ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ

ΣΧΟΛΗ ΘΕΤΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΩΝ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΚΑΙ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΑΝΑΛΥΤΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ

"ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ"

ΤΖΙΑΣΙΟΥ ΧΑΡΙΚΛΕΙΑ

ΧΗΜΙΚΟΣ

Μεταπτυχιακή Διατριβή

ΙΩΑΝΝΙΝΑ

Δεκέμβριος, 2019

Ημερομηνία αίτησης της κ. Τζιάσιου Χαρίκλεια : 14 Νοεμβρίου 2019

Επιβλέπων μέλος ΔΕΠ: Επίκουρος Καθηγητής, Δημοσθένης Λ. Γκιώκας

Θέμα: ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΜΑΓΝΗΤΙΚΩΝ ΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΚΑΙ ΑΝΟΡΓΑΝΗΣ ΜΗΤΡΑΣ ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΝΑΚΤΗΣΗ ΒΑΡΕΩΝ ΜΕΤΑΛΛΩΝ ΚΑΙ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΑΠΟ ΑΠΟΒΛΗΤΑ

ΟΡΙΣΜΟΣ ΤΡΙΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ από τη Γ.Σ.Ε.Σ.: 1009/21-11-2019

1. Επίκουρος Καθηγητής, Δημοσθένης Λ. Γκιώκας
2. Καθηγητής, Αθανάσιος Γ. Βλεσσίδης
3. Αναπληρωτής Καθηγητής, Εμμανουήλ Μάνος

Έγκριση Μεταπτυχιακής Διατριβής στις …………….

Η Πρόεδρος του Τμήματος Χημείας **Η Γραμματέας του Τμήματος**

Καθηγήτρια, Μαρία Λουλούδη **Ξανθή Τουτουνζόγλου**

Αφιερώνεται στην οικογένειά μου…

Πρόλογος

Η παρούσα εργασία για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης (Μ.Δ.Ε.) με κατεύθυνση: «Σύγχρονες Τεχνολογίες Αναλυτικής και Περιβαλλοντικής Χημείας» εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Αναλυτικής Χημείας στα πλαίσια του Π.Μ.Σ. του Τμήματος Χημείας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Σκοπός της εργασίας ήταν η ανάπτυξη μαγνητικών ροφητικών υλικών για την ανάκτηση βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων από απόβλητα. Πιο συγκεκριμένα, συντέθηκαν μαγνητικά υλικά με οργανική και ανόργανη μήτρα υποστρώματος (μαγνητικός ζεόλιθος, μαγνητικό βιοεξανθράκωμα, μαγνητικά νανοσωματίδια και μαγνητικός ενεργός άνθρακας) και μελετήθηκε η προσροφητική τους ικανότητα για 6 μέταλλα και 6 οργανικές ενώσεις καθώς και η κινητική της προσρόφησης. Έπειτα τα υλικά αυτά εφαρμόστηκαν σε δείγματα λυματολάσπης για τη στατιστική αποκατάσταση της λυματολάσπης αλλά και την μελέτη σε πειράματα έκπλυσης. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των μετάλλων πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με ατομοποιητή φλόγας ή φούρνου γραφίτη. Η ανάλυση των οργανικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC).

Στην εκπόνηση της εργασίας αυτής συνέβαλαν σε σημαντικό βαθμό τα μέλη της Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά. Θα ήθελα να ευχαριστήσω ιδιαίτερα τον επιβλέποντά μου Επίκουρο Καθηγητή Δρ. Δημοσθένη Γκίωκα για την καθοδήγηση και τις ανεκτίμητες συμβουλές του σε θεωρητικό και πειραματικό επίπεδο. Θερμές ευχαριστίες οφείλω στον Καθηγητή Δρ Αθανάσιο Βλεσσίδη, στον Επίκουρο Καθηγητή Γεώργιο Τσόγκα, στην υποψήφια διδάκτορα Τατιάνα Χολέβα, στην μεταπτυχιακή φοιτήτρια Μαρία Ταραρά και στους μεταπτυχιακούς φοιτητές του εργαστηρίου για την αμέριστη βοήθεια και συμπαράσταση και την άριστη συνεργασία που μου προσέφεραν, αλλά και για το φιλικό κλίμα.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την πολύπλευρη συμπαράσταση κατά την διάρκεια των μεταπτυχιακών μου σπουδών.

Χαρίκλεια Τζιάσιου

Ιωάννινα, Δεκέμβριος 2019

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΡΩΤΟ

Μέθοδοι αποκατάστασης εδαφών

1.ΜΕΘΔΟΙ ΑΠΟΚΑΤΑΣΤΑΣΗΣ ΕΔΑΦΩΝ

1.1 Εισαγωγή

Η ρύπανση των εδαφών από τα βαρέα μέταλλα αποτελεί παγκόσμιο πρόβλημα για την ανθρώπινη υγεία και την ασφαλή παραγωγή τροφίμων. Οι ρυπογόνες ουσίες εισάγονται ακούσια στα εδάφη μέσω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων όπως η εξόρυξη, η τήξη, ο πόλεμος και η στρατιωτική εκπαίδευση, οι ηλεκτρονικές βιομηχανίες, η κατανάλωση ορυκτών καυσίμων, η διάθεση αποβλήτων, η χρήση αγροχημικών και η άρδευση. Για παράδειγμα, ο κοινός άνθρακας από ορυκτά καύσιμα περιέχει μια σειρά βαρέων μετάλλων που περιλαμβάνουν Hg, Pb, Cd, Cr, Cu, Co, Zn και Ni στην περιοχή συγκεντρώσεων 0,1 έως 18 mg /kg. Αυτά τα βαρέα μέταλλα απορρίπτονται στο περιβάλλον με τη μορφή ατμού, σωματιδίων καυσαερίων και ιπτάμενης τέφρας κατά την καύση του άνθρακα (Nalbandian H., 2012). Η ακατάλληλη διάθεση των αποβλήτων των ορυχείων, των βιομηχανικών αποβλήτων και των αστικών απορριμμάτων επίσης προκαλεί ρύπανση από βαρέα μέταλλα (USDA, 2000, He et al., 2005). Η χρήση λιπασμάτων με βάση το φώσφορο, ζιζανιοκτόνων με βάση το Cu, χρήση ζωικής κοπριάς και άρδευση καλλιεργειών με λυματολάσπη αλλά και τα βιομηχανικά λύματα οδηγούν στην είσοδο βαρέων μετάλλων σε γεωργικά εδάφη (USDA, 2000, Sharma et al., 2007, Bolan et al., 2014) . Τα βαρέα μέταλλα σε ρυπασμένα εδάφη βλάπτουν το οικοσύστημα και τελικά την ανθρώπινη υγεία μέσω της τροφικής αλυσίδας (Tchounwou et al., 2012, Jaishankar et al., 2014).

1.2 Κατηγορίες μεθόδων αποκατάστασης εδαφών

Με την πάροδο των χρόνων έχουν αναπτυχθεί διάφορες τεχνικές αποκατάστασης, όπως οι: α) τεχνικές πεδίου (in situ) και τεχνικές εκτός πεδίου (ex situ) για να καθαρίζουν ή να αποκαθιστούν εδάφη επιβαρυμένα από βαρέα μέταλλα. Παραδείγματα τέτοιων τεχνικών είναι η επιφανειακή κάλυψη (surface capping), η έκπλυση εδάφους (soil flushing), η ηλεκτροκινητική εκχύλιση (electro kinetic extraction), η στερεοποίηση(solidification),η υαλοποίηση (vitrification) και η φυτοαποκατάσταση (phytoremediation). Αυτές οι τεχνικές μπορούν να ταξινομηθούν σε πέντε κατηγορίες: φυσική, χημική, ηλεκτρική, θερμική και βιολογική αποκατάσταση ή τρία τμήματα: με βάση τη συγκράτηση (π.χ. κάλυψη / εγκλεισμός σε κάψουλα), με βάση το μετασχηματισμό (π.χ. σταθεροποίηση / ακινητοποίηση) και με βάση τη μεταφορά (π.χ., εκχύλιση / αφαίρεση).Γενικά, αυτές οι μέθοδοι αποκατάστασης εδαφών χρησιμοποιούν διαφορετικούς μηχανισμούς επεξεργασίας και επιδεικνύουν συγκεκριμένα πλεονεκτήματα αλλά και περιορισμούς. Επίσης, αυτές οι τεχνικές διαφέρουν σημαντικά ως προς την αποτελεσματικότητα και το κόστος (Khalid et al., 2017).

1.3 Τεχνικές Πεδίου (in situ)

Η αποκατάσταση στο πεδίο δεν απαιτεί εκσκαφή και μεταφορά του ρυπασμένου εδάφους σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας εκτός του χώρου και έτσι ελαχιστοποιείται η διαταραχή του εδάφους, μειώνεται η έκθεση των εργαζομένων και του περιβάλλοντος στους ρύπους και το κόστος αποκατάστασης μπορεί να μειωθεί σημαντικά. Ωστόσο, πρέπει να εξεταστούν προσεκτικά οι ειδικές συνθήκες του πεδίου, όπως ο καιρός, η διαπερατότητα του εδάφους, το βάθος ρύπανσης και η πιθανή έκπλυση χημικών ουσιών (Olexsey and Parker, 2006). Παρακάτω αναλύονται κάποιες από τις τεχνικές πεδίου:

A) Επιφανειακή Κάλυψη (surface capping)

Η επιφανειακή κάλυψη είναι μια φυσική μέθοδος αποκατάστασης εδάφους .Πιο συγκεκριμένα, το επιβαρυμένο σημείο καλύπτεται από ένα στρώμα από αδιάβροχο υλικό για να σχηματίσει μια σταθερή επιφάνεια προστασίας. Αυτή η τεχνική δεν είναι πραγματικά μια μέθοδος "αποκατάστασης" εδάφους, καθώς δεν καταβάλλονται προσπάθειες για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων ή τουλάχιστον για τη μείωση της δραστικότητας τους στο έδαφος. Παρ 'όλα αυτά, η μέθοδος λειτουργεί αποτελεσματικά για την εξάλειψη του κινδύνου έκθεσης στο έδαφος μέσω επαφής με το δέρμα ή τυχαίας κατάποσης. Η καλυμμένη επιφάνεια χρησιμεύει περαιτέρω ως αδιαπέραστο φράγμα στην διείσδυση επιφανειακών υδάτων, εμποδίζοντας την περαιτέρω διάχυση των ρύπων του εδάφους σε επιφανειακά και υπόγεια ύδατα. Το καλυμμένο έδαφος, ωστόσο, χάνει τις φυσικές και περιβαλλοντικές λειτουργίες του ειδικά για την ανάπτυξη των φυτών. Η περιοχή που έχει υποστεί επεξεργασία μπορεί να χρησιμοποιηθεί για άλλους σκοπούς π.χ. ως χώρος στάθμευσης.

Η μέθοδος εφαρμόζεται μόνο για μικρές περιοχές (π.χ. $<2000\ m^2$) και για πολύ ρυπασμένα εδάφη, καθώς η κατασκευή της επιφάνειας κάλυψης σε μεγάλες επιφάνειες είναι δύσκολη (OhioEPA, 2000). Το βάθος και οι κλιματολογικές συνθήκες στο σημείο αποκατάστασης που μπορεί να επηρεάσουν τη σταθερότητα του καλύμματος απαιτούν διεξοδικές εκτιμήσεις και μελέτες. Επίσης ,εάν ο χώρος αποκατάστασης είναι κοντά σε αστικά κέντρα πρέπει να ληφθεί υπόψη και η αποδοχή από την κοινότητα. Συνολικά, η κάλυψη των επιφανειών είναι μια απλή, γρήγορη και αποτελεσματική μέθοδος για την εξάλειψη των κινδύνων ρύπανσης του εδάφους. Αποτελεί κορυφαία επιλογή όσον αφορά το χρόνο και τον προϋπολογισμό του έργου, αλλά μια λιγότερο καλή επιλογή όσον αφορά τη χρήση της γης και τις αλλαγές των λειτουργιών του οικοσυστήματος του εδάφους. Το κόστος για ένα έργο επιφανειακής κάλυψης εξαρτάται από το βασικό σχεδιασμό της μηχανικής, τα υλικά, την εργασία και τις εργασίες παρακολούθησης (π.χ. επιθεώρηση, συντήρηση). Το εκτιμώμενο κόστος κυμαίνεται από $ 20 έως $ 90 ανά m^2 στις ΗΠΑ (NJDEP, 2014, Liu et al., 2018).

Β) Ηλεκτροαποκατάσταση

Η ηλεκτροκινητική αποκατάσταση αποσκοπεί στην απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από επιβαρυμένα εδάφη με ηλεκτρική προσρόφηση. Όταν εφαρμόζεται ηλεκτρισμός συνεχούς ρεύματος χαμηλής πυκνότητας (DC) μέσω ηλεκτροδίων που εισάγονται στο έδαφος, τα κατιόντα του ρυπασμένου εδάφους μεταναστεύουν στην κάθοδο, ενώ τα ανιόντα μεταναστεύουν στην άνοδο με την ελκτική δύναμη του ηλεκτρικού πεδίου. Τα μέταλλα στη συνέχεια απομακρύνονται με ηλεκτρολυτική επίστρωση, (συν)κατακρήμνιση, άντληση διαλύματος, συμπλοκοποίηση ή ιονανταλλαγή (FRTR, 2012). Η ηλεκτροαποκατάσταση σαν μέθοδος χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και ανιόντων καθώς και πολικών οργανικών ουσιών στο έδαφος, στα ιζήματα και στην ιλύ. Ωστόσο η μέθοδος αυτή είναι ακόμα σε εξέλιξη και τα αποτελέσματά της εξαρτώνται από πολλές παραμέτρους, όπως την ετερογένεια του εδάφους αλλά και τις ίδιες τις ηλεκτροχημικές διεργασίες οι οποίες είναι ιδιαίτερα πολύπλοκες στο έδαφος (Liu et al., 2018).

Γ) Αδρανοποίηση ρύπων με εγκλεισμό

Ο εγκλεισμός που ονομάζεται επίσης "τοίχος φράγματος" (barrier wall), "αποκοπή τοίχου (cut off wall) ” ή "επένδυση (liner)”, αποτελεί εναλλακτική αποκατάσταση παράλληλη με την επικάλυψη επιφάνειας. Πρόκειται για συστήματα «φραγμάτων» κατασκευασμένων από διάφορα υλικά, τα οποία τοποθετούνται κάτω από την επιφάνεια του εδάφους. Ο κυριότερος ρόλος των φραγμάτων είναι η παρεμπόδιση της εξάπλωσης των ρυπαντών από τη επιβαρυμένη/ρυπασμένη εστία. Οι επιβαρυμένες θέσεις απομονώνονται και οι ρύποι περικλείονται, εξαλείφοντας τη διασπορά (Khan et al., 2004, Meuser H., 2013). Τα καπάκια χαμηλής διαπερατότητας που συνήθως είναι συνθετικά υφαντικά φύλλα ή στιβάδες αργίλου, ελαχιστοποιούν τη διείσδυση επιφανειακών υδάτων και έτσι αποτρέπουν την έκπλυση ρύπων στα υπόγεια ύδατα. Τα υπόγεια μη διαπερατά φράγματα εμποδίζουν την οριζόντια διάδοση της ρύπανσης προς τις γύρω περιοχές μέσω δυνητικής διάχυσης και υπόγειας διασύνδεσης. Παρόμοια με την επιφανειακή κάλυψη, ο εγκλεισμός περιορίζεται σε περιοχές μικρής έκτασης, αλλά με σοβαρές επιβαρύνσεις. Η μέθοδος αυτή επιλέγεται για τη διαχείριση περιοχών που έχουν ρυπανθεί από ραδιονουκλίδια, αμίαντο, πολυκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (PAH) και μικτά απόβλητα, όταν δεν υπάρχουν άλλες οικονομικά αποδοτικές τεχνολογίες αποκατάστασης και επεξεργασίας (Meuser H., 2013).Τέλος, είναι μια μέθοδος που εφαρμόζεται για κάθε είδος επιβάρυνσης (οργανική-ανόργανη) με πολύ καλά αποτελέσματα (Liu et al., 2018).

Δ) Απόπλυση (soil flushing)

Η απόπλυση του εδάφους είναι μια μέθοδος που εφαρμόζεται στο πεδίο για την απομάκρυνση των ρύπων από το έδαφος. Στην τεχνική αυτή χρησιμοποιείται ένα υγρό εκχύλισης το οποίο συνήθως εγχέεται ή διεισδύει μέσα στο χώμα και μπορεί να αποτελείται από διάφορα χηλικά και όξινα διαλύματα, όπως το EDTA σε διάφορες αναλογίες και εφαρμόζεται σε ομογενή, χονδρόκοκκα εδάφη με υψηλή διαπερατότητα (CLU-IN, 2017). Είναι μια απλή τεχνική , ωστόσο μπορεί να είναι δύσκολο και δαπανηρό να εγκατασταθούν φρεάτια συλλογής ή υπόγεια αποχέτευση των εκπλυμάτων. Η αποτελεσματικότητα της εκχύλισης μετάλλων είναι γενικά χαμηλή για εδάφη με υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC), υψηλή ρυθμιστική ικανότητα και υψηλή περιεκτικότητα οργανικής ύλης (OM) και αργίλου (Liu et al.,2018). Σε αυτή τη μέθοδο, σε αντίθεση με την έκπλυση, το επιβαρυμένο έδαφος δεν μετακινείται και είναι λιγότερο επιθετική μέθοδος επειδή χρησιμοποιούνται πιο ήπια μέσα, αλλά λιγότερο αποτελεσματική. Κάποια επιπρόσθετα μειονεκτήματα της μεθόδου είναι το υψηλό κόστος ,οι μεγάλες ποσότητες υγρών αποβλήτων ενώ δεν επιφέρει πάντα ολοκληρωτική απομάκρυνση των ρύπων.

Ε) Χημική ακινητοποίηση

Η χημική ακινητοποίηση εφαρμόζεται στο πεδίο και ονομάζεται αλλιώς επί τόπου στερεοποίηση / σταθεροποίηση (in-situ solidification/ stabilization) (S/S).Πρόκειται για μία μέθοδο κατά την οποία πραγματοποιείται παγίδευση ή η ακινητοποίηση ρύπων με την εισαγωγή χημικών παραγόντων(chemical agents) για στερεοποίηση του εδάφους ή μετατροπή των κινητών ρυπαντικών κλασμάτων, όπως διαλυτές και ανταλλάξιμες μορφές, σε αδρανή τμήματα εδάφους. Η χημική ακινητοποίηση δεν αφαιρεί ή εκχυλίζει τους ρύπους από το έδαφος. Αντίθετα , η κινητικότητα / διαλυτότητα των βαρέων μετάλλων και οι συγκεντρώσεις τους στους πόρους του εδάφους μειώνονται δραστικά, ελαχιστοποιώντας την πιθανή μεταφορά τους σε φυτά, μικροοργανισμούς και στο νερό (Tajudin et al., 2016). Δεδομένου ότι τα βαρέα μέταλλα δεν αφαιρούνται, το φαινόμενο χημικής σταθεροποίησης πρέπει να παρακολουθείται και να αξιολογείται τακτικά. Η «καλή ανάμιξη» των σταθεροποιητικών χημικών με τα επιβαρυμένα εδάφη είναι ζωτικής σημασίας για την επίτευξη ικανοποιητικών αποτελεσμάτων αποκατάστασης. Τέλος, είναι μία μέθοδος αποτελεσματική και προσιτή, αλλά υψηλού κόστους και παράγεται μεγάλη ποσότητα αποβλήτων συχνά επικίνδυνων.

ΣΤ) Φυτοαποκατάσταση

Η φυτοαποκατάσταση είναι η καλλιέργεια πράσινων φυτών, όπως το Tobacco (Nicotiana tabacum L.), η κόκκινη φέσκα (Festuca rubra L.), η γκράτσανα (Gentiana pennelliana), το χορτάρι χλόης (Hyparrhenia hirta), το συριακό φασόλι (Zygophyllum fabago) και το χόρτο ιπποπόταμου (Vossia cuspidate) (Yoon et al., 2006, Galal et al., 2017, Radziemska et al., 2017) σε ρυπασμένα εδάφη για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων (φυτοεξαγωγή-φυτοαποδόμηση) ή για τη σταθεροποίησή τους (φυτοσταθεροποίηση) (Mahmood et al., 2015). Αυτή η μέθοδος είναι λειτουργικά απλή, οικονομικά βιώσιμη και ευρέως αποδεκτή. Σε αντίθεση με τις φυσικές και χημικές επεξεργασίες που αλλοιώνουν τις ιδιότητες του εδάφους, η φυτοαποκατάσταση γενικά βελτιώνει τη φυσική, χημική και βιολογική ποιότητα των επιβαρυμένων εδαφών. Μέχρι στιγμής 721 είδη φυτών έχουν ταυτοποιηθεί ως υπεραπορροφητές μετάλλων (metal hyperacculators) (Reeves et al., 2017). Αυτά τα φυτά ¨ανέχονται¨ υψηλές συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων και διαθέτουν ξεχωριστές δυνατότητες για να απορροφούν αποτελεσματικά συγκεκριμένα μεταλλικά ιόντα από το έδαφος. Μπορούν να μεταφέρουν τα μέταλλα από τις ρίζες στους βλαστούς και έτσι απομονώνονται τα μέταλλα στους ιστούς των φύλλων, με αποτέλεσμα την αποτοξίνωση του εδάφους. Η φυτοαποκατάσταση είναι κατάλληλη για την επεξεργασία μεγάλων και επιφανειακά ρυπασμένων περιοχών με λεπτές υφές και υψηλή περιεκτικότητα σε οργανική ύλη (Chaney and Baklanov, 2017) . Η επιτυχία της μεθόδου αυτής καθορίζεται από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες, συμπεριλαμβανομένων των ιδιοτήτων του εδάφους (π.χ. pH, ρυθμιστική ικανότητα, υφή, περιεκτικότητα σε άργιλο-πυριτικά υλικά, περιεκτικότητα σε οργανικές ύλες, γονιμότητα και ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων), του είδους της ρύπανσης (π.χ. σταθερή ή συνεχής), τις κλιματικές συνθήκες (π.χ. κατακρήμνιση, θερμοκρασία) και τη γεωμορφολογία (π.χ. κλίση εδάφους) (Vamerali et al., 2009, Chaney and Baklanov, 2017).

Ζ) Βιοαποκατάσταση

Η βιοαποκατάσταση είναι μια τεχνική που εφαρμόζεται πιο συχνά για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων στο έδαφος και στα υπόγεια ύδατα κατά την οποία χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί αντί για φυτά (FRTR, 2012). Κατά τον καθαρισμό των εδαφών που έχουν επιβαρυνθεί από βαρέα μέταλλα, η βιοαποκατάσταση συνήθως χρησιμοποιείται μαζί με άλλες τεχνικές, όπως η έκπλυση του εδάφους και η φυτοεξαγωγή για την διαλυτοποίηση βαρέων μετάλλων. Έχουν αναπτυχθεί γενετικά τροποποιημένοι μικροοργανισμοί που είναι ικανοί για υπερσυσσωμάτωση βαρέων μετάλλων (Ruta et al., 2017). Υπάρχουν πολλά δοκιμασμένα βακτηρίδια, φύκι, ζύμες και μύκητες που είναι πιθανόν χρήσιμα για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων στο έδαφος (Yadav et al., 2017a). Έτσι, το ρυπασμένο έδαφος εμβολιάζεται με επιλεγμένους μικροοργανισμούς καθώς και θρεπτικά συστατικά και οξυγόνο τα οποία διεγείρουν τη μικροβιακή δραστηριότητα και ενισχύουν τη διαδικασία βιοαποκατάστασης. Η τεχνική έχει χρησιμοποιηθεί για την επεξεργασία οργανικών ρύπων (π.χ. PAH,μη αλογονωμένες πτητικές οργανικές ενώσεις και πετρέλαιο) σε εδάφη και στον υδροφόρο ορίζοντα (FRTR, 2012).

1.4 Τεχνικές εκτός πεδίου (ex situ)

Η αποκατάσταση του εδάφους εκτός πεδίου (ex situ) περιλαμβάνει την εκσκαφή του εδάφους από τη επιβαρυμένη περιοχή, τη μεταφορά του ρυπασμένου εδάφους σε μια μονάδα επεξεργασίας και την ελεγχόμενη διάθεση του επεξεργασμένου εδάφους σε επιτρεπόμενες τοποθεσίες. Η εκτός πεδίου (ex situ) επεξεργασία, σε σχέση με την εντός πεδίου (in situ) ,απαιτεί επιπλέον δαπάνες για την εκσκαφή, τη μεταφορά, τη διάθεση και την επανατοποθέτηση του επεξεργασμένου εδάφους. Επειδή όμως η θεραπεία αυτή είναι ελεγχόμενη , επιτυγχάνονται καλύτερα αποτελέσματα σε συντομότερο χρονικό διάστημα. Παρακάτω αναφέρονται μερικές από τις αυτές τεχνικές (Liu et al.,2018):

A) Έκπλυση (soil washing)

Η έκπλυση είναι μια μικτή φυσική και χημική διεργασία και χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από επιβαρυμένο έδαφος με έκπλυση του εδάφους με ειδικά διαλύματα. Αρχικά, το χώμα που ανασκάπτεται από ένα σημείο ρύπανσης πρώτα συνθλίβεται και μετά κοσκινίζεται για την αφαίρεση χονδροειδών υλικών, όπως πλαστικά υπολείμματα, ξύλα και πέτρες. Τα μαγνητικά υλικά στο έδαφος αφαιρούνται με μαγνήτες. Το διηθημένο χώμα (π.χ. <5 mm) αναμειγνύεται επιμελώς με διάλυμα πλύσης (washing solution) με τη βοήθεια υπερήχων ή μηχανικής ανάδευσης και στη συνέχεια κοσκινίζεται ή υδροκυκλώνεται για να διαχωριστούν η χονδρόκοκκος άμμος και τα χαλίκια (>0,05 mm) από το λεπτό κλάσμα αργίλου και αργιλίου (< 0,05 mm).Το χονδρόκοκκο κλάσμα είναι λιγότερο ρυπασμένο και τυπικά επιστρέφει στην αρχική θέση μετά από το ξέπλυμα με νερό. Τα αργιλοπυριτικά σωματίδια που αιωρούνται στο διάλυμα πλύσης ανακτώνται με καθίζηση, ξεπλένονται με νερό και επιστρέφουν στην αρχική θέση. Το διάλυμα πλύσης και το νερό έκπλυσης επαναχρησιμοποιούνται, ανακυκλώνονται ή μεταφέρονται σε μονάδα επεξεργασίας λυμάτων για απόρριψη. Η ιλύς(λυματολάσπη) επεξεργάζεται περαιτέρω με στερεοποίηση / σταθεροποίηση πριν από την υγειονομική ταφή.

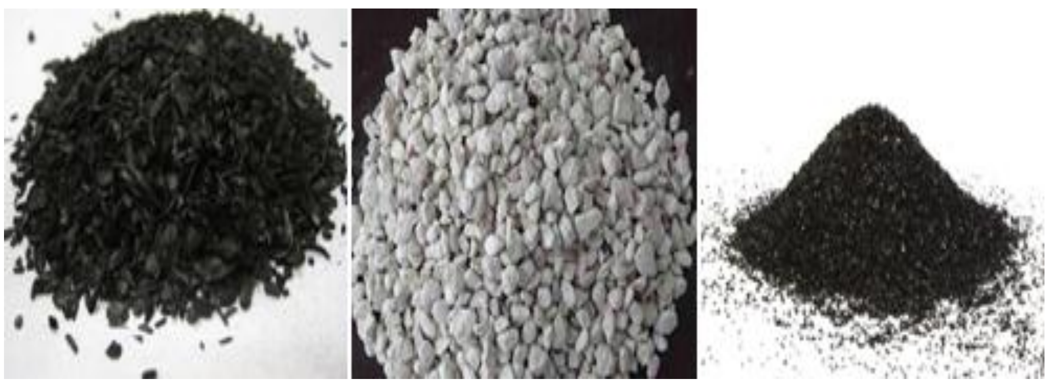
Η έκπλυση των εδαφών σαν τεχνική βασίζεται σε διαλύματα πλύσης για τη κινητοποίηση βαρέων μετάλλων μεταβάλλοντας την οξύτητα του εδάφους, την ιοντική ισχύ του διαλύματος, το δυναμικό οξειδοαναγωγής ή τη συμπλοκοποίηση. Ένα ιδανικό διάλυμα πλύσης θα πρέπει να βελτιώνει δραματικά τη διαλυτότητα και την κινητικότητα των ρυπογόνων βαρέων μετάλλων, όταν αυτά αλληλεπιδρούν ασθενώς με τα συστατικά του εδάφους και θα πρέπει να είναι μη τοξικό και βιοαποικοδομήσιμο. Κάποιες χημικές ουσίες που έχουν δοκιμαστεί για τη διαμόρφωση αποτελεσματικών διαλυμάτων έκπλυσης είναι : το υδροχλωρικό οξύ, θειικό οξύ, νιτρικό οξύ, φωσφορικό οξύ, φθοροπυριτικό οξύ, μυρμηκικό οξύ, οξικό οξύ, οξαλικό οξύ, κιτρικό οξύ και το τρυγικό οξύ (Moutsatsou et al., 2006,Fedje et al., 2013, Zhu et al., 2015, Alghanmi et al., 2015, Bilgin and Tulun, 2016, Yang et al.,2017).Η αποτελεσματικότητα ενός διαλύματος έκπλυσης για την εκχύλιση των μετάλλων εξαρτάται από τα μεταλλικά είδη και επηρεάζεται περαιτέρω από το pH του εδάφους, την υφή και την περιεκτικότητα σε οργανική ύλη (FRTR, 2012).Εάν ένα απλό διάλυμα έκπλυσης δεν μπορεί να απομακρύνει αξιόπιστα τους πολύπλοκους ρύπους από το χώμα, μπορεί να εφαρμοστεί διαδοχική πλύση με διαφορετικά διαλύματα.

Β) Στερεοποίηση εδάφους (soil solidification)

Στην στερεοποίηση του εδάφους εκτός πεδίου (ex-situ), το ρυπασμένο χώμα απομακρύνεται από την εστία, μεταφέρεται σε μονάδα επεξεργασίας, κοσκινίζεται για να απομακρυνθούν χονδρόκοκκα υλικά (π.χ. >5 cm) και αναμιγνύεται με μία ουσία δέσμευσης. Η ουσία δέσμευσης διασκορπίζεται μέσα στο χώμα, σχηματίζοντας ένα υδατοστεγές στερεό περίβλημα που περιβάλλει τους ρύπους. Ένα αξιοσημείωτο μειονέκτημα της τεχνολογίας αυτής είναι ότι η στερεοποίηση αυξάνει σημαντικά τον όγκο των αποβλήτων, μερικές φορές διπλασιάζοντας τον αρχικό όγκο του επεξεργασμένου εδάφους. Είναι πολύ αποτελεσματική αλλά σχετικά ακριβή μέθοδος (Liu et al.,2018).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΔΕΥΤΕΡΟ

ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΚΑΙ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΑ ΥΛΙΚΑ



2.1 Προσρόφηση

2.1.1 Εισαγωγή

Προσρόφηση είναι το φαινόμενο κατά το οποίο ορισμένα μόρια ή άτομα αερίου ή υγρού δεσμεύονται πάνω σε μια στερεή επιφάνεια. Εάν η δέσμευση αυτή οφείλεται σε φυσικές δυνάμεις κάνουμε λόγο για φυσική προσρόφηση, ενώ αν οφείλεται σε χημικές δυνάμεις για χημική προσρόφηση(ή χημειορρόφηση) (Σδούκος και Πομώνης , 2010) . Η ουσία που προσροφάται αποτελεί την προσροφημένη φάση ή το προσρόφημα (adsorbate), ενώ η στερεά φάση, στην επιφάνεια της οποίας λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, ονομάζεται προσροφητής (adsorbent). Τα προσροφούμενα είδη είναι το προσροφήσιμο υλικό (adsorptive) (Ανδριτσος Ν.). Η σημασία του όρου προσρόφηση είναι διαφορετική από αυτή του όρου απορρόφηση (absorption). Μιλώντας για απορρόφηση εννοούμε πως η ουσία έχει εισέλθει στο εσωτερικό του προσροφητή, ομοιόμορφα κατανεμημένη. Στην απορρόφηση μια ουσία σε ένα αέριο μίγμα διαχωρίζεται μέσω της διάλυσής της σε έναν διαλύτη (υγρό).Δηλαδή η απορρόφηση δεν είναι επιφανειακή διεργασία, αλλά φυσική διεργασία αερίου – υγρού. Ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται όταν υπάρχει αμφιβολία για το αν μία διεργασία είναι προσρόφηση ή απορρόφηση (Διαμαντόπολος Ε.,2007, Βλεσσίδης Α.Γ. ,2015).

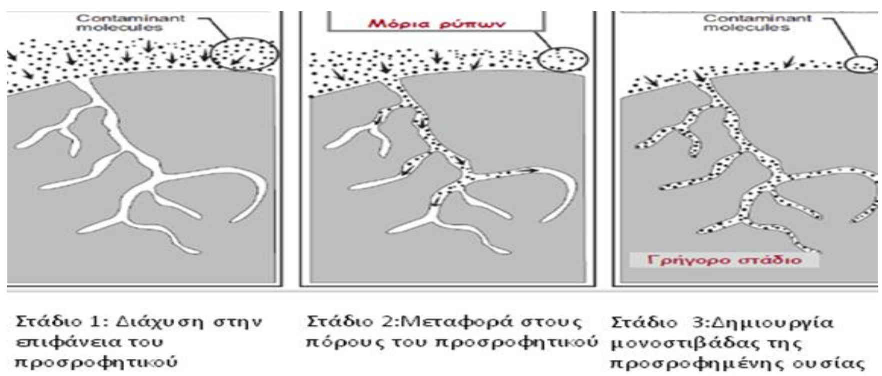
2.1.2 Φυσική και χημική προσρόφηση

Η προσρόφηση αερίων ή υγρών πάνω σε στερεές επιφάνειες πραγματοποιείται μέσω της ανάπτυξης αλληλεπιδράσεων ανάμεσα στην επιφάνεια του στερεού και στα μόρια (ή άτομα) του αερίου ή υγρού που βρίσκονται στη ρευστή προσροφούμενη φάση (Foo and Hameed ,2009b). Ανάλογα με τις δυνάμεις που μπορούν να αναπτυχθούν η προσρόφηση μπορεί να είναι φυσική ή χημική . Κατά τη φυσική προσρόφηση, αναπτύσσονται ασθενείς δεσμοί της τάξης των 20-50 kJ/mole ανάμεσα στο στερεό και τα προσροφούμενα σωματίδια που οφείλονται σε ηλεκτροστατικές δυνάμεις Van der Waals. Ενώ, κατά τη χημική προσρόφηση (χημειορρόφηση), αναπτύσσονται ισχυροί χημικοί δεσμοί της τάξης των 100-400 kJ/mole ανάμεσα στα άτομα της επιφάνειας και τα προσροφούμενα μόρια (Σδούκος και Πομώνης , 2010).

Λόγω της διαφορετικής φύσεως και του μεγέθους των ασκούμενων δυνάμεων στη φυσική προσρόφηση και τη χημειορρόφηση, υπάρχουν ορισμένες βασικές διαφορές μεταξύ τους. Στη φυσική προσρόφηση ο αριθμός των καλυπτόμενων επιπέδων ενός στερεού μπορεί να είναι άπειρος (πολυστρωματική φυσική προσρόφηση), ενώ στη χημειορρόφηση τα μόρια καλύπτουν ένα μονομοριακό στρώμα (Βλεσσίδης Α.Γ. ,2015). Η φυσική προσρόφηση είναι μια αντιστρεπτή διεργασία (με θέρμανση ή με μείωση της πίεσης). Πράγματι, ένα φυσικά προσροφημένο μόριο διατηρεί την χημική του ταυτότητα και με την εκρόφηση του επιστρέφει στην αρχική του κατάσταση. Αντίθετα, η χημειορρόφηση λόγω της δημιουργίας πραγματικού χημικού δεσμού μετά από χημική αντίδραση ή διάσπαση είναι μη-αντιστρεπτή διεργασία (Ανδρίτσος Ν.), με αποτέλεσμα τα χημειορροφημένα μόρια να χάνουν τη χημική τους ταυτότητα και να μην μπορούν να ανακτηθούν με την εκρόφηση (Τριανταφυλλίδης Κ.Σ.). Η φυσική προσρόφηση είναι μη εξειδικευμένη διεργασία. Το μέγεθος της εξαρτάται από την ικανότητα που έχουν τα μόρια, που πρόκειται να προσροφηθούν, να υγροποιηθούν και είναι ανεξάρτητη από τη χημική φύση των ουσιών, σε αντίθεση με τη χημειορρόφηση που είναι χημικά εξειδικευμένη διεργασία. Επίσης, η φυσική προσρόφηση δεν συνδέεται με ενέργεια ενεργοποίησης, ενώ η χημειορρόφηση είναι ενεργοποιημένη διεργασία. Αυτό σημαίνει ότι υπάρχει ένα ποσό ενέργειας απαραίτητο για να χημειορροφηθεί ένα μόριο, που λέγεται ενέργεια ενεργοποίησης της χημειορρόφησης. Με αύξηση της θερμοκρασίας, στη φυσική προσρόφηση, ελαττώνεται η ποσότητα του αερίου που προσροφάται καθώς οι δυνάμεις Van Der Waals όπου το συγκρατούν στο στερεό, υπερνικούνται από τη θερμική κίνηση των μορίων του αερίου. Αντίθετα, στη χημειορρόφηση με αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει το ποσοστό του χημειορροφημένου αερίου, αφού τα μόρια του αερίου έχουν περισσότερη ενέργεια για να επιτευχθεί η ενεργοποίηση. Η φυσική προσρόφηση χαρακτηρίζεται από γρήγορες ταχύτητες και είναι εξώθερμη, καθώς απελευθερώνεται θερμότητα (~ 0,1 kcal/mole), ενώ η χημειορρόφηση μπορεί να γίνει γρήγορα ή αργά ανάλογα τη φύση των ουσιών και είναι ισχυρά εξώθερμη (~ 10 kcal/mole) (Βλεσσίδης Α.Γ. ,2015).

2.1.3 Μηχανισμός Προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι μία διεργασία 3 σταδίων, όπως φαίνεται και στην εικόνα2. 1. Κατά το πρώτο στάδιο, λαμβάνει χώρα η διάχυση της ουσίας από τη μάζα του ρευστού στη διεπιφάνεια ρευστού – στερεού. Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας καθορίζεται τόσο από τις ιδιότητες της ουσίας, όσο και από τη ρευστοδυναμική κατάσταση του ρευστού (π.χ. ανάδευση του ρευστού, η οποία θα επιταχύνει το ρυθμό μεταφοράς μάζας). Κατά το δεύτερο στάδιο, γίνεται μεταφορά της ουσίας στους πόρους του προσροφητικού και προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού. Οι μηχανισμοί κατακράτησης μπορεί να είναι φυσικοί (φυσική προσρόφηση) ή χημικοί (χημειορρόφηση). Εάν είναι άγνωστοι οι μηχανισμοί, τότε αναφερόμαστε γενικά ως ρόφηση (sorption). Κατά το τρίτο στάδιο, η ουσία διαχέεται από την επιφάνεια του στερεού στους πόρους του στερεού, δημιουργώντας μια μονοστιβάδα της προσροφημένης ουσίας. Ο ρυθμός διάχυσης της ουσίας στην εσωτερική πορώδη δομή είναι ανεξάρτητος της ρευστοδυναμικής κατάστασης του ρευστού (Διαμαντόπολος Ε.,2007, Ανδρίτσος Ν.).



Εικόνα 2. 1: Στάδια Προσρόφησης

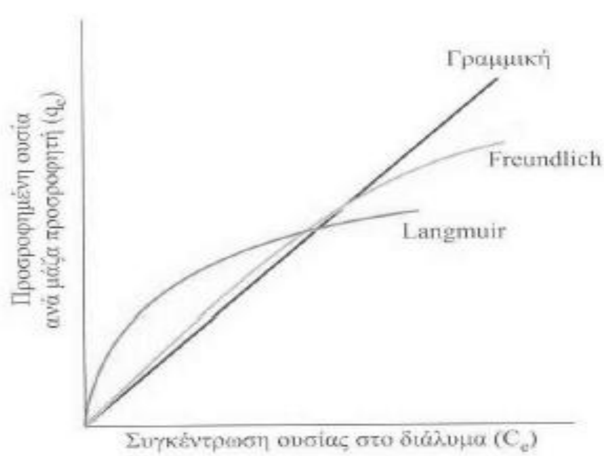
Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, τα μόρια μέσα σε ένα στερεό υπόκεινται σε ίσες δυνάμεις σε κάθε κατεύθυνση, ενώ μια μη ισορροπημένη δύναμη υπάρχει στην επιφάνεια. Αυτή η έλλειψη ισορροπίας των διαμοριακών ελκτικών και απωστικών δυνάμεων μπορεί να φτάσει σε ισορροπία όταν ένα προσροφούμενο μόριο πλησιάζει την επιφάνεια του στερεού προσροφητικού (Davis S.L.,1969).Εάν ήδη υπάρχουν και άλλα προσροφημένα μόρια στην επιφάνεια, τότε εκτός από τις αλληλεπιδράσεις προσροφητικού – προσροφημένων μορίων, αναπτύσσονται και αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα προσροφημένα μόρια. Έτσι ο προσδιορισμός της ενέργειας προσρόφησης γίνεται αρκετά πολύπλοκος, ειδικότερα όταν μελετώνται συστήματα που περιέχουν πολλές προσροφούμενες ουσίες και όταν η προσρόφηση πραγματοποιείται από υγρό διάλυμα διαμέσου διεπιφάνειας υγρού – στερεού (Rouquerol et al., 1999, Σδούκος και Πομώνης , 1992, Κ. Σ. Τριανταφυλλίδης).

2.1.4 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση

Οι πρωταρχικοί παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση είναι τα χαρακτηριστικά του προσροφητικού υλικού, όπως π.χ. το μέγεθος της εσωτερικής επιφάνεια, η πορώδης δομή και οι χημικές ιδιότητές του. Επίσης, η προσρόφηση επηρεάζεται και από τις ιδιότητες των προς αφαίρεση ουσιών, όπως : τα χημικά και μοριακά χαρακτηριστικά τους, το μέγεθος μορίου, την υδρόφιλη συμπεριφορά και την πολικότητά τους. Μια πολική διαλυμένη ουσία προσροφάται κατά προτίμηση από μία πολική επιφάνεια, ενώ μια μη πολική διαλυμένη ουσία προσροφάται ευκολότερα από ένα μη πολικό προσροφητικό (Rodríguez et al.,2015). Άλλες φυσικές και χημικές συνθήκες, που επηρεάζουν τη διαδικασία είναι η συγκέντρωση προσροφητικού διαλύματος, η θερμοκρασία, η σύνθεση του διαλύματος ή αερίου μίγματος, η τιμή pH του διαλύματος κατά την προσρόφηση στην υγρή φάση και η σχετική υγρασία κατά την προσρόφηση στην αέρια φάση(Bansal and Goyal ,2015). Η προσρόφηση εξαρτάται και από τη διαλυτότητα της ουσίας στο νερό. Όσο λιγότερο διαλυτή είναι η ουσία στο νερό, τόσο πιο εύκολα προσροφάται. Όσον αφορά μόρια που περιέχουν υδρόφιλες και υδρόφοβες ομάδες, το υδρόφοβο μέρος του μορίου θα τείνει να παραμένει προσκολλημένο στην επιφάνεια του προσροφητή. Σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση παίζει το φορτίο της ουσίας, αφού ουσίες που περιέχουν φορτισμένα ιόντα είναι πιο δύσκολο να προσροφηθούν από ουσίες που περιέχουν ουδέτερα άτομα. Πολλές οργανικές ουσίες σχηματίζουν αρνητικά φορτισμένα ιόντα σε υψηλό pH, θετικά φορτισμένα ιόντα σε χαμηλό pH, και ουδέτερα άτομα σε μεσαίες τιμές του pH. Γενικά, η προσρόφηση αυξάνεται σε υψηλές τιμές pH(Ρίζου Ζ.,2015).Επίσης, το μέγεθος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους τους επιδρούν σημαντικά στην προσροφητική ικανότητα των προσροφητικών υλικών. Πράγματι, το μέγεθος των μικροπόρων (πόροι με διάμετρο μικρότερη των 2 nm) είναι αυτό που καθορίζει την προσβασιμότητα των προσροφούμενων μορίων στην εσωτερική επιφάνεια προσρόφησης (Τριανταφυλλίδης Κ.Σ.). Συνεπώς, για να πετύχει μία προσροφητική διαδικασία κύριο ρόλο παίζουν οι ιδιότητες του προσροφητή, δηλαδή η ουσία που προσροφά μια άλλη ουσία, να έχει μεγάλη επιφάνεια, μεγάλο μέγεθος πόρων και κατάλληλες χαρακτηριστικές ομάδες (Wang et al., 2013).

