



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**  
**ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ**

**ΠΟΙΟΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΓΙΑ ΤΗ ΔΥΝΑΤΟΤΗΤΑ ΧΡΗΣΗΣ  
ΕΛΛΗΝΙΚΩΝ ΛΙΓΝΙΤΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΜΕΣΩΝ ΣΕ  
ΠΡΟΣΟΜΕΙΩΜΕΝΟ ΑΣΤΙΚΟ ΛΥΜΑ**

**ΓΙΩΡΓΟΣ ΦΟΥΝΤΟΥΛΗΣ**

**ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**Β. ΓΚΕΚΑΣ (Επιβλέπων)**  
**Ν. ΠΑΣΑΔΑΚΗΣ**  
**Θ. ΤΣΟΥΤΣΟΣ**

**ΧΑΝΙΑ ΦΛΕΒΑΡΗΣ 2006**



Εισαγωγή.....	6
2 Αστικά λύματα.....	7
2.1 Εισαγωγή.....	7
2.2 Τα συστατικά των αστικών λυμάτων.....	8
2.3 Φυσικές Ιδιότητες .....	8
2.4 Χημικές Ιδιότητες .....	8
2.4.1 pH.....	9
2.4.2 Νιτρικά.....	9
2.4.3 Πηγές των Νιτρικών .....	9
2.4.4 Μορφές των Νιτρικών .....	10
2.4.5 Φώσφορος .....	10
2.4.6 Οργανικά συστατικά .....	11
2.5 Η σύσταση των αστικών λυμάτων σε συστήματα συλλογής.....	12
2.6 Η αντιμετώπιση των λυμάτων .....	13
2.7 Ο ρόλος της προσρόφησης στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων .....	14
3 Νομοθεσία.....	16
3.1 Εισαγωγή.....	16
3.2 Ντιρεκτίβα 91/271/EEC.....	17
3.2.1 Κριτήρια για την αναγνώριση μιας περιοχής ως ευαίσθητης και λιγότερο ευαίσθητης για ευτροφισμό .....	20
4 Περιβαλλοντικές χρήσεις Γαιανθράκων .....	21
4.1 Εισαγωγή.....	21
4.2.1 Τεχνολογίες προσρόφησης αερίων .....	25
4.2.2 Καθαρισμός του αέρα .....	25
4.3 Τεχνολογίες προσρόφησης υδατικής ρύπανσης .....	26
4.3.1 Βιολογικοί Καθαρισμοί .....	27
4.4 Εμπορικές εφαρμογές .....	29
5. Προσρόφηση.....	32
5.1 Εισαγωγή.....	32
5.2 Βασικές Αρχές Προσρόφησης .....	33
5.2.1. Προσδιορισμός της απόδοσης της προσρόφησης.....	36
5.3 Τύποι προσροφητών .....	37
5.4 Ενεργοποιημένος άνθρακας.....	38
5.5 Ιστορική Αναδρομή των ανθράκων ως προσροφητικών μέσων.....	39
5.6 Κατηγοριοποίηση Ενεργοποιημένων Ανθράκων .....	40
5.7 Ειδική Επιφάνεια και Μέγεθος Πόρων.....	40

5.8 Η Δομή του Ενεργοποιημένου Άνθρακα .....	41
5.9 Χημεία Επιφανειών.....	43
5.10 Παραγωγή του Ενεργοποιημένου Άνθρακα .....	44
5.10.1 Ανθρακοποίηση .....	44
5.10.2 Ενεργοποίηση .....	45
5.10.3 Χημική Ενεργοποίηση .....	46
5.10.4 Φυσική Ενεργοποίηση .....	46
6. Προέλευση Γαιανθράκων-Ανθρακοπετρογραφική Ανάλυση.....	48
6.1. Προέλευση Γαιανθράκων .....	48
6.2. Ο σχηματισμός της Τύρφης .....	50
6.2.1. Γεωλογική θεώρηση .....	50
6.2.2. Βιοχημική και Γεωχημική θεώρηση της τυρφοποίησης.....	51
6.3. Ενανθράκωση .....	54
6.4. Κατηγορίες Γαιανθράκων .....	56
6.5. Μακροσκοπική Πετρογραφική Σύσταση των Γαιανθράκων- Λιθότυποι.....	61
6.6. Μικροσκοπική Πετρογραφική Σύσταση των Γαιανθράκων.....	64
7. Πειραματική διαδικασία .....	68
7.1. Εισαγωγή .....	68
7.2. Διαδικασία Ενεργοποίησης.....	69
Μεθοδολογία εκτέλεσης πειραμάτων φυσικής ενεργοποίησης με CO <sub>2</sub> .....	69
8. Αποτελέσματα.....	70
9. Συζήτηση.....	95
9.1 Εισαγωγή.....	95
9.2 Σύγκριση των δειγμάτων των ενεργοποιημένων λιγνιτών στις παραμέτρους q COD, q Total P, q Total N και pH ως προς το δείγμα A.C. ....	96
9.3 Σύγκριση της απόδοσης των ενεργοποιημένων λιγνιτών με κάψουλα ενεργοποιημένου άνθρακα του εμπορίου (Pall Corporation- Carbon Capsule) .....	102
9.4 Σύγκριση απόδοσης μεταξύ ενεργοποιημένων και μη-ενεργοποιημένων λιγνιτών στην προσρόφηση του COD (q COD), στην προσρόφηση του Total P (q Total P) και του Total N (q Total N).....	110
9.5 Συσχέτιση SSA με τα q COD, q Total P και q Total N .....	115
Ποριγγελνίτης .....	119
9.6 Το pH και ο μηχανισμός της προσρόφησης .....	120
10. Συμπεράσματα –περαιτέρω ανάλυση .....	124
11. Παράρτημα.....	126
11.1 Αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού του COD .....	126

11.2.	Αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού του ολικού αζώτου (Total N).....	129
11.3	Αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού του ολικού φωσφόρου (Total P).....	132
12 .	Βιβλιογραφία .....	138

## Εισαγωγή

Η εργασία έχει στόχο να συνεισφέρει στην κατεύθυνση αντιμετώπισης των προβλημάτων στις σχέσεις ανθρώπου-φύσης που γεννιούνται από τη βιομηχανική ανάπτυξη και πιο συγκεκριμένα στην επίλυση του προβλήματος της αντιμετώπισης των αστικών λυμάτων. Έτσι επιχειρείται μια μελέτη για τη δυνατότητα χρήσης ελληνικών λιγνιτών όχι όπως συνήθως ξέραμε μέχρι σήμερα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας, αλλά σε ένα διαφορετικό πεδίο για τα ελληνικά δεδομένα, αυτό της περιβαλλοντικής τους χρήσης.

Η ποιοτική αυτή μελέτη περιλαμβάνει την εργαστηριακή εξέταση δεκατριών δειγμάτων λιγνιτών από ισάριθμα μέρη της χώρας όπου εξετάζεται η δυνατότητά τους μετά από μια διαδικασία ενεργοποίησης να προσροφούν τα οργανικά και τα θρεπτικά συστατικά (άζωτο και φώσφορο) ενός προσομοιωμένου αστικού λύματος. Τα εργαστηριακά πειράματα πραγματοποιήθηκαν με δωδεκάωρη εφαρμογή του προσομοιωμένου αστικού λύματος σε ρευστή κλίνη πληρωμένη με το εκάστοτε δείγμα ενεργοποιημένου λιγνίτη και την αναλυτική μέτρηση σε τακτά χρονικά διαστήματα των τιμών του COD, του Total P, Total N και του pH προκειμένου να γίνει μια συγκριτική μελέτη της απόδοσής τους. Για να υπάρχει μέτρο της απόδοσής τους, αυτές συγκρίθηκαν με την απόδοση ενεργοποιημένου άνθρακα του εμπορίου και με κάψουλα πληρωμένη με ενεργό άνθρακα που χρησιμοποιείται σε εργαστηριακές εφαρμογές αφότου η απόδοση των τελευταίων μετρήθηκε μετά από ανάλογα πειράματα. Επιπλέον έγινε μια σύγκριση της απόδοσης των ίδιων δειγμάτων λιγνιτών πριν και μετά την ενεργοποίησή τους. Τέλος στην προσπάθειά μας να ερευνήσουμε το μηχανισμό της προσρόφησης έγινε μια πρώτη προσπάθεια να προσδιορίσουμε τη σχέση της ειδικής επιφάνειας με τις αποδόσεις της προσρόφησης.

Συμπερασματικά σημειώνουμε την δυνατότητα χρήσης τελικά των λιγνιτών στην αντιμετώπιση αστικών λυμάτων, την ανάγκη παραπάνω διερεύνησης των μηχανισμών της προσρόφησης, την εξέταση των τεχνολογικών δυνατοτήτων των λιγνιτών με βάση τη μικροσκοπική και μακροσκοπική σύστασή τους, αλλά και την εξέταση για τυχόν ανεπάρκειες που προκύπτουν από τη χρήση προσομοιωμένου αστικού λύματος

## 2 Αστικά λύματα

### 2.1 Εισαγωγή

Θα γίνει αναφορά στα αστικά λύματα, στη σύστασή τους και στη συνέχεια στους τρόπους αντιμετώπισής τους. Με τον τρόπο αυτό είναι επιβαλλόμενο να βρεθεί το πεδίο εφαρμογής και υλοποίησης της προσρόφησης πάνω σε ενεργό άνθρακα που αποτελεί αντικείμενο της παρούσας εργασίας. Βέβαια μέχρι την εφαρμογή σε πραγματικές συνθήκες υπάρχει απόσταση μια και στα πειράματα που πραγματοποιήσαμε έγινε χρήση προσομοιωμένου αστικού λυμάτων. Όμως αυτό δεν καταργεί τα γενικά χαρακτηριστικά των αστικών λυμάτων.

Τα τελευταία χρόνια η σύσταση των αστικών αποβλήτων γίνεται ολοένα και πιο πολύπλοκη, γεγονός που επιβάλει και μια πιο ενδελεχή μελέτη των λυμάτων. Είναι χαρακτηριστικό ότι ενώ πριν το 1940 στις Η.Π.Α τα αστικά λύματα παράγονταν στη μεγάλη πλειοψηφία από οικίες, η εκτεταμένη βιομηχανική ανάπτυξη που ακολούθησε τροποποίησε δραματικά αυτήν την κατάσταση φέρνοντας στο πρώτο επίπεδο τη συνεισφορά της βιομηχανίας στα αστικά λύματα. [Metcalf & Eddy: Wastewater engineering-Treatment and Reuse Ch.1, page 9, 2003].

. Οι ποσότητες βαρέων μετάλλων και οργανικών συνθετικών ενώσεων που παράγονται από βιομηχανικές δραστηριότητες έχουν αυξηθεί ώστε κάθε χρόνο να προστίθενται 10.000 νέες ενώσεις στα αστικά λύματα. Η κατεύθυνση αυτή ισχύει και στην Ευρώπη και με άλλη ένταση και στην Ελλάδα. [Metcalf & Eddy: Wastewater engineering-Treatment and Reuse Ch.1, 2003].

Με τον όρο αστικό λύμα, αναφέρονται τα συστατικά εκείνα που δημιουργούν τη ροή λυμάτων από μια κοινότητα βάση ενός συστήματος συλλογής και η οποία περιλαμβάνει:

1. Οικιακά λύματα. Τα λύματα που εκρέουν από οικίες και από εμπορικές, δημόσιες και άλλες εγκαταστάσεις
2. Βιομηχανικά λύματα. Λύματα στα οποία κυριαρχούν απόβλητα μετά από βιομηχανική δραστηριότητα.
3. Διήθηση/Εισροή. Η διήθηση περιλαμβάνει εξωτερικά νερά τα οποία εισέρχονται στο σύστημα συλλογής από ενώσεις με διαρροή, σπασίματα και ραγίσματα ή από πορώδη τοιχώματα. Η εισροή περιλαμβάνει το νερό της βροχής που εισέρχεται στο σύστημα συλλογής από λεκάνες συλλογής όμβριων υδάτων και από αποχετεύσεις.
4. Νερό της βροχής που προέρχεται από βροχοπτώσεις και το λιώσιμο των πάγων.

## **2.2 Τα συστατικά των αστικών λυμάτων**

Τα αστικά λύματα χαρακτηρίζονται με βάση όρους της φυσικής, χημικής και βιολογικής τους σύνθεσης. Πρέπει να αναφερθεί ότι πολλές από τις φυσικές, χημικές και βιολογικές τους ιδιότητες συσχετίζονται μεταξύ τους. Για παράδειγμα η θερμοκρασία του λύματος επηρεάζει τη βιολογική δραστηριότητα αλλά και τα διαλυμένα αέρια σε αυτό. Επομένως, προκειμένου να εξαχθούν κατά το δυνατό ασφαλέστερα αποτελέσματα ως προς τους λιγνίτες που εξετάζονται, πρέπει η προσομοίωση να πληροί αυστηρές προδιαγραφές. Αυτές ορίζονται αφενός από την ανάγκη να σταθεροποιήσουμε ένα τόσο ευμετάβλητο και πολύπλοκο αντικείμενο όπως είναι τα αστικά λύματα και αφετέρου από την κατά το δυνατόν προσέγγιση της πραγματικότητας στο πεδίο του αστικού λύματος έτσι ώστε τα αποτελέσματα μας να είναι τελικά εφαρμόσιμα.

## **2.3 Φυσικές Ιδιότητες**

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες των αστικών λυμάτων αφορούν στα ολικά στερεά που περιέχουν, τα οποία προέρχονται από τη διαλυμένη και την επιπλέουσα ύλη, την ύλη που έχει καθιζάνει και τα κολλοειδή. Άλλα σημαντικά φυσικά χαρακτηριστικά είναι η κατανομή μεγέθους των σωματιδίων, η θολερότητα, το χρώμα, η διαπερατότητα, η αγωγιμότητα, η πυκνότητα, το ειδικό βάρος.. Η απουσία ολικών στερεών στο προσομοιωμένο αστικό λύμα κρίνεται αρνητικά ως προς την προσπάθεια να προσεγγιστεί κατά το δυνατόν καλύτερα ένα λύμα πεδίου. Για παράδειγμα η απουσία στο προσομοιωμένο αστικό λύμα ποσοτήτων σωματιδίων με διαφορετικά μεγέθη μάλλον ευνοεί την προσρόφηση.

## **2.4 Χημικές Ιδιότητες**

Τα χημικά συστατικά των αστικών λυμάτων χωρίζονται στα ανόργανα και στα οργανικά. Τα ανόργανα χημικά συστατικά περιλαμβάνουν τα θρεπτικά (N και P), τα μη μεταλλικά συστατικά, τα μέταλλα και αέρια. Τα οργανικά συστατικά των αστικών λυμάτων χωρίζονται στα συσσωματώματα και στις απλές οργανικές ενώσεις. Τόσο τα συσσωματώματα οργανικών ενώσεων όσο και οι απλές οργανικές ενώσεις παρουσιάζουν μεγάλο ενδιαφέρον στην επεξεργασία, στη διάθεση και στην επαναχρησιμοποίηση των λυμάτων. Στην περίπτωση μας δεν θα ασχοληθούμε με την σύσταση των λυμάτων σε μέταλλα, χλωρίδια, θείο, άλλα μη οργανικά συστατικά και αέρια. Θα αναπτύξουμε την σύσταση όμως σε θρεπτικά και τα επίπεδα του pH μιας και αυτά μελετάμε.



### 2.4.1 pH

Η συγκέντρωση ιόντων υδρογόνου είναι μια σημαντική παράμετρος ποιότητας τόσο για τα φυσικά νερά όσο και για τα λύματα. Το εύρος του pH στο οποίο είναι δυνατή η ζωή των περισσότερων έμβιων όντων είναι αρκετά στενό (τυπικά μεταξύ 6 και 9). Λύματα με υπερβολικά υψηλές τιμές συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου (ιδιαίτερα χαμηλό pH) είναι δύσκολο να αντιμετωπιστούν με βιολογικά μέσα, και αν το pH δεν μειωθεί πριν την τελική εκβολή τους, η εκροή των λυμάτων θα μεταβάλει σημαντικά την ισορροπία στα φυσικά νερά. Για εκροές αστικών λυμάτων μετά την επεξεργασία τους οι επιτρεπόμενες τιμές pH κυμαίνονται μεταξύ 6.5 και 8.5. Στην περίπτωση των πειραμάτων της εργασίας, οι τιμές pH του προσομοιωμένου λύματος είναι πριν την έναρξη της διαδικασίας της προσρόφησης λίγο πάνω από την τιμή 4, γεγονός που μαρτυρά ένα επιβαρημένο αστικό λύμα.

### 2.4.2 Νιτρικά

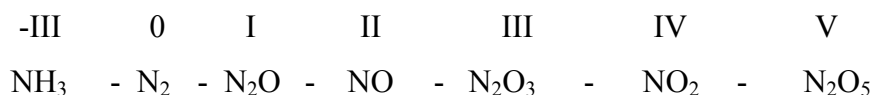
Το άζωτο και ο φώσφορος είναι απαραίτητα στοιχεία για την ανάπτυξη των μικροοργανισμών, των φυτών και των ζώων και είναι γνωστά ως θρεπτικά. Άλλα στοιχεία σε μικρές ποσότητες είναι επίσης απαραίτητα για τη βιολογική ανάπτυξη όπως ο σίδηρος, αλλά το άζωτο και ο φώσφορος έχουν τη μεγαλύτερη σπουδαιότητα. Επειδή τα νιτρικά είναι απαραίτητα στην σύνθεση πρωτεϊνών, τα επίπεδα των νιτρικών πρέπει να είναι γνωστά τα επίπεδα τους για να είναι εφικτή η εκτίμηση του βαθμού επεξεργασίας που πρέπει να υποστεί μια εισροή αστικού λύματος. Ανεπαρκείς ποσότητες νιτρικών μπορεί να καθιστούν αναγκαία την προσθήκη επιπλέον ποσοτήτων σε μια βιολογική επεξεργασία. Στα νερά όμως που θα δεχτούν τις εκροές της επεξεργασίας των λυμάτων είναι απαραίτητος ο έλεγχος του ευτροφισμού και της ανάπτυξης των άλγεων. Αυτό γίνεται με τη μείωση των επιπέδων των νιτρικών στα λύματα πριν την τελική εκβολή τους.

### 2.4.3 Πηγές των Νιτρικών

Οι κύριες πηγές των νιτρικών είναι (1) τα νιτρικά φυτικής και ζωικής προέλευσης, (2) το Νιτρικό Νάτριο (sodium nitrate- $\text{NaNO}_3$ ) και το (3) ατμοσφαιρικό άζωτο. Η μεγαλύτερη πηγή αζώτου από τις τρεις είναι η πρώτη. Στην περίπτωση του προσομοιωμένου αστικού λύματος που χρησιμοποιούμε το άζωτο προέρχεται από την ουρία  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$  που έχουμε εμείς προσθέσει.

#### 2.4.4 Μορφές των Νιτρικών

Η χημεία των νιτρικών είναι περίπλοκη εξαιτίας του διαφορετικού επιπέδου οξείδωσης που μπορεί να βρίσκονται οι νιτρικές ενώσεις και από το γεγονός ότι το επίπεδο αυτό οξείδωσης δεν παραμένει σταθερό αλλά εξαιτίας της επίδρασης μικροοργανισμών μπορεί να μεταβάλλεται. Τα διαφορετικά είδη νιτρικών με βάση την οξείδωση που έχουν υποστεί είναι τα εξής:



Οι πιο συνηθισμένες και οι πιο σημαντικές μορφές νιτρικών στα αστικά λύματα είναι η αμμωνία (NH<sub>3</sub>, -III), το ιόν αμμωνίου (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, -III), το αέριο άζωτο (N<sub>2</sub>, 0), τα νιτρώδη ιόντα (NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, +III) και τα νιτρικά ιόντα (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, +V). Η συνηθέστερη κατάσταση οξείδωσης του αζώτου στις περισσότερες ενώσεις των αστικών λυμάτων είναι η -III.

Στην περίπτωση του προσομοιωμένου αστικού λύματος των πειραμάτων συναντώνται τα ιόντα NH<sub>2</sub><sup>-</sup> που προέρχονται από την ποσότητα της αμμωνίας (NH<sub>2</sub>-CO-NH<sub>2</sub>), όπου επίσης το σθένος οξείδωσης του αζώτου είναι το -III, γεγονός θετικό μιας και προσομοιώνει το γενικότερο κανόνα που αναφέραμε παραπάνω.

Το ολικό άζωτο, στην περίπτωση του πραγματικού λύματος είναι το άθροισμα όλων των παραπάνω μορφών (οργανικού αζώτου, αμμωνίας, νιτρωδών και νιτρικών ιόντων), στην περίπτωση όμως ταυτίζεται με τα ιόντα NH<sub>2</sub><sup>-</sup>.

Τέλος πρέπει να επισημανθεί ότι οι ποσότητες των ιόντων NH<sub>2</sub><sup>-</sup> επηρεάζονται με τη μεταβολή του pH. Το ιόν NH<sub>2</sub><sup>-</sup> σε υδατικό διάλυμα βρίσκεται με τη μορφή αμμωνίας (NH<sub>3</sub>) και NH<sub>2</sub><sup>-</sup> σύμφωνα με την αντίδραση ισορροπίας:



Κατά τη διάρκεια της προσρόφησης το pH αυξάνεται, δηλαδή τα H<sup>+</sup> μειώνονται και επομένως η ισορροπία μετατοπίζεται προς τα δεξιά. Το γεγονός αυτό επηρεάζει το μηχανισμό της προσρόφησης.

#### 2.4.5 Φώσφορος

Ο φώσφορος είναι επίσης σημαντικός στην ανάπτυξη αλγών και άλλων βιολογικών οργανισμών. Εξαιτίας όμως φαινομένων ευτροφισμού και της υπερβολικής

ανάπτυξης επικίνδυνων αλγών στα επιφανειακά νερά, είναι ανάγκη να ελεγχθεί η ποσότητα του φωσφόρου σε αυτά. Ο φώσφορος προέρχεται από βιομηχανικές, οικιακές και φυσικές πηγές. Τα αστικά λύματα είναι δυνατόν να περιέχουν από 4 έως 16 mg/l ολικού φωσφόρου.

Οι συνήθεις μορφές φωσφόρου που απαντώνται στα λύματα περιλαμβάνουν τα ορθοφωσφορικά, τα πολυφωσφορικά και τον οργανικό φώσφορο. Τα ορθοφωσφορικά για παράδειγμα  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  είναι οι κύριες μορφές που συμμετέχουν στους βιολογικούς μεταβολισμούς. Τα πολυφωσφορικά είναι εκείνα τα μόρια με δύο ή περισσότερα άτομα φωσφόρου, άτομα οξυγόνου και σε μερικές περιπτώσεις υδρογόνου που συνδυάζονται σε ένα πιο πολύπλοκο μόριο. Ο φώσφορος με οργανικούς δεσμούς στα λύματα είναι μικρότερης συνήθως σημασίας στα οικιακά λύματα, αλλά μπορεί να έχει μεγαλύτερη βαρύτητα σε βιομηχανικά λύματα και στη λάσπη των λυμάτων.

Στην περίπτωση του προσομοιωμένου λύματος που χρησιμοποιείται στα πειράματα περιέχονται μόνο τα ορθοφωσφορικά, από την ποσότητα του δισόξινου φωσφορικού καλίου ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ) που έχουμε προσθέσει. Το γεγονός αυτό επιβάλει και την επέκταση της μελέτης στις υπόλοιπες μορφές φωσφόρου, όσο και αν η «εκπροσώπηση» των ορθοφωσφορικών μπορεί να θεωρηθεί ένα καλός δείκτης για την ποιοτική μελέτη των λιγνιτών στην προσρόφηση.

#### 2.4.6 Οργανικά συστατικά

Οι οργανικές ενώσεις στα λύματα παράγονται από ένα συνδυασμό ατόμων άνθρακα, υδρογόνου, οξυγόνου και αζώτου σε κάποιες περιπτώσεις. Στα λύματα η οργανική ύλη τυπικά αποτελείται από πρωτεΐνες (40% με 60%), υδρογονάνθρακες (25% με 50%) και από λίπη και έλαια (8% με 12%). Η ουρία, το βασικό συστατικό της ουρίνης, είναι ένα άλλο σημαντικό οργανικό συστατικό που απαντάται στα φρέσκα λύματα και όχι στα λιγότερο φρέσκα εξαιτίας της γρήγορης αποσύνθεσής της. Μαζί με τα παραπάνω συστατικά στα λύματα περιέχονται και ένας μεγάλος αριθμός μικρών ποσοτήτων συνθετικών οργανικών μορίων, η δομή των οποίων ξεκινά από απλά έως εξαιρετικά πολύπλοκα επίπεδα.

Για να γίνει η προσομοίωση των οργανικών συστατικών των αστικών λυμάτων έχουν προστεθεί στο διάλυμα που χρησιμοποιούμε ζάχαρη, πεπτόνη, οξικό οξύ αλλά και ουρία. Αν και ως προς την ολική σύσταση σε οργανικές ενώσεις η προσομοίωση είναι επαρκής εντούτοις δεν λαμβάνει υπόψη τις ειδικές ιδιότητες κάποιων ιδιαίτερων

οργανικών ενώσεων όπως είναι τα VOC's (Volatile Organic Compounds), τα THM's (Trihalomethanes), οι φαινόλες, τα πολυχλωριομένα διφαινύλια (PCB's, Polychlorinated Bisphenyls), οι πολυαρωματικοί υδρογονάνθρακες (PAH's, Polynuclear aromatic hydrocarbons), κ.α. Περαιτέρω έρευνα είναι ανάγκη να γίνει πάνω στην προσρόφηση των λιγνιτών με αναφορά όλες αυτές τις οργανικές ενώσεις.

## 2.5 Η σύσταση των αστικών λυμάτων σε συστήματα συλλογής

Τυπικά δεδομένα της σύστασης ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων όπως αυτή συναντάται σε συστήματα συλλογής λυμάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα. Τα δεδομένα που παρουσιάζονται στον πίνακα στην περίπτωση των λυμάτων μεσαίας δυναμικότητας βασίζονται σε μια εκτίμηση για μέση ροή της τάξης των 460 l/κάτοικο \*d και περιλαμβάνουν ρύπους που αθροίζονται από εμπορικές, κρατικές και βιομηχανικές πηγές. Επίσης δίνονται τυπικές συγκεντρώσεις για χαμηλής και υψηλής δυναμικότητας αστικά λύματα που αντανakλούν και διαφορετικά επίπεδα filtraρίσματος.

**Πίνακας 2.1. τυπική σύσταση ανεπεξέργαστων αστικών λυμάτων**

Ρύποι	Μονάδες	Συγκέντρωση*		
		Χαμηλής δυναμικότητας	Μεσαίας δυναμικότητας	Υψηλής δυναμικότητας
Solids, total (TS)	mg/l	390	720	1230
Biochemical Oxygen Demand 5-d, 20 °C (BOD, 20 °C)	mg/l	110	190	350
Total Organic Carbon (TOC)	mg/l	80	140	260
Chemical Oxygen Demand (COD)	mg/l	250	430	800
Nitrogen, (total N)	mg/l	20	40	70
Phosphorus (total P)	mg/l	4	7	12
Chlorides	mg/l	30	50	90
Sulfate	mg/l	20	30	50

Λίπη και Έλαια	mg/l	50	90	100
Πτητικά Οργανικά Συστατικά(VOC's)	mg/l	<100	100-400	>400
Total coliform	No./100 ml	$10^6$ - $10^8$	$10^7$ - $10^9$	$10^7$ - $10^{10}$

\* Η συγκέντρωση μέσης δυναμικότητας βασίζεται σε ροή λύματος περίπου 460 l/

κάτοικο

Η συγκέντρωση χαμηλής δυναμικότητας βασίζεται σε ροή λύματος περίπου 240 l/

κάτοικο

Η συγκέντρωση υψηλής δυναμικότητας βασίζεται σε ροή λύματος περίπου 750 l/

κάτοικο

(Metcalf & Eddy: Wastewater engineering-Treatment and Reuse Ch.3.page 186 )

Το πιο σημαντικό να κατανοηθεί ότι στην πράξη δεν υφίσταται η έννοια «τυπικού λύματος» οπότε τα δεδομένα που παρουσιάζονται έχουν απλώς τη χρήση ενός μέτρου για το «τυπικό δείγμα» που χρησιμοποιήθηκε στην πειραματική διαδικασία. Μια τέτοια σύγκριση λέει ότι έχει γίνει χρήση τυπικού αστικού λύματος με σχεδόν παραπλήσια τιμή COD με το μέσης δυναμικότητας λύμα (συγκέντρωση COD λύματος στο εργαστήριο:~550 mg/l-τυπικό λύμα 400 mg/l) και σχεδόν παραπλήσια τιμή Total P(συγκέντρωση Total P λύματος εργαστηρίου περίπου 14 mg/l- συγκέντρωση τυπικού λύματος 12 mg/) και Total N((συγκέντρωση Total N λύματος εργαστηρίου περίπου 80 mg/l- συγκέντρωση τυπικού λύματος 70 mg/) με το υψηλής δυναμικότητας λύμα.

Πρέπει να σημειωθεί ότι οι παραπάνω τιμές παρουσιάζουν σημαντικές αποκλίσεις. Αυτές είναι αποκλίσεις εποχιακές και ημερήσιες, αποκλίσεις που αφορούν στη δραστηριότητα και τον τύπο της βιομηχανίας, αλλά και στο βιοτικό επίπεδο κάθε χώρας(αρκεί να αναφέρουμε ότι οι τυπικές τιμές λύματος με προέλευση τις ΗΠΑ είναι σχεδόν διπλάσιες από αυτές για παράδειγμα της Τουρκίας)

## 2.6 Η αντιμετώπιση των λυμάτων

Τα λύματα που συλλέγονται από οικιακές, δημόσιες και βιομηχανικές δραστηριότητες από διηθήσεις και εισροές και από το νερό της βροχής πρέπει να επιστραφούν μετά από κατάλληλη επεξεργασία σε υδάτινους αποδέκτες, σε σημεία

απόθεσης ή και να επαναχρησιμοποιηθούν. Το ερώτημα των μηχανικών και των αρχών για τη δημόσια υγεία είναι ποια είναι τα απαραίτητα αυτά επίπεδα επεξεργασίας των αστικών λυμάτων.

Η επεξεργασία αυτή σχηματοποιείται στα εξής επίπεδα:

**Στην προεπεξεργασία** (preliminary treatment) όπου μεγάλα στερεά., όπως μεγάλα αντικείμενα, χαλίκια και κουρέλια απομακρύνονται αποφεύγοντας έτσι τυχόν ζημιές στον εξοπλισμό της εγκατάστασης.

**Στην πρωτογενή επεξεργασία** (primary treatment), όπου με φυσικές διεργασίες, όπως συνήθως η καθίζηση, απομακρύνονται τα επιπλέοντα και τα καθιζάνοντα στερεά που βρίσκονται στα λύματα.

**Στην προχωρημένη πρωτογενή επεξεργασία**(advanced primary treatment), όπου με την προσθήκη χημικών ενισχύεται η απομάκρυνση αιωρούμενων στερεών και σε μικρότερο βαθμό διαλυμένων στερεών.

**Στη δευτερογενή επεξεργασία** (secondary treatment), όπου βιολογικές και χημικές διεργασίες εφαρμόζονται για την αφαίρεση επιπλέον οργανικής ύλης.

Στην τριτογενή επεξεργασία, όπου επιπλέον συνδυασμοί φυσικών διεργασιών και βιολογικών, χημικών αντιδράσεων χρησιμοποιούνται για την εξάλειψη εναπομεινάντων αιωρούμενων στερεών στο βαθμό που αυτό δεν επιτεύχθηκε από την συμβατική δευτερογενή επεξεργασία.

## **2.7 Ο ρόλος της προσρόφησης στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων**

Μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 80 ακόμα και στις Η.Π.Α. κύριος στόχος ήταν η μείωση των επιπέδων των BOD και TSS και η συμβατική δευτερογενής επεξεργασία ήταν η συνηθέστερη μέθοδος που εφαρμόζονταν για αυτό το σκοπό. Την περίοδο εκείνη η απομάκρυνση των θρεπτικών θεωρούνταν ειδική περίπτωση που αφορούσε μόνο ιδιαίτερα επιβαρημένους υδάτινους αποδέκτες. Από τότε η αυξημένη παραγωγή θρεπτικών που έχει οδηγήσει στην όξυνση φαινομένων ευτροφισμού και υποβάθμισης της ποιότητας των νερών έχει μεταβάλει την κατάσταση με διαδικασίες αφαίρεσης των θρεπτικών να χρησιμοποιούνται ευρέως.

Την ανάγκη αυτή καλύπτει και η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα που μελετάται στην παρούσα εργασία. Πέραν της εφαρμογής της προσρόφησης σε άνθρακα στα θρεπτικά πρέπει να σημειωθεί την εφαρμογή του στην απομάκρυνση διαλυμένων

στερεών και κολλοειδών, στην αίρεση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC's) και φαινολών, στην καταπολέμηση οσμών. Βέβαια την ίδια ώρα έδαφος κερδίζουν ιδιαίτερα στην απομάκρυνση των θρεπτικών, βιολογικές μέθοδοι επεξεργασίας (Biological Nutrient Removals).

### **3 Νομοθεσία**

#### **3.1 Εισαγωγή**

Η ευρωπαϊκή νομοθεσία με την ντιρεκτίβα 91/271/EEC , από το 1991 και με συνεχείς προσαρμογές, προχωρά στη θέσπιση νομικού πλαισίου για την αντιμετώπιση των αστικών λυμάτων.

##### **Σύμφωνα με το άρθρο 3 της παραπάνω ντιρεκτίβας:**

Οι χώρες μέλη θα διασφαλίσουν την εγκατάσταση συστημάτων συλλογής για αστικά λύματα σε όλους τους οικισμούς.

- το αργότερο μέχρι τις 31 Δεκέμβρη 2000 για τους οικισμούς με ισοδύναμο πληθυσμό πάνω από 15.000
- το αργότερο μέχρι τις 31 Δεκέμβρη 2005 για τους οικισμούς με ισοδύναμο πληθυσμό από 0 έως 15.000

##### **Σύμφωνα με το άρθρο 4 της ίδιας ντιρεκτίβας:**

1. χώρες μέλη θα διασφαλίσουν ότι τα αστικά λύματα που προέρχονται από κατάλληλα συστήματα συλλογής, πριν την εκβολή τους θα είναι αντικείμενο δευτερογενούς επεξεργασίας ή άλλης ισοδύναμης, κατά τα ακόλουθα:

- μέχρι την 31 Δεκεμβρίου του 2000 για όλους τους οικισμούς με ισοδύναμο πληθυσμό άνω των 15.000
- μέχρι την 31 Δεκεμβρίου του 2005 για όλους οικισμούς με ισοδύναμο πληθυσμό μεταξύ 10.000 και 15.000
- μέχρι την 31 Δεκεμβρίου του 2005 για όλους οικισμούς των οποίων τα απόβλητα εκβάλουν σε φρέσκα νερά ή σε ποταμούς και έχουν ισοδύναμο πληθυσμό μεταξύ 2000 και 10000.

2. Τα αστικά απόβλητα που εκβάλουν σε νερά που βρίσκονται σε περιοχές με μεγάλο υψόμετρο (πάνω από 1500 m από την επιφάνεια της θάλασσας) όπου και είναι δύσκολο να υποστούν ικανοποιητική βιολογική επεξεργασία λόγω των χαμηλών θερμοκρασιών,



μπορούν να περάσουν από μια λιγότερο αυστηρή επεξεργασία, με την προϋπόθεση αναλυτικές μελέτες να δείχνουν ότι τέτοια απόβλητα δεν επηρεάζουν το περιβάλλον.

3. Τα αστικά απόβλητα πρέπει να ικανοποιούν τις παραμέτρους που αναφέρονται στη ντιρεκτίβα 91/271/EEC.

4. Το φορτίο που εκφράζεται σε ισοδύναμο πληθυσμό υπολογίζεται στη βάση του μέσου εβδομαδιαίου φορτίου το οποίο περνά από το σταθμό επεξεργασίας κατά τη διάρκεια του χρόνου, εξαιρώντας εξαιρετικές καταστάσεις όπως μια δυνατή βροχή.

### 3.2 Ντιρεκτίβα 91/271/EEC

Απαιτήσεις για τα απόβλητα των εγκαταστάσεων επεξεργασίας αστικών αποβλήτων τα οποία εμπίπτουν στα άρθρα 3 και 4 της ντιρεκτίβας 91/271/EEC

**Πίνακας 3.1.**

Παράμετροι	Συγκέντρωση	Ελάχιστο ποσοστό μείωσης(1)	Αναφορά στη μέθοδο της μέτρησης
Biological Oxygen Demand (BOD στους 20 <sup>0</sup> C) χωρίς νιτροποίηση (2)	25 mg/l O <sub>2</sub>	70-90  (κάτω από 40  άρθρο 4, παρ.2)	Ομογενοποιημένο, χωρίς φίλτρανση, δείγμα.  Προσδιορισμός του διαλυμένου οξυγόνου στην αρχή και μετά από 5-ήμερη επώαση στους 20 <sup>0</sup> C, σε απόλυτο σκοτάδι. Προσθήκη αναστολέα νιτροποίησης.
Chemical Oxygen Demand (COD)	125 mg/l O <sub>2</sub>	75	Ομογενοποιημένο, χωρίς φίλτρανση, Δείγμα.  Προσθήκη διχρωματικού

			ποτασσίου
Ολικά αιωρούμενα στερεά (Total suspended solids)	35 mg/l  (κάτω από 35, άρθρο 4, παρ. 2 για πάνω από 10.000 κατ. ισοδ.πληθ.)  (κάτω από 60 άρθρο 4, παρ.2 για 2.000-10.000 ισοδ.πληθ )	90 (3)  (κάτω από 90, άρθρο 4, παρ 2 για πάνω από 10.000 ισοδ.πληθ.)  (κάτω από 70 άρθρο 4 παρ.2 2.000-10.000 ισοδ.πληθ)	-φίλτρωση αντιπροσωπευτικού δείγματος μέσο μεμβράνης 0,45 $\mu$ m  -φυγοκέντρωση αντιπροσωπευτικού δείγματος (για τουλάχιστον 5 min με επιτάχυνση 2 800 έως 3 200 g), μετά από ξηράνση στους 105°C και ζύγιση

(1) Το ποσοστό μείωσης εκφράζεται σαν συνάρτηση του φορτίου εισροής

(2) Αυτή η παράμετρος μπορεί να αντικατασταθεί από τον ολικό άνθρακα (TOC) ή την το ολικό οξυγόνο (total oxygen demand, TOD) εάν βρούμε μια μαθηματική σχέση μεταξύ του  $BOD_5$  και της νέας παραμέτρου.

**Σύμφωνα με την ντιρεκτίβα 91/271/EEC θεσπίζονται κριτήρια για την αναγνώριση μιας περιοχής ως ευαίσθητης για ευτροφισμό όπου ισχύουν και περιορισμοί για τις ποσότητες Ολικού Αζώτου (Total N) και ολικού φ**

**Πίνακας 3.2.**

Παράμετροι	Συγκέντρωση	Ελάχιστο ποσοστό μείωσης (1)	Αναφορά στη μέθοδο
Ολικός Φώσφορος	2 mg/l P (10 000 - 100 000 ισοδ. πληθυσμός)  1 mg/l P (για πάνω από 100 000 ισοδ. πληθυσμός.)	80	ατομική προσρόφηση  φασματοφωτομετρία
Ολικό άζωτο (2)  (2)	15 mg/l N (10 000 - 100 000 ισοδ.πληθ..)  10 mg/l N (για πάνω από 100 000 ισοδ.πληθ..)	70-80	Μοριακή προσρόφηση  φασματοφωτομετρία

(1) Το ποσοστό μείωσης εκφράζεται σαν συνάρτηση του φορτίου εισροής

(2) Ολικό άζωτο σημαίνει: το άθροισμα του ολικού Kjeldahl-αζώτου(οργανικό  $N+NH_3$ ), του νιτρικού( $NO_3$ ) αζώτου και του νιτρώδους( $NO_2$ ) αζώτου.

### **3.2.1 Κριτήρια για την αναγνώριση μιας περιοχής ως ευαίσθητης και λιγότερο ευαίσθητης για ευτροφισμό**

#### A. Ευαίσθητες περιοχές

Ένα υδάτινο σώμα πρέπει να χαρακτηριστεί ευαίσθητη περιοχή όταν εμπίπτει σε μια από τις παρακάτω κατηγορίες:

(α) φυσικά νερά λιμνών ή άλλα σώματα φρέσκων νερών, εκβολές ποταμών και παράκτια ύδατα τα οποία έχουν αναπτύξει φαινόμενα ευτροφισμού ή φαίνονται να αναπτύσσουν τέτοια στο προσεχές μέλλον ένα δεν ληφθούν προστατευτικά μέτρα.

Πρέπει να ληφθούν υπ' όψη τα ακόλουθα πριν αποφασιστεί ποιο θεραπευτικό θα πρέπει να μειωθεί στη μετέπειτα επεξεργασία:

(i) λίμνες και ποτάμια που καταλήγουν σε λίμνες/ ταμιευτήρες/ κλειστούς κόλπους οι οποίοι έχουν μειωμένη εναλλαγή νερών αποτελούν περιοχές όπου γίνεται συσσώρευση. Σε αυτές τις περιοχές η επεξεργασία πρέπει να περιλαμβάνει την αφαίρεση φωσφόρου, εκτός εάν αποδειχτεί ότι αυτή η αφαίρεση δεν έχει επίδραση στα επίπεδα του ευτροφισμού. Επιπρόσθετα στις περιοχές όπου εκβάλλουν απόβλητα από μεγάλους οικισμούς πρέπει να προβλεφθεί και η μείωση του αζώτου. Τα απόβλητα από μικρούς οικισμούς είναι συνήθως μικρής σπουδαιότητας, αλλά σε περιπτώσεις μεγάλων οικισμών θα πρέπει να συμπεριληφθεί η αφαίρεση των φωσφορικών και/ή των νιτρικών, εκτός και αν αποδεικνύεται ότι αυτή η αφαίρεση δεν έχει καμία επίδραση

(β) επιφανειακά νερά που προορίζονται για πόσιμο νερό και τα οποία είναι πιθανό να περιέχουν μεγαλύτερες συγκεντρώσεις αζώτου από αυτές που προβλέπονται από την ντιρεκτίβα 75/440/EEC της 16 Ιούνη 1975.

(γ) περιοχές όπου χρειάζονται επιπλέον επεξεργασία από αυτή που περιγράφεται στο άρθρο 4 αυτής της ντιρεκτίβας προκειμένου να εκπληρωθούν οι κοινοτικές απαιτήσεις.

