31
B.6.3	0,5008	6,266	21,1	146,0	3,44
BBL6.1(blank)	0	4,825	21,0	30,0	21,15
BBL6.2(blank)	0	4,545	21,0	29,0	26,4
BBL6.3(blank)	0	4,584	21,0	28,0	41,95
Χρόνος ανάδευσης: 30min					
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (mg/L)	Pb (mg/L) AAS
B.7.1	0,5004	6,229	20,5	150,0	3,22
B.7.2	0,5004	6,253	20,3	156,6	6,88
B.7.3	0,5002	6,334	20,8	172,6	5,34
BBL7.1(blank)	0	5,264	20,7	30,2	38,65
BBL7.2(blank)	0	5,032	20,0	30,8	38,55
BBL7.3(blank)	0	5,198	20,0	30,6	38,80
Χρόνος ανάδευσης: 90min					
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (mg/L)	Pb (mg/L) AAS
B.8.1	0,5003	7,411	12,8	184,7	0,21
B.8.2	0,5003	7,265	13,6	156,0	0,11
B.8.3	0,5004	6,777	13,0	171,4	0,11
BBL8.1(blank)	0	4,568	12,5	32,3	50,0
BBL8.2(blank)	0	4,429	12,9	32,9	42,25
BBL8.3(blank)	0	4,957	12,7	31,3	41,90
Χρόνος ανάδευσης: 240min					
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (mg/L)	Pb (mg/L) AAS
B.9.1	0,5006	7,076	19,2	185,4	0,17
B.9.2	0,5001	6,751	19,0	170,2	0,84
B.9.3	0,5001	6,984	19,0	172,1	0,34
BBL9.1(blank)	0	5,092	18,8	28,9	31,15
BBL9.2(blank)	0	4,890	18,8	34,8	36,20
BBL9.3(blank)	0	4,969	18,8	30,1	39,90
Χρόνος ανάδευσης: 480min					
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (mg/L)	Pb (mg/L) AAS
B.10.1	0,5003	7,581	18,8	188,4	0
B.10.2	0,5005	7,620	19,4	201	0
B.10.3	0,5004	7,660	17,8	193,5	0
BBL10.1(blank)	0	5,044	16,8	27,3	38,75
BBL10.2(blank)	0	5,129	16,6	29,8	40,75
BBL10.3(blank)	0	5,190	16,7	32,9	39,65

Χρόνος ανάδευσης: 1080min					
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (mg/L)	Pb (mg/L) AAS
B.11.1	0,5005	7,433	13,1	195,9	0,06
B.11.2	0,5004	7,639	13,6	226,0	0
B.11.3	0,5004	7,324	13,5	215,0	0
BBL11.1(blank)	0	4,863	13,5	33,0	45,35
BBL11.2(blank)	0	5,063	13,7	29,7	43,20
BBL11.3(blank)	0	5,116	13,8	29,9	43,45

Παράρτημα Ε: Επίδραση pH υδατικού διαλύματος

I. Εργαστηριακά σκεύη

- Ζυγός ακριβείας
- Κωνικές φιάλες των 100ml
- Πιπέτα των 10ml
- Τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης
- Θερμοθάλαμος
- Σύστημα διήθησης υπό κενό
- Ποτήρια ζέσεως των 100ml
- Πεχάμετρο
- Αγωγιμόμετρο
- Δοκιμαστικοί σωλήνες

II. Διαδικασία

- 1) Ζύγιση 0,5g θερμικά τροποποιημένου στους 450°C βωξίτη και τοποθέτησή τους σε κωνικές φιάλες των 100ml
- 2) Προσθήκη με τη βοήθεια της πιπέτας 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου συγκέντρωσης 50mg/L σε κάθε φιάλη, του οποίου το pH έχει ρυθμιστεί σε τιμές 2-10 με τη βοήθεια διαλυμάτων HNO₃ 0,1M και NaOH 0,1M
- 3) Τοποθέτηση των δειγμάτων σε θερμοθάλαμο με σταθερή θερμοκρασία 22°C και ανάδυσή τους σε τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης για 1,5h
- 4) Μετά το πέρας της ανάδευσης, διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτησή τους σε ποτήρια ζέσεως των 100ml
- 5) Μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας με τη βοήθεια του πεχάμετρου και του TDS με τη βοήθεια του αγωγιμόμετρου
- 6) Κατόπιν, τοποθέτηση των δειγμάτων σε δοκιμαστικούς σωλήνες
- 7) Ανάλυση των δειγμάτων με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS) προκειμένου να μετρηθεί ο μολύβδος

