



ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Μελέτη Ρόφησης ΒΤΕΧ και ΜtΒΕ σε Διατομική Γη»

Βαμβασάκης Ιωάννης

Εξεταστική επιτροπή:

Δρ. Ευάγγελος Γιδαράκος, (επιβλέπων καθηγητής)
Δρ. Νικόλαος Πασαδάκης
Δρ. Αλέξανδρος Κατσαούνης

Χανιά, 2007

-Ευχαριστίες-

- Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θέλω να ευχαριστήσω τον επιβλέπων καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση του θέματος καθώς και για την καθοδήγησή του και την άψογη συνεργασία μας καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας
- Θερμές Ευχαριστίες στην υποψήφια διδάκτωρ Μαρία Αϊβαλιώτη για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγηση, στην οργάνωση και διεξαγωγή των πειραμάτων, που έγιναν στο εργαστήριο «Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων».
- Θερμότερες ευχαριστίες στον επίκουρο καθηγητή κ. Νικόλαο Πασαδάκη, στην υπεύθυνη του εργαστηρίου κα. Ελένη Χαμηλάκη καθώς και στην Ανδριανή Μίτζα, οι οποίοι με την πολύτιμη εμπειρία και την καθοδήγησή τους κατά την εκτέλεση των πειραματικών μετρήσεων, στο εργαστήριο «Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων», συντέλεσαν ουσιαστικά στην διεξαγωγή της εργασίας.
- Επίσης, στην κα. Όλγα Παντελάκη μέλος του Ειδικού Τεχνικού Εργαστηριακού Προσωπικού (ΕΤΕΠ), η οποία διεξήγαγε τις μετρήσεις των χαρακτηριστικών των προσροφητικών υλικών της διατομικής γης.
- Τα αξιότιμα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, Δρ. Ευάγγελο Γιδαράκο, Δρ. Νικόλαο Πασαδάκη και Δρ. Αλέξανδρο Κατσαούνη για την εξέταση και τον έλεγχο της διπλωματικής μου εργασίας.
- Κλείνοντας, νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω τους λοιπούς Προπτυχιακούς, Μεταπτυχιακούς και Διδακτορικούς φοιτητές, για την άψογη συνύπαρξή μας στους χώρους των εργαστηρίων και την επικράτηση κλίματος συνεργασίας και ομαδικότητας.

Περίληψη

Στόχος της εργασίας αυτής ήταν να ερευνηθεί η ικανότητα της διατομικής γης και της θερμικά επεξεργασμένης διατομικής γης, στην αφαίρεση των προβληματικών πετρελαϊκών ρύπων BTEX και MtBE από υδατικά διαλύματα, μέσω προσρόφησης. Το φυσικό υλικό αναλύθηκε ορυκτολογικά και χημικά και στην συνέχεια δημιουργήθηκαν τέσσερα δείγματα προσροφητικών υλικών - Δ-raw, Δ-550, Δ-750 και Δ-950 - τα οποία αναφέρονται στο φυσικό υλικό και στα θερμικά τροποποιημένα υλικά, με πύρωση στους 550, 750 και 950°C, αντίστοιχα. Τα προσροφητικά υλικά εξετάστηκαν ως προς τα φυσικά χαρακτηριστικά τους όπως η ειδική επιφάνεια (S_{BET}), η κατανομή των πόρων, το pH και το μέγεθος σωματιδίων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ειδική επιφάνεια της διατομικής γης μειώθηκε σημαντικά με θέρμανση στους 950°C και ότι ο όγκος των μικροπόρων μηδενίστηκε, με αποτέλεσμα να μειωθεί η προσροφητική ικανότητα της διατομικής γης, για τα συστατικά Βενζόλιο, Τολουόλιο, Αιθυλοβενζόλιο, p-Ξυλόλιο, o-Ξυλόλιο και MtBE.

Μέσω των πειραμάτων κινητικής προσρόφησης, εκτιμήθηκε πως ο χρόνος επίτευξης ισορροπίας είναι 240 ώρες (10 μέρες). Τα πειραματικά αποτελέσματα των ισόθερμων προσρόφησης, εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους, στα γνωστά μοντέλα ισόθερμων του Langmuir, Freundlich και Γραμμική ισόθερμη. Η μελέτη έδειξε ότι η προσρόφηση ακολουθεί αρκετά ικανοποιητικά την ισόθερμη Freundlich.

Επίσης, έγινε σύγκριση των προσροφητικών υλικών της διατομικής γης, ως προς την απομάκρυνση των BTEX και MtBE από τα υδατικά διαλύματα. Τα αποτελέσματα έδειξαν, πως το ανεπεξέργαστο υλικό Δ-raw, παρουσίασε τη μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των συστατικών του BTEX, για αναλογία στερεού/υγρό=1:3, σε σύγκριση με τα θερμικά επεξεργασμένα υλικά, τα οποία αντιθέτως, παρουσίασαν καλύτερη απομάκρυνση των BTEX, για αναλογίες στερεού/υγρό>1:5, σε σύγκριση με το Δ-raw. Τέλος, τα αποτελέσματα των μετρήσεων του MtBE, δεν έδειξαν αξιοσημείωτη μείωση της συγκέντρωσής του στην υδατική φάση, καταλήγοντας στο συμπέρασμα, πως τα προσροφητικά υλικά της διατομικής γης, έχουν πολύ μικρή ικανότητα, στην απομάκρυνσή του από υδατικά διαλύματα.

Abstract

The aim of this thesis is to explore the capability of diatomaceous earth (diatomite) and thermally treated (calcined) diatomaceous earth, for the removal of the problematic oil pollutants BTEX and MtBE from water based solutions, through adsorption. The raw material was mineralogically and chemically analyzed and four different samples of adsorbents were formed - Δ -raw, Δ -550, Δ -750 and Δ -950 - which refer to the raw material and to the thermally modified materials, with calcination at 500, 750 and 950°C, respectively. The adsorbent materials were examined with respect to their physical properties such as BET surface area (S_{BET}), pore size distribution, pH and particle size. The results have shown that the surface area of diatomaceous earth was remarkably decreased with calcination at 950°C and the micropore volume was vanishingly reduced, which results to a decrease in the absorption capacity of diatomaceous earth for the substances: Benzene, Toluene, Ethyl-benzene, p-Xylene, o-Xylene and MtBE.

It was estimated through kinetic adsorption experiments, that the time of equilibrium attainment was 240 hours (10 days). The experimental results of the adsorption isotherms were examined with respect to their compatibility with the known isotherm models of Langmuir, Freundlich and Linear isotherm. This survey has shown that the absorption follows the Freundlich isotherm in a satisfactory enough way.

Furthermore, a comparison of the diatomite adsorbent materials was made, with respect to the removal capability of BTEX and MtBE from water based solutions. The results have shown that the unprocessed material Δ -raw exhibits the best removal capability to the constituents of BTEX, for a solid/water ratio =1:3, in comparison with the thermally processed materials, which, on the contrary, exhibited a better removal capability of BTEX, from Δ -raw, for solid/water ratios >1:5. Finally, the results for MtBE have not shown any significant decrease in its water concentration, leading us to the conclusion that the absorbent materials of diatomaceous earth have a limited capability of removing MtBE from water based solutions.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	1
2	ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΡΥΠΩΝ.....	3
2.1	Γενικά.....	3
2.2	BTEX.....	3
2.2.1	Βενζόλιο.....	3
2.2.2	Τολουόλιο.....	7
2.2.3	Αιθυλο-βενζόλιο	10
2.2.4	Ξυλόλιο ή Ξυλένιο.....	12
2.3	MtBE.....	15
3	ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ	18
3.1	Γενικά.....	18
3.2	Θεωρία προσρόφησης.....	19
3.2.1	Ισορροπία - Κινητική Προσρόφησης.....	21
3.2.2	Ισόθερμες προσρόφησης.....	23
4	ΔΙΑΤΟΜΙΤΕΣ	29
4.1	Γενικά-ορισμοί.....	29
4.2	Χαρακτηριστικά και χρήσεις των διατομιτών	30
4.3	Αποτελέσματα της θερμικής επεξεργασίας στην δομή της επιφάνειας της διατομικής γης	32
4.4	Χρήσεις διατομίτη ως προσροφητικό υλικό	35
5	ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	51
5.1	Αναλύσεις προσροφητικού υλικού	51
5.1.1	Πετρογραφική - Ορυκτολογική - Χημική ανάλυση	51
5.1.2	Προετοιμασία προσροφητικών υλικών-Αναλύσεις φυσικών χαρακτηριστικών	55
5.2	Διαδικασία πειραμάτων προσρόφησης.....	62
5.2.1	Πειραματικός εξοπλισμός.....	62
5.2.2	Σχεδιασμός πειραμάτων batch.....	63
5.3	Αναλυτικές μετρήσεις.....	68
5.3.1	Αρχή Αέριας Χρωματογραφίας.....	69
5.3.2	Μικροεκχύλιση στερεής φάσης - SPME.....	71

6	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ.....	74
6.1	Αποτελέσματα της κινητικής προσρόφησης.....	74
6.1.1	Σχολιασμός αποτελεσμάτων κινητικής.....	81
6.2	Αποτελέσματα προσρόφησης ισορροπίας - Ισόθερμες προσρόφησης.....	85
6.2.1	Σχολιασμός αποτελεσμάτων της προσρόφησης ισορροπίας	96
7	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ	101
8	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	103
9	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	105

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

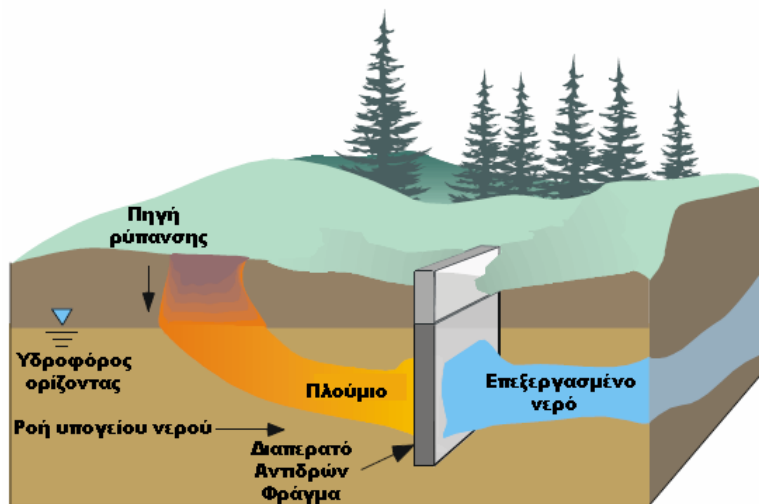
Μπαίνοντας στον 21ο αιώνα, το πρόβλημα της περιβαλλοντικής ρύπανσης έχει γίνει εντονότερο από ποτέ σε παγκόσμια κλίμακα.

Η ρύπανση υπογείων υδάτων με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες είναι ένα ιδιαίτερα συχνό φαινόμενο, το οποίο παρατηρείται σε όλες τις περιοχές που διαθέτουν εγκαταστάσεις διύλισης ή αποθήκευσης πετρελαίου. Υπέργειες και υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης πετρελαϊκών προϊόντων, καθώς και σωληνώσεις μεταφοράς αυτών, οι οποίες σε ορισμένες περιπτώσεις φτάνουν τα χιλιάδες χιλιόμετρα μήκος, αποτελούν μερικές από τις βασικές πηγές ρύπανσης του εδάφους και κατ' επέκταση των υποκείμενων υδροφορέων, απειλώντας την δημόσια υγεία και επιβαρύνοντας το ήδη επιβαρυνόμενο σε παγκόσμια κλίμακα οικοσύστημα.

Οι ανάγκες επομένως, για επεξεργασία και αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων ολοένα και αυξάνουν, καθιστώντας απαραίτητη την αναζήτηση νέων μεθόδων και τεχνολογιών επεξεργασίας, οι οποίες ταυτόχρονα θα είναι αποδοτικές και οικονομικές.

Μία από αυτές τις μεθόδους είναι και η επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων με προσρόφηση. Η διεργασία της προσρόφησης είναι μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους καθαρισμού υδάτων. Τα περισσότερα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα είναι υλικά με μεγάλο πορώδες και μεγάλη εξωτερική ειδική επιφάνεια, όπως οι ενεργοί άνθρακες και διάφορα συνθετικά υλικά, τα οποία καθιστούν, πολλές φορές, τη συγκεκριμένη μέθοδο επεξεργασίας απαγορευτική, από οικονομική άποψη, ειδικά σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, όπως είναι τα ενεργά φράγματα.

Τα Διαπερατά Ενεργά Φράγματα αποτελούν μια αναπτυσσόμενη τεχνολογία εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υπογείου νερού. Στην πράξη χαρακτηρίζονται ως μια *in situ* παθητική ζώνη επεξεργασίας, η οποία πληρώνεται με το εκάστοτε αντιδρών υλικό, το οποίο έχει τη δυνατότητα να αποδομεί, να μετατρέπει ή να ακινητοποιεί τους ρύπους, καθώς το υπόγειο νερό ρέει διαμέσου αυτής. Τα φράγματα αυτά τοποθετούνται κάτω από το έδαφος ως αντικαταστάσιμες κατασκευές, σε διάταξη κάθετη με την κατεύθυνση της ροής του ρυπασμένου ύδατος και εκμεταλλευόμενο τη φυσική υπόγεια ροή, το νερό εξυγιαίνεται παθητικά, χωρίς να απαιτείται καμία επιπλέον προσθήκη ενέργειας στο σύστημα (Σχήμα 1.1).



Σχήμα 1.1. Τυπική δομή Διαπερατού Αντιδρώντος Φράγματος

Μια από τις εφαρμοζόμενες διεργασίες επεξεργασίας, των διαπερατών ενεργών φραγμάτων, είναι και η προσρόφηση. Για το σκοπό αυτό, ως αντιδρών υλικό πλήρωσης της ζώνης επεξεργασίας χρησιμοποιείται κάποιο προσροφητικό υλικό. Όμως, οι ποσότητες που απαιτούνται συνήθως για την εφαρμογή αυτής της μεθόδου επεξεργασίας, είναι πολύ μεγάλες, με αποτέλεσμα ο οικονομικός παράγοντας να αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα εφαρμογής της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

Έτσι, έχει κριθεί αναγκαία η αναζήτηση νέων προσροφητικών υλικών και κυρίως οικονομικών φυσικών υλικών, που θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν τους ακριβούς ενεργούς άνθρακες και τα συνθετικά υλικά.

Στόχος λοιπόν της παρούσης διπλωματικής εργασίας με τίτλο «Μελέτη Ρόφησης BTEX και MtBE σε διατομική γη», είναι η μελέτη της ικανότητας της διατομικής γης, ενός οικονομικού φυσικού υλικού, στην προσρόφηση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων BTEX και MtBE.

2 ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΡΥΠΩΝ

2.1 Γενικά

Η ρύπανση εδαφών και υδάτων από υδρογονάνθρακες, που προέρχονται από διαρροές δεξαμενών αποθήκευσης ή και από μη ελεγχόμενη διάθεση τοξικών αποβλήτων, αποτελεί παγκόσμια ανησυχία. Τοξικοί αρωματικοί υδρογονάνθρακες, όπως είναι τα BTEX, καθώς και άλλα πρόσθετα της βενζίνης, όπως το MtBE, είναι τα κύρια υδατοδιαλυτά συστατικά της βενζίνης, τα οποία ρυπαίνουν εδάφη και φυσικά νερά. Από τους 40 πιο διαδεδομένους οργανικούς ρύπους το μίγμα των BTEX βρίσκεται στις πρώτες 10 θέσεις των πιο συχνά εμφανιζόμενων παγκοσμίως. Βάσει αυτού, κρίνεται αναγκαία η λήψη έγκαιρων μέτρων αποκατάστασης και αντιμετώπισης αυτών, με στόχο την προστασία της χλωρίδας, της πανίδας και του ανθρώπου.

2.2 BTEX

Το BTEX αποτελεί αρκτικόλεξο για τις ουσίες βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλιο (Benzene, Toluene, Ethyl-benzene, Xylenes). Οι ενώσεις αυτές αποτελούν μονοκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, είναι εξαιρετικά πτητικές, υδατοδιαλυτές και παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα.

2.2.1 Βενζόλιο

Το βενζόλιο (Benzene) είναι καρκινογόνο, ανήκει στους οργανικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, είναι διάφανο και εύφλεκτο υγρό, ενώ έχει χαρακτηριστική οσμή. Το βενζόλιο δε χρησιμοποιείται πλέον ως πρόσθετο της βενζίνης και του αργού πετρελαίου, προστίθεται όμως στην παραγωγή φαρμάκων, πλαστικών και χρωμάτων. Ανήκει στην κατηγορία των απαγορευμένων ενώσεων. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες του βενζολίου [21].

Βενζόλιο (Benzene)	
  	
Γενικά	
Μοριακός τύπος	C ₆ H ₆
Μοριακό βάρος	78.11 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.8786 g/cm ³
Διαλυτότητα	1750 mg/l (25 °C)
Σημείο τήξεως	5.5 °C
Σημείο βρασμού	80.1 °C
Ιξώδες	0.652 cP (20 °C)
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol - 25°C)	0.55
Τάση ατμών (mm Hg - 20°C)	95.2
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} - 20°C)	2.13
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Flammable (F)
	Carc. Cat. 1
	Muta. Cat. 2
	Toxic (T)
N.F.P.A. 704	
Flashpoint	- 11 °C
Σημείο αυτανάφλεξης	561 °C

Πίνακας 2.1. Βασικές ιδιότητες Βενζολίου

Ιστορία

Το βενζόλιο ανακαλύφθηκε το 1825 από το Βρετανό Michael Faraday, ο οποίος το απομόνωσε από το πετρέλαιο και το ονόμασε “bicareturet of hydrogen”. Το 1833, ο Γερμανός χημικός Eilhard Mitscherlich το κατασκεύασε με απόσταξη βενζοϊκού οξέος και ασβέστη. Το 1845, ο Βρετανός χημικός Charles Mansfield, σε συνεργασία με τον August Wilhelm von Hofmann, απομόνωσε το βενζόλιο από την πίσσα και 4 χρόνια αργότερα ξεκίνησε την πρώτη μαζική παραγωγή βενζολίου, βασιζόμενος στη μέθοδο απομόνωσης από πίσσα.

Δομή

Ο μοριακός τύπος του βενζολίου (C_6H_6) αποτελούσε μυστήριο για αρκετό καιρό αφού ανακαλύφθηκε, αφού δεν υπήρχε εξήγηση για τον αριθμό ατόμων άνθρακα και υδρογόνου. Ο χημικός Friedrich August Kekulé von Stradonitz ήταν ο πρώτος που φαντάστηκε τη δομή του, δηλαδή την εναλλαγή της θέσης των διπλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα.

Είναι πολύ γνωστή η ιστορία, όπου ο Kekulé ονειρεύθηκε ένα βράδυ τον Ουροβόρο, ένα αρχαίο σύμβολο, που παριστάνει ένα φίδι που δαγκώνει την ουρά του. Αφού ξύπνησε, εμπνεύσθηκε από την στάση του φιδιού και κατέληξε στη δομή δακτυλίου του βενζολίου.

Με τη βοήθεια ακτινών Χ ανακαλύφθηκε, πως όλοι οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα έχουν το ίδιο μήκος, ενώ είναι γνωστό, πως ο απλός δεσμός είναι μεγαλύτερος από το διπλό δεσμό.

Επιπρόσθετα, η απόσταση ανάμεσα σε δύο ενωμένα άτομα του βενζολίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του διπλού δεσμού και ταυτόχρονα μικρότερη του μονού. Η περίπτωση αυτή ονομάζεται **ηλεκτρονιακή μετακίνηση** (electron delocalization)



Χρήση

Μέχρι και τις αρχές του 20^{ου} αιώνα, το βενζόλιο χρησίμευε ως aftershave, εξαιτίας της ευχάριστης μυρωδιάς του. Μετά το 1920, χρησιμοποιήθηκε στη βιομηχανία, καθώς και στην παρασκευή του πρώτου καφέ decaffeinate, όμως οι προφανείς παρενέργειές του, οδήγησαν στην αντικατάστασή του και στις δύο περιπτώσεις.

Ως πρόσθετο της βενζίνης, το βενζόλιο αυξάνει τον αριθμό των οκτανίων, όμως η πιθανότητα να βρεθεί μέσω του καυσίμου στο υπόγειο νερό, οδήγησε τις Ηνωμένες Πολιτείες, καθώς και την Ευρωπαϊκή Ένωση να θεσπίσουν αυστηρότερους νόμους, μειώνοντας τη συγκέντρωση βενζολίου στη βενζίνη στο 1%.

Η πλέον διαδεδομένη χρήση του στην παραγωγή άλλων χημικών, όπως το στυρένιο, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή πλαστικών και άλλων πολυμερών, φαινολών για κόλλες και ρητίνες, καθώς και κυκλοεξανίου, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή νάιλον. Λιγότερο συχνά χρησιμοποιείται στην παραγωγή ελαστικών, λιπαντικών, χρωμάτων, απορρυπαντικών, φαρμάκων, εκρηκτικών, εντομοκτόνων, καθώς επίσης και στον καπνό.