## B. Λιγότερο ευαίσθητες περιοχές

Ένα θαλάσσιο υδάτινο σώμα ή μια περιοχή αναγνωρίζεται με τον όρο λιγότερο ευαίσθητη περιοχή εάν τα αστικά απόβλητα δεν επηρεάζουν αρνητικά το περιβάλλον σαν αποτέλεσμα της μορφολογίας του, της υδρολογίας ή λόγω συγκεκριμένων υδραυλικών συνθηκών που επικρατούν στην περιοχή.

Όταν αναγνωρίζονται λιγότερο ευαίσθητες περιοχές οι χώρες-μέλη πρέπει να εκτιμήσουν τον κίνδυνο τα απόβλητα που μπορεί να αποτεθούν σε αυτές να μεταφερθούν σε γειτονικές περιοχές στις οποίες και να δημιουργήσουν επιζήμια αποτελέσματα στο περιβάλλον. Με την έννοια αυτή οι χώρες-μέλη πρέπει να αναγνωρίζουν και την ύπαρξη ευαίσθητων περιβαλλοντικά συνθηκών και έξω από τα εθνικά τους σύνορα.

Τα ακόλουθα στοιχεία πρέπει να ληφθούν υπόψη όταν αναγνωρίζονται λιγότερο ευαίσθητες περιοχές: ανοικτοί κόλποι, εκβολές ποταμών και άλλα παράκτια νερά με καλή ανταλλαγή νερών που δεν υπόκεινται σε συνθήκες ευτροφισμού ή ελάττωσης οξυγόνου, ακόμα και στην περίπτωση όπου εκρέουν στην περιοχή αστικά λύματα.

## **4 Περιβαλλοντικές χρήσεις Γαιανθράκων**

### **4.1 Εισαγωγή**

Οι γαιάνθρακες έχουν μεγάλο πεδίο εφαρμογών, διαθέτουν υψηλή θερμαντική ικανότητα και είναι εύκολα απολήψιμοι. Οι κατεργασίες που υφίστανται οι γαιάνθρακες για την παραγωγή πρώτων υλών και ενέργειας είναι οι ακόλουθες:

→ Αεριοποίηση

→ Υγροποίηση

→ Απανθράκωση

Από αυτές τις κατεργασίες προκύπτουν διάφορα προϊόντα:

- Αρωματικό αργό πετρέλαιο
- Κωκ
- Μίγμα βαρέων υγρών υδρογονανθράκων ή πίσσα
- Μίγμα αέριων υδρογονανθράκων
- Μπρικέτες

**Από αυτό το μεγάλο πεδίο εφαρμογών η εργασία μας επικεντρώνεται στις εξωηλεκτρικές και περιβαλλοντικές χρήσεις του άνθρακα και συγκεκριμένα στην προσρόφηση με ενεργό άνθρακα σε προσομοιωμένο αστικό λύμα**

Άλλες εξωηλεκτρικές χρήσεις των προϊόντων κατεργασίας του γαιάνθρακα απαντώνται στις παρακάτω τομείς (βλ. αναλυτικά και πίνακα 4.1)

→ Μεταλλουργία (καύσιμη ύλη στις υψικαμίνους και του θερμοκλιβάνους, αναγωγικό μέσο , σιλλίπασμα)

→ Χημική βιομηχανία (λιπάσματα, πλαστικά, πολυμερή, χρώματα, διαλύτες)

→ Βιομηχανία υλικών υψηλής τεχνολογίας (ανθρακονήματα, καρβίδια του πυριτίου)

→ Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων

→ Φαρμακοβιομηχανία

→ Προσρόφηση τοξικών αερίων

→ Βιολογικοί καθαρισμοί

→ Πολφοί γεωτρήσεων

→ Εδαφοβελτιωτικά

**Πίνακας 4.1.** Παραδείγματα χρήσης ενεργού άνθρακα

Βιομηχανία	Περιγραφή	Τυπική χρήση
Ανάκτηση διαλύτη	Ανάκτηση οργανικών διαλυτών για τη βελτιστοποίηση της	φαρμακευτική(χλωριούχο μεθύλιο), τυπογραφία, μαγνητικές ταινίες (MEK)

	οικονομικότητας της διεργασίας και τον έλεγχο των εκπεμπόμενων ατμών	
Διοξείδιο του άνθρακα	Απομάκρυνση του CO <sub>2</sub> από τις διεργασίες	Προσρόφηση αλκοολών, αμινών και θειοαλκοολών (mercaptans)
Βιομηχανία αναπνευστικών συσκευών	Προσρόφηση οργανικών ατμών	CEN 141 standards-Type A
Διάθεση αποβλήτων	Διάθεση οικιακών, χημικών και κλινικών αποβλήτων με αποτέφρωση σε υψηλές θερμοκρασίες	Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και διοξινών από τους καπνούς
Τσιγάρα	Ενσωμάτωση είτε ως σκόνη είτε ως κόκκος στο φίλτρο του τσιγάρου	Εξαγωγή μερικών επικίνδυνων συστατικών του καπνού των τσιγάρων
Κλιματισμός	Θέρμανση, αερισμός και κλιματισμός	Αεροδρόμια(οσμές καμένων καυσίμων), γραφεία ντουλάπια- θήκες αρωμάτων
Σύνθετες ίνες	Εμποτισμός του ενεργού άνθρακα με μορφή σκόνης σε αφρούς/ ίνες	Μάσκες προσώπου και αναπνευστήρες, αποσμητικά
Αποσμητικά ψυγείων	Μονάδες φίλτρων	Απομάκρυνση γενικά των οσμών των τροφίμων
Επεξεργασία πόσιμου νερού	Κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC) εγκατεστημένος σε ταχεία φίλτρα βαρύτητας	Αφαίρεση διαλυμένων οργανικών ρύπων, έλεγχος των προβλημάτων γεύσης και οσμής
Αναψυκτικά χωρίς αλκοόλ	Επεξεργασία πόσιμου νερού, χλωρίωση	Απομάκρυνση χλωρίου και προσρόφηση διαλυμένων οργανικών ρυπαντών

Ζυθοποιία	Επεξεργασία πόσιμου νερού	Απομάκρυνση τριαλογονομεθανίων(THM) και φαινολών
Ημιαγωγοί	Υπερ-καθαρισμός νερού	Μείωση συνολικού οργανικού άνθρακα (total organic carbon)
Ανάκτηση χρυσού	Λειτουργία του άνθρακα σε διήθηση, του άνθρακα σε πολτό και των κυκλωμάτων συσσώρευσης προς διήθηση	Ανάκτηση χρυσού από τα υπολείμματα της εκμετάλλευσης με διάλυση σε κυανιούχο νάτριο
Πετροχημικά	Ανακύκλωση συμπυκνώματος	Απομάκρυνση της ρύπανσης από έλαια και υδρογονάνθρακες
Υπόγεια νερά	Βιομηχανική ρύπανση των αποταμιευτών υπογείων νερών	Μείωση των ολικών οργανικών αλογόνων και των προσροφούμενων οργανικών αλογόνων, συμπεριλαμβανομένου του χλωροφορμίου και τετραχλωροαιθενίου
Υγρά βιομηχανικά απόβλητα	Επεξεργασία εκροής για να είναι σύμφωνη με τη περιβαλλοντική νομοθεσία	Μείωση των ολικών οργανικών, των αλογόνων, της βιολογικής ζήτησης σε οξυγόνο (BOD) και της χημικής ζήτησης σε οξυγόνο(COD)



#### **4.2.1 Τεχνολογίες προσρόφησης αερίων**

Στα φαινόμενα ατμοσφαιρικής ρύπανσης παρατηρείται μια αυξανόμενη ανησυχία καθώς και μια ανάγκη διαχείρισης και αντιμετώπισης του προβλήματος που συγκροτούν.

Στην ατμοσφαιρική ρύπανση, μερικές πηγές ρύπων τοξικού αερίου προέρχονται από εκπομπές διοξειδίου του θείου, από την καύση των καυσίμων και από εκπομπές οξειδίων του αζώτου, από τα αέρια της εξάτμισης των οχημάτων, από ρύπους υδρόθειου και από τις εγκαταστάσεις λυμάτων. Η ξηρά τεχνολογία προσρόφησης που χρησιμοποιεί τους ενεργούς άνθρακες έχει αποδειχθεί ότι είναι αποτελεσματικότερη μέθοδος στη μείωση τέτοιων ρύπων.

#### **4.2.2 Καθαρισμός του αέρα**

**Αποβολή της πηγής των ρύπων.** Η καλύτερη επιλογή θα ήταν να αποβληθούν συνολικά οι εσωτερικοί ατμοσφαιρικοί ρύποι, ώστε να μην ανάγκη να συλλεχθούν οι τοξικοί ρύποι στα φίλτρα και έπειτα να αποβληθούν κάπου αλλού στο οικοσύστημα. Επειδή σήμερα αυτό είναι εφικτό συσκευές καθαρισμού αέρα αναλαμβάνουν να μειώσουν το ποσό των ρύπων εσωτερικού χώρου. Βέβαια δεν υπόσχονται ότι μπορούν να μειώσουν 100% τους ρύπους ή ότι η ποιότητα του αέρα θα είναι ισοδύναμη με φρέσκο αέρα στην ίδια θέση. Στην αύξηση της εσωτερικής ατμοσφαιρικής ρύπανσης συμβάλουν : η συγκέντρωση μικροσωματιδίων στα έπιπλα και στα γραφεία, τα απορρυπαντικά , τα φυτοφάρμακα , τα πλαστικά και οι συνθετικές ίνες που χρησιμοποιούνται στα έπιπλα και σε άλλες συσκευές, η κάλυψη με χαλιά ή υφάσματα, στοιχεία με οσμή, συσκευές αερίου, θερμάστρες και πολλά άλλα συνηθισμένα στοιχεία που γίνονται από πετροχημικά προϊόντα.

##### **Φίλτρο άνθρακα ή φίλτρο HEPA για την αφαίρεση των πτητικών**

Ο άνθρακας αφαιρεί μόνο τα αέρια (ατμούς των πτητικών χημικών ουσιών όπως η φορμαλδεΐδη, τα πλαστικά, τα χρώματα, οι διαλύτες, τα φυτοφάρμακα και τα αρώματα). Το HEPA αφαιρεί μόνο τα μόρια (τη γύρη, τη σκόνη κ.ά.). Ο συνδυασμός και των δύο δίνουν αφενός τη μεγαλύτερη αποδοτικότητα αφετέρου ένα ευρύ φάσμα χρήσης. Ο ενεργός άνθρακας που χρησιμοποιείται στα φίλτρα λειτουργεί με προσρόφηση, μια

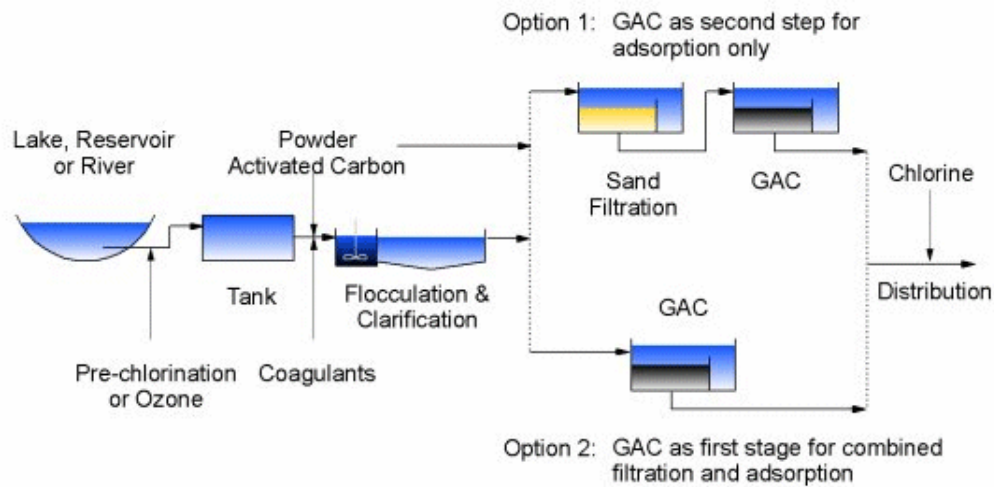
διαδικασία από την οποία τα μολυσματικά αέρια προσελκύονται και κολλούν στον άνθρακα. Υπάρχουν διάφοροι τύποι ενεργού άνθρακα (π.χ. ο άνθρακας από καρύδες θεωρείται υψηλής ποιότητας). Τα φίλτρα μπορούν να περιέχουν άλλα μέσα φίλτρων που έχουν ειδικές ιδιότητες

Υψηλής απόδοσης είναι τα φίλτρα Arrestance (HEPA) παγιδεύοντας τα μόρια μηχανικά. Εκτιμώνται σε 99,99% αποδοτικότητας για μόρια μεγέθους 0,3μm (σκόνη, γύρη και σπόρια φυτών). Τα paperlike φίλτρα είναι φτιαγμένα από τυχαία τοποθετημένες ίνες που δημιουργούν την στενές μεταβιβάσεις με πολλές συστροφές και στροφές. Αναπτύχθηκαν από την Επιτροπή Ατομικής Ενέργειας κατά την διάρκεια του Β Παγκοσμίου Πολέμου για να αφαιρέσουν τις ραδιενεργές σκόνης από τις βιομηχανικές εξατμίσεις. Καθώς ο αέρας περνά μέσα από τα paperlike φίλτρα τα μόρια παγιδεύονται, φράζουν τις τρύπες και καθιστούν το πλέγμα μικρότερο και ολοένα και αποδοτικότερο.

#### **4.3 Τεχνολογίες προσρόφησης υδατικής ρύπανσης**

Στην ρύπανση του ύδατος, το απόβλητο νερό περιέχει πολλά ίχνη οργανικών ενώσεων που αποτελεί ένα σοβαρό περιβαλλοντικό πρόβλημα. Μεταξύ αυτών των διαφορετικών οργανικών ειδών, οι φαινόλες είναι ταξινομημένες ως ρύποι μεγάλης προτεραιότητας. Η υγρή προσρόφηση χρησιμοποιεί τους ενεργούς άνθρακες με έναν αποτελεσματικό τρόπο για την αφαίρεση αυτών των ουσιών. Το πρόβλημα της διάθεσης των αποβλήτων μετά την εφαρμογή τους σε διεργασία προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα, μπορεί να επιλυθεί με τη χρήση τους σαν γεωργικά ανθρακούχα απόβλητα. Με τον τρόπο αυτό αποκοιμίζονται και μεγάλα οικονομικά οφέλη από καθώς διευρύνεται ο εμπορικός τους κύκλος.

**Εικόνα 4.1:** Παράδειγμα χρήσης ενεργού άνθρακα για την αντιμετώπιση υδατικής ρύπανσης[Πηγή:Chemviron Carbon]



#### 4.3.1 Βιολογικοί Καθαρισμοί

Οι γαιάνθρακες βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στους βιολογικούς καθαρισμούς σαν προσροφητικά μέσα. Ιδιαίτερα οι γαιάνθρακες χαμηλής ωρίμανσης που έχουν απλούς δεσμούς είναι περισσότεροι κατάλληλοι για αυτή την εφαρμογή από ότι οι ωριμότεροι γαιάνθρακες. Αυτοί οι απλοί δεσμοί που δίνουν μεγάλη ικανότητα ιοντοανταλλαγής παρέχουν τη δυνατότητα για προσρόφηση με καλές αποδόσεις βαρέων και τοξικών μετάλλων αλλά και άλλων ειδών ρυπαντών, όπως οι οργανικοί ρυπαντές, το άζωτο(N), ο φώσφορος(P), οι φαινόλες κ.ά. Επίσης πέρα από τα υπόλοιπα πλεονέκτημα της περιβαλλοντικής χρήσης του γαιάνθρακα (μικρό κόστος, υψηλά αποθέματα στη χώρα, υψηλές αποδόσεις) ένα επιπλέον είναι ότι μετά τη χρήση τους οι γαιάνθρακες μπορούν να επαναχρησιμοποιηθούν με χρήση υδροχλωρικού οξέος και να συλλεχθούν οι ρύποι.

Άλλες μέθοδοι επεξεργασίας αποβλήτων για την αντιμετώπιση ρύπων πέραν της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα είναι: η βιολογική επεξεργασία, το air stripping, η συμπύκνωση και οι προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης (Advanced Oxidation Processes-AOP's). Η προσρόφηση σε ενεργοποιημένο κοκκώδη άνθρακα είναι πιθανώς η περισσότερο χρησιμοποιημένη μέθοδος επεξεργασίας για τις πτητικές οργανικές ουσίες στο νερό. Οι παράγοντες που πρέπει κανονικά να εξεταστούν κατά τη χρησιμοποίηση του κοκκώδους ενεργοποιημένου άνθρακα για την επεξεργασία οποιουδήποτε ρεύματος

αποβλήτων περιλαμβάνουν την εισρέουσα συγκέντρωση στερεών, τη συγκέντρωση στερεών και λοιπών οργανικών υλικών μετά την επεξεργασία, καθώς και το αποτέλεσμα του pH. Γι' αυτό απαιτούνται κάποιες δοκιμές που θα δείξουν το ποσό άνθρακα που μπορεί να απαιτηθεί και επομένως η συγκέντρωση οργανικών ουσιών ανάλογα με τη συγκέντρωση του νερού που αντιμετωπίζεται.

Ο κοκκώδης ενεργοποιημένος άνθρακας (GAC) είναι, για κάποιο λόγο, κάπως αμφισβητούμενος. Οι άνθρωποι μιλούν θερμά υπέρ ή ενάντια στη χρήση του. Το ασφατούχο υλικό άνθρακα (κυρίως ξυλίτες) είναι το καλύτερο για εξυγίανση ύδατος γενικά. Το βασισμένο σε ξύλο υλικό μπορεί να είναι σημαντικά καλύτερο για εφαρμογές διήθησης αερίου, αλλά λιγότερο επιθυμητό για τις χρήσεις σε υδατικά διαλύματα. Η διαδικασία στην οποία χρησιμοποιείται ο άνθρακας, η προκύπτουσα φυσική δομή και η τελική διαθέσιμη ειδική επιφάνεια του κόκκου άνθρακα είναι επίσης κρίσιμες παράμετροι της αποτελεσματικότητας της χρήσης του. Εάν ο άνθρακας θεωρείται σαν ένα χημικό «σφουγγάρι», είναι ένας ειδικός τύπος σφουγγαριών που προσροφά μόνο μέσω της άμεσης επαφής μεταξύ της επιφάνειας ύδατος και της επιφάνειας του ίδιου του άνθρακα. Η επιφάνεια ανά μονάδα του βάρους για καλό κοκκοποιημένο άνθρακα είναι αστρονομική. Μερικοί άνθρακες που πωλούνται για τη εφαρμογή τους σε αντιδραστήρες προσρόφησης δεν είναι τίποτα το περισσότερο από τις κονιοποιημένες ανθρακόπλινθους ξυλάνθρακα ή κονιοποιημένο ξυλάνθρακα. Το υλικό χρησιμοποιείται καλύτερα στις σακούλες πλέγματος που τακτοποιούνται έτσι ώστε το νερό να πρέπει να περάσει μέσω της σακούλας. Διάφορα διαλυμένα υλικά θα εξαχθούν από το νερό των δεξαμενών από την προσρόφηση τους επάνω στον άνθρακα. Πρώτα (επειδή αυτό δίνει την ορατή επίδραση) μπορούμε να δούμε ότι η διαφορά στο νερό είναι η αφαίρεση χρωστικών ουσιών. Ο άνθρακα θα τα αφαιρέσει αρκετά καλά. Ομοίως για τις τανίνες ή την τύρφη ή για τις χρωστικές ουσίες μετά από μια χρήση φαρμάκων. Η διαφορά στην εμφάνιση του ύδατος μπορεί να είναι αρκετά εντυπωσιακή, ακόμα κι αν η κίτρινη ή μαύρη απόχρωση δεν ήταν προφανής ή μη ελκυστική. Πολλές ουσίες που δε χρωματίζονται ή είναι πάρα πολύ αραιά διαλυμένες οργανικές ενώσεις θα ληφθούν επίσης από τον άνθρακα και αυτό περιλαμβάνει διάφορες αρωματικές (δύσοσμες), ενώσεις που πρέπει να απομακρυνθούν. Γενικά αυτό είναι ιδιαίτερα ευεργετικό στην ποιότητα νερού, ακόμα και αν δεν μπορούμε να δούμε την διαφορά ή να την μυρίσουμε.

Η πάροδος του χρόνου είναι δυνατόν να λειτουργήσει ενάντια στη διεργασία. **Υπάρχουν πολλές προειδοποιήσεις για τον άνθρακα στους πίνακες, που λένε ότι μετά τον κορεσμό , μπορεί να απελευθερωθεί το υλικό πίσω στην υδάτινη στήλη. Αυτό δεν ισχύει.** Στο εργαστήριο, ο άνθρακας μπορεί να το εξάγει ως ένα ορισμένο βαθμό μέσω των εξειδικευμένων διαλυτών (γενικά πολύ ισχυρές βάσεις-αλκάλια ). Αυτό είναι έξω από τη σειρά οποιασδήποτε βιολογικής ή οικιακής κατάστασης. Αλλά θα μπορούσε να υπάρχει μια μικροσκοπική εξαίρεση που ορισμένα μεγάλων αλυσίδων ή κυκλικά οργανικά μόρια μπορούν να συλληφθούν μόνο από ένα συγκεκριμένο μέρος του μορίου, αφήνοντας κάποιο μέρος των συνημμένων αλυσίδων που κρεμούν έξω από το νερό. Σε αυτήν την περίπτωση είναι δυνατό ότι το μέρος εκείνης της οργανικής αλυσίδας μορίων που δεν προσροφήθηκε θα μπορούσε να επιτεθεί ως τρόφιμο από τα μικρόβια. Αλλά αυτό θα ήταν μια μικρή ποσότητα σε σχέση με αυτό που προσροφάται και το μη ανιχνεύσιμο εκτός από αυτό το περίπλοκο εργαστηριακό πείραμα. Η πιο κοινή κατάσταση θα είναι ότι ο άνθρακας θα είναι πλήρως διαποτισμένος και θα ενεργεί ως μηχανικό φίλτρο που θα παίρνει τα οργανικά μόρια. Δεδομένου ότι τα συλληφθέντα μόρια είναι κατά ένα μεγάλο μέρος οργανικά, αυτό παρέχει διαθέσιμα τρόφιμα για τα ετεροτροφικά βακτηρίδια. Και ο ίδιος ο άνθρακας χρησιμεύει αρκετή ώρα ως η σύνδεση και για ετεροτροφικά και για τα λιθοτροφικά βακτήρια.

#### 4.4 Εμπορικές εφαρμογές

Οι κύριες εμπορικές εφαρμογές στις οποίες χρησιμοποιούνται ενεργοί άνθρακες είναι οι ακόλουθες:

(α) Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα για την αφαίρεση ή τη μείωση των αερίων ρύπων από τα αέρια εξάτμισης των βιομηχανικών πηγών όπως είναι οι σταθμοί παραγωγής ηλεκτρικού ρεύματος, οι κλίβανοι και τα χυτήρια. Μερικοί από αυτούς τους ρύπους είναι οξείδια και διοξείδια του θείου και του αζώτου.

(β) Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά μέσα για την αφαίρεση πτητικών οργανικών ενώσεων (VOC=volatile organic compounds) και του όζοντος από τον αέρα. Μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν για να αφαιρέσουν τον υδράργυρο από το αέριο

σωληνώσεων αποτεφρωτήρων και διοξινών του υδρόθειου από τις εγκαταστάσεις επεξεργασίας λυμάτων.

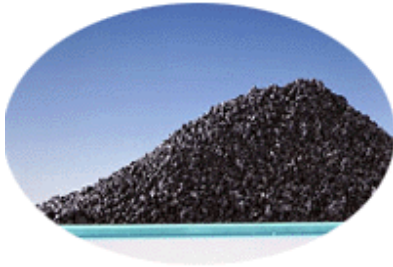
(γ) Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αφαιρέσουν το χλώριο και τις οργανικές χημικές ουσίες (όπως οι φαινόλες, τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια, trihalomethanes, τα φυτοφάρμακα και οι αλογονωμένοι υδρογονάνθρακες) που προκαλούν την ανεπιθύμητη γεύση και οσμή στο νερό. Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να αφαιρέσουν τα βαριά μέταλλα και τους μολυσματικούς παράγοντες από το νερό.

(δ) Μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εξάγουν μερικά επιβλαβή στοιχεία του καπνού του τσιγάρων από την ενσωμάτωση τους στις άκρες των φίλτρων του τσιγάρου. Χρησιμοποιούνται επίσης στα ψυγεία για να αφαιρέσουν τις μυρωδιές των τροφίμων και στις βιομηχανικές αναπνευστικές συσκευές για να αφαιρέσουν τους οργανικούς ατμούς.

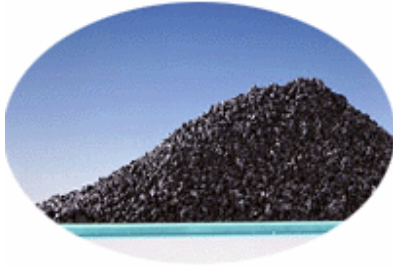
Τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια αύξηση των απαιτήσεων της παγκόσμιας αγοράς σε ενεργό άνθρακα για τη χρήση του στην αφαίρεση ρύπων τόσο σε υγρά όσο και σε αέρια ρεύματα. Η παγκόσμια κατανάλωση αναμένεται να αυξηθεί κατά 4% και από 750.000 τόνους που ήταν το 2002 να φτάσει τις 840.000 το 2005(στοιχεία του 2002). Η σήμερα υπάρχουσα δυνατότητα παραγωγής 800.000 τόνων το χρόνο, αναμένεται να επεκταθεί κατά 30.000 τόνους το χρόνο, προκειμένου να καλύψει αυτή την αυξητική τάση ζήτησης[Roskill, economics of activated carbon]. Ο παγκόσμιος όγκος παραγωγής συνεχίζει σήμερα να υπερβαίνει τη ζήτηση και αυτό έχει γίνει παρ' όλη την πίεση που ασκείται τα τελευταία δέκα χρόνια για μείωση της τιμής του. Παράλληλα ο τόπος της παραγωγής ενεργού άνθρακα μετατοπίζεται από τις δυτικές βιομηχανοποιημένες χώρες στην Κίνα και στις χώρες της Νότιο-ανατολικής Ασίας όπου η πρώτη ύλη, η ενέργεια και το εργατικό κόστος είναι μικρότερα. Η παραγωγή ενεργού άνθρακα από νέες μονάδες που ήρθαν στο προσκήνιο μεταξύ 1998 και ξεπέρασε τις 40.000 τόνους το χρόνο και εντοπίζεται σε ποσοστό πάνω του ενός τρίτου στην Κίνα και κατά άλλο ένα τρίτο σε χώρες της Νότιο-ανατολικής Ασίας. Σε αντίθεση οι Η.Π.Α και η Αυστραλία μείωσαν την παραγωγή τους κατά την ίδια περίοδο. Η δυνατότητα αναγέννησης ενεργού άνθρακα από

κατάλληλες μονάδες υπολογίζεται παγκοσμίως σε πάνω από 100.000 τόνους το χρόνο. Παρόλα αυτά ο ρυθμός αύξησης της δυνατότητας αναγέννησης του ενεργού άνθρακα μπορεί να μειωθεί κατά τα μέσα της δεκαετίας του 2000 διότι κάποιες αγορές αντιμετωπίζουν υπερπροσφορά μετά και τις επεκτάσεις των τελευταίων ετών. Επιπρόσθετα λόγω της εισροής φθηνού εισαγμένου προϊόντος από την Κίνα ασκείται πίεση στην αγορά της αναγέννησης του άνθρακα.

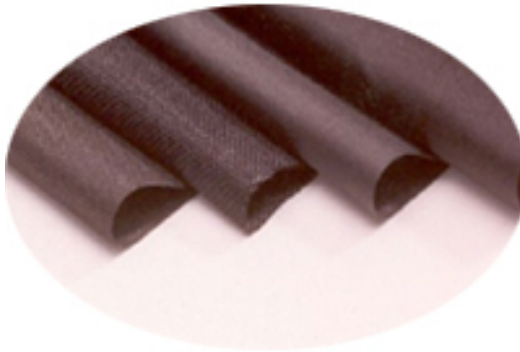
**Εικόνα 4.2:** ενεργοποιημένος άνθρακας σε μορφή σκόνης



**Εικόνα 4.3:** ενεργοποιημένος άνθρακας σε κοκκώδη μορφή



**Εικόνα 4.4:** ενεργοποιημένος άνθρακας σε μορφή ίνας (ύφασμα)



## 5. Προσρόφηση

### 5.1 Εισαγωγή

Η προσρόφηση είναι η διαδικασία συσσώρευσης κα διαχωρισμού ουσιών που είναι σε διάλυση πάνω σε κατάλληλη επιφάνεια. Πρόκειται για ένα φαινόμενο, μια διαδικασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία μια ουσία που είναι στην υγρή μεταφέρεται σε στερεή φάση. Το προσρόφημα είναι η ουσία που αφαιρείται από την υγρή φάση και πηγαίνει στη διεπιφάνεια. Ο προσροφητής που μπορεί να είναι σε στερεή, υγρή ή αέρια φάση αποτελεί την επιφάνεια πάνω στην οποία συσσωρεύεται το προσρόφημα. Παρά το γεγονός ότι η προσρόφηση εφαρμόζεται και σε διεπιφάνειες αερίου-υγρού, όπως αναφέρθηκε και στις περιβαλλοντικές χρήσεις του άνθρακα, στο κεφάλαιο αυτό για καλύτερη πραγμάτευση του ζητήματος δεχόμαστε μόνο την περίπτωση προσρόφησης σε διεπιφάνεια υγρού-στερεού. Όπως αναφέρθηκε, η προσρόφηση ιδιαίτερα τα τελευταία χρόνια, εφαρμόζεται για να καλύψει τις αυξημένες ανάγκες επεξεργασίας των αστικών αποβλήτων, με έμφαση στη μείωση των τοξικών ουσιών και των θρεπτικών. Έτσι η προσρόφηση αποτελεί συνήθως μια διαδικασία που συμπληρώνει την επεξεργασία αστικών αποβλήτων που ήδη έχουν υποστεί βιολογική επεξεργασία.

Δύο σημαντικά χαρακτηριστικά των προσροφητών είναι: (1) η εξαιρετικά μεγάλη τιμή ειδικής επιφάνειας που εκφράζεται και με τις μεγάλες τιμές της αναλογίας ειδική επιφάνεια προς μάζα ή όγκο και (2) η τάση για εκλεκτική προσρόφηση συγκεκριμένων συστατικών του διαλύματος.

Ο συνδυασμός και η αλληλοσυσχέτιση αυτών των δύο χαρακτηριστικών των προσροφητών καθιστά πολύ δύσκολη την διερεύνηση του μηχανισμού της προσρόφησης, για τον οποίο θα γίνει αναφορά παρακάτω. Η διερεύνηση του όμως είναι σημαντική στην προσπάθεια που διαπερνά αυτή την εργασία για τη πληρέστερη ερμηνεία της συμπεριφοράς και της απόδοσης στην προσρόφηση των λιγνιτών.



## 5.2 Βασικές Αρχές Προσρόφησης

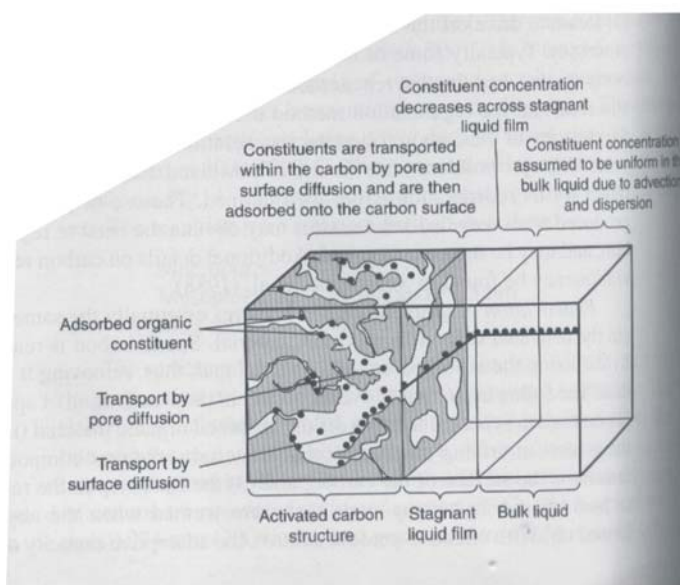
Το φαινόμενο της προσρόφησης όπως παρουσιάζεται στο σχήμα-----, πραγματοποιείται σε τέσσερα διακριτά βήματα: (1)τη μεταφορά μάζας στο διάλυμα ,(2) τη μεταφορά μέσο διάχυσης στο ακίνητο φιλμ που πρόσκειται στην επιφάνεια προσρόφησης (3)τη μεταφορά προς τους πόρους του προσροφητή (4)την προσρόφηση (ή ρόφηση).

Η μεταφορά μάζας στο διάλυμα περιλαμβάνει τη μετακίνηση της οργανικής ύλης που πρόκειται να προσροφηθεί μέχρι το στρώμα του σταθερού υγρού φιλμ που περιβάλλει τον προσροφητή. Η μεταφορά μάζας γίνεται λόγω δυνάμεων διασποράς και διάχυσης σε φίλτρα άνθρακα.

Η μεταφορά λόγω διάχυσης στο φιλμ περιγράφει τη μεταφορά μάζας λόγω διάχυσης που λαμβάνει χώρα στο ακίνητο σταθερό φιλμ και μέχρι την είσοδο των πόρων.

Η μεταφορά στους πόρους περιλαμβάνει την κίνηση του υλικού που πρόκειται να προσροφηθεί ανάμεσα στους πόρους του προσροφητή από ένα συνδυασμό μοριακής διάχυσης των πόρων του υγρού και διάχυσης κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητή.

Η προσρόφηση περιλαμβάνει την πρόσδεση του υλικού στην επιφάνεια του προσροφητή σε κατάλληλη θέση προσρόφησης. Βλέπουμε αναλυτικότερα και την εικόνα 5.1



Εικόνα 5.1. :

Οι φάσεις της προσρόφησης μιας οργανικής ουσίας σε ενεργοποιημένο άνθρακα

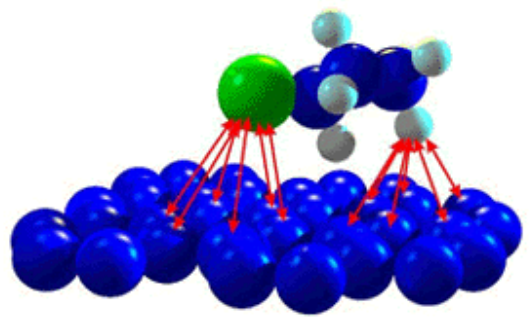
[Metcalf & Eddy, Ch 11, 2003]

Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητή αλλά και στο εσωτερικό: στους μικρόπορους, μεσόπορους και μακρόπορους. Η επιφάνεια των μακρόπορων και των μεσόπορων είναι μικρή συγκρινόμενη με την επιφάνεια των μικρόπορων και η ποσότητα προσροφημένης ύλης εκεί θεωρείται αμελητέα.

**Εικόνα 5.2:** Απεικόνιση Δυνάμεων London

Οι προσροφητικές δυνάμεις περιλαμβάνουν:

- ανόμοιες δυνάμεις Coulomb
- δυνάμεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου
- αλληλεπιδράσεις μεταξύ διπόλων
- σημειακές δυνάμεις ουδέτερων πυρήνων
- London ή van der Waals δυνάμεις
- ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου



Την ρόφηση τη διακρίνουμε σε φυσική ή χημική, ανάλογα με το είδος των δεσμών που σχηματίζονται μεταξύ της ροφημένης ουσίας και του προσροφητή(στερεή επιφάνεια) [Γεντεκάκης, 2003]. Έτσι θα αναφερόμαστε σε φυσική ρόφηση όταν τα μόρια του ροφημένου είδους αναπτύσσουν με την επιφάνεια δυνάμεις την επιφάνεια δυνάμεις συγκράτησης τύπου van der Waals, ενώ θα μιλάμε για χημική ρόφηση(ή χημειορόφηση) όταν οι δυνάμεις που συγκρατούν τα προσροφημένα μόρια πάνω στην επιφάνεια του στερεού έχουν σχέση με δυνάμεις χημικού δεσμού, δηλαδή υφίσταται μια συνεισφορά ηλεκτρονίων μεταξύ ροφημένων μορίων και επιφάνειας. Το φαινόμενο της προσρόφησης

είναι ενεργοποιημένο, συνοδευόμενο από έκλυση θερμότητας(εξώθερμη διεργασία) που ονομάζεται θερμότητα ρόφησης( $\Delta H_p$ ).

Στην φυσική ρόφηση η θερμότητα ρόφησης είναι μικρή (συνήθως  $<10$  kcal/mol) και σχεδόν ίση με τη θερμότητα υγροποίησης της προσροφημένης ουσίας. Έτσι η φυσική ρόφηση είναι άμεσα συνδεδεμένη με το φαινόμενο υγροποίησης της ουσίας και σχετίζεται με σχηματισμό πολυστοιβαδικής ρόφησης. Είναι επίσης σημαντικό να τονιστεί ότι οποιοδήποτε αέριο μπορεί να ροφηθεί ‘‘φυσικά’’ πάνω σε οποιαδήποτε επιφάνεια. Δηλαδή η φυσική ρόφηση είναι μια μη-εκλεκτική διεργασία.

Σε αντίθεση η χημειορόφηση συνοδεύεται από μεγάλες (μεταξύ 10 και 100 kcal/mol) θερμότητες ρόφησης είναι μονοστοιβαδική και ειδική. Το τελευταίο σημαίνει ότι κάποιο ρευστό μπορεί να προσροφηθεί ‘‘χημικά’’ μόνο από συγκεκριμένες(συνήθως πολύ λίγες) στερεές επιφάνειες.

Σαν ένα αποτέλεσμα του εξώθερμου χαρακτήρα της ρόφησης (φυσικής ή χημικής) είναι το γεγονός ότι η ποσότητα του προσροφήματος στην επιφάνεια αυξάνεται ελαττούμενης της θερμοκρασίας ή αντιθέτως ο αριθμός του προσροφήματος ελαττώνεται σημαντικά αυξανόμενης της θερμοκρασίας. Η φυσική ρόφηση υφίσταται σε χαμηλές θερμοκρασίες (κοντά σε αυτές της υγροποίησης των προς ρόφηση αερίων-ή εξάχνωσης των στερεών) ενώ η χημειορόφηση υφίσταται σε υψηλές θερμοκρασίες  $\sim 150-300$  °C που είναι και οι θερμοκρασίες ενδιαφέροντος και για ετερογενείς χημικές αντιδράσεις.

Στον πίνακα 5.1 δίνεται μια γενική σύγκριση μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης. Αν και η φυσική και χημική ρόφηση παρουσιάζουν τόσο σημαντικές διαφορές δεν υπάρχει μία χαρακτηριστική ‘γραμμή’ ανάμεσα τους.

**Πίνακας 5.1. Σύγκριση φυσικής και χημικής προσρόφησης**

α/α	Παράμετρος	Φυσική Ρόφηση	Χημική Ρόφηση
1	Είδος στερεού	Όλα	Μερικά
2	Είδος ροφημένου	Όλα τα αέρια κάτω από την $T_c$	Μερικά χημικώς ενεργά αέρια
3	Θερμοκρασία	Χαμηλή	Συνήθως Υψηλή
4	Ενθαλπία ρόφησης	$<5$ Kcal/mol	10-100 Kcal/mol

5	Ρυθμός ρόφησης & ενέργεια ενεργοποίησης	Μεγάλος Συνήθως μηδαμινή	Ποικίλει ανάλογα με την ενέργεια ενεργοποίησης
6	Κάλυψη επιφάνειας	Πολυστοιβαδική	Μονοστοιβαδική
7	Αντιστρεπτότητα	Πάντα αντιστρεπτή	Συχνά αντιστρεπτή

Έτσι επειδή τελικά είναι δύσκολο να διακρίνουμε το όριο μεταξύ χημικής και φυσικής προσρόφησης, ο όρος ρόφηση συχνά χρησιμοποιείται για να περιγράψουμε γενικά την πρόσδεση οργανικής ύλης στον ενεργοποιημένο άνθρακα.

Η πραγματοποίηση της προσρόφησης σε σειρά βημάτων, έχει σαν συνέπεια το πλέον «αργό» βήμα να αποτελεί το βήμα που περιορίζει το ρυθμό της προσρόφησης (rate limiting step). Γενικά εάν η φυσική προσρόφηση είναι αυτή που κυριαρχεί, από τα παραπάνω βήματα ένα από αυτά που περιλαμβάνουν φαινόμενα διάχυσης θα είναι το περιοριστικό. Στην αντίθετη περίπτωση που κυριαρχεί η χημική προσρόφηση το βήμα της προσρόφησης θα είναι το περιοριστικό. Όταν ο ρυθμός της ρόφησης γίνει ίσος με το ρυθμό της εκρόφησης, τότε έχει επιτευχθεί ισορροπία και η προσροφητική χωρητικότητα του άνθρακα έχει κορεστεί. Η θεωρητική προσροφητική ικανότητα του άνθρακα για ένα συγκεκριμένο ρύπο μπορεί να προσδιοριστεί με την ανάπτυξη των ισόθερων της προσρόφησης.

### 5.2.1. Προσδιορισμός της απόδοσης της προσρόφησης

Για να αποτιμήσουμε την απόδοση αυτή είναι ανάγκη να προσδιορίσουμε την ποσότητα του προσροφήματος που μπορεί να κατακρατήσει ένας προσροφητής. Αυτό είναι συνάρτηση των χαρακτηριστικών τόσο του προσροφητή όσο και του προσροφήματος. Τα κυριότερα χαρακτηριστικά του προσροφήματος με μεγάλη σημασία είναι η διαλυτότητα, η μοριακή δομή της ένωσης και το μοριακό της βάρος, η πολικότητα και η περιεκτικότητα σε άνθρακα. Γενικά, η ποσότητα της μάζας που μπορεί να προσροφηθεί καθορίζεται από μια συνάρτηση της συγκέντρωσης του προσροφητή σε σταθερή θερμοκρασία η οποία συνάρτηση λέγεται ισόθερμη. Οι ισόθερμες προκύπτουν όταν εφαρμόζουμε μια ποσότητα προσροφήματος με σταθερό όγκο σε μεταβαλλόμενες ποσότητες ενεργού άνθρακα. Έτσι εξισώσεις έχουν αναπτυχθεί από τους Freundlich,

Langmuir, Brauner, Emmet and Teller(BET Isotherm) πάνω στα πειραματικά δεδομένα αυτό για να περιγράψουν την προσρόφηση. Η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη είναι η Freundlich. Στην περίπτωση μας δεν μεταβάλλουμε την ποσότητα του προσροφητή. Έτσι για να μελετήσουμε ιδιότητες κάθε ενεργοποιημένου λιγνίτη (προσροφητής) υπολογίζουμε τη συγκέντρωση του προσροφήματος που έχει προσροφηθεί από τη σχέση:

$$q_e = (C_0 - C_e) * m/V$$

όπου  $q_e$ = η συγκέντρωση του προσροφήματος μετά την ισορροπία, mg προσροφήματος/g προσροφητή

$C_0$ = η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος, mg/l

$C_e$ = τελική συγκέντρωση του προσροφήματος αφού έχει προηγηθεί προσρόφηση

$V$ =ο όγκος του υγρού της διάταξης ή του αντιδραστήρα, L

$m$ = η μάζα του προσροφήματος, gr

### **5.3 Τύποι προσροφητών**

Βασικοί τύποι προσροφητών περιλαμβάνουν τους ενεργοποιημένους άνθρακες αλλά και προσροφητές με βάση το ορυκτό πυρίτιο (silica) καθώς και άλλα συνθετικά πολυμερή.