2.2 Ισορροπία της Προσρόφησης

Για ένα ιδανικό σύστημα προσρόφησης, εκτός από την εύρεση του ιδανικού προσροφητικού υλικού, είναι σημαντικό να καθοριστεί η πιο κατάλληλη συσχέτιση ισορροπίας προσρόφησης (Srivastava et al.,2006).Με τον όρο ισορροπία προσρόφησης εννοούμε τη δυναμική ισορροπία ανάμεσα στην υδατική ή αέρια φάση της προσροφούμενης ουσίας και στη στερεή φάση της επιφάνειας (Σδούκος και Πομώνης ,2010). Οι σχέσεις ισορροπίας είναι γνωστές ως ισόθερμες προσρόφησης και περιγράφουν τον τρόπο αλληλεπίδρασης των ρύπων με τα προσροφητικά υλικά. Είναι σημαντικές τόσο για τη βελτίωση των μηχανισμών προσρόφησης και την αποτελεσματική σχεδίαση των συστημάτων προσρόφησης, όσο και για την έκφραση των ικανοτήτων και των επιφανειακών ιδιοτήτων των προσροφητικών υλικών (El-Khaiary M.I.,2008, Thompson et al.,2001). Με τον όρο ισόθερμη προσρόφησης (adsorption isotherm) εννοούμε τη γραφική παράσταση της ποσότητας της ουσίας που προσροφήθηκε στη επιφάνεια του προσροφητικού, υπό σταθερή θερμοκρασία , σε συνάρτηση με την ποσότητα της ουσίας στο διάλυμα που δεν συγκρατήθηκε στη κατάσταση ισορροπίας (Μαγιάφα Μ. Π.,2009). Κάποιες από αυτές αναπαριστώνται στο σχήμα 2.1:



Σχήμα 2.1: Διάγραμμα καμπυλών ισόθερμων Προσρόφησης (Μαγγόλης Α.,2014)

Οι πιο σημαντικές ισόθερμες προσρόφησης που έχουν αναπτυχθεί είναι:

- Η γραμμική ισόθερμη
- Η ισόθερμη Freundlich
- Η ισόθερμη Langmuir
- Η B.E.T
- Η Temkin

2.2.1 Ισόθερμες Προσρόφησης

2.2.1.1 Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμος Langmuir περιγράφει τον βαθμιαίο κορεσμό της επιφάνειας του προσροφητικού από το προσροφούμενο υλικό και τον σχηματισμό ενός μονομοριακού στρώματος πάνω σ' αυτήν. Τέτοια συμπεριφορά εμφανίζουν προσροφητικά όπως οι ζεόλιθοι (Σδούκος και Πομώνης, 2010). Σχεδιάστηκε κατά κύριο λόγο για να περιγράψει την προσρόφηση ενός αερίου με μία στερεή φάση και χρησιμοποιείται για την ποσοτικοποίηση και τη σύγκριση της ικανότητας προσρόφησης των διαφόρων προσροφητικών υλικών (Elmorsi T. M., 2011). Στην ισόθερμη Langmuir η δυναμική ισορροπία επέρχεται όταν τα ποσοστά προσρόφησης και εκρόφησης είναι ίσα. Η προσρόφηση είναι ανάλογη του κλάσματος της ακάλυπτης επιφάνειας του προσροφητικού, ενώ η εκρόφηση είναι ανάλογη του κλάσματος της καλυμμένης επιφάνειας (Gunay et al., 2007).

Για την_ Langmuir ισχύουν οι παρακάτω παραδοχές (Γεντεκάκης Ι.,2010) :

- Η προσρόφηση πραγματοποιείται σε συγκεκριμένες θέσεις στην επιφάνεια, οι οποίες έχουν την ίδια ενέργεια ενεργοποίησης (Kundu and Gupta ,2006)
- Κάθε θέση δέχεται μόνο ένα μόριο, οδηγώντας στο σχηματισμό ενός μονομοριακού στρώματος
- Μεταξύ των προσροφημένων μορίων δεν υφίστανται πλευρικές αλληλεπιδράσεις, ούτε στερεοχημικές παρεμποδίσεις (Vijayaraghavan et al.,2006)

- Επιπλέον, δεν πραγματοποιείται μετανάστευση του προσροφητικού στο επίπεδο της επιφάνειας (Pérez-Marín et al.,2007)
- Ο μηχανισμός ρόφησης είναι ο ίδιος για όλα τα μόρια και κάθε σχηματιζόμενο επιφανειακό σύμπλοκο έχει την ίδια δομή (Ρίζου Ζ. ,2015)
- Η ενθαλπία προσρόφησης ΔΗ είναι σταθερή για όλα τα σημεία προσρόφησης (ομοιογενής επιφάνεια) ((Μαγγόλης Α.,2010)

Η εξίσωση Langmuir μπορεί να γραφεί με την παρακάτω γραμμική μορφή (Kareem K.A.,2016) :

$$\frac{Ce}{qe} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{Ce}{qm}$$

Όπου:

C_e: η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στην ισορροπία (mg/L)

q_m: Παράμετρος που σχετίζεται με την προσροφητική ικανότητα (mg/g) ή αλλιώς είναι η μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητικού μέσου, δηλαδή η ποσότητα του προσροφούμενου συστατικού προς τη μονάδα βάρους του προσροφητικού μέσου, που χρειάζεται για τη μονομοριακή κάλυψη της προσροφητικής επιφάνειας.

K_L: σταθερά Langmuir, η οποία έχει να κάνει με την ενέργεια ή την ενθαλπία του συστήματος της προσρόφησης (L/mg)

q_e: Η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μονάδα βάρους προσροφητικού όταν το διάλυμα φτάσει σε ισορροπία (mg/g)

Η γραφική παράσταση της εξίσωσης αυτής είναι ευθεία γραμμή, y=αx+β, όπου y=$\frac{C_e}{q_e}$, x = C_e.

Η κλίση της ισούται με το α= $\frac{1}{qm}$ και η τεταγμένη επί την αρχή με το β= $\frac{1}{K_L q_m}$. Έτσι , υπολογίζονται γραμμικά οι δύο σταθερές της προσρόφησης (Διαμαντόπουλος Ε.,2007).

Όσο το C_e (συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο διάλυμα) αυξάνεται, οι ελεύθερες θέσεις του προσροφητή μειώνονται, και το q_e πλησιάζει το q_m δηλαδή τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα (Sawyer et al., 2003). Η σταθερά Langmuir K_L έχει να κάνει με την προσροφητική ικανότητα και εξαρτάται από το πορώδες του κάθε προσροφητικού υλικού. Μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης έχει το προσροφητικό υλικό με τη μεγαλύτερη επιφάνεια και τον μεγαλύτερο όγκο πόρων. Με βάση τα χαρακτηριστικά της ισόθερμης Langmuir, οι Webber και Chakkravorti όρισαν μια αδιάστατη σταθερά που ονομάζεται συντελεστής διαχωρισμού (R_L) (Webber and Chakkravorti ,1974, Ayawei et al.,2015):

$$R_L = \frac{1}{1+KLCo}$$ (Ruthven D. M. , 1984, Kareem K.A., 2016)

όπου C_o (mg/L): η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας

Η προσρόφηση ευνοείται σε χαμηλές τιμές R_L. Γενικά, ισχύει ότι η προσρόφηση για:

- $R_L>1$, είναι δυσμενής
- $R_L=1$, είναι γραμμική
- $0<R_L<1$, είναι ευνοϊκή
- $R_L=0$, είναι μη αναστρέψιμη

Η εξίσωση Langmuir ισχύει για μόνο μια προσροφημένη ουσία. Σε περίπτωση που υπάρχουν περισσότερες της μίας προσροφημένης ουσίας ,τα μόρια της κάθε μιας απ' αυτές ανταγωνίζονται για την κάλυψη των θέσεων προσρόφησης. Η εξίσωση Langmuir για την ανταγωνιστική προσρόφηση έχει τη μορφή (Διαμαντοπουλος Ε., 2007):

$$Q_{e,\,i} = \frac{qmKLCi}{1+\sum_{j-1}^{n} KL.Cj}$$

Όπου : Qe,i :Η συγκέντρωση της ουσίας i στη στερεή φάση σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης

q_m: Παράμετρος που σχετίζεται με την προσροφητική ικανότητα (mg/g)

K_L: σταθερά Langmuir(L/mg)

C_I ή C_j : Η συγκέντρωση του συστατικού i (ή j αντίστοιχα) στην υγρή φάση σε συνθήκες ανταγωνιστικής προσρόφησης

n: ο αριθμός των συστατικών (ποσροφημάτων)

2.2.1.2 Ισόθερμος Freundlich

Σε περιπτώσεις προσροφητικών υλικών με ετερογενή επιφάνεια, όπως ο ενεργός άνθρακας δε μπορεί να εφαρμοστεί η ισόθερμος Langmuir, γι' αυτό προτάθηκε η ισόθερμος Freundlich ,η οποία περιγράφει την μη ιδανική και αναστρέψιμη προσρόφηση, χωρίς περιορισμό στο σχηματισμό μονοστιβάδας (Adamson and Gast, 1997).Εφαρμόζεται για πολυστρωματικές διεργασίες προσρόφησης όπου έχουμε μη ομοιόμορφη κατανομή της θερμότητας προσροφήσεως και συγγένειες πάνω στην ετερογενή επιφάνεια και έχει την εξής μορφή (Sawyer et.al., 2003):

$$q_e = K_F \, Ce^{\frac{1}{n}}$$

Όπου q_e: Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στη στερεή φάση μετά την επίτευξη της ισορροπίας

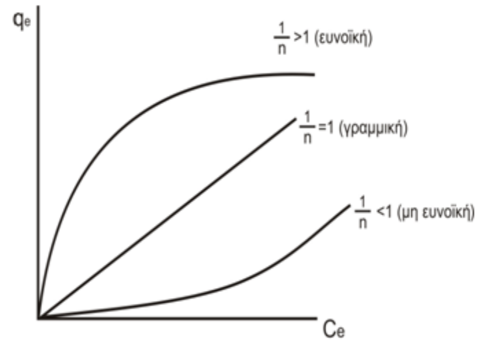
C_e: Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στην υδατική φάση μετά την επίτευξη της ισορροπίας

K_F : ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich , ο οποίος έχει να κάνει με τη μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί (προσροφητική ικανότητα).

$\frac{1}{n}$: Αδιάστατη παράμετρος σχετική με την ενέργεια ενεργοποίησης

Το n δείχνει τον τρόπο με τον οποίο η συγγένεια για το προσροφητικό αλλάζει με μεταβολές στην πυκνότητα προσρόφησης. Όταν το n = 1, η ισόθερμος Freundlich γίνεται μια γραμμική εξίσωση, και δείχνει ότι όλες οι θέσεις στον προσροφητή έχουν την ίδια προτίμηση για το προσρόφημα. Όταν το $\frac{1}{n}$ <1 η προσρόφηση είναι μη ευνοϊκή, οι θέσεις στον προσροφητή έχουν μειωμένη προτίμηση για το προσρόφημα, όσο αυξάνεται το ποσοστό της προσρόφησης.

Ενώ για $\frac{1}{n}$ >1 η προσρόφηση είναι ευνοϊκή, όπως φαίνεται και στο σχήμα 2.2 (Sawyer et al., 2003).



Σχήμα 2.2 : Γραφική παράσταση ισόθερμης Freundlich (Διαμαντόπουλος Ε. 2007)

Οι συντελεστές K_F και n μπορούν να εκτιμηθούν χρησιμοποιώντας τη γραμμική μορφή της εξίσωσης Freundlich:

$$\text{Log } q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Η σχέση αυτή δίνει ευθεία γραμμή της μορφής y=αχ +β. Η κλίση της α ισούται με το $\frac{1}{n}$ και η τεταγμένη επί την αρχή β = $\log K_F$. Έτσι, υπολογίζονται γραμμικά οι δύο σταθερές της προσρόφησης. Η σταθερά K_F, είναι ανάλογη της ισχύος του δεσμού της προσρόφησης καθώς και της χωρητικότητας του προσροφητικού υλικού. Ο όρος $\frac{1}{n}$ σχετίζεται επίσης με την ισχύ της προσρόφησης. Εκφράζει τη σχετική κατανομή της ενέργειας των δεσμών καθώς και την ετερογένεια της επιφάνειας του προσροφητικού. Η σταθερά αυτή κυμαίνεται από 0 έως 1. Όσο πιο κοντά στο μηδέν είναι η τιμή της, τόσο πιο ετερογενής είναι η επιφάνεια του προσροφητικού (Haghseresht and Lu ,1998, Doke et al.,2013,Kareem K.A., 2016).

2.3 Προσροφητικά Υλικά

Τα προσροφητικά υλικά χωρίζονται ανάλογα με τη δομή τους σε κρυσταλλικά και άμορφα και ανάλογα με την πολικότητά τους σε πολικά και μη πολικά. Παραδείγματα προσροφητικών υλικών, τα οποία χρησιμοποιούνται ευρέως είναι τα μοριακά κόσκινα (Molecular Sieves, zeolite) και τα συνθετικά πολυμερή ,τα οποία είναι κρυσταλλικά και ο ενεργοποιημένος (ή ενεργός) άνθρακας, η ενεργοποιημένη αλουμίνα (ή και βωξίτη) και το Silica Gel, τα οποία είναι άμορφα. Παρακάτω θα αναλυθούν 3 σημαντικά προσροφητικά υλικά: ο ζεόλιθος , ο ενεργός άνθρακας και το βιοεξανθράκωμα.

2.4 Ζεόλιθοι

2.4.1 Εισαγωγή

Οι περισσότεροι φυσικοί ζεόλιθοι σχηματίζονται ως αποτέλεσμα της ηφαιστειακής δραστηριότητας. Όταν τα ηφαίστεια εκρήγνυνται, το μάγμα (τετηγμένος βράχος μέσα στη γη) σπάει μέσα από το φλοιό της γης και ρέει με τη μορφή λάβας συνοδευόμενο από αέρια, σκόνη και πυκνή τέφρα. Η ηφαιστειακή δραστηριότητα συμβαίνει κανονικά όταν οι τεκτονικές πλάκες αποκλίνουν ή συγκλίνουν. Σε περιπτώσεις όπου οι τοποθεσίες αυτές βρίσκονται σε νησί ή κοντά σε ωκεανό, η λάβα και η τέφρα συχνά ρέουν στη θάλασσα. Μόλις φθάσουν στη θάλασσα, η ζεστή λάβα μαζί με το νερό και το αλάτι από τη θάλασσα υφίστανται αντιδράσεις οι οποίες, μέσα σε χιλιάδες χρόνια, οδήγησαν στην παραγωγή κρυσταλλικών στερεών γνωστών ως ζεόλιθοι (de'Gennaro et al.,2000, Harpel et al.,2008, Weckhuysen and Yu, 2015,Moshoeshoe et al., 2017).Η λέξη ζεόλιθος σχηματίζεται από δύο ελληνικές λέξεις "ζέω" = βράζω & "λίθος" = πέτρα, που σημαίνει λίθοι (πέτρες) που βράζουν. Οι ορυκτοί ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν το 1756, από έναν Σουηδό ορυκτολόγο τον Axel Fredrik Cronstedt, ο οποίος παρατήρησε ότι οι ζεόλιθοι χάνουν νερό κατά τη θέρμανση. Καθώς το νερό εξατμίζεται, ο ζεόλιθος φαινόταν να βράζει λόγω της γρήγορης απώλειας ύδατος (Weckhuysen and Yu, 2015, Coombs et al.,1997, Byrappa and Yoshimura, 2001, Iijima A., 1980, Moshoeshoe et al., 2017). Αργότερα, παρατηρήθηκε ότι οι ζεόλιθοι αφυδατώνονται κατά τρόπο αντιστρεπτό και μπορούν να προσροφήσουν επίσης κατά τρόπο αντιστρεπτό ανόργανους ατμούς, όπως ιωδίου, υδραργύρου και αμμωνίας (Βλεσσίδης Α. Γ.,2015).Τα μόρια νερού που χάνονται κατά τη θέρμανση έχουν προσροφηθεί στους πόρους και στις κοιλότητες (διαστάσεων κυμαινόμενες από 0,3 nm έως 1,0 nm) που υπάρχουν στην κρυσταλλική δομή των ζεολίθων (Fischer M.M.,2015).Αυτές οι κοιλότητες προκύπτουν από τη δομική σύνθεση των ζεολίθων, η οποία χαρακτηρίζεται από ένα πλαίσιο συνδεδεμένων τετραέδρων, το καθένα από τα οποία αποτελείται από τέσσερα άτομα Ο που περιβάλλουν ένα κατιόν συνήθως Si. Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται και ως «μοριακά κόσκινα» λόγω της ικανότητας προσρόφησης και της ιδιότητάς τους να ιονανταλλάσουν τα μεταλλοκατιόντα τους. Τα μοριακά κόσκινα επιτρέπουν μόνο μόρια ενός συγκεκριμένου μεγέθους (ίσα με ή μικρότερα από το μέγεθος πόρου) να διέρχονται από τα κανάλια εισόδου, ενώ εξαιρούνται μόρια μεγαλύτερα από το μέγεθος των πόρων (Moshoeshoe et al., 2017, Βλεσσίδης Α.Γ.,2015).

2.4.2 Κατηγορίες ζεολίθων

Οι ζεόλιθοι έχουν ταξινομηθεί σε δύο κατηγορίες , ανάλογα με την πηγή τους: φυσικοί ζεόλιθοι - οι οποίοι εξορύσσονται από τη γη και συνθετικοί ζεόλιθοι - που μπορούν να γίνουν στο εργαστήριο. Οι φυσικοί ζεόλιθοι εντοπίζονται κυρίως σε ηφαιστειογενή και ιζηματογενή πετρώματα(Visa M., 2016), που έχουν σχηματιστεί από χημικές αντιδράσεις της ηφαιστειακής τέφρας και αλκαλικού νερού πριν από μερικές χιλιάδες χιλιετίες. Είναι γνωστό ότι υπάρχουν τουλάχιστον 60 είδη φυσικών ζεολίθων που απαντώνται φυσικά σε εδάφη, ιζήματα και πετρώματα (Rouquerol et al., 1994) συγκεντρωμένα κυρίως σε βράχους και εδάφη ηφαιστειακής προέλευσης. Οι πιο συνηθισμένοι φυσικοί ζεόλιθοι είναι ο ανάλκιμος ή αναλκίμης (analcime), ο χαβαζίτης ,ο κλινοπτιλολίτης, εριονίτης, μορντενίτης και φιλιψίτης. Οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν ισχυρή προσροφητική ικανότητα, η οποία μπορεί να αξιοποιηθεί για την απομάκρυνση ρυπαντών όπως τα βαρέα μέταλλα, το άζωτο και το θείο από τα εξαγόμενα πετρελαϊκά προϊόντα. Ο γενικός χημικός τύπος για τους φυσικούς ζεόλιθους είναι $\{(\mathrm{Li,Na,K})_{\alpha}$ $(\mathrm{Mg,Ca,Sr,Ba})_{\beta}(Al_{(a+2d)}\mathrm{Si}_{n-(a+2d)}\mathrm{O}_{2n}]$·mH2O.

Δεδομένου ότι οι σημερινές εφαρμογές ζεολίθων απαιτούν περισσότερους ζεόλιθους από αυτούς που εξορύσσονται σε όλο τον κόσμο, καθώς και το γεγονός ότι οι φυσικοί ζεόλιθοι περιέχουν ακαθαρσίες (όπως χαλαζία που απαντάται στις περισσότερες αποθέσεις κλινοπτιλόλιθου) οδηγώντας συχνά σε μείωση της προσροφητικής και της ιοανταλλακτικής τους ικανότητας (Borai et al.,2009), προέκυψε ανάγκη τεχνητής παραγωγής. Έχουν αναφερθεί περισσότεροι από 200 συνθετικοί ζεόλιθοι(Granda Valdés et al.,2006) και φαίνεται ότι έχουν πιο ομοιόμορφη σύνθεση από τους φυσικούς ζεόλιθους (Rouquerol et al.,1994). Οι συνθετικοί ζεόλιθοι έχουν υψηλότερες επιφάνειες, μεγαλύτερους όγκους μικροπόρων, στερούνται ακαθαρσιών και μπορούν να κατασκευαστούν ειδικά για συγκεκριμένη εργασία (Ming and Dixon ,1987). Οι συνηθέστεροι συνθετικοί ζεόλιθοι είναι οι ζεόλιθοι A, X, Y και Z5M-5 (Moshoeshoe et al., 2017). Οι ζεόλιθοι X και Y είναι ισοδομικοί με το φυσικό ζεόλιθο φαουγιαζίτη και ο λόγος Si/Al που μπορεί να προκύψει μετά τη σύνθεση τους είναι 1 έως 1,5 για τον X και 1,5 έως 3 για τον Y ζεόλιθο. Η χημική σύσταση κάποιων από αυτούς φαίνεται στον πίνακα 2.1 (Βλεσσίδης Α. Γ.,2015).

Πίνακας 2.1 :Χημική σύσταση διάφορων ζεολίθων

Φαουγιαζίτης	Na_2, K_2, Mg, Ca)$_{29,5}$[$(AlO_2)_{59}(SiO_2)_{133}$]235 H_2O
Ζεόλιθος X	$Na_{86}[(A1O_2)_{86}(SiO_2)_{106}]$264 H_2O
Ζεόλιθος Y	$Na_{56}[(A1O_2)_{56}(SiO_2)_{136}]$250 H_2O
Ζεόλιθος A	$Na_{96}[(A1O_2)_{96}(Si0_2)_{96}]$216 H_2O

2.4.3 Χημική σύσταση και δομή ζεολίθων

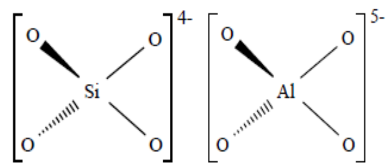
Είναι γνωστό ότι οι ζεόλιθοι ανήκουν σε μια οικογένεια στερεών υλικών και χαρακτηρίζονται για τις διαφορετικές τους δομές και χημικές συστάσεις. Παρ’ όλες τις διαφορές των ζεολίθων , η χημική τους σύσταση μπορεί να περιγραφεί από την εξής σχέση:

$$M^{n+}_{x/n}[(AlO_2)x(SiO_2)y].mH_2O$$

όπου, y μεγαλύτερο ή ίσο του x, M: Na^+, Li^+, K^+, Ag^+, NH_4^+, H^+, Ca^{2+}, Ba^{2+} και n το σθένος του κατιόντος M(Βλεσσίδης Α. Γ.,2015).

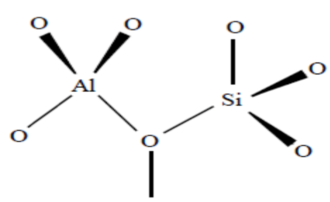
Όλοι οι ζεόλιθοι αποτελούνται από μια στοιχειώδη δομή ενός αργιλοπυριτικού σκελετού που περιλαμβάνει μια τετραεδρική διάταξη κατιόντων πυριτίου (Si^{4+}) και κατιόντων αργιλίου (Al^{3+}), τα οποία περιβάλλονται από τέσσερα ανιόντα οξυγόνου (O^{2-}). Κάθε ιόν οξυγόνου εντός των δεσμών Si-O και Al-O συνδέει δύο κατιόντα και μοιράζεται μεταξύ δύο τετραέδρων (όπως φαίνεται στο σχήμα 2.3), αποδίδοντας έτσι μία μακρομοριακή τρισδιάστατη δομή τετραεδρικών δομικών σχηματισμών SiO_2 και AlO_2. Σε αυτή τη διάταξη ατόμων, κάθε τετράεδρο αποτελείται από τέσσερα άτομα O που περιβάλλουν ένα κατιόν Si ή

Al, με αποτέλεσμα μια τρισδιάστατη δομή πυριτικού τετραέδρου με αναλογία Si: O 1: 2 (Armbruster and Gunter,2001).

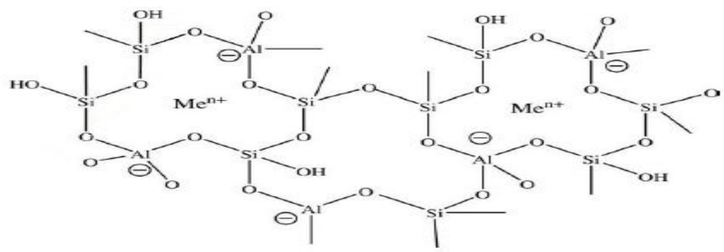


Σχήμα 2.3: Τετραεδρική διάταξη των μορίων SiO_4 και AlO_4 που σχηματίζουν μονάδες ζεόλιθου (Moshoeshoe et al., 2017)

Μερικά ιόντα Si^{4+} υποκαθίστανται από ιόντα Al^{3+}, με αποτέλεσμα ένα αρνητικό φορτίο στη τεκτονικοπυριτική δομή (Σχήματα 2.3 και2. 4). Αυτό το φορτίο προκύπτει από τη διαφορά στο σθένος μεταξύ των $(AlO_4)^{5-}$και $(SiO_4)^{4-}$τετραέδρων και βρίσκεται κανονικά σε ένα από τα ανιόντα οξυγόνου συνδεδεμένα με κατιόν αργιλίου. Το αρνητικό φορτίο εξισορροπείται με αντισταθμιστικά ιόντα, τα οποία είναι συνήθως μέταλλα αλκαλίων ή αλκαλικών γαιών, όπως Na^{+}, K^{+} ή Ca^{2+} ,Li^{+}, Mg^{2+}, Sr^{2+} και Ba^{2+} ,τα οποία βρίσκονται επίσης σε ορισμένους ζεόλιθους και ως φυσικά συστατικά (Armbruste and Gunter,2001). Αυτά τα ιόντα βρίσκονται στην εξωτερική επιφάνεια του ζεολίθου και συνδέονται με την αργιλοπυριτική δομή με ασθενέστερους ηλεκτροστατικούς δεσμούς (Farkaš et al.,2005, Widiastuti et al.,2011).



Σχήμα 2.4: Τετραεδρική διάταξη των δεσμών Si-O και Al-O που σχηματίζουν μονάδες ενός ζεολίθου (Moshoeshoe et al., 2017)

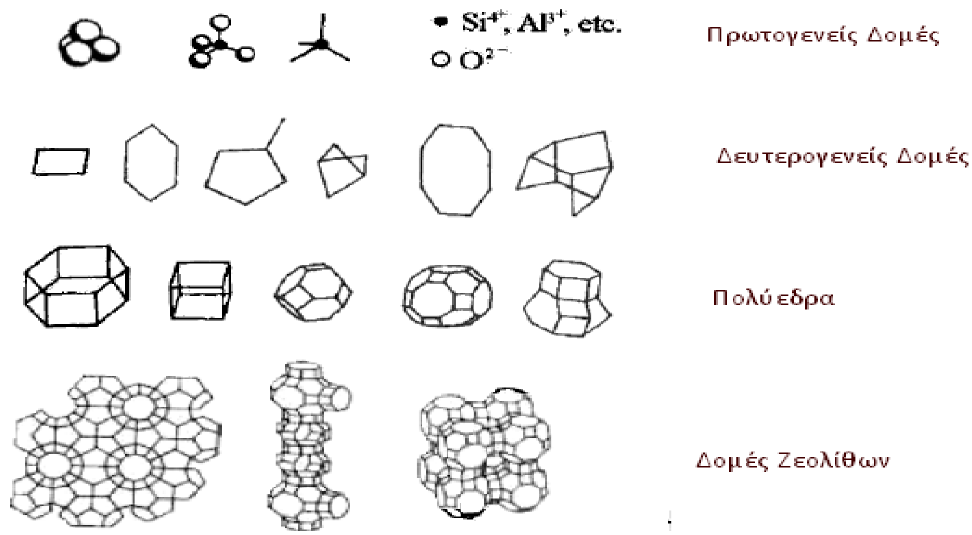


Σχήμα 2.5:Μια δισδιάστατη αναπαράσταση της δομής των ζεολίθων . Τα Me^{n+} σημαίνουν δομή κατιόντων (Moshoeshoe et al., 2017).

Αυτά τα κινητά αντισταθμιστικά ιόντα τα οποία είναι συνήθως ανταλλάξιμα βρίσκονται σε κοιλότητες οι οποίες προκύπτουν από τον τρισδιάστατο δεσμό Si-O / Al-O της τετραεδρικής δομής. Μόρια H_2O επίσης βρίσκονται σε αυτές τις κοιλότητες (τα οποία όταν ευθυγραμμιστούν γίνονται κανάλια) και είναι ο λόγος για τον οποίο οι ζεόλιθοι μπορούν να ενυδατωθούν σε χαμηλές θερμοκρασίες (Moshoeshoe et al., 2017).

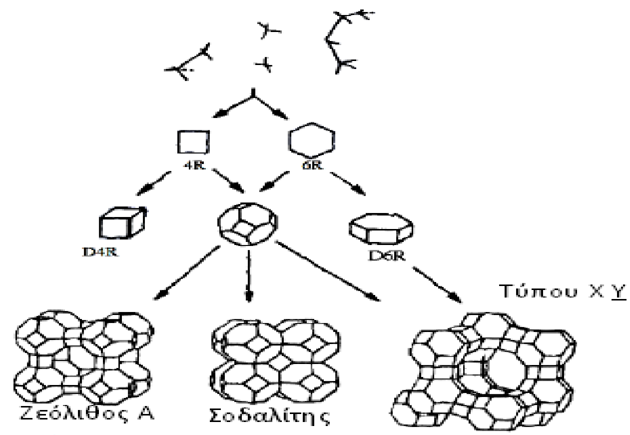
2.4.3.1. Πρωτογενείς και Δευτερογενείς Δομικές Μονάδες Ζεολίθων

Τα άτομα του σκελετού ενός ζεόλιθου, ονομάζονται γενικά T-άτομα και για τους αργιλιοπυριτικούς ζεόλιθους ισχύει T=Si, Al. Τα T-άτομα είναι πάντοτε ενωμένα τετραεδρικά με τέσσερα άτομα οξυγόνου. Τα τετράεδρα (TO_4) αποτελούν τις Πρωτογενείς Δομικές Μονάδες (ΠΔΜ ή PBU) του σκελετού (σχήμα 5). Σε ένα τετράεδρο TO_4, το μήκος του δεσμού Si-O είναι 1,61 Å και του Al-O είναι 1,75 Å (Georgiev et al., 2009, Moshoeshoe et al., 2017, Βλεσσίδης Α.Γ.,2015). Τα TO_4 τετράεδρα των Πρωτογενών Δομικών Μονάδων (ΠΔΜ ή PBU) συνδυάζονται κατανέμοντας τα οξυγόνα με γειτονικά τετράεδρα για να σχηματίσουν μια χωρική διάταξη απλών γεωμετρικών μορφών τις Δευτερογενείς δομικές μονάδες (ΔΔΜ, SBU). Οι μονάδες SBU διατίθενται σε ποικίλες μορφές, όπως μερικοί απλοί δακτύλιοι, διπλοί δακτύλιοι, πολύεδρα ή ακόμα πιο πολύπλοκες μονάδες, οι οποίες συνδέονται μεταξύ τους με διάφορους τρόπους για να παράγουν ένα μοναδικό σύστημα καναλιών και κλουβιών (Moshoeshoe et al., 2017, Georgiev et al., 2009). Προς το παρόν, είναι γνωστό ότι υπάρχουν 23 διαφορετικοί τύποι SBU, τα οποία διευθετούνται σε έξι τετραμελείς δακτυλίους και οκτώ εξαμελής δακτυλίους.



Σχήμα2. 6: Ανάπτυξη Ζεολίθου από την Πρωτοταγή Δομή στην τελική του δομή.

Η μεγάλη ποικιλία πιθανών δομών ζεολίθου οφείλεται στους πολλούς τρόπους με τους οποίους η Δευτερογενής Δομική Μονάδα (SBU) μπορεί να συνδεθεί για να σχηματίσει διάφορα πολύεδρα. Αυτά τα πολύεδρα δημιουργούν δίκτυα κανονικών καναλιών και κοιλοτήτων. Ένα τέτοιο πολύεδρο είναι ο σοδαλίτης ή αλλιώς β-κλώβος. Κάθε κλώβος σοδαλίτη αποτελείται από 24 τετράεδρα που διευθετούνται σε 8 εξαμελείς και 6 τετραμελείς δακτυλίους (Georgiev et al., 2009). Πολλές ζεολιθικές δομές βασίζονται στη μονάδα του σοδαλίτη, όπως οι δομές του ζεόλιθου Α και του φαουγιαζίτη (τύποι Χ και Υ) (Σχήμα 2. 6). Πιο συγκεκριμένα, ο ζεόλιθος Α προκύπτει από την οκταεδρική διευθέτηση των μονάδων του σοδαλίτη, οι οποίες συνδέονται μέσω των 6 τετραμελών δακτυλίων με γέφυρες οξυγόνου. Η δομή που προκύπτει, περιέχει μια μεγάλη κοιλότητα στο εσωτερικό της που ονομάζεται α-κλωβός. Οι ζεόλιθοι Χ και Υ προκύπτουν από την τετραεδρική διευθέτηση των μονάδων του σοδαλίτη, οι οποίες συνδέονται μέσω των τεσσάρων από τους 8 εξαμελείς δακτυλίους. Η δομή που προκύπτει, περιέχει μια μεγάλη κοιλότητα στο εσωτερικό της που ονομάζεται υπερκλωβός (Βλεσσίδης Α.Γ.,2015).



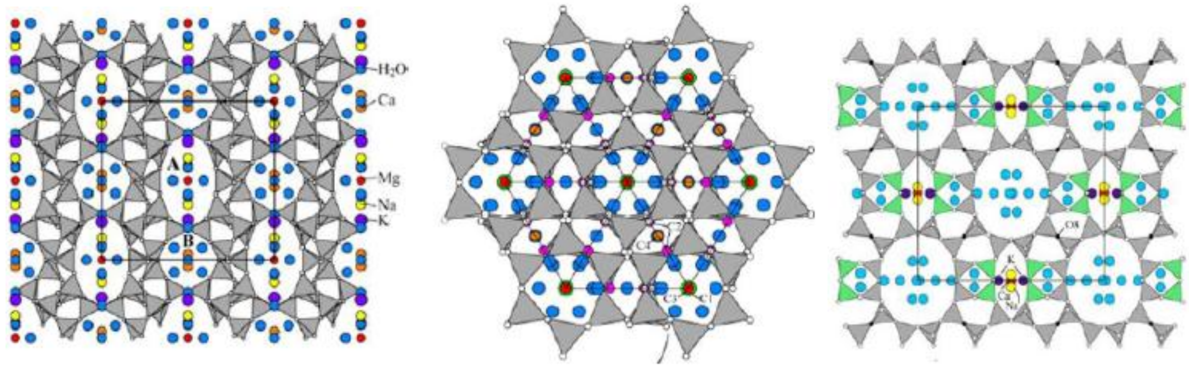
Σχήμα2. 7: Δομή Σοδαλίτη, Ζεολίθου Α ,Χ και Υ

2.4.4 Πορώδες

Το μέγεθος των πόρων σε έναν ζεόλιθο είναι αποτέλεσμα του αριθμού των τετραέδρων σε έναν δακτύλιο (Byrappa and Yoshimura,2001), μαζί με τον τύπο του κατιόντος που υπάρχει στον υπό εξέταση ζεόλιθο (Ates et al., 2011). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι τα κατιόντα καταλαμβάνουν θέσεις που τείνουν να μπλοκάρουν μέρος των πόρων. Τα μονοσθενή κατιόντα καταλαμβάνουν κάθε κατιονική θέση και οδηγούν σε μικρότερα μεγέθη πόρων απ 'ότι στους ζεόλιθους με δισθενή κατιόντα, τα οποία καταλαμβάνουν μόνο κάθε άλλη κατιονική θέση , αφήνοντας έτσι μεγαλύτερους χώρους στους πόρους του ζεολίθου (Moshoeshoe et al., 2017).

2.4.5 Ιδιότητες ζεολίθων

Μία από τις σημαντικότερες ιδιότητες των ζεολίθων είναι η ιονανταλλαγή.Η ύπαρξη επιπλέον κατιόντων και το μεγάλο σύστημα καναλιών και κοιλοτήτων εντός της δομής του ζεολίθου, καθιστούν δυνατή την ανταλλαγή κατιόντων (Tran et al., 2019).Τα κατιόντα που φιλοξενούν οι ζεόλιθοι στην εξωτερική τους επιφάνεια, είναι συνδεδεμένα με ασθενείς ηλεκτροστατικούς δεσμούς με την αργιλοπυριτική δομή και συνεπώς μπορούν εύκολα να αντικατασταθούν (Harraz H. Z., 2017-2018, Widiastuti et al.,2011).Οι ικανότητες ανταλλαγής κατιόντων του φυσικού ζεόλιθου είναι διπλάσιες από εκείνες του μπεντονίτη σε μορφή αργίλου (bentonite clays), που κυμαίνονται από 2 έως 4 χιλιοστοϊσοδύναμα ανά γραμμάριο(meq/g) (Ulmanu M., 2012 , Tran et al., 2019). Η ιονανταλλαγή έχει τα ακόλουθα αποτελέσματα: α) Συμβολή στη θερμική σταθερότητα της ζεολιθικής δομής, β) Τροποποίηση ή δημιουργία θέσεων (π.χ. όξινες θέσεις) και γ)Μεταβολή της διαμέτρου των πόρων. Έχουν υψηλά σημεία ζέσεως (>1000◦C), συνεπώς δεν επηρεάζονται από μεγάλες θερμοκρασίες και δεν καίγονται. Επίσης, δεν οξειδώνονται στον αέρα και δε διαλύονται στο νερό και σε ανόργανους διαλύτες. Σε υψηλές θερμοκρασίες αποβάλλουν μόρια νερού(αφυδάτωση), αποκτώντας έτσι μια πορώδη δομή μεγάλης επιφάνειας, ενώ σε χαμηλές θερμοκρασίες μπορούν να τα επαναπροσροφήσουν (επανυδάτωση) (Βλεσσίδης Α. Γ. ,2015).Με βάση αυτές τις ιδιότητες (αφυδάτωση και επανυδάτωση) οι ζεόλιθοι μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο ομάδες. Στην πρώτη ομάδα, οι φυσικοί ζεόλιθοι (π.χ. κλινοπτιλόλιθος, χαβαζίτης και μορντενίτης) δεν παρουσιάζουν καμία αλλαγή ή κατάρρευση στη δομή τους κατά τη διάρκεια της διαδικασίας αφυδάτωσης, ενώ συνεχώς χάνουν βάρος με την αύξηση της θερμοκρασίας (Ulmanu M., 2012).Η δομή τους φαίνεται στην εικόνα 3. Η δεύτερη ομάδα δεν παρουσιάζει συνεχή απώλεια βάρους υπό θερμική επεξεργασία αλλά υφίσταται δομικές αλλαγές. Στην τελευταία περίπτωση, οι ιδιότητες των ζεολίθων σταδιακά εξαφανίζονται με την αύξηση της θερμοκρασίας λόγω των δομικών αλλαγών (Tran et al., 2019 , Ulmanu M., 2012 ,Liebau et al. , 1986). Οι μεγάλες επιφάνειες, το μοναδικό μέγεθος πόρων, η κρυσταλλικότητα και η θερμική τους σταθερότητα, μαζί με τη δυνατότητα ρύθμισης του μεγέθους πόρων στους συνθετικούς ζεόλιθους είναι ιδιότητες των ζεολίθων που παίζουν σημαντικό ρόλο στην κατάλυση των περισσοτέρων αντιδράσεων (Moshoeshoe et al., 2017).Μπορεί να πραγματοποιηθεί τροποποίηση της σύστασης του σκελετού με τις μεθόδους της απαργιλίωσης, της αργιλίωσης και της αντικατάστασης του αργιλίου ή του πυριτίου από άλλα άτομα με απευθείας σύνδεση. Η απαργιλίωση επιδρά στις ιδιότητες των αργιλοπυριτικών ζεολίθων καθώς μειώνονται η υδρόφιλη ικανότητα, το μέγεθος των πόρων, η πυκνότητα του φορτίου του ανιονικού σκελετού, ενώ παράλληλα αυξάνεται η θερμική σταθερότητα και τροποποιούνται οι καταλυτικές και όξινες θέσεις (Βλεσσίδης Α.Γ.,2015).



Κλινοπτιλολίτης Χαβαζίτης Μοντερνίτης

Εικόνα 2.2: Δομή φυσικών ζεολίθων (Tran et al.,2019)

2.4.6 Ικανότητα Προσρόφησης

Οι ζεόλιθοι προσφέρουν μία ελκυστική και φθηνή επιλογή για την απομάκρυνση τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων ρύπων (Murray H.H., 2000). Η προσρόφηση αρκετών οργανικών ουσιών σε νερό, όπως τα παρασιτοκτόνα, οι φαινόλες και οι χλωροφαινόλες έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία (Shu et al., 1997, Torrents and Jayasundera, 1997, Danis et al., 1998, Konstantinou et al., 2000) . Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι διαθέσιμα υλικά χαμηλού κόστους και λειτουργούν ως άριστοι κατιονανταλλάκτες, οι οποίοι χρησιμοποιούνται συχνά για την προσρόφηση μεταλλικών ρύπων. Η προσροφητική ικανότητα των ζεολίθων οφείλεται στη μεγάλη επιφάνεια και στο αρνητικό φορτίο της δομής των καναλιών τους, το οποίο ελκύει και συγκρατεί κατιόντα, όπως τα βαρέα μέταλλα (Candena et al., 1990). Οι ζεόλιθοι της μορφής NaY με διάμετρο πόρων 7.8Α ˚ διαθέτουν μία από τις μεγαλύτερες επιφάνειες και την υψηλότερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (Bailey et al., 1999) και έχουν μελετηθεί ως προσροφητικά για βαρέα μέταλλα (Ryachi and Bencheikh, 1998, Barbier et al. , 2000, Pen-a et al., 2000, Trgo and Peric, 2003, Oliveira et al., 2004).

Ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που επηρεάζει την προσρόφηση βαρέων μετάλλων από τους ζεόλιθους είναι το σύστημα των πόρων (Mitchell et al.,2015, Weiet al., 2015). Το μέγεθος και οι διαστάσεις των δακτυλίων των παραθύρων που οδηγούν στις κοιλότητες (πόρους) και στα κανάλια της ζεολιθικής δομής προσδιορίζουν το μέγεθος των μορίων τα οποία μπορούν να προσροφηθούν. Υπάρχει η δυνατότητα ρύθμισης του ανοίγματος των στομίων των πόρων ενός ζεόλιθου με σκοπό την εκλεκτική προσρόφηση συγκεκριμένων μορίων (Βλεσσίδης Α.Γ.,2015) Γενικά, οι πόροι στη δομή των ζεολίθων είναι της τάξης των μικροπόρων. Για παράδειγμα, οι κύριες δομικές μονάδες του ζεολίθου A είναι κλώβοι σοδαλίτη που συνδέονται με τετραμελή δακτύλιο και αποτελούνται από κοιλότητες υπερκλώβου των 1,14 nm συνδεδεμένες με ανοίγματα οκτώ δακτυλίων με διάφραγμα 0,41 nm (Drioli and Giorno,2016). Η δημιουργία, λοιπόν, συστήματος μεσοπόρων θα μπορούσε να διευκολύνει την είσοδο μεγαλύτερων και πολυάριθμων κατιόντων στους ζεόλιθους κα επομένως αναμένεται να αυξήσει την προσροφητική ικανότητα και το ρυθμό απομάκρυνσης των κατιόντων των βαρέων μετάλλων στα λύματα. Γι΄ αυτό τα τελευταία χρόνια συντίθενται ζεόλιθοι με μέση διάμετρο των πόρων 10-25 nm ,με υψηλότερη κρυσταλλικότητα (Zhang et al.,2017) και μηχανική αντοχή (Chen et al.,2018), με σκοπό τη βελτίωση της προσροφητικής τους ικανότητας (Hong et al.,2019).

2.4.7 Διαφορές μεταξύ φυσικών και συνθετικών ζεολίθων

Οι περισσότεροι από τους φυσικούς ζεόλιθους που είναι βιομηχανικά χρήσιμοι είναι άφθονα ορυκτά και παρουσιάζουν μεγάλες φυσικές αποθέσεις. Έχουν πολύ χαμηλό κόστος, καθιστώντας τους οικονομικά πιο συμφέρουσες λύσεις σε σχέση με τους συνθετικούς ζεόλιθους. Παραδείγματα αυτών είναι ο ανάλκιμος ή αναλκίμης (analcime), ο χαβαζίτης ,ο κλινοπτιλολίτης, εριονίτης, μορντενίτης και φιλιψίτης. Ο κλινοπτιλόλιθος και ο χαβαζίτης μπορούν να διασπάσουν βαρύτερα μόρια (π.χ. ασφαλτένια) μέσα σε πετρέλαιο και άσφαλτο σε ελαφρύτερα πιο αποτελεσματικά κλάσματα με εναλλακτικές διεργασίες, όπως θερμικό σπάσιμο ή πυρόλυση με ζεόλιθο Y (ένας ακριβός, συνθετικός καταλύτης ζεολίθου). Μετά από κατεργασία με φυσικούς ζεόλιθους, υδρογονάνθρακες όπως πεντάνιο και εξάνιο μπορούν στη συνέχεια να χρησιμοποιηθούν για την πλήρη εκχύλιση των ελαφρύτερων κλασμάτων πετρελαίου από την άσφαλτο (oilsands) (Junaid et al., 2009).

Οι φυσικοί ζεόλιθοι δεν είναι συνήθως καθαροί, λόγω των πολύ διαφορετικών συνθηκών κάτω από τις οποίες μπορούν να σχηματιστούν και έτσι το μετάλλευμά τους συνήθως επιμολύνεται από άλλα στοιχεία, όπως μέταλλα και κρύσταλλα. Για το λόγο αυτό, οι διαδικασίες απομόνωσης, όπως σύνθλιψη και σχηματισμός σφαιριδίων, χρησιμοποιούνται συνήθως για να ληφθούν ζεόλιθοι σε καθαρή, αξιοποιήσιμη μορφή. Το γεγονός ότι οι ζεόλιθοι προέρχονται από ηφαιστειακά ή ιζηματογενή πετρώματα ανόμοιων τύπων, δομής και σκληρότητας δικαιολογεί την ύπαρξη των διαφορετικών διεργασιών απομόνωσης. Περαιτέρω προβλήματα στις διαδικασίες απομόνωσης προκύπτουν εξαιτίας της ύπαρξης περισσότερων από 60 διαφορετικών τύπων ζεολίθων που απαντώνται στη φύση, καθένας από τους οποίους σχηματίζεται υπό ορισμένες διαφορετικές συνθήκες (Granda Valdıs et al., 2006, Ackley et al., 2003, Montalvo et al., 2012) .