Επιπτώσεις στην υγεία

Η έκθεση σε βενζόλιο έχει πολύ σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία. Η εισπνοή πολύ μεγάλων ποσοτήτων μπορεί να προκαλέσει θάνατο, ενώ σε μικρότερες ποσότητες προκαλεί ζαλάδες, πονοκεφάλους και ταχυκαρδίες. Η κατανάλωση τροφών και ποτών που περιέχουν μεγάλες ποσότητες βενζολίου μπορεί να προκαλέσει εμετούς, ερεθισμούς στο στομάχι, υπνηλία και ενδεχομένως σε θάνατο.

Η χειρότερη επίπτωση εξ' αιτίας συνεχούς έκθεσης σε βενζόλιο είναι στο αίμα, αφού μπορεί να προκαλέσει μείωση ερυθρών αιμοσφαιρίων, οδηγώντας σε ανομία, καθώς επίσης να καταστρέφει το μυελό των οστών και να εξασθενίσει το ανοσοποιητικό σύστημα. Υπάρχουν περιπτώσεις διαταραχής του γυναικείου κύκλου, ενώ δεν είναι ακόμα γνωστό, εάν

επηρεάζει τη γονιμότητα ή εγκύους. Πειράματα σε ζώα έδειξαν νεογνά μικρού βάρους, καθυστερημένη ανάπτυξη του σκελετού και καταστροφή του μυελού των οστών.

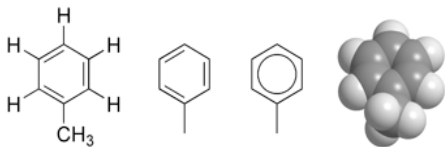
Το Υπουργείο Υγείας των Η.Π.Α. (D.H.H.S.) κατηγοριοποιεί το βενζόλιο σαν καρκινογόνο για τον άνθρωπο, αφού συνεχής έκθεση σε υψηλά επίπεδα στον αέρα μπορεί να προκαλέσει λευχαιμία και πιο συγκεκριμένα την Οξεία Μυελώδη Λευχαιμία.


Για τον εντοπισμό της έκθεσης σε βενζόλιο, έχουν αναπτυχθεί αρκετά tests, με ανίχνευση στην αναπνοή και στο αίμα. Και στις δύο περιπτώσεις, η εξέταση θα πρέπει να γίνεται σχετικά σύντομα από την έκθεση, αφού το βενζόλιο εξαφανίζεται αμέσως από το αίμα, ενώ εξαιτίας του μεταβολισμού του, μπορεί να εντοπιστεί και στα ούρα.

Σύμφωνα με την Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (E.P.A.)), το μέγιστο επιτρεπτό όριο βενζολίου στο πόσιμο νερό είναι 5 $\mu\text{g/l}$ (0.005 mg/l), ενώ για τον εισπνεόμενο αέρα το όριο είναι 1 ppm για 8ωρη παραμονή στο χώρο, για 40 ώρες την εβδομάδα.

2.2.2 Τολουόλιο

Το Τολουόλιο (Toluene), γνωστό και ως μεθυλο-βενζόλιο είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, σχεδόν αδιάλυτος στο νερό, με χαρακτηριστική οσμή. Χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης στη βιομηχανία.. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες του Τολουολίου [21].

Τολουόλιο (Toluene)	
	
Γενικά	
Μοριακός τύπος	C_7H_8
Μοριακό βάρος	92.14 g/mol

Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.8669 g/cm ³
Διαλυτότητα	524 mg/l (25 °C)
Σημείο τήξεως	-95 °C
Σημείο βρασμού	110.6 °C
Ιξώδες	0.59 cP (20 °C)
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol - 25°C)	0.67
Τάση ατμών (mm Hg - 20°C)	28.4
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} - 20°C)	2.69
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Flammable (F+)
N.F.P.A. 704	
Flashpoint	4 °C

Πίνακας 2.2. Βασικές ιδιότητες Τολουολίου

Ιστορία

Το όνομα Τολουόλιο αρχικά προσδιόριζε την αρωματική ουσία, που προέρχεται από το δέντρο «Myroxylon balsam», από το οποίο απομονώθηκε η συγκεκριμένη ουσία για πρώτη φορά. Το όνομά του εμπνεύσθηκε ο Jöns Jakob Berzelius.

Χημικές ιδιότητες

Το Τολουόλιο αντιδρά σαν απλός αρωματικός υδρογονάνθρακας, ως ηλεκτρονιόφιλος αρωματικός υποκαταστάτης. Η μεθυλομάδα είναι περίπου 25 φορές πιο δραστική από το απλό Βενζόλιο σε παρόμοιες αντιδράσεις. Σε περίπτωση νιτροποίησής του δίνει τα όρθο- και πάρα- νιτρο-τολουόλιο ισομερή, ενώ σε περίπτωση θέρμανσης προκύπτει το δι-νιτρο-τολουόλιο και τελικά το τρι-νιτρο-τολουόλιο, το οποίο κοινώς αποκαλείται TNT και αποτελεί εκρηκτική ύλη.

Χρήσεις

Το Τολουόλιο αποτελεί κοινό διαλύτη για χρώματα, πλαστικό, μελάνι, κόλλες, δέρματα και άλλα χημικά παράγωγα. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή του αφρού της πολυουρεθάνης, φαινολών και όπως ήδη αναφέρθηκε στην παραγωγή TNT. Όπως και το βενζόλιο, μπορεί να αυξήσει τα οκτάνια σε καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης.

Τοξικότητα και μεταβολισμός

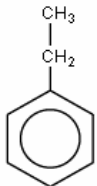
Η εισπνοή μικρών ποσοτήτων ατμών τολουολίου μπορεί να μην αποδεικνύεται τοξική, όμως σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί ναυτίες, ενώ συχνή και διαρκής εισπνοή του για μεγάλα χρονικά διαστήματα μπορεί να προκαλέσει μη αναστρέψιμες εγκεφαλικές βλάβες. Το τολουόλιο δεν εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα μόνο μέσω της εισπνοής, αλλά και μέσω της επαφής του ανθρώπου με το έδαφος.

Η πολύ μικρή διαλυτότητα του τολουολίου στο νερό επηρεάζει και το μεταβολισμό του στο ανθρώπινο σώμα, αφού δεν μπορεί να εξαχθεί από αυτό μέσω των ούρων ή των κοπράνων. Έτσι, κατά το μεταβολισμό του, 95% οξειδώνεται σε βενζοϊκή αλκοόλη, ενώ το υπόλοιπο 5% είναι υπεύθυνο για τις σοβαρές βλάβες των κυττάρων.

Το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις τολουολίου για το πόσιμο νερό είναι 0.8 mg/l.

2.2.3 Αιθυλο-βενζόλιο

Το Αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl benzene), είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, διάφανος, σχετικά αδιάλυτος στο νερό με χαρακτηριστική οσμή, ενώ χρησιμοποιείται κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες του Αιθυλοβενζολίου [21].

Αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl benzene)	
	
Γενικά	
Μοριακός τύπος	C ₈ H ₁₀
Μοριακό βάρος	106.16 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.867 g/cm ³
Διαλυτότητα	187 mg/l (25 °C)
Σημείο τήξεως	-95 °C
Σημείο βρασμού	136 °C
Ιξώδες	0.669 cP (20 °C)
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol - 25°C)	0.80
Τάση ατμών (mm Hg - 20°C)	9.5
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} - 20°C)	3.15

Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Flammable (F)
N.F.P.A. 704	
Flashpoint	15-20 °C

Πίνακας 2.3. Βασικές ιδιότητες Αιθυλοβενζολίου

Ιστορία

Το αιθυλο-βενζόλιο χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά στην πετροχημική βιομηχανία σαν ενδιάμεσο συστατικό της παραγωγής στυρενίου, το οποίο αν πολυμεριστεί δίνει το πολυστυρένιο, που συνήθως χρησιμοποιείται σαν πλαστικό.

Χημικές ιδιότητες

Το Αιθυλο-βενζόλιο είναι ένα εύφλεκτο και εκρηκτικό υγρό, οι ατμοί του είναι βαρύτεροι από τον αέρα, ενώ σε υγρή μορφή, επιπλέει στην επιφάνεια του νερού και μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη και φωτιά. Σε ανάφλεξη, μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς και να απελευθερώσει τοξικά αέρια, ενώ μπορεί και να αντιδράσει με οξειδωτικά υλικά. Είναι διαλυτό σε αλκοόλ και αιθέρες, εξατμίζεται σε θερμοκρασία δωματίου και καίγεται εύκολα. Επίσης, βρίσκεται κυρίως σαν ατμός, αφού μεταφέρεται εύκολα στον αέρα από το νερό και το έδαφος.

Χρήσεις

Το αιθυλο-βενζόλιο βρίσκει κυρίως χρήση στην παραγωγή στυρενίου και συνθετικών πολυμερών, καθώς επίσης και σαν διαλύτης, σαν συστατικό της ασφάλτου, συνθετικών ελαστικών, καυσίμων, χρωμάτων, μελανιών και καπνού. Επιπλέον, αποτελεί συστατικό άλλων χημικών, όπως η ακετοφαινόλη,

το δι-αιθυλο-βενζόλιο, τα θειικά οξέα του αιθυλο-βενζολίου, όπως και άλφα-μεθυλο-βενζοϊκή αλκοόλη.

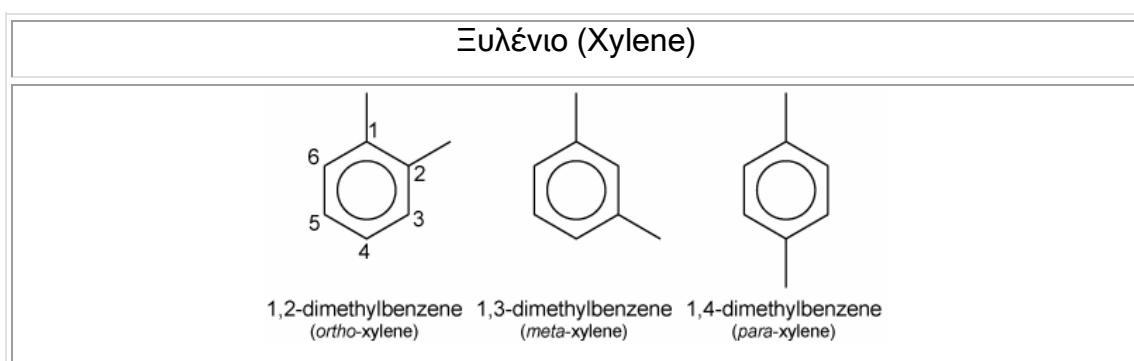
Επιπτώσεις στην υγεία

Η έκθεση σε αιθυλο-βενζόλιο μπορεί να ερεθίσει τα μάτια, το συκώτι και το αναπνευστικό σύστημα. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλούνται ζαλάδες και λιποθυμίες, ενώ σε ακόμη υψηλότερα επίπεδα, μπορεί να προκαλέσει παράλυση και ενδεχομένως, θάνατο. Καθώς εισπνέεται αέρας που περιέχει αιθυλο-βενζόλιο, αυτό εισέρχεται στο σώμα άμεσα, μέσω των πνευμόνων, ενώ το ίδιο συμβαίνει και μέσω του στομαχίου κατά την κατάποση φαγητού και ποτού. Στην υγρή φάση, μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό μέσω του δέρματος, χωρίς να συμβαίνει το ίδιο με ατμούς αιθυλο-βενζολίου.

Το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις αιθυλο-βενζολίου για το πόσιμο νερό είναι 0.3 mg/l.

2.2.4 Ξυλόλιο ή Ξυλένιο

Με τον όρο Ξυλόλιο ή Ξυλένιο περιγράφεται μια ομάδα τριών συστατικών της βενζίνης, η οποία περιλαμβάνει τα όρθο- (o), μέτα- (m), πάρα- (p) ισομερή του δι-μεθυλο-βενζολίου. Τα γράμματα o, m, p συμβολίζουν αντίστοιχα το άτομο άνθρακα του μορίου του βενζολίου, στο οποίο συνδέεται το κάθε μεθύλιο. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες των Ξυλένιων [21].



Γενικά			
Μοριακός τύπος	C ₈ H ₁₀		
Μοριακό βάρος	106.16 g/mol		
Ιδιότητες			
	όρθο-ξυλόλιο	μέτα-ξυλόλιο	πάρα-ξυλόλιο
Πυκνότητα	0.88 g/cm ³	0.86 g/cm ³	0.86 g/cm ³
Διαλυτότητα	175 mg/l	157 mg/l	198 mg/l
Σημείο τήξεως	-25 °C	-48 °C	13 °C
Σημείο βρασμού	144 °C	139 °C	138 °C
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol - 25°C)	0.50	-	0.71
Τάση ατμών (mm Hg - 20°C)	6.6	-	-
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} - 20°C)	2.77	3.20	3.15
Επικινδυνότητα			
Ευρωπαϊκή Ένωση	Flammable (F)		
	Harmful (Xn)		
N.F.P.A. 704			
Flashpoint	32 °C	27 °C	27 °C

Πίνακας 2.4. Βασικές ιδιότητες Ξυλενίων

Ονοματολογία

Για να αριθμιστούν τα άτομα άνθρακα, ξεκινώντας από έναν από αυτούς που συνδέονται με το μεθύλιο, αριθμούμε με φορά προς το δεύτερο άτομο άνθρακα που φέρει μεθύλιο. Το όρθο-ξυλόλιο είναι το ισομερές, όπου το δεύτερο μεθύλιο συνδέεται με το αμέσως επόμενο άτομο άνθρακα από το πρώτο, έτσι κατά IUPAC ονομάζεται 1,2-δι-μεθυλο-βενζόλιο. Αντίστοιχα, τα ισομερή μέτα- και πάρα-ξυλόλια ονομάζονται κατά IUPAC 1,3-δι-μεθυλο-βενζόλιο και 1,4-δι-μεθυλο-βενζόλιο.

Χημικές ιδιότητες

Το ξυλόλιο είναι ένα διάφανο και εύφλεκτο υγρό με χαρακτηριστική οσμή, το οποίο εμφανίζεται στο πετρέλαιο και στο κάρβουνο, ενώ σχηματίζεται κατά τη διάρκεια πυρκαγιών σε δάση. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2.4, οι χημικές ιδιότητες από ισομερές σε ισομερές διαφέρουν ελάχιστα.

Χρήσεις

Οι χημικές βιομηχανίες παράγουν ξυλόλιο από πετρέλαιο, αφού αποτελεί ένα από τα 30 πρώτα σε παραγωγή χημικά στις Η.Π.Α. και χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε βιομηχανίες εκτύπωσης, ελαστικών και δερμάτων. Πιο συγκεκριμένα, το πάρα-ξυλόλιο συμβάλει στην παραγωγή τετραθαλικού οξέος, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή άλλων πολυμερών. Επιπλέον, βρίσκει εφαρμογή ως γυαλιστικό του χάλυβα, εντομοκτόνο, πρόσθετο χρωμάτων, βερνικιών, ενώ ανιχνεύεται σε μικρές ποσότητες σε καύσιμα αυτοκινήτων και αεροπλάνων.

Επιπτώσεις στην υγεία

Το ξυλόλιο επηρεάζει κυρίως τον εγκέφαλο, αφού για μικρές περιόδους έκθεσης (έως και 14 μέρες) σε μεγάλο επίπεδο προκαλούνται πονοκέφαλοι, αδυναμία των μυών, ζαλάδες και χάσιμο ισορροπίας, ενώ είναι


επίσης υπεύθυνο για ερεθισμούς σε δέρμα, μάτια και αναπνευστικό σύστημα, δηλαδή δυσκολία στην αναπνοή, μειωμένες αντιδράσεις, κενά μνήμης, πόνοι στο στομάχι και σε πολύ υψηλά επίπεδα προκαλείται θάνατος.

Εκτός από την απευθείας έκθεση σε αυτό, ο άνθρωπος μπορεί να μολυνθεί ερχόμενος σε επαφή με ρυπασμένο - λόγω διαρροών πετρελαϊκών προϊόντων - έδαφος, οπότε εκτός της επαφής ανθρώπου - Ξυλένιων μέσω του εδάφους εγκυμονεί ο κίνδυνος μόλυνσης εξαιτίας ρυπασμένου νερού. Το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις ξυλένιων για το πόσιμο νερό είναι 0.6 mg/l.

2.3 MtBE

Το MtBE (Methyl tert-Butyl Ether) αποτελεί ένα ευδιάλυτο χημικό συστατικό, το οποίο παράγεται από τη χημική αντίδραση της μεθανόλης και του ισοβουτυλενίου και χρησιμοποιείται κυρίως σαν πρόσθετο οξυγόνου καυσίμων μηχανών εσωτερικής καύσης. Στην οργανική χημεία συναντάται σαν φτηνός διαλύτης με ιδιότητες παραπλήσιες του δι-αιθυλ-αιθέρα, αλλά με υψηλότερο σημείο βρασμού και μικρότερη διαλυτότητα στο νερό. Στον παρακάτω πίνακα αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες του MtBE [21].

Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE)	
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	
Γενικά	
Μοριακός τύπος	C ₅ H ₁₂ O
Μοριακό βάρος	88.15 g/mol

Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.7404 g/cm ³
Διαλυτότητα	42-54 g/l (20-25 °C)
Σημείο τήξεως	-109 °C
Σημείο βρασμού	55.2 °C
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol - 25°C)	0,04053 (20°C)
Τάση ατμών (mm Hg - 20°C)	249 mm Hg (25°C)
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} - 20°C)	1.059 (25°C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Flammable (F)
N.F.P.A. 704	
Flashpoint	-28 °C

Πίνακας 2.5. Βασικές ιδιότητες MtBE

Ιστορία

Το MtBE χρησιμοποιήθηκε στις Η.Π.Α. σαν πρόσθετο στη βενζίνη από το 1979, όταν και αντικατέστησε τον τετρααιθυλικό μόλυβδο, ώστε να προσθέσει επιπλέον οκτάνια και να αποτραπούν ζημιές στους κινητήρες. Το 1992 άρχισε να χρησιμοποιείται εντατικότερα, όμως το 1999 για πρώτη φορά απαγορεύτηκε εξαιτίας κατηγοριών για προκλήσεις προβλημάτων υγείας. Η πρώτη παρατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων MtBE έγινε το 1995 στην Santa

Monica και στον έλεγχο που ακολούθησε βρέθηκαν δεκάδες χιλιάδων περιοχές επιβαρυμένες από το ρύπο αυτό.

Εναλλακτικές ουσίες

Υπάρχουν άλλες ουσίες, που προσθέτουν οξυγόνο στα καύσιμα, όπως η αιθανόλη και άλλοι αιθέρες. Ο λόγος που χρησιμοποιείται το MtBE είναι κυρίως οικονομικός, λόγω της χαμηλής τιμής του, αφού συντίθεται ως παραπροϊόν από την προσθήκη μεθανόλης σε ισοβουτιλένιο.

Η αιθανόλη είναι γνωστή σαν ένα ασφαλές εναλλακτικό διάλυμα και είναι το ίδιο μη-τοξική όσο το MtBE, σε αντίθεση όμως είναι πολική, απομακρύνοντας τους μη-πολικούς υδρογονάνθρακες από τη βενζίνη, ένα πρόβλημα το οποίο το MtBE δεν προκαλεί. Οι πτητικοί υδρογονάνθρακες από τη βενζίνη αποτελούν έντονα καρκινογόνες ενώσεις και είναι από τους βασικότερους συντελεστές του φωτοχημικού νέφους.

Το περιεχόμενο του κρασιού σε αιθανόλη οδήγησε την Ευρωπαϊκή Ένωση να θεσπίσει κανονισμό, σύμφωνα με τον οποίο, τα χαμηλής ποιότητας κρασιά να επαναδιυλίζονται σε αιθανόλη. Το 2003 στις Ηνωμένες Πολιτείες και πιο συγκεκριμένα στην Καλιφόρνια, η οποία είναι πρώτη σε παραγωγή οίνου στη χώρα, ξεκίνησε η πιλοτική αντικατάσταση του MtBE με αιθανόλη, παράδειγμα το οποίο ακολούθησαν και άλλες Πολιτείες.

Η υψηλής ποιότητας βενζίνη αποτελεί επίσης εναλλακτική λύση προς το MtBE. Επίσης, χρησιμοποιείται το ισο-οκτάνιο, το οποίο μπορεί να παραχθεί μέσω απλών μετατροπών στα παραδοσιακά εργοστάσια παραγωγής MtBE. Το ισο-οκτάνιο αποτελεί τη βέλτιστη λύση, αφού είναι ελαφρύτερη της συμβατικής βενζίνης και είναι η μόνιμη αναφορά στη βαθμίδα των οκτανίων.