Τα στερεά που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες διαχωρισμού έχουν πολύ υψηλό πορώδες με αποτέλεσμα να παρουσιάζουν τεράστια ειδική επιφάνεια(πάνω στην οποία θα γίνει η προσρόφηση) ανά μονάδα μάζας. Έτσι τιμές της τάξης των 1000 m<sup>2</sup>/g δεν είναι υπερβολικές [Γεντεκάκης, 2003].

Στον πίνακα 5.2 που ακολουθεί δίδονται οι τιμές ειδικής επιφάνειας μερικών πορωδών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως προσροφητικά υλικά.

**Πίνακας 5.2. Χαρακτηριστικές τιμές προσροφητών [Γεντεκάκης 2003]**

Στερεό	Επιφάνεια (m <sup>2</sup> /g)	Όγκος πόρων (cm <sup>3</sup> /g)	Μέση διάμετρος πόρων (Å <sup>0</sup> )
Ενεργοί Άνθρακες SiO <sub>2</sub> (silica gel)	500-600	0.6-0.8	10-20
SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	200-500	0.2-0.7	30-150
γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	150-200	0.4-0.5	~100

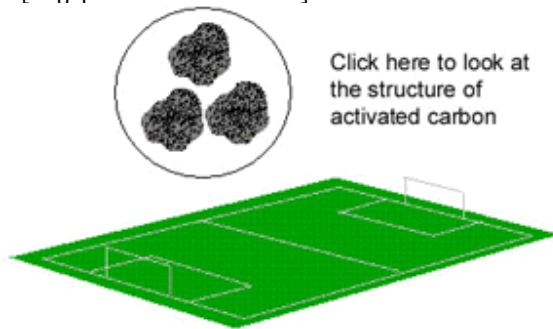
Εμείς θα εστιάσουμε στον ενεργοποιημένο άνθρακα και στα χαρακτηριστικά του.

#### **5.4 Ενεργοποιημένος άνθρακας**

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες, όπως είδαμε και προηγουμένως, είναι το προσροφητικό μέσο με τη μεγαλύτερη χρήση σε περιβαλλοντικές, χημικές, πετρελαϊκές, εξορυκτικές, πυρηνικές, φαρμακευτικές βιομηχανίες καθώς και στις βιομηχανίες αυτοκινήτων και επεξεργασίας τροφίμων. Τα πιο σημαντικό χαρακτηριστικό των ενεργοποιημένων ανθράκων είναι υψηλή προσροφητική ικανότητα, η μικροπορώδης δομή τους, η μεγάλη επιφανειακή περιοχή και η επιφανειακή δραστηριότητα.

Τυπικές τιμές ειδικής επιφάνειας των περισσότερο χρησιμοποιούμενων ενεργοποιημένων ανθράκων είναι μεταξύ 600 και 1600 m<sup>2</sup>/g.

**Εικόνα 5.3:** Σχηματική αναπαράσταση για την κατανόηση της ειδικής εσωτερικής επιφάνειας των ανθράκων [Πηγή: Chemviron Carbon]



Έτσι σε μια τιμή ειδικής επιφάνειας 1500 mg/g αντιστοιχεί περιοχή με το μέγεθος της έκτασης ενός ποδοσφαιρικού γηπέδου εάν έχουμε τρεις κόκκους αυτού του άνθρακα ενός γραμμαρίου ο καθένας! (το γήπεδο ποδοσφαίρου έχει έκταση περίπου 4500 m<sup>2</sup>) [Lee Wonhee., 1996 ] εάν έχουμε 3 κόκκους . Η ανώτατη τιμή ειδικής επιφάνειας που μπορεί να αποκτηθεί είναι τα 3000 m<sup>2</sup>/g [Lee Wonhee., 1996 ]. Την μεγαλύτερη συνεισφορά στην ειδική επιφάνεια ενός ενεργοποιημένου άνθρακα την έχουν οι μικρόποροι. Τόσο η διαδικασία ενανθράκωσης όσο και η διαδικασία ενεργοποίησης είναι σημαντικοί παράγοντες στην ανάπτυξη της ειδικής επιφάνειας. Η διαδικασία ενεργοποίησης περιλαμβάνει τη φυσική και τη χημική ενεργοποίηση για τις οποίες θα μιλήσουμε παρακάτω.

## 5.5 Ιστορική Αναδρομή των ανθράκων ως προσροφητικών μέσων

Η ιστορία των προσροφητών από άνθρακα ξεκινά από το 1600 π.χ. Οι αιγύπτιοι τους χρησιμοποιούσαν σαν καθαριστικό μέσο και οι αρχαίοι Ινδοί καθάριζαν το νερό με φίλτρα ξυλάνθρακα. Η μεγάλη όμως βιομηχανική παραγωγή των ενεργοποιημένων ανθράκων σαν προσροφητικά μέσα εγκαινιάζεται το 1901 όπου και χρησιμοποιούνται στην διαδικασία ραφινάρισματος της ζάχαρης. Παραπάνω εντατική βιομηχανική παραγωγή ενεργοποιημένων ανθράκων γίνεται κατά τον πρώτο παγκόσμιο πόλεμο όπου και εφαρμόζεται στην παρασκευή αναπνευστικών συσκευών ενάντια σε χημικά αέρια. Από τότε μέχρι σήμερα έχουν γίνει εκτενείς έρευνες για τη βελτίωση της ποιότητας των ενεργοποιημένων ανθράκων και για τη δυνατότητα ανάπτυξης νέων εφαρμογών.

## 5.6 Κατηγοριοποίηση Ενεργοποιημένων Ανθράκων

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες χωρίζονται γενικά σε δύο κατηγορίες. Στους ενεργοποιημένους άνθρακες σε σκόνη και στους ενεργοποιημένους άνθρακες σε κοκκώδη μορφή.

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες σε μορφή σκόνης έχουν μέση διάμετρο σωματιδίων 15-25  $\mu\text{m}$ . Αυτά τα μικρά σωματίδια παρέχουν μεγάλη ειδική επιφάνεια και μικρές αποστάσεις διάχυσης, γεγονός που καταλήγει σε πολύ υψηλούς ρυθμούς προσρόφησης αλλά χαμηλούς ρυθμούς διάχυσης. Οι κύριες εφαρμογές αυτής της κατηγορίας περιλαμβάνουν προσρόφηση σε διαλύματα, προσρόφηση σε διαδικασίες αποχρωματισμού και στην ιατρική.

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες σε κοκκώδη μορφή έχουν μέση διάμετρο σωματιδίων 4-10 mm. Οι κοκκώδεις άνθρακες παρέχουν μικρότερη ειδική επιφάνεια από εκείνη της πρώτης κατηγορίας, αλλά υψηλότερους ρυθμούς διάχυσης. Για το λόγο αυτό οι κύριες εφαρμογές τους είναι οι διαδικασίες προσρόφησης σε υγρά ή αέρια.

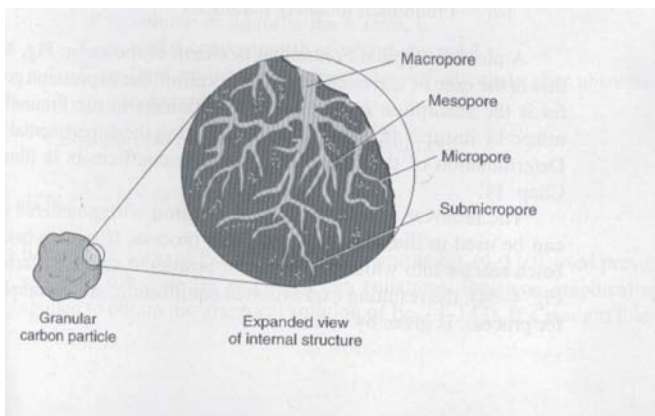
## 5.7 Ειδική Επιφάνεια και Μέγεθος Πόρων

Η ειδική επιφάνεια είναι μια από τις πιο σημαντικές παραμέτρους που επηρεάζουν την προσροφητική ικανότητα ενός προσροφητή. Γενικά ένας προσροφητής με μεγάλη ειδική επιφάνεια αντιπροσωπεύει και μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα σε σχέση με ένα δεύτερο με μικρότερη ειδική επιφάνεια. Παρόλα αυτά η ερμηνεία της προσροφητικής ικανότητας με όρο αποκλειστικά την ειδική επιφάνεια, όπως θα φανεί παρακάτω, δεν είναι επαρκής.

Μια άλλη παράμετρος που επηρεάζει την προσροφητική ικανότητα είναι η κατανομή των πόρων (pore size distribution). Οι πόροι ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες ανάλογα με το μέγεθος της διαμέτρου των πόρων: Στους μακρόπορους, τους μεσόπορους και τους μικρόπορους. Η διάμετρος των μακρόπορων είναι περίπου 50 nm και αυτοί δεν συμβάλουν σημαντικά στην ειδική επιφάνεια του ενεργοποιημένου άνθρακα. Η κύρια λειτουργία των μακρόπορων αφορά στη χρήση τους σαν κανάλια μεταφοράς των προσροφημάτων ώστε να εισέλθουν στους μεσόπορους και στους μικρόπορους. Οι μεσόποροι έχουν μέγεθος μεταξύ 2 και 50 nm και είναι μεγαλύτεροι από το μέγεθος ενός τυπικού μορίου προσροφήματος. Η προσρόφηση που γίνεται σε πολλαπλά στρώματα



λαμβάνει χώρα στους μεσόπορους μέσω μια διαδικασίας τριχοειδούς συμπύκνωσης μορίων προσρφήματος σε αυτούς. Το μέγεθος των μικρόπορων είναι κάτω από τα 2nm και αυτοί έχουν την κύρια συνεισφορά στην ειδική επιφάνεια. Η συμβολή των μικρόπορων στην προσροφητική ικανότητα εξακριβώνεται με την κατασκευή των ισόθερμων προσρόφησης όπου μετράμε στην ουσία την ποσότητα των μικρόπορων που γεμίζουν από την ουσία που προσροφάται.



**Εικόνα 5.4**

Οι θέσεις προσρόφησης που δημιουργούνται από τους μακρόπορους, μεσόπορους, μικρόπορους και υπομικρόπορους σε ένα ενεργοποιημένο άνθρακα, [Metculf & Eddy, Ch. 4, 2003]

## 5.8 Η Δομή του Ενεργοποιημένου Άνθρακα

Η δομή του ενεργοποιημένου άνθρακα αποτελείται από στοιχειώδεις μικροκρυστάλλους που μοιάζουν με αυτούς του γραφίτη και που περιέχουν εξαγωνικούς δακτυλίους ατόμων άνθρακα. Παρόλα αυτά, σε αντίθεση με τον γραφίτη αυτοί οι μικροκρυστάλλοι είναι δεμένοι μεταξύ τους με τυχαίους προσανατολισμούς. Η δομή του γραφίτη φαίνεται στο σχήμα 5.3, το οποίο δείχνει ότι ο γραφίτης αποτελείται από άπειρα τέτοια στρώματα. Τα άτομα του άνθρακα σε αυτόν είναι τοποθετημένα σε πλέγμα εξαγώνου.

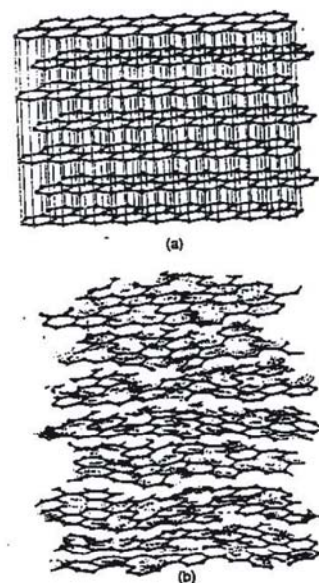
Ο προσανατολισμός των δακτυλίων είναι το πρώτο σημείο διαφοράς μεταξύ του γραφίτη και του ενεργοποιημένου άνθρακα. Το δεύτερο έχει να κάνει με τα άτομα του εξαγωνικού δακτυλίου. Έτσι ενώ στο γραφίτη έχουμε μόνο άτομα άνθρακα στο ενεργοποιημένο άνθρακα έχουμε και κάποια «ξένα άτομα». Αυτά μπορεί να είναι άτομα οξυγόνου(O), θείου(S), υδρογόνου(H) και άλλα τα οποία «δένονται» στο δακτύλιο και δημιουργούν ένα σύστημα ετεροκυκλικών δακτυλίων ή αλλιώς **Οργανικών Δομικών Πετρογραφικών Συστατικών** (functional groups ή macerals). Επίσης περιέχονται εσωτερικά κενά ή ακαθαρσίες.

**Εικόνα 5.5.**

Σχηματικό διάγραμμα για

(α) τρισδιάστατη δομή γραφίτη.

(β) δομή ενεργοποιημένου άνθρακα με τυχαίο προσανατολισμό. Πηγή :[Lee Wonhee, 1996]



Η δομή των ενεργοποιημένων ανθράκων φαίνεται στο σχήμα 5.3. Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες αποτελούνται από μικροκρυστάλλους πάχους λίγων στρωμάτων. Αυτή η ατελής δομή και ο τυχαίος προσανατολισμός των μικροκρυστάλλων ευνοεί την αντίδραση μεταξύ των ακραίων ατόμων του δακτυλίου και των ατόμων του περιβάλλοντος.

Η δομή και το μέγεθος των μικροκρυστάλλων εξαρτάται από την θερμοκρασία ανθρακοποίησης αλλά και από την πρώτη ύλη. Γενικά οι μικρόποροι στους ενεργοποιημένους άνθρακες δημιουργούνται από τη διαδικασία ενεργοποίησης και την καύση των μικροκρυστάλλων. Οι επιφάνειες αυτές των μικροκρυστάλλων συνεισφέρουν

σε μεγάλο βαθμό στην ειδική επιφάνεια και επομένως επηρεάζουν αποφασιστικά τις προσροφητικές ικανότητες του ενεργοποιημένου άνθρακα.

## 5.9 Χημεία Επιφανειών

Το φαινόμενο της προσρόφησης σχετίζεται αφενός με τις φυσικές αφετέρου με τις χημικές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού. Στις φυσικές ιδιότητες περιλαμβάνονται η ειδική επιφάνεια και η κατανομή των πόρων. Οι χημικές ιδιότητες ή η χημική δομή σχετίζονται με τα Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά (functional groups ή macerals) και επηρεάζουν εξίσου την προσροφητική ικανότητα. Αυτό γίνεται διότι οι άκρες των ανθρακικών μικροκρυστάλλων περιέχουν μια ποικιλία Οργανικών Συστατικών (macerals). Τα Οργανικά Συστατικά(macerals) συνδέονται με περιοχές στην επιφάνεια του άνθρακα οι οποίες σημαίνουν και συγκεκριμένες περιοχές προσρόφησης και έτσι επηρεάζονται τα χαρακτηριστικά του άνθρακα.

Τα πιο σημαντικά Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά(macerals) στους ενεργοποιημένους άνθρακες είναι αυτά που περιέχουν οξυγόνο. Το ποσοστό του οξυγόνου καθορίζεται από τη διαδικασία ενεργοποίησης. Πιο συγκεκριμένα το οξυγόνο που χρησιμοποιείται σαν παράγοντας ενεργοποίησης του αρχικού άνθρακα, αποτελεί την κύρια πηγή για το σχηματισμό Οργανικού Συστατικού με οξυγόνο. Γενικά όξινα επιφανειακά οξείδια παράγονται όταν ο άνθρακας ενεργοποιείται σε χαμηλές θερμοκρασίες (200-400 °C). Από την άλλη μεριά άνθρακες που ενεργοποιούνται σε υψηλές θερμοκρασίες (800-1000 °C) παράγουν βασικά επιφανειακά οξείδια.

Τα Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά (macerals) που περιέχουν οξυγόνο χωρίζονται σε αυτά που περιέχουν καρβοξυλικές ρίζες και σε αυτά με ρίζες φαινόλης. Τα καρβοξύλια δίνουν ένα πολικό χαρακτήρα στην επιφάνεια του άνθρακα, γεγονός που οδηγεί σε καλύτερη προσρόφηση μορίων νερού.

Τα Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά (macerals) ανιχνεύονται με διάφορες μεθόδους όπως η φασματοσκοπία με υπέρυθρες, η φασματοσκοπία με ακτίνες Χ φωτοηλεκτρονίων,. Αυτές οι μέθοδοι έχουν δείξει ότι ο τύπος των ανθρακικών-οξυγονούχων Δομικών Συστατικών της επιφάνειας του άνθρακα είναι σημαντικός

παράγοντας του χαρακτήρα της επιφάνειας του ανθρακικού υλικού και της προσροφητικής του ικανότητας.

## **5.10 Παραγωγή του Ενεργοποιημένου Άνθρακα**

Οι ενεργοποιημένοι άνθρακες γενικά παράγονται από μια διαδικασία τεσσάρων βημάτων: την προετοιμασία της πρώτης ύλης, την κονιορτοποίηση της, την ανθρακοποίηση και την ενεργοποίηση. Η πρώτη ύλη μπορεί να είναι πλήθος ανθρακογενών υλικών, όπως κελύφη καρύδας, πετρελαϊκό κοκ, πριονίδι, ξύλο, κάρβουνο, λιγνίτης και τέφρα. Συνθετικά πολυμερή όπως τα πολυβινυλιδενοχλωρίδια μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν σαν πρώτες ύλες. Το μικρό κόστος των λιγνιτών και του κάρβουνου τους δίνει σχετικό πλεονέκτημα στην επιλογή τους σαν πρώτη ύλη, παρόλα αυτά σύγχρονες τάσεις προκρίνουν και τη χρήση προϊόντων που έχουν χρησιμοποιηθεί και θεωρούνται απόβλητα.

Η προετοιμασία της πρώτης ύλης και η κονιορτοποίηση περιλαμβάνουν την ξήρανση και το σπάσιμο του υλικού στο επιθυμητό μέγεθος και σχήμα. Η ανθρακοποίηση περιλαμβάνει την επεξεργασία του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες κατά την οποία γίνεται καύση ή αποδόμηση των μη-ανθρακικών προσμείξεων. Η ενεργοποίηση περιλαμβάνει τη διαδικασία δια της οποίας ο ενεργοποιημένος άνθρακας παράγεται σαν τελικό προϊόν και είναι έτοιμος να προσροφήσει φυσικά ή χημικά τις επιθυμητές ουσίες από την υγρή ή την αέρια φάση. Επομένως η διαδικασία ενεργοποίησης επηρεάζει τόσο τις χημικές όσο και τις φυσικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος.

### **5.10.1 Ανθρακοποίηση**

Ανθρακοποίηση είναι η θερμική αποσύνθεση του ανθρακογενούς υλικού, η οποία συνήθως λαμβάνει χώρα σε θερμοκρασίες όχι κάτω των 800 °C, απουσία αέρα και χωρίς την προσθήκη κάποιου χημικού παράγοντα. Το προϊόν της διαδικασίας είναι ένα υλικό με ειδική επιφάνεια μικρότερη από 10 m<sup>2</sup>/g.

Κατά τη διάρκεια της διαδικασίας ανθρακοποίησης οι περισσότερες μη-ανθρακούχες προσμείξεις όπως H, O, ίχνη S, N, αποβάλλονται σε μορφή αερίων λόγω της πυρολυτικής αποσύνθεσης του ανθρακογενούς υλικού. Τα άτομα άνθρακα που ελευθερώνονται ομαδοποιούνται σε εξαγωνικούς μικροκρυστάλλους. Η διάταξη αυτών των κρυστάλλων γίνεται με ακανόνιστους σχηματισμούς και τα κενά μεταξύ αυτών των κρυστάλλων γεμίζουν μερικώς από άμορφους άνθρακες. Το τελικό προϊόν έχει ατελή αναπτυχθείσα δομή πόρων, η οποία του προσδίδει μικρή προσροφητική ικανότητα. Η περαιτέρω ανάπτυξη των μικροπόρων επιτυγχάνεται με τη διαδικασία ενεργοποίησης.

### **5.10.2 Ενεργοποίηση**

Η ενεργοποίηση του προϊόντος, σαν συνέχεια της ανθρακοποίησης, συμβάλει στην αύξηση του όγκου και της διαμέτρου των πόρων και προκαλεί ανάπτυξη της μικροπορώδους δομής με την εξάλειψη του ατελούς άνθρακα με την δράση στα διάκενα του παράγοντα ενεργοποίησης. Στα πρώτα στάδια της ενεργοποίησης και όταν έχει ολοκληρωθεί το 10% της διαδικασίας ο ατελής άνθρακας είναι ο πρώτος που καίγεται. Τότε είναι που οι κλειστοί, φραγμένοι πόροι ανάμεσα στους μικροκρυστάλλους είναι ελεύθεροι. Στα τελικά στάδια της ενεργοποίησης, καίγονται οι στοιχειώδεις άνθρακες του δακτυλίου του κρυστάλλου με αποτέλεσμα να αναπτύσσεται η μικροπορώδης δομή του άνθρακα.

Η διαδικασία ενεργοποίησης χωρίζεται γενικά σε δύο κατηγορίες: στη χημική και στη φυσική ενεργοποίηση. Η χημική ενεργοποίηση περιλαμβάνει τη θερμική αποσύνθεση του αρχικού υλικού με την προσθήκη ενός χημικού παράγοντα, ο οποίος επηρεάζει την πυρόλυση. Γενικά στην περίπτωση της χημικής ενεργοποίησης, η ανθρακοποίηση και η ενεργοποίηση μπορούν να γίνουν σε ένα μόνο βήμα. Η φυσική ενεργοποίηση περιλαμβάνει την αντίδραση του υλικού με αέριο οξειδωτικό παράγοντα. Για το λόγο αυτό, επειδή όπως είπαμε η ανθρακοποίηση γίνεται απουσία αέρα, η φυσική ενεργοποίηση γίνεται σε δύο βήματα.

### 5.10.3 Χημική Ενεργοποίηση

Η πρώτη ύλη εμποτίζεται με τον παράγοντα ενεργοποίησης με την ανάμειξη του με διάλυμα από αυτόν ή με ρεύμα αερίου του. Το εμποτισμένο υλικό θερμαίνεται σε θερμοκρασία που ανεβαίνει μεταξύ των 400-800 °C, απουσία αέρα και ακολουθεί διαδικασία πυρολυτικής αποσύνθεσης. Ο ρόλος του παράγοντα ενεργοποίησης συνίσταται στην αφυδάτωση του υλικού, η οποία βοηθά στην καύση της δομής των ανθράκων και επομένως στην ανάπτυξη της μικροπορώδους δομής, που είναι και η επιθυμητή.

Η θερμοκρασία κατά τη διαδικασία της καύσης και ο βαθμός εμποτισμού με τον παράγοντα ενεργοποίησης είναι οι δύο παράγοντες που καθορίζουν τις τελικές προσροφητικές ικανότητες του ενεργοποιημένου άνθρακα. Η βέλτιστη θερμοκρασία της διαδικασίας πρέπει να καθοριστεί πειραματικά για να αποκτήσουμε τις ιδιότητες που έχουν αξία χρήσης. Επίσης θεωρείται ότι ο συνολικός όγκος πόρων του προϊόντος αυξάνει με την αύξηση του βαθμού εμποτισμού. Πέρα όμως από ένα σημείο και μετά η αύξηση της συγκέντρωσης του διαλύματος εμποτισμού αυξάνει τόσο τη διάμετρο των πόρων που μειώνεται το μικροπορώδες. Επομένως είναι απαραίτητο να καθοριστεί το βέλτιστο της θερμοκρασίας της καύσης και του βαθμού εμποτισμού.

### 5.10.4 Φυσική Ενεργοποίηση

Η φυσική ενεργοποίηση λαμβάνει χώρα στους 800-1100 °C, παρουσία ασθενούς οξειδωτικού παράγοντα, ο οποίος εφαρμόζεται στο προϊόν της ανθρακοποίησης. Οι παράγοντες ενεργοποίησης που χρησιμοποιούνται συχνότερα είναι ο ατμός, το CO<sub>2</sub>, το οξυγόνο και συνδυασμοί αυτών.

Κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης καίγεται ο άνθρακας και ανοίγουν οι φραγμένοι πόροι. Τότε η επιφάνεια των μικροκρυσταλλινών εκτίθεται στον παράγοντα ενεργοποίησης, γεγονός που έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία «θέσεων προσρόφησης» καθώς και αύξηση της διαμέτρου των πόρων. Ακόμα είναι δυνατόν να καεί ο χώρος μεταξύ γειτονικών πόρων και να έχουμε παραπάνω αύξηση της διαμέτρου πόρων. Ο βαθμός της ενεργοποίησης μετράται με όρους διάρκειας καύσης. Ενεργοποιημένοι άνθρακες με αυξημένο μικροπορώδες αποκτούνται με καύση λιγότερη

από 50% της διάρκειας της. Οι αντίστοιχοι με αυξημένο μακροπορώδες αποκτούνται όταν η καύση ολοκληρωθεί κατά 75%. Τα οξείδια και τα καρβοξύλια τα οποία χημειοροφούνται στην άκρη των μικροκρυστάλλων κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης, συμβάλουν στη δημιουργία μιας χημικής ετερογένειας η οποία επηρεάζει στην προσρόφηση ορισμένων προσροφημάτων.

Συνοψίζοντας τα χαρακτηριστικά των ενεργοποιημένων ανθράκων ποικίλουν και εξαρτώνται από το πρωτογενές υλικό, τη θερμοκρασία ανθρακοποίησης και ενεργοποίησης, τον τύπο του παράγοντα ενεργοποίησης που επιλέγουμε και καθώς και από το χρόνο ενεργοποίησης.

## 6. Προέλευση Γαιανθράκων-Ανθρακοπετρογραφική Ανάλυση

### 6.1. Προέλευση Γαιανθράκων

Οι φυσικές, χημικές ιδιότητες των λιγνιτών τους οποίους μελετάμε εξαρτώνται σε σημαντικό βαθμό και από τη γεωλογία τους, από τις συνθήκες δηλαδή σχηματισμού τους. Επομένως είναι απαραίτητη μια γενική θεώρηση του σχηματισμού των γαιανθράκων και κατ' επέκταση των λιγνιτών οι οποίοι αποτελούν μια από τις κατηγορίες των γαιανθράκων.

Οι **λιγνίτες** ανήκουν στην κατηγορία των **στερεών καυσίμων** μαζί με την τύρφη και τους γαιάνθρακες. Τα **στερεά καύσιμα**, οι **αέριοι υδρογονάνθρακες** (πετρέλαιο και φυσικό αέριο) και οι **ασφαλτούχοι σχιστόλιθοι** αποτελούν τις κύριες κατηγορίες των **ορυκτών καυσίμων**.

Οι γαιάνθρακες προέρχονται από οργανισμούς του φυτικού κυρίως βασιλείου και υπέστησαν τις εξής γεωλογικές διεργασίες: δράση βακτηριδίων στην αρχή, καταβύθιση, συμπίεση και θέρμανση στη συνέχεια που αποτελούν τη διαγένεση και την καταγένεση. Στους γαιάνθρακες το κοίτασμα που σχηματίζεται από την παραπάνω διαδικασία βρίσκεται στον τόπο απόθεσης του αρχικού οργανικού υλικού σαν μια ύλη στέρα και σχετικά καθαρή. Αντίθετα στο πετρέλαιο για παράδειγμα έχουμε μετανάστευση από το μητρικό του πέτρωμα δια μέσου πορωδών πετρωμάτων μέχρις ότου να συναντήσει γεωλογικές δομές παγίδευσης (traps).

Πέραν της φυτικής τους προέλευσης οι γαιάνθρακες αποτελούν ιζηματογενή πετρώματα των οποίων η γέννηση διέπεται από τους βασικούς κανόνες ιζηματολογίας. Οι ιζηματογενείς αυτοί σχηματισμοί δημιουργήθηκαν από τη συσσώρευση και απόθεση της φυτικής ύλης σε κατάλληλο περιβάλλον (έλη, εκβολές ποταμών, λιμνοθάλασσες), όπου με την επίδραση διαφόρων βιοχημικών και γεωχημικών διεργασιών, η αρχική φυτική ύλη μετατρέπονταν σταδιακά σε γαιάνθρακα. Η μετατροπή της αρχικής φυτικής ύλης και ο εμπλουτισμός της σε άνθρακα ονομάζεται **ενανθράκωση**.

Εξεταζόμενος στο μικροσκόπιο ένας γαιάνθρακας παρατηρούμε ότι συνίσταται από ένα αριθμό διακριτών συστατικών τα οποία ονομάζονται **οργανικά δομικά**



**πετρογραφικά συστατικά (ΟΔΠΣ) ή δομικές ομάδες ή macerals.** Τα μικροσκοπικά αυτά συστατικά προήλθαν από τα όργανα και τους ιστούς των φυτικών συστατικών.

Οι γαιάνθρακες διακρίνονται σε **χουμικούς**, που σχηματίζονται σε ηπειρωτικό περιβάλλον και σε **σαπροπηλικούς**, που σχηματίζονται σε θαλάσσιο κυρίως περιβάλλον. Οι **χουμικοί γαιάνθρακες** περνούν από ένα στάδιο τυρφοποίησης, δηλαδή διεργασιών χουμοποίησης μετά από συσσώρευση των φυτών στους χώρους όπου αυτά αναπτύχθηκαν. Το κύριο οργανικό συστατικό των περισσότερων χουμικών γαιανθράκων είναι ένα στιλπνό υλικό χρώματος σκούρου καφέ έως μαύρου, ορατού με γυμνό μάτι, το οποίο προέρχεται από τη χουμοποίηση των ξυλωδών ιστών. Σε γαιάνθρακες χαμηλού βαθμού το υλικό αυτό αντιπροσωπεύεται από μια ομάδα ΟΔΠΣ η οποία ονομάζεται «χουμινίτης», ενώ στους υψηλότερου βαθμού βιτουμενούχους λιθάνθρακες και τον ανθρακίτη από μια ομάδα η οποία ονομάζεται «βιτρινίτης». Οι χουμικοί γαιάνθρακες είναι συνήθως στρωσιγενείς.

Όταν στους χουμικούς γαιάνθρακες το ανόργανο υλικό υπερέχει του οργανικού έχουμε τους **ανθρακούχους σχιστόλιθους**.

Από την άλλη μεριά οι σαπροπηλικοί γαιάνθρακες δεν είναι στρωσιγενείς και σχηματίζονται από σχετικά λεπτόκοκκη οργανική ύλη σε ήσυχο περιβάλλον ρηχού ύδατος ελλείψει οξυγόνου (θαλάσσιο περιβάλλον πλησίον των ακτών, κλειστές λίμνες, λιμνοθάλασσες ή μικρά έλη). Συνήθως δεν περνούν από το στάδιο της τυρφοποίησης αλλά ακολουθούν τις ίδιες διαγενετικές μεταβολές των πλούσιων σε οργανική ύλη ιζημάτων που αποτίθενται κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Όπως τα ιζήματα αυτά, έτσι και οι σαπροπηλικοί γαιάνθρακες περικλείουν διάφορα ποσοστά αλλόχθονος οργανικού και ανόργανου υλικού, το οποίο με διάφορους τρόπους, από κοντά ή από μακριά, μεταφέρεται μέχρι την κλειστή υδάτινη λεκάνη, τη λιμνοθάλασσα ή το μικρό έλος. Το αλλόχθονο οργανικό κλάσμα αποτελείται κυρίως από υπολείμματα φυκιών, προϊόντα εξαλλοίωσης φυτικού υλικού, γειτονικών ελών και τυρφώνων ή σπόρους από κάπως πιο απομακρυσμένα φυτά.

Μικροσκοπικά διακρίνουμε δύο κατηγορίες σαπροπηλικών γαιανθράκων: “boghead coals” και “cannel coals”. Οι γαιάνθρακες τύπου “boghead” ονομάζονται και «τορμπανίτες»(torbanites) και περικλείουν υψηλά ποσοστά από υπολείμματα φυκιών. Οι γαιάνθρακες τύπου “canel” είναι πολύ συμπαγείς και χαρακτηρίζονται από υψηλές

περιεκτικότητες σε σπόρους. Υπάρχουν βέβαια και όλα τα ενδιάμεσα στάδια μεταξύ των σαπροπηλικών γαιανθράκων. Οι σαπροπηλικοί γαιάνθρακες είναι σχετικά σπάνιοι.

Όταν μέσα στα ιζηματογενή πετρώματα το ποσοστό της σαπροπηλικής οργανικής ύλης ξεπερνά το 4-5% σε βάρος, έχουμε τους **βιτουμενούχους σχιστόλιθους**. Οι σχιστόλιθοι αυτοί μπορούν να δώσουν υδρογονάνθρακες μετά από θερμικές κατεργασίες, αλλά παράλληλα είναι ικανοί να οδηγήσουν σε πετρελαϊκά προϊόντα, υγρά και κατόπιν αέρια, μετά από φυσική διαγενετική εξέλιξη κάτω από την επίδραση της θερμοκρασίας και του χρόνου μέσα σε ιζηματογενείς λεκάνες ή κοιλότητες. Μπορούν λοιπόν να θεωρηθούν σαν πραγματικά μητρικά πετρώματα του πετρελαίου, αποτελώντας παράλληλα και το συνδετικό κρίκο μεταξύ όλων των ορυκτών καυσίμων. Λείπουν βέβαια οι διεργασίες συμπίεσης και μετανάστευσης του πετρελαίου προς τις πορώδεις δομές για να έχουμε τα κλασικά κοιτάσματα πετρελαίου με την εμπορική τους θεώρηση.

## **6.2.Ο σχηματισμός της Τύρφης**

### **6.2.1.Γεωλογική θεώρηση**

Σημαντικές ποσότητες φυτικού υλικού πρέπει να συσσωρευτούν και να διατηρηθούν ώστε να διευκολυνθεί ο σχηματισμός της τύρφης. Το φυτικό υλικό πρέπει να προστατεύεται πρώτα κάτω από στρώμα νερού και κατόπιν κάτω από ιζήματα. Η συσσώρευση μεγάλων μαζών οργανικής ύλης εξαρτάται από την αποτελεσματικότητα της φωτοσύνθεσης. Στην ξηρά, υψηλή πρωτογενής παραγωγικότητα είναι δυνατή μόνο όταν πρόκειται για πολύ εξελιγμένα φυτά.

Οι πλέον σημαντικοί παράγοντες σχηματισμού της τύρφης είναι τι κλίμα και οι τεκτονικές συνθήκες που επικρατούν στην περιοχή. Αύξηση της θερμοκρασίας και της υγρασίας (βροχοπτώσεις) επιταχύνει την ανάπτυξη των φυτών. Τεκτονικά γεγονότα όπως μεταπτώσεις, σχηματισμός τεκτονικών βυθισμάτων κ.ά. ευνοούν επίσης το σχηματισμό τυρφώνων.

Υψηλή παραγωγικότητα συναντάται σήμερα σε τροπικά έλη και δάση (BA ακτή της Σουμάτρα – Νότιο τμήμα της νήσου Βόρνεο και της Νέας Γουϊνέας). Στα υγρά και

θερμά αυτά κλίματα οι διεργασίες αποσύνθεσης του θανόντος φυτικού είναι επίσης πιο έντονες και πιο γρήγορες.

Τύρφη και τυρφώνες αναπτύσσονται σήμερα και σε ψυχρές χώρες όπως η Σκανδιναβία, η Σκωτία, η Αλάσκα, ο Καναδάς κ.ά. και μάλιστα πολύ συχνά. Στις χώρες αυτές οι συνθήκες σχηματισμού και διατήρησης της τύρφης θεωρούνται ιδανικές. Αποθέσεις τύρφης μερικών εκατοντάδων μέτρων πάχους είναι γνωστές και στην επαρχία Victoria της Αυστραλίας, όπου επίσης εμφανίζονται και γαιάνθρακες 300 περίπου μέτρων πάχους. Οι εμφανίσεις αυτές μαρτυρούν αδιατάρακτες διεργασίες σχηματισμού τύρφης για περίοδο τουλάχιστον ενός εκατομμυρίου ετών. Το γεγονός αυτό συνδυάζεται και με ειδικές τεκτονικές συνθήκες μέτριας διάρρηξης και χωρίς την ανάπτυξη έντονου ανάγλυφου.

Για τη διατήρηση των διεργασιών σχηματισμού της τύρφης είναι απαραίτητη η κάλυψη των συσσωρευμένων φυτικών υπολειμμάτων από λιμνάζοντα ύδατα, ώστε να αποφευχθούν οξειδώσεις και καταστροφή του φυτικού υλικού.

Η αποδοτικότητα των διεργασιών σχηματισμού της τύρφης είναι πολύ χαμηλή: μόνο το 10% της αρχικής φυτικής παραγωγής συσσωρεύεται ως τύρφη. Το μεγαλύτερο μέρος αποσυντίθεται κατά τη διάρκεια του σχηματισμού της ή αμέσως μετά την ταφή των ιζημάτων.

Τα πιο σημαντικά κοιτάσματα γαιανθράκων συνδυάζονται με αποθέσεις μακράς χρονικής διάρκειας στον πυθμένα τεράστιων φυσικών λεκανών σε ηπειρωτικό περιβάλλον. Σαν παράδειγμα αναφέρονται οι τυρφώνες της Ινδονησίας, οι λιγνίτες του Τριτογενούς της Δυτικής Γερμανίας και οι γαιάνθρακες της Λιθανθρακοφόρου περιόδου των Ανατολικών Η.Π.Α και της Β.Δ Ευρώπη καθώς και οι εμφανίσεις τύπου Donbass στην Ε.Σ.Σ.Δ.

### **6.2.2.Βιοχημική και Γεωχημική θεώρηση της τυρφοποίησης**

Σχεδόν αμέσως μετά τη συσσώρευση του θανόντος φυτικού υλικού αρχίζουν διάφορες βιοχημικές και γεωχημικές διεργασίες. Το συσσωρευμένο φυτικό υλικό αποτελείται από ιστούς των οποίων τα κυριότερα δομικά υλικά είναι η κυτταρίνη και η λιγνίνη.

## Η κυτταρίνη

Σχηματίζεται από μακρά αλυσίδα κορεσμένων «εξαγωγών» ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> τα οποία συνδέονται μεταξύ τους με δεσμούς οξυγόνου. Ο τύπος αυτός της δομής διασπάται πρώτα με υδρόλυση και κατόπιν με οξείδωση αποδίδοντας  $CO_2$  και  $H_2O$ . Όμως η ύπαρξη πολλών ενδιάμεσων τύπων κυτταρίνης (pectine, suberine, cutine ) μπορεί να καθυστερήσει τη διάσπαση.

Η βαθμιαία απώλεια της κυτταρίνης οδηγεί το αρχικό φυτό σε πιο εξελιγμένα στάδια, όπως ο λιγνίτης και ο λιθάνθρακας. Χαρακτηριστικό λοιπόν γνώρισμα της εξέλιξης είναι η απώλεια της κυτταρίνης, η οποία αποτελεί το 1/3 των φυτών και η οποία εξαφανίζεται τελείως στο στάδιο των λιθανθράκων.

## Η λιγνίνη

Σε αντίθεση με την κυτταρίνη, η λιγνίνη είναι πολύ πιο περίπλοκη. Στη δομή της συναντάμε κυρίως φαινολικούς αρωματικούς πυρήνες, οι οποίοι προσδίδουν ένα χαρακτήρα ιδιαίτερα ανθεκτικό, καθώς και μια τάση προς συμύκνωση μετά από προσέγγιση των πυρήνων. Ο χημικός τύπος της λιγνίνης αποτελεί και σήμερα αντικείμενο μελετών και συζητήσεων.

## Άλλα υλικά

Εκτός από την κυτταρίνη και τη λιγνίνη, στη δομή των φυτών βρίσκουμε:

•**Πρωτεΐνες και αζωτούχες ενώσεις** όπως η χλωροφύλλη ( $C_{55}H_{72}O_5N_4Mg$ ). Οι πρωτεΐνες είναι πολυμερή που προέρχονται από αλειφατικά κυρίως αμινοξέα και διασπώνται πολύ εύκολα.

•**Έλαια, κηροί, ρητίνες και ταννίνη**. Το σύνολο των συστατικών αυτών δεν ξεπερνά το 2-2,5%, αλλά είναι ιδιαίτερα ανθεκτικό διότι υδρολύεται πολύ δύσκολα.

Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει λοιπόν ο βαθμός αντίστασης στη διάσπαση: άμυλο, σάκχαρα και πρωτεΐνες διασπώνται πολύ γρήγορα. Η κυτταρίνη και η λιγνίνη

παρουσιάζουν διάφορο βαθμό αντοχής. Ρητίνες, κηροί, έλαια και πολύπλοκες αλκοόλες είναι ιδιαίτερα ανθεκτικά υλικά.

Στην επιφάνεια η αποσύνθεση λαμβάνει χώρα κάτω από οξειδωτικές συνθήκες ενώ μετά από επικάλυψη από νέα υπολείμματα φυτών, ιζήματα και στρώμα νερού επικρατούν αναγωγικές συνθήκες. Το pH είναι ουδέτερο ή ελαφρώς όξινο όσο το βάθος αυξάνει. Στα διαφορετικά αυτά χημικά περιβάλλοντα τρέφονται και αναπτύσσονται διάφοροι **βακτηριδιακοί πληθυσμοί και μύκητες**. Η δραστηριότητα των μικροοργανισμών μειώνεται γρήγορα με το βάθος. Οι ξυλώδεις ιστοί προσβάλλονται κυρίως από μύκητες, ορισμένα είδη των οποίων διασπούν κατά προτίμηση τα συστατικά της λιγνίνης και της κυτταρίνης. Παρατηρήθηκε ότι η **διάσπαση της λιγνίνης** πραγματοποιείται μόνο κάτω από αερόβιες συνθήκες ή, στη χειρότερη περίπτωση, κάτω από συνθήκες όπου είναι δυνατόν να μεταφερθεί οξυγόνο. Η κυτταρίνη διασπάται πιο εύκολα με **υδρόλυση**. Η τύρφη περικλείει ελεύθερη κυτταρίνη η οποία απουσιάζει στους λιγνίτες.