Τα οφέλη των συνθετικών ζεολίθων είναι ότι μπορούν να κατασκευαστούν ειδικά για να ευνοούν ορισμένες αντιδράσεις έναντι άλλων. Ο έλεγχος των εκπομπών N_2O (Ates et al.,2011) και η απομάκρυνση των ραδιενεργών αποβλήτων από το περιβάλλον με χρήση συνθετικών ζεολίθων (Levenets et al.,2015, Lonin et al., 2015, Moamen et al.,2015) είναι μερικά από τα λίγα παραδείγματα που έχουν αποδείξει τα πλεονεκτήματα των συνθετικών ζεολίθων έναντι των φυσικών. Η αποτελεσματικότητα των φυσικών ζεολίθων στην αποκατάσταση των λυμάτων που έχουν μολυνθεί με ραδιονουκλίδια Cs και Sr βρέθηκε να είναι χαμηλότερη από αυτή των συνθετικών ζεολίθων όταν τέτοια ύδατα περιέχουν επίσης οργανικά κατιόντα (Ayar et al.,2015). Παρόμοια αποτελέσματα λήφθηκαν στην προσρόφηση του ραδονίου από φυσικούς και συνθετικούς ζεόλιθους (Bikit et al.,2015) και επίσης στην προσρόφηση διαφόρων τοξικών μεταλλικών ιόντων (Cr^{3+}, Ni^{2+},Zn^{2+}, Cu^{2+} και Cd^{2+}) , όπου ο συνθετικός ζεόλιθος είχε πολύ μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης για όλα τα ιόντα από ότι ο φυσικός ζεόλιθος (He et al.,2016).

Οι πολικότητες των συνθετικών ζεολίθων εξαρτώνται από την περιεκτικότητά τους σε Al . Οι ζεόλιθοι με υψηλή περιεκτικότητα σε Al (δηλαδή χαμηλή αναλογία Si: Al) είναι πολύ πιο πολικοί από εκείνους με υψηλότερη αναλογία Si: Al. Οι ζεόλιθοι υψηλής πολικότητας παρουσιάζουν ισχυρότερες ικανότητες προσρόφησης εξαιτίας της παρουσίας ισχυρότερων δυνάμεων (χημειορρόφηση ή χημική προσρόφηση) και υψηλών τιμών TCEC (Kosinov et al.,2016, Kyziol-Komosinska et al., 2015) . Οι ζεόλιθοι με βάση την πολικότητά τους μπορούν να χρησιμοποιηθούν για εφαρμογές, οι οποίες μπορεί να απαιτούν υδρόφιλα ή υδρόφοβα περιβάλλοντα. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι κανονικά υδρόφιλοι λόγω της αλληλεπίδρασης του διπόλου του μορίου H_2O με τα ηλεκτροστατικά πεδία της ανιονικής αργιλοπυριτικής δομής. Οι μη πολικοί ζεόλιθοι (με υψηλότερη αναλογία Si: Al) στερούνται αυτής της ανιονικής ιδιότητας και είναι συνεπώς υδρόφοβοι.

Ένα ακόμη πλεονέκτημα των συνθετικών ζεολίθων είναι η ικανότητα προσαρμογής του μεγέθους των πόρων τους . Σύμφωνα με τον Bandura και τους συνεργάτες του οι συνθετικοί ζεόλιθοι έχουν σημαντικά μεγαλύτερους όγκους πόρων από τους αντίστοιχους φυσικούς. Ο Koshy και ο Singh έχουν δείξει ότι τα αυξημένα μεγέθη πόρων των συνθετικών ζεολίθων τα τοποθετούν σε μια ευνοϊκότερη θέση ως οικονομικά βιώσιμα προσροφητικά ορυκτά για την παγίδευση διαφόρων ρύπων από τον αέρα και το νερό. Επιπλέον, οι ζεόλιθοι με μικρότερα μεγέθη πόρων συνήθως υποφέρουν από εμπλοκή των πόρων και τελικά δηλητηρίαση και απενεργοποίηση όταν χρησιμοποιούνται ως καταλύτες (Celik et al.,2010). Αντίθετα, οι ζεόλιθοι που έχουν μεγάλα διασυνδεδεμένα κανάλια επιτρέπουν τόσο την εκλεκτικότητα σχήματος όσο και τη γρήγορη διάχυση μεγάλων μορίων μέσω των διαύλων και παραμένουν σταθερά για πολύ παραπάνω στις αντιδράσεις (Jiang et al., 2015 ,Nizami et al.,2015).

2.4.8 Εφαρμογές

Με τα χρόνια οι ζεόλιθοι έχουν προσελκύσει μεγάλη προσοχή μεταξύ των ερευνητών και των επιστημόνων λόγω της ευελιξίας και της προσαρμοστικότητάς τους. Χρησιμοποιούνται ευρέως στη βιομηχανία, επειδή είναι καλά προσροφητικά υλικά, ιονανταλλάκτες και μοριακά κόσκινα. Οι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί στον διαχωρισμό υδρογονανθράκων ευθείας αλυσίδας από υδρογονάνθρακες διακλαδισμένης αλυσίδας (Boettinger and Ming, 2002), ως χημικοί αισθητήρες (Bento Ribeiro et al.,2015) στον έλεγχο βιομηχανικών διεργασιών, στην παρακολούθηση της ποιότητας του περιβάλλοντος και της εσωτερικής ατμόσφαιρας, στον έλεγχο των εκροών και των καυσαερίων, στην ιατρική (Byrappa and Yoshimura, 2001), στο διαχωρισμό του αέρα (Kosinov et al., 2016) και στην αφαίρεση των βαρέων μετάλλων (Ackley et al., 2003, Moshoeshoe et al.,2017).

Οι ζεόλιθοι λόγω της αργιλοπυριτικής δομής τους , εμφανίζουν βιοδραστικότητα άλλοτε θετική ή αρνητική. Η βιοδραστηκότητά τους είναι απόρροια των βιοχημικών διεργασιών που συμβαίνουν μέσω ανταλλαγής ιόντων, προσρόφησης, κατάλυσης ή διεργασιών που σχετίζονται στενά με τα προαναφερθέντα. Για το λόγο αυτό, οι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί σε διάφορες φαρμακευτικές μεθόδους, όπως για τη θεραπεία του καρκίνου (Moshoeshoe et al.,2017). Μία από τις σημαντικότερες εφαρμογές των ζεολίθων είναι η χρήση τους ως καταλύτες στη βιομηχανία. Πράγματι, χρησιμοποιούνται ως καταλύτες σε ποικίλες βιομηχανικές χημικές αντιδράσεις (π.χ. αντιδράσεις πυρόλυσης πετρελαίου, ισομερισμού και αλκυλίωσης) για την παραγωγή λεπτών χημικών ουσιών, χρωστικών ουσιών, απορρυπαντικών και αρωμάτων (Kithome et al., 1999 , Rožić et al., 2000, Cardoso et al.,2015, Moshoeshoe et al.,2017).Οι ζεόλιθοι πλεονεκτούν ως προς τους άλλους καταλύτες στα εξής: διαθέτουν κοιλότητες με μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια, έχουν μεγαλύτερο αριθμό καταλυτικά δραστικών θέσεων, οι καταλυτικά ενεργές θέσεις ποικίλουν ανάλογα με τη σύστασή τους, η παραγωγή τους γίνεται συστηματικά με υψηλή επαναληψιμότητα, οι απαργιλιωμένοι ζεόλιθοι εμφανίζουν υψηλή θερμική σταθερότητα και λειτουργούν ως μοριακά κόσκινα στην ‘εκλεκτική σχήματος’ κατάλυση (Βλεσσίδης Α. Γ., 2015).Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται επίσης και για τη μείωση της μόλυνσης του περιβάλλοντος. Πιο συγκεκριμένα, οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των μολυσματικών υγρών αποβλήτων με σκοπό τον καθαρισμό του νερού (Moshoeshoe et al., 2017). Επίσης ,οι φυσικοί ζεόλιθοι λόγω της καλής προσροφητικής ικανότητας ,μηχανικής αντοχής και χημικής σταθερότητας τοποθετούνται σε διαπερατά υπόγεια φράγματα και αποτελούν ελπιδοφόρα εργαλεία για την αντιμετώπιση της μόλυνσης των υπογείων υδάτων (Misaelides P., 2011).Οι ζεόλιθοι εφαρμόζονται επίσης για την απομάκρυνση των θειούχων ενώσεων και του διοξειδίου του άνθρακα από το φυσικό αέριο, χρησιμοποιούνται ως αποσκληρυντικά νερού λόγω της ιονανταλλακτικής τους ικανότητας και ως αποσμητικά σε απορριμματοδοχεία για την παγίδευση οσμών σε κατοικημένες περιοχές, σε περιοχές που υπάρχουν ζώα ή σε περιοχές εργασίας (Harraz H.Z., 2016-2017, Moshoeshoe et al.,2017).

2.4.8.1 Εφαρμογές στη λυματολάσπη και στα λύματα

Ο καθαρισμός των υδάτων και η επεξεργασία βιομηχανικών και αστικών λυμάτων αποτελούν περαιτέρω πεδία εφαρμογής φυσικών ζεολιθικών υλικών (Colella C., 2007, Armbruster T.,2001, Boulinguiez B., 2005, Widiastuti et al.,2008). Οι φυσικοί ζεόλιθοι ερευνήθηκαν κυρίως και εφαρμόστηκαν ως προσροφητικά για το αμμώνιο από αστικά λύματα, καθώς και για βαρέα μέταλλα και βαφές από βιομηχανικά λύματα (Misaelides P.,2011).Σε άλλες μελέτες, οι ζεόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί για να μειώσουν τα επίπεδα βαρέων μετάλλων - όπως ο μόλυβδος και το χρώμιο - τα οποία βρίσκονται στην ιλύ που προέρχεται από αστικά λύματα. Ανακαλύφθηκε ότι η παρουσία κλινοπτιλόλιθου μπορεί να ενισχύσει τη νιτροποίηση της ιλύος στον καθαρισμό λυμάτων και γι΄αυτό έχουν χρησιμοποιηθεί φυσικοί ζεόλιθοι σε διάφορους χώρους για την επεξεργασία των αστικών λυμάτων. Η προσθήκη κονιοποιημένου κλινοπτιλόλιθου στα λύματα πριν από τον αερισμό έχει αναφερθεί ότι οδηγεί σε αυξήσεις στην κατανάλωση και την καθίζηση του οξυγόνου(O_2). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η λάσπη να αφυδατωθεί πιο εύκολα και να χρησιμοποιηθεί ως λίπασμα (Mumpton F.A., 1999).Ο ζεόλιθος λόγω των εξαιρετικών ιδιοτήτων προσρόφησης βοηθάει και ενισχύει το σχηματισμό της ιλύος. Πράγματι, κατά τη διάρκεια του σταδίου βιολογικής επεξεργασίας, μπορεί να επιτευχθεί αύξηση της βιολογικής δραστηριότητας (η οποία προκαλείται από την κατανάλωση οξυγόνου από τη ζωντανή λάσπη), με την προσκόλληση βακτηριδίων σε μικρούς κόκκους ζεόλιθου (Moshoeshoe et al., 2017).

2.5 Ενεργός άνθρακας

2.5.1 Εισαγωγή

Ο ενεργός άνθρακας (active carbon) καλείται και ενεργός ξυλάνθρακας (active charcoal) ή ενεργό κάρβουνο (active coal) (Καρασαββίδης Χ.Η.,2014). Είναι ένα ανθρακούχο υλικό με υψηλό πορώδες, υψηλή φυσικοχημική σταθερότητα, υψηλή ικανότητα προσρόφησης, υψηλή μηχανική αντοχή, υψηλό βαθμό επιφανειακής αντιδραστικότητας και μεγάλη ειδική επιφάνεια (Maponga and Mahamadi,2019). Βρίσκει πολλές εφαρμογές στη βιομηχανία, αλλά παράλληλα χρησιμοποιείται για την επίλυση περιβαλλοντικών προβλημάτων, όπως η μόλυνση του αέρα και του νερού.

2.5.2 Πρώτες ύλες και Παρασκευή ενεργού άνθρακα

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας είναι κατασκευασμένος από ανθρακούχες πρώτες ύλες όπως άνθρακα, τύρφη, λιγνίτη, ασφαλτούχο άνθρακα, πέτρες φρούτων (π.χ. ελαιοπυρήνες), κέλυφος καρύδας κλπ. Αυτά τα υλικά ενεργοποιούνται χρησιμοποιώντας μία από τις δύο διαφορετικές μεθόδους ενεργοποίησης που υπάρχουν, την υγρή και την ξηρή οξείδωση. Η παρασκευή και ενεργοποίηση άνθρακα γίνεται είτε θερμικά παρουσία ήπιων οξειδωτικών μέσων: CO_2 ή ατμός(ξηρή οξείδωση) ή με την παρουσία καταλυτικών μέσων (υγρή οξείδωση). Η πρώτη μέθοδος είναι η ευρέως εφαρμόσιμη. Η παραγωγή του ενεργού άνθρακα ακολουθεί δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο είναι το στάδιο της εξανθράκωσης (Carbonization ή charring ή pyrolysis) όπου η ανθρακούχος ουσία θερμαίνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 900^o C) απουσία O_2 (σε περιβάλλον αζώτου). Το πτητικό οργανικό κλάσμα απομακρύνεται και παραμένει το εξανθράκωμα (char), το οποίο δεν έχει πορώδη δομή. Το δεύτερο στάδιο είναι αυτό της ενεργοποίησης (Activation ή gasification) όπου το εξανθράκωμα οξειδώνεται σε υψηλές θερμοκρασίες (έως 900^o C) από ήπια οξειδωτικά, όπως το CO_2 ή ο ατμός (συνηθέστερο σε βιομηχανική παραγωγή ενεργού άνθρακα). Κατά το στάδιο αυτό αναπτύσσεται η πορώδης δομή. Κύριο χαρακτηριστικό των ενεργών ανθράκων είναι η μεγάλη ειδική επιφάνεια, η οποία ευθύνεται για τη μεγάλη προσροφητική ικανότητά τους. Στη διαδικασία υγρής οξείδωσης ή αλλιώς χημικής ενεργοποίησης, το ανθρακούχο υλικό αρχικά αναμειγνύεται με αφυδατικές ή οξειδωτικές χημικές ουσίες και θερμαίνεται στους 400 έως 800 ° C. Ουσίες ενεργοποίησης μπορεί να είναι χλωριούχος ψευδάργυρος, φωσφορικό οξύ, θειικό οξύ, υδροξείδιο του καλίου, ανθρακικό κάλιο οι οποίες εκπλένονται και ανακτώνται (Bansal and Goyal, 2005, Jalel Ben Nasr et al.,2017).

2.5.3 Μορφές ενεργού άνθρακα

Η σημαντικότερη διάκριση σε ενεργούς άνθρακες γίνεται με βάση το μέγεθος των κόκκων. Οι πιο συνηθισμένες μορφές του ενεργού άνθρακα περιλαμβάνουν: τον εξωθημένο άνθρακα (extruded) (συνήθως με τη μορφή κυλινδρικών σφαιριδίων), τον κοκκώδη (granular) ή σπασμένο ενεργό άνθρακα με μέση διάμετρο κόκκων μεγαλύτερη από 1 mm και τον κονιοποιημένο (powdered) με μέση διάμετρο κόκκων μικρότερη από 0.2 mm. Ειδικά κατασκευασμένοι τύποι ενεργού άνθρακα περιλαμβάνουν: σφαιρίδια ενεργού άνθρακα ή σφαιρικός άνθρακας (spherical activated carbon pellets), σβόλοι ενεργού άνθρακα (Pelletized active carbon) ,ενεργός άνθρακας με επικάλυψη πολυμερούς (Polymers coated active carbon) (Καρασαββίδης Χ.Η.,2014), ίνες ενεργού άνθρακα και κηρήθρες. Το μέγεθος των κόκκων του ενεργού άνθρακα συνδέεται με το σχεδιασμό και τη λειτουργία των συσκευών προσρόφησης (Bansal and Goyal, 2005).

Εικόνα 2.3: ενεργός άνθρακας υπό μορφή πέλετ (αριστερά) και κονιοποιημένος ενεργός άνθρακας(δεξιά)

2.5.4 Επιφάνεια

Η επιφάνεια του καθαρού άνθρακα είναι μη-πολική και έτσι παρουσιάζει χημική συγγένεια για μη-πολικά μόρια. Ωστόσο, στον ενεργό άνθρακα υπάρχουν μερικά σύμπλοκα άνθρακα-οξυγόνου που παρέχουν μια ελαφρώς πολική επιφάνεια και επιτρέπουν την προσρόφηση πολικών ενώσεων. Ο ενεργοποιημένος άνθρακας είναι ένα φτωχό προσροφητικό για τους ανόργανους ηλεκτρολύτες, αλλά λόγω της μεγάλης επιφάνειας του ανά γραμμάριο προσροφά αρωματικές και ακόρεστες αλειφατικές ενώσεις .Αν η χημική φύση της επιφάνειας θεωρείται ότι παίζει δευτερεύων ρόλο στην προσρόφηση, τότε οι προσροφητικές ιδιότητες του ενεργού άνθρακα μπορούν να αποδοθούν στην επιφάνεια και τη δομή των πόρων . Λόγω της χωρικής διαμόρφωσης των ατόμων εντός των μορίων φαίνεται λογικό ότι ένα μόριο δεν θα διεισδύσει σε πόρο μικρότερο από ένα ορισμένο κρίσιμο μέγεθος και θα αποκλειστεί από τους πόρους μικρότερους από αυτό. Τα μεγάλα και τα μικρά μόρια ανταγωνίζονται μεταξύ τους κατά την προσρόφηση. Ωστόσο, η μεγαλύτερη κινητικότητα του μικρότερου μορίου επιτρέπει να διαχέεται μπροστά από το μεγάλο μόριο και να διεισδύει πρώτα στους λεπτούς πόρους (Davis S.L.,1969).

2.5.5 Δομή και Πορώδες

Το μέγεθος της εσωτερικής επιφάνειας και της δομής των πόρων εξαρτάται ιδιαίτερα από τη χρησιμοποιούμενη διαδικασία ενεργοποίησης. Όσον αφορά τη δομή ο ενεργός άνθρακας αποτελείται από γραφιτικά επίπεδα παράλληλα μεταξύ τους στα οποία υπάρχουν άτομα άνθρακα τοποθετημένα εξαγωνικά. Αποτελείται επίσης και από άλλα άτομα, όπως υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και θείο. Μικρή ποσότητα αυτών των ετεροατόμων οδηγεί στο σχηματισμό ενώσεων στα επίπεδα, με αποτέλεσμα την παρεμπόδιση της παράλληλης διάταξής τους. Οι ενώσεις αυτές ευθύνονται για την τροποποίηση των χαρακτηριστικών του ενεργού άνθρακα καθώς και των επιφανειακών του ιδιοτήτων (Καρασαββίδης Χ.Η., 2014 , Bansal et al., 1988). Δεν ανήκει στην κατηγορία των άμορφων υλικών, έχει όμως μικροκρυσταλλική δομή. Η απόσταση μεταξύ των στρώσεων κυμαίνεται από 0.34-0.35 nm. Διαθέτει μεγάλη εσωτερική ειδική επιφάνεια (500–1500m^2 /g) και διασκορπισμένη πορώδη δομή, η οποία αποτελείται από πόρους με διαφορετικά σχήματα και μεγέθη. Οι πόροι ενεργού άνθρακα ταξινομούνται με βάση τις διαστάσεις τους σύμφωνα με το σύστημα ταξινόμησης IUPAC σε:

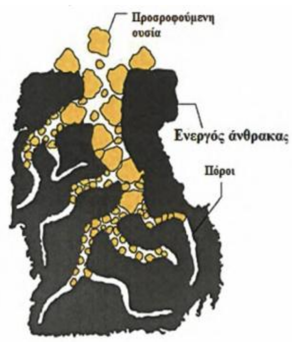
- μικροπόροι (r = 0,2 - 1 nm)
- μεσοπόροι (r = 1 - 25 nm)
- μακροπόροι (r => 25 nm)

Οι μικροπόροι έχουν καθοριστική επιρροή στο συνολικό μέγεθος της εσωτερικής επιφάνειας, ενώ η προσρόφηση πραγματοποιείται κυρίως στους μικρο- και μεσοπόρους (1-25 nm).Οι μακροπόροι χρησιμοποιούνται ως πόροι πρόσβασης. Ενεργοποιημένοι άνθρακες με δομές ανοικτών πόρων και καλά χαρακτηριστικά εκρόφησης χρησιμοποιούνται στην ανάκτηση διαλυτών με μεσαία έως υψηλά σημεία ζέσεως, ενώ ενεργοί άνθρακες με υψηλότερες συγκεντρώσεις μικροπόρων χρησιμοποιούνται για εξαιρετικά πτητικές ουσίες (Bansal and Goyal, 2005).

2.5.6 Διαδικασία προσρόφησης

Οι μέθοδοι παρασκευής και ενεργοποίησης και η βασική πρώτη ύλη του ενεργού άνθρακα που χρησιμοποιείται έχουν καθοριστική επίδραση στη ικανότητα προσρόφησης του ενεργού άνθρακα. Ως προσροφητικό υλικό ο ενεργός άνθρακας απομακρύνει χαμηλές συγκεντρώσεις χημικών ουσιών (προσροφητικά) από υγρό (υγρό ή αέριο) με τη διαδικασία της προσρόφησης, η οποία πραγματοποιείται εντός της δομής πορώδους άνθρακα με δύο διαφορετικούς μηχανισμούς: φυσική και χημική προσρόφηση. Κατά την φυσική προσρόφηση, τα μόρια προσκολλώνται στην επιφάνεια του άνθρακα με ελκτικές δυνάμεις van der Waals. Αυτές οι διαμοριακές δυνάμεις είναι πολύ αδύναμες και μειώνονται όσο αυξάνεται η απόσταση μεταξύ της επιφάνειας άνθρακα και του προσροφούμενου μορίου. Επειδή οι αδύναμες ελκτικές δυνάμεις εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από την απόσταση, η φυσική προσρόφηση συμβαίνει κυρίως μέσα στους πόρους που έχουν ακτίνα μόνο λίγες φορές μεγαλύτερη από τη μοριακή διάμετρο του προσροφημένου μορίου. Πόροι μικρότεροι από το μέγεθος του προσροφημένου μορίου δεν συμμετέχουν στη διαδικασία προσρόφησης, ενώ οι πόροι που είναι σημαντικά μεγαλύτεροι από το μόριο αυτό δεν είναι τόσο αποτελεσματικοί στην προσρόφηση, επειδή η ελκτική δύναμη μειώνεται όσο αυξάνεται η απόσταση μεταξύ της επιφάνειας του πόρου και του προσροφούμενου μορίου. Η προσρόφηση πραγματοποιείται αφού το μόριο έχει διαχυθεί στους πόρους του άνθρακα .

Στην χημική προσρόφηση πραγματοποιείται άμεση αντίδραση του προσροφούμενου μορίου με μια ενεργή θέση στην επιφάνεια του άνθρακα. Αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι ο σχηματισμός ενός χημικού δεσμού μεταξύ του προσροφημένου μορίου και της επιφάνειας του άνθρακα. Οι ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του άνθρακα που εμπλέκονται στη χημειορρόφηση είναι κυρίως λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο και μεταβάλλουν την ισορροπία ηλεκτρονίων της επιφάνειας του άνθρακα. Εάν το μόριο που προσροφάται δεσμεύεται χημικά στην επιφάνεια του άνθρακα (κοινά ηλεκτρόνια), η διαδικασία ονομάζεται χημική απορρόφηση (χημειορρόφηση). Αν το προσροφημένο μόριο παραμείνει μόνο προσωρινά στην επιφάνεια του άνθρακα, παίρνει ένα ηλεκτρόνιο και στη συνέχεια αφήνει την επιφάνεια άνθρακα, η διαδικασία περιγράφεται ως καταλυτική μετατροπή (Koehlert K., 2017).



Εικόνα2. 4: Προσρόφηση σε πόρους ενεργού άνθρακα (Καρασαββίδης Χ.Η., 2014)

2.5.7 Εφαρμογές

Σήμερα, ο ενεργός άνθρακας βρίσκει εφαρμογές όχι μόνο στις βιομηχανίες αλλά και στο περιβάλλον. Χρησιμοποιείται στις βιομηχανίες τροφίμων για την απομάκρυνση των ανεπιθύμητων οσμών, συστατικών και χρωμάτων καθώς και στην οινοποίηση για την απομάκρυνση ανεπιθύμητων χρωμάτων και τη βελτίωση της γεύσης. Βρίσκει εφαρμογές στη φαρμακοβιομηχανία για τον αποχρωματισμός και καθαρισμός των ενδιάμεσων και τελικών προϊόντων. Ο κοκκώδης ενεργοποιημένος άνθρακας εφαρμόζεται στην επεξεργασία αερίων και καυσαερίων. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό φυσικού αερίου με την αφαίρεση του H_2S και τον καθαρισμό καυσαερίων σε μονάδες αποτέφρωσης αποβλήτων για την απομάκρυνση διοξινών και βαρέων μετάλλων. Επίσης, για την αφαίρεση ρύπων σε συστήματα κλιματισμού, εξαερισμού και την απομάκρυνση των οσμών σε απορροφητήρες κουζινών. Σημαντικό ρόλο παίζει ο ενεργός άνθρακας στην επεξεργασία του νερού, συμπεριλαμβανομένου του πόσιμου νερού, των υπόγειων υδάτων, των υδάτων εξυπηρέτησης. Επιπλέον χρησιμοποιείται σχεδόν πάντα στην επεξεργασία λυμάτων στις βιομηχανίες χαρτιού, κλωστοϋφαντουργίας και πετροχημικών για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων (Bansal and Goyal,2005).Χρήση των ενεργών ανθράκων γίνεται και στον τομέα της ιατρικής με άμεσο στόχο την καταπολέμηση βακτηριακών παθήσεων και τον καθαρισμό του αίματος μέσω της απομάκρυνσης τοξικών ουσιών. Λειτουργεί επίσης ως φάρμακο σε περιπτώσεις δηλητηριάσεων, υπερδοσολογίας, διάρροιας και δυσπεψίας. Χρησιμοποιείται και την αναλυτική χημεία για ερευνητικούς σκοπούς. Ένας ακόμη τομέας που βρίσκει εφαρμογή είναι η κτηνοτροφία καθώς λειτουργεί ως πρόσθετο στις ζωοτροφές, ως παρασιτοκτόνο και ως απολυμαντικό.

2.5.8 Μαγνητικός ενεργός άνθρακας

Ο ενεργοποιημένος άνθρακας (activated carbon) είναι ένα από τα ευρύτερα χρησιμοποιούμενα υλικά προσρόφησης για τον καθαρισμό του νερού (Sontheimer et αl., 1988), του αέρα (Cheremisinoff N.P.,2002), του εδάφους (Hale et al., 2012a, Vasilyeva et al.,2001), καθώς και ιζημάτων (Cho et al., 2012, Ghosh et al., 2011, Zimmerman et al., 2004). Ενώ ο ενεργός άνθρακας υπό μορφή σκόνης (κονιοποιημένου) έχει καλύτερη ικανότητα προσρόφησης από τον κοκκώδη ενεργοποιημένο άνθρακα (Ahn et al., 2005), ο διαχωρισμός του κονιοποιημένου άνθρακα από τις περιοχές στις οποίες εφαρμόζεται για την αποκατάσταση των εδαφών και των ιζημάτων είναι αρκετά δύσκολη (Ghosh et al., 2011). Αυτό συμβαίνει γιατί η ανάκτηση της σκόνης ενεργοποιημένου άνθρακα από τα σωματίδια του εδάφους ή του ιζήματος δεν μπορεί να επιτευχθεί με τις παραδοσιακές διεργασίες πήξης, κροκίδωσης και διαύγασης. Ο μαγνητικός ενεργοποιημένος άνθρακες (Faulconer et al., 2012, Kakavandi et al., 2013, Mohan et al., 2011, Ngarmkam et al., 2011, Oliveira et al., 2002, Yang et al. ., 2008) μπορούν να αποτελέσουν μια εναλλακτική οδό για την ανάκτηση ρύπων από καθαρισμένες περιβαλλοντικές μήτρες. Ο μαγνητικός ενεργοποιημένος άνθρακας έχει χρησιμοποιηθεί για την απομάκρυνση οργανικών και ανόργανων ρύπων από τα λύματα (Castro et al., 2009, Oliveira et al., 2002) καθώς και στην βιομηχανία εξόρυξης (Rossier et al., 2009). Οι μαγνητικοί ενεργοποιημένοι άνθρακες έχουν υψηλότερο κόστος παραγωγής και έχουν μεταβληθεί οι ιδιότητες προσρόφησης, σε σύγκριση με τους αμετάβλητους ενεργοποιημένους άνθρακες (Han et al.,2015).

2.6 Βιοεξανθράκωμα (biochar)

2.6.1 Εισαγωγή

Το βιοεξανθράκωμα (biochar) είναι ένα πλούσιο σε άνθρακα υλικό που παράγεται από οργανικές πρώτες ύλες υπό ορισμένη θερμική καύση με περιορισμένο οξυγόνο μέσω της διαδικασίας της πυρόλυσης (Lehmann, 2009). Πολλά οργανικά απόβλητα μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοεξανθράκων, όπως τα γεωργικά απόβλητα και τα αστικά στερεά απόβλητα. Η ιλύς(sludge) παράγεται κατά τη διαδικασία επεξεργασίας λυμάτων και είναι στερεό απόβλητο το οποίο απαιτείται να υποβληθεί σε επεξεργασία. Ωστόσο, αποτελεί μια πολλά υποσχόμενη πρώτη ύλη για την παραγωγή βιοεξανθράκων, καθώς είναι πλούσιο σε άνθρακα και θρεπτικά συστατικά, όπως η αμμωνία (Sepehri and Sarrafzadeh, 2018). Το βιοεξανθράκωμα έχει επίσης υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, μεγάλη επιφάνεια και σταθερή δομή (Rizwan et al., 2016). Γενικά, το βιοεξανθράκωμα που παράγεται σε υψηλή θερμοκρασία έχει υψηλότερη επιφάνεια και περιεκτικότητα σε άνθρακα, κυρίως λόγω της αύξησης του όγκου των μικρο-πόρων που προκαλείται από την απομάκρυνση πτητικών οργανικών ενώσεων σε υψηλή θερμοκρασία (Chen et al., 2008, Jianlong and Shizong ,2019).

2.6.2 Πρώτες ύλες βιοεξανθρακώματος

Το βιοεξανθράκωμα, όπως αναφέρθηκε, αποτελεί το στερεό υπόλειμμα της πυρόλυσης της βιομάζας με πλήρη ή μερική απουσία οξυγόνου. Επειδή η πυρόλυση σαν διαδικασία είναι ανθεκτική , σχεδόν οποιοδήποτε οργανικό υλικό μπορεί να πυρολυθεί, από τα υποπροϊόντα της δασοκομίας και τα διάφορα υπολείμματα καλλιεργειών μέχρι και οι ζωικές κοπριές (Demirbas and Arin, 2002, Roberts et al., 2010, Yaman S., 2004). Οργανικά απόβλητα, π.χ. τα οικιακά απόβλητα, τα αστικά απόβλητα ναυπηγείων, τα βιομηχανικά υποπροϊόντα ή η λυματολάσπη μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ως πρώτη ύλη για την πυρόλυση, αλλά εδώ πρέπει να ληφθούν μέτρα, καθώς ορισμένα συστατικά (π.χ. βαρέα μέταλλα) ενδέχεται να μολύνουν το προϊόν του βιοεξανθρακώματος . Τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης μεταβάλλουν σημαντικά τις φυσικοχημικές ιδιότητες του παραγόμενου υλικού καθώς και τη σύνθεση και την ποσότητα της τέφρας. Έτσι, η εφαρμογή του υλικού αυτού από διαφορετικές πρώτες ύλες στο έδαφος μπορεί να οδηγήσει σε μεταβολή της απόδοσης των καλλιεργειών, της δυναμικής των θρεπτικών συστατικών του εδάφους και της σταθερότητας των βιοχημικών ουσιών. Για λόγους οικονομικής σκοπιμότητας της διαδικασίας πυρόλυσης, είναι συνήθως σημαντικό οι εφαρμοζόμενες πρώτες ύλες να είναι σχετικά φτηνές και εύκολα επιτεύξιμες. Για παράδειγμα, το άχυρο σίτου βρίσκεται σε αφθονία και είναι μια πολύτιμη πηγή πρώτης ύλης (Yaman S., 2004).Ως πρώτη ύλη μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν φλοιοί ρυζιού, κλαδέματα ελιάς και στέμφυλα (Μαγγόλης Α.,2014).

2.6.3.Επιφάνεια και πορώδες

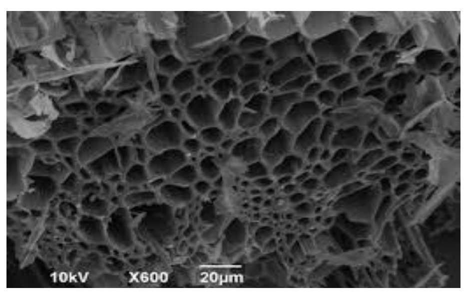
Το μέγεθος και ο όγκος των πόρων εξαρτώνται από την πρώτη ύλη της βιομάζας και τις συνθήκες πυρόλυσης (Downie et al., 2009). Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η απώλεια μάζας της πρώτης ύλης με τη μορφή πτητικών οργανικών ενώσεων αφήνει κενά, γεγονός που δημιουργεί ένα εκτεταμένο δίκτυο πόρων που αποτελείται από πόρους και ρωγμές. Με την αύξηση της θερμοκρασίας πυρόλυσης, η εξάτμιση του φυτικού υλικού αυξάνει και αφήνει ένα πιο πορώδες βιοεξανθράκωμα με μεγαλύτερη επιφάνεια. Εκτός ,λοιπόν, από τις συνθήκες πυρόλυσης, σημαντικό ρόλο στο πορώδες και στην επιφάνεια παίζει η πρώτη ύλη που χρησιμοποιείται. Γι αυτό το λόγο και σύμφωνα με τον Downie και τους συνεργάτες του και τον Bruun E.W. τα βιο-εξανθρακώματα χωρίζονται σε:

- Μικροπορώδη (<2nm)
- Μεσοπορώδη (2-50 nm)
- Μακροπορώδη (>50nm)

Το βιοεξανθράκωμα από ξυλώδη βιομάζα εμφανίζει μεγαλύτερες επιφάνειες (Downie et al., 2009) και περιέχει υψηλότερες αναλογίες μεσο- και μακροπόρων σε σύγκριση με αυτά που παράγονται από ποώδεις πρώτες ύλες. Το εμβαδόν της επιφάνειας και οι μικροί πόροι του είναι πολύ σημαντικά φυσικά χαρακτηριστικά, τα οποία σχετίζονται θετικά με την ικανότητά του να προσροφούν τα ορυκτά και την οργανική ύλη (Atkinson et al., 2010). Η επιλογή των πρώτων υλών και των συνθηκών επεξεργασίας και η παρουσία δραστικών αντιδραστηρίων κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, όπως ο ατμός, το CO_2 και το O_2, επηρεάζουν σε μεγάλο βαθμό την επιφάνεια (Boateng et al., 2010). Οι επιφάνειες των βιοεξανθρακωμάτων που παράγονται στο διάστημα από 250 έως 600 ° C από διαφορετικές πρώτες ύλες και συνθήκες πυρόλυσης κυμαίνονταν από 1 m^2 $.g^{-1}$ έως τουλάχιστον 750 m^2 $.g^{-1}$, η πλειονότητα των οποίων εμφανίζει επιφάνεια άνω των 300 m^2 $.\mathrm{g}^{-1}$.Ορισμένα από αυτά με πολύ μεγάλες ειδικές επιφάνειες μπορεί ακόμη και να μοιάζουν φυσικά με κάποιους εμπορικά παραγόμενους ενεργοποιημένους άνθρακες (~ 1000 m^2 $.\mathrm{g}^{-1}$) (Mohan et al., 2007).

2.6.4 Δομή

Το βιοεξανθράκωμα περιέχει τόσο σταθερά όσο και ασταθή συστατικά, ενώ ο άνθρακας, οι πτητικές ενώσεις, το ανόργανο περιεχόμενο (τέφρα) και η υγρασία θεωρούνται γενικά τα σημαντικότερα συστατικά του(Antal and Gronli, 2003).Το βιοεξανθράκωμα χαρακτηρίζεται πρώτα από όλα από την υψηλή περιεκτικότητά του σε C, η οποία περιλαμβάνει κυρίως συζευγμένες αρωματικές ενώσεις έξι ατόμων C συνδεδεμένες μεταξύ τους σε δακτυλίους. Η συμπυκνωμένη αρωματική φύση του είναι αυτό που το καθιστά τόσο σταθερό στο περιβάλλον. Η δομή του βιοεξανθρακώματος είναι γενικά άμορφη στις χαμηλές θερμοκρασίες πυρόλυσης <400^{o}C . Στις υψηλές θερμοκρασίες >700^{o} C δημιουργείται κρυσταλλική δομή και σε ακόμα υψηλότερες θερμοκρασίες μετατρέπεται σε γραφίτη (Downie et al., 2009).Αυτό το υλικό μπορεί να περιέχει πολυάριθμες λειτουργικές επιφανειακές ομάδες, όπως υδροξύλιο-OH, κετόνη-OR, εστέρα- (C = O), αλδεΰδη- (C = O) H, αμινο-NH_2 ομάδες, νίτρο-NO_2 ομάδες και καρβοξυ- (C=O)OH ομάδες (Amonette and Joseph, 2009). Η εξαιρετικά ετερογενής επιφάνεια μπορεί έτσι να παρουσιάσει υδρόφιλες και υδρόφοβες, καθώς και όξινες και βασικές ιδιότητες και συμβάλλει στην ικανότητά του να αντιδράσει με ένα ευρύ φάσμα ανόργανων και οργανικών ενώσεων στο έδαφος (Atkinson et al., 2010).



Εικόνα 2.5: Εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο που δείχνει την πορώδη δομή του βιοεξανθρακώματος (Μαγγόλης Α.,2014).

2.6.5 Μέγεθος βιοεξανθρακώματος

Το μέγεθος σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος εξαρτάται από τα αρχικά χαρακτηριστικά βιομάζας και τις συνθήκες πυρόλυσης (Cetin et al., 2004). Κατά τη διάρκεια της πυρόλυσης, η τριβή και η απώλεια μάζας με τη μορφή πτητικών ουσιών προκαλούν τη συρρίκνωση της βιομάζας, τη δημιουργία ρωγμών και τη διάσπαση σε μικρότερα σωματίδια.

Ανάλογα με τον τύπο τροφοδοτούμενης πρώτης ύλης, το παραγόμενο υλικό θα είναι πιο χονδρό ή πιο εύθραυστο πυρόλυση της ξυλώδους βιομάζας οδηγεί συνήθως σε μεγαλύτερα και πιο χονδροειδή σωματίδια με περισσότερες ξυλώδεις δομές σε σύγκριση με την πυρόλυση π.χ. από ποώδη βιομάζα, η οποία παράγει λεπτότερα και πιο εύθραυστα σωματίδια (Verheijen et al., 2010).Με την ακαριαία πυρόλυση, το βιοεξανθράκωμα αποτελείται από λεπτόκοκκη σκόνη, ενώ με τη συμβατική πυρόλυση παράγεται χονδρόκοκκο και μεγάλο σε μέγεθος βιοεξανθράκωμα. Το μέγεθος των σωματιδίων του βιοεξανθρακώματος παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον όταν εφαρμοστεί στο έδαφος, καθώς τα διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων είναι πιθανό να προκαλέσουν διαφορετικές επιδράσεις στο έδαφος (Angers and Recous, 1997, Zimmerman A.R., 2010).

Ακαριαία πυρόλυση Συμβατική πυρόλυση

Εικόνα 2.6: Βιοεξανθράκωμα μετά από ακαριαία πυρόλυση και συμβατική πυρόλυση(Bruun E.W.,2011,Copyright T. Thomsen).

2.6.6 Ικανότητα προσρόφησης

Η προσρόφηση είναι ο κύριος μηχανισμός για την απομάκρυνση των βαρέων μετάλλων και των οργανικών ρύπων. Η ικανότητα προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος συνδέεται άμεσα με τις φυσικοχημικές του ιδιότητες, όπως η επιφάνεια, η κατανομή του μεγέθους των πόρων, οι λειτουργικές ομάδες και η ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων, ενώ οι φυσικοχημικές ιδιότητες ποικίλλουν ανάλογα με τις συνθήκες παρασκευής (Ahmad et al., 2012, Mohan et al. 2014, Gai et al., 2014).Μελέτες (Puga et al., 2016, Meng et al., 2018) έχουν δείξει ότι το βιοεξανθράκωμα μπορεί να μειώσει την κινητικότητα και τη διαθεσιμότητα μετάλλων, όπως Cd, Pb και Zn και να αυξήσει το pH του εδάφους. Έτσι, τα φυτά μπορούν να προσαρμοστούν καλύτερα στη ρύπανση του εδάφους, να αναπτυχθούν επιτυχώς και να μειώσουν τη συσσώρευση βαρέων μετάλλων στα εδάφη (Soudek et al., 2017, Martins et al., 2018, Penido et al., 2019).Σε άλλες μελέτες το βιοεξανθράκωμα έδειξε διαφορετική ικανότητα προσρόφησης στα μέταλλα και εμφάνισε την υψηλότερη προσρόφηση σε Pb (Jianlong και Shizong,2019). Ο Ho και οι συνεργάτες του (2017) ανέφεραν επίσης ότι η ικανότητα απορρόφησης βαρέων μέταλλων βιοεξανθρακώματος που προέρχεται από λυματολάσπη ακολουθεί τη σειρά : Pb > Ni >Cu > Ni > Cd > Zn (He et al., 2019).

Το βιοεξανθράκωμα που προέρχεται από υδροϋάκινθο μπορεί να απορροφήσει αποτελεσματικά περίπου το 90% του As (V) (Zhang et al., 2016), ενώ αυτό που προέρχεται από ρύζι έδειξε την υψηλότερη προσρόφηση του Zn^{2+} (Lu et al., 2017). Αυτή η διαφορά μπορεί να αποδοθεί σε διαφορετικές πρώτες ύλες και πειραματικές συνθήκες. Εκτός από τα βαρέα μέταλλα και τους οργανικούς ρύπους, μια πρόσφατη μελέτη ανέφερε ότι το βιοεξανθράκωμα που προέρχεται από τη λυματολάσπη μπορεί να απομακρύνει αποτελεσματικά το αμμώνιο με χημική προσρόφηση (Tang et al., 2019, Jianlong and Shizong, 2019)

2.6.7 Εφαρμογές

Σαν προσροφητικό υλικό μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην απορρύπανση νερού και λυμάτων, αλλά η ικανότητα προσρόφησης και η σταθερότητα του πρέπει να βελτιωθούν (Jianlong and Shizong,2019).Πράγματι, το βιοεξανθράκωμα έχει χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση της ρύπανσης από τους οργανικούς ρύπους και τα βαρέα μέταλλα στο έδαφος. Η αποκατάσταση αυτή γίνεται κυρίως μέσω προσρόφησης (Ahmad et al., 2014b). Ο μηχανισμός προσρόφησης του βιοεξανθρακώματος περιλαμβάνει την επιφανειακή συμπλοκοποίηση, δεσμούς υδρογόνου, τις ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις, τις οξεο-βασικές αλληλεπιδράσεις καθώς και τις π αλληλεπιδράσεις (Zheng et al., 2010, Beesley et al., 2011, Zhang et al.,2013,Jianlong και Shizong,2019). Πιο συγκεκριμένα, η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων στο έδαφος από το βιοεξανθράκωμα επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες, όπως η πρώτη ύλη, η εφαρμοζόμενη δόση, οι στοχευόμενοι ρύποι και η συγκέντρωσή τους. Εκτός από τους οργανικούς ρύπους, το βιοεξανθράκωμα μπορεί να απορροφά αποτελεσματικά ιόντα βαρέων μετάλλων στο έδαφος. Ο μηχανισμός προσρόφησης των βαρέων μετάλλων από το βιοεξανθράκωμα περιλαμβάνει κυρίως την επιφανειακή συμπλοκοποίηση, την καθίζηση, την ανταλλαγή κατιόντων, τη χημική αναγωγή και την ηλεκτροστατική έλξη (Inyang et al., 2012 , Zhang et al., 2013 ,Xu et al., 2013,Jianlong and Shizong ,2019).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΡΙΤΟ

ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗ

3.ΛΥΜΑΤΟΛΑΣΠΗ

3.1 Εισαγωγή

Με τον όρο λύματα εννοούμε τα υγρά απόβλητα τα οποία προέρχονται κυρίως από χώρους υγιεινής, μαγειρεία, πλυντήρια και γενικότερα από την καθαριότητα κατοικιών, γραφείων, καταστημάτων, ιδρυμάτων, βιομηχανιών, τουριστικών εγκαταστάσεων, μέσων μεταφοράς κ.λπ. (Κιτσοπάνου Κ.,2013). Ιλύς είναι το στερεό κατάλοιπο, επεξεργασμένο ή όχι που προέρχεται από σταθμούς επεξεργασίας αστικών λυμάτων (Κούγκολος Α., 2005, Μαρκαντωνάτος Γ.,1990).Η επεξεργασία της ιλύος των αστικών λυμάτων αποτελούσε πάντοτε προτεραιότητα, διότι περιέχει βαρέα μέταλλα, παθογόνους μικροοργανισμούς και οργανικούς ρύπους (Hossain et al.,2011). Τα παραδοσιακά μέσα για την επεξεργασία της λάσπης περιλαμβάνουν κυρίως χώρους υγειονομικής ταφής, εφαρμογή στην γη και αποτέφρωση. Ωστόσο, τα μέτρα αυτά ενδέχεται να προκαλέσουν δευτερογενή ρύπανση(Yang et al.,2016).