Μακροσκοπικά, το πετρέλαιο diesel αποτελεί επίσης εναλλακτική λύση αντί του MtBE, αν και απαιτούνται σοβαρές μετατροπές στους βενζινοκινητήρες, ώστε να λειτουργούν με το συγκεκριμένο καύσιμο.

Τέλος, πλην της αιθανόλης και του diesel, υπάρχει η δυνατότητα χρήσης ηπιότερων καυσίμων με παρόμοιες ιδιότητες, όπως η βιο-αιθανόλη και το βιο-diesel, σε εναρμόνιση με τη γενική τάση προς τα βιοκαύσιμα, ως εναλλακτικές πηγές ενέργειας.

3 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

3.1 Γενικά

Από πολύ νωρίς είχε παρατηρηθεί ότι όλες οι επιφάνειες των στερεών ουσιών είναι πιθανόν πηγές ελκτικών δυνάμεων, καθώς τα άτομα αυτών συνορεύουν μονόπλευρα με ομοειδή άτομα του στερεού πλέγματος και συνεπώς είναι μονοπλεύρως κορεσμένα. Απομένουν έτσι στην επιφάνεια ελεύθερες μονάδες συγγενείας, που έχουν την δυνατότητα να προσελκύουν και να συγκρατούν ξένα άτομα ή μόρια άλλων ουσιών, καμιά φορά τόσο ισχυρά ώστε να είναι αδύνατη η απομάκρυνσή τους από την επιφάνεια ακόμα και μετά από πολλαπλές πλύσεις [3].

Το φαινόμενο αυτό της συγκρατήσεως ξένων ουσιών από την επιφάνεια των στερεών και η συσσώρευση αυτών στην διεπιφάνεια υγρού-στερεού ή αερίου-στερεού, καλείται προσρόφηση.

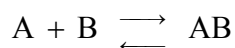
Η προσροφούσα φάση (στερεά) καλείται προσροφητικό υλικό ή απλώς προσροφητής, ενώ η προσροφούμενη φάση (χημική ουσία) καλείται προσροφούμενη ουσία ή προσρόφημα.

Αν τα άτομα ή τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας διεισδύσουν εν μέρει μεταξύ των ατόμων ή μορίων του προσροφητικού μέσου, τότε λαμβάνει χώρα φαινόμενο διαλύσεως και η διεργασία καλείται απορρόφηση[3].

Σε πολλές περιπτώσεις έχει παρατηρηθεί ότι η ταχεία προσρόφηση συνοδεύεται εν μέρει και από απορρόφηση. Για τον λόγο αυτό χρησιμοποιείται συνήθως ο όρος ρόφηση, ο οποίος περιλαμβάνει και τα δύο φαινόμενα. Επίσης, έχει διαπιστωθεί ότι το φαινόμενο της απορρόφησης δεν μπορεί να διακριθεί πειραματικά και πρακτικά από αυτό της προσρόφησης, δεδομένου ότι πολλές φορές μπορεί να λαμβάνει χώρα και εσωτερική ρόφηση στην επιφάνεια των τριχοειδών σωληνίσκων διαφόρων πορωδών στερεών σωμάτων, δίνοντας έτσι την εντύπωση, πως τα στερεά σωματίδια απορροφούν μέρος της προσροφούμενης ουσίας στο εσωτερικό τους.

3.2 Θεωρία προσρόφησης

Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παριστάνεται με μια χημική αντίδραση [4] της μορφής:



όπου:

- A: Προσρόφημα
- B: Προσροφητής
- AB: Ένωση προσρόφησης

Οι δρώσες δυνάμεις της προσρόφησης χωρίζονται σε δύο κατηγορίες [2] :

- Οι υποκινούμενες από το διαλυτικό μέσο: όπως τα υδρόφοβα συστατικά και η διαλυτότητα. Αν τα διαλυμένα μόρια δεν έχουν χημική συμβατότητα με το νερό, τότε θα κινηθούν προς την στερεά φάση. Επομένως οι υδρόφοβες ουσίες προσροφούνται ευκολότερα από τις υδρόφιλες.
- Οι υποκινούμενες από το προσροφητικό μέσο: όπως η έλξη (συγγένεια) ενός προσροφητικού υλικού για μια διαλυμένη χημική ουσία.

Επίσης, δρώσα δύναμη μπορεί να είναι και η διαφορά του χημικού δυναμικού από θερμοδυναμική άποψη, που μπορεί να εκφραστεί και ως διαφορά συγκέντρωσης [2]. Έτσι, οι διάφοροι μηχανισμοί μέσω των οποίων λαμβάνει χώρα η προσρόφηση είναι:

- Η αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων και διπλής ηλεκτρικής στοιβάδας στην επιφάνεια φυσικών στερεών που βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα
- Η ανταλλαγή ιόντων
- Η αλληλεπίδραση ιόντος-διπόλου για την περίπτωση ιονισμένης στερεής επιφάνειας με μη ιονισμένη προσροφούμενη ουσία

- Ο δεσμός υδρογόνου (δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικός για υδρόφοβες χημικές ουσίες)
- Η υδρόφοβη αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφητικού υλικού και προσροφούμενης ουσίας (αποτελεί το σημαντικότερο μηχανισμό για υδρόφοβες οργανικές ενώσεις).

Για τα περισσότερα συστήματα που συναντώνται στο νερό, η προσρόφηση προκαλείται από τον συνδυασμό των διεργασιών αυτών. Επομένως μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες:

- Προσρόφηση ανταλλαγής (ιονταλλαγή): η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.
- Φυσική προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση δυνάμεων Van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Κατά την προσρόφηση αυτή τα προσροφούμενα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.
- Χημική προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Έτσι, κατά την προσρόφηση αυτή, η εκάστοτε διαλυμένη χημική ουσία μπορεί να προσροφηθεί μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες, που έχουν την ικανότητα να δημιουργήσουν χημικούς δεσμούς με την συγκεκριμένη ουσία .

Η φυσική προσρόφηση παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης, ενώ η χημική προσρόφηση παρατηρείται σε υψηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από υψηλές ενέργειες προσρόφησης. Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι αυθόρμητο και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας που ονομάζεται θερμότητα ρόφησης. Στη φυσική προσρόφηση, η θερμότητα ρόφησης είναι μικρή (συνήθως 10 kcal/mol). Αντίθετα, η χημειορόφηση

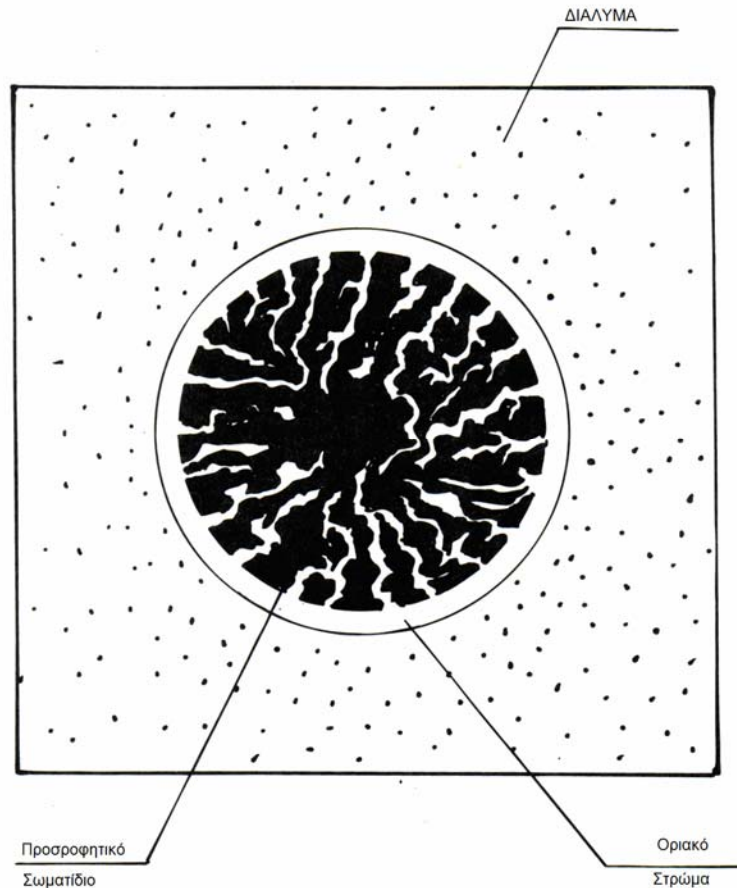
συνοδεύεται από μεγάλες θερμοκρασίες ρόφησης (μεταξύ 10 και 100 kcal/mol). Έτσι, από θερμοδυναμικής άποψης, η προσρόφηση αποτελεί εξώθερμο φαινόμενο και όπως είναι γνωστό, κάθε εξώθερμο φαινόμενο ευνοείται από την ελάττωση της θερμοκρασίας [3].

3.2.1 Ισορροπία - Κινητική Προσρόφησης

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυτή αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή [4].

Μέχρι την επίτευξη της ισορροπίας η διαδικασία της προσρόφησης και ιδιαίτερα σε πορώδεις προσροφητές ακολουθεί ορισμένα στάδια:

- Μεταφορά των προσροφημένων μορίων από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητή.
- Μεταφορά των προσροφημένων μορίων δια μέσου του λεπτού στρώματος του υγρού, που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητή.
- Διάχυση δια μέσου των πόρων, όταν το προσροφητικό υλικό είναι πορώδες.
- Προσρόφηση των μορίων από την ενεργή επιφάνεια, δημιουργία του δεσμού προσρόφησης (στην περίπτωση προσρόφησης ανταλλαγής ή χημικής προσρόφησης) ή εγκλωβισμός στους πόρους και κατακράτηση των μορίων από την επιφάνεια (στην περίπτωση φυσικής προσρόφησης).



Σχήμα 3.1. Σχηματική αναπαράσταση προσρόφησης [22]

Το πρώτο και τέταρτο στάδιο είναι σχετικά γρήγορα στάδια, ενώ το δεύτερο και το τρίτο συμβαίνουν με πιο αργό ρυθμό και επομένως αποτελούν περιοριστικά στάδια, που καθορίζουν τον συνολικό χρόνο που απαιτείται για να επέλθει η ισορροπία.

Το στρώμα του υγρού που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητή δημιουργείται λόγω των δυνάμεων συνάφειας ή προσκόλλησης που δρουν στην διεπιφάνεια στερεού-υγρού. Έτσι αν επικρατήσουν οι δυνάμεις συνάφειας έναντι των δυνάμεων συνοχής του υγρού (δυνάμεις που αναγκάζουν μια σταγόνα να πάρει σφαιρικό σχήμα, ώστε να έχει την μικρότερη δυνατή ελεύθερη επιφανειακή ενέργεια), η επιφάνεια βρέχεται και το υγρό εξαπλώνεται γύρω από αυτήν [2].

Η διάχυση διαμέσου των πόρων εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των πόρων, όσο και από το μέγεθος των προσροφούμενων μορίων.

3.2.2 Ισόθερμες προσρόφησης

Σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας επινοήθηκαν μαθηματικές σχέσεις, που συνδέουν την ποσότητα της προσροφηθείσας ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητή, q_e (Εξίσωση 3-1) και την συγκέντρωση της εναπομένουσας διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα, C_e , οι οποίες ονομάζονται ισόθερμες προσρόφησης [1].

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{\text{μάζα προσροφημένης ουσίας}}{\text{μάζα προσροφητή}} \quad (3-1)$$

Όπου:

q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα του προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M / M]

C_0 = αρχική συγκέντρωση προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα [M/L³]

C_e = εναπομένουσα συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M / L³]

V = συνολικός όγκος υγρού [L³]

Έχουν προταθεί διάφορες ισόθερμες προσρόφησης για την περιγραφή του όλου φαινομένου:

- Ισόθερμη Gibbs
- Ισόθερμη Freundlich
- Ισόθερμη Langmuir
- Ισόθερμη BET
- Γραμμική Ισόθερμη

Οι πλέον χρησιμοποιούμενες ισόθερμες για προσρόφηση ουσιών σε επιφάνειες στερεών είναι οι ισόθερμες Langmuir, Freundlich, Γραμμική και BET. Η ισόθερμη του Gibbs αναφέρεται κυρίως στο φαινόμενο της προσρόφησης ουσιών από επιφάνειες υγρών και την επίδραση της επιφανειακής τάσης, γ , στο όλο φαινόμενο [2].

3.2.2.1 Γραμμική ισόθερμη

Η μαθηματική σχέση που περιγράφει την γραμμική ισόθερμη είναι η εξής:

$$q_e = K_d \cdot C_e \quad (3-2)$$

Όπου:

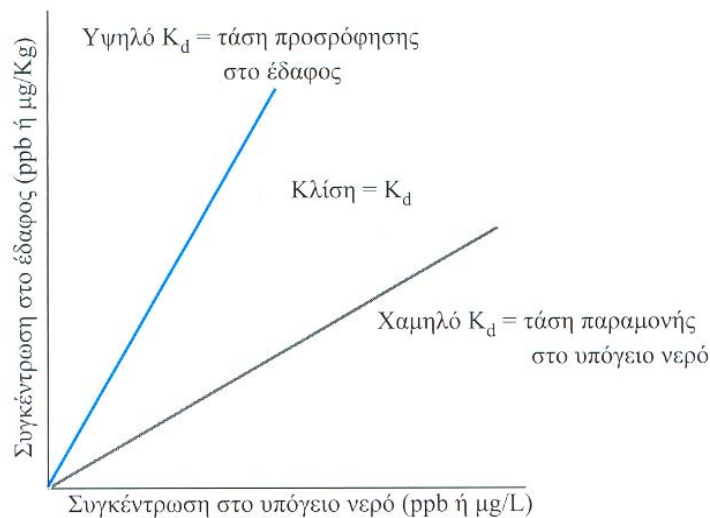
K_d = συντελεστής γραμμικής προσρόφησης [L^3 / M]

C_e = εναπομένουσα συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M / L^3]

και

q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα του προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M / M]

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που αποτελεί την γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης. Γραμμική ισόθερμη λοιπόν με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο εκάστοτε προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή K_d , ενώ μικρή κλίση υποδηλώνει μικρό K_d και δείχνει ότι η ουσία έχει τάση να παραμένει στην διαλυμένη φάση (Σχήμα 3.2) [1].



Σχήμα 3.2. Παράδειγμα κατανομής δύο διαφορετικών ουσιών στο υπέδαφος ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d .

3.2.2.2 Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος. Είναι εμπειρική, αλλά περιγράφει πολλά πειραματικά δεδομένα με ικανοποιητική ακρίβεια και δίνεται από την σχέση:

$$q_e = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (3-3)$$

Όπου:

q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

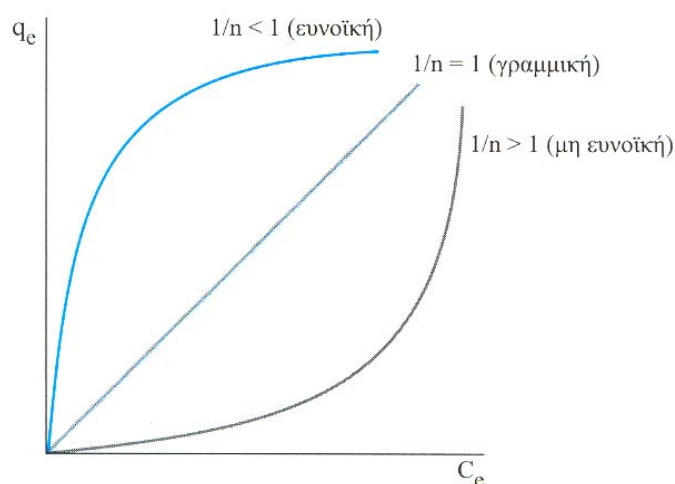
C_e = η εναπομένουσα συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

K_F = Ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί [(M/M)(M/L³)^{-1/n}])

$1/n$ = η αδιάστατη παράμετρος της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης) [αδιάστατο μέγεθος].

Με βάση την τιμή του $1/n$ διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης (σχήμα 3.3) [1]:

- Αν $\frac{1}{n} \rightarrow 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- Αν $\frac{1}{n} = 1$, η ισόθερμη είναι γραμμική (στην περίπτωση αυτή το K_F ταυτίζεται με τον συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d)
- Αν $\frac{1}{n} < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν $\frac{1}{n} > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



Σχήμα 3.3. Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο $1/n$

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich παράγεται με λογαρίθμηση της εξίσωσης (3-3):

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3-4)$$

Οι όροι K_F και $1/n$ μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων, που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση.

3.2.2.3 Ισόθερμη Langmuir

Ο τύπος αυτής της ισόθερμης προτάθηκε από τον Langmuir το 1914, ο οποίος υπέθεσε ότι σχηματίζεται ένα μόνο στρώμα (μονομοριακό) της διαλυμένης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητή και πως η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι ένα συγκεκριμένο επίπεδο, όπου και επέρχεται ο κορεσμός του [3]. Η μαθηματική σχέση του Langmuir είναι απόρροια κινητικών και θερμοδυναμικών θεωρήσεων και έχει την μορφή:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \quad (3-5)$$

Όπου:

q_e = η ποσότητα της ουσίας που έχει προσροφηθεί ανά μάζα προσροφητικού υλικού, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/M]

C_e = η εναπομένουσα συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας [M/L³]

q_{\max} = σταθερά που εκφράζει την μέγιστη του q_e , όταν αυξάνεται το C_e και αντιστοιχεί στην επικάλυψη της επιφάνειας του προσροφητικού με ένα μονομοριακό στρώμα της προσροφούμενης ουσίας. Μπορεί να αναγράφεται και ως Q [M/M]

K_L = σταθερά της εξίσωσης Langmuir που συσχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης και αυξάνει με την αύξηση της ισχύος του δεσμού προσρόφησης. Η σταθερά K_L εξαρτάται από τη θερμοκρασία: $K_L = Ce^{(-\Delta H/RT)}$ [2]. Μπορεί να αναγράφεται και ως b [L³/M].

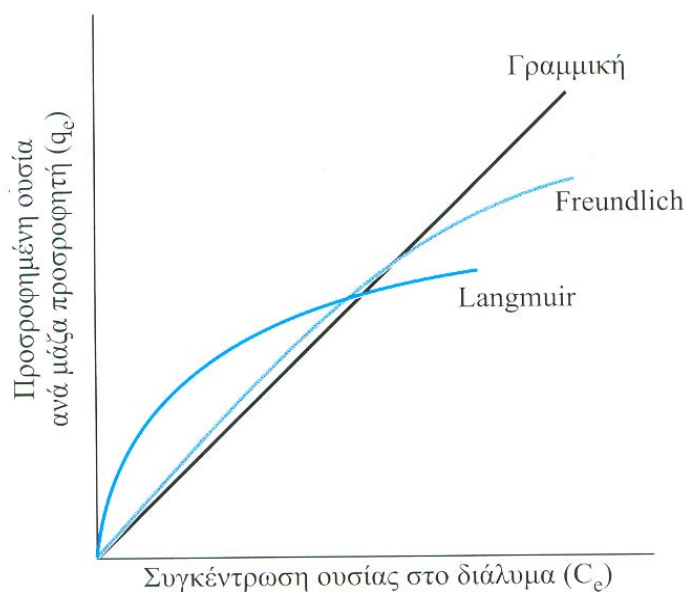
Η εξίσωση (3-5) πολλές φορές χρησιμοποιείται με τη γραμμικοποιημένη μορφή της:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L C_e} + \frac{1}{q_{\max}} \quad (3-6)$$

$$\text{ή} \quad \frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max} K_L} + \frac{C_e}{q_{\max}} \quad (3-7)$$

Ο υπολογισμός των συντελεστών q_{\max} και K_L επιτυγχάνεται με γραμμική παλινδρόμηση. Ο όρος $1/q_{\max}$ είναι η κλίση της ευθείας που προκύπτει, ενώ ο όρος $1/K_L \cdot q_{\max}$ είναι η τομή της ευθείας με τον άξονα y .

Στο σχήμα 3.4, παρουσιάζονται συνολικά οι ισόθερμες καμπύλες Γραμμική, Freundlich και Langmuir [1].



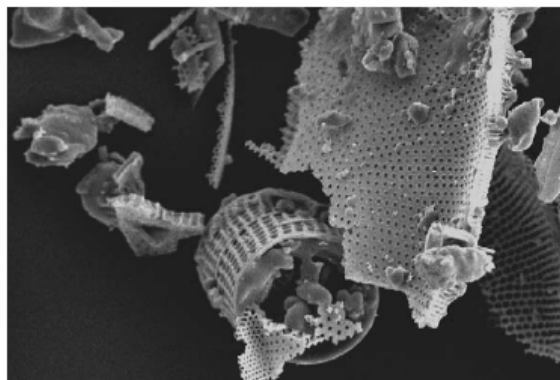
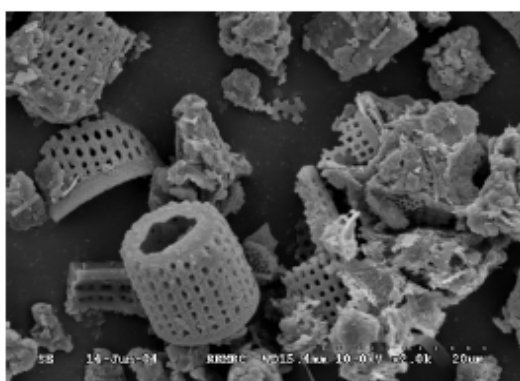
Σχήμα 3.4. Γραφική απεικόνιση ισόθερμων Freundlich, Langmuir και Γραμμική.