Η σύσταση της βακτηριδιακής χλωρίδας αλλάζει σημαντικά ανάμεσα σε οξειδωτικό και αναγωγικό περιβάλλον. Τα βακτηρίδια προσβάλουν κατά προτίμηση τους υδατάνθρακες και τις πρωτεΐνες των φυτικών κυττάρων. Επειδή αυτά τα μακρομόρια υδρολύονται εύκολα, χρησιμεύουν σαν υπόστρωμα για τη μικροβιακή δραστηριότητα. Τα προϊόντα του μεταβολισμού γενικά δεν απομακρύνονται από το ίζημα, εκτός από τα αέρια όπως CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> και CH<sub>4</sub>. Έτσι σε τύρφες βυθισμένες σε αρκετά μεγάλα βάθη είναι δυνατόν να βρούμε συστατικά που προέρχονται από τη μικροβιακή δραστηριότητα όπως ορισμένα λιπίδια, υδατάνθρακες, αμινοσάκχαρα και αμινοξέα.

Τα κυριότερα προϊόντα των διεργασιών τυρφοποίησης είναι οι χουμικές ουσίες. Ορίζονται σαν το τμήμα εκείνο της τύρφης που είναι διαλυτό σε βασικούς διαλύτες.

Οι χημικές ουσίες ανακτώνται με εκχύλιση (extraction) και παρουσιάζονται σαν πηκτή (gel) σκούρου καφέ χρώματος, χωρίς εσωτερική δομή.

Ο ρόλος των λιπιδίων κατά τη διάρκεια σχηματισμού της τύρφης παραμένει ακόμα εν μέρει άγνωστος.

**Συμπερασματικά μπορούμε να πούμε ότι κατά τη διάρκεια σχηματισμού της τύρφης διακρίνονται δύο στάδια:** Το πρώτο λαμβάνει χώρα στην επιφάνεια ή ακριβώς

κάτω από αυτή και χαρακτηρίζεται από γρήγορα οξείδωση. Το δεύτερο στάδιο χαρακτηρίζεται από βραδύτερες μεταβολές κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Ο βαθμός αποσύνθεσης και χουμοποίησης είναι συνάρτηση της έντασης του πρώτου σταδίου. Παράγοντες όπως η ταχύτητα καταβύθισης, το ύψος του στρώματος νερού και το κλίμα ελέγχουν τη διάρκεια και τις συνθήκες αυτής της πρώτης φάσης και έτσι ελέγχουν τη σύσταση της οργανικής ύλης, η οποία είναι διαθέσιμη για τις διεργασίες ενανθράκωσης που ακολουθούν.

### 6.3.Ενανθράκωση

#### Η διαδικασία ενανθράκωσης

**Ο όρος ενανθράκωση (Coalification) περιλαμβάνει το σύνολο των χημικών και φυσικών αλλαγών, οι οποίες μετά το τέλος των διεργασιών σχηματισμού της τύρφης, θα οδηγήσουν στους γαιάνθρακες διαφόρων βαθμών.** Η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος είναι πλέον οι παράμετροι που έχουν πλέον τον πρώτο λόγο. Η ενανθράκωση είναι μια διεργασία συνεχής που ακολουθεί την τυρφοποίηση και οι παράγοντες που ελέγχουν τη μετατροπή της τύρφης σε λιγνίτη, κατόπιν σε βιτουμενούχο σκληρό λιθάνθρακα και τέλος σε ανθρακίτη, είναι πάντοτε οι ίδιοι. Το σύνολο των διεργασιών αυτών αποτελεί ένα **γεωχημικό στάδιο**, σε αντίθεση με την **τυρφοποίηση** που είναι ένα στάδιο καθαρά χημικό.

Οι πιο σημαντικές αλλαγές που παρατηρούνται κατά τη διάρκεια της ενανθράκωσης είναι η μείωση της περιεκτικότητας σε νερό, η αύξηση της πυκνότητας, η ελάττωση του πορώδους και η αύξηση του δείκτη διάθλασης(στα τελικά κυρίως στάδια). Οι κυριότερες χημικές μεταβολές είναι η συμπύκνωση, ο πολυμερισμός, η αρωματοποίηση και η απώλεια δραστικών ομάδων που περιέχουν O, S και N και που συνδέονται με τη μοριακή δομή των ανθράκων. Το καθαρό αποτέλεσμα των παραπάνω μεταβολών είναι ένας συνεχής εμπλουτισμός των γαιανθράκων σε άνθρακα με την αύξηση του βαθμού ενανθράκωσης.

### **Ο βαθμός ενανθράκωσης**

Ο βαθμός της προοδευτικής μετατροπής της οργανικής ύλης από το στάδιο της τύρφης στο στάδιο του ανθρακίτη, σε όλη δηλαδή την ακολουθία ωρίμανσης, αναφέρεται σαν **στάδιο ωριμότητας ή βαθμός ενανθράκωσης (rank)**

Ο βαθμός ενανθράκωσης δεν είναι ένα άμεσα μετρήσιμο μέγεθος. Προσδιορίζεται έμμεσα με τη βοήθεια συγκεκριμένων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του κάθε γαιάνθρακα, που κατά τη διάρκεια της ενανθράκωσης συνεχώς μεταβάλλονται.

Οι κυριότερες **φυσικές** μεταβολές με την πρόοδο της ενανθράκωσης είναι:

- Μείωση του όγκου των πόρων
- Αύξηση της θερμαντικής ικανότητας ή θερμογόνου δύναμης.
- Αύξηση της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη

Οι κυριότερες **χημικές** μεταβολές με την πρόοδο της ενανθράκωσης είναι:

- Μείωση της περιεκτικότητας σε φυσική υγρασία.
- Μείωση της περιεκτικότητας σε πτητικά συστατικά
- Μείωση της περιεκτικότητας σε υδρογόνο και οξυγόνο
- Αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα.

Επειδή οι διεργασίες της ενανθράκωσης δεν συντελούνται κατά ομοιόμορφο τρόπο σε όλη την έκταση μιας απόθεσης και πολύ περισσότερο σε διαφορετικές αποθέσεις, για τον προσδιορισμό του βαθμού ενανθράκωσης πρέπει να λαμβάνονται υπόψη περισσότερες της μιας από τις παραπάνω φυσικές και χημικές παραμέτρους. Ακόμα επειδή η μεταβολή των παραμέτρων αυτών δεν είναι συνεχής καθ' όλη την πορεία της ενανθράκωσης λαμβάνονται υπόψη οι ιδιότητες που μεταβάλλονται εντονότερα. Έτσι π.χ. η ανακλαστικότητα του βιτρινίτη χρησιμοποιείται κατ' εξοχήν για τον προσδιορισμό του βαθμού ενανθράκωσης των λιθανθράκων, η φυσική υγρασία και η θερμαντική ικανότητα στους λιγνίτες και τους λιθάνθρακες μέχρι το στάδιο των αεριανθράκων (βιτουμενούχοι άνθρακες υψηλής περιεκτικότητας σε πτητικά), η

περιεκτικότητα σε μόνιμο άνθρακα στους ωριμότερους από τους στιλπνούς γαιάνθρακες κτλ

#### **6.4.Κατηγορίες Γαιανθράκων**

Ανάλογα με την πρόοδο των διαφόρων διεργασιών της ενανθράκωσης, δηλ. με το βαθμό της ενανθράκωσης (rank), οι γαιάνθρακες διακρίνονται σε τέσσερις κύριες κατηγορίες.

- (i) Τύρφη
- (ii) Λιγνίτης
- (iii) Λιθάνθρακας
- (iv) Ανθρακίτης

##### **(i) Τύρφη**

Η τύρφη είναι ο νεώτερος σε ηλικία και κατά συνέπεια ο με χαμηλότερο βαθμό ενανθράκωσης γαιάνθρακας που απαντάται στη φύση. Τοποθετείται στο Τεταρτογενές και ο σχηματισμός της μπορεί να είναι και σχετικά πρόσφατος.

Η τύρφη είναι το προϊόν αποσύνθεσης των φυτών και συναντάται γενικά σε τοποθεσίες όπου το κλίμα είναι ευνοϊκό για την ανάπτυξη της βλάστησης και όπου κυρίως είναι εύκολο στα λιμνάζοντα νερά να προστατεύουν τη φυτική ύλη από την επαφή με τον ατμοσφαιρικό αέρα.

Η φυτική δομή και η σύσταση των φυτικών υπολοίπων είναι εμφανής, κυρίως στις επιφανειακές και σχετικά προσφάτου σχηματισμού τύρφεις, σε αντίθεση με αυτές που συναντώνται σε κάποιο βάθος από την επιφάνεια και είναι παλαιότερες σε ηλικία.

Η τύρφη, λόγω του μεγάλου αριθμού πόρων, έχει υψηλό ποσοστό υγρασίας που υπερβαίνει το 80-90%.

Ανάλογα με τη γεωγραφική θέση σχηματισμού της τύρφης, οι τυρφώνες διακρίνονται σε κατηγορίες όπως:

- Τυρφώνες παραλίμνιες ή έλους ή βάλτου
- Τυρφώνες παράκτιοι
- Τυρφώνες δέλτα ποταμών
- Τυρφώνες λιμνοθάλασσας ή κλειστών θαλάσσιων κόλπων κ.ά.



Στον Ελλαδικό χώρο απαντούν κατά κύριο κανόνα λιμνοτελματικού τύπου τύρφεις. Οι τυρφώνες στην Ελλάδα αναπτύσσονται κυρίως σε ενδοηπειρωτικές λεκάνες και σπανιότερα σε παράκτιες ή δελταϊκές.

Από τις έρευνες που έχουν γίνει στην Ελλάδα κυρίως από το ΙΓΜΕ έχουν εντοπισθεί σημαντικά κοιτάσματα τύρφης σε περιοχές όπως στους Φιλίππους Καβάλας, στον Άγρα Εδέσσης, στην Κορώνη Πρεβέζης, στη λίμνη Χειμαδίτιδας Πτολεμαϊδας, στην Αγουλινίτσα Πύργου κ.ά.. Η πρώτη συστηματική έρευνα στην Ελλάδα έγινε κατά την περίοδο 1964-65 από το τ.Ι.Γ.Ε.Υ στον τυρφώνα Φιλίππων, όπου εντοπίστηκε το τεράστιο κοιτάσμα τύρφης με βέβαια αποθέματα της τάξεως των  $4 \cdot 10^9$  κυβικών μέτρων και με ποιοτικά χαρακτηριστικά πολύ ικανοποιητικά όπως κατώτερη θερμαντική ικανότητα 2000 Kcal/Kgr σε ποσοστό υγρασίας 35% επί ξηρού βάρους 25%.

Η αλματώδης αύξηση της χρησιμοποίησης της τύρφης στη γεωργία, προσανατόλισαν την έρευνα στην Ελλάδα και προς αυτή την κατεύθυνση. Στον τυρφώνα Κορώνης Πρεβέζης αποδείχθηκε ότι η τύρφη της Κορώνης είναι δυνατόν να θεωρηθεί εμπορεύσιμη και κατάλληλη για γεωργικούς σκοπούς για οπωροκηπευτικά και σιτηρά.

## (ii) Λιγνίτης

Ο λιγνίτης είναι γαιάνθρακας μικρού σχετικά βαθμού ενανθράκωσης, δηλ σχηματίζεται στα πρώτα στάδια ενανθράκωσης. Να σημειώσουμε ότι όρος λιγνίτης δεν αποδίδεται με την ίδια έννοια σε όλες τις χώρες. Έτσι, ενώ για τους Γερμανούς ο όρος Braunkohle (φαιάνθρακας) χαρακτηρίζει πολύ καλής ποιότητας λιγνίτες ο ίδιος όρος Brown coal, για τους Αμερικάνους χαρακτηρίζει χαμηλότερης ποιότητας λιγνίτες. Οι ίδιοι οι Αμερικανοί για να χαρακτηρίσουν ένα λιγνίτη πολύ καλής ποιότητας –αντίστοιχο του Γερμανικού Glanz-Braun-Kohle (στιλπνός φαιάνθρακας)- χρησιμοποιούν τον όρο Subbituminous coal (υποβιτουμενούχος γαιάνθρακας).

Ανεξάρτητα πάντως της ονοματολογίας, για την Ελλάδα, ο όρος λιγνίτης καλύπτει ένα ευρύ φάσμα που κυμαίνεται μεταξύ των γαιανθράκων προχωρημένης ενανθράκωσης σε σχέση με την τύρφη και κατά συνέπεια αναλόγων ποιοτικών και φυσικών ιδιοτήτων και χαμηλότερου βαθμού ενανθράκωσης σε σχέση με τους λιθάνθρακες.

Οι λιγνίτες ανάλογα με τις μακροσκοπικές και λιθοτυπικές διαφορές που αντικατοπτρίζουν και φυσικοχημικές διαφορές, αλλά και διαφορές στη συνεκτικότητα τους διακρίνονται σε :

• **Μαλακούς, γαιώδεις λιγνίτες:**

Οι μαλακοί ή γαιώδεις λιγνίτες, στη φυσική τους κατάσταση είναι χρώματος σκούρου καστανού έως καστανόμαυρου. Είναι μαλακοί και αποσαθρώνονται εύκολα στον αέρα. Είναι επίσης συχνά λεπτοστρωματώδεις, φυλλώδεις και σπάνια συμπαγείς. Στις επιφάνειες των στρωματιδίων των λεπτοστρωματωδών λιγνιτών παρατηρούνται συνήθως φυτικά λείψανα (υπολείμματα φύλλων, σπόροι κ.λ.π.), καθώς επίσης πολύ συχνά ανόργανη ύλη όπως λεπτόκοκκοι άμμοι, φυλλάρια μαρμαρυγία και όχι σπάνια κελύφη απολιθωμάτων.

• **Σκληρούς λιγνίτες, συμπαγείς, αλαμπείς ή στιλπνούς**

Αυτοί είναι χρώματος καφέ μέχρι μαύρο. Σπάνια διακρίνονται φυτικά υπολείμματα και σε μερικές περιπτώσεις παρατηρείται κάποια ασθενής στρώση.

Ένας άλλος τύπος λιγνίτη, για την Ελλάδα πολύ σημαντικός και λόγω ποιότητας, αλλά και της ποσότητας των αποθεμάτων είναι ο «**ξύλωσης τύπος**» ή «**ξύλιτης**».

Ο τύπος αυτός (ξύλιτης) συνιστάται σχεδόν αποκλειστικά είτε από συστατικά δέντρων (τμήματα φυτών ανώτερης βλάστησης), είτε από πρωτογενή σκληρά (ξύλιτικά) συστατικά όπως κορμοί, κλάδοι και ρίζες, είτε από πρωτογενή μαλακά (φυλλώδη συστατικά) όπως φύλλα, μίσχοι κ.λ.π. Το ποσοστό της συμμετοχής των ξυλιτικών συστατικών ποικίλει στην κύρια μάζα του λιγνίτη μεταξύ διαφορετικών κοιτασμάτων «ξύλιτη», αλλά και από θέση σε θέση στο ίδιο κοίτασμα (περίπτωση «ξύλιτικών» κοιτασμάτων Ανατολικών Περιθωρίων λεκάνης Φλώρινας- κοίτασμα Βεύης, Αχλάδας, Βεγόρας- και κοιτάσματος περιοχής Κομνηνών Πτολεμαΐδας )

Πάντως ανεξάρτητα από το ποσοστό των περιεχομένων ξυλιτικών συστατικών, ο λιγνίτης «ξύλωσης τύπου» (ξύλιτης) είναι σκληρός, συχνά ινώδης και για την κοπή του απαιτείται η χρήση πριονιού. Τα απανθρακωμένα ξυλιτικά συστατικά διατηρούν τον ιστό και την υφή του ξύλου και παρουσιάζουν χροιά καστανή. Ο ιστός και η υφή των

φυλλωδών συστατικών είναι συχνά λιγότερη διατηρημένα ενώ το χρώμα τους είναι από καστανό έως μαύρο.

Περισσότερη ανόργανη ύλη (άμμοι, άργιλοι κ.λ.π.) συνυπάρχει όπως είναι προφανές, με το εύθυπτο τμήμα των φυλλωδών συστατικών. Πολλές φορές παρατηρούνται και συγκεντρώσεις ανόργανης ύλης και μέσα στα ξυλιτικά συστατικά. Στην περίπτωση αυτή η ανόργανη ύλη πληροί τα διάφορα κοιλώματα του ξύλου.

**Ποιοτικά οι λιγνίτες διαφέρουν πολύ από κοίτασμα σε κοίτασμα και αυτό είναι επόμενο , αφού οι ποιοτικές αποκλίσεις είναι πολύ συνηθισμένες μέσα σ' ένα και το αυτό κοίτασμα.**

### (iii) Λιθάνθρακας

Οι λιθάνθρακες είναι γαιάνθρακες υψηλού βαθμού ενανθράκωσης και αποτελούν τη σημαντικότερη κατηγορία γαιανθράκων, σε παγκόσμια κλίμακα και λόγω της υψηλής περιεκτικότητας σε άνθρακα και της μεγάλης θερμαντικής ικανότητάς τους και λόγω του όγκου των αποθεμάτων που υπολογίζονται σε πολλά δισεκατομμύρια τόνους.

Οι λιθάνθρακες συναρτώνται σε μεγάλες ποσότητες στα στρώματα του Λιθανθρακοφόρου και του Περμίου. Όπως είναι φυσικό, τα μεγάλα κοιτάσματα των λιθανθράκων εντοπίζονται σε αυτές τις περιοχές της γης , όπου γεωλογικά τόσο το Λιθανθρακοφόρο όσο και το Πέρμιο, έχει μεγάλη ανάπτυξη όπως στις ΗΠΑ, στη Μεγάλη Βρετανία, στη Γερμανία, στη Ρωσία κ.λ.π..

Για την Ελλάδα οι προοπτικές για εντοπισμό μεγάλων κοιτασμάτων λιθάνθρακα είναι περιορισμένες και αυτό γιατί κατά την περίοδο του Λιθανθρακοπερμίου, ο ελληνικός χώρος θαλάσσευε με αποτέλεσμα την απόθεση θαλάσσιων ιζημάτων που σημαίνει δυσμενείς συνθήκες σχηματισμού γαιανθράκων. Μόνο σε ορισμένες περιοχές της χώρας όπου εμφανίζεται το Λιθανθρακοφόρο, έχουν εντοπισθεί μικρά φακοειδή στρώματα γαιανθράκων με μέγιστο πάχος 1,20 m και με μήκος της τάξεως μερικών μέτρων. Οι περιοχές αυτές είναι τα Καρδάμηλα Χίου, η Μονεμβασιά Λακωνίας και η κεντρική Εύβοια.

Ποιοτικά ο λιθάνθρακας χαρακτηρίζεται από το υψηλό ποσοστό ολικού άνθρακα C που περιέχει (75-90% επί ξηρού), το χαμηλό ποσοστό υγρασίας (2-7 %) και την μεγάλη θερμαντική ικανότητα του (Α.Θ.Ι 6000-8000 Kcal/Kgr).

Οι λιθάνθρακες ανάλογα με την περιεκτικότητα σε πτητικά συστατικά και τη θερμαντική τους ικανότητα διακρίνονται σε : φλογάνθρακες, αεριοφλογάνθρακες, αεριάνθρακες κ.λ.π. (Γερμανική ορολογία) ενώ κατά την Αμερικανική ορολογία σε βιτουμενούχο γαιάνθρακα υψηλής , μέσης και χαμηλής περιεκτικότητας.

#### (iv) **Ανθρακίτης**

Ο ανθρακίτης είναι ο γαιάνθρακας με το μεγαλύτερο βαθμό ενανθράκωσης(περιεκτικότητα σε C 90-95%) και είναι επομένως η πλουσιότερη μορφή άνθρακα, μετά το γραφίτη και το διαμάντι. Μακροσκοπικά παρουσιάζει ομοιότητες με το λιθάνθρακα και είναι δύσκολος ο μακροσκοπικός διαχωρισμός του.

Τα πτητικά του ανθρακίτη κυμαίνονται από 4-8%, ενώ το ποσοστό της υγρασίας δεν υπερβαίνει το 2%. Η θερμαντική του ικανότητα υπερβαίνει τις 8000 Kcal/kgf και φτάνει μέχρι τις 9000 Kcal/kgf.

**Πίνακας 6.1. Χαρακτηριστικές φυσικοχημικές παράμετροι των τεσσάρων κατηγοριών των γαιανθράκων**

<b>Κατηγορία</b>	<b>Πυκνότητα</b>	<b>Ολικός C (επί ξηρού)</b>	<b>Υγρασία</b>	<b>Α.Θ.Ι. Kcal/kgf (επί ξηρού)</b>
Τύρφη	1	55-65	65-90	3000-5000
Λιγνίτης	1,1-1,3	65-75	10-50	4000-6000
Λιθάνθρακας	1,2-1,5	75-90	2-7	6000-8000
Ανθρακίτης	1,4-1,7	90-95	1-2	>8000

Στην προσπάθεια μας να ερμηνεύσουμε τις τεχνολογικές δυνατότητες των λιγνιτών που εξετάσαμε εργαστηριακά είναι σκόπιμη η αναφορά στην μακροσκοπική και μικροσκοπική σύσταση τους.

## **6.5.Μακροσκοπική Πετρογραφική Σύσταση των Γαιανθράκων-Λιθότυποι**

Παρατηρώντας μακροσκοπικά ένα γαιανθρακοφόρο στρώμα διαπιστώνεται ότι σπάνια είναι ομοιόμορφο, ενώ συνήθως διακρίνονται ταινίες , πάχους 5 mm ή περισσότερο, που λέγονται λιθότυποι. Αυτές οι ταινίες υποδιαιρούνται με βάση τη στιλπνότητα και φωτεινότητα, το χρώμα, τον τύπο θραυσμού και τα εγκλείσματα (φύλλα, ρητίνη , ορυκτά κ.λ.π).

Αυτό το πρώτο στάδιο εξέτασης και διάγνωσης των γαιανθράκων, μακροσκοπικά με βάση το Λιθότοπο, είναι βασικό και προηγείται της μικρογραφικής πετρογραφικής εκτίμησης που γίνεται με βάση την κατανόηση της θεμελιώδους οργανικής πετρογραφικής μονάδας (maceral). Στο πρώτο αυτό στάδιο γίνεται η εκτίμηση των γαιανθράκων, καθιερώνεται η ονοματολογία τους και ερμηνεύεται η τυρφογένεση. **Σε περιπτώσεις όπου η αξιοποίηση κοιτασμάτων συμβαδίζει με τη λεπτομερή έρευνα καθίσταται δυνατή η προεκτίμηση της καταλληλότητας ενός γαιάνθρακα για τις διάφορες χρήσεις.**

Το πρώτο στάδιο αυτής της διαδικασίας είναι η λεπτομερής μακροπετρογραφική ανάλυση, δηλ. ο προσδιορισμός των λιθοτύπων. Με βάση τη δομή των λιθότυπων οι γαιάνθρακες χωρίζονται σε δύο κατηγορίες που είναι: οι στρωσιγενείς και οι μη στρωσιγενείς.

Όσον αφορά το χαρακτηρισμό των λιθοτύπων των λιγνιτών αυτός διαφέρει σε σχέση με τους πιο ώριμους γαιάνθρακες γενικότερα. Το σύστημα λιθοτυπικής ταξινόμησης των μαλακών γαιανθράκων που βρίσκεται υπό έκδοση από την ICCP παρουσιάζεται στον πίνακα 6.2.

**Πίνακας 6.2.:** Σύστημα λιθοτυπικής ταξινόμησης των μαλακών λιγνιτών-Soft Brown Coals (ICCP, υπό έκδοση)

<b>ΛΙΘΟΤΥΠΙΚΗ ΟΜΑΔΑ (Συστατικά)</b>	<b>ΛΙΘΟΤΥΠΟΣ (Δομή)</b>	<b>ΛΙΘΟΤΥΠΙΚΗ ΠΟΙΚΙΛΙΑ (Χυμοποίηση, ζελατινοποίηση, πηκτοποίηση, περιεχόμενο βουτενίων)</b>
Θεμελιώδης Λιγνίτης	Στρωσιγενής	Φαιός ελαφρά ζελατινοποιημένος λιγνίτης  Μαύρος, ζελατινοποιημένος λιγνίτης
	Μη Στρωσιγενής	Υποκίτρινος, μη ζελατινοποιημένος , πλούσιος σε βιτουμένια λιγνίτης  Φαιός, ελαφρά ζελατινοποιημένος λιγνίτης  Μαύρος, ζελατινοποιημένος λιγνίτης
Ξυλιτικός Λιγνίτης		
Φουζινιτικός Λιγνίτης		
Πλούσιος σε ανόργανα λιγνίτης		

Η ταξινόμηση αυτή βασίζεται στην καταγραφή, με γυμνό πάντα μάτι, περισσότερων χαρακτηριστικών στους γαιάνθρακες χαμηλής ενανθράκωσης σε σύγκριση με τους προχωρημένης ενανθράκωσης γαιάνθρακες. Και αυτό γιατί στους γαιάνθρακες χαμηλής ενανθράκωσης η βιο- και γεωχημική διαδικασία δεν έχει προχωρήσει τόσο πολύ με αποτέλεσμα να διακρίνονται περισσότερες παράμετροι και να μπορούν να προσδιοριστούν νέοι λιθότυποι.

Για τον καθορισμό των λιθοτυπικών ομάδων των μαλακών γαιανθράκων, χρησιμοποιήθηκαν τα γενετικής αλλά και τεχνολογικής σημασίας χαρακτηριστικά , δηλ. ξυλιτικά υπολείμματα , κύρια οργανική μάζα και ανόργανη ύλη. Κάθε λιθοτυπική ομάδα διαφοροποιείται ως προς τις εξής παραμέτρους:

- μακροσκοπικά χαρακτηριστικά
- προέλευση και γένεση

- πρακτική σημασία

Αναλυτικά οι τέσσερις ομάδες έχουν ως εξής:

- **Θεμελιώδης λιγνίτης (matrix coal).** Αποτελείται κυρίως από λεπτοκλαστική χουμώδη μάζα, είναι ομοιογενής στην εμφάνιση και έχει χρώμα κίτρινο/καφέ σκούρο. Στην κύρια μάζα απαντώνται και μεγαλύτερα φυτικά θραύσματα και υπολείμματα. Τα ξυλικά μέρη και τα απανθρακωμένα θραύσματα δεν πρέπει να υπερβαίνουν το 10% του συνόλου των συστατικών.

Συνιστά τον πιο αξιόλογο λιθότυπο για πλινθοποίηση, οπτανθράκωση και υγροποίηση. Στις μεταποιητικές διεργασίες δίνει ικανοποιητική ανθρακόπισσα και βιτουμενιούχα εκχυλίσματα και αποτελεί επομένως σημαντική π'ρωτη ύλη για τη χημική βιομηχανία. Μπορεί να δώσει πλίνθους (briquettes) με μεγάλη αντοχή, αν είναι ελάχιστα ζελατινοποιημένος και όχι πολύ πλούσιος σε βιτουμένια. Γι αυτό το λόγο είναι ιδιαίτερα υπολογίσιμος για την παραγωγή κωκ. Οι ζελατινοποιημένες ποικιλίες αυτής της ομάδας μπορούν να χρησιμοποιηθούν σαν «γαιάνθρακες λέβητα».

- **Ξυλτικός λιγνίτης (xylitic coal).** Περιλαμβάνει ανοιχτόχρωμους μέχρι σκούρους καστανούς γαιάνθρακες, στους οποίους ο ξυλίτης συμμετέχει με ποσοστό μεγαλύτερο του 10%. Η θεμελιώδης μάζα τους είναι κλασική και ανάλογα με το ποσό των ιστών (δηλ. θραύσματα φύλλων, βελόνες, κ.λ.π.) μπορεί να είναι στρωσιγενής ή μη. Άλλα εγκλείσματα που περιλαμβάνονται στους λιθότυπους αυτούς είναι κόκκοι ρητίνης ή απανθρακωμένα θραύσματα, που όμως συμμετέχουν με ποσοστό μικρότερο του 10% του συνόλου, όπως επίσης ζελατινοποιημένοι ρόζοι, δοπλερίτες.

Οι βιομηχανικές ιδιότητες των ξυλικών γαιανθράκων εξαρτώνται κυρίως από τη φύση και το ποσοστό των ξυλίων, επειδή οι ξυλίτες παρεμβαίνουν αρνητικά στις διαδικασίες της θραύσης. Η συμπεριφορά στην πλινθοποίηση ποκίλει. Ελαφρά ζελατινοποιημένος ξυλτικός λιθότυπος δημιουργεί πλίνθους με καλή αντοχή. Είναι όμως ακατάλληλος λιθότυπος για την παρασκευή κωκ. Ξυλικοί γαιάνθρακες που δεν έχουν υπερβολικά μεγάλο ποσοστό ξυλίτη χρησιμοποιούνται σαν καύσιμο στους λέβητες.

- **Φουζιτικός λιγνίτης (fusitic coal).** Περιλαμβάνει λιγνίτες που συνίστανται από σημαντική ποσότητα (μεγαλύτερη του 10%) απανθρακωμένων ιστών(=Φουζαίην). Η κύρια μάζα μπορεί να ποικίλει σε σύσταση (άμορφη, κλαστική ή και πλούσια σε ιστούς). Εγκλείσματα όπως ξυλιτικά μέρη , κόκκοι ρητίνης ή ζελατινοποιημένοι ρόζοι μπορεί να υπάρχουν σε μικρές ποσότητες. Σε μέτωπα λιγνιτωρυχείων, όπου η αποβολή υγρασίας είναι εύκολη, ο λιθότυπος μοιάζει με κωκ.

Ως προς τις τεχνολογικές ιδιότητες οι αμιγείς φουζιτικοί γαιάνθρακες συμπεριφέρονται αδρανώς ή αρνητικά κατά την πλινθοποίηση και την παραγωγή κωκ. Εάν η συμμετοχή του λιθότυπου αυτού στο σύνολο του γαιάνθρακα είναι μικρή, τότε δεν επηρεάζονται οι τεχνολογικές διεργασίες.

- **Πλούσιος σε ανόργανα λιγνίτης (mineral coal).** Τα ανόργανα συστατικά θα πρέπει να εμφανώς να αναγνωρίζονται σε δείγμα χειρός ή στο μέτωπο του ορυχείου, Η αναγνώριση βασίζεται σε ιδιότητες, όπως λάμψη, χρώμα πυκνότητα, αλμυρή γεύση, δοκιμές με HCL για τα ανθρακικά, δοκιμές Geiger κ.ά. Περιλαμβάνει όλα τα είδη των ορυκτών που αναπτύχθηκαν στις διάφορες φάσεις λιγνιτογένεσης.

Από την τεχνολογική σκοπιά η ανόργανη ύλη μειώνει την ποιότητα των γαιανθράκων και είναι επομένως ανεπιθύμητη σχεδόν σε όλες τις διαδικασίες αξιοποίησης και εξευγενισμού.

## 6.6.Μικροσκοπική Πετρογραφική Σύσταση των Γαιανθράκων

Μικροσκοπικά ο γαιάνθρακας αποτελείται από έναν αριθμό διακριτών οργανικών δομικών συστατικών που ορίζονται διεθνώς ως maceral. Αυτά είναι ανάλογα προς τα αντίστοιχά τους ορυκτά.

Το 1935 η Marie Stopes και ο Clarence Seuler ανέπτυξαν μια τεχνική με την οποία διαλύθηκαν χημικά τα λαμπερά ζελατινώδη συστατικά του γαιάνθρακα. Τα μικροσκοπικά συστατικά, που παρέμειναν και απομονώθηκαν ή αποχωρίστηκαν με αυτόν τον τρόπο, αναγνωρίστηκαν και περιγράφηκαν (συστατικά ξύλου, επιδερμίδες,



σπόρια, γύρη, φύκη κ.ά.). Αυτή η διαδικασία γνωστή και σαν maceration ανέδειξε τον όρο maceral.

Ο ισχύων προσδιορισμός των οργανικών δομικών πετρογραφικών συστατικών (macerals), που καθορίστηκε από τη Διεθνή Επιτροπή Ανθρακοπετρογραφίας (I.C.C.P. 1963, 1975 ) έχει ως εξής:

τα οργανικά δομικά πετρογραφικά συστατικά (Ο.Δ.Π.Σ.) των γαιανθράκων προήλθαν από τα διαφορετικά όργανα και τους ιστούς των φυτικών συστατικών που σχημάτισαν την τύρφη, κατά τη διάρκεια του πρώτου σταδίου της ενανθράκωσης. Εν τούτης όμως, λόγω της διαφορετικής αλλά μεγάλης αλλαγής, δεν είναι πάντα δυνατή η αναγνώριση του αρχικού υλικού.

**Τα Ο.Δ.Π.Σ. είναι τα μικροσκοπικά αναγνωρίσιμα δομικά συστατικά του γαιάνθρακα, που ανάλογα με την ποσοτική συμμετοχή και τη σχέση τους καθορίζουν τις χημικές, φυσικές και τεχνολογικές ιδιότητες ενός γαιάνθρακα με δεδομένο και συγκεκριμένο βαθμό ενανθράκωσης. Τα ονόματά τους είναι περιγραφικά και συμβατικά καταλήγουν σε «-ινίτης».**

Ο σχηματισμός των δομικών συστατικών κατά τα πρώιμα στάδια της συγκέντρωσης της φυτικής μάζας εξαρτάται από έναν αριθμό παραγόντων συμπεριλαμβανομένου του τύπου της φυτικής κοινωνίας, του κλίματος, των οικολογικών συνθηκών, του pH και του δυναμικού οξειδοαναγωγής(Eh).

Τα περισσότερα ΟΔΠΣ αφότου σχηματίστηκαν υπόκεινται σε προοδευτική φυσική χημική και οπτική αλλαγή με την αύξηση του βαθμού ενανθράκωσης, αλλά οι διαστάσεις και το σχήμα τους, με ελάχιστες εξαιρέσεις παραμένουν οι ίδιες. Γενικά, λοιπόν, τα ΟΔΠΣ μπορούν να διακριθούν μεταξύ τους με βάση το χρώμα, τη μορφολογία, το ανάγλυφο, το μέγεθος, το σχήμα, την ανακλαστικότητα και ορισμένες φορές την προέλευση.

Τα ΟΔΠΣ κατανέμονται σε τρεις ομάδες: τον βιτρινίτη/χουμινίτη, τον λειπτινίτη και τον ινερτινίτη(Πίνακας 6.3). Εντός της κάθε ομάδας τα ΟΔΠΣ διακρίνονται με βάση είτε την προέλευση (λειπτινίτες) είτε το βαθμό και τον τρόπο εξαλλοίωσης ή διατήρησης των ιστών (βιτρινίτες και ινερτινίτες).

**Πίνακας 6.3.-** Διεθνές σύστημα ονοματολογίας ή σύστημα Stopes-Heerlen, για τους γαιάνθρακες χαμηλής ενανθράκωσης(τύρφη, λιγνίτες) (ICCP 1971, 1975)

Ομάδα ΟΔΠΣ	Υποομάδα ΟΔΠΣ	ΟΔΠΣ (maceral)	Τύπος ΟΔΠΣ
<b>ΧΟΥΜΙΝΙΤΗΣ</b>	ΧΟΥΜΟΤΕΛΙΝΙΤΗΣ	ΤΕΞΤΙΝΙΤΗΣ  ΟΥΛΑΜΙΝΙΤΗΣ	ΤΕΞΤ-ΟΥΛΑΜΙΝΙΤΗΣ  ΕΥΟΥΛΑΜΙΝΙΤΗΣ
	ΧΟΥΜΟΝΤΕΤΡΙΝΙΤΗΣ	ΑΤΤΡΙΝΙΤΗΣ  ΝΤΝΖΙΝΙΤΗΣ	
	ΧΟΥΜΟΚΟΛΛΙΝΙΤΗΣ	ΖΕΛΙΝΙΤΗΣ  ΚΟΡΠΟΧΟΥΜΙΝΙΤΗΣ	ΠΟΡΙΖΕΛΙΝΙΤΗΣ  ΛΕΒΙΖΕΛΙΝΙΤΗΣ  ΦΛΟΜΠΑΦΙΝΙΤΗΣ  ΦΛΟΜΠΑΦΙΝΙΤΗΣ (ψευδής)
ΛΕΠΤΙΝΙΤΗΣ		ΣΠΟΡΙΝΙΤΗΣ ΚΟΥΤΙΝΙΤΗΣ ΡΕΖΙΝΙΤΗΣ ΣΟΥΜΠΕΡΙΝΙΤΗΣ ΑΛΓΙΝΙΤΗΣ ΕΞΟΥΔΑΤΙΝΙΤΗΣ ΦΘΟΡΙΝΙΤΗΣ ΒΙΤΟΥΜΕΝΙΤΗΣ ΛΕΠΤΟΝΤΕΤΡΙΝΙΤΗΣ	
ΙΝΕΡΤΙΝΙΤΗΣ		ΦΟΥΖΙΝΙΤΗΣ ΗΜΙΦΟΥΖΙΝΙΤΗΣ ΜΑΚΡΙΝΙΤΗΣ ΙΝΕΡΤΟΝΤΕΤΡΙΝΙΤΗΣ	

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των τριών ομάδων ΟΔΠΣ των γαιανθράκων, ως προς την προέλευσή τους, το βαθμό ενανθράκωσης, τις χημικές ιδιότητες και τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 6.3.

#### • Ομάδα Χουμινίτη/Βιτρινίτη

Τα ΟΔΠΣ του χουμινίτη προέρχονται από τα ξύλα και τα λείψανά τους, ενώ τα βιτρινίτη είναι τα προϊόντα ενανθράκωσης των χουμινιτών στα στάδια των βιτουμενούχων γαιανθράκων. Μέχρι και το στάδιο των λιγνιτών τα φυτικά λείψανα υφίστανται περιορισμένη διαγενετική μεταβολή και πίεση, με αποτέλεσμα να είναι δυνατή η διάκριση πολλών λεπτομερειών, που στο στάδιο των βιτουμενούχων γαιανθράκων, λόγω ομογενοποίησης και συμπίεσης εξαφανίζονται. Η δομή των ιστών αυτών είναι πλέον δύσκολο να προσδιοριστεί εξαιτίας της προχωρημένης διαδικασίας της πηκτοποίησης ή βιτρινοποίησης.

Η υποδιαίρεση της ομάδας αυτής βασίζεται σε βοτανικά γνωρίσματα και στο βαθμό της πηκτοποίησης. Η ομάδα χωρίζεται σε επιμέρους ΟΔΠΣ όπως φαίνεται στον παραπάνω πίνακα.

#### • Ομάδα του λειπτινίτη

Τα μέλη της ομάδας είναι προϊόντα ενανθράκωσης από σπόρους, γύρη, φύκη, επιδερμίδες μίσχων και φύλλων, ρητίνες, αιθέρια έλαια, πολυμερισμένους κύρους, λίπη και έλαια φυτικής προέλευσης. Τα επιμέρους μέρη της ομάδας επίσης παρουσιάζονται στον πάνω πίνακα.

#### • Ομάδα του Ινετρινίτη

Τα ΟΔΠΣ της ομάδας αυτής προέρχονται από φυτικά υλικά που έχουν υποστεί ισχυρή εξαλλοίωση σε οξειδωτικές συνθήκες στο στάδιο σχηματισμού της τύρφης. Δηλαδή τα υλικά προέλευσης είναι τα ίδια φυτικά συστατικά από τα οποία προέρχονται και τα ΟΔΠΣ της ομάδας του χουμινίτη/βιτρινίτη. Ο ινετρινίτης όμως υποστεί αερόβια ή υποαερόβια ασθενή οξείδωση με αποτέλεσμα να απανθρακωθεί, μέσω μιας διαδικασίας που ονομάζεται φουζινιτίωση.

## 7. Πειραματική διαδικασία

### 7.1. Εισαγωγή

Προκειμένου να εξάγουμε συμπεράσματα ως προς την προσροφητική ικανότητα των γαιανθράκων προχωρήσαμε σε σειρά πειραμάτων με επιλεγμένα δείγματα.

Η μελέτη ρόφησης σε πρότυπο διάλυμα το οποίο παραπέμπει σε δείγμα αστικού λύματος, έγινε στην πρότυπη κλίνη η οποία ήταν πληρωμένη με τον προς εξέταση κάθε φορά ενεργοποιημένο γαιάνθρακα. Τα συστατικά τα οποία αποτελούσαν το πρότυπο διάλυμα καθώς και οι ποσότητές τους ήταν:

- 1 λίτρο απιονισμένο νερό
- 20 γραμμάρια πεπτόνης
- 20 γραμμάρια ζάχαρης
- 4,76 ml οξικού οξέος ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ )
- 5,62 γραμμάρια δισόξινο φωσφορικό κάλιο ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ )
- 6,48 γραμμάρια ουρία ( $\text{(NH}_2)_2\text{CO}$ )

Από το μητρικό αυτό διάλυμα γινότανε λήψη ποσότητας 15 ml τα οποία αραιωνότανε σε ποσότητα 1,5 λίτρου, η οποία γέμιζε το δοχείο τροφοδοσίας. Οι παράμετροι που μετρώνται κάθε φορά είναι το pH, το COD, ο ολικός φώσφορος (P total) και η ολική ποσότητα αζώτου (N total).

Το χημικώς απαιτούμενο οξυγόνο (COD), αποτελεί σημαντικότερη ένδειξη για την ποσότητα του ρύπου στο διάλυμα, καθώς εκφράζει την ποσότητα οξυγόνου που καταναλώνεται κάθε φορά από τις οργανικές ουσίες του. Επίσης σημαντική είναι και η

εικόνα 7.1 : η πειραματική διάταξη



εικόνα 7.2: Τα αντιδραστήρια



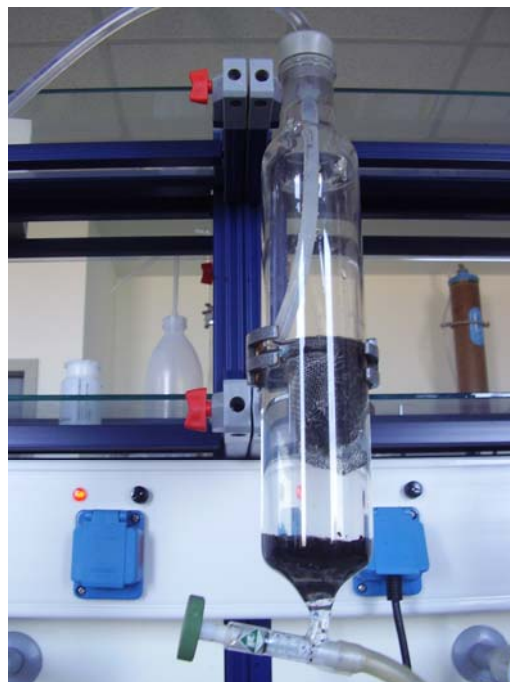
διακύμανση των τιμών του P και του N. Οι μετρήσεις έγιναν με τη βοήθεια ειδικής συσκευής που διαθέτει το εργαστήριο (Hanna C214 Multiparameter Bench PHotometer for *Wastewater Treatment Application*) και τα ανάλογα αντιδραστήρια. Η μελέτη έγινε και σε δείγμα ενεργοποιημένου γαιάνθρακα του εμπορίου AC, ενώ η κοκκομετρική διαβάθμιση όλων των δειγμάτων ήταν αυτή του κλάσματος (-2.00, +1.00 mm).