3.2 Στάδια επεξεργασίας λυμάτων

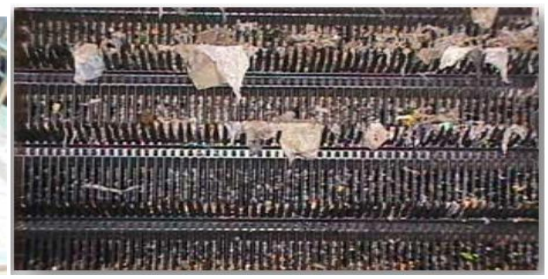
Τα κύρια στάδια της επεξεργασίας των υγρών αποβλήτων και κατ' επέκταση και της λυματολάσπης είναι τα εξής:

- Προκατεργασία
- Πρωτοβάθμια επεξεργασία
- Δευτεροβάθμια επεξεργασία
- Τριτοβάθμια επεξεργασία

3.2.1 Προκατεργασία

Σε αυτό το στάδιο απομακρύνονται τα υλικά, τα οποία συνήθως προκαλούν ζημιές στο μηχανολογικό εξοπλισμό και προβλήματα στη λειτουργία των εγκαταστάσεων επεξεργασίας λυμάτων. Τέτοια υλικά είναι λίπη, άμμος, μικρά τεμάχια πλαστικού και ξύλου. Συνήθως χρησιμοποιούνται οι εξής μέθοδοι:

A) Σχάρισμα ή εσχάρωση: Τα λύματα διέρχονται από σχάρες, όπου συγκρατούνται μεγάλα στερεά, όπως τεμάχια ξύλου, πανιά, γυαλιά, πλαστικά, φλοιοί φρούτων και λαχανικών κ.λπ. τα οποία ενδέχεται να φράξουν τις σωληνώσεις και τις αντλίες της εγκατάστασης επεξεργασίας των λυμάτων.



Εικόνα 3.1: Σχάρες (Νταράκας Ε.,2010)

B) Άλεση: Χρησιμοποιείται για τον τεμαχισμό μεγάλων αντικειμένων σε στερεά μικρότερου μεγέθους

Γ) Εξάμμωση ή Αμμοσυλογή : Η άμμος που υπάρχει στα λύματα πρέπει να απομακρυνθεί, γιατί κατακάθεται στον πυθμένα των δεξαμενών καθίζησης και φθείρει τον μηχανολογικό εξοπλισμό των δεξαμενών (αναδευτήρες, σαρωτές, αντλίες κ.λπ.). Η διάταξη εξάμωσης ονομάζεται αμμοσυλλέκτης και είναι απαραίτητη στις μονάδες επεξεργασίας λυμάτων, επειδή σε περιπτώσεις μεγάλης βροχής συμπαρασύρονται μεγάλες ποσότητες άμμου, οι οποίες λόγω μεγάλου στροβιλισμού παραμένουν σε αιώρηση. Η άμμος αφού απομακρυνθεί ,συνήθως πλένεται, αφυδατώνεται και απομακρύνεται.

Εικόνα 3.2 :αμμοσυλλέκτης

Δ) Λιποσυλλογή: Τα λίπη και τα έλαια υπάρχουν στα υγρά απόβλητα και δημιουργούν προβλήματα στο στάδιο της βιολογικής επεξεργασίας των λυμάτων. Συνήθως χρησιμοποιείται η μέθοδος της επίπλευσης, επειδή τα λίπη έχουν την ικανότητα να επιπλέουν στην επιφάνεια των υγρών αποβλήτων (Κιτσοπάνου Κ.,2013, Νταράκας Ε.,2010,Στάμου Α.,2004).

3.2.2 Πρωτοβάθμια επεξεργασία

Σκοπός της πρωτοβάθμιας επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση ενός μέρους των αιωρούμενων στερεών, των οργανικών ουσιών, του BOD καθώς και ενός μέρους των θρεπτικών συστατικών αζώτου και φωσφόρου. Αυτό επιτυγχάνεται με το φυσικό φαινόμενο της πρωτοβάθμιας καθίζησης, για την απομάκρυνση αιωρούμενων σωματιδίων 0,1-0,001 mm και την επίπλευση, για την απομάκρυνση ελαφρών στερεών(Νταράκας Ε. ,2010).

3.2.2.1 Πρωτοβάθμια Καθίζηση

Με την πρωτοβάθμια καθίζηση επιτυγχάνεται ο διαχωρισμός από τα λύματα των αιωρούμενων σωματιδίων, το ειδικό βάρος των οποίων είναι μεγαλύτερο από το αντίστοιχο του νερού. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται για σωματίδια με μέσο μέγεθος μεγαλύτερο από 100 μm και συγκέντρωση μεγαλύτερη από 50 mg/L . Στηρίζεται στο φαινόμενο της βαρύτητας και εφαρμόζεται για την απομάκρυνση διαφόρων στερεών που καθιζάνουν. Οι κύριοι λόγοι που εφαρμόζεται η καθίζηση είναι α) για την απομάκρυνση της άμμου στους αμμοσυλλέκτες , β) για την απομάκρυνση των TSS (πρωτοβάθμια καθίζηση), γ) για την απομάκρυνση των βιολογικών κροκίδων μετά από βιολογική επεξεργασία (δευτεροβάθμια καθίζηση), δ) για την απομάκρυνση των χημικών κροκίδων (μετά από χημική κροκίδωση), ε) για την πάχυνση (πύκνωση) των στερεών στους παχυντές ιλύος.

Η πρωτοβάθμια καθίζηση γίνεται σε ορθογώνιες, ή κυκλικές δεξαμενές όπου τα στερεά καθιζάνουν σε συνθήκες ηρεμίας κάτω από την επίδραση της βαρύτητας. Ο χρόνος παραμονής κυμαίνεται από 1,5 έως 3 ώρες, με βάση τη μέση παροχή των λυμάτων . Η ιλύς που προκύπτει από τις δεξαμενές πρωτοβάθμιας καθίζησης (συνήθως 45 gr/κατ. ημ.) περιέχει κυρίως ανόργανες ουσίες, όπως άμμο, χώμα κ.λπ. Η περιεκτικότητά της σε στερεά είναι συνήθως 2,5 – 3,0 %. Η πρωτογενής αυτή λάσπη πρέπει να παχυνθεί, να σταθεροποιηθεί και να αξιοποιηθεί ενεργειακά με διεργασίες αναερόβιας ή αερόβιας χώνευσης (βιοαέριο) και τελικά να διατεθεί αν δεν είναι τοξική σε χώρους υγειονομικής ταφής (Νταράκας Ε.,2010, Λέκκα Α. Θ.,2013).

Εικόνα 3.3 : Κυκλικές και ορθογώνιες δεξαμενές καθίζησης (Νταράκας Ε.,2010)

3.2.3 Δευτεροβάθμια επεξεργασία

Σκοπός της δευτερογενούς επεξεργασίας είναι η απομάκρυνση των οργανικών ουσιών των αποβλήτων με βιολογικές διεργασίες στις οποίες χρησιμοποιούνται μικροοργανισμοί. Η διάσπαση και σταθεροποίηση των οργανικών ουσιών διακρίνονται σε αερόβια, αναερόβια και σε αερόβια-αναερόβια ανάλογα με το είδος των μικροοργανισμών που χρησιμοποιούνται (Κιτσοπάνου Κ.,2013).Οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται στη δευτερογενή επεξεργασία είναι:

Α) Μέθοδος ενεργού ιλύος

Περίπου το 1913 αναπτύχθηκε η διαδικασία ενεργοποιημένης ή ενεργούς ιλύος (Davis S.L.,1969). Η ενεργός ιλύς αποτελείται από μικροοργανισμούς, ζωντανούς και νεκρούς, που δεν έχουν αποσυντεθεί, από οργανικά αιωρούμενα και κολλοειδή στερεά που δεν απομακρύνθηκαν στο στάδιο της προκατεργασίας, κολλοειδείς οργανικές ουσίες, ενδιάμεσα προϊόντα βιολογικής αποικοδόμησης και αδρανή στερεά που δεν μπορούν να αποσυντεθούν (Νταρακάς Ε., 2010).Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται μέσω δύο βασικών διεργασιών, τον αερισμό και την καθίζηση. Στη δεξαμενή αερισμού ή δεξαμενή ενεργού ιλύος, παρέχεται ο κατάλληλος χρόνος για την ανάμιξη και τον αερισμό των εισερχόμενων υγρών αποβλήτων με την αιωρούμενη βιομάζα, δηλαδή το μικροβιακό εναιώρημα, το οποίο γενικά αναφέρεται ως αιωρούμενα στερεά ανάμικτου υγρού (Mixed Liquor Suspended Solids, MLSS) και πτητικά στερεά ανάμικτου υγρού (Mixed Liquor Volatile Suspended Solids, MLVSS) που είναι ουσιαστικά το οργανικό περιεχόμενο των MLSS (Νταρακάς Ε., 2010).Ο χρόνος αερισμού κυμαίνεται από τέσσερις έως οκτώ ώρες (Davis S.L.,1969).Κατά την διεργασία της καθίζησης, η αιωρούμενη βιολογική μάζα, δηλαδή οι οργανικές ενώσεις που δεν οξειδώθηκαν προς διοξείδιο του άνθρακα και νερό, αλλά μετατράπηκαν σε βακτηριακή μάζα καθιζάνει και απομακρύνεται από το σύστημα (Νταρακάς Ε., 2010).

Β) Αεριζόμενες λίμνες ή λίμνες σταθεροποίησης

Γ) Βιολογικά φίλτρα ή χαλκοδιυλιστήρια και Βιολογικοί δίσκοι

Δ) Νιτροποίηση-απονιτροποίηση

3.2.4 Τριτοβάθμια επεξεργασία

Με την τριτοβάθμια επεξεργασία απομακρύνονται ουσίες που δεν απομακρύνθηκαν στα προηγούμενα στάδια επεξεργασίας, όπως ενώσεις φωσφόρου, αζώτου, στερεά, παθογόνοι μικροοργανισμοί, θειούχες και κυανιούχες ενώσεις, βαρέα μέταλλα, οργανικές ουσίες. Η απομάκρυνση αυτή πραγματοποιείται με διήθηση, με αντίστροφη ώσμωση (RO), χημική επεξεργασία (οξείδωση, αναγωγή κ.λπ.), διεργασίες προχωρημένης οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes AOP), με προσρόφηση (κυρίως σε ενεργό άνθρακα), ιοναντaλλαγή, με απογύμνωση αερίου (Νταράκας Ε.,2010, Κιτσοπάνου Κ., 2013). Για την καταστροφή ή την αδρανοποίηση των παθογόνων μικροοργανισμών που αποτελούν κίνδυνο για την δημόσια υγεία γίνεται απολύμανση των αποβλήτων με τις εξής μεθόδους :α)Χλωρίωση (Cl_2, ClO_2, NaOCl, $NaOCl_2$) β) οζόνωση (O_3) ,γ)Έκθεση σε υπεριώδη ακτινοβολία (UV) (Λέκκα Α.Θ.,2013).

3.3 Τρόποι διάθεσης και διαχείρισης της παραγόμενης λάσπης

Η ιλύς περιέχει άζωτο και φωσφόρο, που προκύπτουν από τις φάσεις νιτροποίησης-απονιτροποίησης στη διαδικασία επεξεργασίας λυμάτων (Metcalf and Eddy,1991). Αυτό δίνει μοναδικά πλεονεκτήματα λίπανσης, δεδομένου ότι αυτά τα στοιχεία, που περιέχονται στη λάσπη, είναι απαραίτητα για την καλλιέργεια φυτών. Ωστόσο, η ιλύς μπορεί να περιέχει ταυτόχρονα διάφορα άλλα στοιχεία, τα οποία μπορεί να είναι επιβλαβή όταν εισέρχονται στην ανθρώπινη τροφική αλυσίδα, όπως τα βαρέα μέταλλα. Γι’ αυτό πρέπει να γίνουν τροποποιήσεις που αφορούν την επεξεργασία της ιλύος, πριν από τη χρήση της, με τη θέσπιση χαμηλότερων ορίων όσον αφορά την περιεκτικότητα σε μέταλλα καθώς και την εισαγωγή ορισμένων νέων κριτηρίων, όπως το περιεχόμενο PAH.

Η ιλύς έχει τη σημαντική ικανότητα να σχηματίζει μαυρόχωμα, το οποίο έχει μεγάλη ικανότητα συγκράτησης νερού και αυτό βοηθά πολύ στις καλλιέργειες. Μπορεί ταυτόχρονα να χρησιμοποιηθεί και σαν βελτιωτικό του εδάφους (Νταράκας Ε. ,2010). Ωστόσο, η επαναχρησιμοποίηση της ιλύος για γεωργικούς σκοπούς αντιμετωπίζει κοινωνικά και τεχνικά εμπόδια (Davis R.D.,1996). Τα τεχνικά προβλήματα οφείλονται στο γεγονός ότι η ιλύς παράγεται όλη τη διάρκεια του έτους, ενώ η εφαρμογή της γίνεται μία ή δύο φορές το χρόνο. Κατά συνέπεια, η λάσπη πρέπει να αποθηκευτεί. Επιπλέον, η περιεκτικότητα της ιλύος σε συγκεκριμένες ουσίες πρέπει να πληροί ρητά κριτήρια. Πράγματι, η παρουσία βαρέων μετάλλων είναι ένας απαγορευτικός παράγοντας επαναχρησιμοποίησης της ιλύος στη γεωργία (Fytili and Zabaniotou,2008).Σε περίπτωση, λοιπόν, όπου ο τρόπος διάθεσης της ιλύος δεν είναι περιβαλλοντικά αποδεκτός (υψηλές συγκεντρώσεις επικίνδυνων συστατικών όπως βαρέα μέταλλα κ.λπ.), μη αποδοχή της από τους αγρότες και έλλειψη κατάλληλων εδαφών, τότε εφαρμόζονται εναλλακτικές μέθοδοι επεξεργασίες της λυματολάσπης (Νταράκας Ε.,2010).

Μία ελκυστική μέθοδος επεξεργασίας που βρίσκει εφαρμογή στην Ευρώπη είναι η αποτέφρωση και έχει πολλά πλεονεκτήματα, όπως :

i. Μεγάλη μείωση του όγκου της ιλύος. Ο τελικός όγκος ιλύος μετά την αποτέφρωση είναι περίπου 10% από τον όγκο μετά από μηχανική αφυδάτωση.
ii. Θερμική καταστροφή τοξικών οργανικών ενώσεων (Khiari et al. ,2004)
iii. Ελαχιστοποίηση της παραγωγής οσμών.
iv. Η θερμιδική αξία της λυματολάσπης είναι σχεδόν ίση με αυτήν από την καύση του λιγνίτη. Επομένως η αποτέφρωση προσφέρει τη δυνατότητα ανάκτησης αυτού του ενεργειακού περιεχομένου (Fytili and Zabaniotou, 2008).

Η αποτέφρωση, όμως, δεν αποτελεί πλήρη μέθοδο διάθεσης, καθώς περίπου το 30% των στερεών παραμένει ως τέφρα (Malerius O. and Werther J., 2003). Αυτή η τέφρα μερικές φορές θεωρείται ιδιαίτερα τοξική λόγω της περιεκτικότητάς της σε μέταλλα και γι’ αυτό διατίθεται σε χώρους υγειονομικής ταφής. Ωστόσο, η εισαγωγή νέων τεχνολογιών για τον έλεγχο των αερίων εκπομπών μπορεί να ελαχιστοποιήσει τις προαναφερθείσες δυσμενείς επιπτώσεις (Fytili and Zabaniotou, 2008). Μπορεί να διατεθεί επίσης στην τσιμεντοβιομηχανία και να χρησιμοποιηθεί στη δασοκομία, μετά από ξήρανση. Άλλες εναλλακτικές μέθοδοι διάθεσης της παραγόμενης λάσπης είναι: η κομποστοποίηση (combustion), η πυρόλυση (pyrolysis),η αεριοποίηση (gasification) , η υγρή οξείδωση (wet oxidation) (Λέκκα Α.Θ.,2013).

3.4 Χημική σύσταση

Η ιλύς αποτελείται από περισσότερο από 95% νερό. Κύριο συστατικό της ιλύς είναι οι αποδομήσιμες οργανικές ουσίες (περιττώματα, υπόλοιπα λαχανικών και κρεάτων, λίπη, υδατάνθρακες κ.λπ.) και οι μη αποδομήσιμες ή δύσκολα αποδομήσιμες οργανικές ουσίες (πλαστικά, κυτταρίνες, κλωστές, κυτταρικές μεμβράνες κ.λπ.). Ανόργανες ουσίες (άμμος, οξείδια μετάλλων, ανθρακικά άλατα κ.λπ.) εντοπίζονται σε μικρότερη περιεκτικότητα (Νταρακάς Ε., 2010).

3.5 Ρύποι

Ρύποι είναι οι ουσίες των οποίων η συγκέντρωσή τους είναι αρκετά μεγαλύτερη απ' αυτή που συνήθως συναντάται στο περιβάλλον. Ένας ρύπος μπορεί να θεωρηθεί τοξικός όταν μπορεί να προκαλέσει σοβαρή βλάβη ή ακόμα και το θάνατο σε ζωντανούς οργανισμούς (Νταράκας Ε.,2010 ,Ibanez et al.,2016).

Οι ρύποι διακρίνονται στις εξής κατηγορίες :

- Πρωτογενείς και Δευτερογενείς
- Συμβατικοί και μη συμβατικοί
- Βιοδιασπώμενοι και Μη βιοδιασπώμενοι
- Θερμικοί(από θερμά απόβλητα βιομηχανιών)
- Μολυσματικοί (μικρόβια και μικροοργανισμοί)

Πρωτογενείς ρύποι είναι οι ουσίες που εκπέμπονται κατευθείαν από την πηγή, ενώ δευτερογενείς όσοι παράγονται από τους πρωτογενείς μέσω βιο-χημικών αντιδράσεων. Οι ουσίες που προέρχονται από δραστηριότητες του ανθρώπου, όπως οργανικές ουσίες, ενώσεις του αζώτου ,ενώσεις του φωσφόρου ονομάζονται συμβατικοί ρύποι. Αντίθετα, τα βαρέα μέταλλα (Cd, Cr, Hg, Pb, Ni, Cu, Zn, κ.α.), οι τοξικές οργανικές ενώσεις και ουσίες όπως το αρσενικό (As), τα θειούχα (S^{2-}), τα κυανιούχα (CN^{-}) και τα ραδιενεργά υλικά ανήκουν στους μη συμβατικούς ρύπους (Νταράκας Ε., 2010).Οι βιοδιασπώμενοι ρύποι είναι ουσίες που μπορούν να αποικοδομηθούν με τη βοήθεια μικροοργανισμών. Υπάρχουν όμως και ρύποι των οποίων η αποικοδόμησή τους γίνεται με πολύ αργούς ρυθμούς , με αποτέλεσμα να απαιτείται πολύς χρόνος για την ενσωμάτωσή τους στους βιογεωχημικούς κύκλους ή μπορεί και να μην αποικοδομούνται και καθόλου . Οι ρύποι αυτοί ονομάζονται μη βιοδιασπώμενοι (Ibanez et al.,2016).

3.6 Βαρέα μέταλλα στη λυματολάσπη

Τα βαρέα μέταλλα είναι από τους πιο επικίνδυνους ρύπους . Λόγω των φυσικοχημικών διεργασιών που εμπλέκονται στην επεξεργασία ιλύος ενεργοποιημένων λυμάτων, η λάσπη τείνει να συσσωρεύει βαρέα μέταλλα που υπάρχουν στα λύματα (Hsiau and Lo ,1998). Βαρέα μέταλλα, όπως ο ψευδάργυρος (Zn), ο χαλκός (Cu), το νικέλιο (Ni), το κάδμιο (Cd), ο μόλυβδος (Pb), ο υδράργυρος(Hg) και το χρώμιο(Cr) είναι τα κύρια στοιχεία που περιορίζουν τη χρήση ιλύος για γεωργικούς σκοπούς (Hsiau and Lo,1998). Η δυνητική συσσώρευσή τους στους ανθρώπινους ιστούς μέσω της τροφικής αλυσίδας δημιουργούν τόσο προβλήματα υγείας για τον άνθρωπο όσο και περιβαλλοντικά προβλήματα (Krogmann et al.,1999) . Η κινητικότητα των μετάλλων, η βιοδιαθεσιμότητά τους και η σχετική οικοτοξικότητα στα φυτά, εξαρτώνται έντονα από τις συγκεκριμένες χημικές τους μορφές ή τους τρόπους δέσμευσης (Fuentes et al.,2004). Οι συγκεντρώσεις βαρέων μετάλλων στην λυματολάσπη μπορεί να ποικίλλουν και εξαρτώνται από την προέλευση της ιλύος.

Ο Alonso Alvarez και οι συνεργάτες του διερεύνησαν τη διαδοχική εκχύλιση των Al, Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Mn, Hg, Mo, Ni, Pb, Ti και Zn από πέντε δείγματα ιλύος και βρήκαν ότι τα Cd, Co, Mo, Ni και Ti είναι ασφαλή λόγω των χαμηλών επιπέδων τους σε σύγκριση με τα Cr, Cu και Pb που είναι σε υψηλή συγκέντρωση. Οι Hsiau και Lo διερεύνησαν τις εκχυλίσεις βαρέων μετάλλων σε χημικά σταθερή ιλύ καθαρισμού λυμάτων, συμπεριλαμβανομένης της ιλύς επεξεργασμένης με ασβέστη (CS), ιλύος επεξεργασμένης με πυριτικό ασβέστιο (LSS), ιλύος επεξεργασμένης με τσιμέντο (CS) και πυριτικό νάτριο τσιμέντου (CSS), χρησιμοποιώντας διαδοχική εκχύλιση και απλή εκχύλιση. Διερευνήθηκε επίσης και μη επεξεργασμένη λάσπη. Η διαδοχική εκχύλιση αποκάλυψε ότι τα ποσοστά των βαρέων μετάλλων της οργανικά δεσμευμένης μορφής και της εναλλάξιμης μορφής, σε όλα τα δείγματα ιλύος ακολούθησαν τη σειρά: Cu > Pb > Cr >Zn (Hsiau and Lo,1998, Fytili and Zabaniotou,2008).

3.7 Μορφές βαρέων μετάλλων

Η κινητικότητα των μετάλλων σε εδάφη που έχουν εμπλουτιστεί με ιλύ ως εδαφοβελτιωτικό εξαρτάται από τη σύνθεση της ιλύος. Για παράδειγμα, η λυματολάσπη με υψηλή συγκέντρωση οξειδίων σιδήρου μπορεί να μειώσει τον κίνδυνο ρύπανσης από βαρέα μέταλλα λόγω της προσρόφησης βαρέων μετάλλων από αυτά τα οξείδια (Sastre et al.,2001). Επομένως, ο σχετικός κίνδυνος από τα βαρέα μέταλλα δεν πρέπει να αξιολογείται με βάση μόνο τη συνολική συγκέντρωση των βαρέων μετάλλων (Jakubus and Czekała ,2001), αλλά με βάση και τη μορφή στην οποία βρίσκονται. Σύμφωνα με τον Tessier και τους συνεργάτες του , οι μορφές βαρέων μετάλλων μπορούν να ταξινομηθούν σε τέσσερα χωριστά κλάσματα: α) Το ανταλλάξιμο κλάσμα που επηρεάζεται από το pH και τις διεργασίες προσρόφησης και εκρόφησης, β) Το αναγώγιμο κλάσμα που αποτελείται από μέταλλα συνδεδεμένα με οξείδια σιδήρου και μαγγανίου και τα οποία είναι ασταθή υπό ανοξικές συνθήκες, γ) Το κλάσμα που μπορεί να οξειδωθεί και απελευθερώνεται όταν η οργανική ουσία αποικοδομείται οδηγώντας στην απελευθέρωση διαλυτών μετάλλων υπό οξειδωτικές συνθήκες και δ) Το υπολειμματικό κλάσμα που περιέχει κυρίως πρωτογενή και δευτερογενή ορυκτά, τα οποία ενδέχεται να περιέχουν μέταλλα εντός της δομής τους. Η κατανομή των βαρέων μετάλλων μεταξύ των διαφόρων κλασμάτων ποικίλλει ανάλογα με τα χημικά χαρακτηριστικά του μετάλλου και τα χαρακτηριστικά της ιλύς . Οι Gawdzik και Gawdizik ανέφεραν ότι τα περισσότερα από τα μέταλλα που αναλύονται από την ιλύ καθαρισμού λυμάτων υπάρχουν στα λιγότερο κινητά κλάσματα (οργανικά δεσμευμένα και υπολειμματικά κλάσματα), ενώ τα κινητά κλάσματα είναι σε χαμηλή περιεκτικότητα. Οι Jakobus και Czekała παρατήρησαν ότι το ποσοστό των στοιχείων στις εύκολα κινητές (ανταλλάξιμες) μορφές μειώνεται με τη σειρά: Ni > Cd > Zn > Cr > Cu (Fadiran et al.,2014).

3.8 Παράγοντες συγκράτησης μετάλλων στα εδάφη και στην λυμματολάσπη

Τα εδάφη και η λυματολάσπη με υψηλότερη ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων έχουν μεγαλύτερη τάση για συγκράτηση μετάλλων. Για παράδειγμα, η κατακράτηση του καδμίου(Cd) έχει παρατηρηθεί ότι είναι μεγαλύτερη σε εδάφη με υψηλότερη ικανότητα ιονανταλλαγής (Kuo et al., 1985, McBride et al.,1981). O Kuo και οι συνεργάτες έδειξαν ότι η κατακράτηση Cd ήταν μεγαλύτερη σε εδάφη λεπτής υφής με υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων (CEC) σε σύγκριση με χονδρόκοκκο έδαφος με χαμηλότερη CEC. Το pH είναι ίσως ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει τη διαλυτότητα των μετάλλων από ορυκτές επιφάνειες καθώς και τη μεταφορά και την ενδεχόμενη βιοδιαθεσιμότητα της σε διαλύματα .Το pH επηρεάζει τόσο τη διαλυτότητα του υδροξειδίου του μετάλλου ορυκτών όσο και τις διαδικασίες προσρόφησης-εκρόφησης. Τα περισσότερα υδροξείδια μετάλλων έχουν πολύ χαμηλή διαλυτότητα υπό συνθήκες υψηλού ρΗ σε φυσικό νερό (Fadiran et al.,2014).Επίσης, η οργανική ύλη της ιλύος έχει την ικανότητα να συγκρατεί μέταλλα. Τα μέταλλα συνδέονται με λειτουργικές ομάδες, όπως το καρβοξύλιο, φαινόλη, αλκοόλη, καρβονύλιο και μεθοξύλιο

(Snoeyink and Jenkins ,1980). O McBride πρότεινε την ακόλουθη σειρά συγγένειας ιόντων δισθενών μετάλλων με την οργανική ύλη: Cu> Ni> Pb> Co> Ca> Zn> Mn> Mg. Γενικά, όσο πιο ηλεκτραρνητικό είναι το μεταλλικό ιόν, τόσο ισχυρότερος είναι ο δεσμός που σχηματίζεται με την οργανική ύλη (Silveira et al, 2003). Ωστόσο, υπάρχει αβεβαιότητα σχετικά με το βαθμό κινητικότητας των μετάλλων που συνδέονται με το οργανικό κλάσμα. Σύμφωνα με τον Brummer και τους συνεργάτες του, οι οργανικές και υπολειμματικές μορφές των μετάλλων είναι σταθερές στα εδάφη και δεν διατίθενται στα φυτά. Από την άλλη πλευρά, ο Hanay και οι συνεργάτες του δήλωσαν ότι τα μέταλλα που συνδέονται με την οργανική ύλη παρουσιάζουν σημαντικό βαθμό κινητικότητας και διαθεσιμότητας. Αυτή η τελευταία δήλωση μπορεί να υποστηριχθεί με βάση τη θεωρία «της ωρολογιακής βόμβας» , όπου η μεταλλοποίηση της οργανικής ύλης για μεγάλο χρονικό διάστημα μπορεί να κάνει τα βαρέα μέταλλα να απελευθερωθούν από το οργανικό κλάσμα και αργότερα να καταστούν κινητά και διαθέσιμα για πρόσληψη από τα φυτά. Η κινητικότητα των μετάλλων μπορεί να ενισχυθεί με τη συμπλοκοποίηση των μετάλλων με τη διαλυμένη οργανική ύλη (DOC), η οποία αυξάνει την έκταση της έκπλυσης μετάλλων στο έδαφος (Molenaar S.W. and Beltrami P., 1998, Schaecke et al., 2002, Fadiran et al.,2014).

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΤΕΤΑΡΤΟ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

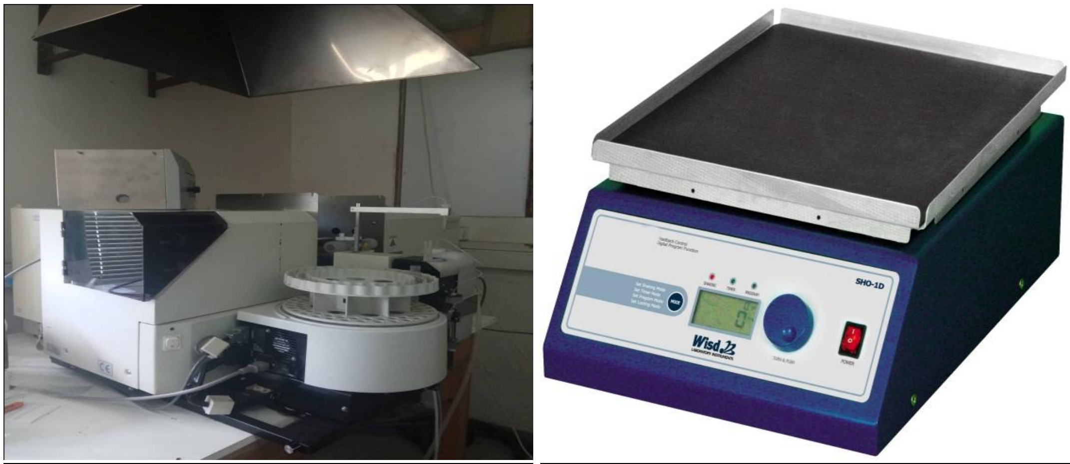
4.1 Αντιδραστήρια

Όλες οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικού βαθμού καθαρότητας και χρησιμοποιήθηκαν χωρίς περαιτέρω κατεργασία. Οι ουσίες όπως το υδροξείδιο του νατρίου (NαOH), ο ενεργός άνθρακας (granular about 1,5mm) και το πρότυπο του χαλκού(Cu 1000mg/l) για την Φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης, το 2-αιθυλεξυλο- 4-μεθοξυ κινναμωμικό (EMC), η 3- (4-μεθυλο-βενζυλιδενίου)καμφορά (MBC), το υπεροξείδιο (H_2O_2), ο $Pb(NO_3)_2$,το $Cd(NO_3)_2$ $4H_2O$ και το $Ni(NO_3)_2$ $6H_2O$ αγοράστηκαν από την Merck (Darmstadt ,Germany) . O τριχλωριούχος σίδηρος ($FeCl_3{\cdot}6H_2O$) και το νιτρικό οξύ (HNO_3) αγοράστηκαν από την Fluka (www.sigma-aldrich.com, Buchs, Switzerland) και ο επταένυδρος θειϊκός σίδηρος(II) $FeSO_4$ $7H_2O$ αγοράστηκε από την Acros Organics (www.acros.com, Geel , Belgium). O φυσικός ζεόλιθος: κλινοπτιλόλιθος 0,8mm -2,5mm αγοράστηκε από την Zeolife (Orestiada,Geece),το βιοεξανθράκωμα 0-5mm αγοράστηκε από την EGos (www.egogoup.de,www.pflnzenkohle24.de, Bottrop, Germany) και η αιθανόλη (CH_3CH_2OH) αγοράστηκε από την PanReac AppliChem ITW Reagents (Darmstadt ,Germany). Τα φίλτρα : Whatman filter paper 40 ashless, diameter 110mm, 100 circles, το πρότυπο διάλυμα Ψευδαργύρου (Zn 1000 mg/l) , το νατραζίδιο (NaN_3), το 2-αιθυλο-εξυλ- 4-(-διμεθυλ-αμινο) βενζοϊκό οξύ ή (αιθυλ-εξυλ PABA)(EDP), το ισοάμυλο 4-μεθοξυκινναμικό (IMC),το 2-αιθυλεξυλ-2-κυανο -3,3 –διφαινυλακρυλικό (οκτοκρυλένιο)(OCR),ο $Cu(NO_3)_2$ $3H_2O$, ο $Zn(NO_3)_2$ $6H_2O$, το $Cr(NO_3)_3$ $9H_2O$ και ο συνθετικός ζεόλιθος Να-Χ αγοράστηκαν από την Sigma-Aldrich (www.sigma-aldrich.com, Buchs, Switzerland).Τα πρότυπα διαλύματα για την φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης του Μολύβδου (Pb 1000mg/l) , του Καδμίου (Cd 100mg/l) και Νικελίου (Ni 1000 mg/l) αγοράστηκαν από την Spectrosol BDH (Poole, England) . Το χλωριούχο ασβέστιο ($CaCl_2$) αγοράστηκε από την J.T. Baker (Phillipsburg,US) και η μεθανόλη (CH_3OH) αγοράστηκε από την εταιρεία Fisher chemical (Loughborough,UK).Τα υδρόφοβα φίλτρα: KX Syringe Filter 13 mm 0.45 um, PTFE Luer αγοράστηκαν από την Target analysis S.A. (Θεσσαλονίκη, Ελλάδα). Τέλος, η λυματολάσπη προμηθεύτηκε από το βιολογικό καθαρισμό Ιωαννίνων.

4.2 Οργανολογία

Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε είναι ο εξής :

- Πυραντήριο : binder τύπος E34
- Φούρνος :Thermawatt
- Αναδευτήρας : Shaker SHO orbital motion 10-300rpm 230x230/350x350mm της εταιρείας Witeg Germany
- Φυγόκεντρος : Hermle LABOR TECHNIK Z 206 A
- Μύλος : Aldrich Z 314250
- Φούρνος μικροκυμάτων (MW) : Sharp R-734
- οβίδες PTFA: της Savillex PFA
- Κόσκινα: των 250 mm,500mm,1000mm και 2000mm της Retch
- Φασματοφωτομετρία Ατομικής Απορρόφησης: Ο ποσοτικός προσδιορισμός των μετάλλων ψευδαργύρου (Zn), του χαλκού (Cu), του μολύβδου (Pb),του νικελίου (Ni), του καδμίου (Cd) και του χρωμίου (Cr) πραγματοποιήθηκαν με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφηση Shimandzu AA-6800.
- HPLC : Το σύστημα HPLC Shimadzu περιλαμβάνει μια αντλία παροχής διαλύτη υψηλής πίεσης LC-10AD, έναν απαερωτή DGU-20A$_3$, έναν βρόχου εισαγωγής δείγματος Rheodyne® των 20 μl, έναν φούρνο στήλης CTO-10A και έναν ανιχνευτή SPD-10AV UV / Vis και ελέγχεται από λογισμικό LC Solution (v.1.25-SP4). Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός διεξήχθη σε θερμοστατημένη (45 ° C) στήλη Hypersil ODS C18 (μήκους 250 mm, μεγέθους σωματιδίων 4,6 mm I.D., 5 μm) από την MZ Analysentechnick (Mainz, Germany). Ο χρωματογραφικός διαχωρισμός των UV φίλτρων έγινε με ισοκρατική έκλουση με μεθανόλη-νερό 75:25 (v/v) με ταχύτητα ροής κινητής φάσης 1.0 ml min^{-1} σε θερμοκρασία 40^{o}C. Το εμβαδόν κορυφής (peak area) μελετήθηκε στα 313 nm .



Εικόνα 4.1: Φασματοφωτόμετρο Ατομικής Απορρόφησης (αριστερά) και αναδευτήρας (δεξιά).

4.3 Πειραματικές Πορείες σύνθεσης προσροφητικών υλικών

4.3.1 Σύνθεση μαγνητικού βιοεξανθρακώματος (MBC) και μαγνητικού ενεργού άνθρακα (MAC)

Σε ποτήρι ζέσης των 250ml προστέθηκαν 2,5g βιοεξανθράκωμα ή ενεργού άνθρακα (Han et al.,2015), 1,83 g $FeSO_4\ 7H_2O$, 3,33 g $FeCl_3{\cdot}6H_2O$ και 100ml απεσταγμένο νερό. Το μίγμα αναδεύτηκε και θερμάνθηκε μέχρι τους 65 ^{o}C και μετά αφέθηκε να κρυώσει μέχρι η θερμοκρασία να πέσει κάτω από τους $40^{o}C$.Στη συνέχεια προστέθηκε στάγδην διάλυμα 5 M NaOH (~ 15ml) υπό ανάδευση μέχρι το pH να φτάσει στην τιμή 10-11 και να καταβυθιστούν τα οξείδια του σιδήρου. Έπειτα το μίγμα αναδεύτηκε για 1h και αφέθηκε εν ηρεμία όλη νύκτα. Το υπερκείμενο υγρό απομακρύνθηκε με την βοήθεια μαγνητικού πεδίου και το στερεό ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό ώσπου η τιμή του pH να πέσει στο 7 ενώ στη συνέχεια εκπλύθηκε με αιθανόλη και ξηράθηκε στους 80 ^{o}C για 24h.

4.3.2 Σύνθεση μαγνητικών νανοσωματιδίων (MNPs)

Τα μαγνητικά νανοσωματίδια συντέθηκαν ακολουθώντας την ίδια πειραματική πορεία όπως και στην περίπτωση των MBC και MAC με την προσθήκη 1,83 g $FeSO_4$ 7H2O και 3,33 g $FeCl_3{\cdot}$6H2O σε 100ml απεσταγμένο νερό.

4.3.3 Σύνθεση μαγνητικού συνθετικού ζεολίθου (MZ-NaX) και φυσικού ζεολίθου (MZ)

Σε ποτήρι ζέσης των 1000 ml προστέθηκαν 6,1g $FeCl_3 \cdot 6H_2O$, 4,2g $FeSO_4\ 7H_2O$ και 400ml απιονισμένο νερό. Το μίγμα αναδεύτηκε υπό θέρμανση για μισή ώρα περίπου. Στη συνέχεια προστέθηκαν 6,5M NaOH (18-20 ml) στάγδην και υπό θέρμανση μέχρι το pH να γίνει 10-11. Αφού διαπιστώθηκε ο σχηματισμός των μαγνητικών (νανο)σωματιδίων στο διάλυμα, προστέθηκαν 10g συνθετικού ζεολίθου NaX (ή 10 g φυσικού ζεολίθου: κλινοπτιλόλιθος σε μεγέθη >1mm και >0,5mm) εν θερμώ και υπό ανάδευση. Η θέρμανση συνεχίστηκε για 1h υπό ανάδευση. Έπειτα αφέθηκε εν ηρεμία για 24 h. Το υπερκείμενο υγρό απομακρύνθηκε με την βοήθεια μαγνητικού πεδίου και το στερεό ξεπλύθηκε με απεσταγμένο νερό ώσπου η τιμή του pH να πέσει στο 7 ενώ στη συνέχεια εκπλύθηκε με αιθανόλη και ξηράθηκε στους 80 ^oC για 24h. Τέλος, το στερεό τοποθετήθηκε για 3h στο φούρνο για ξήρανση στους 300 ^oC (Salem Attia et al., 2013).

4.4 Προσρόφηση

4.4.1 Προσρόφηση μετάλλων σε AC,BC,Ζεόλιθο Να-Χ,MAC,MBC,MNPs & MZ-NaX

Υδατικά διαλύματα μετάλλων (Ni, Cd, Zn, Cu, Pb και Cr) όγκου 25 mL και συγκέντρωσης 40 mg/L παρασκευάστηκαν με αραίωση προτύπων διαλυμάτων των μετάλλων φασματοσκοπικής καθαρότητας. Έπειτα, σε κάθε διάλυμα προστέθηκε 0,5g από ενεργό άνθρακα (AC), από βιοεξανθράκωμα (BC), MNPs, συνθετικό ζεόλιθο Να-Χ, MAC, MBC και MZ-Να-Χ. Το τυφλό δείγμα παρασκευάστηκε με προσθήκη 40 mg/L από κάθε μέταλλο και απεσταγμένο νερό σε τελικό όγκο 25 ml. Στη συνέχεια τα δείγματα αναδεύτηκαν για 3 ώρες στις 180rpm χωρίς να γίνει ρύθμιση του pH, φυγοκεντρήθηκαν για 1 ώρα και διηθήθηκαν με φίλτρο Whatman No. 40 σε δοκιμαστικούς σωλήνες. Ο ποσοτικός προσδιορισμός του ψευδαργύρου (Zn), του χαλκού (Cu), του μολύβδου (Pb), του νικελίου (Ni), του καδμίου (Cd) και του χρωμίου (Cr) πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτομετρία ατομικής απορρόφησης με λυχνίες κοίλης καθόδου, που λειτουργούσαν αντίστοιχα στα 213,9, 324,8, 283,3, 232, 228,8 και 357,9 nm για τα προαναφερθέντα μέταλλα, αντίστοιχα. Συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό των Zn, Cu, Pb, Ni και Cr χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με ατομοποιητή φλόγας, ενώ το κάδμιο (Cd) προσδιορίστηκε ποσοτικά με ηλεκτροθερμική ατομοποίηση (φούρνος γραφίτη).

4.4.2 Εκχύλιση των προσροφητικών υλικών με μικροκύματα

Σε 7 οβίδες κατασκευασμένες από Teflon ζυγίστηκαν 0,5g από τα προσροφητικά υλικά (AC, BC, MNPs, συνθετικό ζεόλιθο Να-Χ, MAC, MBC, MZ- Να-Χ) και προστέθηκαν 3ml HNO_3 16M και 0,5ml H_2O_2 σε κάθε οβίδα. Για το τυφλό δείγμα σε μια οβίδα προστέθηκαν μόνο 3ml HNO_3 16M και 0,5ml H_2O_2. Για την χώνευση των στερεών δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε σύστημα μικροκυμάτων και προσδιορίστηκαν ποσοτικά τα μέταλλα όπως παραπάνω.

4.5 Ισόθερμες προσρόφησης των βαρέων μετάλλων σε μαγνητικά προσροφητικά υλικά

Υδατικά διαλύματα μετάλλων (Ni, Cd, Zn, Cu,Pb και Cr) όγκου 100 mL και συγκέντρωσης 0-150 mg/L για το MZ (ή 0-120 mg/L για το MBC) παρασκευάστηκαν με αραίωση προτύπων διαλυμάτων των μετάλλων. Σε κάθε διάλυμα προστέθηκε 1g των προσροφητικών υλικών: (MZ>1mm και 0.5mm, φυσικός ζεόλιθος >1mm και > 0,5mm, MBC>0.5mm και MBC>1mm σπασμένο από MBC>2mm) και ακολούθησε ανάδευση στις 150rpm για 24h. Τα τυφλά δείγματα παρασκευάστηκαν με την προσθήκη 1 g από κάθε υλικό σε 100 ml απεσταγμένο νερό. Την επόμενη μέρα πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός των προσροφητικών υλικών από το διάλυμα (με την χρήση μαγνήτη νεοδυμίου 1,43 Tesla) και συλλέχθηκε υδατικό δείγμα το οποίο διηθήθηκε με φίλτρο Whatman No. 40 . Κάθε δείγμα αναλύθηκε για την περιεκτικότητα του σε μέταλλα με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης. Συγκεκριμένα, για τον προσδιορισμό των Zn, Cu, Pb, Ni και Cr χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με ατομοποιητή φλόγας, ενώ το κάδμιο (Cd) προσδιορίστηκε ποσοτικά με ηλεκτροθερμική ατομοποίηση (φούρνος γραφίτη).

4.6 Μελέτη Κινητικής και Ισόθερμης Προσρόφησης με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

4.6.1 Κινητική της προσρόφησης των αντηλιακών σε μαγνητικά προσροφητικά υλικά

Υδατικά διαλύματα μίγματος αντηλιακών (BZ_3, EDP, IMC, OCR, EMC, MBC) συγκέντρωσης 5 $mg.L^{-1}$ έκαστο παρασκευάστηκαν με αραίωση πρότυπου διαλύματος αντηλιακών. Σε κάθε διάλυμα προστέθηκαν 0.25g MZ>1mm ή 0,25g MAC ή 0,5g MBC >1mm και ακολούθησε ανάδευση στις 150 rpm για 24h. Σε τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιήθηκε διαχωρισμός των προσροφητικών υλικών από το διάλυμα (με την χρήση μαγνήτη νεοδυμίου 1,43 Tesla) και συλλέχθηκε υδατικό δείγμα. Η περιεκτικότητα των αντηλιακών σε κάθε δείγμα προσδιορίστηκε με HPLC με ανιχνευτή υπεριώδους στα 285 nm.