4 ΔΙΑΤΟΜΙΤΕΣ

4.1 Γενικά-ορισμοί

Οι διατομίτες είναι λεπτόκοκκα ιζηματογενή πετρώματα ή χαλαρά ιζήματα, βιογενούς προέλευσης, τα οποία αποτελούνται κυρίως από άμορφο πυρίτιο ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$), που προέρχεται από κελύφη ή σκελετούς διατόμων (Εικόνα 4.1). Τα διάτομα είναι μονοκύτταρα φύκη που ανήκουν στην τάξη των χρυσο-κάστανων φυκών, τα βακιλλοφύκη. Περισσότερα από 10.000 είδη είναι αναγνωρισμένα μέχρι σήμερα. Συναντώνται σε λιμναία και θαλάσσια περιβάλλοντα και έχουν πολυποίκιλες πορώδεις μορφές το μέγεθος των οποίων μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ $<10\mu\text{m}$ και περίπου 1mm , συνήθως όμως είναι μεταξύ 10 και $150\mu\text{m}$. Τα λεπτόκοκκα, πυριτικά ιζήματα που προκύπτουν από το θάνατο των διατόμων, αποτελούνται κυρίως από: οπάλιο-A, μικρά ποσοστά οργανικών υπολειμμάτων, δευτερογενή ορυκτά (συνήθως αργιλικά) και μη-διατομικά ή κρυσταλλικά κλαστικά υπολλείματα (πηλός ή άμμος) [5]. Το χρώμα της μάζας τους κυμαίνεται συνήθως από κιτρινωπό, υπόλευκο έως καφέ .

Πολλές φορές ο όρος διατομίτης χρησιμοποιείται και για στρώματα που περιέχουν μικρότερο αριθμό διατόμων. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται επιθετικοί προσδιορισμοί, όπως αργιλούχος ή αργιλομιγής διατομίτης ή διατομική άργιλος (για μικρά και μεγάλα ποσά διατόμων αντίστοιχα) για να προσδιορίσουν τις προσμίξεις και τη σχετική καθαρότητα του υλικού. Συνώνυμα του όρου διατομίτης είναι οι όροι διατομική γη και πυριτική άλευρος (Kieselgur). Τέλος, οι όροι “Moler earth” και “Celite” αναφέρονται για μίγματα διατομιτών και αργίλου που εξορύσσονται στην Δανία και στην Σκωτία, αντίστοιχα [5]. Στην Ελλάδα έχουν αναφερθεί διατομίτες θαλάσσιας και κυρίως λιμναίας προέλευσης σε ιζηματογενείς λεκάνες της Σάμου, της Κρήτης, της Κοζάνης, της Ζακύνθου καθώς και στην Μήλο. Πρόκειται για μικρές εμφανίσεις χωρίς ιδιαίτερο οικονομικό ενδιαφέρον με τα σημερινά δεδομένα.



Εικόνα 4.1. Κελύφη διατόμων.

4.2 Χαρακτηριστικά και χρήσεις των διατομιτών

Η αξιοποίηση των διατομιτών στηρίζεται στη χημική και ορυκτολογική τους σύσταση, το μέγεθος των κόκκων, το σχήμα των διατόμων και στα δευτερεύοντα συστατικά τους.

Τυπικές χημικές συστάσεις φυσικών διατομιτών δίνονται στον Πίνακα 4.1 [5].

Πίνακας 4.1. Τυπικές χημικές Συστάσεις φυσικών Διατομιτών

Περιοχή	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P ₂ O ₅
Καλιφόρνια	89,7	3,72	0,1	1,09	0,3	0,55	0,31	0,41	0,1
Δανία	67,8	10,3	1,21	6,85	1,35	1,64	0,46	1,47	0,21
Ισπανία	88,6	0,62	0,05	0,2	3	0,81	0,5	0,39	--
Μεξικό	91,2	3,2	0,16	0,7	0,19	0,42	0,13	0,24	0,05

Οι διατομίτες έχουν υψηλό πορώδες, πολύ μικρό ειδικό βάρος, πολύ χαμηλή θερμική αγωγιμότητα και εξαιρετικές διηθητικές ιδιότητες.

Οι αρχικές εφαρμογές των διατομιτών αφορούσαν στην προσρόφηση, τη λείανση και τη μόνωση. Σήμερα, εκτός από τα παραπάνω, οι σπουδαιότερες χρήσεις των κατά σειρά σπουδαιότητας, είναι οι ακόλουθες:

- Βοηθητικά φίλτρα: για βιομηχανίες ποτών, ζάχαρης, το φιλτράρισμα πόσιμου ύδατος και υδάτινων αποβλήτων, τη χημική και τη φαρμακευτική βιομηχανία, την παραγωγή ελαίων κα.
- Πληρωτικό και μονωτικό υλικό: μονωτικά και οικοδομικά υλικά, μέσα καθαρισμού και στίλβωσης, συνθετικά υλικά, πρώτη ύλη της βιομηχανίας ελαστικών, χάρτου, χρωμάτων, φαρμακευτικών και καλλυντικών.
- Στην βιομηχανία, ως αντιπηκτική μάζα λιπασμάτων
- Στην βιομηχανία καταλυτών, εντομοκτόνων, απολυμαντικών κα.

Στο εμπόριο οι διατομίτες δεν διατίθενται συνήθως στην μορφή που εξορύσσονται, λόγω της παρουσίας των δευτερευόντων συστατικών, αλλά υφίστανται συνήθως εξευγενισμό με διάφορες μεθόδους επεξεργασίας. Γενικά ισχύουσες προδιαγραφές δεν υπάρχουν. Ενδεικτικά μια συνηθισμένη μορφή επεξεργασίας είναι η πύρωση στους 750° C για την απομάκρυνση του νερού και οργανικών συστατικών [6]. Οι τρεις πιο συνηθισμένες μορφές του διατομίτη που χρησιμοποιούνται στο εμπόριο είναι οι εξής:

Φυσικό υλικό

Το ακατέργαστο μετάλλευμα αλέθεται, ξηραίνεται σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες και ταξινομείται για να αφαιρεθεί ξένη ύλη και για να παραγάγει ποικιλία από διαφορετικά σε μέγεθος σωματίδια. Αυτές οι φυσικές σκόνες, που αποτελούνται κυρίως από άμορφο πυρίτιο, είναι γενικά υπόλευκες στο χρώμα.

Αποτεφρωμένο υλικό

Αυτά τα προϊόντα παράγονται από το φυσικό υλικό με πύρωση ή συμπύκνωση, σε υψηλότερες θερμοκρασίες συνήθως πάνω 900° C αλλά κυμαίνονται από 400-1200 °C σε απλό κλίβανο ή περιστροφικό κλίβανο. Μετά την πύρωση, η διατομική γη υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία για την δημιουργία προϊόντων με επιλεγμένα μεγέθη σωματιδίων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενισχύσεις διηθητικών φίλτρων, ως πολυλειτουργικά υλικά πληρώσεως και ως συσσωματώματα για απορρόφηση υγρών από διαρροές κλπ. Κατά τη διάρκεια της πύρωσης οποιεσδήποτε οργανικές

ουσίες και πτητικές ουσίες απομακρύνονται και το χρώμα αλλάζει χαρακτηριστικά από υπόλευκο σε σκούρο ροζ, λόγω της οξείδωσης μετάλλων και κυρίως σιδήρου που περιέχονται στο φυσικό υλικό ως προσμίξεις.

Flux-αποτεφρωμένο υλικό

Αυτά τα προϊόντα παράγονται επίσης από το φυσικό υλικό με πύρωση σε περιστροφικό κλίβανο. Θερμοκρασίες $>900^{\circ}\text{C}$ εφαρμόζονται, με την παρουσία όμως χημικών αλάτων, συνήθως σόδας (ανθρακικό άλας νατρίου). Κατά τη διάρκεια της Flux-πύρωσης το μέγεθος των σωματιδίων των διατομιτών αυξάνεται περαιτέρω λόγω συσσώρευσης, και σε πολλές περιπτώσεις αποκτούν ανοικτό λευκό χρώμα ανάλογα με τις συνθήκες που επιλέγονται. Η περαιτέρω άλεση και ο διαχωρισμός αέρα ελέγχουν την τελική κατανομή μεγέθους μορίων για να παραγάγουν ενισχυμένα διηθητικά φίλτρα σχετικά υψηλής διαπερατότητας και εκλεπτυσμένα λευκά πολυσύνθετα υλικά πληρώσεως.

4.3 Αποτελέσματα της θερμικής επεξεργασίας στην δομή της επιφάνειας της διατομικής γης

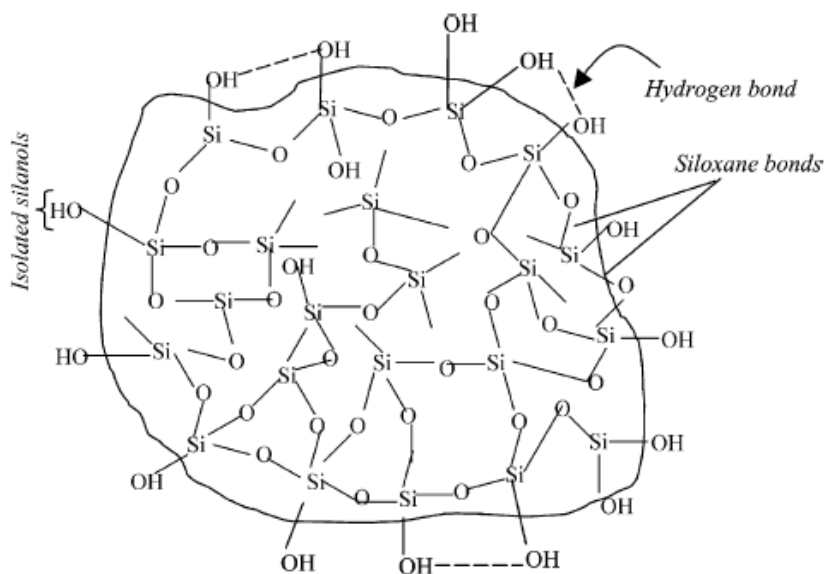
Ο κύριος όγκος των διατομιτών αποτελείται κυρίως από οπαλιοειδής πτυχές διατόμων. Από ορυκτολογική πλευρά, οι κόκκοι του ορυκτού αποτελούνται συνήθως από χαλαζία, άστριο, σμεκτίτη, μοσχοβίτη, μοντμοριλλονίτη, καολινίτη και ένυδρο μαρμαρυγία. Επίσης, στην συνολική μάζα περιέχονται σημαντικά ποσοστά άμορφου οξειδίου του πυριτίου, αργιλικά ορυκτά και νερό [7].

Σε σύγκριση με συνθετικούς άμορφους χαλαζίες (silicas), η δραστηριότητα των διατομιτών συνδέεται κυρίως με την παρουσία ενεργών θέσεων στην επιφάνειά τους. Οι ενεργές αυτές θέσεις ρυθμίζουν το φορτίο, την οξύτητα, την διαλυτότητα, την υδροφιλικότητα και τις διάφορες δεσμευτικές και ανταλλακτικές ικανότητες της επιφάνειας.

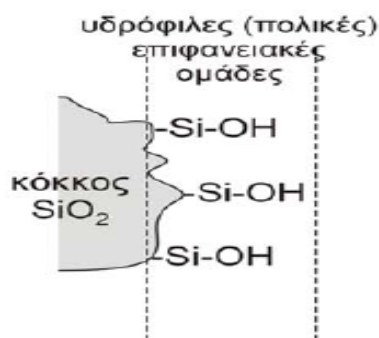
Το νερό κατέχει ιδιαίτερη θέση στην οπάλια δομή. Ένα μικρό μέρος του είναι δομικά συνδεδεμένο στο κρυσταλλικό πλέγμα κρυστάλλων χριστοβαλίτη που συνθέτουν το οπάλιο. Ένα μεγάλο μέρος όμως του νερού είναι προσροφημένο ή απορροφημένο από τριχοειδή αγγεία και

απομακρύνεται εύκολα κατά την διάρκεια θέρμανσης. Η διαδικασία αφαίρεσης του νερού είναι πολυσταδιακή, πράγμα που οφείλεται στην διαφορετική φύση των δεσμών που σχηματίζει με την οπάλια δομή.

Γενικά, στους διατομίτες, το δεσμευμένο με την οπάλια δομή νερό βρίσκεται και υπό την μορφή ενεργών ομάδων υδροξυλίου. Αυτές οι υδροξυλικές ομάδες αποτελούν πρωταρχικές ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του άμορφου οξειδίου του πυριτίου με το οποίο σχηματίζουν (i) απλούς δεσμούς $-\text{SiOH}$ (silanol groups), (ii) δίδυμους δεσμούς $-\text{Si}(\text{OH})_2$ (geminal silanol groups) καθώς επίσης και (iii) γειτονικούς δεσμούς υδρογόνου [8]. Επίσης, οι διατομίτες αποτελούνται από ομάδες $-\text{Si-O-Si}-$ (siloxane groups) με τα άτομα οξυγόνου στην επιφάνεια (Σχήμα. 4.1 [10]). Έτσι, οι ενεργές αυτές ομάδες προσδίδουν στο σύνολό τους ιονανταλλακτικές καθώς και πολικές-υδρόφιλες ιδιότητες στην επιφάνεια (Σχήμα. 4.2 [11]).



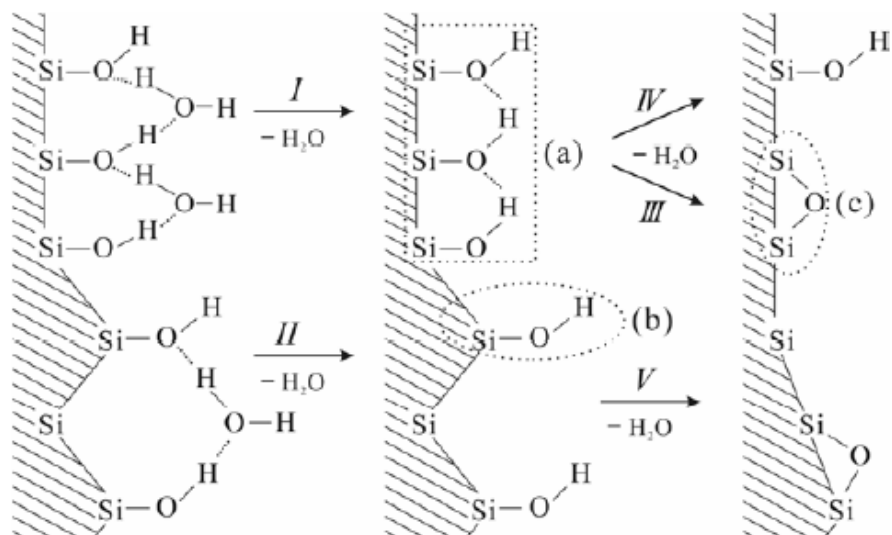
Σχήμα. 4.1. Δεσμοί των ομάδων $-\text{OH}$ στην επιφάνεια του διατομίτη.



Σχήμα. 4.2. Υδροφίλες ιδιότητες της επιφάνειας οξειδίου του πυριτίου.

Με την θερμική επεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες (400-850 °C), όπως έχει προαναφερθεί, απομακρύνεται το ροφημένο στην μάζα του διατομίτη νερό και σπάει μέρος των δεσμών υδρογόνου που συγκρατούν τις ομάδες OH στην επιφάνεια, οι οποίες απομακρύνονται μαζί με άλλες πτητικές ουσίες και οργανικά υπολείμματα. Με την πύρωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες (900° C - 1250° C) η δομή του διατομίτη ανακατατάσσεται λόγω της ολικής αφαίρεσης του νερού και των ομάδων υδροξυλίου από το οπάλιο και την αποκρυσταλλοποίησή του [9]. Στους 1100-1250 °C παρατηρείται θραύση του οπαλιοειδούς πυριτίου, σπάσιμο των δεσμών Si-O-Si και δημιουργία νέων (Σχήμα. 4.3 [7]) καθώς και δημιουργία διαφόρων μεταλλικών οξειδίων από την αποσύνθεση άλλων δευτερευόντων ορυκτών, που υπάρχουν στην μάζα του φυσικού υλικού. Αυτό σημαίνει ότι η θερμική επεξεργασία οδηγεί σε χημικά μη ομογενείς επιφάνειες σωματιδίων του διατομίτη.

Με την θερμική επεξεργασία σε σχετικά υψηλές και υψηλές θερμοκρασίες, αυξάνεται η φαινόμενη πυκνότητα της διατομικής γης, η αυτό-προσκόλληση των κόκκων, η μηχανική αντοχή και παρατηρείται μείωση της απορρόφησης νερού, πράγμα που σημαίνει αύξηση της υδροφοβικότητας του υλικού [8]. Επίσης, το pH του υδατικού διαλύματος διατομίτη αυξάνεται από περίπου 8 σε 9,5 (> 950 °C).



Σχήμα. 4.3. Διαδικασία αφυδάτωσης της διατομικής πυριτίας.

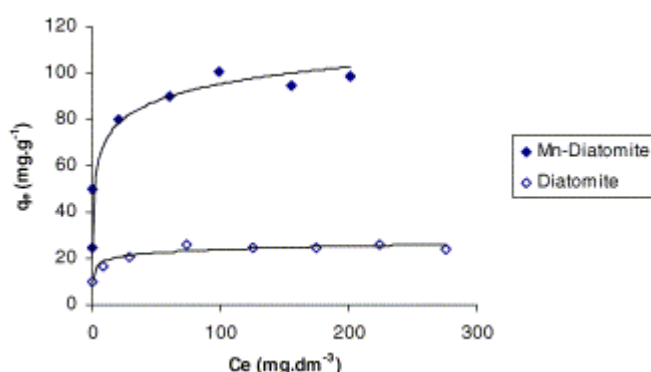
4.4 Χρήσεις διατομίτη ως προσροφητικό υλικό

Μια από τις πιο ισχυρές διεργασίες επεξεργασίας καθαρισμού ρυπασμένων υδάτων είναι η προσρόφηση. Εξαιτίας του χαμηλού σχετικά κόστους εφαρμογής σε σχέση με άλλες μεθόδους επεξεργασίας και της ελαχιστοποίησης ανεπιθύμητων και συχνά επικίνδυνων παραπροϊόντων που προκύπτουν από άλλες διεργασίες όπως η χημική οξείδωση, η προσρόφηση έχει καθιερωθεί και ως μια από τις πιο δημοφιλείς και ασφαλείς μεθόδους επεξεργασίας.

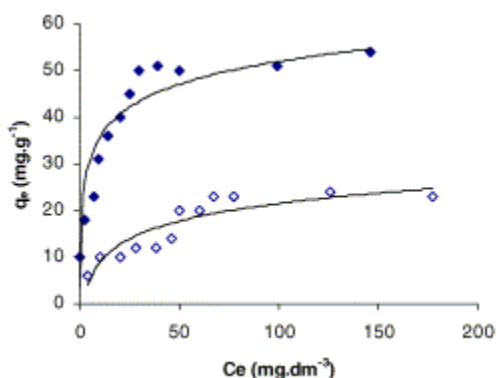
Το πιο δημοφιλές προσροφητικό που χρησιμοποιείται σήμερα με μεγάλη επιτυχία είναι ο ενεργός άνθρακας. Παρόλα αυτά όμως, ο ενεργός άνθρακας θεωρείται ένα ακριβό προσροφητικό, το οποίο κάνει πολλές φορές την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων ένα προκλητικό από οικονομική άποψη βήμα, ιδιαίτερα στις αναπτυσσόμενες χώρες. Έτσι, λόγω αυτού του γεγονότος έχουν γίνει διάφορες μελέτες που είχαν ως στόχο την αντικατάσταση του ενεργού άνθρακα με άλλα φυσικά και πιο οικονομικά προσροφητικά υλικά όπως είναι οι διατομίτες και η διατομική γη.