## 7.2.Διαδικασία Ενεργοποίησης

### Μεθοδολογία εκτέλεσης πειραμάτων φυσικής ενεργοποίησης με CO<sub>2</sub>

Αρχικά ξηράθηκαν μια ποσότητα του δείγματος σε θερμοκρασία 110<sup>0</sup>C για 12 ώρες. Στη συνέχεια 10g περίπου από το ξηραμένο δείγμα τοποθετήθηκαν στον αντιδραστήρα όπου και αφέθηκαν για μισή ώρα περίπου υπό ροή αζώτου 150 ml/min έτσι ώστε να απομακρυνθεί ο αέρας. Στη συνέχεια το δείγμα θερμάνθηκε υπό ροή αζώτου στους 400<sup>0</sup>C όπου και διατηρήθηκε για δύο ώρες. Με την ολοκλήρωση της πυρόλυσης το δείγμα κρύωσε και ζυγίστηκε. Για τη διαδικασία της ενεργοποίησης το δείγμα θερμάνθηκε στους 750<sup>0</sup>C υπό ροή αζώτου και μόλις έφτασε στην επιθυμητή θερμοκρασία αντικαταστάθηκε με ροή CO<sub>2</sub> (διοξειδίου του άνθρακα) όπου και διατηρήθηκε επίσης για δύο ώρες. Στη συνέχεια το δείγμα ψύχθηκε υπό ροή αζώτου έως τη θερμοκρασία δωματίου όπου και ζυγίστηκε.

Εικόνα 7.3: Η ρευστή κλίνη



## 8. Αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο οκτώ αναφέρονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των μετρήσεων με την μορφή πινάκων και διαγραμμάτων. Σχολιασμός των αποτελεσμάτων γίνεται στο κεφάλαιο εννιά. Η προσέγγιση στην παρούσα φάση της ανάλυσης βρίσκεται σε περιγραφικό στάδιο. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων αν και αποτελούν την «ουσία» της εργασίας παραμένουν «ανεκμετάλλευτα» χωρίς την ορθή ερμηνεία τους.

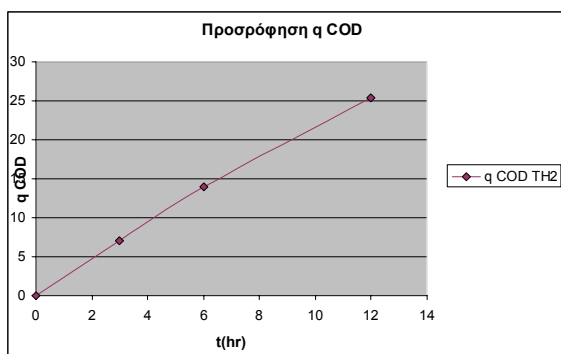
**Πίνακας 8.1.:** Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα ΤΗ2.

ΔΕΙΓΜΑ ΤΗ2				
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	pH	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	4,19	514	13,53	75
0.5	4,66	-	13,35	73
1	4,7	-	12,73	73
2	5,04	-	12,19	71
3	5,15	444	11,6	71
6	5,2	375	9,85	67
12	5,6	261	8,9	58
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 14,98 gr – SSA = 51 m <sup>2</sup> /gr				
ΘΕΡΜΙΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5				

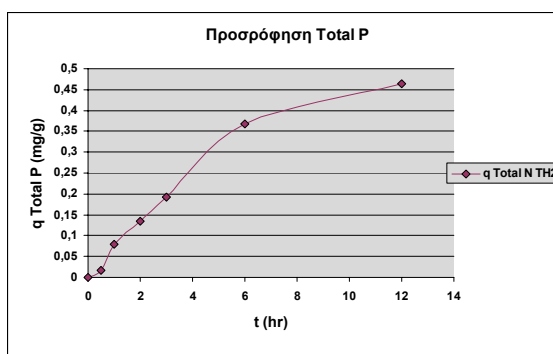
**Πίνακας 8.2.** Οι αποδόσεις προσρόφησης του TH2.

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)	pH
0	0	0	0	4,19
0,5		0,018	0,2	4,66
1		0,08	0,2	4,7
2		0,134	0,4	5,04
3	7,01	0,193	0,4	5,15
6	13,92	0,368	0,8	5,2
12	25,33	0,463	1,702	5,6

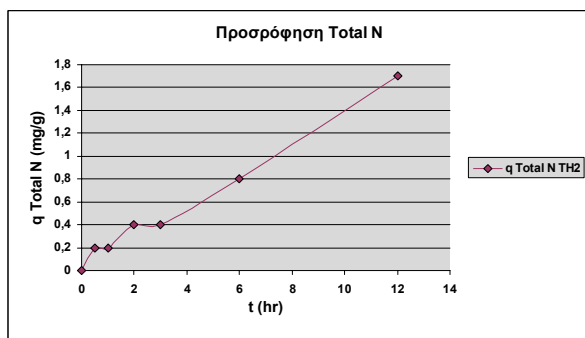
**Διάγραμμα 8.1:** q COD- t του TH2



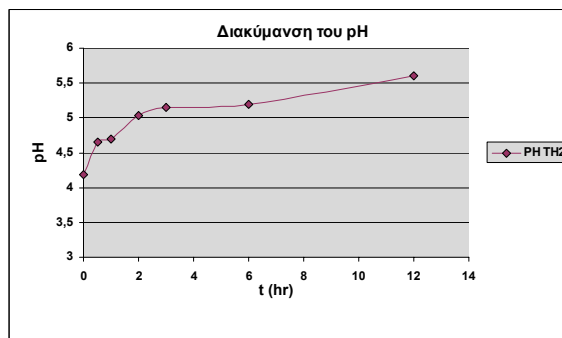
**Διάγραμμα 8.2:** q Total P-t του TH2



**Διάγραμμα 8.3:** q Total N-t του TH2



**Διάγραμμα 8.4:** pH-t του TH2



**Πίνακας 8.3** Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα **ΤΗ3**

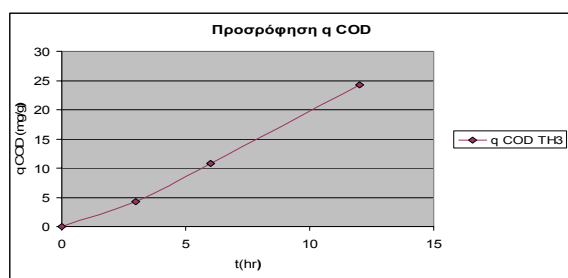
<b>ΔΕΙΓΜΑ ΤΗ3</b>				
<b>ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)</b>	<b>pH</b>	<b>COD (mg/lit)</b>	<b>P total (mg/lit)</b>	<b>N total (mg/lit)</b>
0	4,06	510	14,33	81
0.5	4,47	-	14,15	80
1	4,7	-	13,68	79
2	5,07	-	13,47	77
3	5,45	470	13,38	75
6	6,1	409	11,54	70
12	6,69	284	10,5	65
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 14,00 gr                      –                      SSA = 150 m <sup>2</sup> /gr				
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21,5				

**Πίνακας 8.4** Οι αποδόσεις προσρόφησης του ΤΗ3.

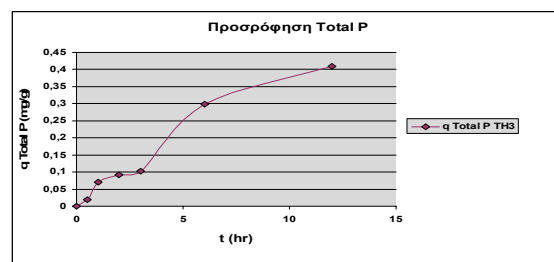
<b>Time(hr)</b>	<b>q COD (mg/g)</b>	<b>q Total P (mg/g)</b>	<b>q Total N (mg/g)</b>	<b>pH</b>
0	0	0	0	4,06
0,5		0,0192	0,107	4,47
1		0,07	0,214	4,7
2		0,092	0,428	5,07
3	4,28	0,102	0,623	5,45
6	10,82	0,299	1,178	6,1
12	24,21	0,41	1,714	6,69



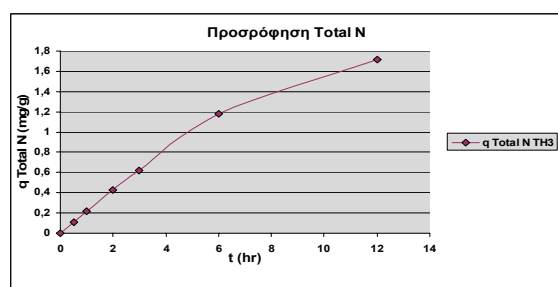
Διάγραμμα 8.5: q COD- t του TH3



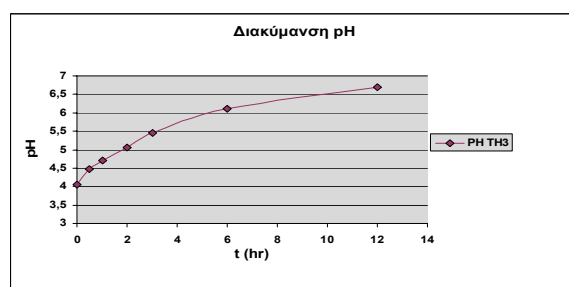
Διάγραμμα 8.6: q Total P-t του TH3



Διάγραμμα 8.7: q Total N-t του TH3



Διάγραμμα 8.8: pH-t του TH3



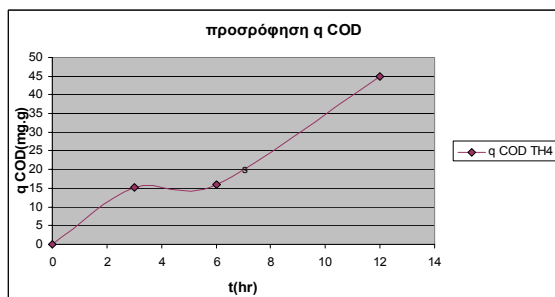
Πίνακας 8.5 Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα TH4

ΔΕΙΓΜΑ TH4				
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	pH	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	4,21	537	13,98	80
0.5	4,66	-	13,63	80
1	4,95	-	13,01	76
2	5,21	-	12,32	72
3	5,69	452	12	68
6	6,08	403	11,02	61
12	7,2	287	9,7	58
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 8.37 gr – SSA = 227 m <sup>2</sup> /gr				
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5				

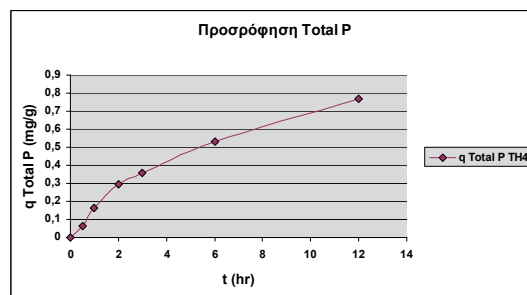
**Πίνακας 8.6** Οι αποδόσεις προσρόφησης του TH4.

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)	pH
0	0	0	0	4,21
0,5		0,063	0	4,66
1		0,165	0,718	4,95
2		0,297	1,435	5,21
3	15,23	0,356	2,153	5,96
6	16,01	0,53	3,409	6,08
12	44,8	0,768	3,947	7,2

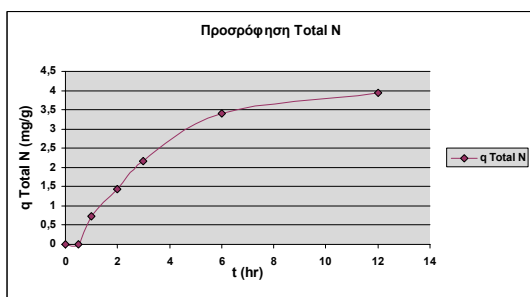
**Διάγραμμα 8.9:** q COD- t του TH4



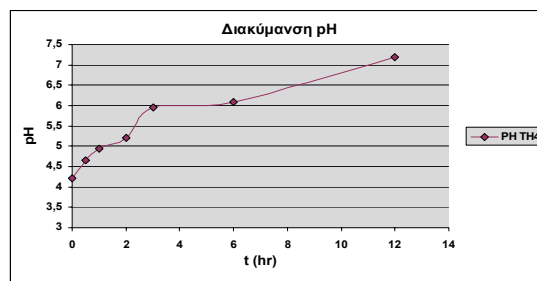
**Διάγραμμα 8.10:** q Total P-t του TH4



**Διάγραμμα 8.11:** q Total N-t του TH4



**Διάγραμμα 8.12:** pH-t του TH4



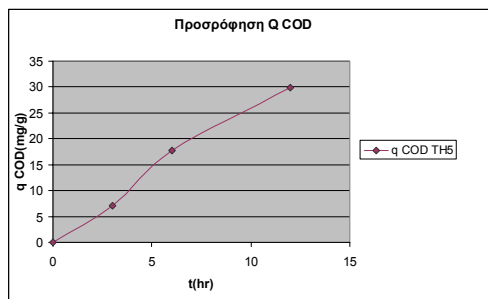
**Πίνακας 8.7** Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα **TH5**

<b>ΔΕΙΓΜΑ TH5</b>				
<b>ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)</b>	<b>pH</b>	<b>COD (mg/lit)</b>	<b>P total (mg/lit)</b>	<b>N total (mg/lit)</b>
0	4,05	527	14,15	82
0.5	4,41	-	13,05	78
1	4,64	-	12,22	76
2	5,43	-	11,66	76
3	5,7	465	10,77	72
6	6,04	372	8,66	67
12	6,9	265	7,62	63
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 13.14 gr – SSA = 136 m <sup>2</sup> /gr				
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5				

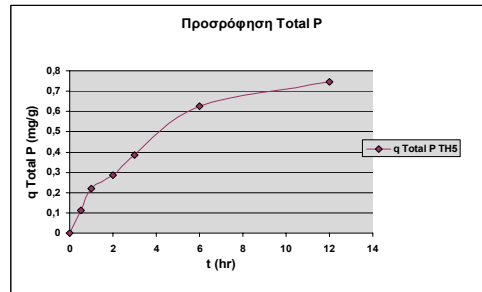
**Πίνακας 8.8.** Οι αποδόσεις προσρόφησης του TH5.

<b>Time(hr)</b>	<b>q COD (mg/g)</b>	<b>q Total P (mg/g)</b>	<b>q Total N (mg/g)</b>	<b>pH</b>
0	0	0	0	4,05
0,5		0,11	0,457	4,41
1		0,22	0,685	4,64
2		0,284	0,685	5,43
3	7,08	0,386	1,141	5,7
6	17,69	0,627	1,712	6,04
12	29,91	0,745	2,169	6,9

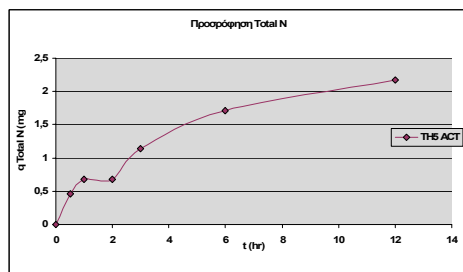
Διάγραμμα 8.13: q COD- t του TH5



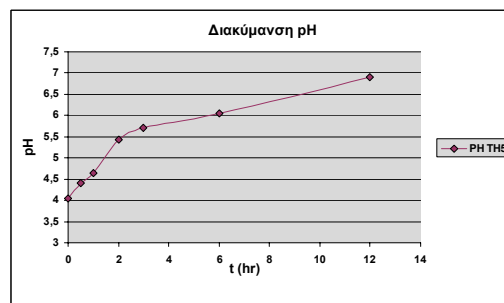
Διάγραμμα 8.14: q Total P-t του TH5



Διάγραμμα 8.15: q Total N-t του TH5



Διάγραμμα 8.16: pH-t του TH5



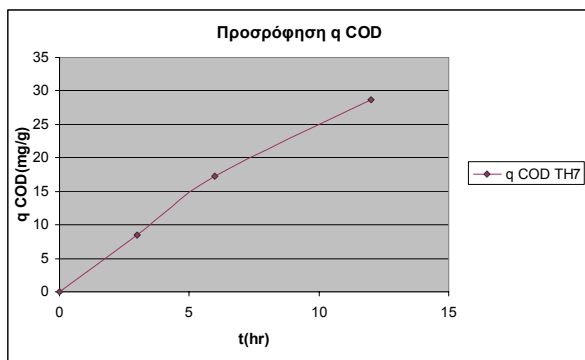
Πίνακας 8.9 Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα TH7

ΔΕΙΓΜΑ TH7				
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	pH	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	4,06	499	13,76	79
0.5	4,86	-	13,38	77
1	5,19	-	12,67	72
2	5,47	-	12,13	65
3	5,74	418	11,24	61
6	6,03	335	9,85	50
12	7,21	227	7,92	46
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 14,21 gr – SSA = 283 m <sup>2</sup> /gr				
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5				

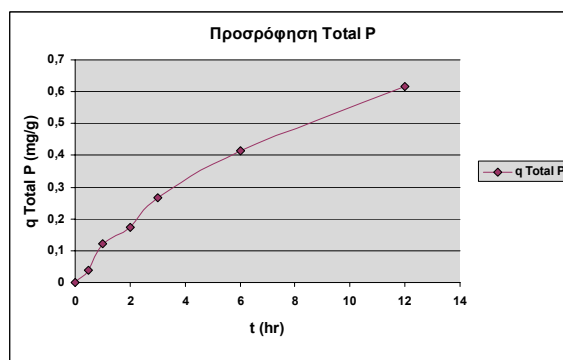
**Πίνακας 8.10** Οι αποδόσεις προσρόφησης του TH7.

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)	pH
0	0	0	0	4,06
0,5		0,04	0,211	4,86
1		0,121	0,739	5,19
2		0,172	1,478	5,47
3	8,55	0,266	1,9	5,74
6	17,31	0,413	3,061	6,03
12	28,71	0,616	3,483	7,21

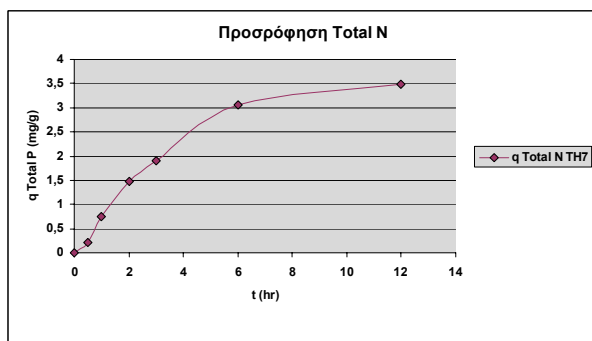
**Διάγραμμα 8.17:** q COD- t του TH7



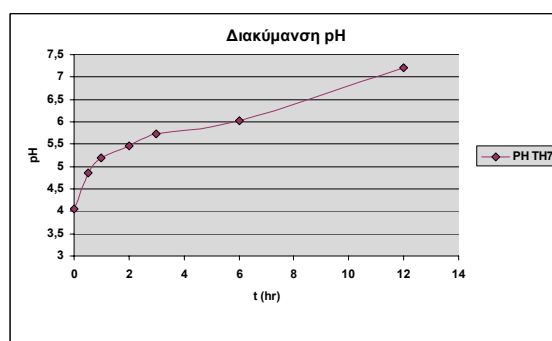
**Διάγραμμα 8.18:** q Total P-t του TH5



**Διάγραμμα 8.19:** q Total N-t του TH7



**Διάγραμμα 8.20:** pH-t του TH7



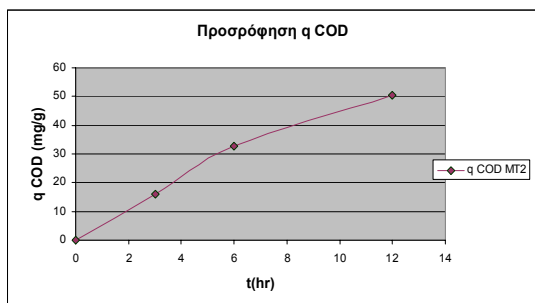
**Πίνακας 8.11** Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα MT2

ΔΕΙΓΜΑ MT2				
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	pH	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	4,40	547	13,69	78
0.5	4,96	-	13,65	58
1	5,19	-	13,1	56
2	5,58	-	12,94	55
3	5,99	442	12,48	55
6	6,04	334	10,2	38
12	6,91	218	9,19	36
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 9.80 gr – SSA = 138 m <sup>2</sup> /gr				
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5				

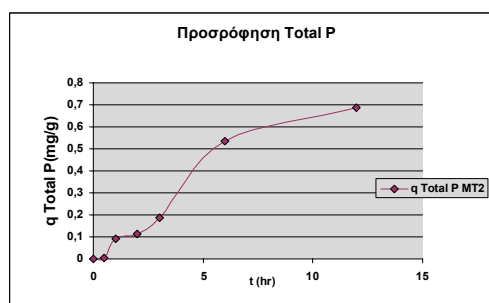
**Πίνακας 9.12** Οι αποδόσεις προσρόφησης του MT2.

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)	pH
0	0	0	0	4,4
0,5		0,006	3,061	4,96
1		0,09	3,367	5,19
2		0,115	3,52	5,58
3	16,07	0,185	3,52	5,99
6	32,6	0,534	6,12	6,04
12	50,35	0,689	6,43	6,91

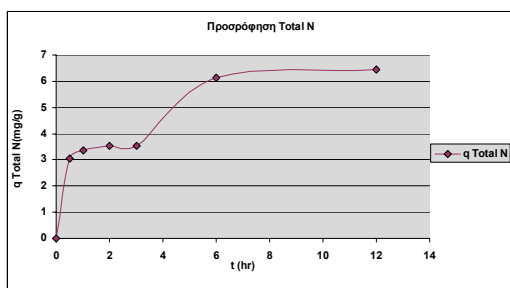
**Διάγραμμα 8.21:** q COD- t του MT2



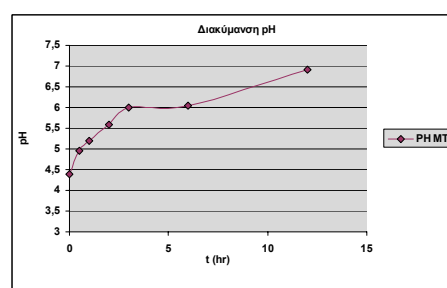
**Διάγραμμα 8.22:** q Total P-t του MT2



**Διάγραμμα 8.23:** q Total N-t του MT2



**Διάγραμμα 8.24:** pH-t του MT2



**Πίνακας 8.13:** Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα MT3.

ΔΕΙΓΜΑ MT3				
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	pH	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	4,16	524	13,65	83
0.5	4,72	-	13,05	81
1	5,03	-	13,02	75
2	5,32	-	12,1	75
3	5,78	474	11,78	73
6	5,92	361	9,31	64
12	6,65	318	8,39	53

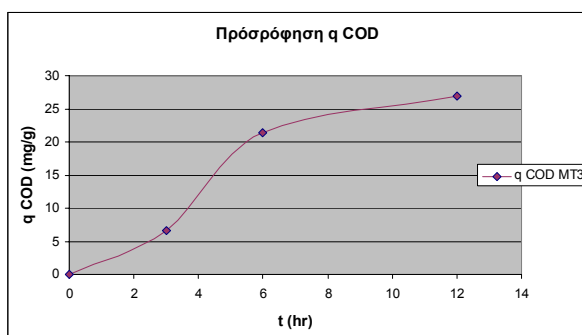
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , και απιονισμένο νερό.

ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 11,45 gr – SSA = 135  $\text{m}^2/\text{gr}$

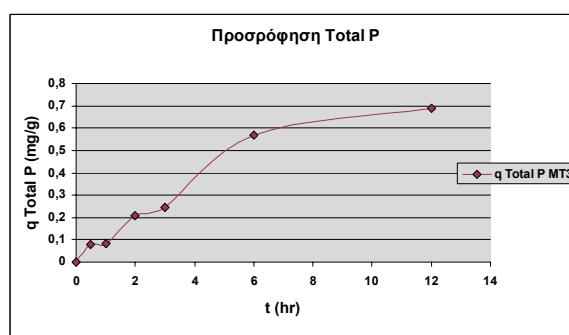
**Πίνακας 8.14: Οι αποδόσεις προσρόφησης του MT3.**

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)	pH
0	0	0	0	4,16
0,5		0,079	0,262	4,72
1		0,082	1,048	5,03
2		0,208	1,048	5,32
3	6,55	0,245	1,31	5,78
6	21,35	0,568	2,489	5,92
12	26,99	0,689	3,93	6,65

**Διάγραμμα 8.25: q COD-t του MT3**

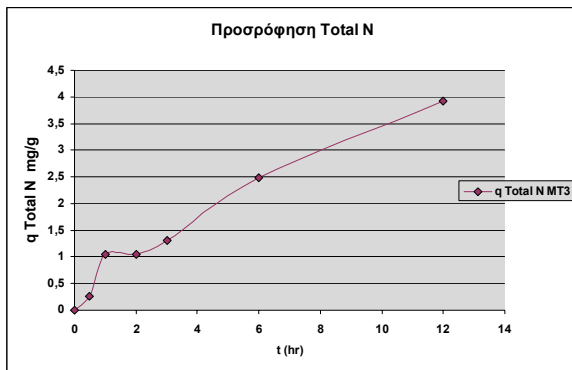


**Διάγραμμα 8.26: q Total P-t του MT3**

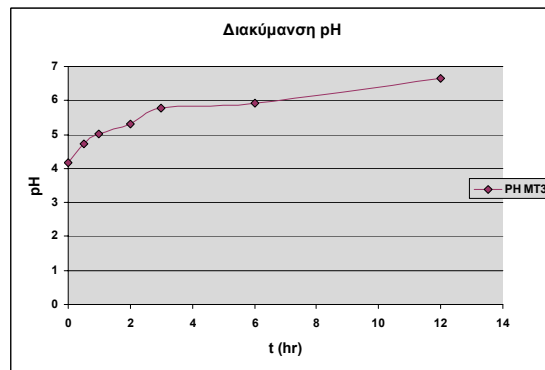




Διάγραμμα 8.27: q Total N-t του MT3



Διάγραμμα 8.28: pH-t του MT3



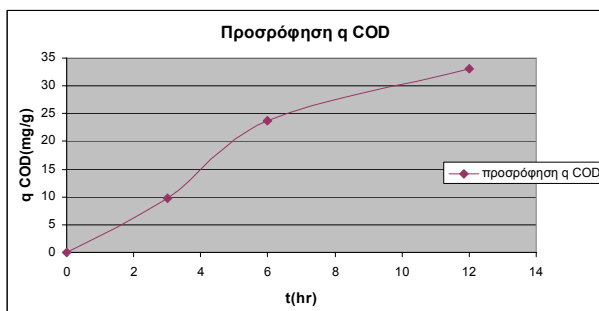
Πίνακας 8.15: Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα MT6.

ΔΕΙΓΜΑ MT6				
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	pH	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	4,08	519	13,91	80
0.5	4,48	-	13,38	78
1	4,65	-	13,35	77
2	4,89	-	12,93	76
3	5,2	434	12,37	75
6	5,77	314	10,14	65
12	6,95	233	9,2	55
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 13 gr			-	SSA = 231 m <sup>2</sup> /gr
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5				

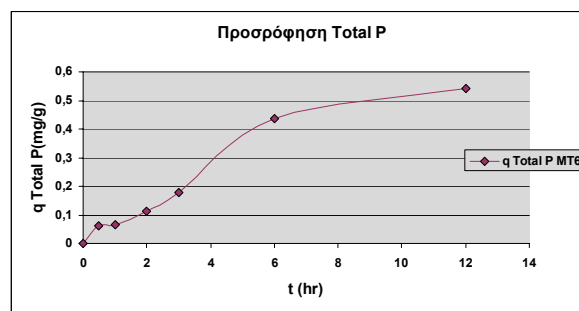
**Πίνακας 8.16:** Οι αποδόσεις προσρόφησης του MT6.

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)	pH
0	0	0	0	4,08
0,5		0,061	0,23	4,48
1		0,065	0,346	4,65
2		0,113	0,461	4,89
3	9,81	0,178	0,577	5,2
6	23,65	0,435	1,731	5,77
12	33	0,543	2,889	6,95

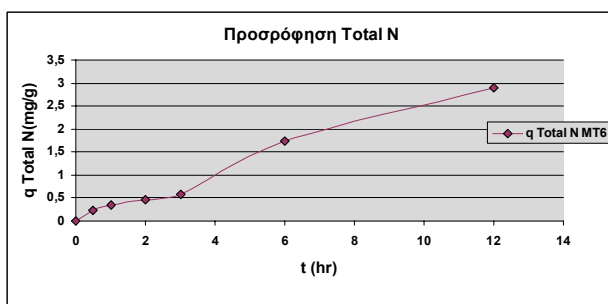
**Διάγραμμα 8.29:** q COD-t του MT6



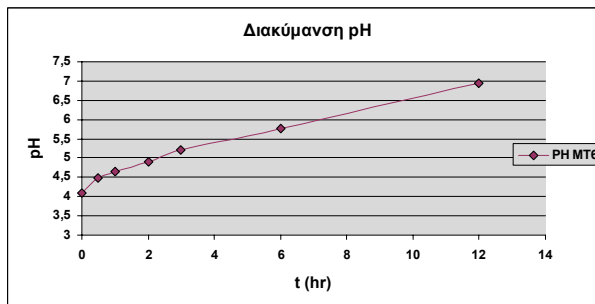
**Διάγραμμα 8.30:** q Total P-t του MT6



**Διάγραμμα 8.31:** q Total N-t του MT6



**Διάγραμμα 8.32:** pH-t του MT6



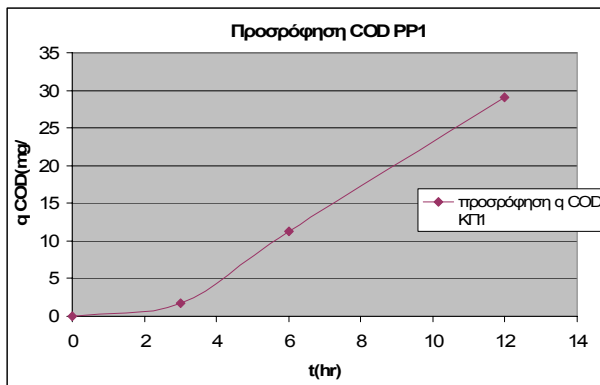
**Πίνακας 8.17:** Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα ΚΠ1.

ΔΕΙΓΜΑ ΚΠ1				
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	pH	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	4,09	582	14,25	81
0.5	4,42	-	13,95	82
1	4,55	-	13,63	82
2	4,8	-	13,63	78
3	5,11	571	13,43	78
6	5,45	510	11,22	75
12	5,67	397	9,62	65
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 9.53 gr      –      SSA = 220 m <sup>2</sup> /gr				
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5				

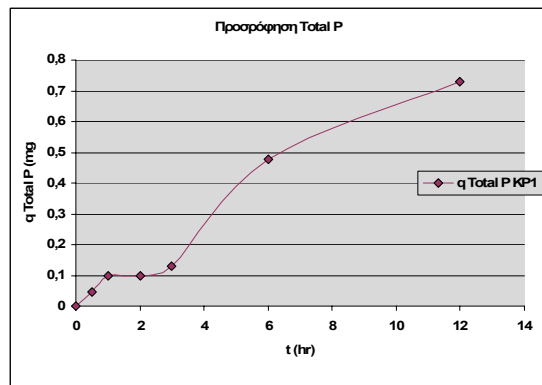
**Πίνακας 8.18.** Οι αποδόσεις προσρόφησης του ΚΠ1.

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)	pH
0	0	0	0	4,09
0,5		0,047	-0,157	4,42
1		0,097	-0,157	4,55
2		0,097	0,472	4,8
3	1,73	0,129	0,472	5,11
6	11,33	0,477	0,944	5,45
12	29,11	0,729	2,5	5,67

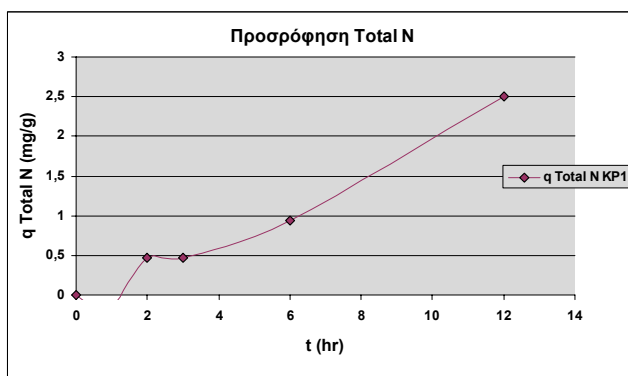
Διάγραμμα 8.33: q COD-t του KP1



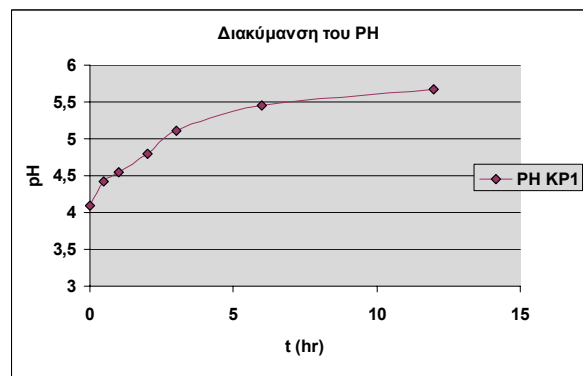
Διάγραμμα 8.34: q Total P-t του KP1



Διάγραμμα 8.35: q Total N-t του KP1



Διάγραμμα 8.36: pH-t του KP1



Πίνακας 8.19: Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα ΠΠ1.

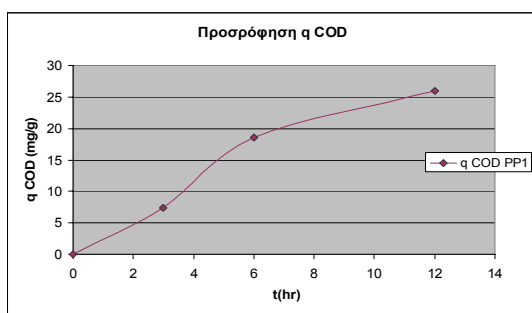
ΔΕΙΓΜΑ ΠΠ1				
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	pH	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	4,06	508	13,79	81
0.5	4,86	-	13,73	80
1	5,19	-	13,14	76
2	5,47	-	12,64	74
3	5,74	451	12,16	70

6	6,03	365	10,23	55
12	7,21	308	9,08	51
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 11,53 gr		–	SSA = 186 m <sup>2</sup> /gr	
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5				

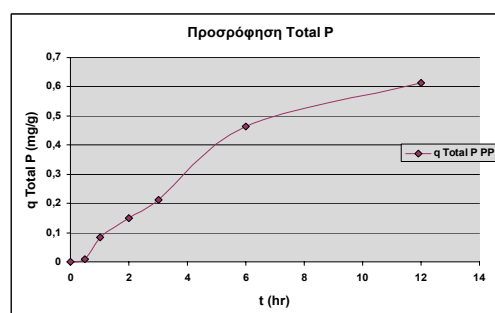
**Πίνακας 8.20.** Οι αποδόσεις προσρόφησης του ΠΠ1.

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)	pH
0	0	0	0	4,06
0,5		0,008	0,13	4,86
1		0,084	0,65	5,19
2		0,15	0,911	5,47
3	7,41	0,212	1,431	5,74
6	18,6	0,463	3,38	6,03
12	26,02	0,613	3,903	7,21

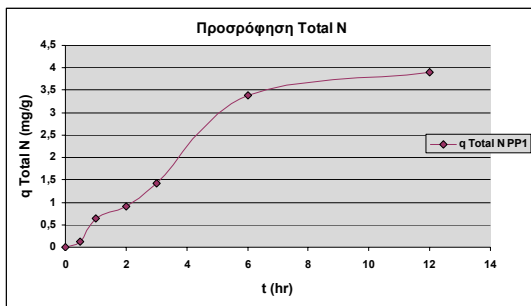
**Διάγραμμα 8.37:** q COD-t του ΠΠ1



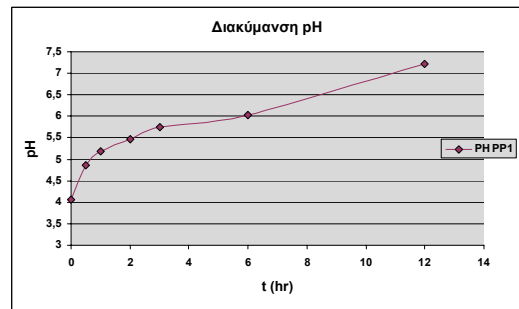
**Διάγραμμα 8.38:** q Total P-t του ΠΠ1



**Διάγραμμα 8.39:** q Total N-t του PP1



**Διάγραμμα 8.40:** pH-t του PP1



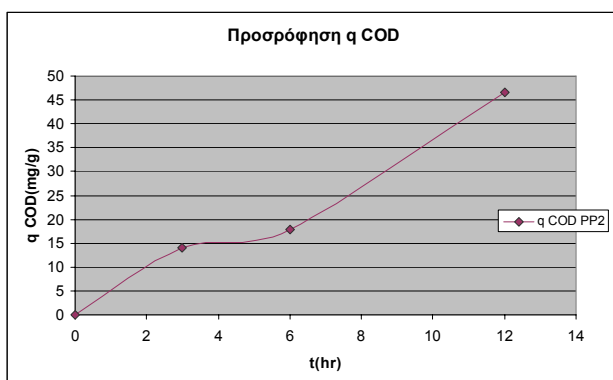
**Πίνακας 8.21:** Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα ΠΠ2.

ΔΕΙΓΜΑ ΠΠ2				
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	pH	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	4,1	573	13,76	75
0.5	5,05	-	13,5	66
1	5,28	-	12,61	65
2	5,56	-	11,69	64
3	5,74	468	11,21	63
6	6,13	439	9,67	60
12	7,2	222	7,92	47
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 11,30 gr		–	SSA = 211 m <sup>2</sup> /gr	
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5				

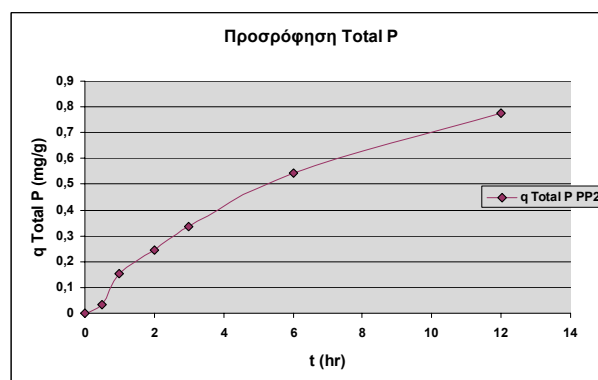
**Πίνακας 8.22.** Οι αποδόσεις προσρόφησης του ΠΠ2.

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)	pH
0	0	0	0	4,1
0,5		0,034	1,1195	5,05
1		0,153	1,327	5,28
2		0,245	1,46	5,56
3	13,94	0,338	1,593	5,74
6	17,79	0,543	1,991	6,13
12	46,59	0,775	3,717	7,2

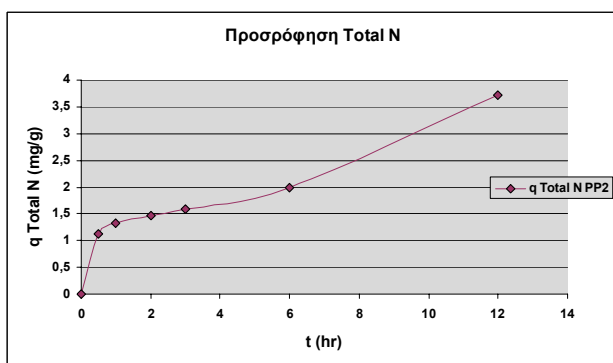
**Διάγραμμα 8.41:** q COD-t του PP2



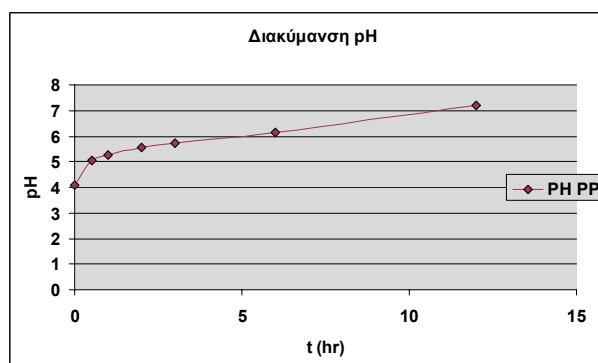
**Διάγραμμα 8.42:** q Total P-t του PP2



**Διάγραμμα 8.43:** q Total N-t του PP2



**Διάγραμμα 8.44:** pH-t του PP2



**Πίνακας 8.23:** Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα ΠΜ1.

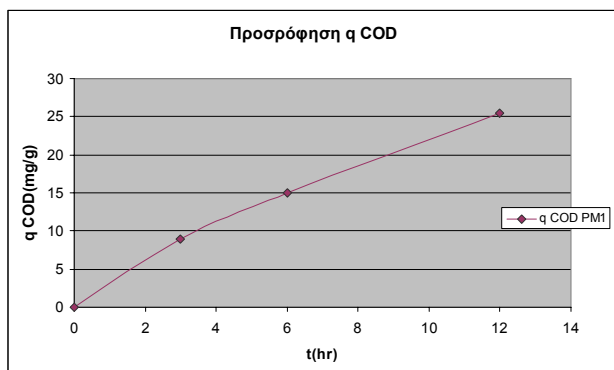
ΔΕΙΓΜΑ ΠΜ1				
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	pH	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	4,11	510	13,26	81
0.5	4,88	-	12,37	78
1	5,23	-	11,78	75
2	5,58	-	10,98	68
3	5,85	438	10,65	51
6	6,11	390	8,75	49
12	7,35	307	7,15	48
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 11,99 gr – SSA = 191 m <sup>2</sup> /gr				
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5				

**Πίνακας 8.24:** Οι αποδόσεις προσρόφησης του ΠΜ1.

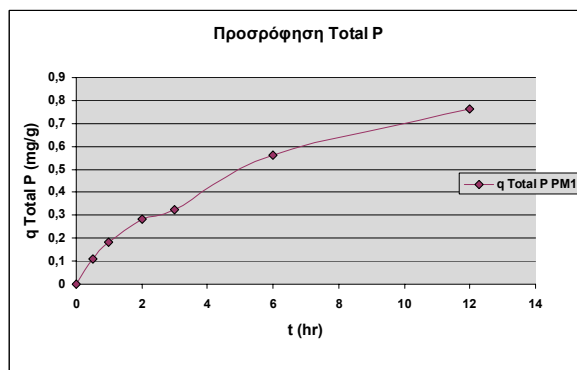
Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)	pH
0	0	0	0	4,11
0,5		0,111	0,375	4,88
1		0,185	0,751	5,23
2		0,285	1,626	5,58
3	9	0,326	3,753	5,85
6	15,01	0,564	4,003	6,11
12	25,4	0,764	4,128	7,35



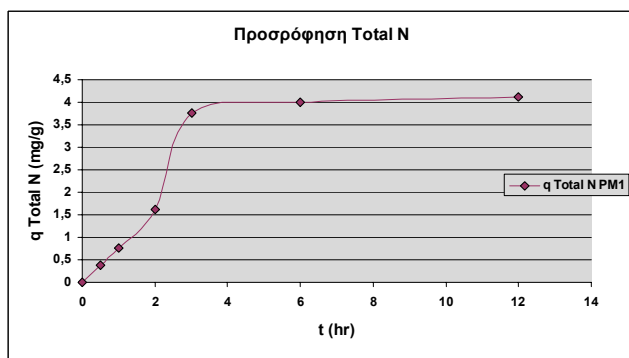
Διάγραμμα 8.45: q COD-t του PM1



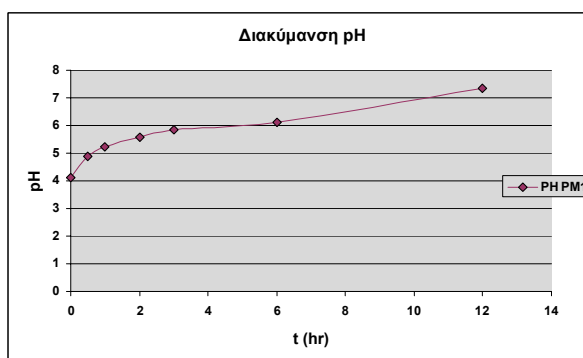
Διάγραμμα 8.46: q Total P-t του PM1



Διάγραμμα 8.47: q Total N-t του PM1



Διάγραμμα 8.48: pH-t του PM1



Πίνακας 8.25: Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα II.