4.6.2 Ισόθερμες προσρόφησης αντηλιακών

Υδατικά διαλύματα μίγματος αντηλιακών όγκου 50 mL και συγκέντρωσης 0.5- 10 mg/L για το MZ>1mm (ή 1-15 mg/L για το MBC και 2.5-15 mg/L για το MAC) παρασκευάστηκαν με αραίωση πρότυπου διαλύματος αντηλιακών. Σε κάθε διάλυμα προστέθηκαν 1g MZ, 0.5g MBC και 0.25g MAC και ακολούθησε ανάδευση για 24h. Η περιεκτικότητα των αντηλιακών σε κάθε δείγμα προσδιορίστηκε με HPLC με ανιχνευτή υπεριώδους στα 285 nm.

4.7 Εφαρμογή των προσροφητικών υλικών στη λυματολάσπη

4.7.1 Μελέτες σε στήλες

Σε δοχεία-στήλες με διάτρητο πάτο τοποθετήθηκαν από 143g λυματολάσπης (υγρασία λάσπης 83,7%) και προστέθηκαν 2,86g από κάθε υλικό MZ-NαX, MBC, MAC και MNPς ώστε η περιεκτικότητα τους να είναι ίση με 2% επί υγρού (ή 10% επί ξηρού).Το ένα δοχείο περιείχε μόνο λυμματολάσπη και αποτέλεσε το τυφλό δείγμα (SW). Αφού ομογενοποιήθηκε η λυματολάσπη με τα υλικά προστέθηκαν 20ml $CaCl_2$ 0,01M .Ανά δύο μέρες περίπου προστίθενται διάλυμα 20 ml $CaCl_2$ 0,01M το οποίο περιείχε 0.15g νατραζιδίου ώστε να προσομοιωθεί μια μέση βροχόπτωση 75 mm. Τα εκπλύματα από τα δοχεία συλλέγονταν σε ποτήρι ζέσης για δυο χρονικές περιόδους (20 και 40 ημέρες) και εξατμίστηκαν μέχρι ξηρού. Το ξηρό υπόλειμμα από κάθε ποτήρι ζέσεως επαναδιαλυτοποιήθηκε με 1,6M HNO_3 και διηθήθηκε από φίλτρο Whatman No. 40 σε τελικό όγκο 10 ml. Για τον προσδιορισμό των μετάλλων χρησιμοποιήθηκε φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με ατομοποιητή φλόγας ή φούρνου γραφίτη.

4.7.2 Μελέτες στατικής αποκατάστασης

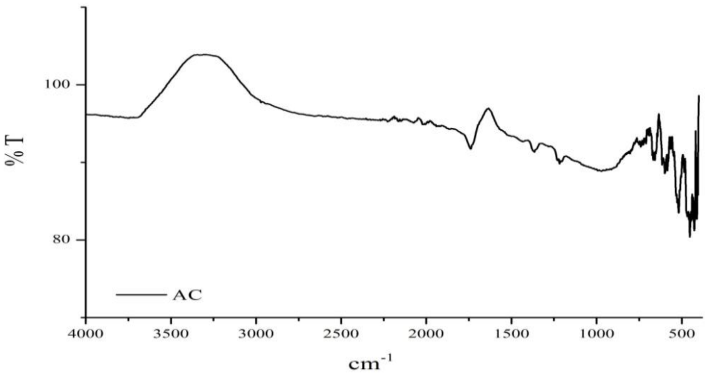
Σε γυάλινα δοχεία (καθαρισμένα με αραιό HNO_3) προστέθηκαν 30 g λυματολάσπη. Τα 2 δοχεία περιείχαν μόνο λυματολάσπη και αποτέλεσαν τα τυφλά δείγματα (SW). Σε κάθε δοχείο προστέθηκαν 0,4g από το MAC, MZ-NaX, MNPc και MBC. Τα δείγματα παρέμειναν κλειστά ενώ σε τακτά χρονικά διαστήματα ανοίγονταν, ανακατεύονταν και προστίθενται μικρή ποσότητα H_2O για την διατήρηση της υγρασίας σε σταθερά επίπεδα (συνθήκες κορεσμού). Τα δείγματα ανοίχθηκαν μετά από 15 και 60 ημέρες, εκπλύθηκαν με απιονισμένο νερό και πραγματοποιήθηκε μαγνητικός διαχωρισμός των υλικών από τη λυματολάσπη μέσα σε υδατικό αιώρημα της λυματολάσπης. Στη συνέχεια τα δείγματα ξεράθηκαν μέχρι ξηρού στους 80-90^{o}C για 24h. Την επόμενη μέρα τα δείγματα της αποκατεστημένης λυματολάσπης εκχυλίστηκαν με την χρήση μικροκυμάτων με 3ml HNO_3 16M και 0,5ml H_2O_2. Τα εκχυλίσματα διηθήθηκαν από φίλτρο Whatman No. 40 με την βοήθεια 25 mL 1,6 M HNO_3. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των μετάλλων πραγματοποιήθηκε με φασματοσκοπία ατομικής απορρόφησης όπως περιγράφηκε προηγουμένως.

4.8 Χαρακτηρισμός των υλικών

4.8.1 Φασματοσκοπία υπερύθρου (FT-IR)

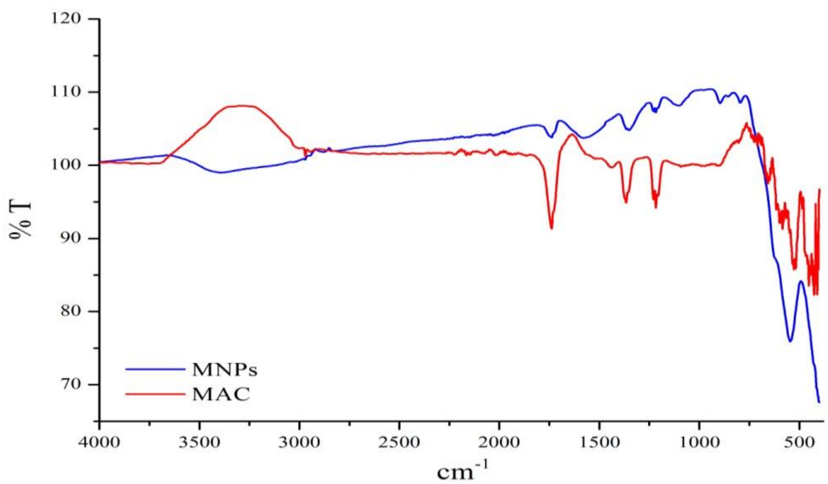
4.8.1.1 Φάσματα IR για AC, MAC και MNPs

Στο σχήμα 4.1 παρουσιάζεται το φάσμα υπερύθρου του ενεργού άνθρακα. Η περιοχή στα 3100-3550 cm^{-1} αντιστοιχεί στο δεσμό O-H ενώ η κορυφή στα 1740-1650 cm^{-1} αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού C=C.H κορυφή στα 1389 cm^{-1} εμφανίζεται εξαιτίας της παρουσίας του δεσμού –CH_3. Στα 1221 cm $^{-1}$ εμφανίζεται η δόνηση τάσης του δεσμού C-O (Nasr et al.,2017).Η απορρόφηση στην περιοχή 300-420cm-1 σχετίζεται με το άνοιγμα των πόρων των προσροφητικών υλικών (Βλεσσίδης Α.Γ., 2015).



Σχήμα 4.1: Φάσμα IR του ενεργού άνθρακα (AC).

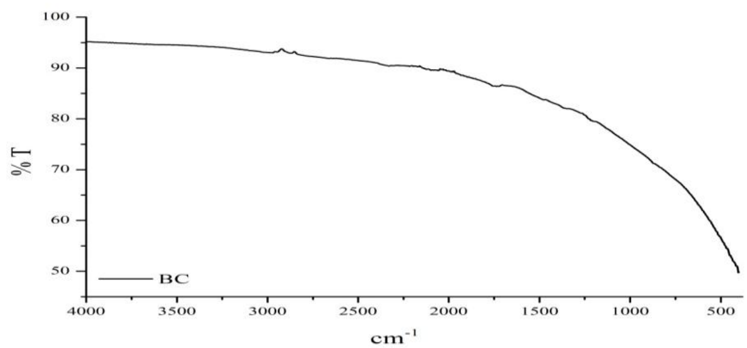
Στο σχήμα 4.2 συγκρίνονται οι κορυφές των μαγνητικών νανοσωματιδίων με τον μαγνητικό ενεργό άνθρακα.Οι δονήσεις τάσης του δεσμού Fe-O από το Fe_3O_4 εμφανίζονται στην περιοχή 548-400 cm-1 του φάσματος των μαγνητικών νανοσωματιδίων αλλά και στο φάσμα του MAC εμφανίζονται κορυφές στην περιοχή 500-400 cm^{-1}, οι οποίες αντιστοιχούν στο δεσμό Fe-O.Η παρουσία, λοιπόν, δόνησης τάσης του δεσμού Fe-O των λειτουργικών ομάδων μπορεί να επιβεβαιώσει και να τεκμηριώσει το σχηματισμό μαγνητικού ενεργού άνθρακα.



Σχήμα 4.2: Φάσμα IR του μαγνητικού ενεργού άνθρακα (MAC) και των μαγνητικών νανοσωματιδίων (MNPs).

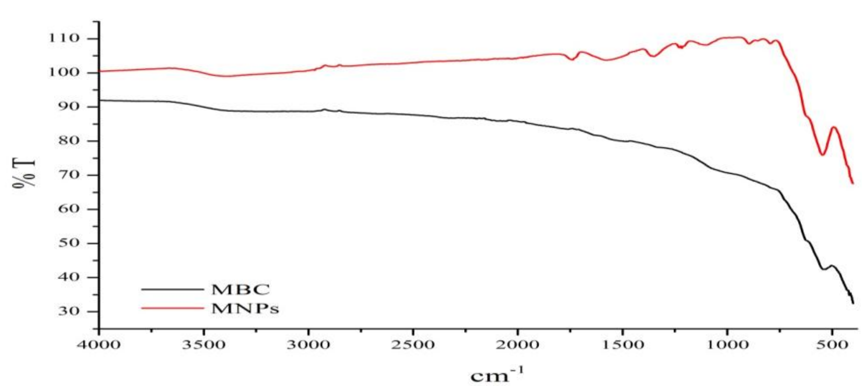
4.8.1.2 Φάσματα IR για BC, το MBC και MNPs

Στο φάσμα του βιοεξανθρακώματος (Σχήμα 4.3) εμφανίζονται δύο πολύ μικρές κορυφές στα 2925 και 2873 cm^{-1} οι οποίες πιθανώς να οφείλονται στη δόνηση τάσης του δεσμού C-H. Επίσης στα 1752 cm^{-1} εμφανίζεται μία μικρή κορυφή η οποία αντιστοιχεί στη συμμετρική δόνηση τάσης του δεσμού C=C.



Σχήμα 4.3: Φάσμα IR του βιοεξανθρακώματος.

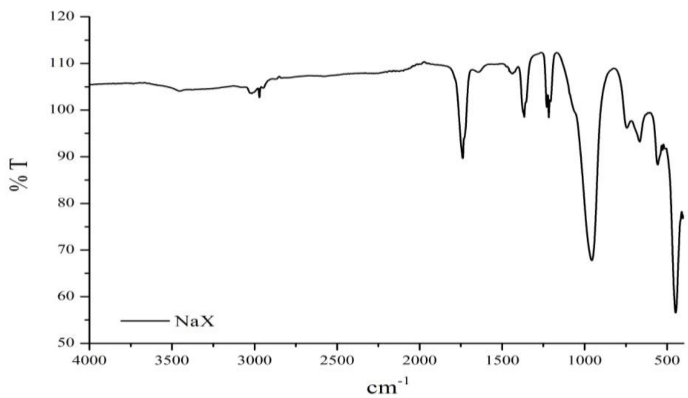
Παρακάτω (σχήμα 4.4) συγκρίνονται τα φάσματα των μαγνητικών νανοσωματιδίων και του μαγνητικού βιοεξανθρακώματος (MBC). Στο φάσμα του MBC εμφανίζονται κορυφές στην περιοχή 544-403 cm-1 οι οποίες αντιστοιχούν στις δονήσεις τάσης του δεσμού Fe-O από το Fe_3O_4 οι οποίες ταυτοποιούνται από το φάσμα των μαγνητικών νανοσωματιδίων στο οποίο εμφανίζονται κορυφές του Fe-O στην περιοχή 500-400 cm^{-1}.



Σχήμα 4.4: φάσμα IR για το MBC-MNPs

4.8.1.3 Φάσματα IR του Ζεολίθου: Να-Χ, ΜΖ-ΝαΧ , Μαγνητικού φυσικού ζεολίθου και MNPs

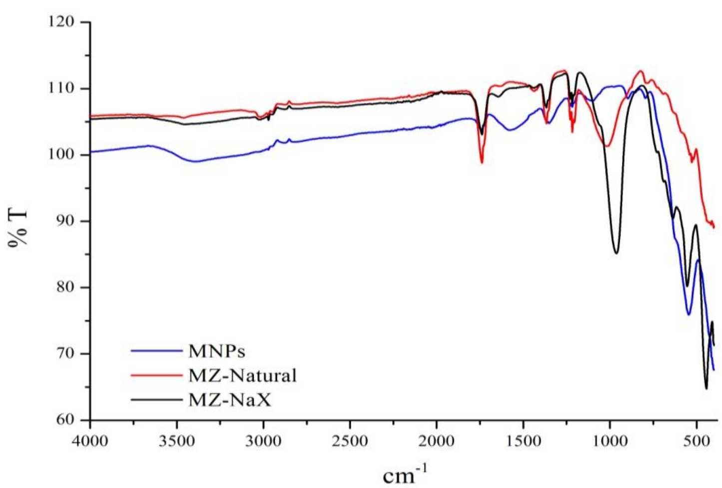
Παρακάτω παρατίθεται το φάσμα IR του ζεολίθου Να-Χ (σχήμα 4.5) στο οποίο εμφανίζονται οι κορυφές στα 2971, 1744, 1374, 1217, 968, 749, 667, 558, 449 cm^{-1} και είναι χαρακτηριστικές για το ζεόλιθο Να-Χ (Kalaycι and Bardakci,2014). Το φάσμα του ζεολίθου Να-Χ παρουσιάζει δονήσεις κάμψης Si-O-Si και Si-O-Al στα 558 cm-1, δονήσεις κάμψης Si-O στα 749 cm-1, ασύμμετρες δονήσεις Si-O-Si στα 968 cm-1 και δονήσεις κάμψης επιφανειακών υδροξυλομάδων (-ΟΗ) εμφανίζονται στα 1744 cm^{-1}**.**



Σχήμα 4.5: Φάσμα IR του συνθετικού ζεολίθου Να-Χ

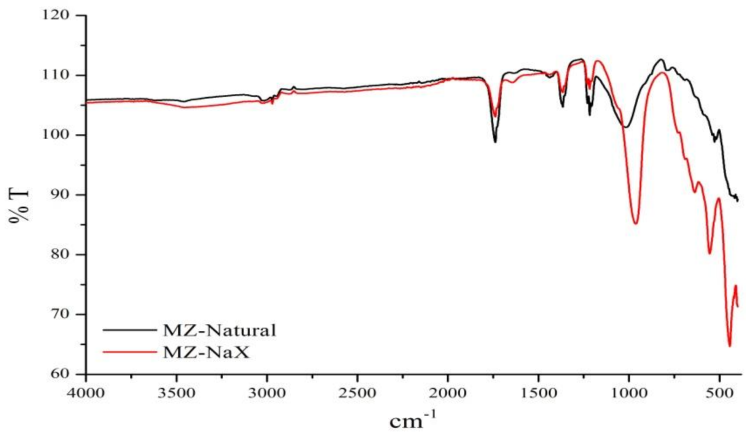
Προκειμένου να εξασφαλισθεί η σύνθεση του μαγνητικού ζεολίθου και να προσδιοριστούν οι επιφανειακές λειτουργικές ομάδες του προσροφητικού, κάθε στάδιο της σύνθεσης παρακολουθήθηκε με φασματοφωτόμετρο FT-IR, όπως παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα 4.5.

Στο παρακάτω σχήμα 4.6 συγκρίνονται τα φάσματα FT-IR του ΜΖ-Να-Χ,ΜΖ-φυσικός και των μαγνητικών νανοσωματιδίων. Πιο συγκεκριμένα, εμφανίζονται δονήσεις τάσης του δεσμού Fe-O από το Fe3O4 στην περιοχή 555-400 cm-1 του φάσματος του μαγνητικού συνθετικού ζεολίθου (ΜΖ-ΝαΧ) και στα 548-400 cm-1 για τον μαγνητικό φυσικό ζεόλιθο (ΜΖ). Στην περιοχή 548-400cm-1 του ΜΖ οι κορυφές των οξειδίων του σιδήρου είναι ασθενέστερες και αυτό είναι λογικό καθώς κατά τη σύνθεση γίνεται μαγνητική επικάλυψη εξωτερικά του φυσικού ζεολίθου, ο οποίος έχει μέγεθος >1mm ή 0,5mm. Η παρουσία δόνησης τάσης του δεσμού Fe-O των λειτουργικών ομάδων επιβεβαιώνει το σχηματισμό μαγνητικού ζεόλιθου (φυσικού ή συνθετικού) (Amiri-Yazani et al.,2019). Οι κορυφές στα 1008 cm -1 του MZ-φυσικός, 1958 του Να-Χ και 968 cm-1 του MZ-NaX αποδίδονται στο δεσμό O-T-O, όπου T=Si ή Al . Τα Τ-άτομα είναι πάντοτε ενωμένα τετραεδρικά με τέσσερα άτομα οξυγόνου. Οι κορυφές που βρίσκονται στην περιοχή δακτυλικού αποτυπώματος: 667 και 558 cm-1 για το NaX και 662 και 555 cm-1 για το MZ-NaX είναι χαρακτηριστικές των φαουγιαζιτών ζεολίθων (X και Y) (Kalaycı and Bardakci,2014).Η χαρακτηριστική αυτή περιοχή του φαουγιαζίτη ζεολίθου επιβεβαιώνεται και από τον Fathizadeh et al.,2011. Η αλλοτροπική φάση του Si02 αναγνωρίζεται από την ένταση που παρατηρείται στα 749 cm-1. Είναι σημαντικό να αναφέρουμε ότι οι εντάσεις που σχετίζονται με τους δεσμούς Si-O και O-Al, οι οποίες είναι χαρακτηριστικές της τεκτοπυριτικής δομής , είναι πολύ ισχυρές, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο ζεόλιθος έχει μεγάλη επιφάνεια (Ruvz-Baltazar et al., 2015).



Σχήμα 4.6: Φάσμα MZ-NaX, MZ-φυσικός και MNPs

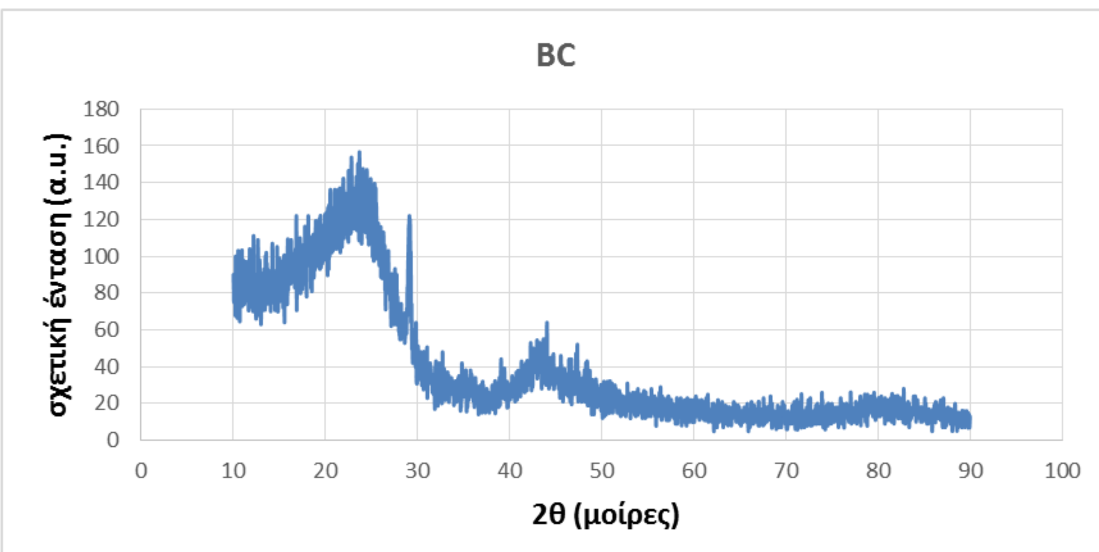
Στο παρακάτω σχήμα 4.7 συγκρίνονται τα φάσματα του φυσικού μαγνητικού ζεολίθου και του συνθετικού μαγνητικού. Οι δυο ζεόλιθοι εμφανίζουν παραπλήσια φάσματα αλλά παρατηρούνται κάποιες διαφορές στην ένταση των κορυφών γεγονός που οφείλεται στην διαφορετική δομή των ζεολίθων.

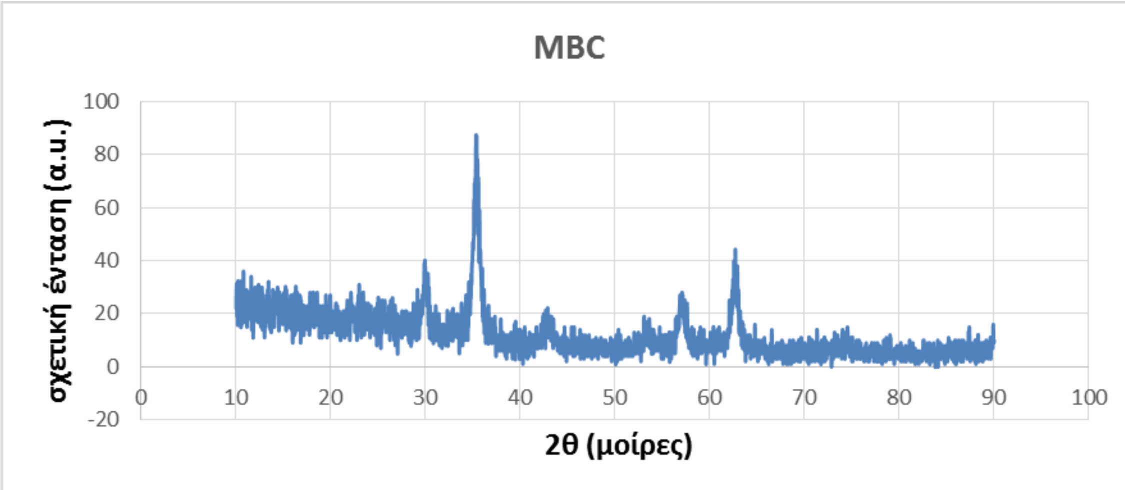


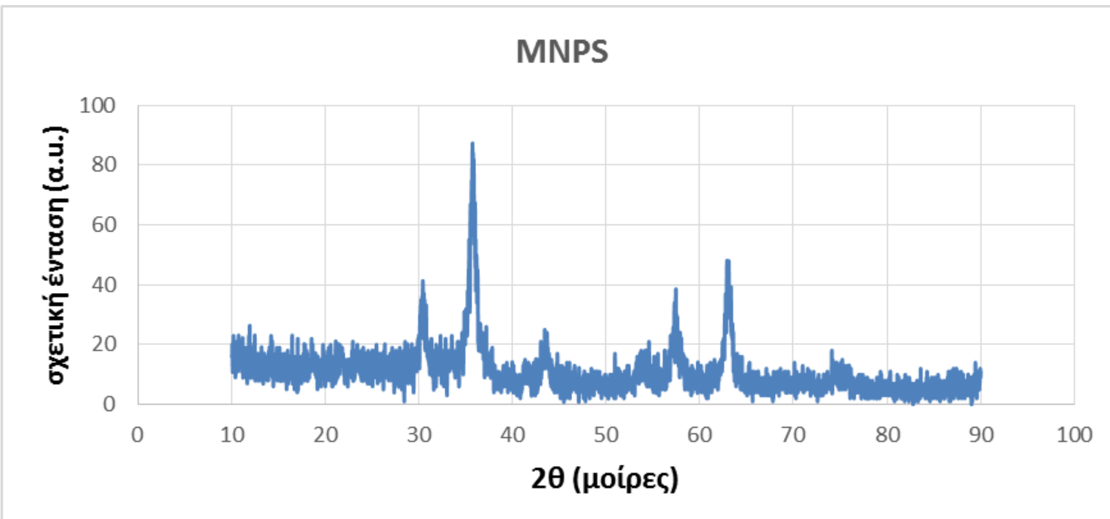
Σχήμα 4.7: Φάσματα IR του φυσικού μαγνητικού ζεολίθου και του συνθετικού μαγνητικού.

4.9. Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD)

Το διάγραμμα περίθλασης ακτινών-X για κάθε υλικό είναι μοναδικό, όπως ακριβώς και το δακτυλικό αποτύπωμα και έτσι μπορεί να γίνει η ταυτοποίηση των προσροφητικών υλικών. Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα XRD για τα υλικά MZ, BC,MBC,MAC,MNPs.

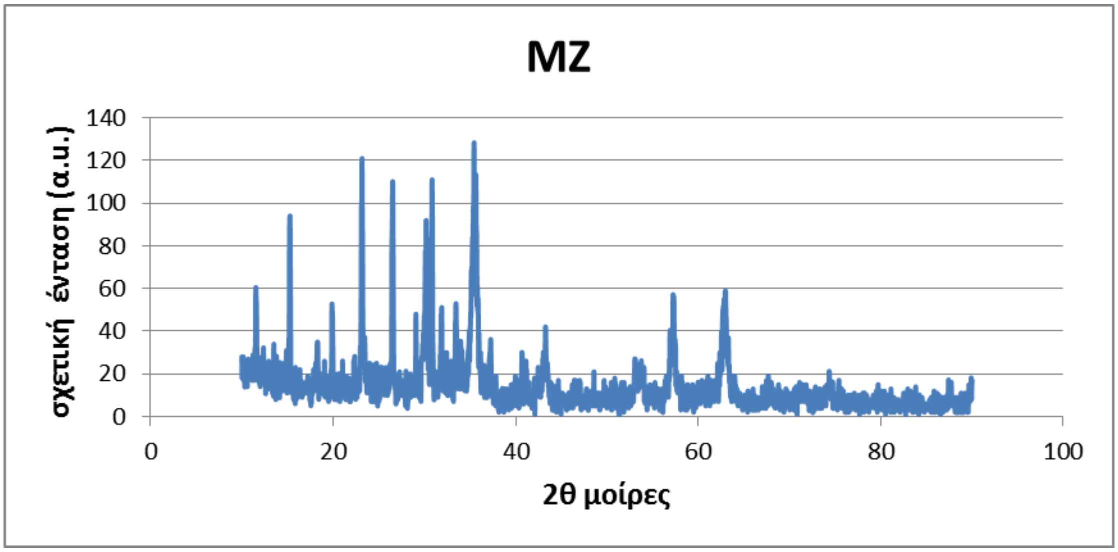






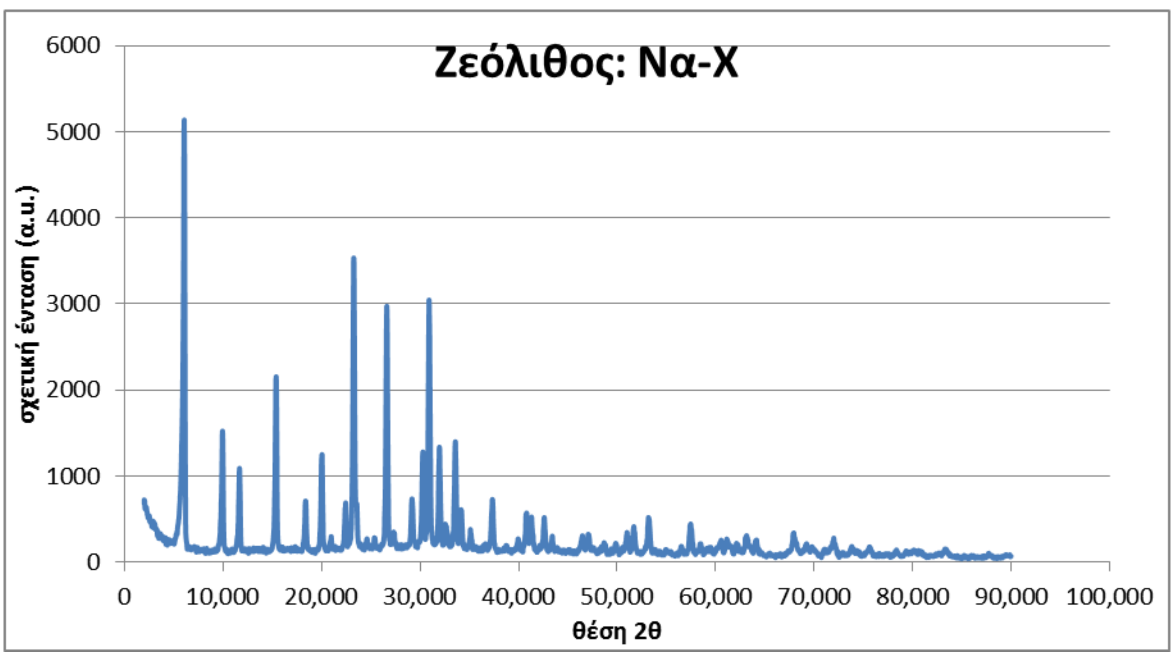
Σχήματα 4.8-4.9-4.10: XRD για τα υλικά: BC,MBC και MNPs

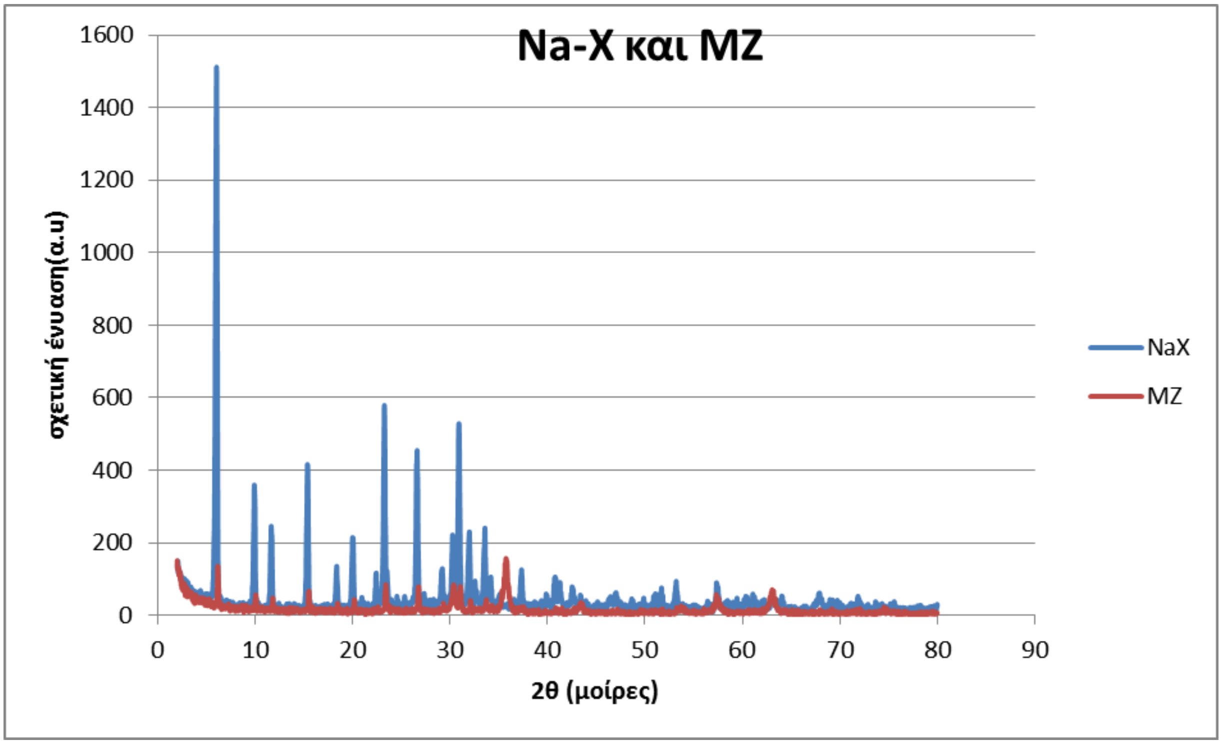
Για όλα τα μαγνητικά υλικά που περιέχουν άνθρακα στη δομή τους, οι ειδικές επιφάνειες έχουν αυξηθεί σε σύγκριση με την αρχική τους μορφή και αυτή η αύξηση πρέπει να προέρχεται από τις υψηλές ειδικές επιφάνειες των οξειδίων του σιδήρου. Σύμφωνα με τα πρότυπα XRD τους, στο βιοεξανθράκωμα εναποτέθηκαν είτε μαγνητίτης είτε μαγκεμίτης, ο οποίος έχει ασθενέστερη μαγνητική ευαισθησία από το μαγνητίτη. Ο μαγνητίτης ή ο μαγκεμίτης έχουν παρόμοια διαγράμματα XRD και είναι δύσκολο να διακριθούν με αυτή τη μέθοδο (Han et al.,2015). Παρατηρώντας τα διαγράμματα XRD για τα MBC και MNPs (σχήματα 4.8-4.10) βλέπουμε τρεις κορυφές στις 35 ˚, 56-57˚ και 62˚, οι οποίες είναι κορυφές των οξειδίων του σιδήρου. Αυτές οι κορυφές αποδεικνύουν πως το αρχικό υλικό BC έγινε μαγνητικό.



Σχήμα 4.11: XRD για το MZ.

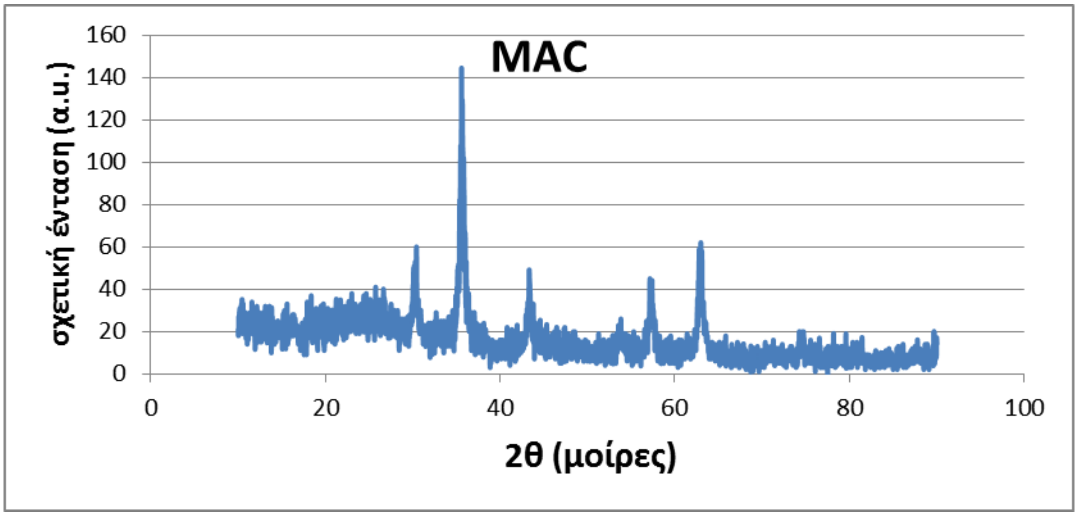
Παρατηρώντας τα παραπάνω διαγράμματα XRD για τα MZ (σχήμα 4.11) και MNPs εμφανίζονται τρεις κορυφές στις 35˚ ,56-57˚ και 62˚, οι οποίες είναι κορυφές των οξειδίων του σιδήρου. Αυτές οι κορυφές αποδεικνύουν πως ο συνθετικός ζεόλιθος Να-Χ έγινε μαγνητικός MZ.





Σχήματα 4.12 και 4.13: XRD του Να-Χ και MZ

Συγκρίνοντας τα XRD του συνθετικού ζεόλιθου Να-Χ και του MZ παρατηρούνται οι κορυφές στις 6˚, 9,9˚, 11,6˚, 15˚,17-18˚,20˚,23˚ και 26˚ και στο Να-Χ και στο MZ και έτσι ταυτοποιείται ο ζεόλιθος Να-Χ. Βέβαια οι κορυφές στο MZ είναι πιο χαμηλές σε αυτές τις γωνίες από ότι στο Να-Χ. Αυτό είναι λογικό καθώς κατά τη σύνθεση του MZ κάποια ποσότητα του Να-Χ χάνεται. Ο ζεόλιθος NaX είναι πολύ υδρόφιλος με πόρους εισόδου περίπου 7,4 A˚. Η μέση διάσταση των κρυστάλλων 105 ± 9 nm και υπολογίστηκε με την εξίσωση του Scherrer από τις κορυφές περίθλασης 2 θ: 6◦, 15◦ και 26◦ (Fathizadeh et al.,2011). Οι κορυφές για το Να-Χ και το MZ είναι οξείες και αιχμηρές δείχνοντας έτσι ότι τα υλικά έχουν υψηλή κρυσταλλικότητα.

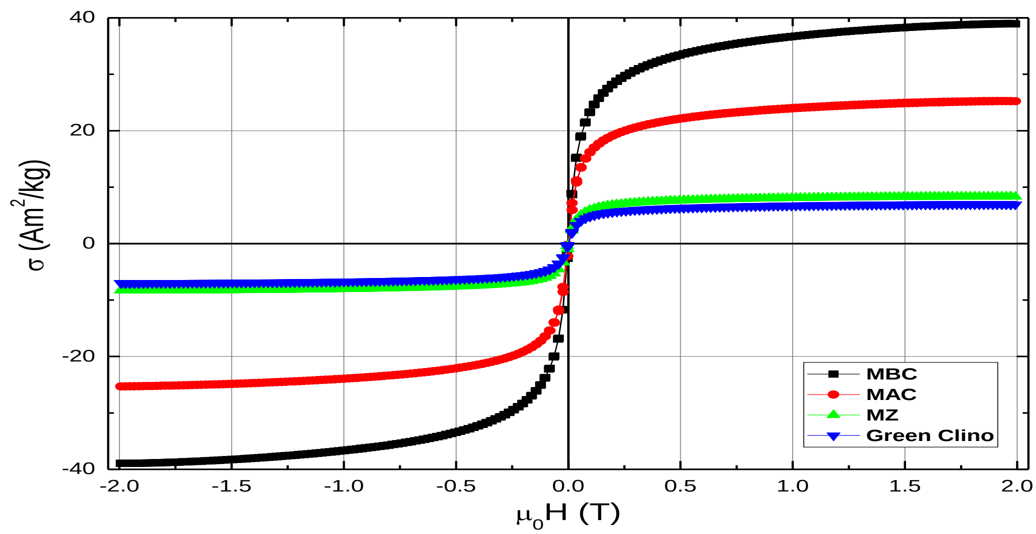


Σχήμα 4.13: XRD για το MAC.

Παρατηρώντας τα διαγράμματα XRD για τα MAC και MNPs (σχήματα 4.10 και 4.13) βλέπουμε τρεις κορυφές στις 35 ˚ ,57˚ και 62˚, οι οποίες είναι κορυφές των οξειδίων του σιδήρου. Αυτές οι κορυφές αποδεικνύουν και ταυτοποιούν πως το αρχικό υλικό AC (ενεργός άνθρακας) έγινε μαγνητικός ενεργός άνθρακας.

4.10 Καμπύλες βρόγχου υστέρησης Σιδηρομαγνητικών υλικών

Τα σιδηρομαγνητικά υλικά δεν είναι μαγνητισμένα ομοιόμορφα αλλά εμφανίζουν μικροσκοπικές μαγνητικές περιοχές (domains ή περιοχές Weiss) στις οποίες οι ατομικές μαγνητικές ροπές είναι διατεταγμένες παράλληλα μεταξύ τους χωρίς την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου (Jeong et al.,2007). Δεν παρουσιάζουν, λοιπόν, μακροσκοπικά μαγνήτιση χωρίς την επίδραση εξωτερικού μαγνητικού πεδίου, διότι η διεύθυνση προσανατολισμού των domains διαφέρει από περιοχή σε περιοχή με τυχαίο τρόπο. Όταν ένα σιδηρομαγνητικό υλικό εισαχθεί σε ένα μαγνητικό πεδίο, οι μαγνητικές ροπές όλων των περιοχών τείνουν να προσανατολιστούν προς τη διεύθυνση του πεδίου. Το υλικό κάτω από την επίδραση ισχυρού μαγνητικού πεδίου φτάνει στον κόρο, όπου οι μαγνητικές ροπές όλων των περιοχών καταλήγουν να προσανατολιστούν πλήρως προς τη διεύθυνση του πεδίου. Τα σιδηρομαγνητικά υλικά επίσης εμφανίζουν το φαινόμενο του υπερπαραμαγνητισμού, το οποίο είναι μία μοναδική ιδιότητα που εμφανίζουν οι νανοδομές που είναι κατασκευασμένες από σιδηρομαγνητικό ή σιδηριμαγνητικό υλικό και βρίσκονται κάτω από ένα ορισμένο μέγεθος (10 – 20 nm). Η ονομασία αυτή έχει δοθεί επειδή τα σωματίδια δείχνουν συμπεριφορά παρόμοια με αυτή των παραμαγνητικών υλικών, αλλά με πολύ μεγαλύτερες μαγνητικές ροπές. Στο παρακάνω σχήμα 4.14 παρουσιάζονται οι χαρακτηριστικοί βρόγχοι υστέρησης 4 μαγνητικών υλικών (Mørup et al,2018).



Σχήμα 4.14: Βρόγχοι υστέρησης των υλικών: MAC,MBC,μαγνητικός πράσινος κλινοπτιλόλιθος και MZ.

Παραπάνω παρατίθεται η καμπύλη μαγνητικής επαγωγής ($\mu_o H$) με την ειδική μαγνήτιση (σ) των υλικών: MBC, MAC,MZ και ο πράσινος μαγνητικός κλινοπτιλόλιθος, η οποία δείχνει ότι τα υλικά έχουν σιδηρομαγνητικά χαρακτηριστικά. Όπως φαίνεται στο παραπάνω σχήμα το MBC εμφανίζει τη μεγαλύτερη μαγνήτιση και το MZ (μαγνητικός ζεόλιθος) μαζί με τον πράσινο μαγνητικό ζεόλιθο εμφανίζουν την μικρότερη μαγνήτιση. Τα μαγνητικά υλικά σύμφωνα με το σχήμα κατατάσσονται με βάση την μαγνήτιση τους κατά φθίνουσα σειρά: MBC>MAC>MZ= μαγνητικός πράσινος κλινοπτιλόλιθος. Η μεγαλύτερη ,λοιπόν, τιμή της ειδικής μαγνήτισης για το MBC μπορεί να οφείλεται στη παρουσία μεγαλύτερης συγκέντρωσης τόσο του μαγνητίτη (Fe_3O_4) όσο και του μαγκεμίτη (γ-$\mathrm{Fe_2O_3}$) άλλα και στο σχηματισμό μεγαλύτερου μεγέθους σωματιδίων . Γενικά ισχύει ότι όσο μεγαλύτερο είναι το μέγεθος των σωματιδίων στο υλικό τόσο μεγαλύτερη η μαγνήτιση του υλικού. Οι μετρήσεις για την μαγνήτιση των υλικών πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Όσο μειώνεται το μέγεθος των σωματιδίων η θερμοκρασία επηρεάζει τον προσανατολισμό των μαγνητικών διπολικών ροπών που είναι σχηματισμένες στις μαγνητικές περιοχές του σιδηρομαγνητικού υλικού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα στη θερμοκρασία δωματίου να εμφανίζεται μια μικρότερη μέση τιμή της αυτόματης μαγνήτισης από την αντίστοιχη του μαζικού σιδηρομαγνητικού υλικού. Για αυτό και το MZ και ο πράσινος μαγνητικός κλινοπτιλόλιθος που έχουν μικρότερο μέγεθος σωματιδίων εμφανίζουν μικρότερη μαγνήτιση σε σχέση με το MAC και το MBC.

4.11 Φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF)

4.11.1 MBC

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα από τον φθορισμό ακτίνων Χ το βιοεξανθράκωμα έχει μεγάλη συγκέντρωση Cr, Zn Cu και Sr. Αυτές οι προσμίξεις ενδέχεται να επιμολύνουν το δείγμα κατά τη χρήση τους ως προσροφητικό υλικό καθώς η πρόσδεση τους δεν είναι τόσο ισχυρή όσο σε άλλα υλικά (πχ Ζεόλιθοι).

XRF βιοεξανθρακώματος	
Ca (%)	0.29 ±0.05
Cr (ppm)	710±110
Mn (%)	1.07±0.15
Fe(%)	0.78±±0.12
Cu(ppm)	80±15
Zn (ppm)	102±20
Rb(ppm)	86±15
Sr (ppm)	130±20
Zr (ppm)	58±9

Πίνακας 2: Ανάλυση βιοεξανθρακώματος με XRF

4.11.2 MZ-NαX

Το δείγμα MZ-NαX ακτινοβολήθηκε με ραδιοϊσοτοπική πηγή ^{109}Cd και η ποσοτική ανάλυση έγινε βάσει των πρότυπων υλικών SOIL7 και PT05 “Marine Sediment” της IAEA

(International Atomic Energy Agency) και JLs-1 “limestone” της GSJ (Geological Survey of Japan). Τα αποτελέσματα δίνονται στον πίνακα 3.

XRF Μαγνητικού Ζεολίθου	
K (%)	1.3±0.3
Ca (%)	2.1±0.4
Ti (%)	0.43±0.08
Cr (ppm)	67±9
Fe (%)	33±4
Cu (ppm)	11±2
Zn (ppm)	146±23
Zr (ppm)	13±2
Pb (ppm)	56±8

Πίνακας 3: Ανάλυση MZ-NaX με XRF.