Οι Khraisheh et al. (2004) [12], εξέτασαν την χρήση διατομίτη και τροποποιημένου με οξείδιο του μαγγανίου διατομίτη (Mn-διατομίτη), για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υδάτινα απόβλητα. Διαποτίζοντας την επιφάνεια του διατομίτη με $0,38 \text{ g g}^{-1}$ οξείδιο του μαγγανίου, παρατηρήθηκε

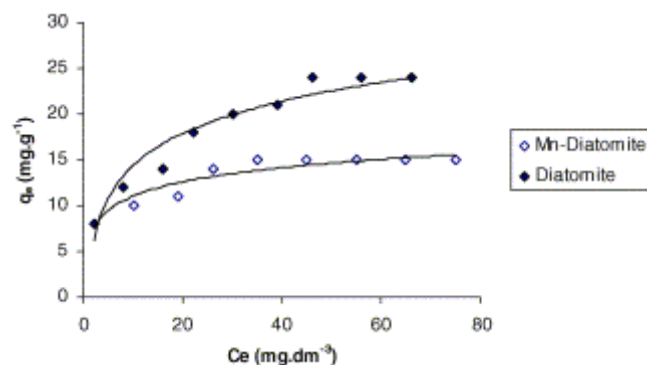
μια αύξηση της επιφάνειας του προσροφητή κατά 2.4 φορές περίπου. Μελέτες ισορροπίας απέδειξαν ότι ο Mn-διατομίτης παρουσίασε υψηλότερη ικανότητα απομάκρυνσης Pb^{2+} , Cu^{2+} και Cd^{2+} από το νερό σε σχέση με τον ανεπεξέργαστο διατομίτη (Διαγράμματα 4.1, 4.2 και 4.3). Επιπλέον, παρατηρήθηκε ότι η προσροφητική ικανότητα του Mn-διατομίτη αυξήθηκε, μειώνοντας την ποσότητα των οξειδίων του μαγγανίου που τοποθετήθηκαν στην επιφάνεια. Με ηλεκτρονική μικροσκόπηση που έγινε στα δείγματα του διατομίτη και του Mn-διατομίτη, μελετήθηκε η δομή του διατομίτη πριν και μετά την επεξεργασία με οξείδιο του μαγγανίου. Τέλος, μέσω της κινητικής της προσρόφησης επιβεβαιώθηκε η αποτελεσματικότητα της χημικής επεξεργασίας με μαγγάνιο, η οποία βελτίωσε εξίσου σημαντικά τις διηθητικές δυνατότητες του διατομίτη (Πίνακας 4.1).



Διάγραμμα 4.1. Ισόθερμη προσρόφησης Pb^{2+} στον διατομίτη και Mn-διατομίτη. Πειραματικές συνθήκες: Μάζα=0.050 g, Όγκος διαλύματος=50 ml, $T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$, Χρόνος ισορροπίας =21 h, $pH(\text{αρχικό})=4$ [12].



Διάγραμμα 4.2. Ισόθερμη προσρόφησης Cu^{2+} στον διατομίτη και Mn-διατομίτη. Πειραματικές συνθήκες: Μάζα=0.050 g, Όγκος διαλύματος=50 ml, $T=23\text{ }^{\circ}\text{C}$, Χρόνος ισορροπίας =21 h, $pH(\text{αρχικό})=4$ [12].



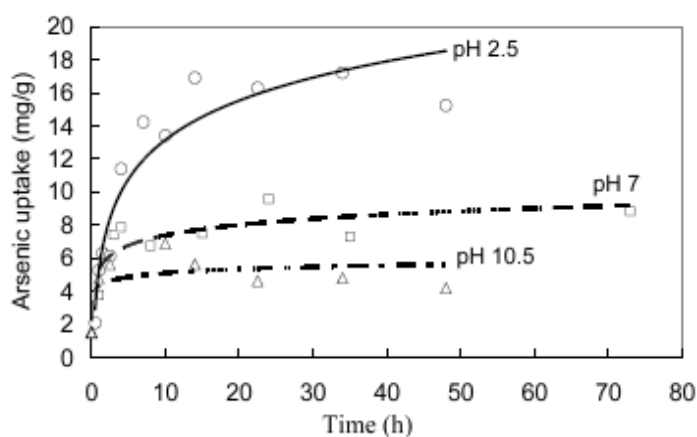
Διάγραμμα 4.3. Ισόθερμη προσρόφησης Cd^{2+} στον διατομίτη και Mn-διατομίτη. Πειραματικές συνθήκες: Μάζα=0.050 g, Όγκος διαλύματος=50 ml, $T=23^\circ\text{C}$, Χρόνος ισορροπίας=21 h, pH(αρχικό)=4 [12].

Πίνακας 4.1 Σταθερές ισόθερμης Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} στον διατομίτη και Mn-διατομίτη [12].

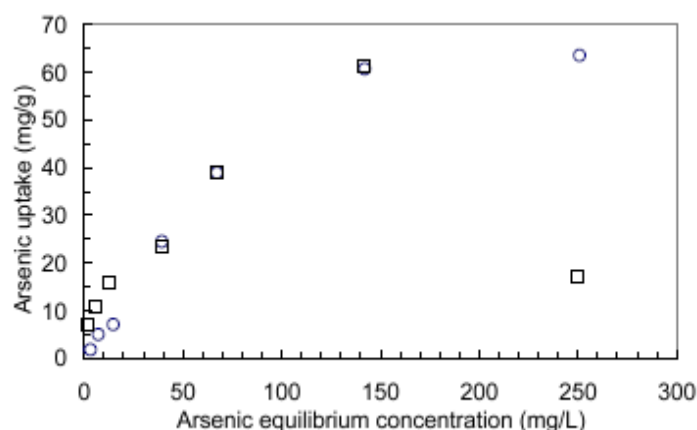
Metal	Q (mg g ⁻¹)	a (dm ³ mg ⁻¹)	K_L (dm ³ g ⁻¹)	$R_L (\times 10^{-3})$	r^2
Diatomite					
Pb^{2+}	24.94	1.04	25.91	0.13	0.997
Cu^{2+}	27.55	0.04	1.03	4.8	0.940
Cd^{2+}	16.08	0.22	3.56	2.8	0.993
Mn-diatomite					
Pb^{2+}	99.00	0.52	51.28	0.065	0.998
Cu^{2+}	55.56	0.18	9.88	0.51	0.996
Cd^{2+}	27.86	0.10	2.64	4.2	0.979

Οι Chia-Cheng Wu et al. (2005) [13], εξέτασαν την χρήση ενός επιφανειακά τροποποιημένου διατομίτη για την απομάκρυνση αρσενικού (As) από το νερό. Το προσροφητικό αυτό χρησιμοποιήθηκε με σκοπό να αντικαταστήσει άλλες υπάρχουσες μεθόδους επεξεργασίας όπως είναι ο χημικός διαχωρισμός και ο διαχωρισμός με μεμβράνες, οι οποίες έχουν ως κυριότερα μειονεκτήματα την παραγωγή τοξικής λάσπης και το πολύ υψηλό κόστος, αντίστοιχα. Ο αποτεφρωμένος (calcined) διατομίτης επιλέχθηκε ως υλικό, λόγω της υψηλής του διαπερατότητας και στην συνέχεια τροποποιήθηκε με υδροξείδιο του σιδήρου υπό θερμοκρασία δωματίου. Ο ανεπεξέργαστος διατομίτης και τα επεξεργασμένα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν και ελέγχθηκαν για την προσροφητική τους ικανότητα. Η σκόνη του διατομίτη και του αποτεφρωμένου διατομίτη (650-850 °C)

χαρακτηρίστηκαν ως εξαιρετικά πορώδη. Η δομή των πόρων παρέμεινε σχεδόν ανεπηρέαστη ακόμα και όταν ο περιεχόμενος σίδηρος και η επιφάνεια αυξήθηκαν σημαντικά μετά την τροποποίηση. Επιπλέον, η μελέτη έδειξε πως ο τροποποιημένος διατομίτης φαίνεται να έχει καλύτερη προσροφητική ικανότητα για χρόνο ισορροπίας 15 ώρες, προσροφώντας 15mg As / gr διατομίτη σε pH 2,5 (Διάγραμμα 4.4) σε σύγκριση με τον ανεπεξέργαστο, ο οποίος προσροφά 1,98mg As / gr. Οι ισόθερμες προσρόφησης δείχνουν να ταιριάζουν ικανοποιητικά με τα μοντέλα ισόθερμων του Freundlich και Langmuir με τιμές R^2 από 0,947 ως 0.988. Τέλος, συμπεράθηκε ότι, λόγω του μεγάλου πορώδους, της σταθερότητας του και της εύκολης αναγέννησής του (μεταβάλλοντας τις τιμές του pH στην βασική περιοχή και επαναλαμβάνοντας την διαδικασία τροποποίησης), ο επιφανειακά τροποποιημένος διατομίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως προσροφητικό φίλτρο σε συστήματα σταθερής κλίνης για την απομάκρυνση αρσενικού από ρυπασμένα ύδατα.

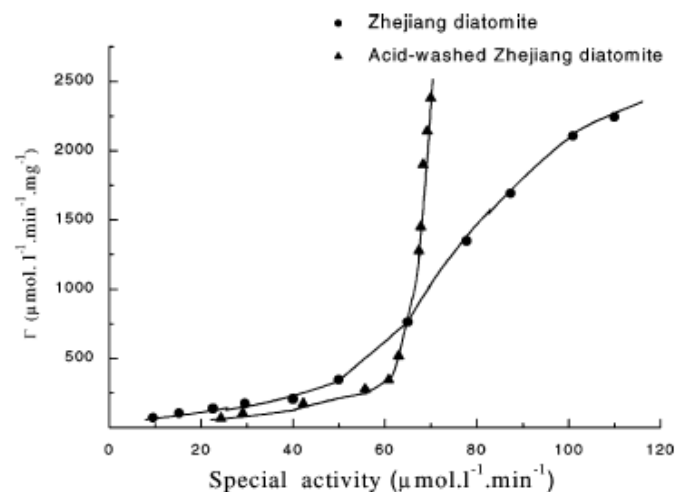


Διάγραμμα 4.4. Κινητική προσρόφησης του As στον τροποποιημένο διατομίτη για διάφορες τιμές pH (αρχική συγκέντρωση As: 10 mg/L) [13].

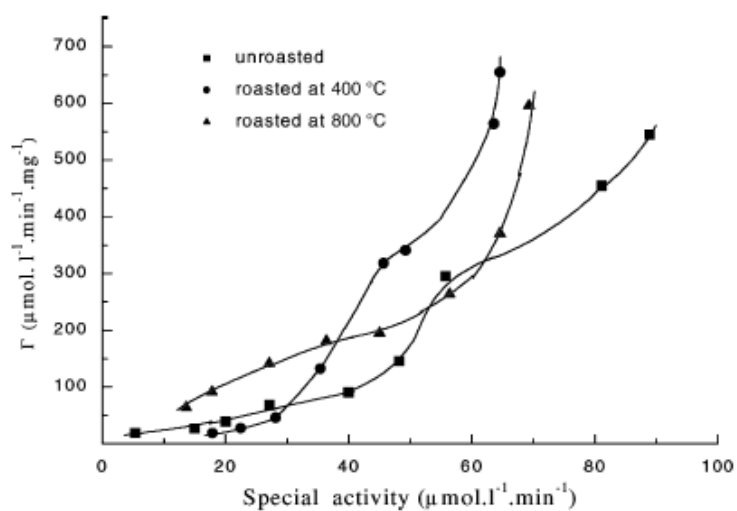


Διάγραμμα 4.5. Ισόθερμες προσρόφησης του As στον τροποποιημένο διατομίτη για pH 7 (○) και pH 2 (□) (Χρόνος 24 hr) [13].

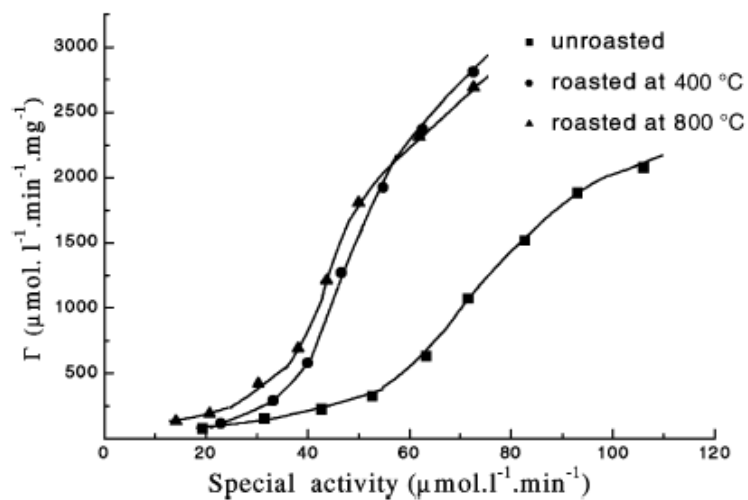
Οι Y. Yang et al. (2003) [14], μελέτησαν τις ιδιότητες προσρόφησης της ουροκινάσης (μιας σημαντικής φαρμακευτικής ουσίας η οποία μπορεί να υποστεί εμπλουτισμό μέσω της προσρόφησης της από διάλυμα ουρίας), στην επιφάνεια δύο τοπικών διατομιτών από τις περιοχές Zhejiang και Jilin της Κίνας. Οι δύο διατομίτες υπέστησαν τροποποίηση με θέρμανση στους 400, 800, 950 και 1150 °C ενώ ο Zhejiang-διατομίτης υπέστη και τροποποίηση με πλύση οξέος (υδροχλωρικού οξέος) για εξευγενισμό. Ένα από τα συμπεράσματα της εργασίας αυτής είναι ότι, η θέρμανση του διατομίτη σε υψηλές θερμοκρασίες >900 °C, προκαλεί μείωση της επιφάνειάς του και μηδενισμό του μικροπορώδους, με αποτέλεσμα η προσρόφηση να λαμβάνει χώρα μόνο στην εξωτερική επιφάνεια του διατομίτη και έτσι να παρατηρείται μείωση της προσροφητικής του ικανότητας (Πίνακας 4.2). Τέλος παρατηρήθηκε ότι με την θέρμανση στους 400 °C, οι ισοηλεκτρικές τιμές της επιφάνειας του διατομίτη μειώθηκαν στο ελάχιστο και η προσροφηθείσα ποσότητα της ουροκινάσης έφτασε την μέγιστη τιμή της. Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα διαγράμματα ισόθερμων προσρόφησης της ουροκινάσης στα δείγματα των διατομιτών.



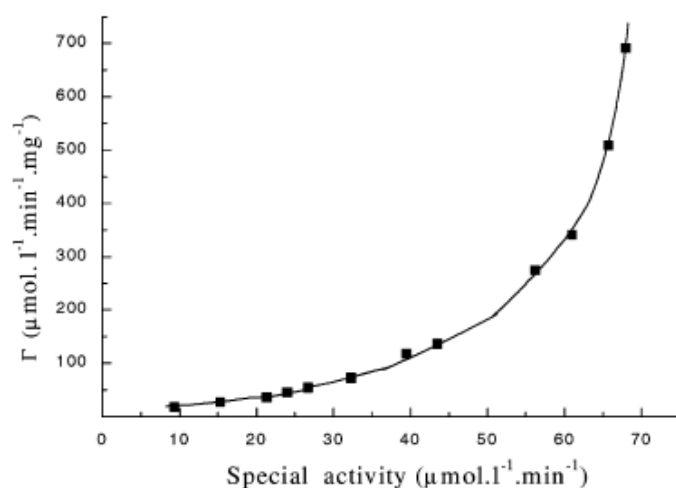
Διάγραμμα 4.6. Ισόθερμες προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια των διατομιτών [14].



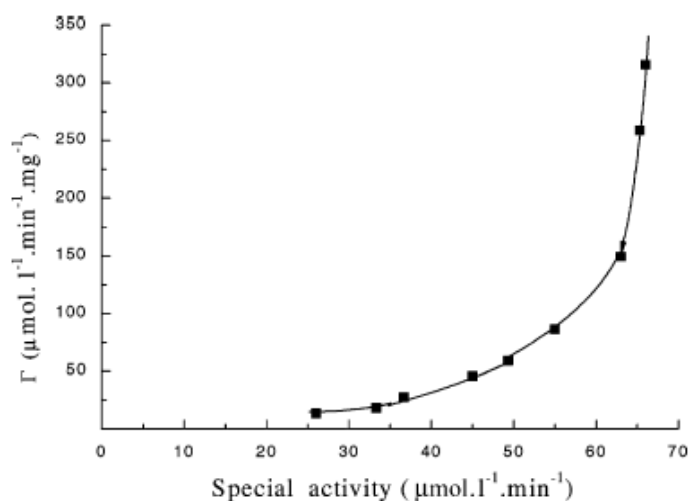
Διάγραμμα 4.7. Ισόθερμες προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Jilin διατομίτη [14].



Διάγραμμα 4.7. Ισόθερμες προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Zhejiang διατομίτη [14].



Διάγραμμα 4.8. Ισόθερμη προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Zhejiang διατομίτη πυρωμένου στους 950°C [14].



Διάγραμμα 4.8. Ισόθερμη προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Jilin διατομίτη πυρωμένου στους 950°C [14].

Πίνακας 4.2. Ισοηλεκτρικές τιμές της επιφάνειας (IEP) των διατομιτών και ποσότητες της προσροφημένης ουροκινάσης [14].

Roast temperature (°C)	Zhejiang diatomite		Acid-washed Zhejiang diatomite		Jilin diatomite	
	IEP	Γ^a ($\mu\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$)	IEP	Γ^a ($\mu\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$)	IEP	Γ^a ($\mu\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$)
Unroasted	1.93	760	2.40	620	1.84	407
400	1.85	2430	1.92	2600	1.94	800
800	1.97	2370	1.95	1380	2.01	400
950	1.96	500	—	—	2.08	180
1150	2.52	51.6	2.19	44.9	2.10	37.0

^a Γ of equilibrium concentration at 65 $\mu\text{mol l}^{-1} \text{ min}^{-1} \text{ mg}^{-1}$.

Οι R. A. Shawabkeh, M.F. Tutunji (2003) [15], παρουσίασαν μια μελέτη της προσρόφησης μιας βασικής χρωστικής, κυανού του μεθυλενίου (methylene blue, MB), από υδατικό διάλυμα σε διατομική άργιλο (διατομίτη). Στην εργασία αυτή ερευνήθηκε η επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης, του μεγέθους των σωματιδίων και της ταχύτητας της ανάδευσης των δειγμάτων στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης (Διαγράμματα 4.9, 4.10, 4.11). Οι ισόθερμες προσρόφησης που προέκυψαν από διάφορες θερμοκρασίες διαλυμάτων, αποκάλυψαν μια μη αντιστρεπτή προσρόφηση της χρωστικής στον διατομίτη με ικανότητα συγκράτησης 42 mmol χρωστικής / 100 gr διατομίτη σε ισορροπία η οποία επήλθε μέσα στα πρώτα 10 λεπτά. Η τιμή αυτή αυξήθηκε ελάχιστα με την άνοδο της θερμοκρασίας του διαλύματος. Για την καλύτερη εξήγηση της μη αντιστρεπτής προσρόφησης προτάθηκε μια εξίσωση προσρόφησης η οποία ταίριαζε καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα σε σχέση με τις ισόθερμες του Langmuir και του Freundlich. Η εξίσωση αυτή επιλέχθηκε μετά από δοκιμή δύο απλοποιημένων μοντέλων κινητικών εξισώσεων, της ψευδο-πρώτης τάξης και ψευδο-δεύτερης τάξης που χρησιμοποιήθηκαν για να εξηγήσουν το μηχανισμό της προσρόφησης του MB στην επιφάνεια του διατομίτη, με το πρώτο να ταιριάζει καλύτερα στα πειραματικά δεδομένα.