2		-	11,33	76
<b>ΔΕΙΓΜΑ II</b>				
3		453	10,41	72
<b>ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)</b>	<b>pH</b>	<b>COD (mg/lit)</b>	<b>P total (mg/lit)</b>	<b>N total (mg/lit)</b>
6		386	8,75	56
0		495	13,59	78
12		307	7,18	44
0.5		-	12,96	78
<b>ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ:</b>		Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και		
1		-	12,13	77
απιονισμένο νερό.				

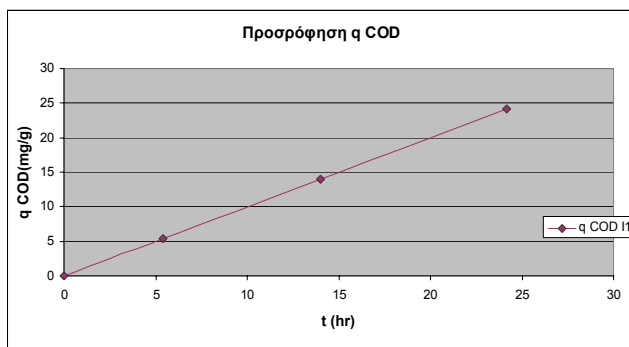
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 11,68 gr – SSA =171 m<sup>2</sup>/gr

ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5

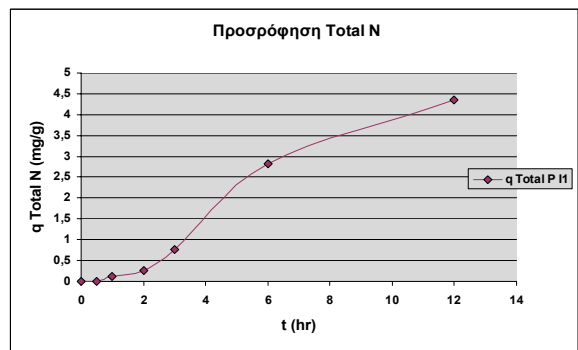
**Πίνακας 8.26:** Οι αποδόσεις προσρόφησης του ΙΙ.

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)	pH
0	0	0	0	4,08
0,5		0,081	0	4,9
1		0,187	0,128	5,21
2		0,29	0,257	5,51
3	5,39	0,408	0,77	5,72
6	14	0,621	2,825	6,01
12	24,14	0,823	4,366	7,16

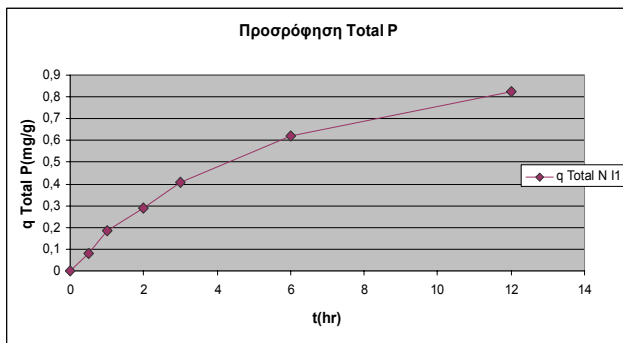
**Διάγραμμα 8.49:** q COD-t του ΙΙ



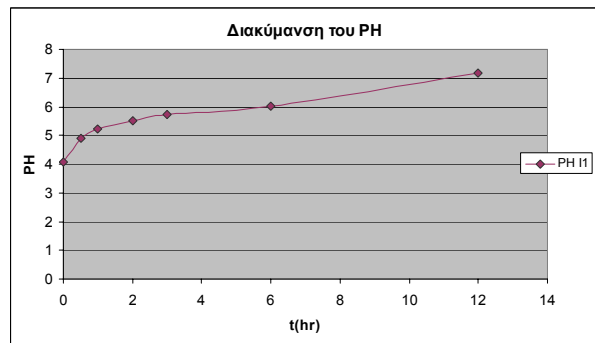
**Διάγραμμα 8.50:** q Total P-t του ΙΙ



Διάγραμμα 5.51: q Total N-t του I1



Διάγραμμα 8.52: pH-t του I1



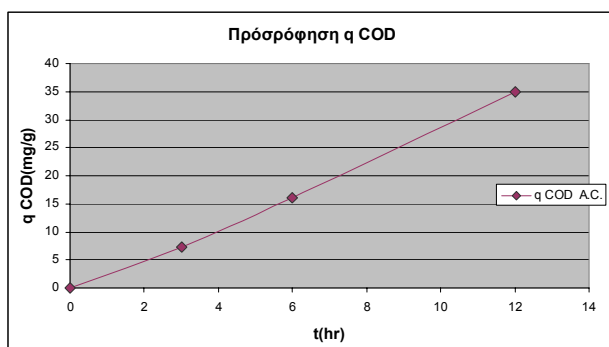
**Πίνακας 8.27:** Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα A.C.

ΔΕΙΓΜΑ A.C.				
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	pH	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	4,25	527	13,65	77
0.5	4,63	-	13,35	76
1	4,8	-	13,2	75
2	5,09	-	12,64	70
3	5,35	468	12,01	65
6	6,15	399	10,09	61
12	7,22	247	7,33	55
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 12,00 gr – SSA = 300 m <sup>2</sup> /gr				
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5				

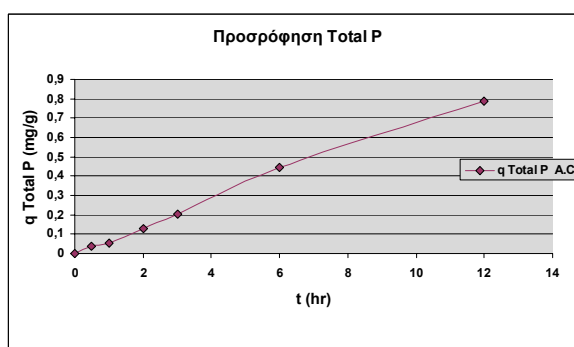
**Πίνακας 8.28:** Οι αποδόσεις προσρόφησης του Α.Σ.

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)	pH
0	0	0	0	4,25
0,5		0,037	0,125	4,63
1		0,056	0,25	4,8
2		0,126	0,875	5,09
3	7,35	0,205	1,5	5,35
6	16	0,445	2	6,15
12	35	0,79	2,75	7,22

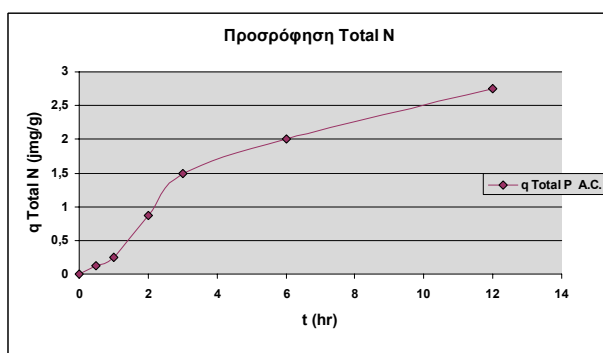
**Διάγραμμα 8.53:** q COD-t του AC



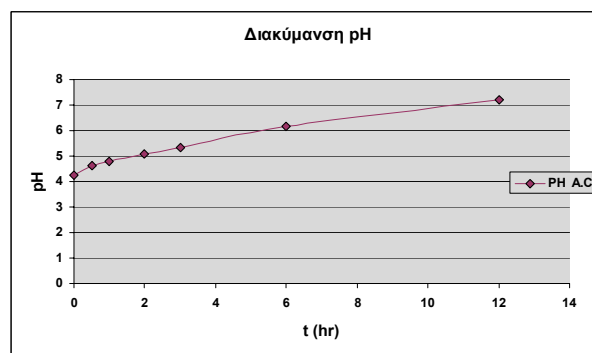
**Διάγραμμα 8.54:** q Total P-t του AC



**Διάγραμμα 8.55:** q Total N-t του AC



**Διάγραμμα 8.56:** pH-t του AC



### Επαναληπτικά πειράματα

Για μεγαλύτερη αξιοπιστία και λόγω του ότι κάποιες τιμές των αποτελεσμάτων των πειραμάτων «ξέφυγαν», πραγματοποιήθηκαν επιπρόσθετα τρία επαναληπτικά πειράματα στα δείγματα TH7, TH2, MT2. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση αποθέματος των παραπάνω δειγμάτων (έχουν δηλαδή υποστεί την ίδια ενεργοποίηση) καθώς και του ίδιου προσομοιωμένου λύματος. Η δειγματοληψία έγινε για τις ώρες 0 και 12 και αποσκοπούσε στην πιστοποίηση σύμπτωσης αρχικών και μετέπειτα πειραμάτων ως προς τις τελικές αποδόσεις.

**Πίνακας 8.29.** Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα TH7.

ΔΕΙΓΜΑ TH7				
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	pH	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	4,21	497	14,34	46
12	7,2	179	10.497	42
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 14.02 gr – SSA = 227 m <sup>2</sup> /gr				
ΘΕΡΜΠΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5				

**Πίνακας 8.30.** Οι αποδόσεις προσρόφησης του TH7.

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)
0	0	0	0
12	34,02	0,558	0,43
επαναληπτικού πειράματος			
12			
1 <sup>ου</sup> πειράματος	31,45	0,62	3,8

**Πίνακας 8.31.** Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα TH2.

ΔΕΙΓΜΑ TH2				
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	pH	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	4,,21	519	14,14	58
12	7,2	267	8,67	44
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.				
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 14.02 gr – SSA = 227 m <sup>2</sup> /gr				
ΘΕΡΜΠΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5				

**Πίνακας 8.32:** Οι αποδόσεις προσρόφησης του TH2.

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)
0	0	0	0
12	33,45	0,485	1,86
επαναληπτικού πειράματος			
12			
1 <sup>ο</sup> πειράματος	27,84	0,44	1,8

**Πίνακας 8.33.** Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στο ενεργοποιημένο δείγμα MT2.

ΔΕΙΓΜΑ MT2			
ΧΡΟΝΟΣ (ΩΡΕΣ)	COD (mg/lit)	P total (mg/lit)	N total (mg/lit)
0	515	14,38	58
12	185	7,2	30
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, CH <sub>3</sub> COOH, KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , (NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> CO, και απιονισμένο νερό.			
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 14.02 gr – SSA = 227 m <sup>2</sup> /gr			
ΘΕΡΜΠΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5			

**Πίνακας 8.34:** Οι αποδόσεις προσρόφησης του MT2.

Time(hr)	q COD (mg/g)	q Total P (mg/g)	q Total N (mg/g)
0	0	0	0
12 επαναληπτικού πειράματος	50,01	0,726	2,99
12 1 <sup>ου</sup> πειράματος	50,35	0,69	7,04

Όπως βλέπουμε από τη σύγκριση των αποτελεσμάτων οι τιμές των επαναληπτικών πειραμάτων είναι αρκετά κοντά σε αυτές των πρώτων πειραμάτων. Παρόλα αυτά σε περιπτώσεις όπως στο q Total N του MT2 υπάρχουν σημαντικές αποκλίσεις.

## 9. Συζήτηση

### 9.1 Εισαγωγή

Σε αυτό το σημείο θα προσπαθήσουμε μια σύγκριση της απόδοσης στην προσρόφηση των δειγμάτων των λιγνιτών που δοκιμάσαμε εργαστηριακά. Η σύγκριση αφορά τρία επίπεδα: (1) Την σύγκριση στην απόδοση σε q COD, σε q Total P, q Total N και pH των δεκατριών δειγμάτων μεταξύ τους, (2) τη σύγκριση των παραπάνω ως προς δείγμα άνθρακα του εμπορίου (δείγμα A.C.), (3) τη σύγκριση των πρώτων αποτελεσμάτων ως προς μια κάψουλα άνθρακα για εργαστηριακές και άλλες εφαρμογές (αναφέρεται ως carbon capsule).

Στη συνέχεια παραθέτουμε μια σύγκριση μεταξύ της απόδοσης των μη-ενεργοποιημένων (παλιότερα πειραματικά δεδομένα) και των ενεργοποιημένων

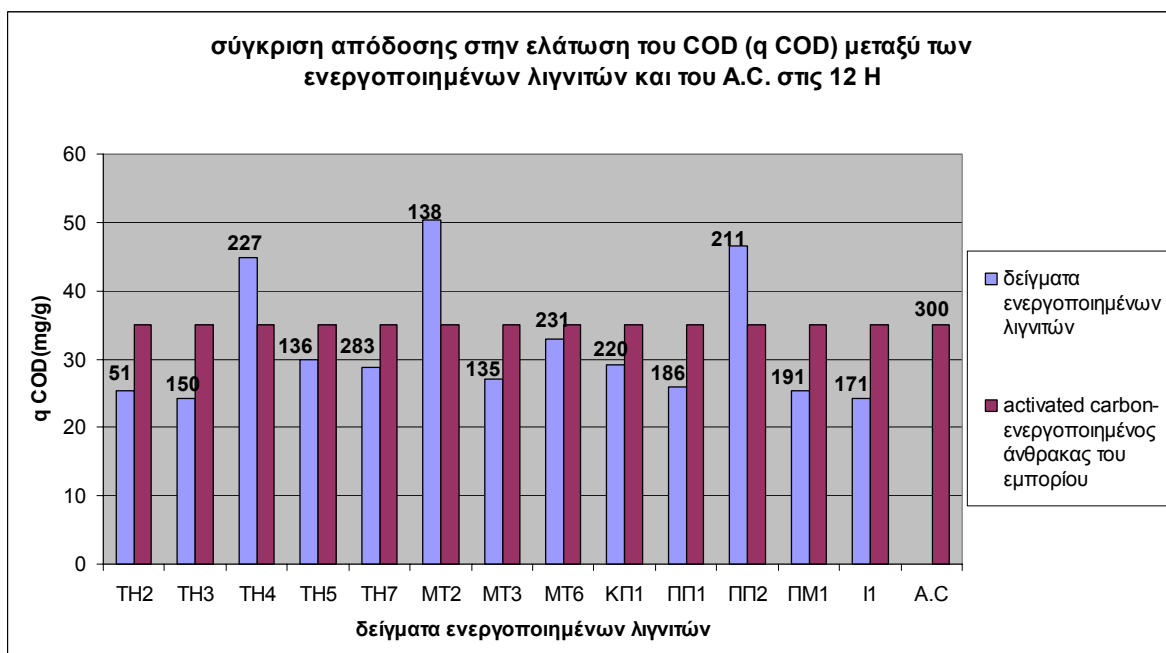
λιγνιτών. Από αυτήν εξάγουμε συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα της ενεργοποίησης που έγινε.

Επιπρόσθετα γίνεται προσπάθεια συσχέτισης μεταξύ της ειδικής επιφάνειας (SSA m<sup>2</sup>/g) και των αποδόσεων της προσρόφησης.

Τέλος γίνεται μια πρώτη προσπάθεια περιγραφής της επίδρασης του pH στην προσρόφηση.

## 9.2 Σύγκριση των δειγμάτων των ενεργοποιημένων λιγνιτών στις παραμέτρους q COD, q Total P, q Total N και pH ως προς το δείγμα A.C.

**Διάγραμμα 9.1.** Σύγκριση αποδόσεων στην ελάττωση του COD μεταξύ των δειγμάτων λιγνιτών και του A.C. σε χρονικό διάστημα δώδεκα ωρών.



Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι η απόδοση των ενεργοποιημένων λιγνιτών στο q COD είναι ικανοποιητική. Τα δείγματα TH4, MT2 και PP2 ξεπερνούν μάλιστα σε απόδοση το δείγμα που έχουμε ως αναφορά το A.C. Το γεγονός δείχνει τη δυνατότητα εμπορικής χρήσης λιγνιτών σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Ακόμα οι αποδόσεις σε απόλυτα νούμερα είναι πολύ υψηλές. Κατά μέσο όρο οι τιμές του q COD

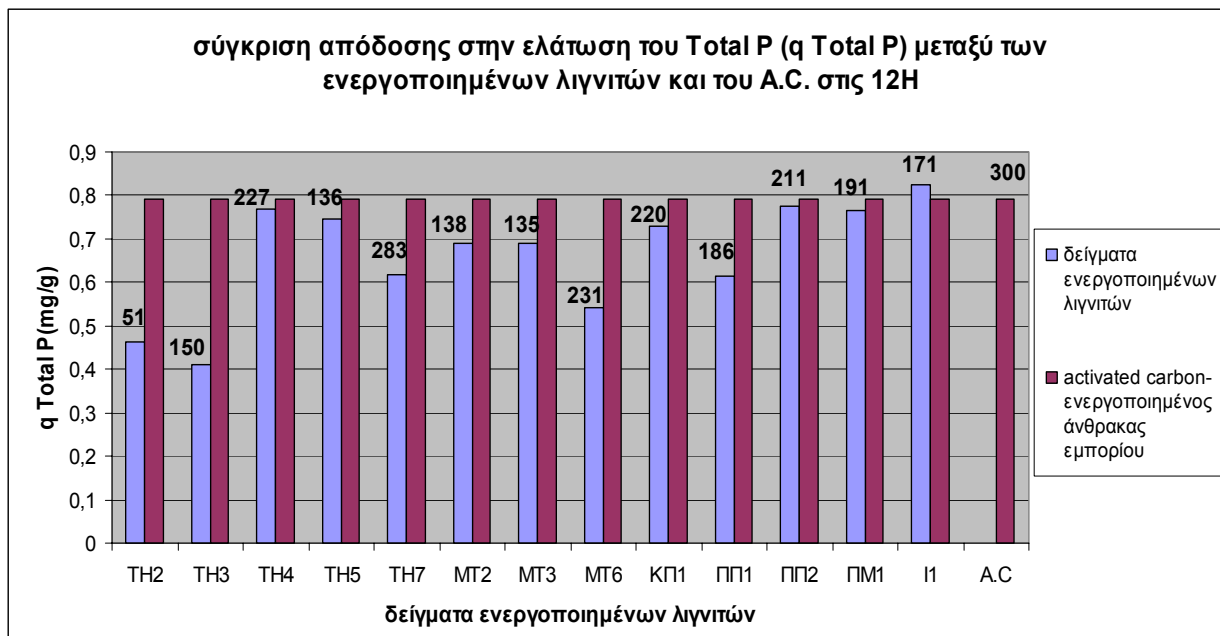


των δεκατριών δειγμάτων πλησιάζουν τα 32 mg/g (31,89 mg/g). Η απόδοση των λιγνιτών είναι αρκετά υψηλή. Ένα γραμμάριο ενεργοποιημένου λιγνίτη σε διάρκεια 12 ωρών προσροφά κατά μέσο όρο 32 mg οργανικής ουσίας. Επιπρόσθετα υπολογίστηκε η μέση τιμή COD για τον πληθυσμό των δεκατριών δειγμάτων ίση με 520 mg/l. Ένα δείγμα 12 gr ενεργού άνθρακα, με την μέση απόδοση όπως υπολογίζεται από τον παραπάνω πίνακα καταφέρνει να μειώσει την περιεκτικότητα σε COD κατά 49% (49,23%). Συνδυάζοντας τα παραπάνω πειραματικά δεδομένα εξάγεται το συμπέρασμα ότι από το προσομοιωμένο λύμα απομακρύνεται ποσότητα περίπου ίση με 261 mg COD/l.

Στη μεταξύ τους σύγκριση βλέπουμε ότι τις υψηλότερες αποδόσεις με μικρή διαφορά έχουν τα δείγματα MT2 και ΠΠ2, ακολουθεί λίγο πιο κάτω το TH4, και τα υπόλοιπα με την εξής σειρά: MT6, TH5, ΚΠ1, TH7, MT3, ΠΠ1, TH2, ΠΜ1, Ι1, TH3

Επίσης παρατηρούμε ότι η απόδοση των ενεργοποιημένων λιγνιτών δεν εξηγείται με απόλυτο τρόπο με βάση τις τιμές της ειδικής επιφάνειας που σημειώνονται στις κορυφές των ράβδων. Αν και αποτελεί ένα δείκτη για τις προσροφητικές δυνατότητες του λιγνίτη, ωστόσο περισσότερο κατατοπιστική είναι η κατανομή των πόρων του και όχι το συνολικό άθροισμα του όγκου των πόρων που εκφράζει η τιμή της ειδικής επιφάνειας. Πάντως ο μηχανισμός της προσρόφησης πρέπει να εξεταστεί στην αλληλεπίδραση φυσικών παραγόντων (ειδική επιφάνεια, κατανομή όγκων πόρων) με τις χημικές ιδιότητες (δομή του λιγνίτη, επιφανειακή χημεία, ανθρακοπετρογραφική του σύνθεση) του μέσου της προσρόφησης. Μόνο έτσι μπορεί να εξηγηθεί η επιλεκτική ή μη προσρόφηση ενώσεων στους λιγνίτες.

**Διάγραμμα 9.2:** Σύγκριση αποδόσεων στην ελάττωση του Total P(q Total P) μεταξύ των δειγμάτων λιγνιτών και του A.C σε χρονικό διάστημα δώδεκα ωρών.



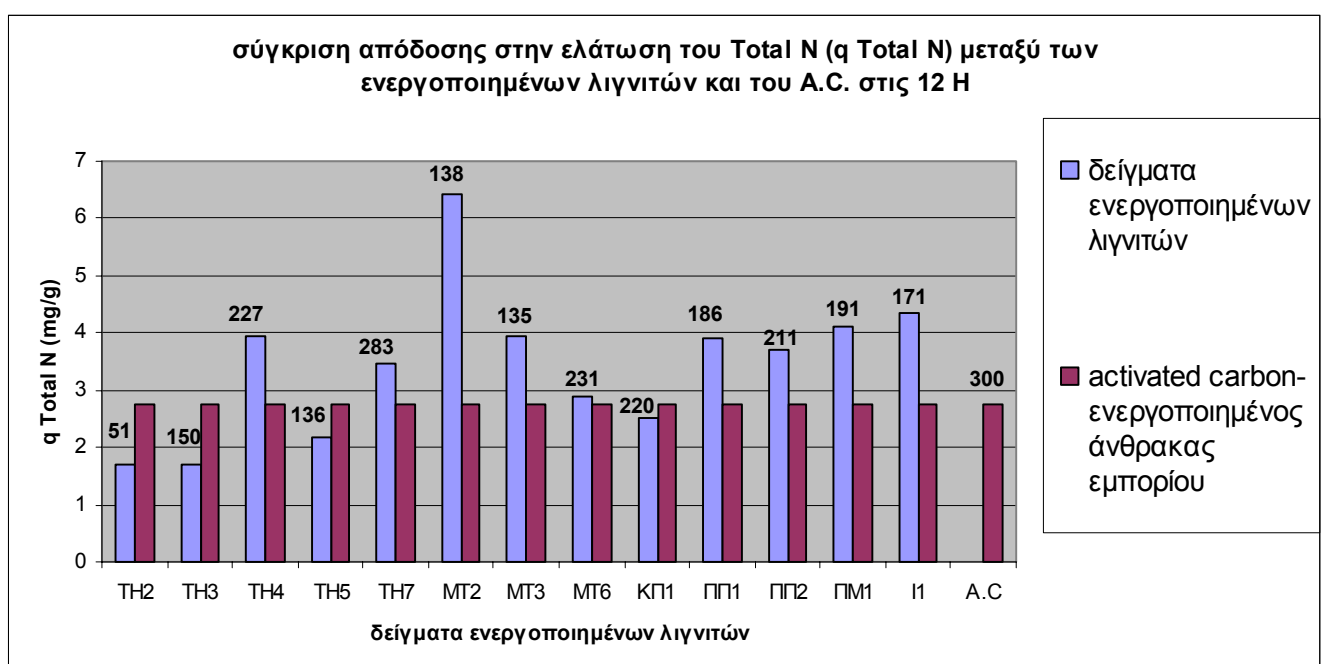
Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται ότι η απόδοση των ενεργοποιημένων λιγνιτών ως προς τον ολικό φώσφορο βρίσκεται σε χαμηλότερα επίπεδα από εκείνα που παρατηρήθηκαν στο COD. Παρόλα αυτά σε σχέση με το δείγμα αναφοράς A.C. οι αποδόσεις δεν έχουν μεγάλη διαφορά. Το δείγμα Ι1 μάλιστα ξεπερνά σε απόδοση το A.C. Σε απόλυτες τιμές οι αποδόσεις στην προσρόφηση του Φωσφόρου είναι πολύ χαμηλότερες από αυτές του COD, και ο μέσος όρος των δεκατριών δειγμάτων είναι 0,66 mg/g. Δηλαδή ένα γραμμάριο ενεργοποιημένου λιγνίτη προσροφά κατά μέσο όρο 0,66 mgP. Επομένως για αρχική συγκέντρωση με μέση τιμή 14 mg/g ένα δείγμα 12 gr με την παραπάνω μέση απόδοση καταφέρνει να μειώσει την περιεκτικότητα σε Total P κατά 38% (37,71%).

Στη μεταξύ τους σύγκριση βλέπουμε ότι η υψηλότερη απόδοση σημειώνεται από το δείγμα Ι1 με μικρή διαφορά από το A.C. Ακολουθούν τα ΠΠ2, ΠΜ1, TH4, ΚΠ1, TH5, MT3, MT2, TH7, ΠΠ1, MT6, TH2, TH3.

Παρατηρούμε πάλι ότι η τιμές της ειδικής επιφάνειας δεν σχετίζονται με γραμμικό τρόπο με την προσρόφηση του Total P και δεν μπορούν να εξηγήσουν πλήρως και απόλυτα το μηχανισμό της προσρόφησης. Ακόμα βλέπουμε ότι δείγματα που σημείωσαν καλύτερη απόδοση στην προσρόφηση του COD να μην ανταποκρίνονται ανάλογα στην προσρόφηση του Total P και αντιστρόφως. Για

παράδειγμα το δείγμα MT2 ενώ στην προσρόφηση του COD έχει την υψηλότερη απόδοση, στην προσρόφηση του Total P ακολουθεί επτά δείγματα (εξαιρουμένου A.C.), τα οποία (δείγματα) έχουν καλύτερη απόδοση. Αντίστροφα το I1 στην προσρόφηση του COD έχει την δεύτερη χαμηλότερη απόδοση ενώ στην προσρόφηση του Total P έχει την υψηλότερη.

**Διάγραμμα 9.3.** Σύγκριση αποδόσεων στην ελάττωση του Total N(q Total N) μεταξύ των δειγμάτων λιγνιτών και του A.C. σε χρονικό διάστημα δώδεκα ωρών.



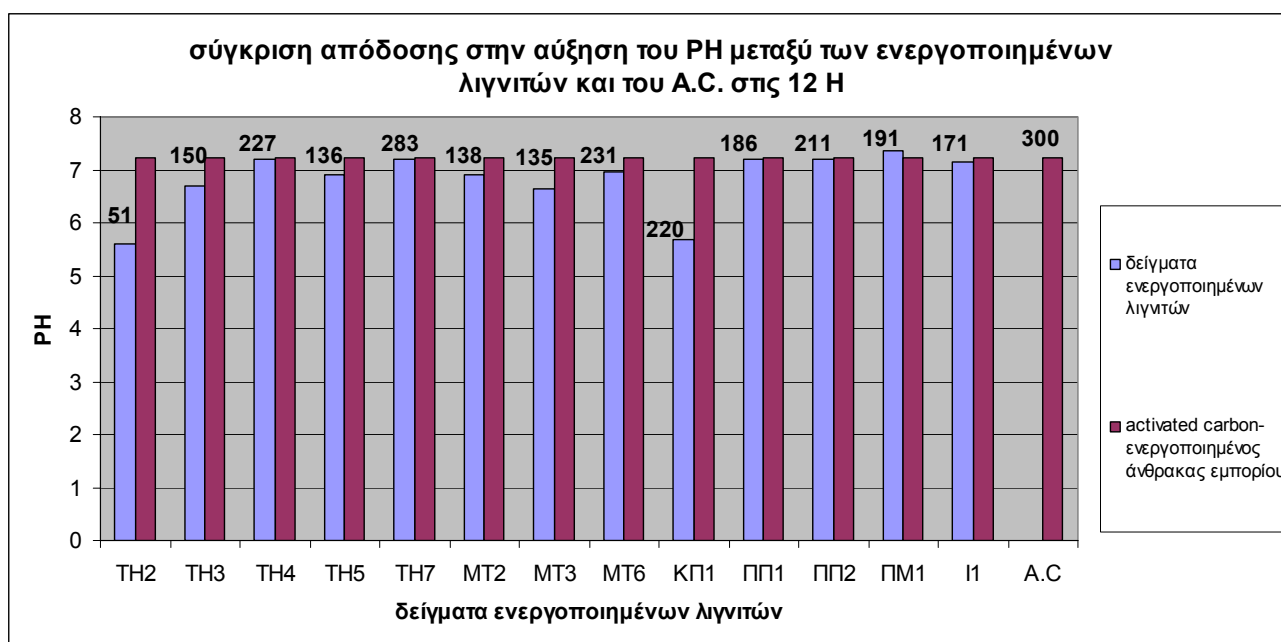
Στο διάγραμμα 9.3 βλέπουμε ότι οι αποδόσεις των ενεργοποιημένων λιγνιτών βρίσκονται σε επίπεδα χαμηλότερα από αυτά της προσρόφησης του COD και υψηλότερα από αυτά της προσρόφησης του Total P. Σε σύγκριση με το δείγμα αναφοράς, το A.C., εννέα από τους ενεργοποιημένους λιγνίτες έχουν υψηλότερη από αυτό απόδοση. Σε απόλυτα νούμερα ο μέσος των δεκατριών λιγνιτών στην απόδοση προσρόφησης Total N είναι 3,45 mg/g. Δηλαδή 1 gr ενεργοποιημένου λιγνίτη προσροφά κατά μέσο όρο 3,65 mg Total N. Αναφέρουμε ενδεικτικά ότι για μια αρχική μέση συγκέντρωση Total N 78 mg/lit, ένα δείγμα με μέσο βάρος 12 gr καταφέρνει να πετύχει μείωση στην περιεκτικότητα σε Total N στο λύμα ίση με 35%(35,38%). Εδώ βλέπουμε ότι σε ποσοστό η μείωση στο Total N είναι μια ποσοστιαία μονάδα

μικρότερη από τη μείωση στο Total P, παρά το γεγονός ότι η απόδοση του λιγνίτη στην προσρόφηση των Total N είναι κατά πολύ μεγαλύτερη. Αυτό εξηγείται διότι η περιεκτικότητα σε Total N είναι πολύ μεγαλύτερη στο προσομοιωμένο λύμα. Επομένως παρά το ότι ένα gr λιγνίτη προσροφά πολύ καλύτερα τα Total N, αυτά είναι πολλά (περισσότερα από τα Total P) γεγονός που μεταφράζεται σε μικρότερη επί τις εκατό μείωση.

Στη μεταξύ τους σύγκριση βλέπουμε ότι τη μεγαλύτερη απόδοση την έχει το δείγμα MT2, ακολουθούν σε μικρή διαφορά τα Ι1 και ΠΜ1 στη συνέχεια τα TH4, MT3, ΠΠ1, ΠΠ2, TH7, MT6, Α.Σ., ΚΠ1, TH5, TH3 και TH2.

Πάλι εξάγουμε τα ίδια συμπεράσματα όσον αφορά την ειδική επιφάνεια και την απόδοση της προσρόφησης του Total N.

**Διάγραμμα 9.4.** Σύγκριση αποδόσεων στην αύξηση του pH μεταξύ των δειγμάτων λιγνιτών και του Α.Σ. σε χρονικό διάστημα δώδεκα ωρών.



Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι οι αποκλίσεις στην απόδοση των δειγμάτων στη μείωση του pH είναι πολύ μικρές. Στη μεταξύ τους σύγκριση προηγείται

το ΠΜ1 και ακολουθούν με μικρή διαφορά τα Α.С., ΠΠ1,ΤΗ7,ΠΠ2, ΤΗ4, Ι1, ΜΤ6,ΜΤ2, ΤΗ5, ΤΗ3,ΜΤ3, ΚΠ1,ΤΗ2.

**Διάγραμμα 9.5.** Συγκριτικό συνολικό γράφημα των αποδόσεων των λιγνιτών στην προσρόφηση των COD, Total P και Total N



Στα διάγραμμα αυτό επιχειρείται μια συνολική σύγκριση των ενεργοποιημένων λιγνιτών με βάση την απόδοσή τους και στις τρεις παραμέτρους: q COD, q Total N, q Total P. Εδώ φαίνεται να σημειώνουν συνολική καλύτερη απόδοση τα δείγματα ΜΤ2, ΠΠ2, ΤΗ4, Α.С., ΜΤ6, ΤΗ7, ΤΗ5, ΚΠ1, ΜΤ3, ΠΠ1, ΠΜ1, Ι1, ΤΗ2, ΤΗ3

### **9.3 Σύγκριση της απόδοσης των ενεργοποιημένων λιγνιτών με κάψουλα ενεργοποιημένου άνθρακα του εμπορίου (Pall Corporation- Carbon Capsule)**

Η σύγκριση έγινε μετρώντας την απόδοση της κάψουλας άνθρακα στο  $q$  COD,  $q$  Total P και pH και χρησιμοποιώντας τα αποτελέσματα των προηγούμενων πειραμάτων των δειγμάτων λιγνιτών. Η μέτρηση της κάψουλας έγινε με την ίδια διάταξη και με το ίδιο σε σύσταση προσομοιωμένο αστικό λύμα. Η κάψουλα είναι πληρωμένη με ποσότητα 100 gr ενεργοποιημένου άνθρακα. Η ειδική επιφάνεια του άνθρακα είναι 700 mg/g.



**Εικόνα 9.1:** Η κάψουλα της Pall Corporation

Ο όγκος λύματος που χρησιμοποιήσαμε ήταν 1,5 lt, όπως και στα προηγούμενα πειράματα. Η δειγματοληψία πραγματοποιήθηκε στους εξής χρόνους: 0, 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3h ,6h. Δηλαδή οι χρόνοι που κάναμε δειγματοληψία είναι πιο κοντά στην αρχή του πειράματος διότι περιμέναμε ,όπως τελικά και έγινε, οι καμπύλες της προσρόφησης να ολοκληρώνονται πιο γρήγορα.

Παρακάτω παραθέτουμε τα αποτελέσματα των μετρήσεων:

**Πίνακας 9.1** Αποτελέσματα μελέτης ρόφησης σε αστικό λύμα στην κάψουλα ενεργού άνθρακα της Pall.

<b>Κάψουλα ενεργοποιημένου άνθρακα-carbon capsule</b>			
<b>ΧΡΟΝΟΣ (minutes)</b>	<b>pH</b>	<b>COD (mg/lit)</b>	<b>P total (mg/lit)</b>
0	4,21	537	14,4418
10	4,99	290	11,8012
30	5,92	175	10,0408
60	6,16	160	9,4214
120	6,26	144	8,6064
180	6,28	140	8,3782
360	6,38	129	7,7914
ΣΥΣΤΑΣΗ ΔΙΑΛΥΜΑΤΟΣ: Peptone, sugar, $\text{CH}_3\text{COOH}$ , $\text{KH}_2\text{PO}_4$ , $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ , και απιονισμένο νερό.			
ΠΟΣΟΤΗΤΑ ΔΕΙΓΜΑΤΟΣ 100 gr – SSA = 700 m <sup>2</sup> /gr			
ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑ ΜΕΤΡΗΣΗΣ pH: 21.5			

**Πίνακας 9.2** αποδόσεις προσρόφησης της Carbon Capsule της Pall.

<b>Time(min)</b>	<b>q COD (mg/g)</b>	<b>q Total P (mg/g)</b>	<b>pH</b>
0	0	0	4,21
10	3,705	0,03	4,99
30	5,43	0,06	5,92
60	5,655	0,07	6,16
120	5,895	0,08	6,26
180	5,955	0,09	6,28
360	6,12	0,1	6,38

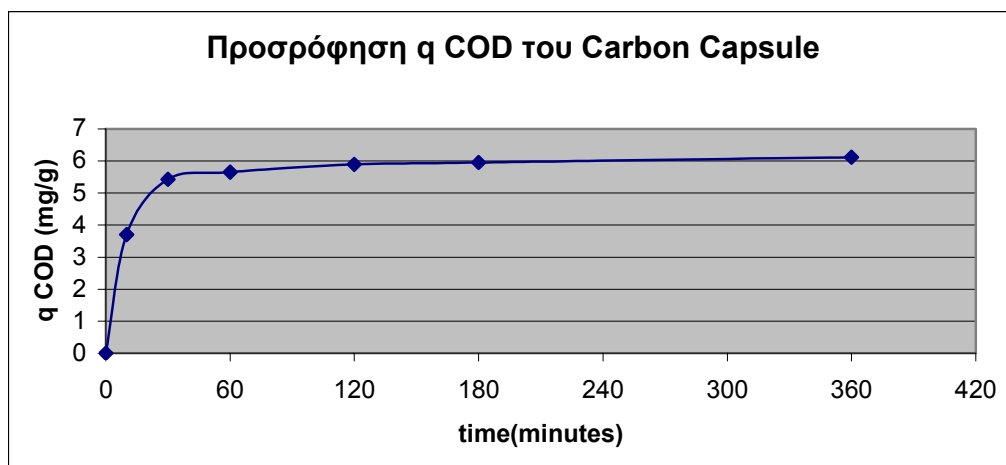
**Εικόνα 1 1 :** Η πειραματική διάταξη



**Εικόνα 1 2:** Η κάψουλα της Pall Corporation

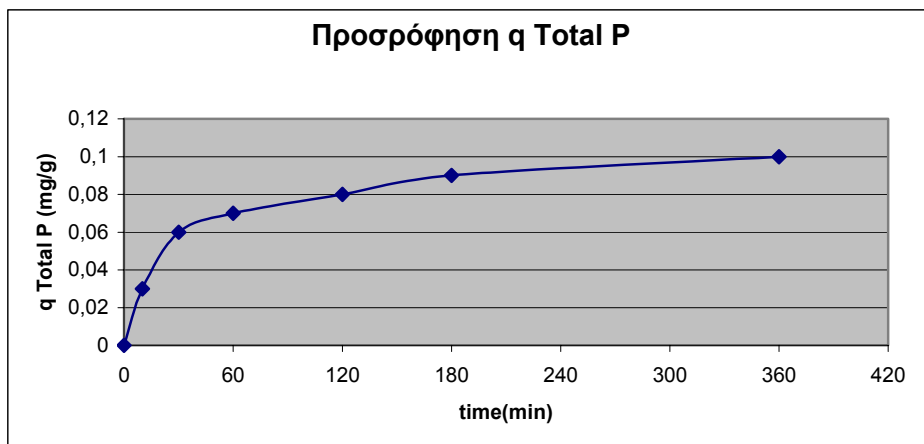


**Διάγραμμα 9.6.** Το  $q$  COD ως προς το χρόνο στην κάψουλα άνθρακα.

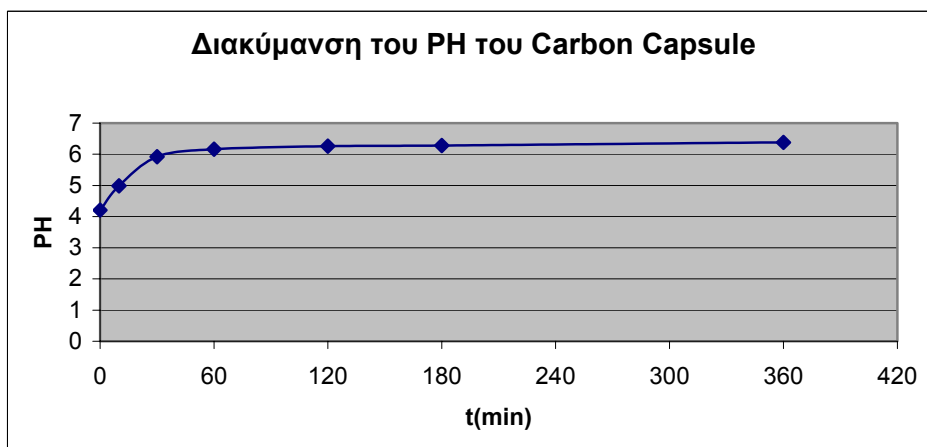




**Διάγραμμα 9.7.** Το q total P ως προς το χρόνο στην κάψουλα άνθρακα.



**Διάγραμμα 9.8.** Η διακύμανση του pH ως προς το χρόνο στην κάψουλα άνθρακα.



Η σύγκριση της απόδοσης της carbon capsule με την απόδοση των ενεργοποιημένων λιγνιτών έγινε με βάση τις αποδόσεις τους την στιγμή 0.5 H. Αυτό κρίθηκε απαραίτητο γιατί από αυτή τη στιγμή και μετά ο ρυθμός μεταβολής της προσρόφησης γίνεται πολύ μικρός και το q έχει μια μικρή κλίση. Παρόλα αυτά στο σημείο (0.5 H) αυτό δεν έχει γίνει το ίδιο και με τις καμπύλες των ενεργοποιημένων λιγνιτών και αυτό συνιστά πρόβλημα από την άποψη ότι η απόδοση τους στη συνέχεια

μπορεί να μεταβληθεί. Πρόσθετη δυσκολία αποτέλεσε το γεγονός ότι για τα δείγματα των ενεργοποιημένων λιγνιτών δεν έχουμε μετρήσεις την στιγμή 0.5 H για το COD. Για το λόγο αυτό με τη βοήθεια του Excel βγάλαμε τη μαθηματική πολυωνυμική εξίσωση που προσομοιώνει τη πραγματική καμπύλη που βγήκε από τα πειραματικά δεδομένα. Στη συνέχεια αντικαταστήσαμε στις εξισώσεις την τιμή 0,5 Hours. Οι καμπύλες βρίσκονται στη διάθεση του εργαστηρίου. Μπορούμε όμως να βγάλουμε γενικά το εξής συμπέρασμα: όταν η καμπύλη της προσομοίωσης έχει τα κύλα προς τα κάτω, που είναι και η πλειοψηφία των περιπτώσεων, έχει την μορφή:

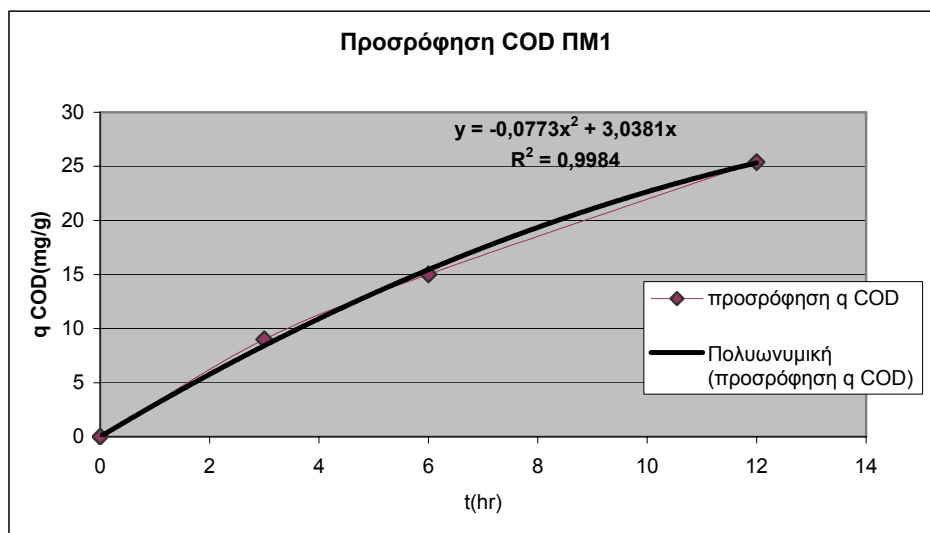
$$Y = -Ax^2 + Bx, \text{ όπου } A \text{ και } B \text{ θετικοί}$$

ενώ όταν έχει τα κύλα προς τα πάνω έχει τη μορφή:

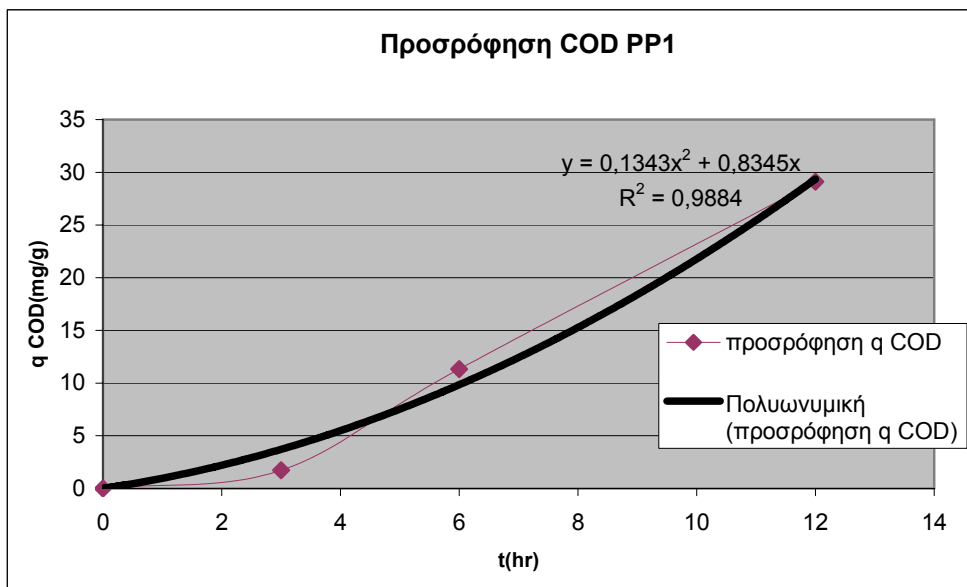
$$Y = Ax^2 + Bx, \text{ όπου } A \text{ και } B \text{ θετικοί}$$

Παρακάτω παραθέτουμε δύο ενδεικτικά παραδείγματα :

**Διάγραμμα 9.9.** Η μαθηματική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων της προσρόφησης στο δείγμα ενεργοποιημένου λιγνίτη ΠΜ1.