III. Πειραματικά αποτελέσματα

pH=2					
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (g/L)	Pb (mg/L) AAS
B12.1	0,5000	4,113	15,6	0,891	2,59
B12.2	0,5001	4,369	15,6	0,828	3,39
B12.3	0,5001	4,360	15,5	0,858	2,35
BBL12.1(blank)	0	2,163	15,3	2,12	34,45
BBL12.2(blank)	0	2,123	15,3	2,29	37,05
BBL12.3(blank)	0	2,107	15,3	2,26	36,45
pH=4					
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS	Pb (mg/L) AAS
B13.1	0,5004	7,600	18,5	0,241(g/L)	0,08
B13.2	0,5002	7,786	18,8	0,217(g/L)	0
B13.3	0,5003	7,882	18,7	0,220(g/L)	0,02
BBL13.1(blank)	0	4,273	18,4	60,8(mg/L)	37
BBL13.2(blank)	0	4,131	18,4	60,0(mg/L)	36,30
BBL13.3(blank)	0	4,199	18,5	58,0(mg/L)	31,35
pH=6					
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (mg/L)	Pb (mg/L) AAS
B14.1	0,5003	7,815	24,3	219,0	0,02
B14.2	0,5005	7,612	24,3	195,0	0
B14.3	0,5001	7,803	24,5	201,0	0
BBL14.1(blank)	0	5,740	25,1	32,0	34,95
BBL14.2(blank)	0	5,546	25,1	32,0	33,10
BBL14.3(blank)	0	5,737	25,1	32,0	32,45
pH=8					
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (mg/L)	Pb (mg/L) AAS
B15.1	0,5001	8,287	24,1	217,0	0,08
B15.2	0,5004	8,440	24,1	218,0	0
B15.3	0,5003	8,232	24,1	212,0	0
BBL15.1(blank)	0	8,256	24,1	29,7	12,57
BBL15.2(blank)	0	8,141	24,1	29,7	10,20
BBL15.3(blank)	0	8,237	24,1	28,8	11,80
pH=10					
ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (mg/L)	Pb (mg/L) AAS
B16.1	0,5003	8,266	18,6	189,2	0

Απόδοση θερμικά τροποποιημένου βωξίτη στην απομάκρυνση μολύβδου από υδατικά διαλύματα

B16.2	0,5002	8,579	18,6	195,5	0
B16.3	0,5001	8,638	18,6	185,8	0,01
BBL16.1(blank)	0	10,030	18,4	29,8	2,05
BBL16.2(blank)	0	10,008	18,2	27,4	1,90
BBL16.3(blank)	0	10,012	18,4	28,5	2,20

Παράρτημα ΣΤ: Επίδραση ιοντικής ισχύος

I. Εργαστηριακά σκεύη

- Ζυγός ακριβείας
- Κωνικές φιάλες των 100ml
- Πιπέτα των 10ml
- Τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης
- Θερμοθάλαμος
- Σύστημα διήθησης υπό κενό
- Ποτήρια ζέσεως των 100ml
- Πεχάμετρο
- Αγωγιμόμετρο
- Δοκιμαστικοί σωλήνες