Σύμφωνα με το XRF το MZ φαίνεται να έχει υψηλή συγκέντρωση Zn καθώς και σχετικά υψηλή συγκέντρωση Cr και Pb. Επειδή η προσρόφηση των μετάλλων στον ζεόλιθο είναι πολύ ισχυρή η παρουσία τους δεν εγκυμονεί κίνδυνους επιμόλυνσης των δειγμάτων κατά την χρήση τους ως προσροφητικό υλικό.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ ΠΕΜΠΤΟ

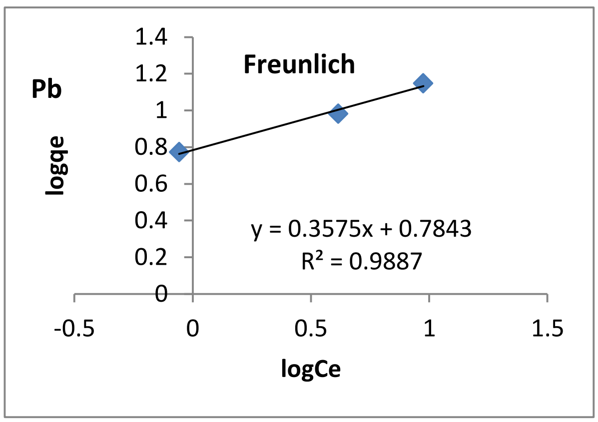
ΑΠΟΤΕΛΈΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

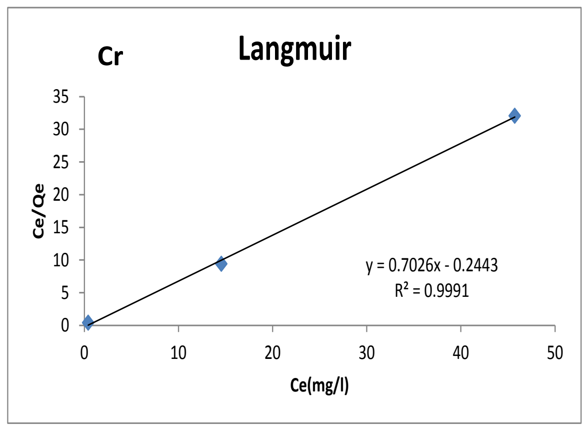
5.Αποτελέσματα και Συζήτηση

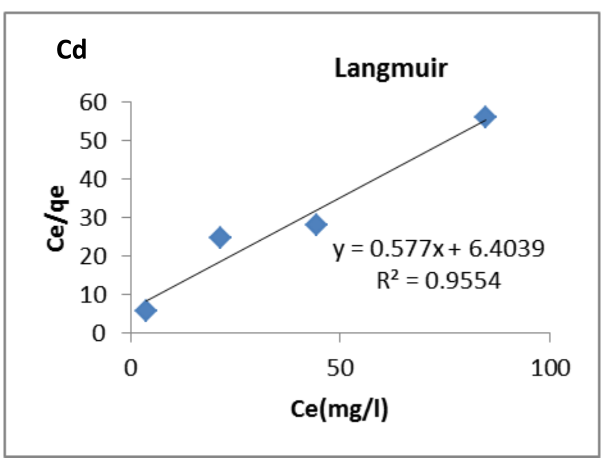
5.1 Ισόθερμες προσρόφησης προσροφητικών υλικών

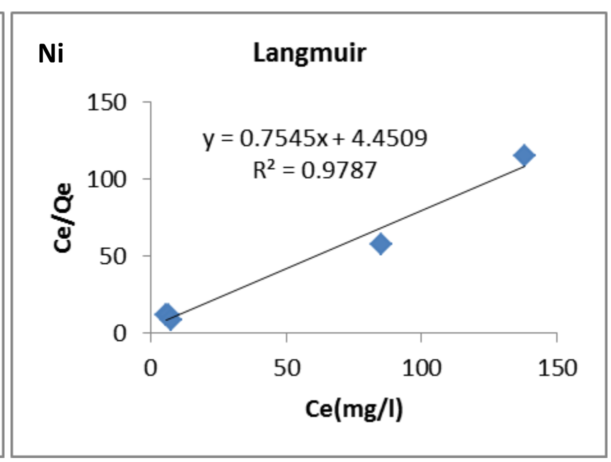
Στην συνέχεια παρατίθενται τα διαγράμματα για τις ισόθερμες προσρόφησης που λαμβάνονται από μοντέλα Langmuir και Freundlich για 6 μέταλλα (Ni, Cd, Cu, Zn,Cr και Pb) από τα εξής προσροφητικά υλικά: φυσικό ζεόλιθο>1mm και >0.5mm, μαγνητικό ζεόλιθο (MZ>0.5mm και >1mm) και μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (MBC>0.5mm και MBC>1mm σπασμένο από MBC>2mm).

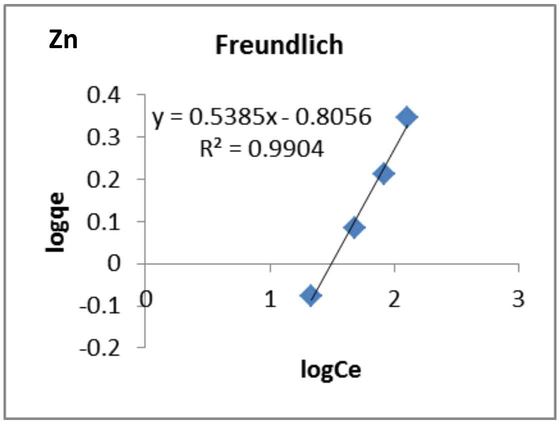
5.1.1 Ισόθερμες προσρόφησης Langmuir και Freundlich για το φυσικό ζεόλιθο >0.5mm

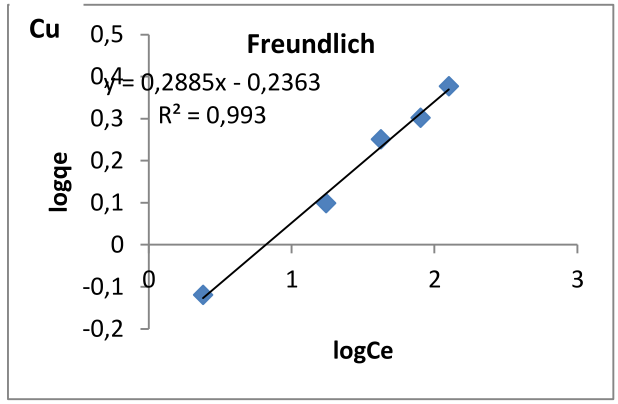












Πίνακας 5.1: Ισοθερμικές σταθερές και συντελεστής συσχέτισης για το ζεόλιθο>0.5mm.

Ζεόλιθος >0.5mm	**Ισόθερμη Langmuir**			**Ισόθερμη Fruendlich**		
	q_m (mg/g)	**K_L (L/mg)**	**R^2**	**K_F ($mg/g(L/mg)^{1/n}$)**	**1/n**	**R^2**
Ni	1,325	0,169	**0,978**	0,262	0,336	0,899
Pb	16,778	0,459	0,966	6,085	0,357	**0,988**
Cd	1,733	0,090	**0,955**	0,297	0,452	0,887
Cu	2,534	0,071	0,981	0,580	0,288	**0,993**
Zn	2,458	0,023	0,930	0,156	0,538	**0,990**

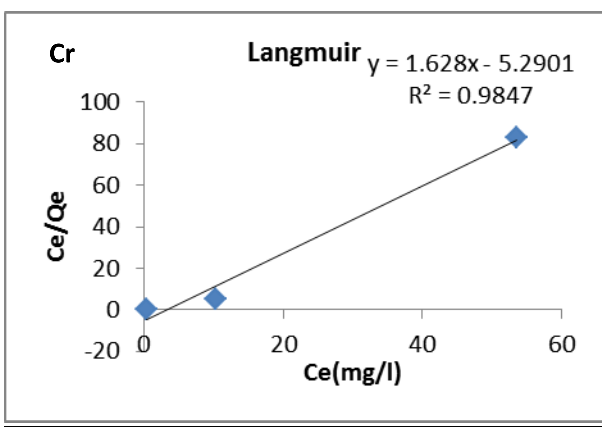
Πίνακας 5.2: Ο συντελεστής διαχωρισμού (R_L) κάποιων μετάλλων για το ζεόλιθο >0,5mm.

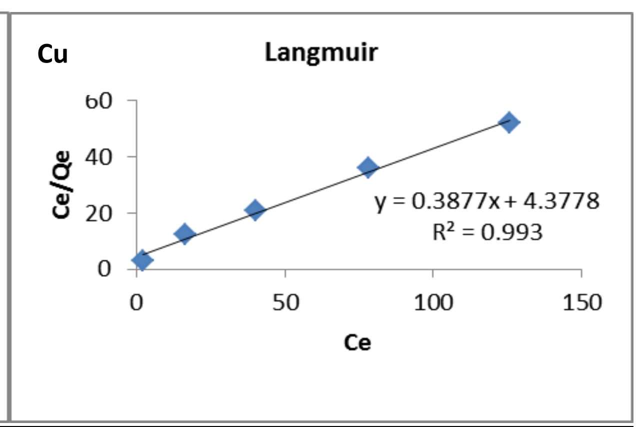
zeolte>0.5mm	**R_L**				
Co (ppm)	**Ni**	**Pb**	**Cu**	**Cd**	**Zn**
10	0.371	0.179	0.584	0.526	0.815
30	0.164	0.068	0.319	0.270	0.596
60	0.090	0.035	0.190	0.156	0.424
100	0.056	0.021	0.123	0.100	0.306
150	0.038	0.014	0.086	0.069	0.228

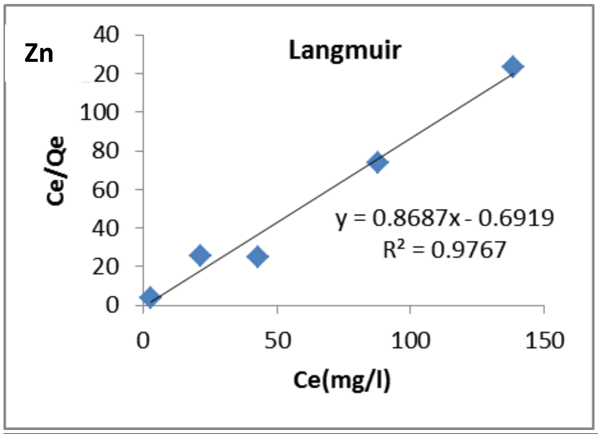
Για να κατανοηθεί πώς κατανέμεται το προσρόφημα μεταξύ της υγρής φάσης και της στερεής επιφάνειας του προσροφητικού στην ισορροπία, τα δεδομένα προσαρμόστηκαν στις ισόθερμες Langmuir και Freundlich. Η ισόθερμη Langmuir υποθέτει ότι η προσροφητική επιφάνεια είναι ομοιόμορφη και έχει πεπερασμένο αριθμό θέσεων προσρόφησης και δεν λαμβάνει χώρα πλέον προσρόφηση μετά το σχηματισμό μονομοριακού στρώματος (Pezsa and Ailer, 2011, Nars et al,2017). Η ισόθερμη Freundlich υποθέτει ετερογενή επιφάνεια και η συγκέντρωση του προσροφητικού επηρεάζει την ικανότητα προσρόφησης (Doke et al.,2013, Foo and Hamed, 2010, Kareem K.A., 2016). Το μοντέλο που περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση των μετάλλων σε κάθε υλικό εκτιμάται με βάση το συντελεστή συσχέτισης κάθε ισόθερμης (R^2).

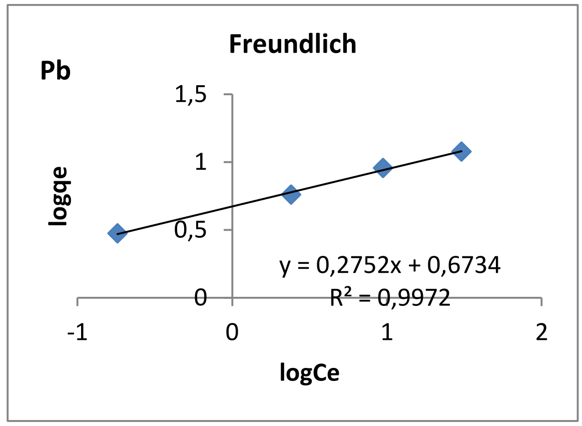
Η προσρόφηση των 6 παραπάνω μετάλλων περιγράφεται εξίσου καλά και με τα δύο μοντέλα καθώς τα R^2 τους δεν έχουν σημαντική διαφορά. Η προσρόφηση του Zn,Cu και Pb από το ζεόλιθο>0.5mm περιγράφεται καλύτερα από την ισόθερμη Freundlich, ενώ η προσρόφηση των Ni,Cr και Cd περιγράφεται καλύτερα από την ισόθερμη Langmuir (πίνακας 5.1). Η τιμή του R_L για τον ζεόλιθο>0,5mm των Zn,Cu,Pb,Ni, και Cd κυμαίνεται από 0,014-0,815 που βρίσκεται εντός του εύρους $0<R_L<1$ και αυτό σημαίνει ότι η προσρόφησή τους είναι ευνοϊκή. Αντίθετα το 1/n για τα Zn,Cu και Pb είναι <1 που σημαίνει ότι η προσρόφηση δεν είναι ευνοϊκή. Αυτό συμβαίνει ενδεχομένως λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των μετάλλων κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Γενικά, οι τιμές 1/n όσο πιο κοντά στο μηδέν είναι τόσο η επιφάνεια του υλικού είναι πιο ετερογενής (πίνακας 5.1).Με βάση τις τιμές q_m και K_F η προσροφητική ικανότητα για τα μέταλλα μειώνεται με την σειρά: Pb>Cu>Zn>Cd>Ni (Langmuir) και Pb>Cu>Cd>Ni>Zn (Freundlich), αντίστοιχα.

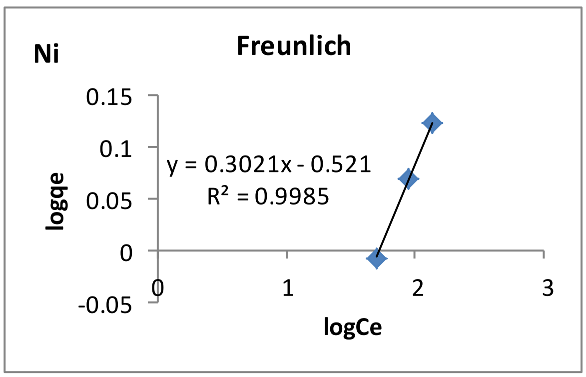
5.1.2 Ισόθερμες προσρόφησης που λαμβάνονται από μοντέλα Langmuir και Freundlich για το ζεόλιθο >1 mm.

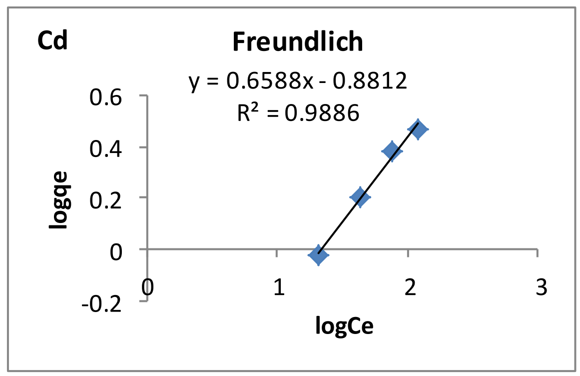












Πίνακας 5.3: Ισοθερμικές σταθερές και συντελεστής συσχέτισης για το ζεόλιθο>1mm.

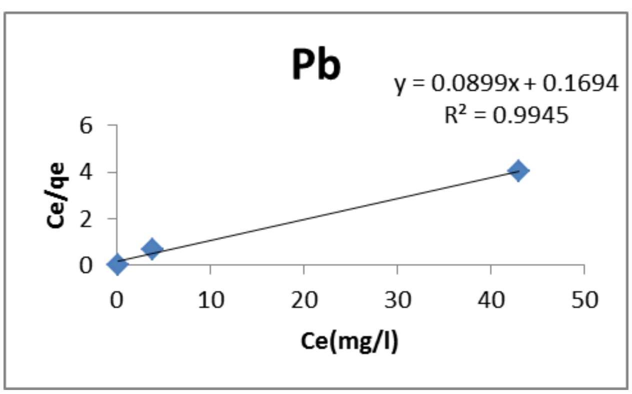
Ζεόλιθος >1mm	Ισόθερμη Langmuir			Ισόθερμη Fruendlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g(L/mg)$^{1/n}$)	1/n	R^2
Ni	1,469	0,052	0,990	0,301	0,302	**0,998**
Pb	12,300	0,668	0,987	4,714	0,275	**0,997**
Cd	3,184	0,064	0,987	0,131	0,658	**0,988**
Cu	2,579	0,088	**0,993**	0,600	0,296	0,989
Zn	–	–	**0,976**	0,609	0,1193	0,968

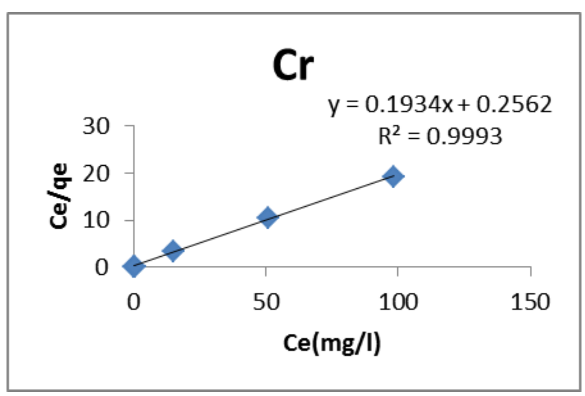
Πίνακας 5.4: Ο συντελεστής διαχωρισμού (R_L) κάποιων μετάλλων για το ζεόλιθο >1mm.

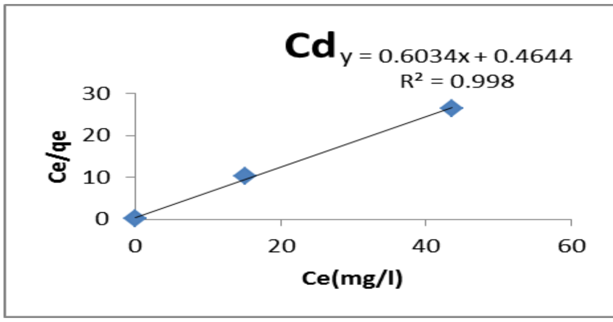
ζεόλιθος>1mm	R_L			
Co (ppm)	**Ni**	**Pb**	**Cu**	**Cd**
10	0.655	0.130	0.530	0.609
30	0.387	0.048	0.273	0.341
60	0.240	0.024	0.158	0.206
100	0.159	0.015	0.101	0.135
150	0.112	0.010	0.070	0.094

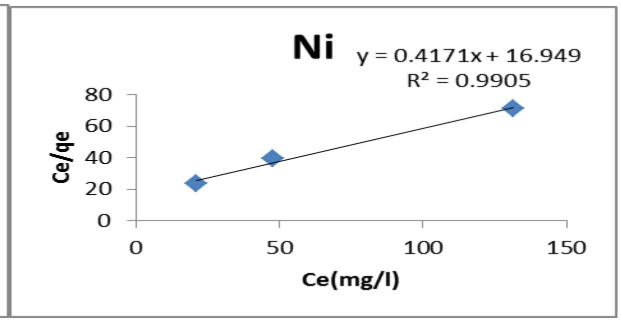
Η προσρόφηση των 6 παραπάνω μετάλλων περιγράφεται εξίσου καλά και με τα δύο μοντέλα καθώς τα R^2 τους δεν έχουν σημαντική διαφορά. Η προσρόφηση του Ni, Cd,Pb από το ζεόλιθο>1mm περιγράφεται καλύτερα από την ισόθερμη Freundlich, ενώ η προσρόφηση των Zn και Cu περιγράφεται καλύτερα από την ισόθερμη Langmuir (πίνακας 5.3). Η τιμή R_L για το ζεόλιθο>1mm κυμαίνεται μεταξύ 0,010 και 0,655 και αυτό σημαίνει ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή για αυτά τα μέταλλα. Αντίθετα, το 1/n για τα Ni, Cd και Pb είναι <1 που σημαίνει ότι η προσρόφηση δεν είναι ευνοϊκή. Αυτό συμβαίνει ενδεχομένως λόγω του ανταγωνισμού μεταξύ των μετάλλων (πίνακας 5.3).Με βάση τις τιμές q_m και K_F η προσροφητική ικανότητα για τα μέταλλα μειώνεται με την εξής σειρά: Pb>Cd>Cu>Zn>Ni (Langmuir) και Pb>Zn>Cu>Ni>Cd (Freundlich) αντίστοιχα. Τέλος, συμπεραίνουμε ότι η προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου >0,5mm και >1mm δεν έχει μεγάλη διαφορά ως προς τα περισσότερα μέταλλα, αλλά καλύτερη ικανότητα για το Pb έχει ο ζεόλιθος >0,5mm.

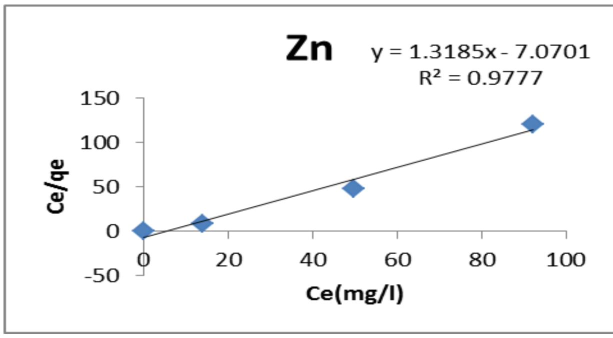
5.1.3 Ισόθερμες προσρόφησης Langmuir για το μαγνητικό ζεόλιθο MZ>0.5mm

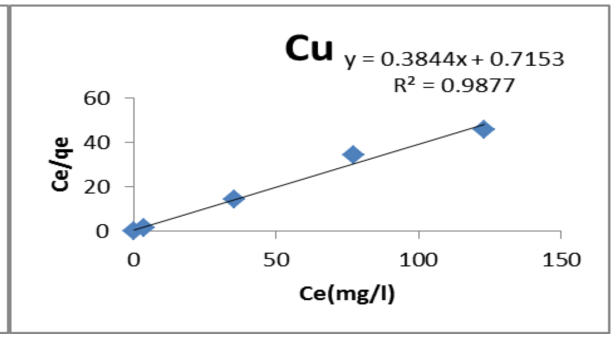












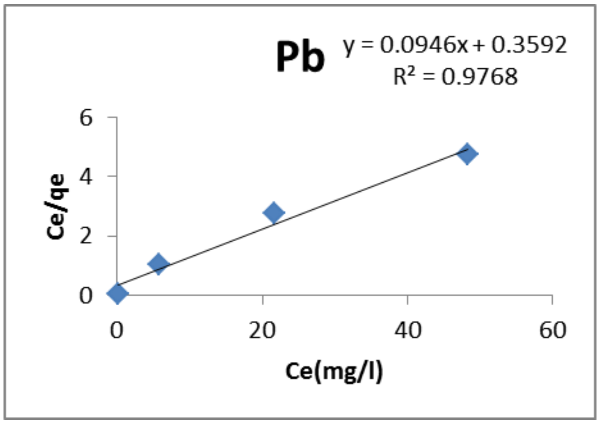
Πίνακες 5.5 και 5.6: Ισοθερμικές σταθερές και συντελεστής συσχέτισης για το ΜΖ >0.5mm.

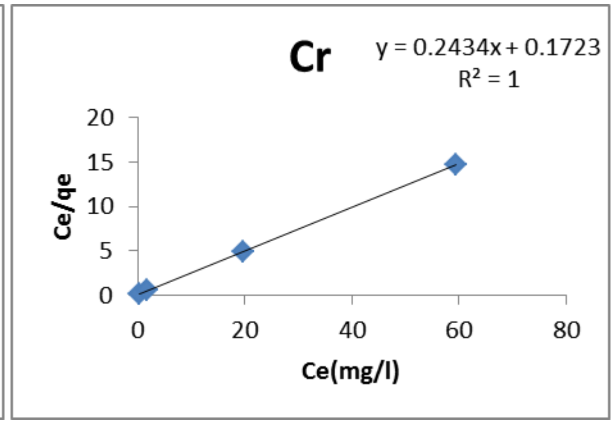
Ισόθερμη Langmuir			
ΜΖ>0.5mm	**q_m (mg/g)**	**K_L (L/mg)**	**R^2**
Ni	2,397	7,069	**0,990**
Cu	2,601	0,275	**0,987**
Cd	1,657	0,280	**0,998**
Cr	5,170	0,049	**0,999**
Pb	11,123	0,530	**0,994**
Zn	–	–	**0,977**

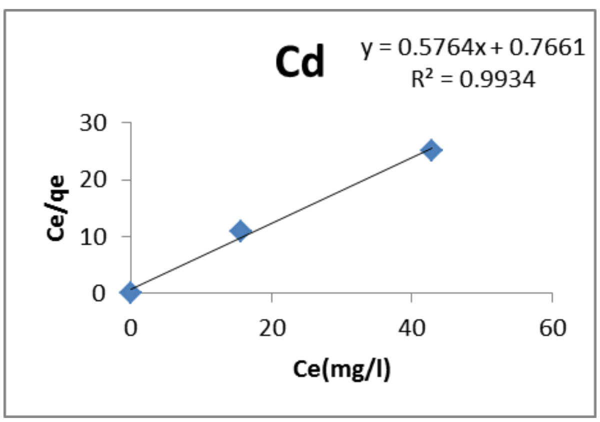
ΜΖ>0.5mm	**R_L**				
Co (ppm)	**Ni**	**Cu**	**Cd**	**Cr**	**Pb**
10	0,014	0,267	0,263	0,669	0,159
30	0,005	0,108	0,106	0,402	0,059
60	0,002	0,057	0,056	0,252	0,030
100	0,001	0,035	0,034	0,168	0,018
150	0,001	0,024	0,023	0,119	0,012

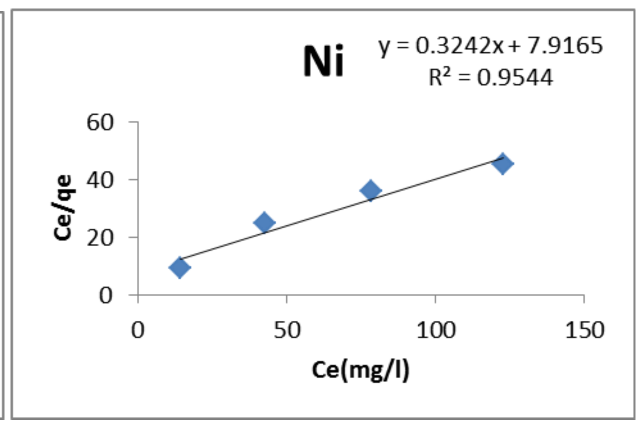
Η προσρόφηση των μετάλλων (Ni,Cu,Cd,Cr και Pb) από το MZ >0.5mm περιγράφεται καλύτερα από το μοντέλο Langmuir (πίνακας 5.5). Η τιμή R_L για το MZ>0,5mm κυμαίνεται μεταξύ 0,001 και 0,669 και αυτό σημαίνει ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή για αυτά τα μέταλλα. Με βάση τις τιμές q_m η προσροφητική ικανότητα για τα μέταλλα μειώνεται με την εξής σειρά: Pb> Cr>Cu >Ni>Cd (Langmuir).

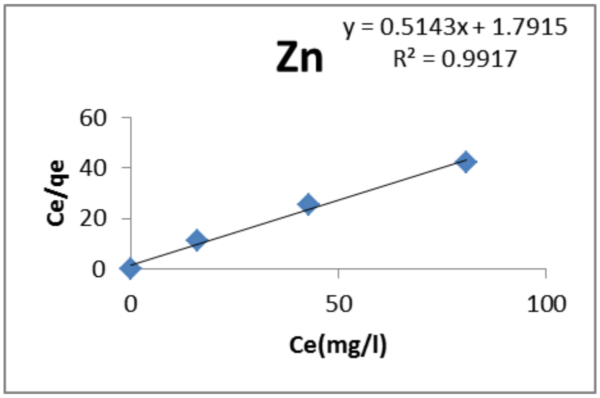
5.1.4 Ισόθερμες προσρόφησης Langmuir για μαγνητικό ζεόλιθο (MZ>1 mm)

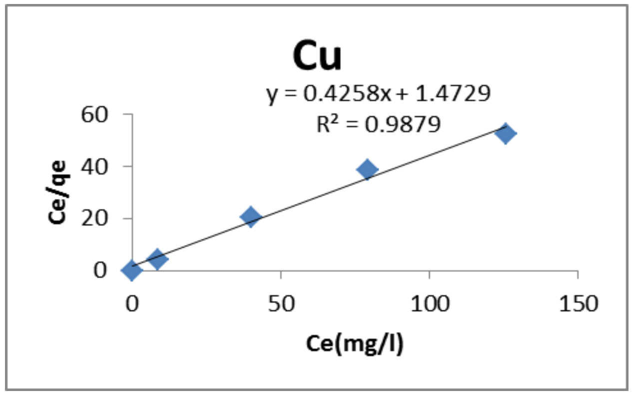












Πίνακας 5.7 και 5.8: Ισοθερμικές σταθερές και συντελεστής συσχέτισης για το ΜΖ >1mm.

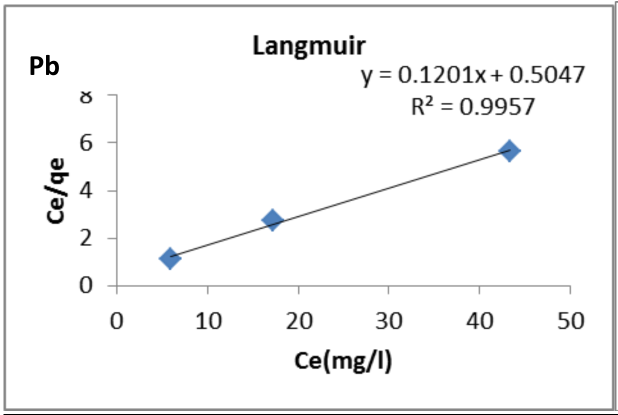
Ισόθερμη Langmuir			
MZ>1mm	**q_m (mg/g)**	**K_L (L/mg)**	**R^2**
Ni	3,084	0,041	**0,954**
Cu	2,348	0,289	**0,987**
Cd	1,734	0,752	**0,993**
Cr	4,108	1,412	**1,000**
Pb	10,570	0,263	**0,976**
Zn	1,944	0,921	**0,991**

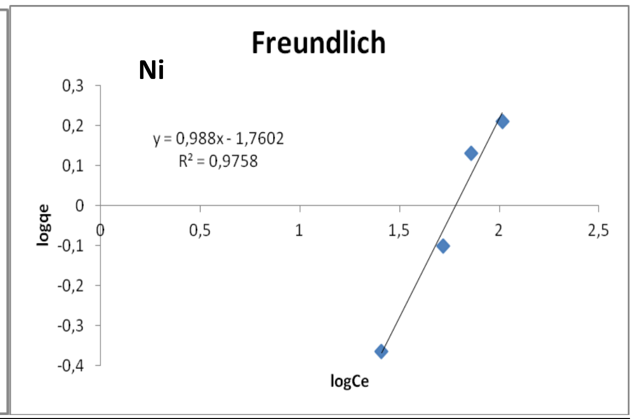
MZ >1mm	R_L					
Co (ppm)	**Ni**	**Cu**	**Cd**	**Cr**	**Pb**	**Zn**
10	0,709	0,257	0,117	0,066	0,275	0,098
30	0,449	0,103	0,042	0,023	0,112	0,035
60	0,289	0,055	0,022	0,012	0,060	0,018
100	0,196	0,033	0,013	0,007	0,037	0,011
150	0,140	0,023	0,009	0,005	0,025	0,007

Το μοντέλο της Langmuir περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση των μετάλλων από το ΜΖ >1mm (πίνακας 5.7). Η τιμή R_L για το ΜΖ>1mm κυμαίνεται μεταξύ 0,005 και 0,709 και αυτό σημαίνει ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή για αυτά τα μέταλλα. Με βάση τις τιμές q_m η προσροφητική ικανότητα για τα μέταλλα μειώνεται με την εξής σειρά: Pb> Cr>Cu >Ni>Cd. Η προσροφητική ικανότητα του ΜΖ>0,5mm είναι πολύ μεγάλη για τον Pb και για το Cr (πίνακας 5.7). Συμπεραίνουμε ότι τα ΜΖ>0,5 και >1 mm έχουν σχεδόν ίδια προσροφητική ικανότητα για τα συγκεκριμένα μέταλλα και προσροφούν καλύτερα το Pb και Cr. Επίσης, παρατηρείται ότι η προσροφητική ικανότητα του ζεολίθου με τον μαγνητικό ζεόλιθο είναι συγκρίσιμες.

5.1.5 Ισόθερμες προσρόφησης Langmuir και Freundlich για το μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (MBC>0.5 mm και >1mm)

Παρακάτω παρατίθενται τα διαγράμματα των ισόθερμων προσρόφησης για το MBC>0.5mm.





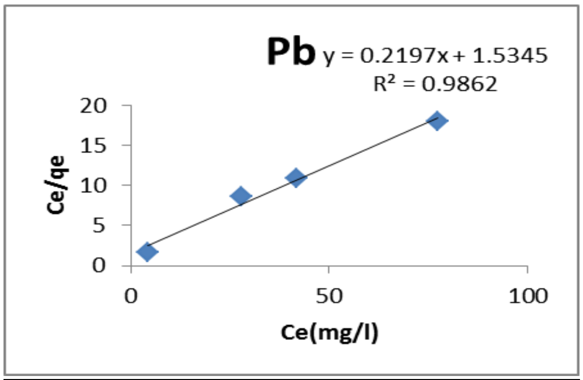
Πίνακας 5.9: Ισοθερμικές σταθερές και συντελεστής συσχέτισης για το MBC >0.5mm.

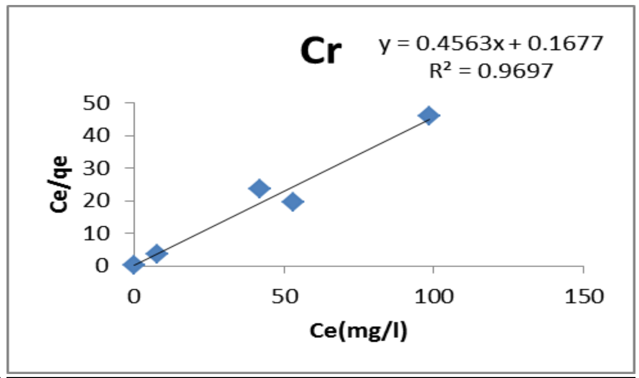
MBC >0.5mm	Ισόθερμη Langmuir			Ισόθερμη Fruendlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F $(mg/g(L/mg)^{1/n})$	1/n	R^2
Ni	0,871	0,105	0,881	0,017	0,988	**0,975**
Pb	8,326	0,238	**0,995**	3,915	0,174	0,985

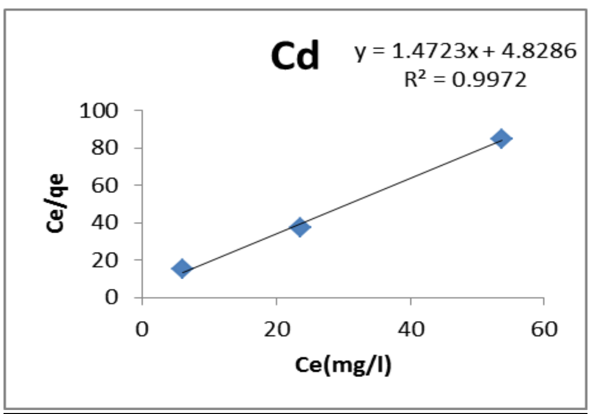
Πίνακας 5.10: Ο συντελεστής διαχωρισμού (R_L) Ni και Pb για το MBC >0.5mm.

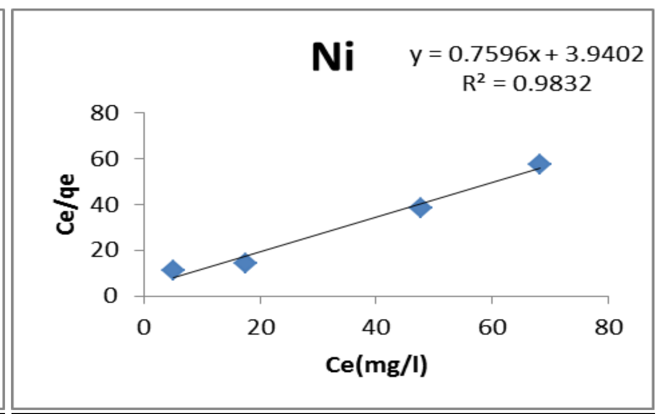
MBC>0,5mm	R_L	
Co (ppm)	**Ni**	**Pb**
10	0,741	0,296
30	0,488	0,123
60	0,323	0,065
80	0,264	0,050
120	0,193	0,034

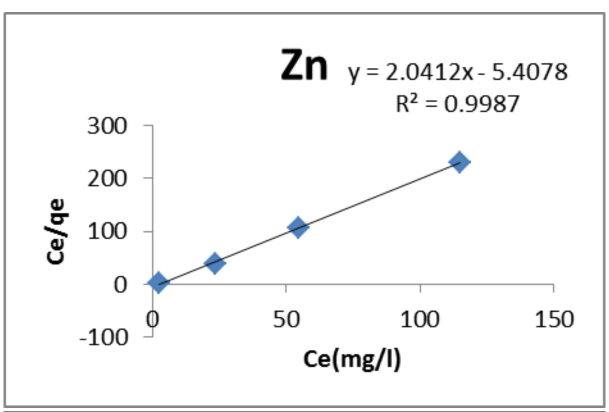
Το MBC>0,5 mm δεν κατάφερε να προσροφήσει ικανοποιητικά το Cd, Cu, Zn και το Cr.Μόνο η προσρόφηση του Pb και του Ni ήταν ευνοϊκή και αυτό επιβεβαιώνεται από την τιμή R_L η οποία κυμαίνεται από 0,034-0,741. Επειδή λοιπόν το MBC δεν έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα, σπάσαμε και κονιοποιήσαμε το MBC> 2mm σε MBC>1mm προκειμένου να ελευθερωθεί μέρος της επιφάνειας της οργανικής μήτρας του βιοεξανθρακώματος και να βελτιωθεί η προσροφητική ικανότητα του υλικού. Πράγματι το MBC>1mm κατάφερε να προσροφήσει ικανοποιητικά και τα παρακάτω μέταλλα. Παρακάτω παρατίθενται οι ισόθερμες Langmuir για το MBC>1mm.

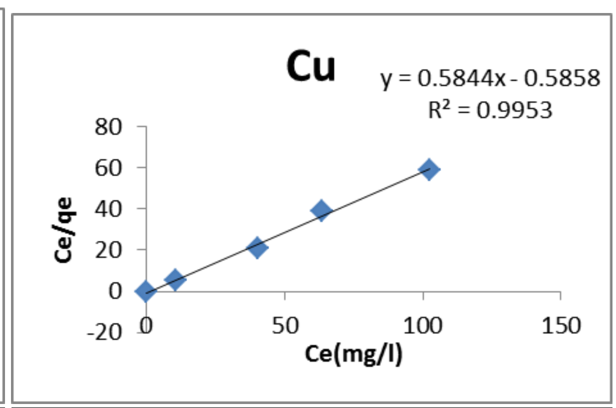












Πίνακας 5.11: Ισοθερμικές σταθερές και συντελεστής συσχέτισης για το MBC >1mm σπασμένο.

Ισόθερμη Langmuir			
MBC>1mm σπασμένο	**q_m (mg/g)**	**K_L (L/mg)**	**R^2**
Ni	1,316	0,192	**0,983**
Cd	0,679	0,304	**0,997**
Cr	2,191	2,720	**0,969**
Pb	4,551	0,143	**0,986**

Πίνακας 5.12: Ο συντελεστής διαχωρισμού (R_L) κάποιων μετάλλων για το MBC >1mm σπασμένο.

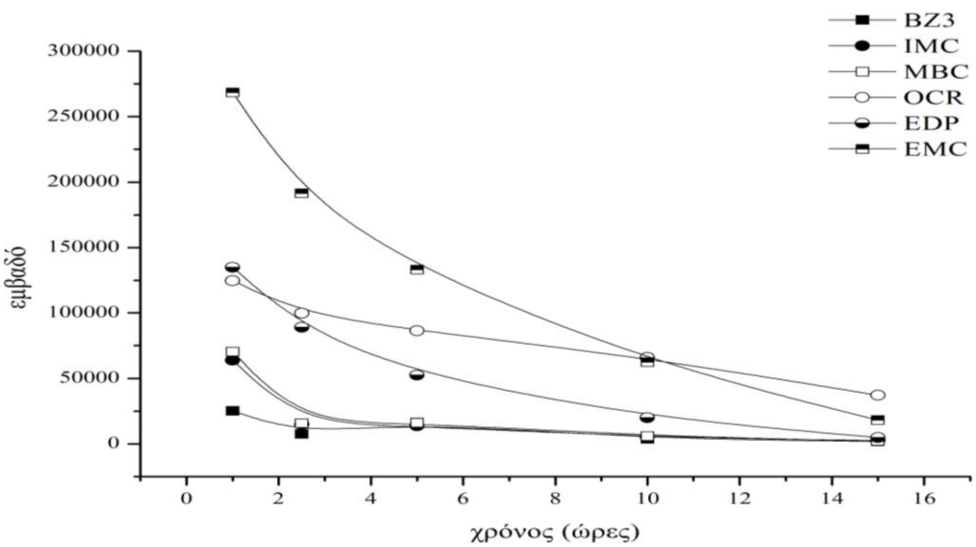
MBC>1mm σπασμένο	**R_L**			
Co (ppm)	**Ni**	**Pb**	**Cr**	**Cd**
10	0,342	0,411	0,035	0,247
30	0,147	0,189	0,012	0,099
60	0,080	0,104	0,006	0,052
80	0,061	0,080	0,005	0,039
120	0,041	0,055	0,003	0,027

Το μοντέλο Langmuir περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση των μετάλλων από το MBC>1mm από ότι το μοντέλο της Freundlich (πίνακας 5.11). Η τιμή R_L για το MBC>1mm κυμαίνεται μεταξύ 0,003 και 0,411 για το Pb,Cr,Cd και Ni και αυτό σημαίνει ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή για αυτά τα μέταλλα (πίνακας 5.12). Με βάση τις τιμές q_m η προσροφητική ικανότητα μειώνεται με την εξής σειρά: Pb>Cr>Ni>Cd (Langmuir).

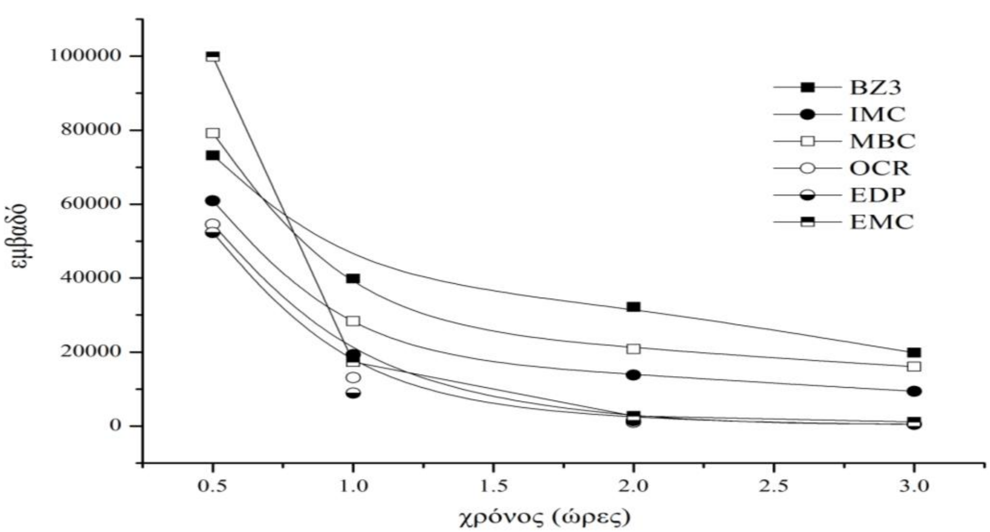
5.2 Μελέτη Κινητικής και Ισόθερμης Προσρόφησης με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC)

5.2.1 Κινητική της προσρόφησης για το MZ>1mm, το MAC και MBC

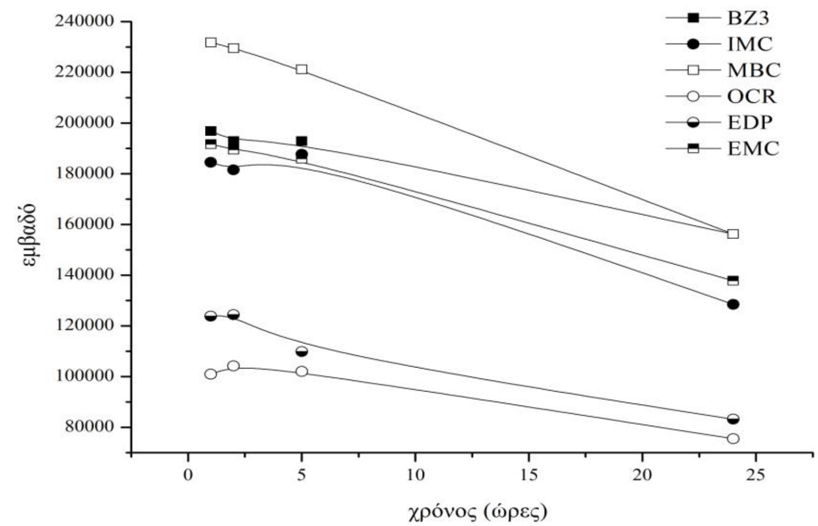
Για τη μελέτη της κινητικής της αντίδρασης πραγματοποιήθηκαν οι μετρήσεις στην HPLC σε συγκεκριμένα χρονικά διαστήματα. Παραλάβαμε τα εμβαδά των κορυφών που προέκυψαν για κάθε οργανική ένωση και κατασκευάστηκαν οι γραφικές παραστάσεις της ισορροπίας προσρόφησης των οργανικών ενώσεων που ακολουθούν.