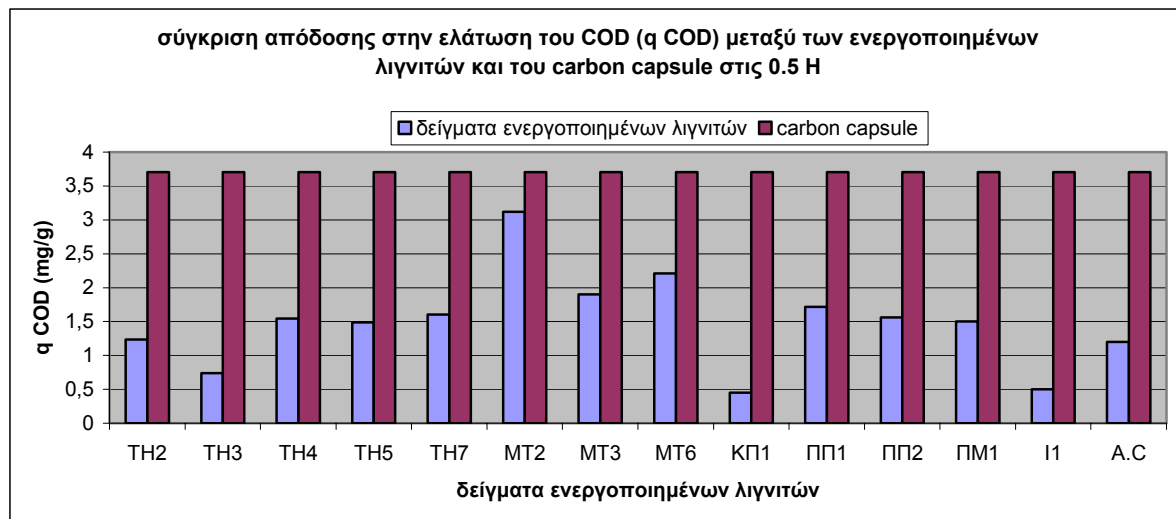
**Διάγραμμα 9.10.** Η μαθηματική προσομοίωση των πειραματικών δεδομένων της προσρόφησης στο δείγμα ενεργοποιημένου λιγνίτη ΠΠ1.



Η δεύτερη περίπτωση αν και παρατηρήθηκε σε δύο διαγράμματα αποτελεί λανθασμένη μαθηματική απεικόνιση που οφείλεται σε πειραματικό σφάλμα. Αυτό συμπεραίνεται διότι το παραπάνω γράφημα δεν απεικονίζει τον κορεσμό του προσροφητή μετά το πέρας ικανού χρόνου, αλλά αντίθετα το πέρας του χρόνου αυξάνει την προσροφητική τάση του λιγνίτη, γεγονός αδύνατο.

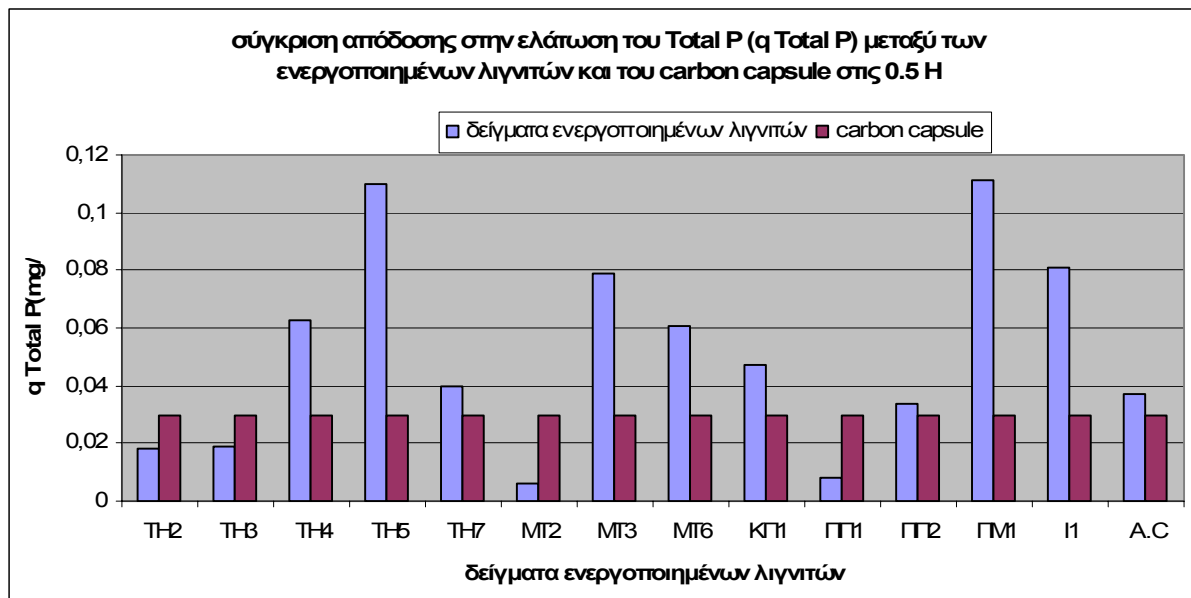
Η μαθηματική προσομοίωση μας επιτρέπει τον υπολογισμό (όχι άμεσα πειραματικά, αλλά με αντικατάσταση του χρόνου στις σχέσεις προσομοίωσης που έχουν εξαχθεί) της τιμής του COD, τη στιγμή 0.5 H, στα δείγματα των ενεργοποιημένων λιγνιτών. Στη συνέχεια υπολογίστηκαν τα αντίστοιχα q COD. Η συγκριτική απόδοση στο q COD μεταξύ ενεργοποιημένων λιγνιτών και κάψουλας άνθρακα φαίνεται παρακάτω.

**Διάγραμμα 9.11.** Σύγκριση απόδοσης στην ελάττωση του  $q$  COD μεταξύ των ενεργοποιημένων λιγνιτών και του carbon capsule στις 0.5 H.



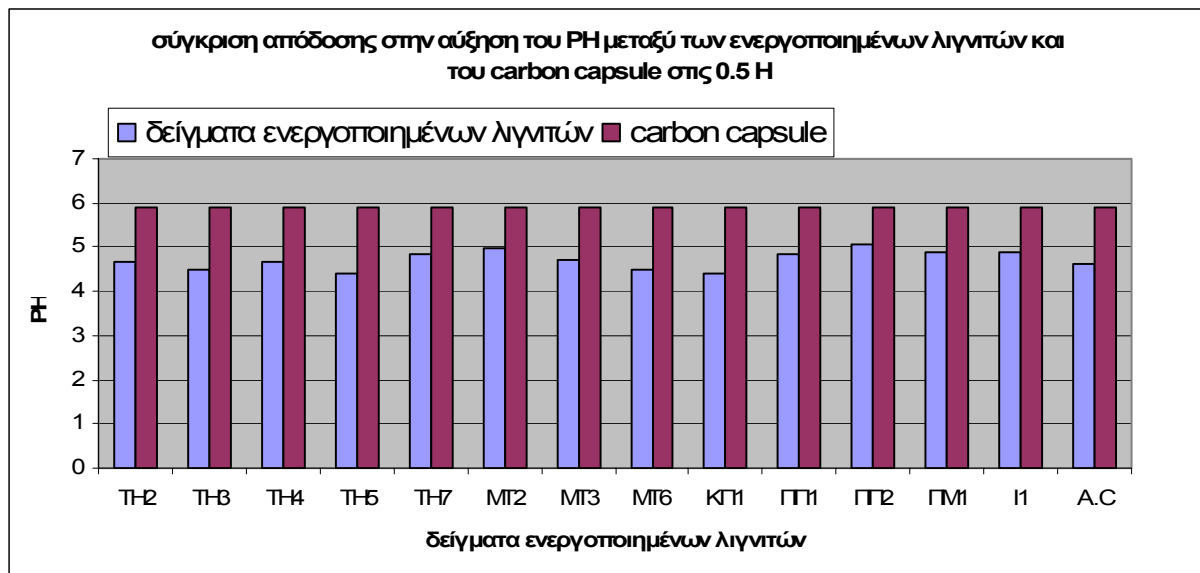
Στο παραπάνω διάγραμμα φαίνεται ότι τα δείγματα μας δεν κατάφεραν να ξεπεράσουν στο  $q$  COD την απόδοση του carbon capsule. Βέβαια η κάψουλα όπως είπαμε είναι πληρωμένη με άνθρακα υψηλής ποιότητας με SSA 700 m<sup>2</sup>/g. Παρόλα αυτά τα δείγματα MT2 και MT6 έχουν μικρή διαφορά από την απόδοση του carbon capsule.

**Διάγραμμα 9.12.** Σύγκριση απόδοσης στην ελάττωση Total N ( $q$  COD) μεταξύ των ενεργοποιημένων λιγνιτών και του carbon capsule στις 0.5 H.



Στο παραπάνω διάγραμμα όμως η κατάσταση αντιστρέφεται με την απόδοση των ελληνικών ενεργοποιημένων λιγνιτών να ξεπερνά στην πλειοψηφία της την αντίστοιχη του carbon capsule. Τα δείγματα ΠΜ1, TH5, Ι1, MT3 και MT6 έχουν σχεδόν τη διπλάσια απόδοση, ενώ μόνο τέσσερα από τα δείγματα έχουν μικρότερη απόδοση

**Διάγραμμα 9.13.** Σύγκριση απόδοσης στην αύξηση του pH μεταξύ των ενεργοποιημένων λιγνιτών και του carbon capsule στις 0.5 H.



.

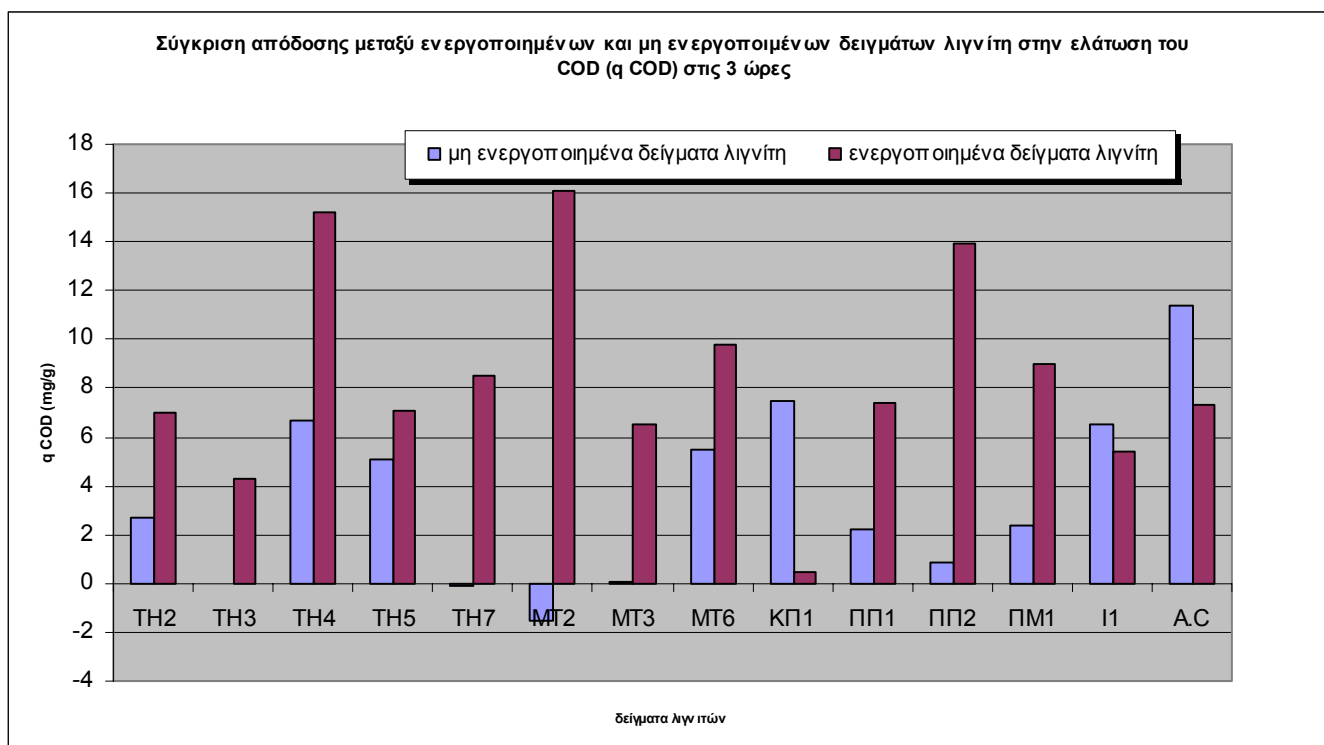
Τέλος στο παραπάνω διάγραμμα που δείχνει συγκριτικά την απόδοση στη μείωση του pH βλέπουμε ότι τα δείγματα μας στο σύνολο τους δεν φτάνουν στα επίπεδα του carbon capsule. Εντούτοις οι διαφορές δεν είναι μεγάλες.

#### 9.4 Σύγκριση απόδοσης μεταξύ ενεργοποιημένων και μη-ενεργοποιημένων λιγνιτών στην προσρόφηση του COD (q COD), στην προσρόφηση του Total P(q Total P) και του Total N (q Total N)

Στο σημείο αυτό γίνεται μια σύγκριση της απόδοσης ενεργοποιημένων και μη ενεργοποιημένων λιγνιτών στις βασικές παραμέτρους που πειραματικά μετράμε. Τα πειραματικά δεδομένα για τις αποδόσεις των μη ενεργοποιημένων λιγνιτών μας παραχωρήθηκαν από άλλο ερευνητή που ασχολήθηκε με αυτούς. Για οικονομία δεν παραθέτουμε αναλυτικά τα αποτελέσματα. Στους μη ενεργοποιημένους λιγνίτες εφαρμόστηκε αστικό λύμα με τις ίδιες περιεκτικότητες. Η πειραματική διαδικασία του

συναδέλφου ήταν τρίωρη. Με βάση τα αποτελέσματα στις τρεις ώρες γίνεται και η παρακάτω σύγκριση. Βέβαια δεν πρέπει να παραγνωρίζουμε ότι όπως φαίνεται και στα διαγράμματα που περιγράφουν τις προσροφήσεις, τη στιγμή των τριών ωρών δεν έχει σταθεροποιηθεί οι αντίστοιχες καμπύλες. Ακόμα όμως και έτσι, με το περιθώριο δηλαδή θετικού ή αρνητικού σφάλματος στην εξέλιξη της διαδικασίας της προσρόφησης, μπορούμε να πούμε ότι μια γενική εικόνα μπορεί να είναι αρκετά αντικειμενική για τα μεγέθη που συγκρίνουμε.

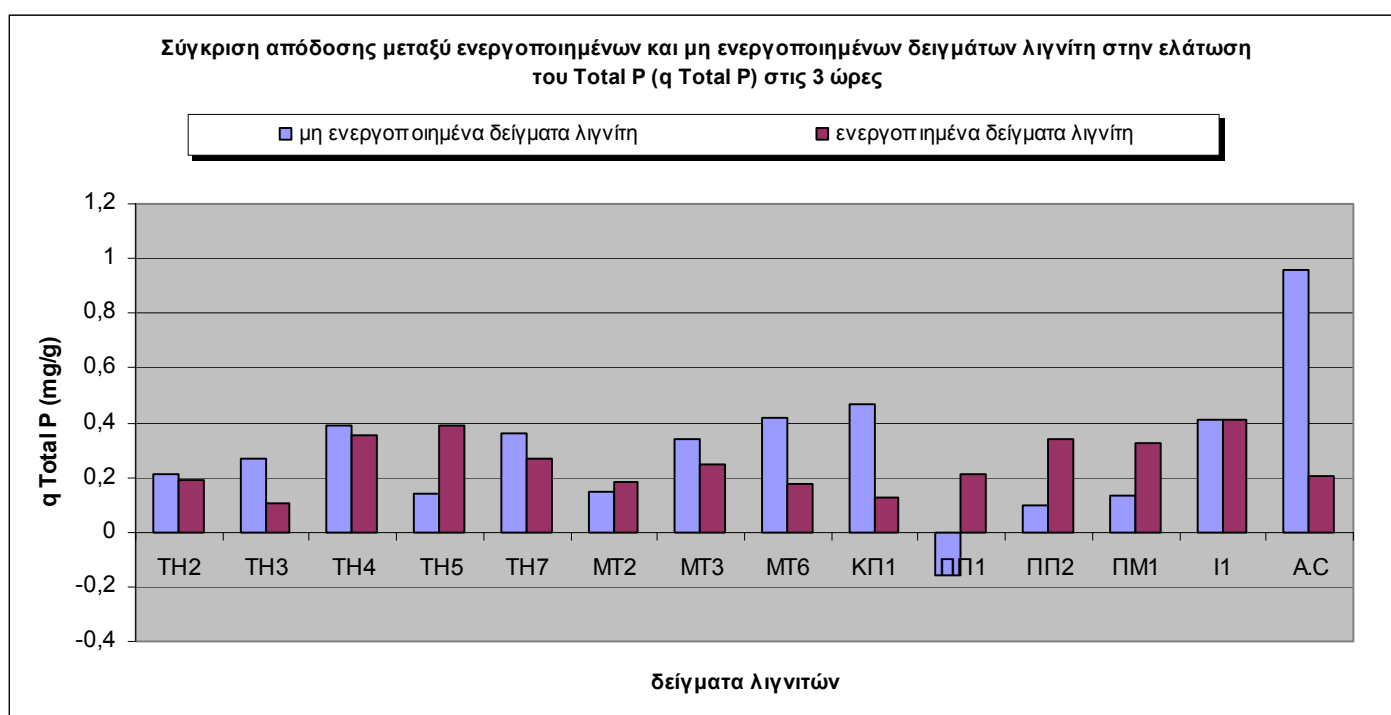
**Διάγραμμα 9.14.** Σύγκριση απόδοσης στην ελάττωση του COD(q COD) μεταξύ των ενεργοποιημένων λιγνιτών και μη-ενεργοποιημένων λιγνιτών στις 3 H.



Στο παραπάνω διάγραμμα αποτυπώνεται μια σημαντικά μεγάλη αύξηση της απόδοσης των λιγνιτών στο q COD μετά την ενεργοποίησή τους. Βέβαια οι αρνητικές ή μηδενικές αποδόσεις μάλλον αποτελούν λάθος μέτρηση. Έτσι αν κάνουμε τον

υπολογισμό για την εκατοστιαία μέση αύξηση της απόδοσης των λιγνιτών μετά την ενεργοποίηση τους το τελικό νούμερο είναι τεράστιο και επομένως και πλάσματικό, φτάνοντας σε μια % αύξηση 3.392% πάνω. Βέβαια αυτό παρά την υπερβολή δείχνει ότι η ενεργοποίηση είναι εξαιρετικά αποτελεσματική όσον αφορά στο q COD.

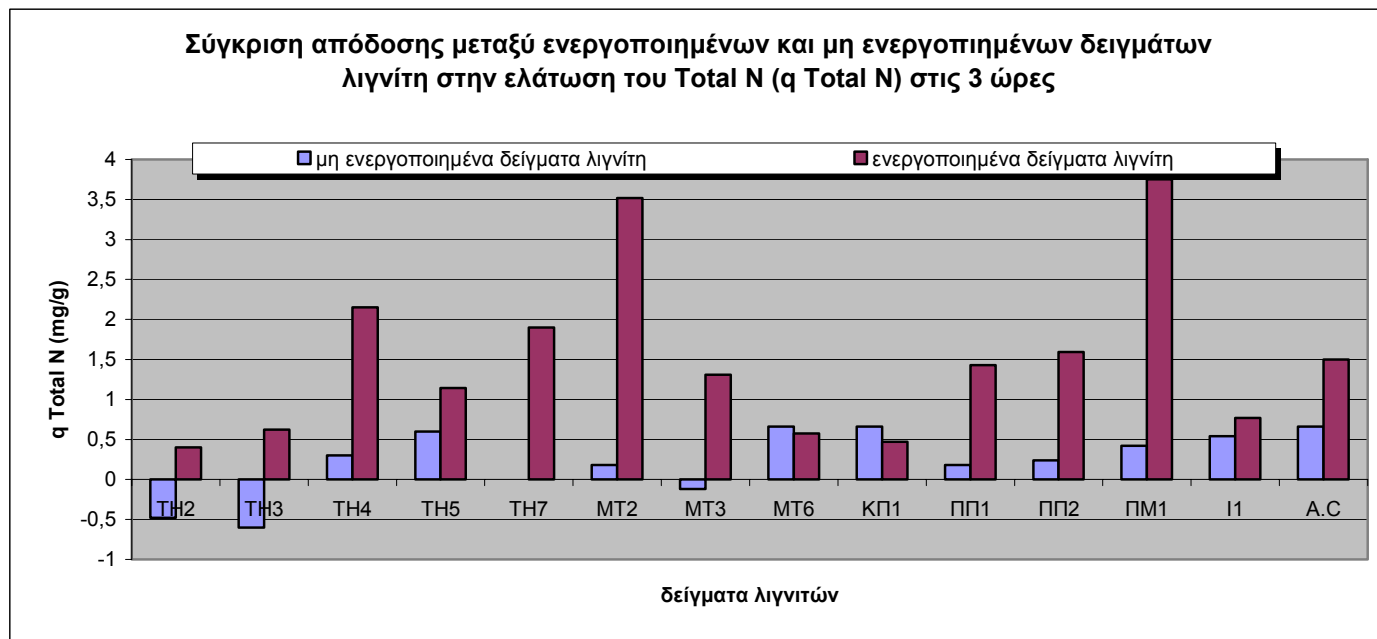
**Διάγραμμα 9.15:** Σύγκριση απόδοσης στην ελάττωση του Total P (q Total P) μεταξύ των ενεργοποιημένων λιγνιτών και μη-ενεργοποιημένων λιγνιτών στις 3 H.



Στο παραπάνω διάγραμμα όμως η ενεργοποίηση δεν φαίνεται να οδήγησε στην ίδια αύξηση όπως έγινε παραπάνω με το q COD. Τα επίπεδα τα ενεργοποιημένων λιγνιτών στην απόδοση στο q Total P είναι πολύ κοντά σε αυτά των μη ενεργοποιημένων λιγνιτών. Υπολογίζοντας τη μέση εκατοστιαία αύξηση των λιγνιτών μετά την ενεργοποίηση αυτό που παρατηρούμε αποτυπώνεται και μαθηματικά. Η αύξηση είναι 0.92%, δηλαδή με τα πειραματικά σφάλματα είναι πρακτικά μηδενική.

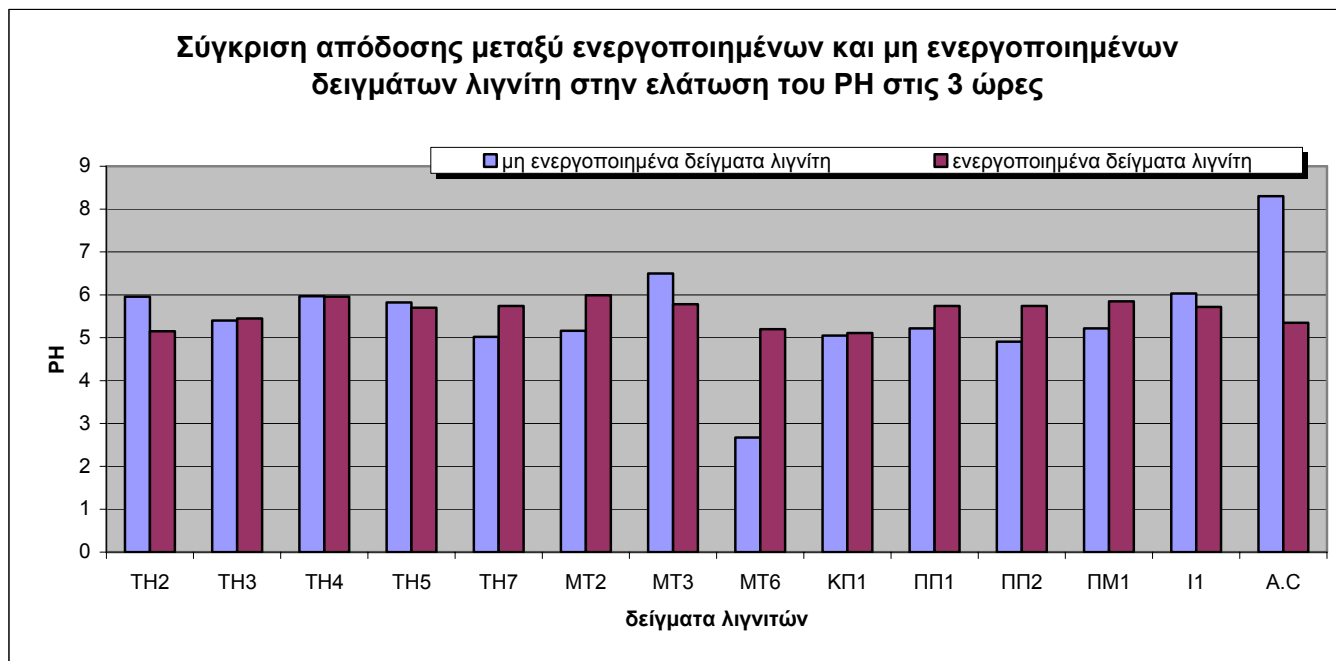


**Διάγραμμα 9.16:** Σύγκριση απόδοσης στην ελάττωση του Total N(q Total N) μεταξύ των ενεργοποιημένων λιγνιτών και μη-ενεργοποιημένων λιγνιτών στις 3 H.



Στο παραπάνω διάγραμμα η ενεργοποίηση έχει επιφέρει θεαματική αύξηση στο q Total N. Παρά το γεγονός κάποιων αρνητικών μετρήσεων του q Total N, η συνολική εικόνα επιβεβαιώνει την επιτυχία της ενεργοποίησης. Πάλι η μέση ποσοστιαία αύξηση στην απόδοση στο q Total N είναι μεγαλύτερη από την αντίστοιχη στο q COD και εξωπραγματική, φτάνοντας το 13970 %.

**Διάγραμμα 9.17** Σύγκριση απόδοσης στην αύξηση του pH μεταξύ των ενεργοποιημένων λιγνιτών και μη-ενεργοποιημένων λιγνιτών στις 3 Η.

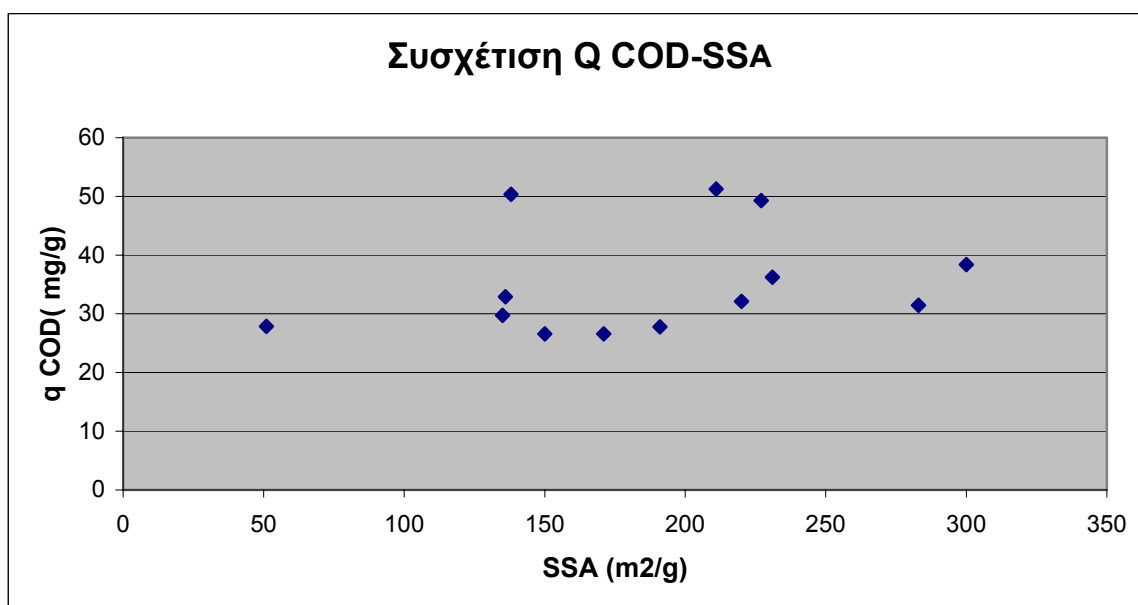


Τέλος στο παραπάνω διάγραμμα που δείχνει την σύγκριση στην ικανότητα μείωσης του pH, βλέπουμε ότι η ενεργοποίηση πρακτικά δεν έχει συμβολή. Οι αποκλίσεις είναι πολύ μικρές και στην ουσία οφείλονται και στα προβλεπόμενα σφάλματα κατά τις μετρήσεις,. Αυτό επιβεβαιώνεται και με τον υπολογισμό της μέσης ποσοστιαίας αύξησης του pH μετά την ενεργοποίηση που είναι 7%, δηλαδή σχεδόν αμελητέα.

### 9.5 Συσχέτιση SSA με τα $q$ COD, $q$ Total P και $q$ Total N

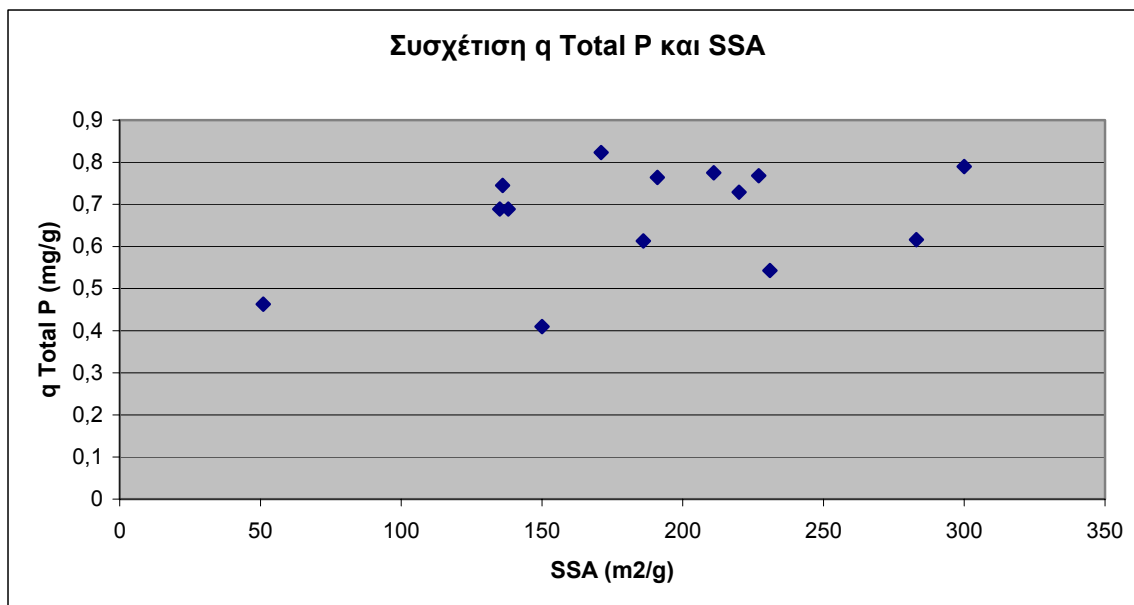
Όπως είπαμε και πριν η ειδική επιφάνεια (SSA mg/g) δεν επαρκεί για να εξηγήσει το φαινόμενο της προσρόφησης. Ποια είναι όμως η σχέση της με τα  $q$  COD,  $q$  Total P και  $q$  Total N; Παρακάτω παραθέτουμε μια συσχέτιση μεταξύ της SSA και των αποδόσεων της προσρόφησης όπως προκύπτει από τα παρακάτω διαγράμματα:

**Διάγραμμα 9.18:** Συσχέτιση  $q$  COD- SSA



Αυτό που βλέπουμε, όπως και το περιμέναμε, είναι να μην υπάρχει γραμμικότητα ανάμεσα στα SSA και  $q$  COD. Αν και φαίνεται, όχι καθαρά, μια σχέση που συνδέει την άνοδο της τιμής της ειδικής επιφάνειας με την άνοδο στην προσρόφηση του  $q$  COD, αυτή διαταράσσεται με «άλματα» του  $q$  COD προς τα πάνω ενώ η τιμή του SSA είναι σταθερή.

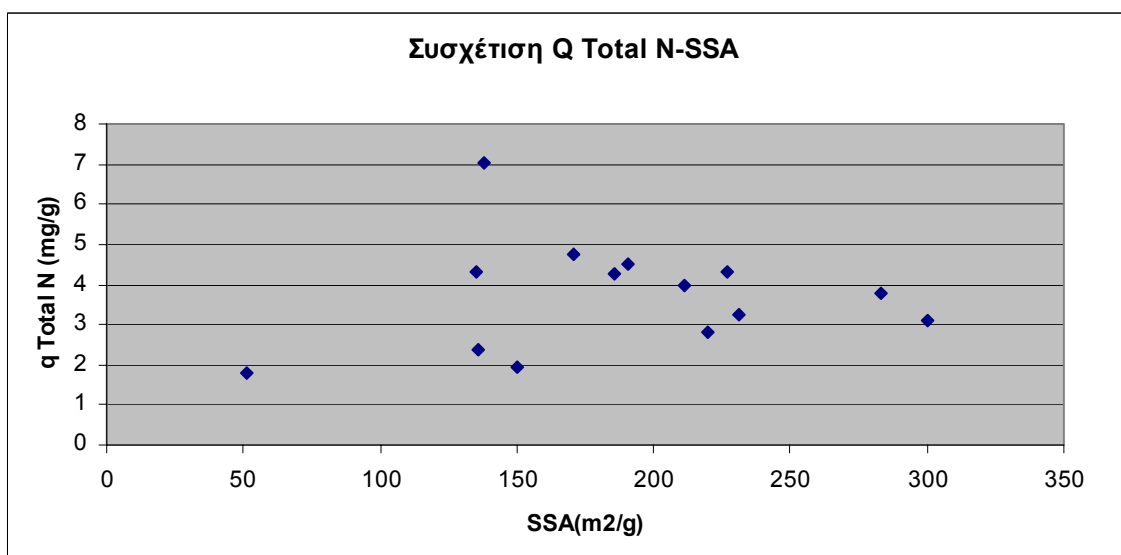
**Διάγραμμα 9.19:** Συσχέτιση q Total P- SSA



Στο διάγραμμα αυτό φαίνεται μια καλύτερη ποιότητα στη σχέση αναλογίας μεταξύ SSA και q Total P. Παρόλα αυτά και εδώ παρατηρούνται μικρότερες ή μεγαλύτερες αποδόσεις q Total P στην ίδια τιμή SSA.

-

**Διάγραμμα 9.20:** Συσχέτιση q Total N- SSA

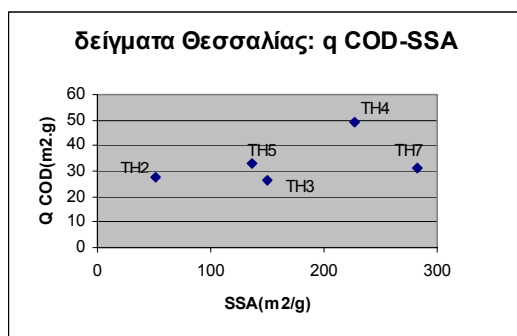


Οι ίδιες παρατηρήσεις ισχύουν και στο παραπάνω διάγραμμα.

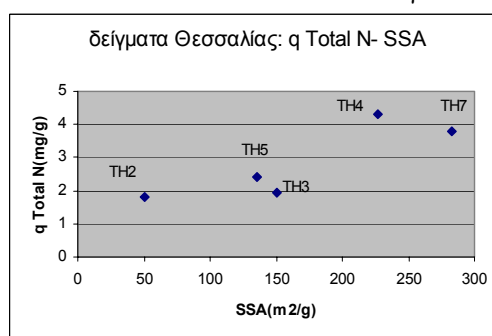
Όπως είπαμε η σύσταση των λιγνιτών αλλάζει με την περιοχή. Θα μπορούσαμε να συγκρίνουμε τις αποδόσεις κατά περιοχή ή γεωγραφικό διαμέρισμα; Αυτό επιχειρούμε παρακάτω με την ομάδα λιγνιτών από τη Θεσσαλία (TH) και την ομάδα λιγνιτών από τη Μακεδονία

Για τα δείγματα από τη Θεσσαλία:

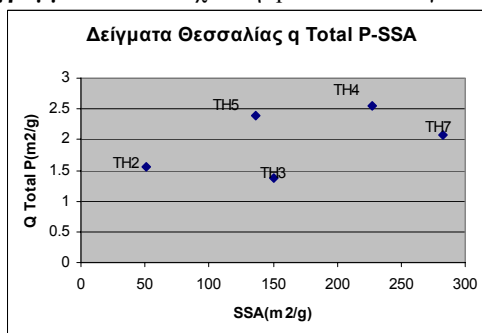
**Διάγραμμα 9.21:** Συσχέτιση  $q$  COD- SSAγια TH2



**Διάγραμμα 9.22:** Συσχέτιση  $q$  Total N- SSAγια TH2

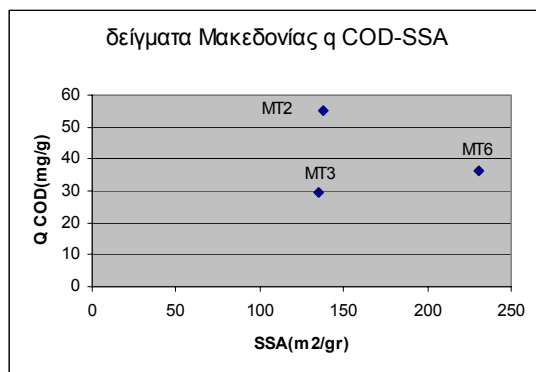


**Διάγραμμα 9.23:** Συσχέτιση  $q$  Total P- SSAγια TH2

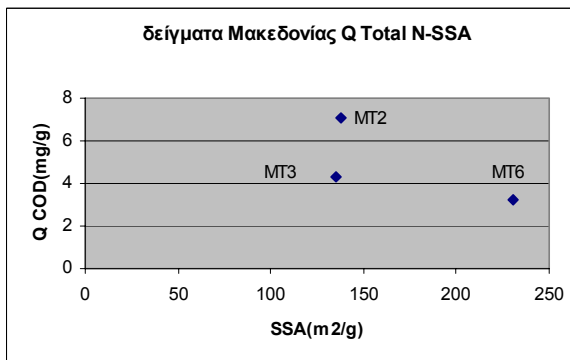


Εδώ βλέπουμε ότι υπάρχει μια περισσότερο γραμμική σχέση με το SSA και τις αποδόσεις η οποία όμως πάλι δεν επαρκεί για την πλήρη εξήγηση της συμπεριφοράς των λιγνιτών. Ομοίως για τα δείγματα από την Μακεδονία:

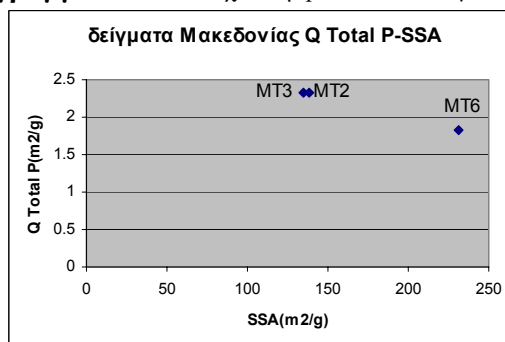
**Διάγραμμα 9.24:** Συσχέτιση  $q$  COD- SSAγια MT2



**Διάγραμμα 9.25:** Συσχέτιση  $q$  Total N- SSAγια MT2



**Διάγραμμα 9.26:** Συσχέτιση  $q$  Total P- SSAγια MT2



Εδώ αν και στην περίπτωση του  $q$  Total P τα MT2 και MT3 συμπίπτουν απολύτως, πρέπει να δοθεί μια εξήγηση στο ερώτημα γιατί το MT2 ξεχωρίζει στα δύο υπόλοιπα διαγράμματα.