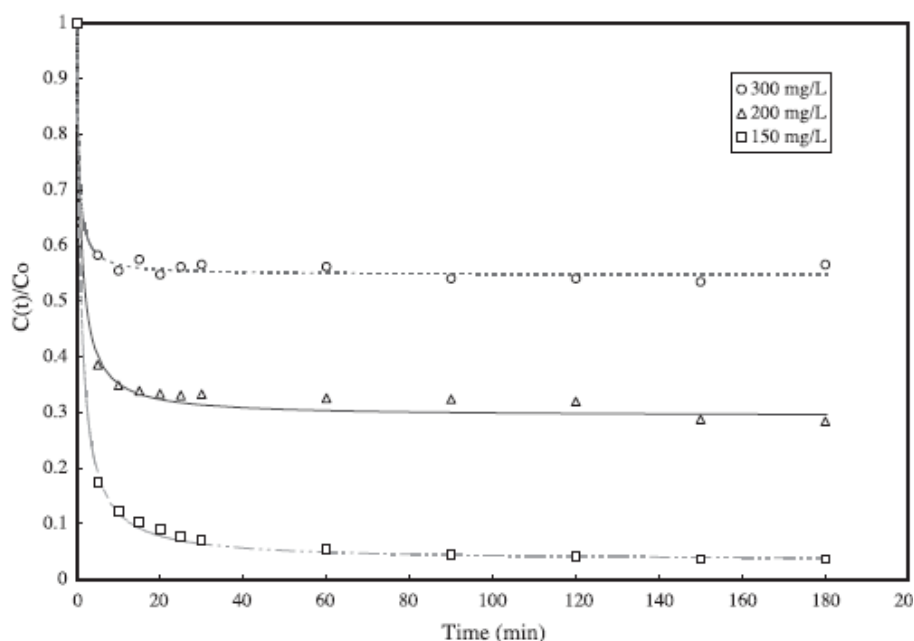
Για την κινητική μελέτη προσρόφησης η αρχική συγκέντρωση του MB, η συγκέντρωσή του διατομίτη στο διάλυμα, το μέγεθος των σωματιδίων του και η ταχύτητα ανάδευσης κρατήθηκαν σταθερά, με τιμές 0,26 mmol/L, 0.95 g/L, <63 μ m και 200 rpm, αντιστοίχως. Το πείραμα έδειξε ότι ο χρόνος που απαιτείται για 90% απομάκρυνση ήταν λιγότερο από 10 λεπτά. Επίσης παρατηρήθηκε ότι, μεταβάλλοντας την αρχική συγκέντρωση του MB από 0,4 ως 0,8 mmol/L, αυξήθηκε ο ανταγωνισμός των μορίων του MB για τις ενεργές θέσεις του προσροφητή με αποτέλεσμα να προσροφάται μεγαλύτερη ποσότητα ανά γραμμάριο διατομίτη. Ακόμη στην μελέτη αυτή παρατηρήθηκε ότι αυξάνοντας την μάζα του διατομίτη από 0,85 ως 2,55 gr, αυξάνεται η διαθέσιμη επιφάνεια προσρόφησης ανά μονάδα όγκου του διαλύματος και έτσι προσροφάται μεγαλύτερη ποσότητα του MB από το διάλυμα σε συγκεκριμένο χρόνο. Παρόλα αυτά όμως όσο αυξανόταν η μάζα του διατομίτη πάνω από την τιμή 1,27 gr, τόσο μικρότερη ήταν η τιμή της

φόρτισης q_e , λόγω της διαθεσιμότητας περισσότερων θέσεων προσρόφησης για συγκεκριμένη συγκέντρωση διαλύματος. Οι τιμές του q_e , από 38,7 mmol/100 gr διατομίτη μειώθηκαν σε 17,8 mmol/100 gr διατομίτη (Πίνακας 4.3).

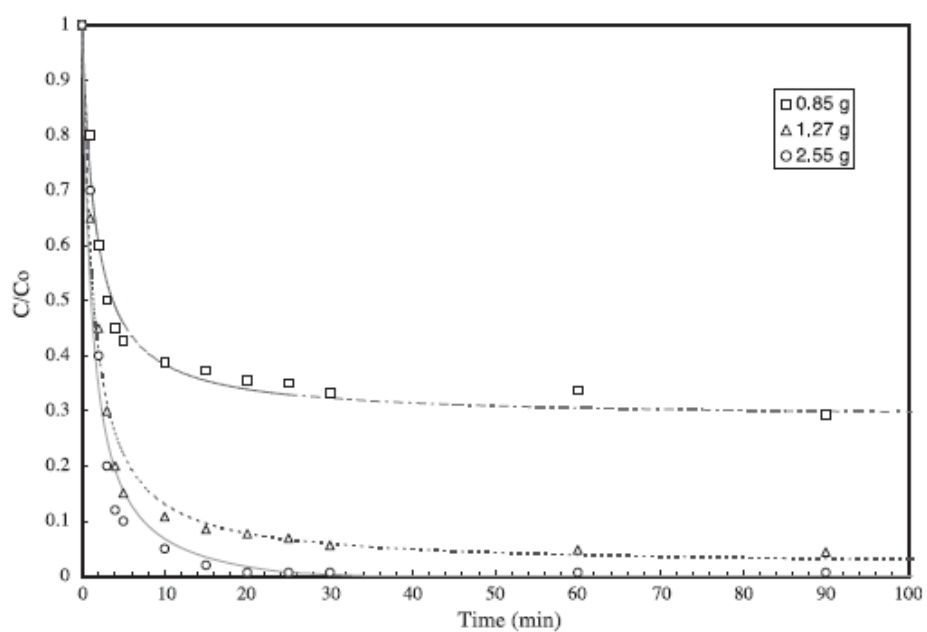
Τέλος, η μελέτη έδειξε ότι μειώνοντας το μέγεθος των σωματιδίων του διατομίτη από 500 σε 45 μm , αυξήθηκε ο ρυθμός προσρόφησης του MB με αύξηση της φόρτισης q_e από 13,3 σε 27,8 mmol/100 gr. (Πίνακας 4.3).

Πίνακας 4.3. Παράμετροι της κινητικής προσρόφησης του συστήματος κυανού του μεθυλενίου-Διατομίτη [15].

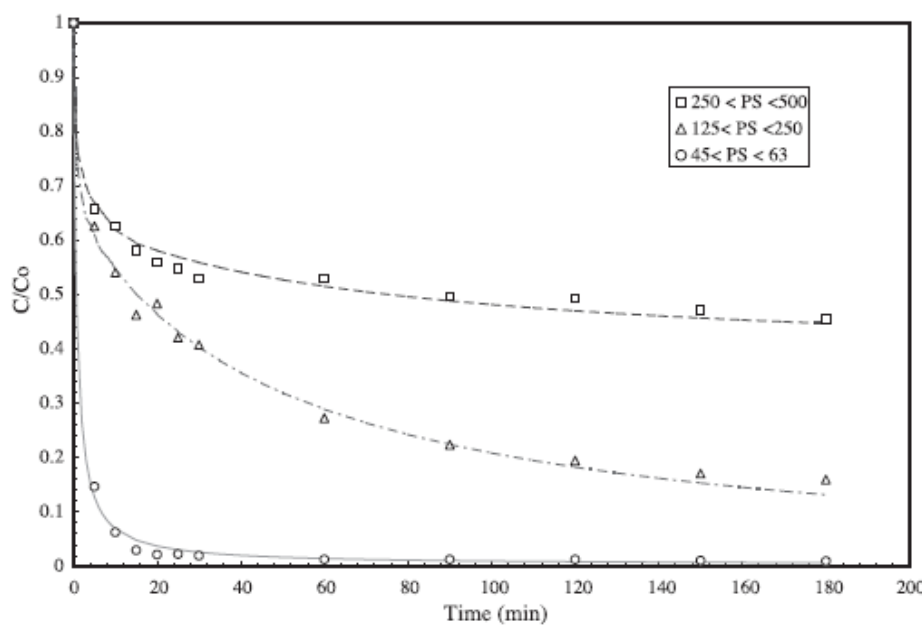
Effect	Value	q_e (mmol/100 g)	k_1 (l/g s)
Initial	40.1	40.1	0.15
concentration (mmol/l)	53.5	40.1	0.16
	80.2	40.1	0.18
Mass of diatomite (g)	0.85	38.8	0.05
	1.27	34.2	0.12
	2.55	17.7	0.4
Agitation speed (rpm)	100	28.1	0.15
	200	28.1	0.5
	300	28.1	0.5
Particle size (μm)	45–63	27.8	0.015
	250–500	17.4	0.015
	>500	13.4	0.015



Διάγραμμα 4.9. Επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου (MB) [15].

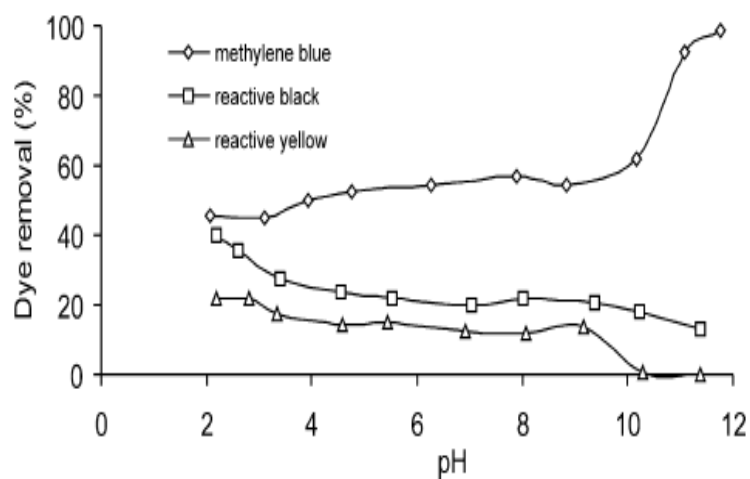


Διάγραμμα 4.10. Επιρροή της μάζας του διατομίτη στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου (MB) [15].



Διάγραμμα 4.11. Επιρροή του μεγέθους σωματιδίων του διατομίτη στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου (MB) [15].

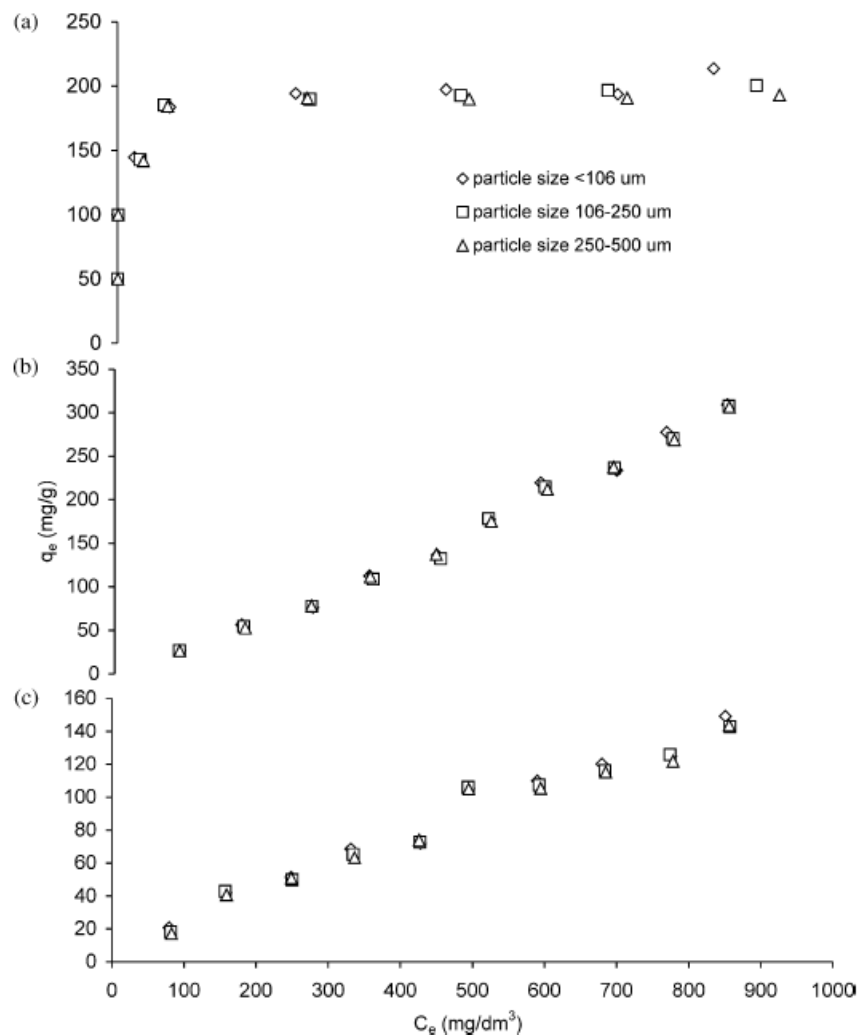
Οι M.A. Al-Ghouti et al. (2003) [10], μελέτησαν την δυνατότητα χρήσης του διατομίτη για την απομάκρυνση προβληματικών ενεργών χρωστικών όπως το ενεργό μαύρο (RB) και ενεργό κίτρινο (RY), καθώς και βασικών χρωστικών από λύματα υφαντουργίας όπως το κυανό του μεθυλενίου (MB). Ερευνήθηκαν τα φυσικά χαρακτηριστικά του διατομίτη όπως το pH, pH_{zpc} και η επιφάνεια, η FTIR (Fourier transform infrared) και η SEM (scanning electron microscopy). Η επιφάνεια του διατομίτη βρέθηκε $27,80 \text{ m}^2/\text{gr}$ και το pH_{zpc} εκτιμήθηκε για τιμή του pH διαλύματος 5,4. Τα αποτελέσματα υποδεικνύουν ότι το επιφανειακό φορτίο του διατομίτη μειώθηκε όταν αυξήθηκε το pH του διαλύματος με την μέγιστη απομάκρυνση του MB από το υδατικό διάλυμα να συμβαίνει σε βασικό pH (περίπου 10 με 11) (Διάγραμμα 4.12). Οι ισόθερμες προσρόφησης του MB, του RB και του RY κατασκευάστηκαν για διάφορες τιμές pH, αρχικής συγκέντρωσης χρωστικών και μεγέθους σωματιδίων. Τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν στα μοντέλα του Langmuir, του Freundlich και του Henry. Η μελέτη υπέδειξε ότι στην προσρόφηση χρωστικών σε διατομίτη, σημαντικό ρόλο παίζουν οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και προτάθηκε ένα προσχέδιο του μηχανισμού προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου στον διατομίτη. Τα αποτελέσματα δείχνουν μια σημαντική αποτελεσματικότητα του διατομίτη στην απομάκρυνση του MB με μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση 99.9 % από υδατικό διάλυμα με αρχική συγκέντρωση 100 mg/dm^3 , ενώ για τις χρωστικές RB και RY η αποτελεσματικότητα του διατομίτη ήταν μικρότερη (Πίνακας 4.4). Γενικά, η δραστηριότητα των παραπάνω χρωστικών με τον διατομίτη είχε την εξής σειρά: MB > RB > RY. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης των χρωστικών στον διατομίτη διαπιστώθηκε μετά από χρόνο ισορροπίας 48 ωρών και παρατηρήθηκε ότι το μέγεθος των σωματιδίων δεν είχε ιδιαίτερη επιρροή στην αποτελεσματικότητα της προσρόφησης σε αντίθεση με το pH (Διαγράμματα 4.13.a-c).



Διάγραμμα 4.12. Επιρροή του pH στην απομάκρυνση των MB, RB και RY μέσω προσρόφησης σε διατομίτη. Πειραματικές μεταβλητές: Αρχική συγκέντρωση MB=200mg/dm³, αρχική συγκέντρωση RB και RY=50mg/dm³, μάζα διατομίτη=0,05g, όγκος διαλύματος=50cm³, θερμοκρασία=20°C, μέγεθος σωματιδίων=106-250μm, χρόνος ισορροπίας=48hr και ταχύτητα ανάδευσης=125rpm [10].

Πίνακας 4.4. Επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης των χρωστικών στην % απομάκρυνσή τους μέσω της προσρόφησης σε διατομίτη [10].

Dye	Concentration (mg/dm ³)									
Methylene blue	50	100	150	200	250	300	350	400		
Dye removal (%)	100	99.9	95.3	92.7	76.0	64.3	56.2	50.1		
Reactive black	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Dye removal (%)	26.8	27.3	25.9	27.2	26.5	29.7	30.7	29.5	30.1	30.76
Reactive yellow	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Dye removal (%)	18.9	21.4	16.7	16.3	14.6	17.7	15.4	14.5	14.0	14.28

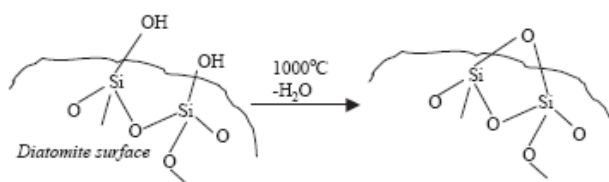


Διάγραμμα 4.13.α-γ. Ισόθερμες προσρόφησης των χρωστικών σε διατομίτη για διάφορα μεγέθη σωματιδίων. (α)-MB, (β)-RB και (γ)-RY. Πειραματικές συνθήκες: pH=11, 3, 3, αντιστοίχως, αρχική συγκέντρωση MB=200mg/dm³, αρχική συγκέντρωση RB και RY=50mg/dm³, μάζα διατομίτη=0,05g, όγκος διαλύματος=50cm³, θερμοκρασία=20°C, χρόνος ισορροπίας=48hr και ταχύτητα ανάδευσης=125rpm [10].

Οι M.A.M. Khraisheh et al. (2005) [16], μελέτησαν την απομάκρυνση των χρωστικών, κυανού του μεθυλενίου (MB), ενεργού μαύρου (RB) και ενεργού κίτρινου (RY) από υδατικό διάλυμα με χρήση φυσικού ανεπεξέργαστου διατομίτη και αποτεφρωμένου (calcined) στους 980 °C διατομίτη. Οι μελέτες αυτές αποδεικνύουν την σημασία των διαφορών λειτουργικών-ενεργών ομάδων στον μηχανισμό της προσρόφησης σε διατομίτη και τον ρόλο της κατανομής των πόρων στην προσρόφηση των χρωστικών. Οι ισόθερμες προσρόφησης του Henry και του Freundlich (Πίνακας 4.6), χρησιμοποιήθηκαν για την μοντελοποίηση της συμπεριφοράς

της προσρόφησης, η οποία ήταν εξαρτημένη από το pH του διαλύματος. Η απομάκρυνση των ιονισμένων ενεργών ομάδων από την επιφάνεια του διατομίτη αύξησε την τιμή του pH_{zpc} από 5,4 σε 7,7. Οι αναλύσεις FTIR, SEM και XRD (X-ray Diffraction) δείξαν σημαντική μείωση των χαρακτηριστικών Si-OH κορυφών μετά την πύρωση στους 980 °C. Η απομάκρυνση των ομάδων υδροξυλίου από την επιφάνεια του διατομίτη οδήγησε σε μείωση της προσρόφησης (Διάγραμμα 4.14). Ήταν εμφανές από το pH και τις αναλύσεις των υπέρυθρων φασμάτων, ότι ο μηχανισμός της προσρόφησης του MB και RY διέφερε από αυτόν του RB.

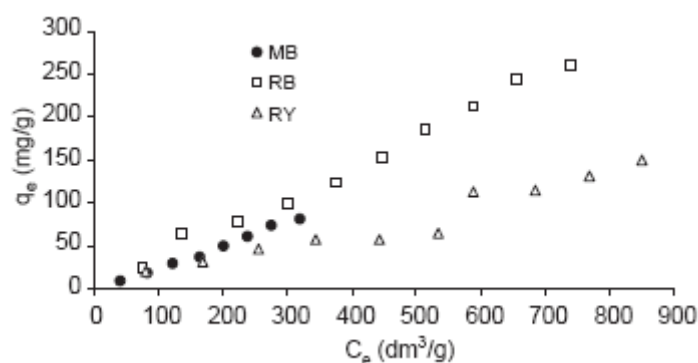
Τα αποτελέσματα της μελέτης δείξαν ότι ο αποτεφρωμένος διατομίτης παρουσίασε ανεπαρκή ικανότητα προσρόφησης των χρωστικών (Πίνακας 4.5) και αυτό γιατί οι περισσότερες ομάδες υδροξυλίου που βρίσκονται αρχικά στον φυσικό διατομίτη, απομακρύνθηκαν με την πύρωση. Έτσι προέκυψε το συμπέρασμα ότι οι ομάδες σιλανόλης (Si-OH) είναι οι κυρίαρχες λειτουργικές-ενεργές ομάδες που είναι υπεύθυνες για το μεγαλύτερο μέρος της προσρόφησης των χρωστικών στον διατομίτη, ιδιαίτερα για τα μόρια του MB. Παρόλα αυτά, βρέθηκε ότι και οι πόροι του διατομίτη παίζουν σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση των χρωστικών ουσιών. Η διαδικασία της τροποποίησης με πύρωση του φυσικού διατομίτη άλλαξε την επιφάνεια, το πορώδες, τις ιδιότητες διάχυσης και την πρόσβαση στα εσωτερικά σημεία του, με αποτέλεσμα να επηρεαστεί η απόδοση της προσρόφησης. Μετά την πύρωση στους 980 °C παρατηρήθηκε σημαντική αλλαγή στις ιδιότητες της επιφάνειας και του μικροπορώδους του διατομίτη. Ο συνολικός όγκος των μικροπόρων από 0,022 μειώθηκε σε 0 cm^3/gr (Πίνακας 4.8) ενώ παρατηρήθηκε και μεγάλη μείωση της επιφάνειας από 54,38 σε 0,35 m^2/gr (Πίνακας 4.7). Αντίστοιχα, η απομάκρυνση των ενεργών ομάδων (-OH) από την επιφάνεια του διατομίτη, λόγω της πύρωσης, είχε ως αποτέλεσμα να αποκτήσει η επιφάνεια ισχυρότερες υδροβοβικές ιδιότητες (Σχήμα 4.4).



Σχήμα 4.4. Αναπαράσταση των υδρόφοβων χαρακτηριστικών του αποτεφρωμένου στους 980°C διατομίτη [16].

Πίνακας 4.5. Προσροφητικές ικανότητες του φυσικού και αποτεφρωμένου διατομίτη για τα MB, RB και RY, σύμφωνα με την εξίσωση Freundlich, για αρχική συγκέντρωση ισορροπίας $C_0=100\text{mg/dm}^3$ [16].