Σχήμα 5.1: Κινητική του MAC



Σχήμα 5.2: Κινητική του MBC

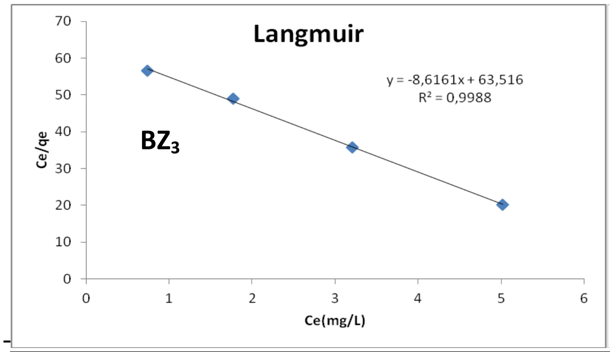


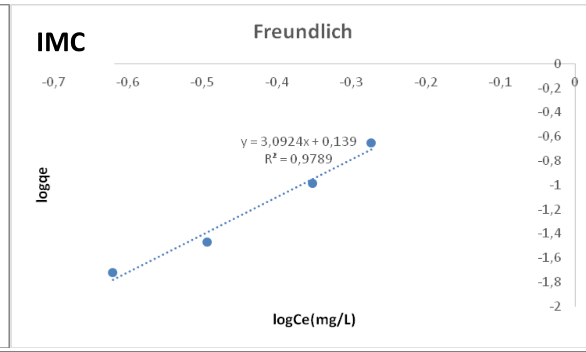
Σχήμα 5.3: Κινητική του ΜΖ.

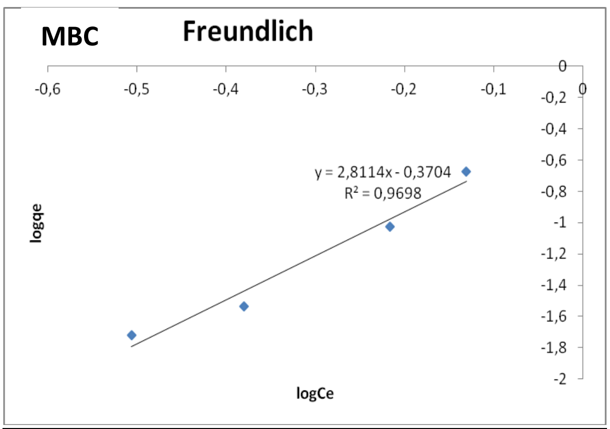
Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ακόμη και μετά από 24 ώρες, ελάχιστη ποσότητα των οργανικών ενώσεων προσροφάται από το ζεόλιθο. Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι ο ζεόλιθος δεν είναι κατάλληλο προσροφητικό υλικό για τις οργανικές ενώσεις που μελετήθηκαν. Ο ενεργός άνθρακας απαιτεί πολύ λίγο χρόνο για να προσροφήσει σχεδόν ολόκληρη τη ποσότητα των συγκεκριμένων οργανικών ενώσεων, οπότε αποτελεί ένα αρκετά καλό προσροφητικό υλικό για αυτές τις οργανικές ενώσεις. Για το βιοεξανθράκωμα η ισορροπία της προσρόφησης αποκαθίσταται σε μόλις 2 ώρες, καθώς έχει προσροφηθεί πλήρως όλη η ποσότητα των αντηλιακών από το βιοεξανθράκωμα και αυτό σημαίνει ότι είναι καλό προσροφητικό για οργανικές ενώσεις.

5.2.2 Ισόθερμες Προσρόφησης για τα αντηλιακά

5.2.2.1 Μοντέλα Langmuir και Freundlich για το MZ>1mm







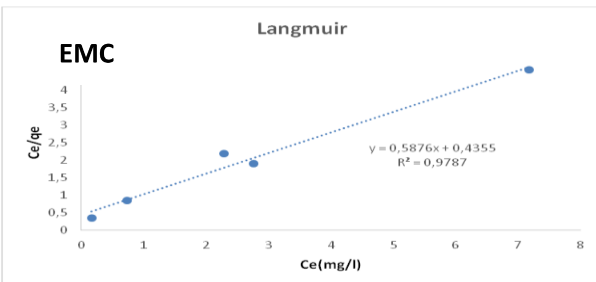
Πίνακας 5.13: Ισοθερμικές σταθερές και συντελεστής συσχέτισης για το MZ>1mm.

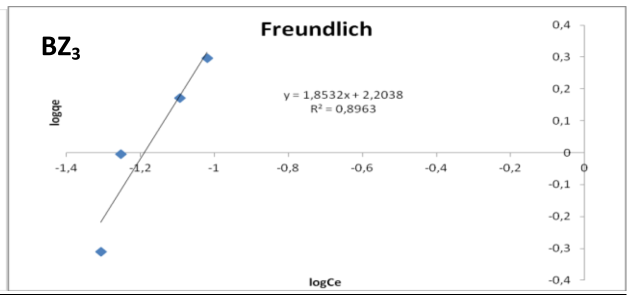
MZ >1mm	**Ισόθερμη Langmuir**			**Ισόθερμη Fruendlich**		
	q_m (mg/g)	**K_L (L/mg)**	**R^2**	**K_F (mg/g(L/mg)$^{1/n}$)**	**N**	**R^2**
BZ_3	–	–	**0,9988**	0,0111	0,5126	0,9378
IMC	–	–	0,9039	1,3772	0,3234	**0,9789**
MBC	–	–	0,8317	0,4266	0,3557	**0,9698**

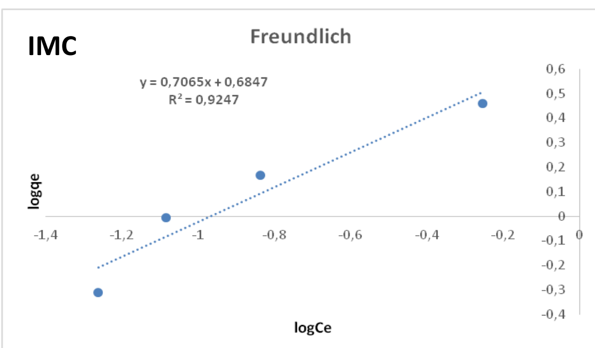
Η ισόθερμος Langmuir περιγράφει την προσρόφηση της BZ_3 από το MZ>1mm και η Freundlich την προσρόφηση των MBC και IMC. Γενικά, το MZ προσροφά τις πιο υδρόφιλες ενώσεις (MBC,IMC, BZ_3) ενώ τις EDP,OCR,EMC δεν τις προσροφά καθόλου. Από τα αποτελέσματα αυτά προκύπτει ότι το MZ δεν είναι κατάλληλο προσροφητικό για τις συγκεκριμένες οργανικές ενώσεις.

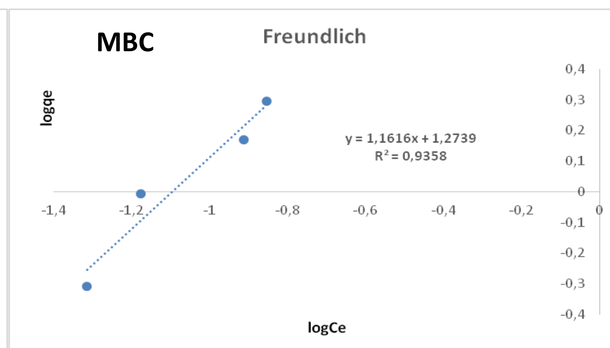
5.2.3 Ισόθερμες Προσρόφησης για το MAC

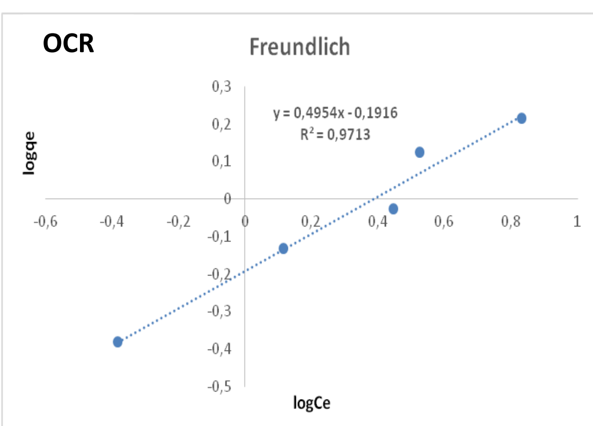
5.2.3.1 Μοντέλα Langmuir και Freundlich

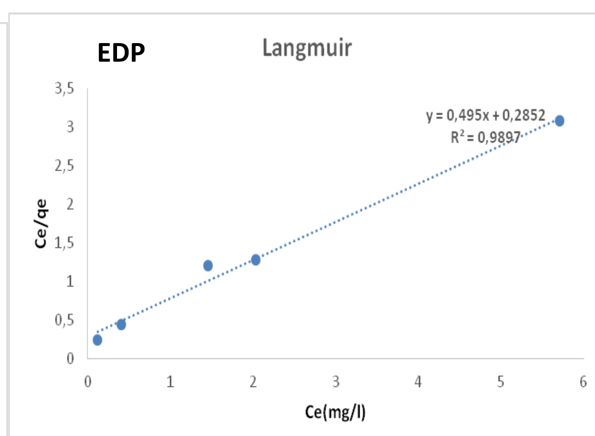












Πίνακας 5.14: Ισοθερμικές σταθερές και συντελεστής συσχέτισης για το ΜΖ>1mm.

MAC	Ισόθερμη Langmuir			Ισόθερμη Fruendlich		
	q_m (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	K_F (mg/g(L/mg)$^{1/n}$)	1/n	R^2
BZ_3	–	–	0,100	159,59	1,853	**0,896**
IMC	4,761	3,000	0,800	4,83	0,706	**0,924**
MBC	3,984	4,403	0,915	18,79	1,161	**0,935**
EDP	2,020	1,736	**0,989**	1,11	0,345	0,959
EMC	1,703	1,349	**0,978**	0,89	0,326	0,947
OCR	2,141	0,422	0,921	0,64	0,495	**0,971**

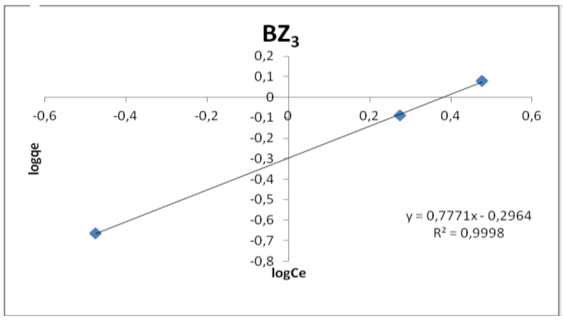
Πίνακας 5.15: Ο συντελεστής διαχωρισμού (R_L) κάποιων οργανικών ενώσεων για το ΜΖ >1mm.

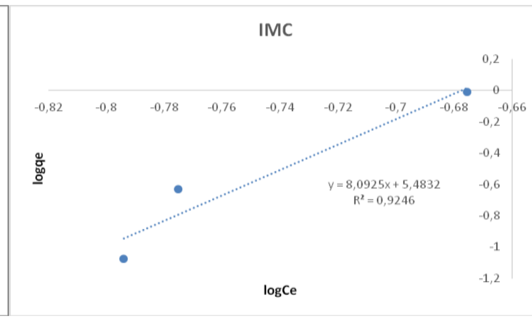
Αντηλιακά	R_L				
	0.5 ppm	1 ppm	2.5 ppm	5 ppm	10 ppm
BZ_3	12,36	–	–	–	–
IMC	0,12	0,06	0,04	0,03	0,02
MBC	0,08	0,04	0,03	0,02	0,01
EDP	0,19	0,10	0,07	0,05	0,04
EMC	0,23	0,13	0,09	0,07	0,05
OCR	0,49	0,32	0,24	0,19	0,14

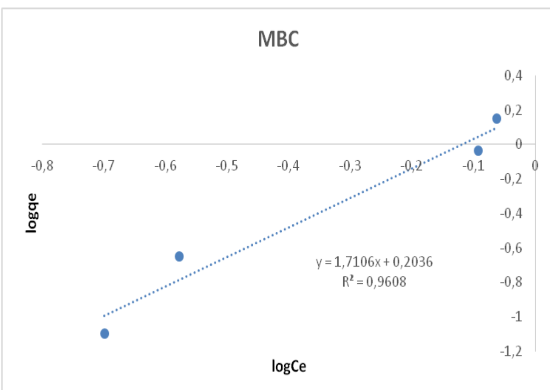
Η ισόθερμος Langmuir περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση των ενώσεων EDP και EMC από το MAC καθώς το R^2 τους είναι μεγαλύτερο από το R^2 της Freundlich (πίνακες 5.14). Επειδή το R_L κυμαίνεται από 0,04-0,23 για το EDP και το EMC, η προσρόφηση είναι ευνοϊκή (πίνακας 5.15). Το μοντέλο Freundlich περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση των BZ_3, MBC,IMC και OCR καθώς τα R^2 είναι μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα της Langmuir. Η προσροφητική ικανότητα του MAC για το BZ_3, IMC και MBC είναι πάρα πολύ καλή και αυτό φαίνεται από τα K_F τους που είναι αρκετά ψηλά (πίνακες 5.14). Το 1/n για τις MBC και BZ_3 είναι μεγαλύτερο του 1 και αυτό σημαίνει ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή, ενώ για το IMC και το OCR το 1/n είναι μικρότερο του 1 και η προσρόφηση είναι δυσμενής, ίσως γιατί τα αντηλιακά προσροφώνται ανταγωνιστικά από το υλικό και καταφέρνουν τελικά να προσροφηθούν καλύτερα τα IMC και BZ_3.

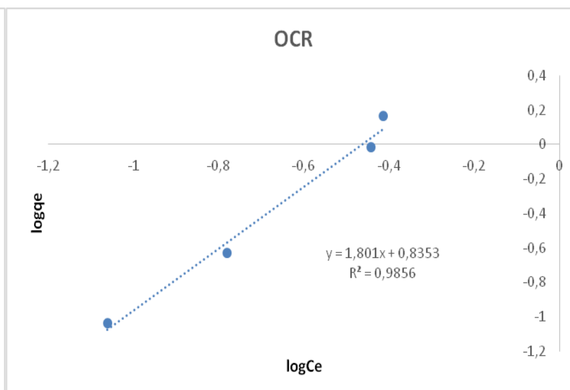
5.2.4 Ισόθερμες Προσρόφησης για το MBC

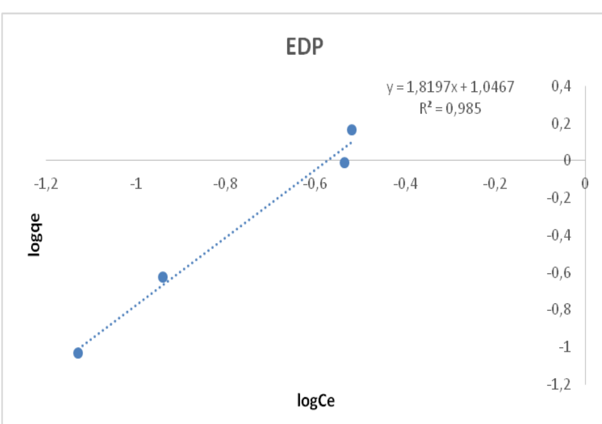
5.2.4.1 Μοντέλα Freundlich











Πίνακας 5.16: Ισοθερμικές σταθερές και συντελεστής συσχέτισης για το MBC>1mm.

MBC	ισόθερμη Langmuir	Ισόθερμη Fruendlich		
	R^2	K_F (mg/g(L/mg)$^{1/n}$)	1/n	R^2
BZ_3	0,939	0,51	0,78	**0,999**
IMC	0,659	304228	8,05	**0,924**
MBC	0,650	1,60	1,71	**0,960**
EDP	0,848	11,14	1,82	**0,985**
EMC	0,984	7,04	1,89	**0,987**
OCR	0,984	6,84	1,80	**0,985**

Το μοντέλο Freundlich περιγράφει καλύτερα την προσρόφηση όλων των αντηλιακών από το MBC καθώς τα R^2 είναι μεγαλύτερα από τα αντίστοιχα της Langmuir. Το 1/n για όλες τις παραπάνω ενώσεις είναι μεγαλύτερο του 1 και αυτό σημαίνει ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή, ενώ για το BZ_3 το 1/n είναι μικρότερο του 1 και η προσρόφηση είναι δυσμενής. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην ανταγωνιστική προσρόφηση των αντηλιακών καθώς η BZ_3 είναι η πιο υδρόφιλη ένωση οπότε ενδεχομένως να μην ευνοείται η ανταγωνιστική προσρόφηση της πάνω στην επιφάνεια του υδρόφοβου MBC. Η προσροφητική ικανότητα του MBC για όλες τις ενώσεις εκτός το BZ_3, είναι πάρα πολύ καλή και αυτό φαίνεται από τα K_F τους που είναι αρκετά ψηλά (πίνακες 5.16).Συμπεραίνουμε λοιπόν ότι το MBC είναι πολύ καλό προσροφητικό για τα αντηλιακά.

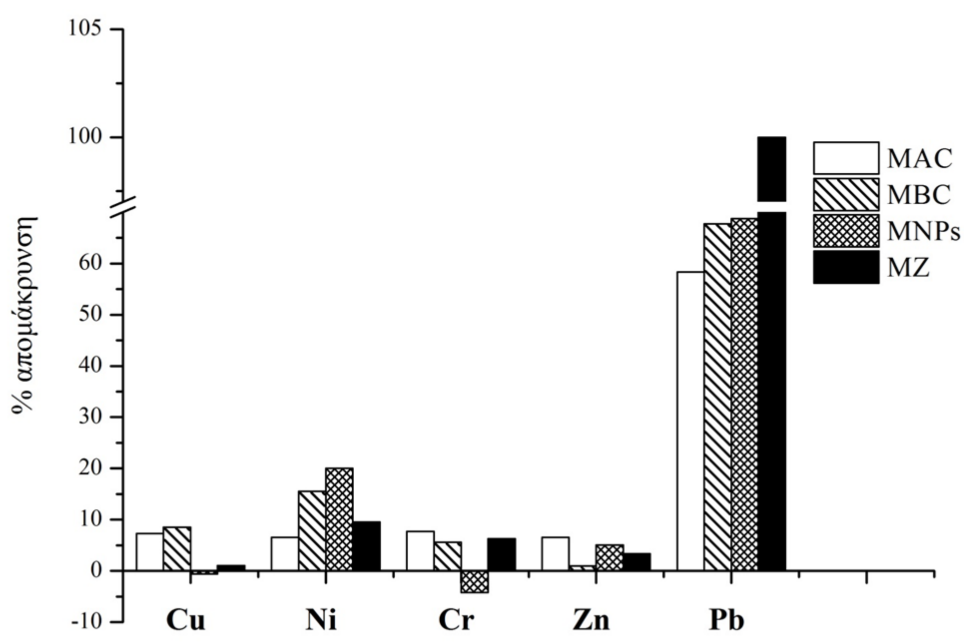
5.3 Συμπεράσματα για τα προσροφητικά υλικά

Για την προσρόφηση των μετάλλων καλύτερο προσροφητικό είναι ο ζεόλιθος (φυσικός ή μαγνητικός) σε σχέση με το MBC καθώς η προσροφητική του ικανότητα είναι μεγαλύτερη και αυτό φαίνεται από τις αντίστοιχες τιμές των q_m και K_F. Ο ζεόλιθος έχει τέτοια δομή που ευνοεί την προσρόφηση των μετάλλων σε σχέση με το MBC το οποίο έχει διαφορετική δομή και οργανικό υπόστρωμα. Αντίθετα για την προσρόφηση των οργανικών ενώσεων καλύτερα προσροφητικά υλικά είναι τα MAC και MBC και απαιτούν πολύ λίγο χρόνο για να τις προσροφήσουν. Επίσης οι τιμές q_m και K_F δείχνουν ότι η προσροφητική τους ικανότητα για τις συγκεκριμένες οργανικές ουσίες είναι πολύ καλή ενώ, η προσρόφησή τους από το ζεόλιθο είναι δυσμενής. Από τα ανωτέρω συμπεραίνουμε ότι για την ταυτόχρονη απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων απαιτείται η συνδυαστική χρήση προσροφητικών υλικών ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα.

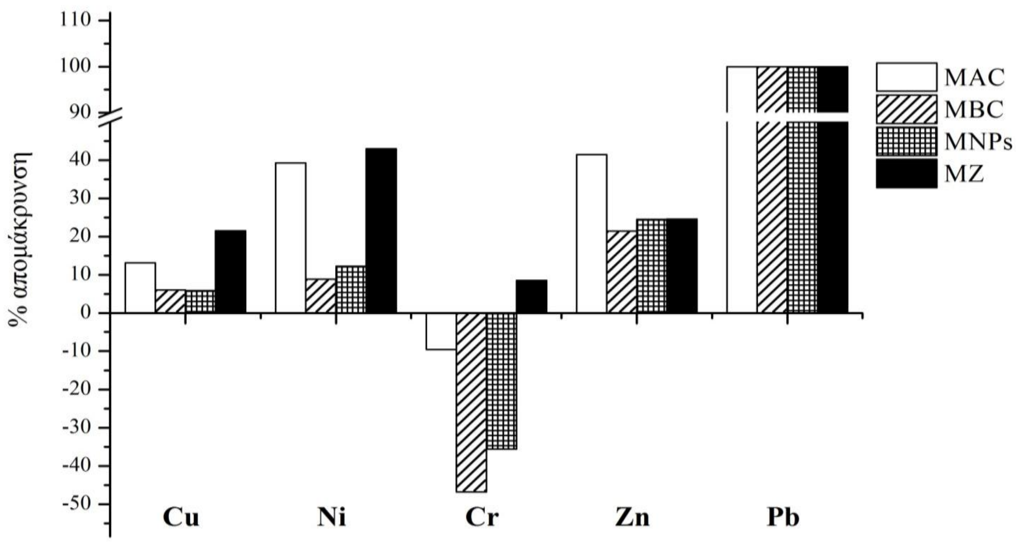
6.Εφαρμογή των προσροφητικών υλικών στην αποκατάσταση της λυματολάσπης

6.1 Μελέτες στατικής αποκατάστασης

Τα προσροφητικά υλικά εμβολιαστήκαν σε δείγματα λυματολάσπης (υγρασία 83-85%) σε κλειστά δοχεία για 15 και 60 μέρες. Κατά την διάρκεια της αποκατάστασης προσθέτονταν μικρές ποσότητες νερού για την διατήρηση του μίγματος σε συνθήκες κορεσμού ενώ αναδεύονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα. Μετά το πέρας του χρονικού διαστήματος αποκατάστασης (15 και 60 ήμερες) προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα της λυματολάσπης σε 6 βαρέα μέταλλα. Στα παρακάτω ραβδογράμματα παρατίθενται τα αποτελέσματα της μελέτης αποκατάστασης ως ποσοστό (%) απομάκρυνσης σε σχέση με την μη αποκατεστημένη λυματολάσπη (control).



Σχήμα 5.4: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (% σε σχέση με την ανεπεξέργαστη λυματολάσπη) μετά από στατική αποκατάσταση για 15 μέρες



Σχήμα 5.5: Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων (% σε σχέση με την ανεπεξέργαστη λυματολάσπη) μετά από στατική αποκατάσταση για 60 μέρες.

Όπως φαίνεται στα παραπάνω διαγράμματα (σχήματα 5.4 και 5.5) η βέλτιστη προσροφητική ικανότητα παρατηρείται στις 60 μέρες ενώ στις 15 μέρες δεν επιτυγχάνεται η μέγιστη δυνατή απομάκρυνση των μετάλλων,.

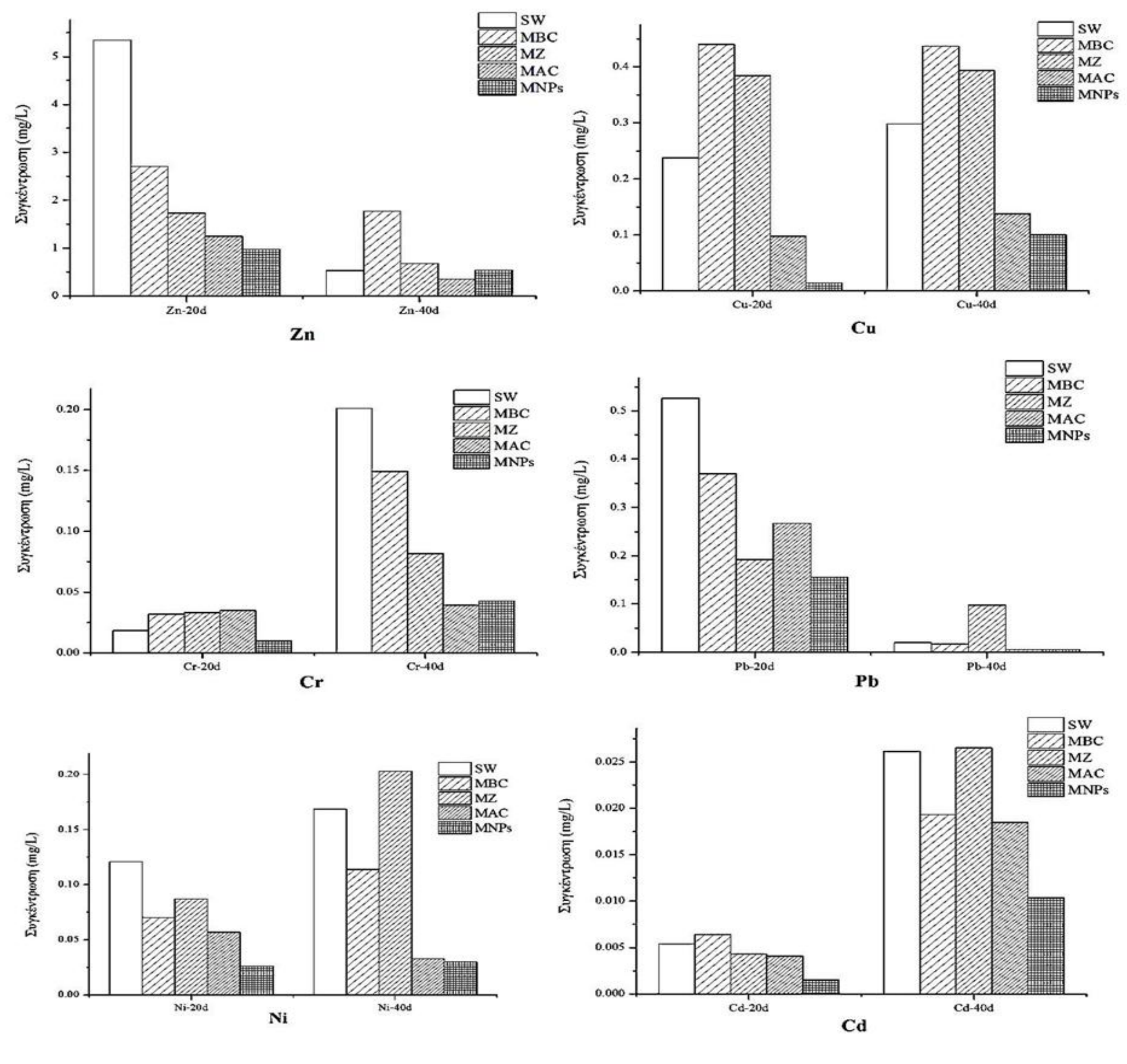
Από τα αποτελέσματα αυτά επίσης συμπεραίνουμε ότι το Cr δεν προσροφάται ικανοποιητικά από μαγνητικά υλικά με οργανική μήτρα όπως MAC και MBC άλλα ούτε και στην μαγνητική επίστρωση των υλικών (MNPs) σε παρατεταμένους χρόνους αποκατάστασης. Ενώ αρχικά παρατηρείται απομάκρυνση του Cr (15 μέρες) με την πάροδο του χρόνου η συγκέντρωση του Cr αυξάνεται σημαντικά και δεν επαναπροσροφάται. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην διαλυτοποίηση της μαγνητικής επίστρωσης των υλικών λόγω μικροβιακής δράσης ή χημικής διάσπασης (πχ υδρόλυση) τα οποία περιέχουν σημαντικές προσμίξεις Cr. Παράλληλα, σημαντική είναι και η περιεκτικότητα των πρόδρομων οργανικών υλικών σε προσμίξεις Cr, όπως φάνηκε και από την ανάλυση των υλικών με ακτίνες X φθορισμού (XRF) το οποίο, μετά την διαλυτοποίηση της μαγνητικής επίστρωσης, εκπλένεται με αποτέλεσμα την επιβάρυνση της λυματολάσπης. Αξίζει να σημειωθεί ότι επαναδιαλυτοποίηση παρατηρείται και για το Ni με την χρήση MNPs και MBC όμως η συγκέντρωση του παραμένει χαμηλότερη της αρχικής χωρίς να επιβαρύνεται η λυματολάσπη.

Σε όλα τα πειράματα στατικής αποκατάστασης ο μαγνητικός ζεόλιθος έδειξε τα καλυτέρα αποτελέσματα για όλα τα μέταλλα γεγονός που αναδεικνύει την χρηστικότητα του για εφαρμογές περιβαλλοντικής αποκατάστασης της λυματολάσπης.

6.2 Μελέτες έκπλυσης σε στήλες

Για τις μελέτες έκπλυσης σε στήλες τα προσροφητικά υλικά εμβολιαστήκαν σε δείγματα λυματολάσπης (υγρασία 83-85%) και τοποθετήθηκαν σε στήλες (δοχεία με διάτρητο πάτο). Παρακάτω παρατίθενται τα ραβδογράμματα για τις στήλες στις 20 και 40 μέρες για το τυφλό δείγμα SW και για τα δείγματα λυματολάσπης με τα προσροφητικά υλικά για 6 μέταλλα.

Από τα ραβδογράμματα του σχήματος 5.6 παρατηρούμε ότι ο Zn, ο Cu και ο Pb εκπλένονται γρήγορα (στις 20 πρώτες ημέρες) ενώ το Ni, το Cd και το Cr εκπλένονται πιο αργά (40 ημέρες). Μακροσκοπικά φαίνεται ότι η προσθήκη των προσροφητικών υλικών έχει θετική επίδραση καθώς μεσοσταθμικά μειώνεται η συγκέντρωση των μετάλλων στα εκπλύματα. Επιμέρους διαφορές παρατηρούνται τόσο ως προς τα μέταλλα αλλά και ως προς τα υλικά. Σημαντικό ρόλο παίζει και η διαλυτοποίηση της μαγνητικής επίστρωσης η οποία συνεισφέρει στην μετρούμενη συγκέντρωση των μετάλλων με 2 τρόπους. Αφενός λόγω της ύπαρξης προσμίξεων των μετάλλων κάτι που είναι ιδιαίτερα φανερό στην περίπτωση του MZ και ειδικότερα για τα Cd, Ni και Cu και αφετέρου λόγω της ύπαρξης προσμίξεων στην ίδια την μήτρα των υλικών όπως χαρακτηριστικά συμβαίνει στην περίπτωση του MBC για Cu, Cr και Zn. Παράλληλα είναι πιθανό φαινόμενα ανταγωνιστικής προσρόφησης να επηρεάζουν την ικανότητα έκπλυσης των μετάλλων με αποτέλεσμα μέταλλα που αρχικά προσροφώνται στην συνέχεια να εκπλένονται λόγω ανταγωνιστικής προσρόφησης άλλων μετάλλων με μεγαλύτερη χημική συνάφεια με το προσροφητικό υλικό. Οι μηχανισμοί αυτοί είναι αρκετά πολύπλοκοι ειδικά σε ένα υπόστρωμα όπως αυτό της λυματολάσπης οπότε δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα ανά υλικό και μέταλλο. Μια τέτοια μελέτη θα απαιτεί αφενός μελέτη σταθερότητας της μαγνητικής επίστρωσης και αφετέρου τη χρήση υπερ-κάθαρων πρωτογενών υλικών (άλατα σιδήρου, μήτρες προσροφητικών υλικών, κλπ) με σκοπό να διασαφηνιστεί ο κάθε μηχανισμός ξεχωριστά. Από τα υπάρχοντα δεδομένα προκύπτει ότι μια τέτοια μελέτη θα πρέπει να πραγματοποιηθεί με το MZ ή τα MNPs καθώς έδειξαν μεσοσταθμικά τις μικρότερες συγκεντρώσεις μετάλλων στα εκπλύματα αλλά και μειωμένη ικανότητα έκπλυσης των μετάλλων με τον χρόνο.



Σχήμα 5.6: Συγκέντρωση των μετάλλων (σε mg. L^{-1}) στα εκπλύματα της λυματολάσπης μετά από 20 και 40 μέρες.

6.3 Συμπεράσματα από την εφαρμογή των υλικών στη λυματολάσπη

Το MBC, το MNPs και το MAC δεν μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν προσροφητικά υλικά με αξιόπιστα αποτελέσματα για το Cr, Zn και Cu καθώς περιέχουν προσμίξεις από αυτά τα μέταλλα. Τα άλατα του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεσή της μαγνητικής επίστρωσης των υλικών επίσης φέρουν προσμίξεις αυτών των μετάλλων γεγονός που μπορεί να συνδράμει στην έκπλυση τους κατά την διάσπαση της μαγνητικής επίστρωσης των υλικών. Το MZ-NaX έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα για τα περισσότερα μέταλλα (Cr, Zn, Ni και Cu) και σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό ο Pb. Στην πραγματικότητα, αυτές οι συμπεριφορές προσρόφησης εξαρτώνται από τη δομή του ζεολίθου και την αλληλεπίδρασή του με τα μεταλλικά ιόντα. Όσον αφορά την προσρόφηση του χαλκού, φαίνεται ότι τα ιόντα χαλκού έχουν υψηλότερη μετατόπιση σε όλες τις δομές ζεολίθου λόγω του χαμηλού βάρους ιόντων χαλκού που μπορούν εύκολα να μετακινηθούν μέσα στη δομή ζεολίθου (Khanmohammadi et al., 2019).

6.4 Τελικά Συμπεράσματα

Σε αυτή την μεταπτυχιακή εργασία συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν μαγνητικά ροφητικά υλικά ανόργανης και οργανικής μήτρας με σκοπό την ανάκτηση βαρέων μετάλλων και οργανικών ρύπων από δείγματα αποβλήτων. Συγκεκριμένα, συντέθηκε μαγνητικός ενεργός άνθρακας (MAC), μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (MBC), μαγνητικά νανοσωματίδια (MNPs) και μαγνητικός ζεόλιθος (MZ) (συνθετικός: Να-Χ και φυσικός: κλινοπτιλόλιθος). Αρχικά, μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα των παραπάνω υλικών για 6 μέταλλα και 6 οργανικές ενώσεις καθώς και η κινητική της προσρόφησης σύμφωνα με τα μοντέλα προσρόφησης Langmuir και Freundlich. Από την μελέτη αυτή καταλήξαμε στο συμπέρασμα, ότι καλύτερο προσροφητικό υλικό για την προσρόφηση των μετάλλων είναι ο ζεόλιθος (φυσικός ή μαγνητικός) ενώ για την προσρόφηση των οργανικών ενώσεων καλύτερα προσροφητικά υλικά είναι τα MAC και MBC λόγω της δομής τους και της οργανικής του μήτρας.

Τα μαγνητικά υλικά εφαρμόστηκαν για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λυματολάσπη σε πειράματα στατικής αποκατάστασης αλλά και σε δοκιμές έκπλυσης. Από αυτά τα πειράματα παρατηρήσαμε ότι το MBC, το MNPs και το MAC δεν επιφέρουν σημαντική απομάκρυνση του Cr, Zn και Cu καθώς περιέχουν προσμίξεις από αυτά τα μέταλλα (τόσο τα πρόδρομα υλικά αλλά και τα άλατα του σιδήρου που χρησιμοποιούνται για τη σύνθεσή τους) . Αντίθετα το MZ-NaX έδωσε ικανοποιητικά αποτελέσματα για την προσρόφηση των περισσότερων μετάλλων (Cr, Zn, Ni και Cu) και σε πολύ μεγαλύτερο ποσοστό για τον Pb. Από τα αποτελέσματα αυτά συμπεραίνουμε ότι για την ταυτόχρονη απομάκρυνση ανόργανων και οργανικών ρύπων απαιτείται η συνδυαστική χρήση προσροφητικών υλικών ώστε να επιτευχθεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα και συγκεκριμένα η ταυτόχρονη χρήση ζεολίθου (μαγνητικού ή φυσικού) για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και μαγνητικού βιοεξανθρακώματος για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ackley M.W., Rege S.U. and Saxena H., Application of natural zeolites in the purification and separation of gases, Micropor. Mesopor. Mat. 61 (2003) 25 – 42.

Adamson A.W and Gast A.P, Physical Chemistry of Surfaces, sixth ed., Wiley-Interscience, New York, 1997.

Ahmad M., Lee S.S., Dou X., Mohan D., Sung J.K., Yang J.E. and Ok Y.S., Effects of pyrolysis temperature on soybean stover- and peanut shell-derived biochar properties and TCE adsorption in water. Bioresour. Technol. 118 (2012) 536-544.

Ahmad M., Rajapaksha A.U., Lim J.E., Zhang M., Bolan N., Mohan D.,Vithanage M., Lee S.S. and Ok Y.S., Biochar as a sorbent for contaminant management in soil and water: a review. Chemosphere 99 (2014) 19-33.

Ahn S., Werner D., Karapanagioti H., McGlothlin D. R., Zare R. N. and Luthy R. G.,Phenanthrene and pyrene sorption and intraparticle diffusion in polyoxymethylene, coke, and activated carbon, Environ. Sci. Technol. 39 (2005) 6516-6526.

Alghanmi S.I., Al Sulami A.F., El-Zayat T.A., Alhogbi B.G. and Salam M.A., Acid leaching of heavy metals from contaminated soil collected from Jeddah, Saudi Arabia: kinetic and thermodynamics studies, Int. Soil Water Conser. Res. 3 (2015) 196–208.

Alonso Alvarez E, Callejon Mochon M, Jimenez Sanchez J. and Ternero Rodriguez M., Heavy metal extractable forms in sludge from wastewater treatment plants. Chemosphere 47 (2002) 765–75.

Amiri-Yazani T., Zare-Dorabei R., Rabbani M. and Mollahosseini A., Highly efficient ultrasonic-assisted pre-concentration and simultaneous determination of trace amounts of Pb (II) and Cd (II) ions using modified magnetic natural clinoptilolite zeolite: Response surface methodology, Microchem. J. 146 (2019) 498–508.

Amonette J.E. and Joseph, S., Characteristics of Biochar: Microchemical Properties. In: Lehmann, J., Joseph, S. (Eds.), Biochar for Environmental Management. Earthscan, London (2009) pp.33-52.

Angers D. and Recous S., Decomposition of wheat straw and rye residues as affected by particle size. Plant and Soil 189 (1997)197-203.

Antal M. and Gronli M., The art science and technology of charcoal production, Industrial engineering chemistry research 42 (2003) 1619-1640.

Armbruster T. and Gunter M.E., Crystal structure of natural zeolites. In Bish, D.L. Ming, D.W. (Eds), Natural Zeolites: occurrence, properties, applications, Mineralogical Society of America, Geochemical Society 45(2001)1 – 68.

Armbruster T., Clinoptilolite – Heulandite: Applications and Basic Research, in: A. Galarnau, F. Di Renzo, F. Faujula, J. Vedrine (Eds.), Studies in Surface Science and Catalysis 135, Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century, Elsevier, Amsterdam, 2001, pp. 13–27.

Ates A., Reitzmann A., Hardacre C. and Yalcin H., Abatement of nitrous oxide over natural and iron modified natural zeolites, Appl. Catal. A-Gen. 407 (2011) 67 – 75.

Atkinson C.J., Fitzgerald J.D. and Hipps N.A., Potential mechanisms for achieving agricultural benefits from biochar application to temperate soils: A review, Plant Soil 337 (2010) 1-18.

Ayar N., Keçeli G., Kurtoğlu A. E. and Atun G.,Cationic dye adsorption onto natural and synthetic zeolites in the presence of Cs+ and Sr2+ ions, Toxicol. Environ. Chem. 97 (2015) 11 – 21.

Ayawei N., Angaye S. S., Wankasi D. and Dikio E. D., Synthesis, characterization and application of Mg/Al layered double hydroxide for the degradation of congo red in aqueous solutio, Open Journal of Physical Chemistry 5 (2015) 56– 70.

Bailey S.E., Olin T.J., Bricka R.M. and Adrian D.D., A review of potentially low cost sorbents for heavy metals. Water Res. 33, (1999) 2469.

Bandura L., Franus M., Józefaciuk G. and Franus W., Synthetic zeolites from fly ash as effective mineral sorbents for land-based petroleum spills cleanup, Fuel 147 (2015) 100 – 107.

Bansal R. Ch., Donnet J.B. and Stoecklki F., Active Carbon, Marcel Dekker Inc. 1988.

Bansal R. C. and Goyal M., Activated Carbon Adsorption, Taylor Francis Group, (2005) 3-260.

Barbier F., Duc G. and Ramel M.P., Adsorption of Pb and Cd ions from aqueous solution to the montmorillonite/ water interface, Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects 166 (2000) 153–159.

Beesley L., Moreno-Jimenez E., Gomez-Eyles J.L., Harris E., Robinson B. and Sizmur T., A review of biochars' potential role in the remediation, revegetation and restoration of contaminated soils, Environ. Pollut. 159 (2011) 3269-3282.

Bento Ribeiro L.E., Alcântara G.P., Gonçalves Andrade C.M. and Fruett F., Analysis of the Planar Electrode Morphology Applied to Zeolite Based Chemical Sensors, Sensors & Transducers 193 (2015) 80 – 85.

Bikit I., Mrdja D., Bikit K., Grujic S., Knezevic D., Forkapic S. and Kozmidis-Luburic U., Radon adsorption by zeolite, Radiat. Meas. 72 (2015) 70 – 74.

Bilgin M. and Tulun S., Heavy metals (Cu, Cd and Zn) contaminated soil removal by EDTA and FeCl3, Global NEST J. 18(2016) 98–107.

Boateng A.A., Mullen C.A., Goldberg N.M., Hicks K.B., Devine T.E., Lima I.M. and McMurtrey J.E., Sustainable production of bioenergy and biochar from the straw of high-biomass soybean lines via fast pyrolysis, Environ. Prog. Sustain. 29 (2010) 175-183.

Boettinger J.L. and Ming D.W.,Zeolites. In: J.B. Dixon and D.G. Schulze (Eds.) Soil Mineralogy with Environmental Applications, Soil Science Society of America Book Series, no. 7, Madison, WI. (2002) pp. 585 – 610.

Bolan N., Kunhikrishnan A., Thangarajan R., Kumpiene J., Park J., Makino T. and Kirkham M.B., Scheckel K., Remediation of heavy metal(loid)s contaminated soils – to mobilize or to immobilize? , J. Hazard. Mater. 266 (2014) 141–166.

Borai E.H., Harjulab R., Malinenb L. and Paajanenb A., Efficient removal of cesium from low-level radioactive liquid waste using natural and impregnated zeolite minerals, J. Hazard. Mater. 172 (2009) 416 – 422.

Boulinguiez B., Ammonium removal in drinking water using natural zeolite, Ecole National de la Chimie de Rennes 14 (2005)11- 14.

Brumer G.W., Gerth J. and Herms U., Heavy metal species, mobility and availability in soils, Z. Pflanzenernaehr. Bodenk 149 (1986) 382.

Bruun E.W., Application of Fast Pyrolysis Biochar to a Loamy soil- Effects on carbon and nitrogen dynamics and potential for carbon sequestration, Roskilde: Technical University of Denmark. Risø National Laboratory for Sustainable Energy (2011) 14-19.

Byrappa K. and Yoshimura M., Hydrothermal Synthesis and Growth of Zeolites (ADVANCED STRUCTURE STUDIES) in Handbook of Hydrothermal Technology (2001) 315 – 414.

Cadena F., Rizvi R. and Peter R.W., Feasibility studies for the removal of heavy metal from solution using Tailored bentonite, hazardous and industrial wastes, Proceedings 22nd Midi Atlantic Industrial Waste Conference, Drexel University 1990 p.77.

Cardoso A.M., Horn M.B., Ferret L.S., Azevedo C.M.N. and Pires M., Integrated synthesis of zeolites 4A and Na–P1 using coal fly ash for application in the formulation of detergents and swine wastewater treatment, J. Hazard. Mater. 287 (2015) 69 – 77.

Castro C. S., Guerreiro M. C., Gonçalves M., Oliveira L. C. A. and Anastácio A. S., Activated carbon/iron oxide composites for the removal of atrazine from aqueous medium, J. Hazard. Mater. 164 (2009) 609-614.

Celik F.E., Kim T.J. and Bell A.T., Effect of zeolite framework type and Si/Al ratio on dimethoxymethane carbonylation, J. Catal. 270 (2010) 185 – 195.