Εφόσον όμως δεν επαρκεί η SS, για να εξηγήσουμε την προσροφητική συμπεριφορά των λιγνιτών που δοκιμάσαμε πρέπει να δούμε και τους χημικούς παράγοντες που τους επηρεάζουν. Την επιφανειακή τους χημεία, η μικροσκοπική και μακροσκοπική τους ανάλυση.

Στον παρακάτω πίνακα δίνεται η πετρογραφική σύσταση των δειγμάτων της Θεσσαλίας, πριν από τη διαδικασία φυσικής ενεργοποίησης. Πρέπει να είναι σε γνώση του μελετητή της εργασίας ότι οι τιμές του παρακάτω πίνακα μεταβάλλονται μετά την ενεργοποίηση. Παρόλα αυτά συγκρίνοντας τις τιμές κατά ζεύγη των TH3 και TH5, TH4 και TH7 μπορούν να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

Ενώ τα TH5 και TH4 έχουν μικρότερες SSA από τα TH3 και TH7 αντίστοιχα, παρουσιάζουν μεγαλύτερες αποδόσεις σε q COD, q Total N και q Total P. Αυτό μπορεί να ερμηνευθεί λόγω διαφορετικής περιεκτικότητας σε αργίλικα ορυκτά όπου τα πρώτα (TH5, TH4) έχουν μεγαλύτερη περιεκτικότητα σε αργίλικα σε σχέση με τα TH3, TH7. Μια δεύτερη συσχέτιση προκύπτει από τις διαφορετικές περιεκτικότητες σε συνολικά ορυκτά, όπως φαίνεται στον πίνακα 9.3

**Πίνακας 9.3 : Πετρογραφική σύσταση των δειγμάτων Θεσσαλίας**

<b>Maceral/Δείγμα</b>	<b>TH1</b>	<b>TH2</b>	<b>TH3</b>	<b>TH4</b>	<b>TH5</b>	<b>TH6</b>	<b>TH7</b>	<b>TH8</b>
Τεξτινίτης Α	2,8	3,6	3,0	1,8	1,1	0,4	3,2	
Τεξτινίτης Β								
Τεξτο-Ουλμινίτης Α	8,4	3,2	5,0	7,8	3,3	6,6	10,4	8,5
Τεξτο-Ουλμινίτης Β		0,8		0,8	4,0	4,2	8,8	6,7
Ευ-Ουλμινίτης Α	6,4	7,8	7,3	11,8	13,5	14,0	20,4	16,7
Ευ-Ουλμινίτης Β		1,8		5,0	8,9	7,4	8,8	6,7
<b>ΧΟΥΜΟΤΕΛΙΝΙΤΗΣ</b>	<b>17,6</b>	<b>17,2</b>	<b>15,3</b>	<b>27,2</b>	<b>30,8</b>	<b>32,6</b>	<b>51,6</b>	<b>38,6</b>
Ατρινίτης	66,4	64,1	62,5	37,8	31,3	34,6	18,6	30,0
Ντενζινίτης	2,8	6,8	9,5	22,0	26,0	19,2	22,2	19,5
<b>ΧΟΥΜΟΝΤΕΤΡΙΝΙΤΗΣ</b>	<b>69,2</b>	<b>70,9</b>	<b>72,0</b>	<b>59,8</b>	<b>57,3</b>	<b>53,8</b>	<b>40,8</b>	<b>49,5</b>
Λεβιγελινίτης	4,4	2,4	2,5	2,2	3,1	3,0	2,2	3,2
<b>Ποργελινίτης</b>								
Κορποχουμινίτης					1,1	1,6	1,2	1,0
<b>ΧΟΥΜΟΚΟΛΛΙΝΙΤΗΣ</b>	<b>4,4</b>	<b>2,4</b>	<b>2,5</b>	<b>2,2</b>	<b>4,2</b>	<b>4,6</b>	<b>3,4</b>	<b>4,2</b>
<b>ΧΟΥΜΙΝΙΤΗΣ</b>	<b>91,2</b>	<b>90,5</b>	<b>89,8</b>	<b>89,2</b>	<b>92,3</b>	<b>91,0</b>	<b>95,8</b>	<b>92,3</b>
Φουσινίτης			0,8	1,0				
Ημι-φουσινίτης				0,8	0,6			
Μακρινίτης								
Ινερτοντετρινίτης			3,2	4,2				
Μικρινίτης								
Σκληροτινίτης								
<b>ΙΝΕΡΤΙΝΙΤΗΣ</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>4,0</b>	<b>6,0</b>	<b>0,6</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>
	0,8		1,0		1,3		0,4	0,5
Σπορινίτης								
Κουτινίτης	2,2	2,0	1,7	1,4	1,5	2,2	1,0	0,5

Ρεζινίτης	0,4	0,8	0,8	1,6	0,8	1,6	1,0	2,5
Ρεζινίτης (οξειδωμένος)								
Σουμπερινίτης					0,5			
Αλγινίτης								0,7
Λειπτοντερινίτης	4,6	6,7	2,7	1,4	1,9	4,0	1,8	3,5
Φθορινίτης	0,8			0,4	1,1	1,2		
Βιτουμινίτης								
<b>ΛΕΙΠΤΙΝΙΤΗΣ</b>	<b>8,8</b>	<b>9,5</b>	<b>6,2</b>	<b>4,8</b>	<b>7,1</b>	<b>9,0</b>	<b>4,2</b>	<b>7,7</b>
Αργιλικά ορυκτά	1,7			7,7	7,7	7,0	2,4	4,4
Φθορίζοντα αργιλικά ορυκτά	35,1	33,6	25,0	3,3	3	6,1	2,7	9,4
Ανθρακικά	9,2	8,4	2,0	4,0	18,8	12,3	1,6	4,4
Σιδηροπυρίτης								1,0
<b>Σύνολο ορυκτών</b>	<b>46,0</b>	<b>42</b>	<b>27</b>	<b>15,0</b>	<b>29,5</b>	<b>25,4</b>	<b>6,7</b>	<b>19,2</b>

## 9.6 Το pH και ο μηχανισμός της προσρόφησης

Όπως είπαμε και πριν ο μηχανισμός της προσρόφησης επηρεάζεται τόσο από φυσικές όσο και από χημικές παραμέτρους και από τη μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Το ερώτημα που προσπαθούμε να απαντήσουμε είναι πως επηρεάζει η μεταβολή του pH την προσρόφηση; Όπως είδαμε το pH συνεχώς αυξάνεται κατά τη διάρκεια του πειράματος. Θεωρητικά μπορούμε να πούμε ότι η μεταβολή του pH επιδρά σε όλες τις δυνάμεις ηλεκτροστατικής φύσεως που συναποτελούν τις προσροφητικές δυνάμεις. Τέτοιες είναι ,όπως έχουμε πει, οι δυνάμεις Coulomb, οι δυνάμεις μεταξύ σημειακού φορτίου και δίπολου, οι δεσμοί υδρογόνου, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ δίπολων [Metcalf & Eddy, 2003]. Πως μεταφράζεται όμως αυτή η παρατήρηση ποσοτικά;

Για να το δούμε αυτό κάναμε μια σειρά πειραμάτων, στα οποία χρησιμοποιήσαμε buffer τα οποία δίνουν τη δυνατότητα για σταθερό pH κατά τη διάρκεια της προσρόφησης. Αυτή τη φορά τα πειράματα δεν έγιναν στην ίδια διάταξη αλλά χρησιμοποιήσαμε jars, δηλαδή διάταξη batch. Αφού προσθέσαμε 10ml από το προσομοιωμένο λύμα στη συνέχεια τα jars πληρώθηκαν μέχρι τα 500 ml από τέσσερα διαφορετικά buffer με τις εξής τιμές pH: 4, 5, 7 και 9. Στη συνέχεια προσθέσαμε 4 gr ενεργοποιημένου λιγνίτη του εμπορίου (τον λιγνίτη A.C. έχουμε αναφορά στην πρώτη σύγκριση). Τα τέσσερα jars τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα όπου και αναδεύτηκαν



για 12 ώρες. Μετρήσαμε στη συνέχεια τα COD και Total N. Η μέτρηση του Total P δεν μπορούσε να γίνει με τρόπο που να βγαίνουν συμπεράσματα, επειδή τα συστατικά των buffer περιέχουν σε διαφορετικές ποσότητες φωσφορικών. Το ίδιο συμβαίνει και με τις περιεκτικότητες των buffer σε οργανικά, όπως θα δούμε. Τα περισσότερα ασφαλή συμπεράσματα αφορούν τα νιτρικά, γιατί δεν τα buffer δεν περιείχαν επιπλέον ποσότητες. Για τις μετρήσεις έγιναν διάφορες αραιώσεις.

**Πίνακας 9.3**

Time(hr)	COD (mg/l)			
	pH=4	pH=5	pH=7	pH=9
0	9030	16100	543	595
1				
2				
6	8620	15680	433	517
12	8330	15360	375	447

**Πίνακας 9.4**

Time(hr)	Total N (mg/l)			
	pH=4	pH=5	pH=7	pH=9
0	59	51	49	54
1				
2	32	42	46	47
6	31	36	41	39
12	32	34	35	35

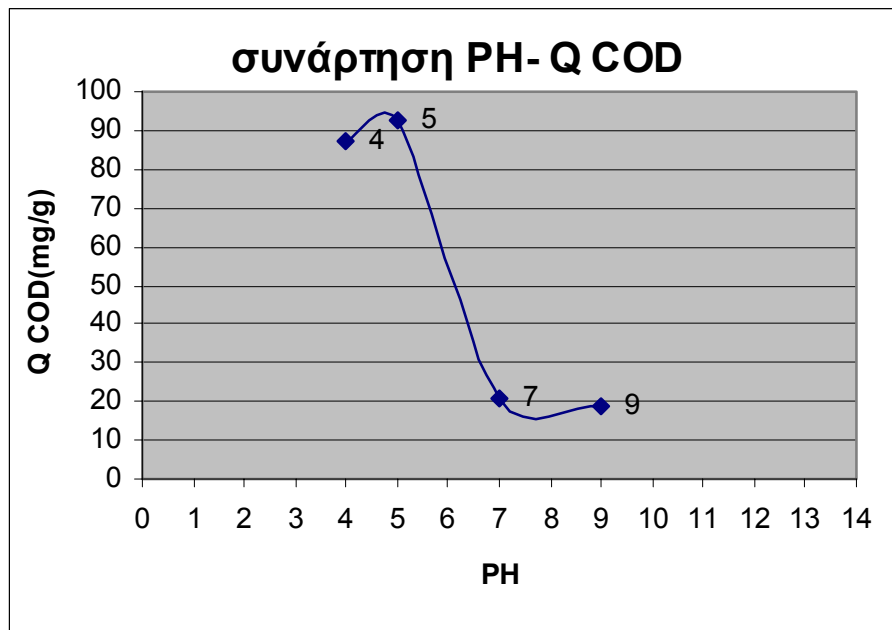
**Πίνακας 9.5**

Time(hr)	q COD (mg/l)			
	pH=4	pH=5	pH=7	pH=9
0	0		0	0
1				
2				
6	51,25		52,5	13,75
12	87,5		92,5	21

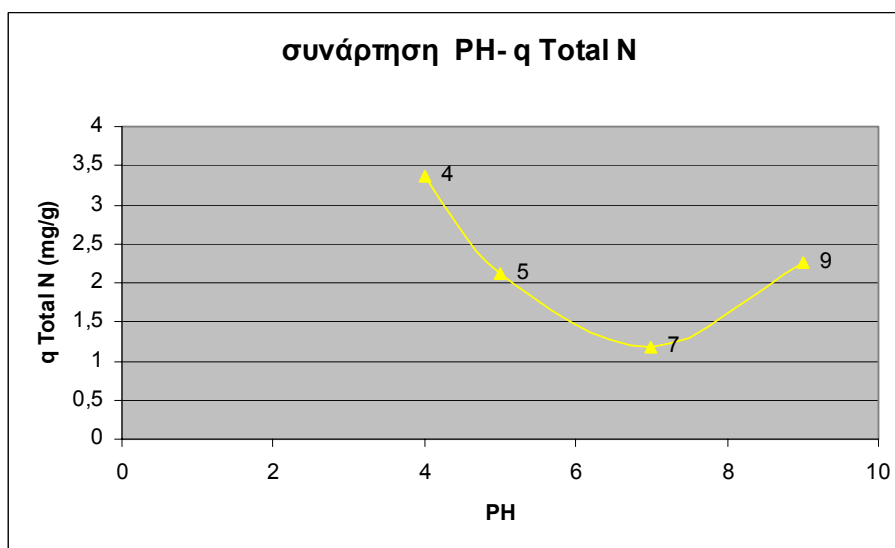
**Πίνακας 9.6**

Time(hr)	q Total N(mg/l)			
	pH=4	pH=5	pH=7	pH=9
0	0		0	0
1				
2				
6	51,25		52,5	13,75
12	87,5		92,5	21

Διάγραμμα 9.21



Διάγραμμα 9.21



Ως προς την προσρόφηση των οργανικών βλέπουμε μεγαλύτερη απόδοση στα μικρά pH. Την ίδια όμως ώρα η συγκέντρωση των οργανικών, λόγω της σύστασης των buffer με pH 4 και 5, είναι πολύ υψηλότερη από αυτή των 7 και 9. Επομένως θα ήταν καλύτερο να συγκρίνουμε τις αποδόσεις κατά ζευγάρια. Τα διαλύματα με pH 4 και 5 μαζί και τα 7 και 9 μαζί. Εκεί όμως που είναι ασφαλέστερα τα συμπεράσματα

είναι μεταξύ των 7 και 9 όπου δεν υπάρχει διαφορά στην αρχική συγκέντρωση που μετράμε. Εκεί παρατηρείται πτώση της απόδοσης με την αύξηση του pH.

## 10. Συμπεράσματα –περαιτέρω ανάλυση

Συμπερασματικά η σειρά των πειραμάτων στα επιλεγμένα δείγματα των ενεργοποιημένων λιγνιτών μας οδηγούν στο να διατυπώσουμε τα εξής:

1. Οι αποδόσεις των ενεργοποιημένων λιγνιτών στις προσροφήσεις των οργανικών, του ολικού P, του ολικού N αλλά και η ικανότητα τους στη μείωση του pH είναι ικανοποιητικές . Οι αποδόσεις είναι σε απόλυτες τιμές υψηλότερες στην προσρόφηση του COD (με μέσο των δεκατριών δειγμάτων 32 mg/g) και ακολουθούν οι αντίστοιχες στο ολικό άζωτο (με μέσο όρο των δεκατριών δειγμάτων 3,45 mg/g) και στο ολικό φώσφορο με μέσο των δεκατριών δειγμάτων (0,66 mg/g).
2. Επειδή το προσομοιωμένο αστικό λύμα το οποίο χρησιμοποιήσαμε έχει διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις COD, Total N και Total P χρησιμοποιούμε σαν αναφορά και βάση σύγκρισης δείγμα ενεργοποιημένου άνθρακα του εμπορίου ( που αναφέρεται με τον όρο A.C) αλλά και κάψουλα ενεργού άνθρακα (που αναφέρεται με τον όρο Carbon Capsule-C.C.) Στην περίπτωση της σύγκρισης με τον A.C. μείωση του COD τα δείγματα μας προσεγγίζουν την απόδοση του A.C. και σε τρεις περιπτώσεις ξεπερνούν την απόδοση τους. Στην περίπτωση του Total P, η σύγκριση με τον A.C. δείχνει χαμηλότερη ικανότητα των λιγνιτών και μόλις ένα ξεπερνά τον A.C. Τα καλύτερα αποτελέσματα στην σύγκριση με τον A.C. τα έχουμε στην προσρόφηση του Total N, όπου οκτώ από τα δείγματα μας ξεπερνούν τον A.C. Στην ικανότητα αύξησης του pH οι αποκλίσεις είναι πολύ μικρές. Στη σύγκριση με την Carbon Capsule, η διαφορά στη μείωση του COD, από την αντίστοιχη απόδοση των δειγμάτων είναι υψηλή. Εντούτοις στη μείωση του Total P, παρά το γεγονός ότι σύγκριση με το A.C η μείωση του Total P είναι το «αδύνατο» σημείο των λιγνιτών μας, εδώ αντίθετα οι λιγνίτες προσεγγίζουν και ξεπερνούν την απόδοση του Carbon Capsule. Επίσης μπορέσαμε να εξάγουμε μια μαθηματική προσομοίωση των καμπύλων της προσρόφησης.
3. Στη σύγκριση που έγινε μεταξύ των αποδόσεων των ενεργοποιημένων και μη ενεργοποιημένων λιγνιτών βλέπουμε ότι υπήρξε θεαματική αύξηση στην προσρόφηση των οργανικών και ακόμα μεγαλύτερη αύξηση στην προσρόφηση των Total N. Αντίθετα σχεδόν μηδενική ήταν η αύξηση τόσο στην ικανότητα μείωσης των Total P, όσο και σε αυτή της αύξησης του pH.

4. Στην προσπάθεια διερεύνησης του μηχανισμού της προσρόφησης, προσπαθήσαμε αφενός να δείξουμε την επίδραση σε αυτήν της ειδικής επιφάνειας που δεν εξηγεί όμως επαρκώς τη συμπεριφορά των λιγνιτών και δεν έχει μια «καθαρή» γραμμική σχέση και αφετέρου προσπαθήσαμε να βρούμε την επίδραση στην προσρόφηση της πετρογραφικής σύστασης των δειγμάτων.

#### **Μελλοντικές προοπτικές της εργασίας**

1. Επιπλέον διερεύνηση της επίδρασης του pH στον μηχανισμό της προσρόφησης.
2. Ανοικτό ζήτημα παραμένει η εύρεση των βέλτιστων συνθηκών ενεργοποίησης των λιγνιτών. Μελέτη γύρω από την επίδραση που ασκούν διαφορετικές συνθήκες ενεργοποίησης, όπως η θερμοκρασία, στην προσροφητική ικανότητα ενός λιγνίτη.
3. Μελέτη γύρω από την πετρογραφική σύσταση των λιγνιτών και το ρόλο της στην προσρόφηση.
4. Πραγματοποίηση πειραμάτων σε πραγματικό αστικό λύμα, προκειμένου να πιστοποιηθεί επαρκέστερα η ικανότητα του λιγνίτη για εφαρμογές σε πεδίο πραγματικών αναγκών.

## 11. Παράρτημα

### 11.1 Αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού του COD

Για τον προσδιορισμό του COD χρησιμοποιήσαμε την αναλυτική μέθοδο που προβλέπεται στα εγχειρίδια της HANNA instruments. Τα απαιτούμενα όργανα είναι το:

- το φασματοφωτόμετρο της HANNA: C214 Multiparameter Bench PHotometer for Wastewater Treatment Application
- ο φούρνος επώασης Hanna Reactor C 9800-02(230 VAC)
- η σειρά αντιδραστηρίων της HANNA HI 9374B-25
- ο θάλαμος ανάπαυσης-ψύξης φιαλιδίων(για 25 φιαλίδια)
- ο εργαστηριακός πάγκος ασφαλείας του εργαστηρίου Φαινομένων Μεταφοράς και Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής(Δ/ντής: Καθ. Β. Γκέκας)

#### Προσδιορισμοί της μεθόδου(Specifications)

**Πεδίο Ανάλυσης(Range)** : 0 to 1500 mg/l

**Ανάλυση(Resolution)** : 1 mg/l

**Ακρίβεια(Precision)** : +- 22@ 1000 mg/l

**Typical EMC** : +- 1mg/l

**Πηγή φωτός (Light Source )** : Tungsten lamp with narrow band interference filter @ 610 nm

**Μέθοδος(Method)** : Εφαρμογή της εγκεκριμένης μεθόδου USEPA 410.4 για τον προσδιορισμό του COD σε επιφανειακά νερά και σε

Λύματα. Τα οργανικά συστατικά που οξειδώνονται μειώνουν το διχρωματικό ιόν (πορτοκαλί χρώματος) σε χρωμικό ιόν(πράσινου χρώματος). Η ποσότητα του χρωμικού ιόντος που σχηματίζεται προσδιορίζεται από τη μέθοδο

#### **Απαιτούμενα αντιδραστήρια(Required Reagents)**

Code	Description	Q.ty/test	Q.ty/test
	Reagent Vial	1 Vial	25 Vials
	Deionized Water	2.0 ml	optional

#### **Διαδικασία Μετρήσεων (Measurment Procedure)**

- Διαλέγουμε ποσότητα ομογενοποιημένου δείγματος προς ανάλυση(ποσότητα δειγματοληψίας περίπου 20 ml τη φορά). Δείγματα που περιέχουν καθιζάνοντα στερεά πρέπει να ομογενοποιηθούν με αναδευτήρα(blender).
  - Προθερμαίνουμε το θάλαμο επώασης (Hanna Reactor C 9800) στους 150 °C
  - Αφαιρούμε το πώμα από δύο φιαλίδια αντιδραστηρίων.
  - Προσθέτουμε ακριβώς 2.0 ml δείγματος στο ένα φιαλίδιο(φιαλίδιο δείγματος) και 2.0 ml απιονισμένου νερού στο δεύτερο φιαλίδιο(«τυφλό» φιαλίδιο), κρατώντας τα φιαλίδια σε κλίση 45 μοιρών. Τοποθετούμε το πώμα σφιχτά και ανακατεύουμε αναποδογυρίζοντας κάθε φιαλίδιο περίπου δύο φορές.
- Τα φιαλίδια θερμαίνονται εξαιρετικά κατά τη διάρκεια της μίξης, καθιστώντας δύσκολο το χειρισμό τους.
- Εισάγουμε τα φιαλίδια στο φούρνο(θάλαμο επώασης) και τα θερμαίνουμε για δύο ώρες στους 150 °C.

- Στο τέλος της περιόδου επώασης κλίνουμε την παροχή ρεύματος του φούρνου. Περιμένουμε για 20 λεπτά επιτρέποντας στα φιαλίδια να «κρυώσουν» μέχρι τους περίπου 120 °C.
- Αναποδογυρίζουμε κάθε φιαλίδιο αρκετές φορές ενώ είναι ακόμα ζεστά και τα αφήνουμε να κρυώσουν στο θάλαμο ανάπαυσης.
- Τα φιαλίδια κρυώνουν μέχρι τη θερμοκρασία δωματίου. Δεν πρέπει να κουνηθούν επιπλέον γιατί κάθε τέτοια κίνηση θα αυξήσει τη θολερότητα των δειγμάτων.
- Διαλέγουμε στο φασματοφωτόμετρο (HANNA: C214 Multiparameter Bench PHotometer for Wastewater Treatment Application) το νούμερο προγράμματος που αναλογεί στο Chemical Oxygen Demand MR πατώντας PROGRAM και μέσω της LCD οθόνης του οργάνου
- Τοποθετούμε το «τυφλό φιαλίδιο» στην κατάλληλη υποδοχή του οργάνου και πιέζουμε προς τα κάτω.
- Πιέζουμε ZERO και η ένδειξη “SIP” αναβοσβήνει στην ένδειξη του οργάνου.
- Περιμένουμε μερικά δευτερόλεπτα και στην ένδειξη του οργάνου εμφανίζεται “-0-0-“. Το φασματοφωτόμετρο είναι μηδενισμένο και έτοιμο για μετρήσεις.
- Αφαιρούμε το «τυφλό» δείγμα
- Τοποθετούμε το φιαλίδιο με το δείγμα στην υποδοχή του οργάνου και το πιέζουμε προς τα κάτω.
- Πιέζουμε READ DIRECT στο όργανο και η ένδειξη “SIP” αναβοσβήνει κατά τη διάρκεια της μέτρησης.
- Το όργανο εμφανίζει αυτόματα τη συγκέντρωση σε mg/l του Oxygen Demand στην LCD οθόνη.

#### **Παρεμβολές (Interferences)**

Παρεμβολές μπορεί να προκληθούν από:

Χλωρίδια(Clorides-Cl) :πάνω από 2000 mg/l. Δείγματα με μεγαλύτερη συγκέντρωση χλωριδίων πρέπει να αραιωθούν.



## 11.2. Αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού του ολικού αζώτου (Total N)

Για τον προσδιορισμό του ολικού αζώτου (Total N) χρησιμοποιήσαμε την αναλυτική μέθοδο που προβλέπεται στα εγχειρίδια της HANNA instruments. Τα απαιτούμενα όργανα είναι το:

- το φασματοφωτόμετρο της HANNA: C214 Multiparameter Bench PHotometer for Wastewater Treatment Application
- ο φούρνος επώασης Hanna Reactor C 9800-02(230 VAC)
- η σειρά αντιδραστηρίων της HANNA HI 9374B-25
- ο θάλαμος ανάπαυσης-ψύξης φιαλιδίων (για 25 φιαλίδια)
- ο εργαστηριακός πάγκος ασφαλείας του εργαστηρίου Φαινομένων Μεταφοράς και Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής (Δ/ντής: Καθ. Β. Γκέκας)

### Προσδιορισμοί της μεθόδου (Specifications)

**Πεδίο Ανάλυσης (Range)** : 0 to 150 mg/l

**Ανάλυση (Resolution)** : 1 mg/l

**Ακρίβεια (Precision)** :  $\pm 3@ 1000 \text{ mg/l}$

**Typical EMC** :  $\pm 1 \text{ mg/l}$

**Πηγή φωτός (Light Source)** : Tungsten lamp with narrow band interference filter @ 420 nm

**Μέθοδος (Method)** : Χρωματογραφική μέθοδος οξέος. Μια επώαση θείου μετατρέπει όλες τις μορφές νιτρικών σε άζωτο. Στη συνέχεια η αντίδραση μεταξύ του αζώτου και των αντιδραστηρίων προκαλούν μια κίτρινη απόχρωση στο δείγμα

### Απαιτούμενα αντιδραστήρια (Required Reagents)

Code	Description	Q.ty/test	Q.ty/test
	Reagent Vial	1 Vial	50 Vials
	Deionized Water	0.5 ml	1 bottle

Potassium Persulfate	1 packet	50 packet	
Sodium Metabisulfate	1 packet	50 packet	
HI 9376-0	Total Nitrogen Reagent	1 packet	50 packet
	Reagent Vial	1 Vial	50 Vials

### **Σειρά Αντιδραστηρίων(Reagent Set)**

HI 93767B-50 Αντιδραστήρια για μέχρι και 49 test. Περιέχονται:

Box 1: HI 93767B-50 Reagent Set

Box 2: HI 93767A&B-50 Reagent Set

**εικόνα 11.1:** Το φασματοφωτόμετρο της Hanna

### **Λαδιακασία Μετρήσεων (Measurment Procedure)**

- Διαλέγουμε ποσότητα ομογενοποιημένου δείγματος προς ανάλυση(ποσότητα δειγματοληψίας περίπου 20 ml τη φορά)
- Προθερμαίνουμε το θάλαμο επώασης (Hanna Reactor C 9800) στους 105 °C
- Αφαιρούμε το πώμα από δύο φιαλίδια αντιδραστηρίων(με τα κόκκινα πώματα).
- Προσθέτουμε το περιεχόμενο ενός φακέλου(packet) Potassium Persulfate για ανάλυση ολικού αζώτου σε κάθε φιαλίδιο
- Προσθέτουμε ακριβώς 0.5 ml δείγματος στο ένα



φιαλίδιο(φιαλίδιο δείγματος) και 0.5 ml απιονισμένου νερού στο δεύτερο φιαλίδιο(«τυφλό» φιαλίδιο), κρατώντας τα φιαλίδια σε κλίση 45 μοιρών.

- Επανατοποθετούμε το πώμα σφιχτά και κουνάμε έντονα τα φιαλίδια για περίπου 30 δεύτερα μέχρι να διαλυθεί όλη η ποσότητα της σκόνης στα φιαλίδια.
  - Εισάγουμε τα φιαλίδια στο φούρνο(θάλαμο επώασης) και τα θερμαίνουμε για 30 λεπτά στους 105 °C.
  - Στο τέλος της περιόδου επώασης τοποθετούμε τις φιάλες προσεχτικά στο θάλαμο ανάπαυσης(test tube rack) και τα αφήνουμε να «κρυώσουν» μέχρι να φτάσουν τη θερμοκρασία δωματίου.
  - Διαλέγουμε στο φασματοφωτόμετρο (HANNA: C214 Multiparameter Bench PHotometer for Wastewater Treatment Application) το νούμερο προγράμματος που αναλογεί στο Total Nitrogen HR πιέζοντας PROGRAM και μέσω της LCD οθόνης του οργάνου.
  - Αφαιρούμε το πώμα από τα φιαλίδια και προσθέτουμε το περιεχόμενο ενός φακέλου(packet) Sodium Metabisulfate for Total Nitrogen Analysis σε κάθε φιαλίδιο. Τοποθετούμε το πώμα και ανακινούμε τα φιαλίδια ελαφρώς για 15 δεύτερα.
  - Περιμένουμε για 3 λεπτά (χωρίς να κινούμε τα φιαλίδια) για να επιτρέψουμε στην αντίδραση να ολοκληρωθεί.
  - Αφαιρούμε το πώμα από τα φιαλίδια και προσθέτουμε το περιεχόμενου ενός φακέλου HI 93767-0 Total Nitrogen Reagent σε κάθε φιαλίδιο. Τοποθετούμε το πώμα και ανακινούμε τα φιαλίδια ελαφρώς για 15 δεύτερα.
  - Περιμένουμε για 2 λεπτά (χωρίς να κινούμε τα φιαλίδια) για να επιτρέψουμε στην αντίδραση να ολοκληρωθεί.
  - Αφαιρούμε το πώμα από τα δύο φιαλίδια αντιδραστηρίων(με τα άσπρα πώματα)
    - Προσθέτουμε ακριβώς 2.0 ml του επωασμένου δείγματος στο ένα φιαλίδιο(φιαλίδιο δείγματος) και 2.0 ml απιονισμένου νερού στο δεύτερο φιαλίδιο(«τυφλό» φιαλίδιο), κρατώντας τα φιαλίδια σε κλίση 45 μοιρών.
    - Τοποθετούμε το πώμα σφιχτά και αναποδογυρίζουμε τις φιάλες 10 φορές. Οι φιάλες θερμαίνονται εξαιρετικά κατά τη μίξη.
- Προσοχή: Η μέθοδος είναι ευαίσθητη στην τεχνική της και η διαδικασία αναποδογυρίσματος “invert procedure” πρέπει να ακολουθείται προσεχτικά όπως προβλέπεται στο εγχειρίδιο

- Τοποθετούμε το «τυφλό φιαλίδιο» στην κατάλληλη υποδοχή του οργάνου και πιέζουμε προς τα κάτω.
- Πιέζουμε TIMER και στην οθόνη του οργάνου φαίνεται η αντίστροφη μέτρηση πριν τη μέτρηση. Η ένδειξη “SIP” αναβοσβήνει στην ένδειξη του οργάνου.
- Περιμένουμε μερικά δευτερόλεπτα και στην ένδειξη του οργάνου εμφανίζεται “-0-0-“. Το φασματοφωτόμετρο είναι μηδενισμένο και έτοιμο για μετρήσεις.
- Αφαιρούμε το «τυφλό» δείγμα
- Τοποθετούμε το φιαλίδιο με το δείγμα στην υποδοχή του οργάνου και το πιέζουμε προς τα κάτω.
- Πιέζουμε READ DIRECT στο όργανο και η ένδειξη “SIP” αναβοσβήνει κατά τη διάρκεια της μέτρησης.
- Το όργανο εμφανίζει αυτόματα τη συγκέντρωση σε mg/l του Total Nitrogen(N) στην LCD οθόνη. Η μέθοδος ανιχνεύει τόσο τις οργανικές όσο και τις ανόργανες μορφές Αζώτου που περιέχονται στο δείγμα.

### **Παρεμβολές (Interferences)**

Παρεμβολές μπορεί να προκληθούν από:

Βρωμίδια (Bromide-BR<sup>-</sup>) :πάνω από 240mg/l (θετικό λάθος)

Χλωρίδια(Clorides-Cl<sup>-</sup>) :πάνω από 3000 mg/l. (θετικό λάθος)

Χλώμιο(Cr<sup>3+</sup>)

**εικόνα 11.2** Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιούμε

### **11.3 Αναλυτική μέθοδος προσδιορισμού του ολικού φωσφόρου (Total P)**

Για τον προσδιορισμό του ολικού Φωσφόρου(Total P) χρησιμοποιήσαμε την αναλυτική μέθοδο που προβλέπεται στα εγχειρίδια της HANNA instruments. Τα απαιτούμενα όργανα είναι το:

- το φασματοφωτόμετρο της HANNA: C214 Multiparameter Bench PHotometer for Wastewater Treatment Application
- ο φούρνος επώασης Hanna Reactor C 9800-02(230 VAC)
- η σειρά αντιδραστηρίων της HANNA HI 9374B-25
- ο θάλαμος ανάπαυσης-ψύξης φιαλιδίων(για 25 φιαλίδια)
- ο εργαστηριακός πάγκος ασφαλείας του εργαστηρίου Φαινομένων Μεταφοράς και Εφαρμοσμένης Θερμοδυναμικής(Δ/ντής: Καθ. Β. Γκέκας)

#### **Προσδιορισμοί της μεθόδου(Specifications)**

**Πεδίο Ανάλυσης(Range)** : 0 to 100 mg/l

**Ανάλυση(Resolution)** : 0.1 mg/l

**Ακρίβεια(Precision)** :  $\pm 3@ 1000 \text{ mg/l}$

**Typical EMC** :  $\pm 0.1 \text{ mg/l}$

**Πηγή φωτός (Light Source)** : Tungsten lamp with narrow band interference filter @ 420 nm

**Μέθοδος(Method)** : Εφαρμογή της Standard Method for the Examination of water and Wastewater, 20<sup>th</sup> edition , 4500-PC, vanadomolybdophosphoric acid method.

. Μια επώαση θείου μετατρέπει όλες τις μορφές φωσφορικών σε ορθοφωσφορικά. Στη συνέχεια

η αντίδραση μεταξύ των ορθοφωσφορικών και των αντιδραστηρίων προκαλούν μια κίτρινη απόχρωση στο δείγμα

#### **Απαιτούμενα αντιδραστήρια(Required Reagents)**

Code	Description	Q.ty/test	Q.ty/test
	Reagent Vial	1 Vial	50 Vials
	Deionized Water	0.5 ml	1 bottle
	Potassium Persulfate	1 packet	50 packet
NAOH Solution 1.54 N	2 ml	1 bottle	
HI 9376B-0	Molybdovanadate Reagent	0.5 ml	1 bottle
	Reagent Vial	1 Vial	50 Vials

- Προθερμαίνουμε το θάλαμο επώασης (Hanna Reactor C 9800) στους 105 °C
- Αφαιρούμε το πώμα από δύο φιαλίδια αντιδραστηρίων
  - Προσθέτουμε ακριβώς 5 ml δείγματος στο ένα φιαλίδιο(φιαλίδιο δείγματος) και 5 ml απιονισμένου νερού στο δεύτερο φιαλίδιο(«τυφλό» φιαλίδιο), κρατώντας τα φιαλίδια σε κλίση 45 μοιρών.
- Προσθέτουμε το περιεχόμενο ενός φακέλου(packet) Potassium Persulfate για ανάλυση ολικού φωσφόρου σε κάθε φιαλίδιο. Επανατοποθετούμε το πώμα σφιχτά και κουνάμε ελαφρώς τα φιαλίδια μέχρι να διαλυθεί εντελώς όλη η ποσότητα της σκόνης στα φιαλίδια.
- Εισάγουμε τα φιαλίδια στο φούρνο(θάλαμο επώασης) και τα θερμαίνουμε για 30 λεπτά στους 105 °C.
- Στο τέλος της περιόδου επώασης τοποθετούμε τις φιάλες προσεχτικά στο θάλαμο ανάπαυσης(test tube rack) και τα αφήνουμε να «κρυώσουν» μέχρι να φτάσουν τη θερμοκρασία δωματίου.
- Διαλέγουμε στο φασματοφωτόμετρο (HANNA: C214 Multiparameter Bench PHotometer for Wastewater Treatment Application) το νούμερο προγράμματος που αναλογεί στο Total PHospHorus HR πιέζοντας PROGRAM και μέσω της LCD οθόνης του οργάνου.
- Αφαιρούμε το πώμα από τα φιαλίδια και προσθέτουμε ακριβώς 2.0 ml διαλύματος Υδροξειδίου του Νατρίου(NaOH) 1.54 N σε κάθε φιάλη, κρατώντας τα φιαλίδια σε κλίση 45 μοιρών. Επανατοποθετούμε το πώμα σφιχτά και αναποδογυρίζουμε τα φιαλίδια δύο φορές.
- Αφαιρούμε το πώμα από τα φιαλίδια και προσθέτουμε ακριβώς 0.5 ml διαλύματος HI-93763B-0 Molybdovanadate Reagent σε κάθε φιάλη, κρατώντας τα φιαλίδια σε κλίση 45 μοιρών. Επανατοποθετούμε το πώμα σφιχτά και αναποδογυρίζουμε τα φιαλίδια δύο φορές.
- Τοποθετούμε το «τυφλό φιαλίδιο» στην κατάλληλη υποδοχή του οργάνου και πιέζουμε προς τα κάτω.

- Πιέζουμε TIMER και στην οθόνη του οργάνου φαίνεται η αντίστροφη μέτρηση πριν τη μέτρηση. Η ένδειξη “SIP” αναβοσβήνει στην ένδειξη του οργάνου.
- Περιμένουμε μερικά δευτερόλεπτα και στην ένδειξη του οργάνου εμφανίζεται “-0-0-“. Το φασματοφωτόμετρο είναι μηδενισμένο και έτοιμο για μετρήσεις.
- Αφαιρούμε το «τυφλό» δείγμα
- Τοποθετούμε το φιαλίδιο με το δείγμα στην υποδοχή του οργάνου και το πιέζουμε προς τα κάτω.
- Πιέζουμε READ DIRECT στο όργανο και η ένδειξη “SIP” αναβοσβήνει κατά τη διάρκεια της μέτρησης.
- Το όργανο εμφανίζει αυτόματα τη συγκέντρωση σε mg/l των φωσφορικών( $\text{PO}_4^{3-}$ ) στην LCD οθόνη. Η μέθοδος ανιχνεύει τις ελεύθερες μορφές Φωσφόρου(Ορθοσφωρικά) τις οργανικές μορφές (meta-, pyro- και άλλα πολυφωσφορικά) και τις ανόργανες μορφές Φωσφόρου που περιέχονται στο δείγμα.

### **Παρεμβολές (Interferences)**

Παρεμβολές μπορεί να προκληθούν από:

- |              |  |
|--------------|--|
| Αρσενικό:    | θετικό λάθος   |
| pH:          | το δείγμα πρέπει να έχει ουδέτερο pH   |
| Θερμοκρασία: | η μέθοδος είναι ευαίσθητη στην θερμοκρασία.<br>Προσθέτουμε το Molybdovanadate Reagent και «τρέχουμε»<br>τις μετρήσεις σε θερμοκρασία μεταξύ 20 και 25 °C<br>T<20 °C προκαλεί αρνητικό λάθος<br>T>25 °C προκαλεί θετικό λάθος |
| Θολερότητα:  | θολερότητα και αιωρούμενα στερεά σε μεγάλες ποσότητες<br>προκαλούν παρεμβολές. Στην περίπτωσή μας δεν υπήρξε τέτοιο<br>πρόβλημα  |

**εικόνα 11.2** ποτήρια ζέσεως







## 12 . Βιβλιογραφία

### Αγγλική βιβλιογραφία

1. *Wastewater engineering-treatment and reuse*

Metcalf and Eddy

2. *Adsorption and surface characterization studies on coal and wood-based chemically activated carbons*

Lee Wonhee

3. *The economics of activated carbon 2005*

Roskill

4. *Use of Adsorbents for the removal of pollutants from wastewater*

Gordon McKay

5. *Wastewater Treatment Plant Design*

P. Aarne Vesilind R.L Rooke Professor of Engineering Department of Civil and Environmental Engineering Bucknell University, Lewisburg, Pennsylvania

### Ελληνική βιβλιογραφία

1. *Βιομηχανία Τροφίμων και περιβάλλον*

Β. Χρ. Γκέκας Κ.Μπαλτά

2. *Φαινόμενα μεταφοράς για μηχανικούς περιβάλλοντος*

Δρ. Βασίλειος Χρ. Γκέκας Σπυριδούλα Πρωιμάκη

3. *Φυσικές Διεργασίες*

Ιωάννης Γεντεκάκης

4. *Κοιτασματολογία ενεργειακών πόρων*

Δρ. Κασσιανή Παπανικολάου

*5. Περιβαλλοντικές χρήσεις λιγνιτών* Δρ. Κασσιανή Παπανικολάου