Dye	Adsorption capacity (mg/g)	
	Raw	Calcined
MB	81.09	19.42
RB	25.78	28.35
RY	20.12	16.99



Διάγραμμα 4.14. Ισόθερμες προσρόφησης των MB, RB και RY στον αποτεφρωμένο διατομίτη. Πειραματικές συνθήκες: $\text{pH}=11$, 3, 3 αντιστοίχως, μάζα διατομίτη=0,05g, όγκος διαλύματος=50cm³, χρόνος ισορροπίας=48hr και ταχύτητα ανάδευσης=125rpm [16].

Πίνακας 4.6. Παράμετροι Henry και Freundlich των ισόθερμων προσρόφησης των MB, RB και RY στον αποτεφρωμένο διατομίτη [16].

Dye	K_F (mg/g)	$1/n$	Equation	R^2	Capacity ^a (mg/g)	k_H (dm ³ /g)
MB	0.20	1.042	$\log q_e = -0.700 + 1.042 \log C_e$	0.97	19.42	0.26
RB	0.41	0.980	$\log q_e = -0.387 + 0.980 \log C_e$	0.97	28.35	0.36
RY	0.40	0.855	$\log q_e = -0.398 + 0.855 \log C_e$	0.98	16.99	0.17

Πίνακας 4.7. Ειδική επιφάνεια φυσικού και αποτεφρωμένου διατομίτη [16].

Adsorbent	P/P_0 range of linearity	Surface area ^a (S_{BET}) (m ² /g)	V_m^b (cm ³ /g)	c^b
Diatomite	0.056–0.25	54.38	0.0156	159.5
Calcined diatomite	0.05–0.021	0.35	1.0×10^{-4}	95.1

Πίνακας 4.7. Κατανομή πόρων φυσικού και αποτεφρωμένου διατομίτη [16].

Adsorbent	Micropore volume (cm ³ /g)	Micropore area (m ² /g)	Mesopore volume (cm ³ /g)	Mesopore area (external surface area) (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore radius (nm)	Content of micro–mesopores	
							Micropores (%)	Mesopores (%)
Diatomite	0.022	33.161	0.0403	21.22	0.0623	2.290	35.3	64.7
Calcined diatomite	0	0	0.0014	0.35	0.0014	7.824	0	100

Οι σημαντικότερες μέχρι τώρα χρήσεις του διατομίτη ως προσροφητικό υλικό, όπως συμπεραίνεται από τα παραπάνω, αφορούν κυρίως στην προσρόφηση ουσιών μέσω ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ της επιφάνειας του διατομίτη και των προσροφούμενων ουσιών. Επίσης, συμπεραίνεται ότι είναι δυνατή η εύκολη τροποποίηση της επιφάνειας των διατομιτών με διάφορες δραστικές ουσίες, εκτός των είδη υπαρκτών ενεργών ομάδων ΟΗ που υπάρχουν στον φυσικό διατομίτη, οι οποίες προσδίδουν μια επιπλέον δραστικότητα στην επιφάνεια, ενισχύοντας το συγκεκριμένο είδος προσρόφησης. Τέλος, είναι φανερό πως η θερμική επεξεργασία του διατομίτη σε υψηλές θερμοκρασίες, προσδίδει μεν υδρόφοβο χαρακτήρα στην επιφάνειά του με την απομάκρυνση των ομάδων ΟΗ, αλλά μειώνει σημαντικά το πορώδες και την ενεργό επιφάνεια, επηρεάζοντας αρνητικά την προσρόφηση διαφόρων ενεργών ουσιών όπως χρωστικές και βαρέα μέταλλα, για τα οποία ο κύριος μηχανισμός απομάκρυνσής τους από υδατικά λύματα είναι η ηλεκτροστατική έλξη, από την αρνητικά συνήθως φορτισμένη επιφάνεια του διατομίτη.

5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Αναλύσεις προσροφητικού υλικού

5.1.1 Πετρογραφική - Ορυκτολογική - Χημική ανάλυση

Στη συγκεκριμένη εργασία ως προσροφητικό υλικό χρησιμοποιήθηκε διατομική άργιλος από την περιοχή Κοζάνης. Τρία δείγματα ελήφθησαν από τρία διαφορετικά σημεία και στη συνέχεια αναλύθηκαν πετρογραφικά, ορυκτολογικά και χημικά στον τομέα Ορυκτολογίας-Πετρολογίας-Κοιτασματολογίας του τμήματος Γεωλογίας του Αριστοτέλειου Πανεπιστημίου Θεσσαλονίκης.

Τα δείγματα παρουσιάζουν γεώδη υφή, έχουν τεφροπράσινο χρώμα, περιέχουν ζωικά και φυτικά απολιθώματα και είναι ελαφριά, εξαιτίας της μεγάλης συμμετοχής αργιλικών ορυκτών συστατικών, που έχουν σχετικά μικρό ειδικό βάρος.

Σύμφωνα με την πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε, ποσότητα περίπου 5 gr από το κάθε δείγμα ξηράθηκε σε θερμοκρασία 105°C για 12 ώρες. Στη συνέχεια κάθε δείγμα κονιοποιήθηκε σε αχάτινο γουδί για περίπου 2 λεπτά για αποσυσσωμάτωση και ομογενοποίηση. Από μέρος του κάθε κονιοποιημένου, αλλά ακατέργαστου χημικά ολικού δείγματος, ετοιμάστηκαν τυχαία προσανατολισμένα παρασκευάσματα (κόνεως), που υποβλήθηκαν σε ακτινογραφική εξέταση για ποιοτικό και ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών συστατικών τους.

Χρησιμοποιήθηκε ακτινοβολία ακτίνων-Χ χαλκού και φίλτρο νικελίου σε περιθλασίμετρο τύπου PHILIPS με περιοχή σάρωσης 3-43° 2θ. Για τον ημιποσοτικό προσδιορισμό των ορυκτών συστατικών χρησιμοποιήθηκαν οι μέθοδοι των Schultz (1964), Perry & Hower (1970) και Moore & Reynolds (1997).

Για την συγκεκριμένη ανάλυση χρησιμοποιήθηκαν τα δεδομένα του Πίνακα 5.1.

Πίνακας 5.1. Κορυφές ανάκλασης ορυκτών που χρησιμοποιούνται στον ημιποσοτικό προσδιορισμό τους.

Ορυκτό	Γωνία 2θ	Διάσταση d (Å)	Απαριθμήσεις ανά δευτερόλεπτο (cps)
Χαλαζίας	20,8	4,26	765
Πλαγιόκλαστο(αλβίτης)	28,0	3,18	1350
Πυρόξενοι(αυγίτης)	29,9	2,99	1250
Δολομίτης	31,0	2,88	1150
Αιματίτης	33,3	2,69	1000
Σύνολο αργιλικών ορυκτών	19,7	4,5	260
Σμεκτίτης(003)	16,1	5,5	0,81 MIF
Μοσχοβίτης ή Ιλλίτης (002)	17,7	5,0	0,51 MIF
Βερμικουλίτης ή χλωρίτης ή καολινίτης (002)	25,1	3,54	2,19 MIF

MIF=Mineral Intensity Factor (Παράγοντας έντασης Ορυκτού)

Τα πλήρη ορυκτολογικά αποτελέσματα που προέκυψαν παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.2**. Τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά των δειγμάτων που εξετάστηκαν είναι:

Το σύνολο των αργιλικών ορυκτών επικρατεί και στα τρία δείγματα (47-62%). Μεταξύ των μη αργιλικών ορυκτών επικρατεί ο χαλαζίας (25-31%), ενώ η συμμετοχή των αστρίων είναι πολύ περιορισμένη. Απουσιάζουν τελείως οι καλιούχοι άστριοι, ενώ τα πλαγιόκλαστα εμφανίζονται με σχετικά μικρά ποσοστά (12-20%). Τα ανθρακικά ορυκτά συστατικά απουσιάζουν, εκτός του δείγματος Β, όπου υπάρχει δολομίτης σε ελάχιστη ποσότητα (2%). Τα δείγματα Α και Β έχουν σχεδόν ίδια ορυκτολογική σύσταση. Ιδιαίτερα, το Α περιέχει το μεταλλικό οξείδιο αιματίτης (2%), ενώ το Β το ανθρακικό ορυκτό δολομίτης (2%).

Μεταξύ των αργιλικών ορυκτών επικρατεί ο ιλλίτης (ή μοσχοβίτης ή σερικήτης) και ακολουθεί ο βερμικουλίτης και ο σμεκτίτης. Στον βερμικουλίτη συμπεριλαμβάνονται ο χλωρίτης και ο καολινίτης σε μικρότερη αναλογία.

Στο δείγμα Γ εντοπίστηκε και η μικτή φάση Μ/Ν(μαρμαρυγίας/βερμικουλίτης, κοινώς υδροβιοτίτης). Η ομάδα των σμεκτιτών περιλαμβάνει πολλά μέλη με βάση κυρίως τις διαφορές τους στη χημική σύσταση. Τα φεμικά (σκουρόχρωμα) επουσιώδη ορυκτά είναι οι πυρόξενοι και ο αιματίτης (συνολικά 2-4%).

Το μέγεθος των κόκκων και στα τρία δείγματα είναι μικρότερο από 63 μm. Στα δείγματα Α και Β επικρατούν κόκκοι μεγέθους μικρότερου των 2 μm.

Πίνακας 5.2. Ορυκτολογική σύσταση (κ.β. %) των δειγμάτων που αναλύθηκαν.

Δείγμα	Q	Pl	Px	D	He	T.cl	M	V	S
A (Ρέμα γεώτρηση)	22	13	1		2	62	m	i	s
B (Δρόμος ανηφόρα)	22	12	2	2		62	m	i	s
Γ (Βρύση)	31	20	2			47	m	i	s

Q=χαλαζίας, Pl= πλαγιόκλαστο (άστριος), Px= πυρόξενος (αυγίτης), D= δολομίτης, He= αιματίτης, T.cl= σύνολο αργιλικών ορυκτών, M= μοσχοβίτης ή σερίκίτης (+ιλλίτης), V= βερμικουλίτης (+χλωρίτης + καολινίτης), S=σμεκτίτης, m=κύρια φάση (50-60%), i=ενδιάμεση φάση (20-30%), s=μικρή φάση (5-20%)

Η εκτεταμένη παρουσία των αργιλικών ορυκτών και των πλαγιόκλαστων μεταξύ των αστρίων, είναι πολύ συνηθισμένη στα περισσότερα λεπτομερή ιζήματα της χώρας και υποδηλώνει ορυκτολογική και ιστολογική ανωριμότητα.

Με βάση την κοκκομετρία και ορυκτολογική τους σύσταση, τα δείγματα μπορούν να χαρακτηριστούν ως άργιλοι.

Ως προσροφητικό υλικό στην πειραματική διαδικασία της συγκεκριμένης εργασίας επιλέχθηκε η άργιλος του δείγματος Α (ρέμα γεώτρηση) η οποία περιείχε υψηλό ποσοστό συνολικών αργιλικών ορυκτών (62%) και καθόλου ανθρακικά ορυκτά συστατικά, όπως δολομίτη που περιείχε το δείγμα Β.

Η χημική σύσταση του δείγματος της άργιλου Α παρουσιάζεται στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3. Χημική σύσταση του δείγματος διατομικής αργίλου Α.

SiO ₂	67%
Al ₂ O ₃	14,7%
Fe ₂ O ₃	5,1%
TiO ₂	1,04%
P ₂ O ₅	0,1%
CaO	1,9%
MgO	3,3%
Na ₂ O	0,2%
K ₂ O	1,5%
SO ₃	-
MnO	0,06%
Co	17,7 ppm
Cr	3,66 ppm
Cu	1,5 ppm
Ni	-
V	235 ppm
Zn	120 ppm

Συγκρίνοντας την χημική σύσταση της διατομικής γης του δείγματος Α με άλλες τυπικές συστάσεις φυσικών διατομιτών (βλέπε Πίνακα 4.1), φαίνεται η ομοιότητα στην σύσταση με αυτήν των φυσικών διατομιτών της περιοχής της Δανίας, οι οποίοι έχουν μικρότερα ποσοστά οξειδίου του πυριτίου (SiO₂≈67%) σε σύγκριση με άλλους διατομίτες όπως της περιοχής του Μεξικού (SiO₂≈91%). Αυτό σημαίνει ότι οι συγκεκριμένοι διατομίτες περιέχουν μικρότερο αριθμό διατόμων, τα κελύφη των οποίων αποτελούνται κυρίως από άμορφο διοξείδιο του πυριτίου και επομένως ο επιθετικός προσδιορισμός διατομική άργιλος είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται για την περιγραφή του υλικού αυτού [5-6].

5.1.2 Προετοιμασία προσροφητικών υλικών-Αναλύσεις φυσικών χαρακτηριστικών

Η φυσική διατομική άργιλος που επιλέχθηκε (Εικόνα 5.1), κονιοποιήθηκε με χρήση σφαιρόμυλου σε διάμετρο σωματιδίων 64-120 μm και στην συνέχεια χωρίστηκε σε τέσσερα δείγματα των 350 gr περίπου.

Εικόνα 5.1. Άποψη διατομικής αργίλου



Από τα τέσσερα αυτά δείγματα, τρία υποβλήθηκαν σε θερμική επεξεργασία, σε κλίβανο Nubertherm-Controller B170, στους 550, 750 και 950° C και ονομάστηκαν ως Δ-550, Δ-750 και Δ-950 αντίστοιχα, ενώ ένα δείγμα υπέστη απλά ξήρανση στους 105°C για 12 ώρες και ονομάστηκε Δ-raw. (Η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στη διατομική γη αναφέρθηκε στο κεφάλαιο 4.3). Τα δείγματα τοποθετήθηκαν στη συνέχεια σε κλειστά πλαστικά μπουκάλια και μέσα σε αφυγραντήρα, ώστε να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον, μέχρι την χρήση τους στην πειραματική διαδικασία.

Μια πολύ μικρή ποσότητα (1-2 gr) από το κάθε δείγμα Δ-raw, Δ-550, Δ-750 και Δ-950 κρατήθηκε για αναλύσεις της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους, φυσικών χαρακτηριστικών του υλικού που έχουν ιδιαίτερη σημασία και ρόλο στην διαδικασία της προσρόφησης.

5.1.2.1 Αναλύσεις ειδικής επιφάνειας και κατανομής εσωτερικών πόρων.

Ειδική επιφάνεια

Ο όρος Ειδική επιφάνεια υλικού, προσδιορίζει την ελεύθερη επιφάνεια ενός υλικού, η οποία είναι δυνατόν να έλθει σε επαφή με αέριο ή υγρό στοιχείο. Μετράται δε, συνήθως σε m²/g υλικού.

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας γίνεται συνήθως με την μέθοδο BET (Brunauer-Emmett-Teller). Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Συνήθως γίνεται μέτρηση του ποσού του αζώτου το οποίο σε κατάσταση ισορροπίας είναι προσροφημένο στην στερεή επιφάνεια. Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στο κανονικό σημείο βρασμού του αζώτου (-195,8° C) και σε μια περιοχή πιέσεων κοντά στην ατμοσφαιρική, ενώ απαιτείται η εκ των προτέρων απαερίωση του δείγματος στους 300° C σε κενό. Κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι δυνατό να προσροφηθούν αρκετά στρώματα μορίων τα οποία επικάθονται το ένα πάνω στο άλλο. Προκειμένου να υπολογιστεί το εμβαδόν της επιφάνειας πρέπει να μετρηθεί το ποσό του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στην στερεή επιφάνεια (V_m). Αυτό μπορεί να υπολογιστεί μέσω της γραφικής απεικόνισης της γραμμικής μορφής της εξίσωσης BET:

$$\frac{P}{V_n(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_o} \quad (5-1)$$

Όπου V_n: είναι ο όγκος του αζώτου που προσροφάται σε πίεση P,

P_o: είναι η πίεση κορεσμού των ατμών στην θερμοκρασία που γίνεται το πείραμα (P_o= 753,80 mmHg),

V_m: είναι ο όγκος του προσροφημένου αζώτου σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια και

c: είναι η σταθερά BET που σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης για το πρώτο μονομοριακό στρώμα.

Το V_m υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή του διαγράμματος $P/V_n(P_o-P)$ vs. P/P_o . Στην συνέχεια η ειδική επιφάνεια, S_{BET} , υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση:

$$S_{BET} = V_m n_a a_m / m V_L \quad (5-2)$$

όπου n_a : είναι ο αριθμός Avogadro (6.023×10^{23} μόρια/mol), a_m είναι περιοχή που καταλαμβάνει ένα μόριο αζώτου ($0,162 \text{ nm}^2$),

m : είναι το βάρος του δείγματος και

V_L : είναι ο γραμμομοριακός όγκος του αερίου αζώτου ($22,414 \text{ cm}^3$).

Η ειδική επιφάνεια που υπολογίζεται με την μέθοδο BET, ενδέχεται να μην είναι η αποτελεσματική ειδική επιφάνεια στην περίπτωση χημειορόφησης και σε περιπτώσεις ηλεκτροστατικής έλξης, καθότι το άζωτο είναι δυνατό να προσροφάται φυσικά σε ένα πολύ μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του στερεού, ενώ σε ορισμένες μόνο περιοχές της να ενεργοποιούνται τα ενεργά κέντρα για τη χημειορόφηση ή ιονταλλαγή του αντιδρώντος (προσροφηθήσας ουσίας).

Η μέτρηση της ειδικής επιφανείας στην συγκεκριμένη εργασία, έγινε χρησιμοποιώντας την συσκευή Nova 2200 Quanta Chrome και έλαβε χώρα στο εργαστήριο Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.4.

Κατανομή εσωτερικών πόρων.

Οι πόροι στερεών σωματιδίων και το «πορώδες» είναι μια φυσική ιδιότητα και ένας όρος αντίστοιχα, που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον όγκο των διακένων, τον κενό χώρο δηλαδή εντός στερεών σωματιδίων, που δεν καταλαμβάνεται από στερεά υλικά. Τα κενά εντός των εδαφικών σωματιδίων μπορεί να είναι διάφορες ρωγμές ή ασυνέχειες του στερεού πλέγματος, που να έχουν προκληθεί από διάφορους περιβαλλοντικούς παράγοντες ή ακόμα και βιογενούς προέλευσης, όταν τα εδαφικά σωματίδια προέρχονται από εδαφικό υλικό που περιέχει πορώδη απολιθώματα, όπως κελύφη φυκιών, πρωτόζωων και διαφόρων άλλων μονοκύτταρων ή μη οργανισμών.

Για την περιγραφή των ιδιοτήτων κάθε υλικού, διάφοροι τύποι πορώδους έχουν οριστεί, από τους οποίους οι παρακάτω εξετάζονται στην παρούσα εργασία:

- Το *Μακροπορώδες*, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, μεγαλύτερη από 50 nm. ($>500 \text{ \AA}$)
- Το *Μεσοπορώδες*, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, μεγαλύτερη από 2 nm και μικρότερη από 50 nm. (20-500 \AA)
- Το *Μικροπορώδες*, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων, μικρότερη από 2 nm. ($<20 \text{ \AA}$)

Στην περίπτωση μέτρησης του πορώδους εντός στερεών σωματιδίων, διάφορες μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί με πιο γνωστή αυτή της απορρόφησης αερίου αζώτου (**Nitrogen Gas Adsorption**), η οποία και χρησιμοποιείται στην παρούσα εργασία. Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή γνωρίζοντας τη διάμετρο του μοριακού αζώτου και τον όγκο του αζώτου που απορροφάται από το υλικό μπορεί να υπολογιστεί η κατανομή των πόρων, ο ολικός όγκος των πόρων του υλικού V_{tot} και μια μέση διάμετρος των πόρων d_{AV} .

Οι μετρήσεις κατανομής των πόρων, V_{tot} και d_{AV} καθώς και ο όγκος των μικροπόρων και η μέση διάμετρος αυτών, έγιναν χρησιμοποιώντας την συσκευή Nova 2200 Quanta Chrome, όπως και στις μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας, με την διαφορά ότι έγινε χρήση διαφορετικών μεθόδων υπολογισμού.

Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό της ολικής κατανομής των πόρων είναι η **BJH** (Barrett, Joyner, Halenda), η οποία υπολογίζει το ποσοστό του αερίου που απορροφάται από το υλικό υποθέτοντας πως όλοι οι πόροι του υλικού είναι γεμάτοι με αέριο άζωτο, ενώ οι μέθοδοι που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις του μικροπορώδους είναι η **DR** (Dubinin-Radushkevich) και η **t-Method-Halsey**(adsorption).

Τα αποτελέσματα κατανομής των πόρων παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.4** μαζί με τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας (**S_{BET}**).