Cetin E., Moghtaderi B., Gupta R. and Wall T.F., Influence of pyrolysis conditions on the structure and gasification reactivity of biomass chars, Fuel 83 (2004) 2139-2150.

Chaney R.L. and Baklanov I.A., Phytoremediation and phytomining: status and promise. In: Cuypers A., Vangronsveld J. (Eds.), Advances in Botanical Research: Phytoremediation, Academic Press, Cambridge, MA (2017) 189–221.

Chen B., Zhou D. and Zhu L., Transitional adsorption and partition of nonpolar and polar aromaric contaminants by biochars of pine needles with different pyrolytic temperatures, Environ. Sci. Technol. 42 (2008) 5137-5143.

Chen Z., Chen C., Zhang J., Zheng G., Wang Y., Dong L., Qian W., Bai S., and M. Hong, Zeolite Y microspheres with perpendicular mesochannels and metal@Y heterostructures for catalytic and SERS applications, J. Mater. Chem. A 6 (2018) 6273-6281.

Cheremisinoff N. P.,Handbook of air pollution prevention and control Amsterdam: Butterworth-Heinemann 2002.

Cho Y-M., Werner D., Choi Y. and Luthy R. G. , Long--term monitoring and modeling of the mass transfer of polychlorinated biphenyls in sediment following pilot--scale in-situ amendment with activated carbon, J. Contam. Hydrol. 129–130 (2012) 25-3.

CLU-IN, In-situ Flushing: Overview, Contaminated Site Clean-Up Information, U.S. Environmental Protection Agency, Washington, D.C 2018.

Colella C., Recent advances in natural zeolite applications based on external surface interaction with cations and molecules, Stud. Surf. Sci. Catal. 170 (2007) 2063–2073.

Coombs D.S., Alberti A., Armbruster T., Artioli G., Colella C., Galli E., Grice J.D., Liebau F., Mandarino J.A., Minato H., Nickel E.H., Passaglia E., Peacor D.R., Quartieri S.,Rinaldi R., Ross M., Sheppard R.A., Tillmanns E. and Vezzalini G., Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of The Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names, The Canadian Mineralogist 35 (1997) 1571 – 1606.

Danis, T.G., Albanis, T.A., Petrakis, D., Pomonis, P.J., 1998. Removal of chlorinated phenols aqueous solutions by adsorption on alumina pillared clays and mesoporous alumina aluminum phosphates, Water Res. 32, 295–302.

Davis L.S., Treatment of Activated Sludge Process Effluent by Carbon Adsorption, Oregon State University (1969) 4-9

Davis R.D., The impact of EU and UK environmental pressures on the future of sludge treatment and disposal, J. Ciwem. 10 (1996) 9–65.

De'Gennaro M., Cappelletti P., Langella A., Perrotta A. and Scarpati C., Genesis of zeolites in the Neapolitan Yellow Tuff: geological, volcanological and mineralogical evidence, Contrib. Mineral. Petr. 139 (2000) 17 – 35.

Demirbas A. and Arin G., An overview of biomass pyrolysis, Energ. Source 24 (2002) 471-482.

Doke K.M., Chavan M., Nalawade R. and Khan E.M., Kinetics and Equilibrium Isotherm for adsorption of Basic Blue 9 Dye onto Activated Charcoal prepared from Bhagar seed husk, J. Mater. Environ. Sci. 4 (2013) 374-383.

Doke K.M., Chavan M., Nalawade R. and Khan E.M., Kinetics and Equilibrium Isotherm for adsorption of Basic Blue 9 Dye onto Activated Charcoal prepared from Bhagar seed husk, JMES J, 4(2013) 374-383.

Downie A., Crosky A. and Munroe, P., Physical Properties of Biochar. In: Lehmann J., Joseph S. (Eds.), Biochar for Environmental Management, Earthscan, London (2009) pp. 13-32.

Drioli E. and Giorno L., Encyclopedia of Membranes, Springer Berlin Heidelberg (2016).

El-Khaiary M.I., Least-squares regression of adsorption equilibrium data: comparing the options, J. Hazard. Mater. 158 (2008) 73–87.

Elmorsi T. M., Equilibrium isotherms and kinetic studies of removal of methylene blue dye by adsorption onto miswak leaves as a natural adsorbent, J. Environ. Prot. 2 (2011) 817–827.

Fadiran A. O., Tiruneh A. T. and Mtshali J.S., Assessment of mobility and bioavailability of heavy metals in sewage sludge from Swaziland through speciation analysis, Am. J. Environ. Prot. 3 (2014) 198-208.

Farkaš A., Rožić M. and Barbarić-Mikočević Ž., Ammonium exchange in leakage waters of waste dumps using natural zeolite from the Krapina region Croatia, J. Hazard. Mater. B 117 (2005) 25–33.

Fathizadeh M., Aroujalian A. and Raisi A., Effect of added NaX nano-zeolite into polyamide as a top thin layer of membrane on water flux and salt rejection in a reverse osmosis process, J. Membrane Sci. 375 (2011) 88-95.

Faulconer E. K., von Reitzenstein N. V. H. and Mazyck D. W., Optimization of magnetic powdered 454 activated carbon for aqueous Hg(II) removal and magnetic recovery, J. Hazard. Mater. 199 (2012) 9-14.

Fedje K.K., Yillin L. and Strφmvall A.M., Remediation of metal polluted hotspot areas through enhanced soil washing – evaluation of leaching methods, J. Environ. Manag. 128 (2013) 489–496.

Fischer M. M., Structure and bonding of water molecules in zeolite hosts, Benchmarking plane-wave DFT against crystal structure data, Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials 230 (2015) 325 – 336.

Foo K.Y. and Hamed B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm System, Chemical engineering J. 156 (2010) 2-10.

Foo K.Y. and Hamed B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm System, Chem. Eng. J., 156 (2010)2-10.

Foo K.Y. and Hameed B.H., An overview of landfill leachate treatment via activated carbon adsorption process, J. Hazard. Mater. 171 (2009) 54-60.

FRTR, Remediation Technologies Screening Matrix and Reference Guide, Version 4.0. Federal Remediation Technologies Roundtable, Washington, DC 2012.

Fuentes A, Llorens M, Saez J, Soler A, Aguilar M and Ortuno F, Phytotoxicity and heavy metals speciation of stabilised sewage sludges, J. Hazard. Mater. 108 (2004) 161–169.

Fytili and Zabaniotou, Utilization of sewage sludge in EU application of old and new methods-A review, Renew. Sust. Energ. Rev. 12 (2008) 116–140.

Gawdzik J. and Gawdizik B., Mobility of heavy metals in municipal sewage sludge from different throughput sewage treatment plants, Pol. J. Environ. Stud. 21 (2012) 1603-1611.

Georgiev D, Bogdanov B., Angelova K., Markovska I., Hristov Y., Synthetic Zeolites - Structure, Clasification, Current Trends In Zeolite Synthesis Review, "Economics and Society development on the Base of Knowledge", International Science conference 4th - 5th June 2009, Stara Zagora, Bulgaria.

Ghosh U., Luthy R. G., Cornelissen G., Werner D. and Menzie C. A., In-situ Sorbent Amendments: A New Direction in Contaminated Sediment Management, Environ. Sci. Technol. 45 (2011)1163-1168.

Granda Valdés M., Pérez-Cordoves A.I. and Díaz-García M.E., Zeolites and zeolite – based materials in analytical chemistry, Trend Anal. Chem. 25 (2006) 24 – 30.

Gunay A., Arslankaya E. and Tosun I., Lead removal from aqueous solution by natural and pretreated clinoptilolite: adsorption equilibrium and kinetics, J. Hazard. Mater. 146 (2007) 362–371.

Haghseresht F. and Lu G., Adsorption characteristics of phenolic compounds onto coal-reject-derived adsorbents, Energy Fuels 12 (1998) 1100–1107.

Hale S. E., Elmquist M., Brδndli R., Hartnik T., Jakob L., Henriksen T., Werner D. and Cornelissen G., Activated carbon amendment to sequester PAHs in contaminated soil: A lysimeter field trial, Chemosphere 87 (2012α) 177-184.

Han Z, Sani B, Mrozik W, Obst M, Beckingham B, Karapanagioti HK and Werner D., Magnetite Impregnation Effects on the Sorbent Properties of Activated Carbons and Biochars, Water. Res. 70 (2015) 394-403.

Hanay O., Hasar H., Kocer N.N. and Aslan S., Evaluation for agricultural usage with speciation of heavy metals in a municipal sewage sludge, Bull. Environ. Contam. Toxicol. 81 (2008) 42–46.

Harpel C.J.,Kyle P.R. and Dunbar N.W., Englacial tephrostratigraphy of Erebus volcano, Antarctica, J. Volcanol. Geoth. Res.177 (2008) 549 – 568.

Harraz H. Z., A short series of lectures prepared for the Second Levels of Geology, Tanta University, 2016-2017.

He E., Yang Y. , Xu Z., Qiu H. , Yang F. ,Willie J.G.M. Peijnenburg , Weihua Z., Rongliang Qiu and Shizhong W., Two years of aging influences the distribution and lability of metal(loid)s in a contaminated soil amended with different biochars, Science of the Total Environment 673 (2019) 245–253.

He K., Chen Y., Tang Z. and Hu Y., Removal of heavy metal ions from aqueous solution by zeolite synthesized from fly ash, Environ. Sci. Pollut. R. 3 (2016) 2778 – 2788.

He Z., Yang X.E. and Stoffella P.J., Trace elements in agroecosystems and impacts on the environment, J. Trace Elem. Med. Biol. 19 (2005) 125–140.

Ho S-H, Chen Y-d, Yang Z-k, Nagarajan D, Chang J-S and Ren N-q, High-efficiency removal of lead from wastewater by biochar derived from anaerobic digestion sludge, Bioresour. Technol. 246 (2017) 142–149.

Hong M., Yu L., Wang Y., Zhang J., Chen Z., Dong L., Zan Q. and Li R., Heavy Metal Adsorption with Zeolites: the Role of Hierarchical Pore Architecture, Chem. Eng. J. 359 (2019) 363-372.

Hossain MK, Strezov V, Chan KY, Ziolkowski A. and Nelson PF., Influence of pyrolysis temperature on production and nutrient properties of wastewater sludge biochar, J. Environ. Manage. 92 (2011) 223–228.

Hsiau P-C and Lo S-L, Extractabilities of heavy metals in chemically-fixed sewage sludges, J. Hazard. Mater. 58 (1998) 73–82.

Ibanez J.G., Hernandez-Esparza M., Doria-Serrano C., Fregoso-Infante A. and Singh M.M., Μετάφραση: Νικολαΐδου Β., Πρεβεδώρος Θ., Βακάκη Β., Περιβαλλοντική Χημεία, Πανεπιστημιακές εκδόσεις Κρήτης, Πρώτη έκδοση, (2016) 215-287.

IBM Micromedex , Charcoal, Activated (Oral Route), Mayo Clinic. Retrieved 15 February 2019.

Iijima A., Geology of natural zeolites and zeolitic rocks, Pure Appl. Chem. 52 (1980) 2115 – 2130.

Inyang M., Gao B., Yao Y., Xue Y., Zimmerman A.R., Pullammanappallil P. and Cao X., Removal of heavy metals from aqueous solution by biochars derived fromanaerobically digested biomass, Bioresour. Technol. 110 (2012) 50-56.

Jaishankar M., Tseten T., Anbalagan N., Mathew B.B. and Beeregowda K.N., Toxicity mechanism and health effects of some heavy metals, Interdiscip. Toxicol. 7 (2014) 60–72.

Jakubus M. and Czekała J., Heavy Metal Speciation in Sewage Sludge, Pol. J. Environ. Stud. 10 (2001) 245-250.

Jeong U., Teng X., Wang Y., Yang H. and Xia Y., Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications, Adv. Mater. 19 (2007) 33-60.

Jiang J., Yun Y., Zou X., Jorda J.L. and Corma A., ITQ-54: a multi-dimensional extra-large pore zeolite with 20 X 14 X 12-ring channels, Chem. Sci. 6 (2015) 480 – 485.

Jianlong W. and Shizong W., Preparation, modification and environmental application of biochar: A review, J. Clean. Prod. 227 (2019) 1002-1022

Junaid A.S. M, Yin H. ,Koenig A., Swenson P., Chowdhury J., Burland G., McCaffrey W.C. and Kuznicki S.M., Natural zeolite catalyzed cracking-assisted light hydrocarbon extraction of bitumen from Athabasca oil sands, Appl. Catal. A-Gen. 354 (2009) 44 – 49.

Kakavandi B., Jafari A. J., Kalantary R. R., Nasseri S., Ameri A. and Esrafily A., Synthesis and properties of Fe3O4-activated carbon magnetic nanoparticles for removal of aniline from aqueous solution: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, Iran. J. Environ. Healt. 10 (2013) 19.

Kalaycı T. and Bardakci B.,A spectroscopic investigation for the adsorption of 4 nitrophenol onto synthetic zeolites, Prot. Met. Phys. Chem. S. 50 (2014) 709-714.

Kareem K.A., Removal and Recovery of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution using Avena Fatua Seed Husk, Ibn Al-Haitham Jour. for Pure & Appl. Sci. 29 (2016) 179-193.

Kareem K.A.,Removal and Recovery of Methylene Blue Dye from Aqueous Solution using Avena Fatua Seed Husk, Ibn Al-Haitham Jour. for Pure & Appl. Sci. 29 (2016) 179-193.

Khalid S., Shahid M., Niazi N.K., Murtaza B., Bibi I. and Dumat C., A comparison of technologies for remediation of heavy metal contaminated soils, J. Geochem. Explor. 182 (2017) 247–268.

Khan F.I., Husain T., and Hejazi R.,An overview and analysis of site remediation technologies, J. Environ. Manag. 71 (2004) 95–122.

Khanmohammadi H., Bayatib B., Rahbar- Shahrouzia J., Babaluoa A.A., Ghorbanib A., Molecular simulation of the ion exchange behavior of Cu2+, Cd2+ and Pb2+ ions on different zeolites exchanged with sodium, J. Environ. Chem. Eng. 7 (2019) 103-140.

Khiari B., Marias F., Zagrouba F., Vaxelaire J., Analytical study of the pyrolysis process in a wastewater treatment pilot station, Desalination 167 (2004)39–47.

Kithome M., Paul J.W., Lavkulich L.M. and Bomke A.A., Effect of pH on ammonium adsorption by natural Zeolite clinoptilolite, Commun. Soil. Sci. Plan. 30 (1999) 1417 – 1430.

Koehlert K., Activated Carbon: Fundamentals and New Applications, Carbot corporation article (2017) 33-36.

Konstantinou I.K., Albanis T.A., Petrakis D.E. and Pomonis P.J., Removal ofherbicides from aqueous solutions by adsorption on Al-pillared clays, Water Res. 34 (2000) 3123–3136

Koshy N. and Singh D.N., Fly ash zeolites for water treatment applications, J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 1460 – 1472.

Kosinov N.,Gascon J., Kapteijn F. and Hensen E.J.M., Recent developments in zeolite membranes for gas separation, J. Membrane Sci. 499 (2016) 65 – 79.

Krogmann U, Boyles LS, Bamka WJ, Chaiprapat S. and Martel CJ., Biosolids and sludge management, Water Environ. Res. 71 (1999) 692–714.

Kundu S. and Gupta A.K., Arsenic adsorption onto iron oxide-coated cement (IOCC): regression analysis of equilibrium data with several isotherm models and their optimization, Chem. Eng. J. 122 (2006) 93–106.

Kuo S., Jellum E.J. and Baker A.S., Effects of soil type liming and sludge application on zinc and cadmium availability to swiss chard, Soil Sci. 122 (1985) 350-359.

Kyzioł-Komosińska J., Rosik-Dulewska C., Franus M., Antoszczyszyn- Szpicka P., Czupioł J. and Krzyżewska I., Sorption Capacities of Natural and Synthetic Zeolites for Cu (II) Ions, Pol. J. Environ. Stud. 24 (2015) 1111 – 1123.

Lehmann J., Biochar for environmental management: an introduction, Biochar Environ. Manage. Sci. Technol. 25 (2009) 15801-15811.

Levenets V.V., Lonin A.Y., Omelnik O.P. and Shchur A.O.,PIXE in the studies of stable cesium sorption from water solutions, X-Ray Spectrom. 44 (2015) 447 – 450.

Liebau F, Gies H, Gunawardane RP, Marler B., Classification of tectosilicates and systematic nomenclature of clathrate type tectosilicates: a proposal Zeolites, Journals & Books 6 (1986) 373-377.

Liu L, Li W, Song W and Guo M, Remediation techniques for heavy metal-contaminated soils: Principles and applicability, Sci. Total Environ. 633 (2018) 206–219.

Lonin A.Y., Levenets V.V., Neklyudov I.M. and Shchur A.O., The usage of zeolites for dynamic sorption of cesium from wastewaters of nuclear power plants, J. Radioanal. Nucl. Ch. 303 (2015) 831 –836.

Lu K., Yang X., Gielen G., Bolan N., Ok Y.S., Niazi N.K., Xu S., Yuan, G., Chen X. and Zhang X., Effect of bamboo and rice straw biochars on the mobility and redistribution of heavy metals (Cd, Cu, Pb and Zn) in contaminated soil, J. Environ. Manag. 186 (2017) 285-292.

Mahmood Q., Mirza N., Shaheen S., Phytoremediation using algae and macrophytes: I. In: Ansari A.A., Gill S.S., Gill R., Lanza G.R., Newman L. (Eds.), Phytoremediation: Management of Environmental Contaminants, Springer International Publishing, Cham, Switzerland 2 (2015) 265–289.

Malerius O. and Werther J., Modelling the adsorption of mercury in the flue gas of sewage sludge incineration, Chem. Eng. J. 96 (2003) 197–205.

Maponga T.C. and Mahamadi C., Efficient Au(CN)2−1 adsorption using peach stone-derived granular activated carbon, Sci. Rep-UK 9 (2019) 3373.

Martins G.C., Penido E.S., Santana I.F.A., Teodoro J.C., Bianchi M.L. and Guilherme L.R.G., Amending potential of organic and industrial by-products applied to heavy metal-rich mining soils, Ecotoxicol. Environ. Saf. 162 (2018) 581–590.

McBride M.B., Tyler L.D and Hovde D.A., Cadmium adsorption by soils and uptake by plants as affected by soil chemical properties, Soil Sci. Soc. Am. J. 45 (1981) 739-744.

Meng J., Tao M., Wang L., Liu X. and Xu J., Changes in heavy metal bioavailability and speciation from a Pb-Zn mining soil amended with biochars from co-pyrolysis of rice straw and swine manure, Sci. Total Environ. 663 (2018) 300 - 307.

Meuser H., Soil Remediation and Rehabilitation: Treatment of Contaminated and Disturbed Land, Springer, Dordrecht, The Netherlands 2013.

Ming D.W. and Dixon J.B., Quantitative Determination of Clinoptilolite in Soils by a Cation – Exchange Capacity Method, Clay Clay Miner. 35 (1987) 463 – 468.

Misaelides P., Application of natural zeolites in environmental remediation: A short review, Microp. Mesop. Mat.144 (2011) 15–18.

Mitchell S., A.B. Pinar, J. Kenvin, P. Crivelli, J. Kärger, and J. Pérez-Ramírez, Structural analysis of hierarchically organized zeolites. Nat. Commun. 6 (2015) 8633.

Moamen O.A.A., Ismail I.M., Abdelmonem N. and Abdel Rahmana R.O., Factorial design analysis for optimizing the removal of cesium and strontium ions on synthetic nano-sized zeolite, J. Taiwan Inst. Chem. E. 55 (2015) 133 – 144.

Mohan D., Pittman C.U., Bricka J., M., Smith F., Yancey B., Mohammad J., Steele P.H., Alexandre-Franco M.F., Gomez-Serrano V. and Gong H., Sorption of arsenic, cadmium, and lead by chars produced from fast pyrolysis of wood and bark during bio-oil production, J. Colloid Interf. Sci. 310 (2007) 57-73.

Mohan D., Sarswat A., Ok Y.S. and Jr P.C., Organic and inorganic contaminants removal from water with biochar, a renewable, low cost and sustainable adsorbent–a critical review, Bioresour. Technol. 160 (2014) 191-202.

Mohan D., Sarswat A., Singh V. K., Alexandre-Franco M. and Pittman Jr C. U., Development of magnetic activated carbon from almond shells for trinitrophenol removal from water, Chem. Eng. J. 172 (2011) 1111-1125.

Molenaar S.W. and Beltrami P., Heavy metal balances of an Italian soil as affect by sewage sludge and Bordeaux mixture applications, J. Environ. Qual. 27 (1998) 828-835.

Montalvo S., Guerrero L., Borja R., Sánchez E., Milán Z., Cortés I. and Angeles de la laRubia M., Application of natural zeolites in anaerobic digestion processes: A review, Appl. Clay Sci. 58 (2012) 125 – 133.

Mørup S., Hansen M.F. and Frandsen C., Magnetic Nanoparticles, Technical University of Denmark, Kongens Lyngby, Denmark (2018) 4-7.

Moshoeshoe M., Nadiye-Tabbiruka M.S. and Obuseng V.,A Review of the Chemistry, Structure, Properties and Applications of Zeolites, Am. J. Mater. Sci., 7(2017) 196-221.

Moutsatsou A., Gregou M., Matsas D. and Protonotarios V., Washing as a remediation technology applicable in soils heavily polluted by mining-metallurgical activities, Chemosphere 63 (2006) 1632–1640.

Mumpton F.A., La rocamagica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry, P. Natl. Acad. Sci. USA (1999) 3463 – 3470.

Mumpton FA. , Natural Zeolites, in Mineralogy and Geology of Natural Zeolites, FA Mumpton, Editor. 1981, Mineralogical Society of America 1-18.

Murray H.H., Tradial and new applications for kaolin, smectite and alygorskite: a general overview, Appl. Clay Sci. 17 (2000) 207–221.

Nalbandian H., Trace Element Emissions From Coal, IEA Clean Coal Center, London, UK 2012.

Nasr J.B., Hamdi N. and Elhalouani F., Characterization of activated carbon Prepared from sludge paper for methylene blue adsorption, JMES 8 (2017) 1960-1967.

Nasr J.B., Hamdi N. and Elhalouani F., Characterization of activated carbon Prepared from sludge paper for methylene blue adsorption, JMES 8 (2017) 1960-1967.

Ngarmkam W., Sirisathitkul C. and Phalakornkule C., Magnetic composite prepared from palm shell-based carbon and application for recovery of residual oil from POME, J. Environ. Manage. 92 (2011) 472-479.

Nizami A.S., Ouda O.K.M., Rehan M., El-Maghraby A.M.O., Gardy J., Hassanpour A., Kumar S. and Ismail I.M.I., The potential of Saudi Arabian natural zeolites in energy recovery technologies, Energy 30 (2015) 1 – 10.

NJDEP,Technical Guidance on the Capping of Sites Undergoing Remediation, New Jersey Department of Environmental Protection, Trenton, NJ 2014.

Ohio EPA, Final Covers for Hazardous Waste Surface Impoundments, Waste Piles and Landfills, Ohio Environmental Protection Agency, Columbus, OH 2000.

Olexsey R.A.,Parker R.A., Current and future in situ treatment techniques for the remediation of hazardous substances in soil, sediments, and groundwater. In: Twardowska I., Allen H.E., Hδggblom M.M., Stefaniak S. (Eds.), Soil and Water Pollution Monitoring, Protection and Remediation, NATO Science Series Springer, Dordrecht, The Netherlands 69 (2006) 211–219.

Oliveira L. C. A., Rios R. V. R. A., Fabris J. D., Garg V., Sapag K. and Lago R. M., Activated carbon/iron oxide magnetic composites for the adsorption of contaminants in water, Carbon 40 (2002) 2177-2183.

Oliveira L.C., Petkowicz D.I., Smaniotto A., Pergher S.B., Magnetic zeolites: a new adsorbent for removal of metallic contaminants from water, Water Res. 38 (2004) 3699–3704.

Pen Y.P., Lopez W., Burguera J.L., Burguera M., Gallignani M., Brunetto R., Carrero P., Rondon C., Imbert F., Synthetic zeolites as sorbent material for on-line preconcentration ofcopper traces and its determination using flame atomic absorption spectrometry, Anal. Chim. Acta. 403 (2000) 249–258.

Penido E.S., Martins G.C., Mendes T.B.M., Melo L.C.A., Guimarães I.R.G. and Guilherme L.R.G., Combining biochar and sewage sludge for immobilization of heavy metals in mining soils, Ecotox. Environ. Safe 172 (2019) 326–333

Pérez-Marín A.B., Meseguer Zapata V., Ortuno J.F., Aguilar M., Sáez J. and Llorens M., Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste, J. Hazard. Mater. B, 139 (2007) 122–131.

Pezsa N. and Ailer P., Hungarian Bioethanol production from paper sludge pretreated by subcritical water, Journal of Industrial Chemistry Veszprem 39 (2011)321-324.

Pezsa N. and Ailer P., Bioethanol production from paper sludge pretreated by subcritical water, Hung. J. Ind. Chem. 39 (2011) 321-324.

Puga A.P., Melo L.C.A., Abreu C.A., Coscione A.R. and Paz-Ferreir J., Leaching and fractionation of heavy metals in mining soils amended with biochar, Soil Till. Res. 164 (2016) 25–36.

Reeves R.D., Baker A.J.M., Jaffrι T., Erskine P.D., Echevarria G. and van der Ent A., A global database for plants that hyperaccumulate metal and metalloid trace elements, New Phytol. 218 (2017) 397-400.

Rizwan M., Ali S., Qayyum M.F., Ibrahim M., Ziaurrehman M., Abbas T. and Ok Y.S., Mechanisms of biochar-mediated alleviation of toxicity of trace elements in plants: a critical review, Environ. Sci. Poll. Res. 23 (2016) 2230-2248.

Roberts K.G., Gloy B.A., Joseph S., Scott N.R. and Lehmann J., Life cycle assessment of biochar systems: Estimating the energetic, economic and climate change potential, Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 827-833.

Rodríguez P. U., Burgos A. J. and López J.S. , Activated Carbon Adsorption Series: Tertiary Treatments, Technical Sheets For Effluent Treatment Plants In Textile Industry, University of a Coruna (2015) 4-7.

Rossier M., Koehler F. M., Athanassiou E. K., Grass R. N., Aeschlimann B., Gunther D. and Stark W. J., Gold adsorption on the carbon surface of C/Co nanoparticles allows magnetic extraction from extremely 493 diluted aqueous solutions, J. Mater. Chem. 19 (2009) 8239-8243.

Rouquerol F., Rouquerol J. and Sing K., Adsorption by Powders & Porous Solids, Academic Press, 1999.

Rouquerol J., Avnir D., Fairbridge C. W., Everett D. H., Haynes J. H., Pernicone N., Ramsay J. D. F., Sing K.S.W. and Unger K.K., Recommendations for the characterization of porous solids (Technical Report), Pure Appl. Chem. 66 (1994) 1739 – 1758.

Rožić M., Cerjan-Stefanović Š., Kurajica S., Vančina V. and Hodžić E., Ammoniacal nitrogen removal from water by treatment with clays and zeolites, Water Res. 34 (2000) 3675 – 3681.

Ruíz-Baltazar A., Esparza R., Gonzalez M., Rosas G. and Pérez R, Preparation and Characterization of Natural Zeolite Modified with Iron Nanoparticles, J. Nanomater. 2015 (2015) 1-8.

Ruta L.L., Kissen R., Nicolau I., Neagoe A.D., Petrescu A.J., Bones A.M. and Farcasanu I.C., Heavy metal accumulation by Saccharomyces cerevisiae cells armed with metal binding hexapeptides targeted to the inner face of the plasma membrane, Appl. Microbiol. Biotechnol. 101 (2017) 5749–5763.

Ruthven D. M., Principle of Adsorption and Adsorption Processes, John Willey and Sons, New Jersey, NJ, USA, 1984.

Ryachi K. and Bencheikh A., Characterization of some materials applied to depollution of waste liquid, Ann. Chim. Sci. Mat. 23 (1998) 393–396.

Salem Attia T.M., Hu X.L Yin D.Q., Synthesized magnetic nanoparticles coated zeolite for the adsorption of pharmaceutical compounds from aqueous solution using batch and column studies, Chemosphere 93 (2013) 2076-2085.

Sastre I., Vicente M.A. and Lobo M.C., Behavior of cadmium and nickel in a soil amended with sewage sludge, Land Degrad. Dev. 12 (2001) 27-33.

Sawyer C., McCarty P. and Parkin G., Chemistry for Environmental Engineering and Science, McGraw-Hill, Fifth Edition, New York (2003) 99-100.

Schaecke W., Tannerberg H. and Schilling G., Behavior of heavy metals from sewage sludge in a Chernozem of the dry belt in Saxony- Anhalt/Germany, J. Plant Nutr. Soil Sc. 165 (2002) 609-617.

Sepehri A. and Mohammad-Hossein S., Effect of nitrifiers community on fouling mitigation and nitrification efficiency in a membrane bioreactor, Chem. Eng. Process - Process Intensification 128 (2018) 10-18.

Sharma R.K., Agrawal M. and Marshall F., Heavy metal contamination of soil and vegetation in suburban areas of Varanasi, India, Ecotoxicol. Environ. Saf. 66 (2007) 258–266.

Shu H.T., Li D., Scala A.A. and Ma Y.H., Adsorption of small organic pollutant from aqueous streams by aluminosilicalite- based microporous materials, Sep. Purif. Technol. 11 (1997) 27–36.

Silveira M.L.A., Alleoni L.R.F. and Guilherme L.R.G., Bio solids and heavy metals in soils, Sci. Agric. 60 (2003) 793-806.

Snoeyink V.L. and Jenkins D., Water chemistry, John Wiley and Sons, New York 1980.

Sontheimer H., Crittenden J. C. and Summers R.S., Activated carbon for water treatment, Karlsruhe: DVGW—Forschungsstelle (1988) 1-722.

Soudek P., Rodriguez I.M., Petrovα S., Song J. and Vanek T., Characteristics of different types of biochar and effects on the toxicity of heavy metals to germinating sorghum seeds, J. Geochem. Explor. 182 (2017) 157–165.

Srivastava V.V., Swamy M.M., Mall I.D., Prasad B. and Mishra I.M., Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics, Colloid Surf. A 272 (2006) 89–104.

Tajudin S.A.A., Azmi M.A.M., Nabila A.T.A., Stabilization/solidification remediation method for contaminated soil: a review, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. 136 (2016) 012-043.

Tang Y., Alam M.S., Konhauser K.O., Alessi D.S., Xu S., Tian W. and Liu Y., Influence of pyrolysis temperature on production of digested sludge biochar and its application for ammonium removal from municipal wastewater., Sci. Total Environ. 209 (2019) 927-936.

Tchobanoglous G., Wastewater engineering—treatment, disposal and reuse, Metcalf and Eddy, New York, USA: McGraw Hill, 3rd ed, 1991.

Tchounwou P.B., Yedjou C.G., Patlolla A.K., Sutton D.J., Heavy metal toxicity and the environment. In: Luch, A. (Ed.), Molecular, Clinical and Environmental Toxicology Springer, Basel, Switzerland 101 (2012) 133–164.

Tessier A., Campbell P.G.C. and Bisson M., Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, Anal. Chem. 51 (1979) 844–850.

Thompson G., Swain J., Kay M. and Forster C.F., The treatment of pulp and paper mill effluent: a review, Bioresour. Technol. 77 (2001) 275–286.

Torrents A. and Jayasundera S.,The sorption ofnon-ionic pesticides onto clays and influence ofnatural organic carbon, Chemosphere 35 (1997) 1549–1565.

Tran Y.T., Lee J., Kumar P., Kim K-H. and Lee S.S., Natural zeolite and its application in concrete composite production, Compos. Part B-Eng. 165 (2019) 354-364.

Trgo M. and Peric J., Interaction of the zeolitic tuff with Zn containing simulated pollutant solutions, J. Colloid Interf. Sci. 260 (2003) 166–175.

Ulmanu M., Mineralogy of Natural Zeolites, in Handbook of Natural Zeolites, VJ Inglezakis and Zorpas AA, Editors. 2012, Bentham Science Publishers 52-69.

USDA Organic Materials Review, Activated Charcoal Review Sheet, February 2002.

USDA, Heavy metal soil contamination, NRCS Urban Technical Note No. 3. U.S. Department of Agriculture Soil Quality Institute, Auburn, AL 2000.

Vamerali T., Bandiera M. and Mosca G., Field crops for phytoremediation of metal Contaminated land: A review, Environ. Chem. Lett. 8 (2009) 1–17.

Vasilyeva G.K., Kreslavski V.D., Oh B-T and Shea P.J., Potential of activated carbon to decrease 2,4,6--trinitrotoluene toxicity and accelerate soil decontamination, Environ. Toxicol. Chem. 20 (2001) 965-971.

Verheijen F.G.A., Jeffery S., Bastos A.C., van der Velde M. and Diafas I., Biochar application to soils - A critical scientific review of effects on soil properties, processes and functions, EUR 24099 EN, Office for the Official Publications of the European Communities 2010.

Vijayaraghavan K., Padmesh T.V.N., Palanivelu K. and Velan M., Biosorption of nickel(II) ions onto Sargassum wightii: application of two-parameter and three parameter isotherm models, J. Hazard. Mater. B 133 (2006) 304–308.

Visa M., Synthesis and characterization of new zeolite materials obtained from fly ash for heavy metals removal in advanced wastewater treatment, Powder Technol. 294 (2016) 338 – 347.

Wang S.,Sun H. and Tadè M.O., Adsorptive remediation of environmental pollutants using novel graphene-based nanomaterials, Chem. Eng. J. 226 (2013) 336-347.

Webber T.W. and Chakkravorti R.K., Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorbers, AlChE J. 20 (1974) 228–238.

Weckhuysen B.M. and Yu J., Recent advances in zeolite chemistry and catalysis, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7022-7024.

Wei Y., Parmentier T.E., de Jong K.P. and Zečević J., Tailoring and visualizing the pore architecture of hierarchical zeolites, Chem. Soc. Rev. 44 (2015) 7234-7261.

Widiastuti N., Wu H., Ang H.M. and Zhang D., Removal of ammonium from grey water using natural zeolite, Desalination 277 (2011) 15-23.

Widiastuti N., Wu H., Ang M. and Zhang D., The potential application of natural zeolite for greywater treatment**,** Desalination 218 (2008) 271–280.

Xu X., Cao X., Zhao L., Wang H., Yu H. and Gao B., Removal of Cu, Zn, and Cd from aqueous solutions by the dairy manure-derived biochar, Environ. Sci. Pollut. R. 20 (2013) 358-368.

Yadav K.K., Gupta N., Kumar V. and Singh J.K., Bioremediation of heavy metals from contaminated sites using potential species: a review, Indian J. Environ. Prot. 37 (2017a) 65–84.

Yaman S., Pyrolysis of biomass to produce fuels and chemical feedstocks, Energ. Convers. Manage. 45 (2004) 651-671.

Yang N., Zhu S., Zhang D. and Xu S., Synthesis and properties of magnetic Fe3O4-activated carbon nanocomposite particles for dye removal, Mater. Lett. 62 (2008) 645-647.

Yang X., Xu G., Yu H. and Zhang Z., Preparation of ferric-activated sludge-based adsorbent from biological sludge for tetracycline removal, Bioresour. Technol. 211 (2016) 566–573.

Yang Z., Dong C., Chen C., Sheu Y. and Kao C., Using poly-glutamic acid as soil-washing agent to remediate heavy metal-contaminated soils, Environ. Sci. Pollut. R. (2017) 5231–5242.

Zhang F., Wang X., Xionghui J. and Ma L., Efficient arsenate removal by magnetite-modified water hyacinth biochar, Environ. Pollut. 216 (2016) 575-583.

Zhang J., Bai S., Chen Z., Wang Y., Dong L., Zheng H., Cai F. and Hong M., Core–shell zeolite Y with ant- nest like hollow interior constructed by amino acids and enhanced catalytic activity, J. Mater. Chem. A 5 (2017) 20757-20764.

Zhang X., Wang H., He L., Lu K., Sarmah A., Li J., Bolan N.S., Pei J. and Huang H., Using biochar for remediation of soils contaminated with heavy metals and organic pollutants, Environ. Sci. Pollut. R. 20 (2013) 8472-8483.

Zheng W., Guo M., Chow T., Bennett D.N. and Rajagopalan N., Sorption properties of greenwaste biochar for two triazine pesticides, J. Hazard Mater. 181 (2010) 121-126.

Zhu G., Guo Q., Yang J., Zhang H., Wei R., Wang C., Peters M., Zhou X. and Yang J., Washing out heavy metals from contaminated soils from an iron and steel smelting site, Front. Env. Sci. Eng. 9 (2015) 634–641.

Zimmerman A.R., Abiotic and microbial oxidation of laboratory-produced black carbon (biochar), Environ. Sci. Technol. 44 (2010) 1295-1301.

Zimmerman J.R., Ghosh U., Millward R.N., Bridges T.S. and Luthy R.G., Addition of carbon sorbents to reduce PCB and PAH bioavailability in marine sediments: physicochemical tests, Environ. Sci. Technol. 38 (2004) 5458-5464.

Ανδρίτσος Ν., Προσρόφηση (adsorption), Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, ΜΜ900 Τεχνολογία Βιομηχανικής Αντιρρύπανσης.

Βλεσσίδης Α.Γ., Αναλυτικές Τεχνικές Χαρακτηρισμού στερεών και εφαρμογές, Πανεπιστημιακές παραδόσεις, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Τμήμα Χημείας, Ιωάννινα (2015) 131-185.

Γεντεκάκης Ι., Φυσικές Διεργασίες: Ανάλυση και Σχεδιασμός, Εκδόσεις Κλειδαριθμός, Χανιά, 2010.

Διαμαντόπουλος Ε., Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2007.

Καρασαββίδης Χ.Η., Πτυχιακή διατριβή, Κινητική και Θερμοδυναμική Μελέτη της προσρόφησης χρωστικών από οξείδια του σιδήρου, αργιλοπυριτικά ορυκτά και ανθρακούχα υλικά, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Βόλος 2014.

Κιτσοπάνου Κ., Διαχείριση υγρών αποβλήτων στο Νομό Αιτωλοακαρνανίας, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, Τμήμα Μηχανικών Χωροταξίας Πολεοδομίας και Περιφερειακής Ανάπτυξης, Βόλος (2013) 15-16.

Κούγκολος Α., Εισαγωγή στη Περιβαλλοντική Μηχανική, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2005.

Λέκκα Α-Θ, Επεξεργασία υγρών αποβλήτων-Περιγραφή και Λειτουργία Μονάδας Επεξεργασίας Λυμάτων Ιωαννίνων, Τεχνολογικό Εκπαιδευτικό Ίδρυμα Κρήτης, Σχολή Τεχνολογικών Εφαρμογών, Τμήμα Μηχανολογίας, Ηράκλειο (2013) 21-25.

Μαγγόλης Α., Διπλωματική εργασία: Εκρρόφηση φωσφόρου από βιεξανθράκωμα (biochar), Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εργαστήριο Τεχνολογίας και Διαχείρησης Περιβάλλοντος (2014) 22-37.

Μαγιάφα Μ. Π., Πτυχιακή Εργασία: Εφαρμογή της Ισόθερμης Freundlich στην Προσρόφηση Κατιοντικών Χρωμάτων από Αργιλοπυριτικά υλικά, Τ.Ε.Ι. Πειραιά, Τμήμα Κλωστοϋφαντουργίας, Τομέας Βαφικής, Αθήνα (2009) 27-28.

Μαρκαντωνάτος Γ., Επεξεργασία και διάθεση υγρών αποβλήτων, Αθήνα 1990.

Νταρακάς Ε., Τμήμα Πολιτικών Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, Σημειώσεις: Τεχνική Περιβάλλοντος Ενότητα 13: Επεξεργασία ιλύος ,2010.

Ρίζου Ζ., Διπλωματική Εργασία: Προσρόφηση Οργανικών Ουσιών Αναδυόμενου Ενδιαφέροντος σε δείγματα ενεργού άνθρακα, Πολυτεχνείο Κρήτης, Σχολή Μηχανικών Περιβάλλοντος, 2015.

Σδούκος Α. Θ. και Πομώνης Φ.Ι., ΧΗΜΙΚΕΣ ΔΙΕΡΓΑΣΙΕΣ ΤΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη 2010, σελ.159.

Σδούκος Α.Θ. και Πομώνης Φ.Ι., Χημικές Διεργασίες της Χημικής Τεχνολογίας, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, 1992.

Στάμου Α., Βιολογικός Καθαρισμός Αστικών Αποβλήτων, εκδόσεις Παπασωτηρίου, 2η έκδοση (2004) 23-37.

Τριανταφυλλίδης Κ.Σ., Προσρόφηση αερίων – Προσδιορισμός ειδικής επιφάνειας πορώδων υλικών με τη μέθοδο BET, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης.

Περίληψη

Στην μεταπτυχιακή αυτή εργασία μελετήθηκαν 4 μαγνητικά προσροφητικά υλικά ως προς την ικανότητα τους να απομακρύνουν ανόργανους και οργανικούς ρύπους από λυματολάσπη. Για τον λόγο αυτό συντέθηκαν, μέσω αλκαλικής υδρόλυσης αλάτων του δισθενούς και τρισθενούς σιδήρου μαγνητικά υλικά με οργανική και ανόργανη μήτρα υποστρώματος και συγκεκριμένα μαγνητικός ενεργός άνθρακας (MAC), μαγνητικό βιοεξανθράκωμα (MBC), μαγνητικά νανοσωματίδια (MNPs) και μαγνητικός ζεόλιθος (MZ) (συνθετικός: Να-Χ και φυσικός: κλινοπτιλόλιθος). Τα υλικά χαρακτηρίστηκαν με φασματοσκοπία υπερύθρου (ATR-IR), περίθλαση ακτίνων Χ (XRD) και φασματοσκοπία φθορισμού ακτίνων Χ (XRF) και στη συνέχεια μελετήθηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου, για 6 κατιόντα μετάλλων (Zn^{+2} ,Cu^{+2},Cr^{+3},Ni^{+2},Cd^{+2} και Pb^{+2}) και 6 οργανικές ενώσεις που ανήκουν στην γενική κατηγορία των αντηλιακών ενώσεων (δηλαδή το 2-αιθυλο-εξυλ- 4-(-διμεθυλ-αμινο) βενζοϊκό οξύ ή (αιθυλ-εξυλ PABA) (EDP), το ισοάμυλο 4-μεθοξυκινναμικό (IMC), το 2-αιθυλεξυλ-2-κυανο -3,3 –διφαινυλακρυλικό (οκτοκρυλένιο) (OCR), το 2-αιθυλεξυλο- 4-μεθοξυ κινναμωμικό (EMC) και η 3- (4-μεθυλο-βενζυλιδενίου) καμφορά (MBC)). Η προσροφητική ικανότητα των υλικών μελετήθηκε σύμφωνα με τα μοντέλα προσρόφησης Langmuir και Freundlich. Έπειτα αυτά τα μαγνητικά υλικά χρησιμοποιήθηκαν για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από λυματολάσπη σε πειράματα στατικής αποκατάστασης αλλά και σε δοκιμές έκπλυσης. Ο ποσοτικός προσδιορισμός των μετάλλων πραγματοποιήθηκε με φασματοφωτόμετρο ατομικής απορρόφησης με φλόγα ή φούρνο γραφίτη ενώ ο προσδιορισμός των οργανικών ενώσεων πραγματοποιήθηκε με υγρή χρωματογραφία υψηλής απόδοσης (HPLC) με ανιχνευτή UV. Από την μελέτη προέκυψε ότι το MAC και το MBC είναι πολύ καλά προσροφητικά υλικά για τις οργανικές ενώσεις που μελετήθηκαν παραπάνω, ενώ ο ζεόλιθος έχει καλή προσροφητική ικανότητα για τα προαναφερθέντα μέταλλα και ιδιαίτερα για το μόλυβδο.

Abstract

In this postgraduate work, 4 magnetic adsorbents were studied for their ability to remove inorganic and organic pollutants from sludge. For this reason, magnetic materials with organic and inorganic substrate matrix like the magnetic activated carbon (MAC), magnetic biochar (MBC), magnetic nanoparticles (MNPs) and magnetic zeolite (MZ) (synthetic: Na-X and natural: clinoptilolite) were synthesized by alkaline hydrolysis of the divalent and trivalent iron salts. The characterization of these materials was performed by Fourier transform infrared (AFT-IR), X-ray diffraction (XRD) and X-ray fluorescence spectroscopy (XRF). Then the adsorption isotherms were studied by intermittent experiments for 6 metal cations (Zn^{+2}, Cu^{+2}, Cr^{+3}, Ni^{+2}, Cd^{+2} και Pb^{+2}) and 6 organic compounds belonging to the general category of sunscreen compounds (i.e. 2-ethylhexyl-4 - (- dimethyl-amino) benzoic acid or (ethylhexyl PABA) (EDP), isoamyl 4-methoxycinnamate (IMC), 2-ethylhexyl-2-cyano-3,3-diphenylacrylate (OCR), 2-ethylhexyl-4-methoxy cinnamomate (EMC) and 3- (4-methylbenzylidene) camphor (MBC). The adsorption capacity of the materials was studied according to Langmuir and Freundlich adsorption models. These magnetic materials were then used to remove heavy metals from sewage sludge in static restoration experiments as well as in leaching tests. The quantification of metals was carried out by atomic absorption spectrophotometer with flame or graphite furnace while the determination of organic compounds was performed by high performance liquid chromatography (HPLC) with a UV detector. The study showed that MAC and MBC are very good adsorbents for the organic compounds which studied above, whereas zeolite has good adsorption capacity for the above mentioned metals and especially for lead.