II. Διαδικασία

- 1) Ζύγιση 0,5g θερμικά τροποποιημένου στους 450°C βωξίτη και τοποθέτησή τους σε κωνικές φιάλες των 100ml
- 2) Προσθήκη με τη βοήθεια της πιπέτας 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου συγκέντρωσης 50mg/L σε κάθε φιάλη, του οποίου το pH έχει ρυθμιστεί στην τιμή 4 με τη βοήθεια διαλυμάτων HNO₃ 0,1M και NaOH 0,1M
- 3) Προσθήκη 0,255/2,55/12,75g NaNO₃
- 4) Τοποθέτηση των δειγμάτων σε θερμοθάλαμο με σταθερή θερμοκρασία 22°C και ανάδυσή τους σε τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης για 1,5h
- 5) Μετά το πέρας της ανάδευσης, διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτησή τους σε ποτήρια ζέσεως των 100ml
- 6) Μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας με τη βοήθεια του πεχάμετρου και του TDS με τη βοήθεια του αγωγιμόμετρου
- 7) Κατόπιν, τοποθέτηση των δειγμάτων σε δοκιμαστικούς σωλήνες
- 8) Ανάλυση των δειγμάτων με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS) προκειμένου να μετρηθεί ο μολύβδος

III. Πειραματικά αποτελέσματα

ΔΕΙΓΜΑ	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ NaNO ₃ (M)	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (g/L)	Pb (mg/L) AAS
B17.1	0,01	0,5003	7,454	23,1	0,644	0
B17.2		0,5003	7,677	23,1	0,642	0
B17.3		0,5001	7,667	23,1	0,635	0,03
BBL17.1		0	4,390	23,1	0,472	40,60
BBL17.2		0	4,350	23,1	0,491	40,20
BBL17.3		0	4,367	23,1	0,488	40,40
B18.1		0,1	0,5004	7,818	23,1	4,38
B18.2	0,5002		7,721	23,1	4,32	0,03
B18.3	0,5001		7,661	23,1	4,40	0,15
BBL18.1	0		4,250	23,1	4,23	39,80
BBL18.2	0		4,237	23,1	4,28	43,45
BBL18.3	0		4,241	23,1	4,26	42,65
B19.1	0,5		0,5004	8,406	22,3	15,63
B19.2		0,5005	8,300	22,5	15,65	0,24
B19.3		0,5005	8,398	22,5	15,59	0,18
BBL19.1		0	4,072	22,5	15,93	41,95
BBL19.2		0	4,063	21,6	16,22	42,40
BB19.3		0	4,092	21,6	15,82	41,80

Παράρτημα Ζ: Ισόθερμες καμπύλες προσρόφησης

I. Εργαστηριακά σκεύη

- Ζυγός ακριβείας
- Κωνικές φιάλες των 100ml
- Πιπέτα των 10ml
- Τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης
- Θερμοθάλαμος
- Σύστημα διήθησης υπό κενό
- Ποτήρια ζέσεως των 100ml
- Πεχάμετρο
- Αγωγιμόμετρο
- Δοκιμαστικοί σωλήνες

II. Διαδικασία

- 1) Ζύγιση 0,5g θερμικά τροποποιημένου στους 450°C βωξίτη και τοποθέτησή τους σε κωνικές φιάλες των 100ml
- 2) Προσθήκη με τη βοήθεια της πιπέτας 50ml υδατικού διαλύματος νιτρικού μολύβδου συγκέντρωσης 25,50, 75 και 100mg/L σε κάθε φιάλη, του οποίου το pH έχει ρυθμιστεί στην τιμή 4 με τη βοήθεια διαλυμάτων HNO_3 0,1M και NaOH 0,1M
- 3) Τοποθέτηση των δειγμάτων σε θερμοθάλαμο με σταθερή θερμοκρασία 22°C και ανάδευσή τους σε τράπεζα μαγνητικής ανάδευσης για 1,5h
- 4) Μετά το πέρας της ανάδευσης, διήθηση των δειγμάτων υπό κενό και τοποθέτησή τους σε ποτήρια ζέσεως των 100ml
- 5) Μέτρηση του pH και της θερμοκρασίας με τη βοήθεια του πεχάμετρου και του TDS με τη βοήθεια του αγωγιμόμετρου
- 6) Κατόπιν, τοποθέτηση των δειγμάτων σε δοκιμαστικούς σωλήνες
- 7) Ανάλυση των δειγμάτων με χρήση φασματοσκοπίας ατομικής απορρόφησης με φλόγα (AAS) προκειμένου να μετρηθεί ο μολύβδος

III. Πειραματικά αποτελέσματα

▪ Πίνακας 1:

ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Pb(NO ₃) ₂ (mg/L)	ΒΩΞΙΤΗΣ 450°C		ΒΩΞΙΤΗΣ RAW		ΒΩΞΙΤΗΣ 800°C	
	ΔΕΙΓΜΑ	Pb (mg/L) AAS	ΔΕΙΓΜΑ	Pb (mg/L) AAS	ΔΕΙΓΜΑ	Pb (mg/L) AAS
100	B20.1	7,06	B24.1	0	B28.1	6,34
	B20.2	7,43	B24.2	0	B28.2	2,89
	B20.3	6,26	B24.3	0	B28.3	6,24
	BLANK₁	5,04	BLANK₁	5,04	BLANK₁	5,04
	BLANK₂	5,08	BLANK₂	5,08	BLANK₂	5,08
	BLANK₃	4,97	BLANK₃	4,97	BLANK₃	4,97
75	B21.1	5,99	B25.1	0,11	B29.1	0,49
	B21.2	4,32	B25.2	0	B29.2	0,18
	B21.3	8,36	B25.3	0,24	B29.3	0,22
	BLANK₄	4,53	BLANK₄	4,53	BLANK₄	4,53
	BLANK₅	4,39	BLANK₅	4,39	BLANK₅	4,39
	BLANK₆	8,97	BLANK₆	8,97	BLANK₆	8,97
50	B22.1	0,15	B26.1	0	B30.1	0,2
	B22.2	0,03	B26.2	0,12	B30.2	0,16
	B22.3	0,01	B26.3	0,19	B30.3	0
	BLANK₇	5,31	BLANK₇	5,31	BLANK₇	5,31
	BLANK₈	5,23	BLANK₈	5,23	BLANK₈	5,23
	BLANK₉	5,35	BLANK₉	5,35	BLANK₉	5,35
25	B23.1	0,26	B27.1	0	B31.1	0,1
	B23.2	0	B27.2	0,09	B31.2	0,17
	B23.3	0	B27.3	0,28	B31.3	0,17
	BLANK₁₀	8,3	BLANK₁₀	8,3	BLANK₁₀	8,3
	BLANK₁₁	8,55	BLANK₁₁	8,55	BLANK₁₁	8,55
	BLANK₁₂	8,45	BLANK₁₂	8,45	BLANK₁₂	8,45

▪ Πίνακας 2:

Θερμικά τροποποιημένος βωξίτης στους 450°C					
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Pb(NO₃)₂ (mg/L)	ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (g/L)
100	B20.1	0,5001	7,007	21,6	0,725
	B20.2	0,5003	7,353	21,6	0,706
	B20.3	0,5003	7,099	21,6	0,695
	BLANK₁	0	4,284	21,6	0,565
	BLANK₂	0	4,168	21,6	0,559
	BLANK₃	0	4,152	21,6	0,560
75	B21.1	0,5000	7,859	21,6	0,703
	B21.2	0,5001	7,995	21,6	0,706
	B21.3	0,5005	8,045	21,6	0,705
	BLANK₄	0	4,370	21,6	0,534
	BLANK₅	0	4,338	21,6	0,545
	BLANK₆	0	4,337	21,6	0,539
50	B22.1	0,5005	8,063	21,6	0,654
	B22.2	0,5001	8,086	21,6	0,625
	B22.3	0,5003	8,009	21,6	0,635
	BLANK₇	0	4,785	21,6	0,514
	BLANK₈	0	4,848	21,6	0,515
	BLANK₉	0	4,846	21,6	0,511
25	B23.1	0,5004	7,901	21,6	0,665
	B23.2	0,5002	7,782	21,6	0,677
	B23.3	0,5000	7,731	21,6	0,668
	BLANK₁₀	0	5,467	21,6	0,527
	BLANK₁₁	0	5,565	21,6	0,523
	BLANK₁₂	0	5,547	21,6	0,527
Άψητος βωξίτης (raw material)					
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Pb(NO₃)₂ (mg/L)	ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (g/L)
100	B24.1	0,5002	7,928	21,6	0,660
	B24.2	0,5004	7,872	21,6	0,627
	B24.3	0,5005	7,831	21,6	0,625
	BLANK₁	0	4,284	21,6	0,565
	BLANK₂	0	4,168	21,6	0,559
	BLANK₃	0	4,152	21,6	0,560
75	B25.1	0,5000	7,767	21,6	0,618
	B25.2	0,5001	7,819	21,6	0,630
	B25.3	0,5000	7,829	21,6	0,609
	BLANK₄	0	4,370	21,6	0,534
	BLANK₅	0	4,338	21,6	0,545
	BLANK₆	0	4,337	21,6	0,539
50	B26.1	0,5001	7,690	21,6	0,724
	B26.2	0,5002	7,756	21,6	0,704
	B26.3	0,5005	7,818	21,6	0,710

	BLANK₇	0	4,785	21,6	0,514
	BLANK₈	0	4,848	21,6	0,515
	BLANK₉	0	4,846	21,6	0,511
25	B27.1	0,5005	7,921	21,6	0,655
	B27.2	0,5000	7,930	21,6	0,654
	B27.3	0,5002	7,815	21,6	0,649
	BLANK₁₀	0	5,467	21,6	0,527
	BLANK₁₁	0	5,565	21,6	0,523
	BLANK₁₂	0	5,547	21,6	0,527
Θερμικά τροποποιημένος βωξίτης στους 800°C					
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Pb(NO₃)₂ (mg/L)	ΔΕΙΓΜΑ	ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΒΩΞΙΤΗ (g)	pH	T(°C)	TDS (g/L)
100	B28.1	0,5004	8,763	21,6	0,731
	B28.2	0,5000	8,719	21,6	0,688
	B28.3	0,5001	8,567	21,6	0,709
	BLANK₁	0	4,284	21,6	0,565
	BLANK₂	0	4,168	21,6	0,559
	BLANK₃	0	4,152	21,6	0,560
75	B29.1	0,5005	8,650	21,6	0,695
	B29.2	0,5005	8,587	21,6	0,718
	B29.3	0,5004	8,644	21,6	0,706
	BLANK₄	0	4,370	21,6	0,534
	BLANK₅	0	4,338	21,6	0,545
	BLANK₆	0	4,337	21,6	0,539
50	B30.1	0,5003	8,672	21,6	0,683
	B30.2	0,5005	8,673	21,6	0,704
	B30.3	0,5005	8,633	21,6	0,705
	BLANK₇	0	4,785	21,6	0,514
	BLANK₈	0	4,848	21,6	0,515
	BLANK₉	0	4,846	21,6	0,511
25	B31.1	0,5001	8,629	21,6	0,667
	B31.2	0,5005	8,645	21,6	0,671
	B31.3	0,5004	8,659	21,6	0,684
	BLANK₁₀	0	5,467	21,6	0,527
	BLANK₁₁	0	5,565	21,6	0,523
	BLANK₁₂	0	5,547	21,6	0,527

▪ Πίνακας 3:

RAW (BX)						
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Pb	BLANK	CPb (mg/l)	m (gr)	V (L)	qPb (mg/g)	STD
100	100,6	0,00	0,50	0,05	10,05	0,00
75	71,5	0,12	0,50	0,05	7,14	0,01
50	53	0,10	0,50	0,05	5,28	0,01
25	25,3	0,12	0,50	0,05	2,52	0,01
450°C (BX450)						
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Pb	BLANK	CPb (mg/l)	m (gr)	V (L)	qPb (mg/g)	STD
100	100,6	9,39	0,50	0,05	9,36	0,06
75	71,5	8,22	0,50	0,05	6,53	0,21
50	53	0,06	0,50	0,05	5,29	0,01
25	25,3	0,09	0,50	0,05	2,52	0,02
800°C (BX800)						
ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ Pb	BLANK	CPb (mg/l)	m (gr)	V (L)	qPb (mg/g)	STD
100	100,6	7,24	0,500	0,05	9,54	0,20
75	71,5	0,30	0,500	0,05	7,11	0,02
50	53	0,12	0,500	0,05	5,28	0,01
25	25,3	0,15	0,500	0,05	2,51	0,00