Πίνακας 5.4. Ειδική επιφάνεια (S_{BET}) και κατανομή πόρων των προσροφητικών υλικών

Υλικό	Όγκος μικροπόρων (cm^3/g)	Επιφάνεια μικροπόρων (m^2/g)	Όγκος μεσοπόρων (cm^3/g)	Επιφάνεια μεσοπόρων (εξωτερική επιφάνεια) (m^2/g)	Ολική ειδική επιφάνεια S_{BET} (m^2/g)	Ολικός όγκος πόρων V_{tot} (cm^3/g)	Μέση διάμετρος πόρων d_{AV} (Å)	Ποσοστό μικρο- πόρων (%)	Ποσοστό μεσο- πόρων (%)
Δ-raw	0,0041	10,95	0,0463	27,45	38,40	0,0504	52,523	8,13	91,87
Δ-550	0,0038	10,23	0,0563	33,07	43,30	0,0601	55,492	6,24	93,76
Δ-750	0,0000	0,64	0,0521	31,17	31,81	0,0521	65,519	0,00	100,00
Δ-950	0,0000	0,49	0,0130	7,17	7,66	0,0130	67,776	0,00	100,00

Όπως παρατηρείται από τα αποτελέσματα του Πίνακα 5.4. η θερμική τροποποίηση των δειγμάτων της διατομικής αργίλου είχε επιπτώσεις στις ιδιότητες της επιφάνειας και του πορώδους. Γενικά, η συνεισφορά των μακροπόρων στην προσρόφηση είναι μικρότερη από το 1% της ολικής ειδικής επιφάνειας ενώ οι μικροπόροι και οι μικροί μεσοπόροι έχουν την μεγαλύτερη επιρροή στην προσρόφηση οργανικών διαλυμένων ουσιών [17]. Είναι φανερό ότι και στα τέσσερα δείγματα οι μεσοπόροι κατέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό του ολικού όγκου των πόρων. Έτσι τα προσροφητικά αυτά υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως μεσοπορώδη. Οι μικροπόροι στα δείγματα Δ-raw και Δ-550 συμμετέχουν σε πολύ μικρό βαθμό στον ολικό όγκο των πόρων(8,13 και 6,24%, αντίστοιχα), συμμετέχουν όμως σε μεγαλύτερο βαθμό στην ολική επιφάνεια S_{BET} (28,5 και 23,6%, αντίστοιχα).

Η θερμική επεξεργασία στους 750 και 950° C, οδήγησε σε μείωση της ολικής ειδικής επιφάνειας S_{BET} , με μεγαλύτερη αυτή του δείγματος Δ-950 όπου η ολική ειδική επιφάνεια μειώθηκε από 38,4 σε 7,66 m^2/g . Επίσης, σημαντική αλλαγή υπήρξε και στον όγκο των μικροπόρων, όπου στα δείγματα Δ-750 και Δ-950 από 0,004 cm^3/g μειώθηκε σε 0,000 cm^3/g . Πρακτικά, η εξαφάνιση αυτή των μικροπόρων είναι αποτέλεσμα της διεύρυνσης, που υφίστανται λόγω της θερμικής επεξεργασίας σε υψηλές θερμοκρασίες, κατά την οποία καταστρέφονται τα τοιχώματα μεταξύ γειτονικών μικροπόρων και έτσι οι πόροι μεγαλώνουν σε μέγεθος [16]. Η παραπάνω υπόθεση εξηγεί και τη μεταβολή της μέσης διαμέτρου των πόρων, η οποία αυξάνεται από 52 σε 68 Å περίπου, όσο αυξάνεται η θερμοκρασία ψησίματος. Όσον αφορά στον

ολικό όγκο των πόρων, σημαντική μείωση παρατηρείται στο δείγμα Δ-950, γεγονός που σημαίνει ότι η θερμική επεξεργασία σε θερμοκρασίες >950° C οδηγεί σε σημαντικές μεταβολές στη δομή και κατά συνέπεια στα φυσικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων της διατομικής γης.

Τέλος, η μικρή αύξηση στην ολική επιφάνεια και στον ολικό όγκο των πόρων, που παρατηρείται στο δείγμα Δ-550 σε σχέση με τον ανεπεξέργαστο διατομίτη, πιθανόν να οφείλεται στην απελευθέρωση πόρων και κυρίως μεσοπόρων, που μπορεί να καταλαμβάνονταν από διάφορες προσμίξεις ή διάφορα προσροφημένα πτητικά συστατικά, τα οποία απομακρύνθηκαν με τη θέρμανση στους 550° C, χωρίς να επηρεάσουν σημαντικά την δομή των σωματιδίων της διατομικής γης, λόγω της χαμηλής θερμοκρασίας, συμβάλλοντας έτσι στην αύξηση της εξωτερικής επιφάνειας (επιφάνειας μεσοπόρων) και κατά συνέπεια της ολικής επιφάνειας $S_{\text{ΒΕΤ}}$.

5.1.2.2 Εξωτερικό πορώδες

Εκτός από το πορώδες και την κατανομή των πόρων στο εσωτερικό των σωματιδίων της διατομικής αργίλου, εξετάστηκε και το εξωτερικό πορώδες, το ποσοστό του εδάφους δηλαδή που δεν καταλαμβάνεται από στερεά υλικά (κενοί πόροι) και που οφείλεται στο σχήμα, στην σύνθεση και στην διάταξη των κόκκων του εδάφους στο χώρο.

Το πορώδες (n) ορίζεται ως ο λόγος του όγκου των κενών προς το συνολικό όγκο του εδαφικού δείγματος:

$$n = \frac{V_k}{V_{\text{tot}}} \quad (5-3)$$

όπου V_k = ο όγκος των κενών

V_{tot} = ο συνολικός όγκος δείγματος

Η μέτρηση του πορώδους έγινε με βάση την αρχή της μεθόδου κορεσμού με νερό (**Water Saturation Method**). Σύμφωνα με αυτήν, μετράται ο μέγιστος όγκος του νερού που απαιτείται, ώστε το εδαφικό δείγμα να κορεστεί με νερό, μέχρι δηλαδή τα κενά (πόροι) του εδαφικού δείγματος

γεμίσουν με νερό. Στην συνέχεια, γνωρίζοντας και τον όγκο του εδαφικού δείγματος υπολογίζεται το πορώδες με χρήση της εξίσωσης 5.1.

Για τον υπολογισμό του πορώδους της διατομικής αργίλου, έγινε αρχικά ογκομέτρηση 10 gr του φυσικού εδαφικού δείγματος Δ-raw, με χρήση ογκομετρικού κυλίνδρου των 100 ml και παρατηρήθηκε ότι καταλάμβανε 23 ml = $V_{υλικού}$. Με την υπόθεση ότι το εδαφικό αυτό δείγμα ήταν συμπαγές και χωρίς καθόλου πόρους, θα χρειαζόταν 77 ml νερού ώστε να γεμίσει ο ογκομετρικός κύλινδρος των 100 ml. Έτσι προσθέτοντας 77 ml νερού στον ογκομετρικό κύλινδρο που περιείχε τα 10 gr του υλικού παρατηρήθηκε πως το συνολικό διάλυμα κατείχε όγκο 80,8 ml. Η μαθηματική σχέση που περιγράφει τον ολικό όγκο του ογκομετρικού κυλίνδρου έχει ως εξής:

$$V_{ολ} = V_{υλικό} + V_{νερό} = V_{στερεών} + V_{πόρων} + V_{νερό} = (V_{στερεών} + V_{νερό}) + V_{πόρων} = 100ml \quad (5-4)$$

Το άθροισμα $V_{στερεών} + V_{νερού}$ όπως προέκυψε από την ογκομέτρηση είναι 80,8 ml. Άρα:

$$V_{πόρων} = 100ml - (V_{στερεών} + V_{νερού}) \Rightarrow V_{πόρων} = 100ml - 80,8ml = 19,2ml \quad (5-5)$$

Έτσι, με την βοήθεια της εξίσωσης 5.1 με γνωστά τα V_k και V_{tot} , 19,2 και 23 ml αντίστοιχα υπολογίζουμε το πορώδες:

$$n = \frac{V_k}{V_{tot}} = \frac{19,2ml}{23ml} \approx 0.835 \quad (5-6)$$

Επομένως, σύμφωνα με το παραπάνω αποτέλεσμα καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως το 83,5% της διατομικής αργίλου αποτελείται από πόρους, ενώ μόλις το 16,5% αποτελείται από στερεό υλικό.

Η παραπάνω διαδικασία εφαρμόστηκε και στα υπόλοιπα δείγματα, Δ-550, Δ-750, και Δ-950 χωρίς αξιοσημείωτες διαφορές στην τιμή του πορώδους.

5.1.2.3 pH δειγμάτων διατομικής αργίλου.

Μετρήσεις που έγιναν σε υδατικά διαλύματα των προσροφητικών υλικών της διατομικής αργίλου, έδειξαν πως τα δείγματα Δ-raw και Δ-550 δεν παρουσίασαν σημαντικές διαφορές στην τιμή του pH, η οποία κυμαινόταν από 7-7,5. Στα υδατικά διαλύματα των Δ-750 και Δ-950 παρατηρήθηκε μια

μικρή αύξηση στο pH, με τιμές 8,5 και 9,5, αντίστοιχα. Συμπεραίνεται λοιπόν ότι η θερμική επεξεργασία της διατομικής αργίλου προσδίδει ένα πιο βασικό χαρακτήρα στα υδατικά διαλύματά της.

5.2 Διαδικασία πειραμάτων προσρόφησης

Τα τέσσερα δείγματα διατομικής αργίλου που παρασκευάστηκαν, Δ-raw, Δ-550, Δ-750 και Δ-950, ελέγχθηκαν ως προς την ικανότητά τους να προσροφήσουν τις πέντε χημικές ουσίες που συνθέτουν το BTEX (βενζόλιο, toλουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, p-Ξυλόλιο και o-Ξυλόλιο), καθώς και το MtBE (μεθυλο-τεταρτοβουτυλ-αιθέρα) από υδατικά διαλύματα, μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου (**batch**).

Ο κύριος σκοπός των πειραμάτων batch είναι να εκτιμηθεί, αν το εκάστοτε προσροφητικό υλικό προσφέρεται για την επιθυμητή προσρόφηση ενός συγκεκριμένου ρύπου. Επομένως, μέσω της πειραματικής διαδικασίας αυτής εκτιμώνται διάφορες παράμετροι, όπως ο χρόνος επίτευξης ισορροπίας (κινητική προσρόφησης), η κατάλληλη ποσότητα ή δόση προσροφητικού υλικού, η κατανομή της προσροφηθείσας ουσίας μεταξύ προσροφημένης και διαλυμένης φάσης καθώς και η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί για δεδομένη αρχική συγκέντρωση .

5.2.1 Πειραματικός εξοπλισμός.

Ο βασικός πειραματικός εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε για την διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης περιλαμβάνει:

- Κωνικές φιάλες των 100 ml και συνολικής χωρητικότητας 124 ml, με ειδικά καπάκια από Teflon.
- Ογκομετρικές φιάλες χωρητικότητας 1 και 2 Lt
- Εργαστηριακός ζυγός
- Διάφορα ποτήρια ζέσεως
- 2 μαγνητικές βάσεις ανάδευσης (μαγνητικοί αναδευτήρες) 6 θέσεων, με ικανότητα ανάδευσης 200 rpm.

- Θερμοστατικός θάλαμος
- Μαγνητάκια ανάδευσης (4cm x 4mm)
- Ογκομετρητής πιπέτας (Eppendorf-Research) χωρητικής ικανότητας 20μL - 1000μL
- Σύριγγες
- Φίλτρα διήθησης 0,45μm
- Ειδικά δειγματοληπτικά φιαλίδια Supelco των 4 ml από σκούρο καφέ γυαλί με καπάκια από Teflon
- Αέριος χρωματογράφος (GC-Perkin Elmer 8700)

5.2.2 Σχεδιασμός πειραμάτων batch.

Ο σχεδιασμός των πειραμάτων προσρόφησης χωρίστηκε σε δύο κύριες κατηγορίες:

1. Πειράματα κινητικής της προσρόφησης
2. Πειράματα ισορροπίας

Και στις δύο κατηγορίες πειραμάτων επιλέχθηκε αρχική συγκέντρωση 50 mg/L ή 50 ppm για κάθε μία από τις ουσίες που συνθέτουν το BTEX και 100 mg/L ή 100 ppm για το MtBE. Οι τιμές αυτές επιλέχθηκαν ως πιθανές μέγιστες συγκεντρώσεις των ρύπων αυτών σε υπόγεια ύδατα σε περίπτωση διαρροής δεξαμενών αποθήκευσης βενζίνης, για τα δεδομένα της Ελλάδας (**worst case scenario**).

Για την παρασκευή του ρύπου, μικροποσότητες της τάξης των $\mu\text{L}(10^{-6} \text{ L})$ των καθαρών ουσιών (καθαρότητας 99,9%): Βενζόλιο, Τολουόλιο, Αιθυλοβενζόλιο, p-Ξυλόλιο, o-Ξυλόλιο και MtBE, διαλύονταν σε καθορισμένο όγκο απιονισμένου νερού για την παρασκευή υδατικών διαλυμάτων (**Εικόνα 5.2**). Η συλλογή των επιθυμητών ποσοτήτων των καθαρών ουσιών και η μεταφορά τους στην ογκομετρική φιάλη με το απιονισμένο νερό γινόταν με τη βοήθεια μικροογκομετρητή πιπέτας Eppendorf-Research (**Εικόνα 5.3**). Στον **Πίνακα 5.5**, αναγράφονται οι ποσότητες σε μL των χημικών ουσιών BTEX και MtBE που απαιτούνται θεωρητικά για την δημιουργία υδατικών διαλυμάτων 1 και 2L, συγκέντρωσης 50 ppm για κάθε μία από τις ουσίες του BTEX και 100 ppm για το MtBE.



Εικόνα 5.2. Υδατικό διάλυμα BTEX και MtBE



Εικόνα 5.3. Μικροογκομετρητής πιπέτας Eppendorf-Research

Πίνακας 5.5. Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων BTEX και MtBE

Χημική Ουσία	Επιθυμητές Συγκεντρώσεις (mg/Lt)	Όγκος (μL) για την παρασκευή διαλύματος 1L	Όγκος (μL) για την παρασκευή διαλύματος 2L
Βενζόλιο	50	60	117
Τολουόλιο	50	61	119
Εθυλοβενζόλιο	50	61	118
ο-Ξυλόλιο	50	60	116
ρ-Ξυλόλιο	50	61	119
MtBE	100	144	281

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι πρακτικά ήταν αδύνατο να επιτευχθούν σταθερές συγκεντρώσεις 50 και 100ppm για τα BTEX και MtBE, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό οφείλεται στο ότι, όλες οι παραπάνω χημικές ουσίες ανήκουν στους πτητικούς υδρογονάνθρακες και κατά συνέπεια, μικρή

ποσότητα των ουσιών αυτών, περίπου 5-10% της αρχικής, εξατμιζόταν κατά την πειραματική προετοιμασία.

Επίσης, λόγω της πτητικότητας των ουσιών αυτών και για να αποφευχθεί πιθανή εξάτμιση μέσα στις φιάλες και τα δειγματοληπτικά φιαλίδια, ήταν απαραίτητη η ελαχιστοποίηση του κενού χώρου (head space) μέσα σε αυτά. Για τον λόγο αυτό, ήταν πρακτικά αδύνατη η παρασκευή ενός κοινού-συνολικού όγκου ρύπου σταθερής συγκέντρωσης, που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε όλα τα πειράματα, αφού κατά την σταδιακή του κατανάλωση θα δημιουργούσε κενό χώρο μέσα στην φιάλη αποθήκευσής του, αυξάνοντας έτσι την πιθανότητα μεταφοράς μέρους των ουσιών αυτών στην αέρια φάση, με μείωση της συγκέντρωσής τους στην υδατική φάση. Έτσι, αναγκαστικά για κάθε πείραμα προσρόφησης παρασκευαζόταν ξεχωριστός όγκος ρύπου, ο οποίος επαρκούσε για τη διεξαγωγή μιας σειράς μόνο πειραμάτων.

5.2.2.1 Πειράματα κινητικής της προσρόφησης

Κύριος στόχος των πειραμάτων κινητικής, ήταν να εκτιμηθεί ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης και να γίνει μια πρώτη εκτίμηση της ικανότητας των δειγμάτων της διατομικής αργίλου στην προσρόφηση των BTEX και MtBE.

Η προσρόφηση λάμβανε χώρα μέσα στις κωνικές φιάλες (μπουκάλια) συνολικής χωρητικότητας 124 ml (**Εικόνα 5.4**). Συνολικά έγιναν τέσσερα πειράματα κινητικής, ένα για κάθε ένα από τα προσροφητικά υλικά Δ-raw, Δ-550, Δ-750 και Δ-950, ώστε να υπάρξει σύγκριση του χρόνου ισορροπίας μεταξύ αυτών και μια πρώτη σύγκριση για την προσροφητική ικανότητά τους. Για κάθε ένα από τα πειράματα κρατήθηκαν σταθερά: η αναλογία προσροφητικού υλικού προς υγρό διάλυμα ρύπου (στερεού/υγρό=1/10), η θερμοκρασία (20°C) και η αρχική συγκέντρωση, ενώ η παράμετρος που μεταβαλλόταν ήταν ο χρόνος ανάδευσης.

Σύμφωνα με την αναλογία στερεού/υγρό=1/10, μέσα στα μπουκάλια, για κάθε ένα από τα πειράματα κινητικής, τοποθετήθηκαν 11,4 g διατομικής αργίλου και 114 ml ρύπου. Οι ποσότητες αυτές υπολογίστηκαν με βάση το πορώδες της διατομικής αργίλου ($n=0,835$), έτσι ώστε τα μπουκάλια να είναι γεμάτα σχεδόν μέχρι το χείλος, αφήνοντας ένα περιθώριο κενού χώρου

(head space) περίπου 5% του συνολικού όγκου, ώστε να χωρέσει το μαγνητάκι ανάδευσης και γενικώς για να διευκολύνει την ανάδευση. Τα μπουκάλια, αφού κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά καπάκια τους, τοποθετήθηκαν στους μαγνητικούς αναδευτήρες και μέσα στον θερμοστατικό θάλαμο στους 20 ± 1 °C, όπου παρέμειναν για καθορισμένα χρονικά διαστήματα ανάδευσης, από 1 ώρα ως 240 ώρες (10 μέρες).



Εικόνα 5.4. Κωνικές φιάλες και άποψη δειγμάτων προσρόφησης

5.2.2.2 Πειράματα ισορροπίας προσρόφησης.

Στα πειράματα ισορροπίας, ο κύριος στόχος, αφού είχε εκτιμηθεί ο χρόνος ισορροπίας από τα πειράματα κινητικής, ήταν να εκτιμηθεί η καλύτερη δυνατή δόση προσροφητικού υλικού για την ικανοποιητική προσρόφηση των BTEX και MtBE, η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί για τη δεδομένη αρχική συγκέντρωση, καθώς και η σύγκλιση του τρόπου προσρόφησης με τα γνωστά μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης Freundlich, Langmuir και Γραμμικής ισόθερμης.

Σε αντίθεση με τα πειράματα κινητικής, σε κάθε ένα από τα πειράματα ισορροπίας κρατήθηκαν σταθερά, ο χρόνος ανάδευσης, η αρχική συγκέντρωση και η θερμοκρασία, ενώ μεταβάλλονταν οι ποσότητες-δόσεις των προσροφητικών υλικών.

Για την ελαχιστοποίηση του ανεπιθύμητου head space, η μεταβολή στις δόσεις των προσροφητικών υλικών μεταφράστηκε σε μεταβολή στις

αναλογίες στερεού/υγρό, ώστε οι κωνικές φιάλες (μπουκάλια), μέσα στις οποίες διεξαγόταν η προσρόφηση, να είναι γεμάτες.

Οι αναλογίες στερεού/υγρό που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε ένα από πειράματα ισορροπίας είναι :1/25, 1/15, 1/10, 1/5, 1/4 και 1/3. Με βάση τις αναλογίες αυτές και το πορώδες ($n=0.835$) της διατομικής αργίλου, υπολογίστηκαν οι ποσότητες των προσροφητικών υλικών και ο όγκος του ρύπου που θα περιείχε το κάθε μπουκάλι. Οι ποσότητες αυτές αναγράφονται στον Πίνακα 5.6.

Πίνακας 5.6. Αναλογίες στερεού/υγρό και ποσότητες προσροφητικών υλικών

Αναλογίες (gr/ml)	Μάζα διατομίτη (gr)	Όγκος ρύπου (ml)
1:25	4,64	116
1:15	7,67	115
1:10	11,4	114
1:5	22	110
1:4	27	108
1:3	35	105

Κάθε πείραμα ισορροπίας, σχεδιάστηκε εις διπλούν. Δημιουργήθηκαν δηλαδή δύο ίδιες σειρές από δείγματα για κάθε πείραμα, για τη μείωση πιθανών σφαλμάτων. Τα μπουκάλια που περιείχαν τα δείγματα αφού κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά καπάκια, τοποθετήθηκαν στους μαγνητικούς αναδευτήρες και παρέμειναν μέσα στο θερμοστατικό θάλαμο στους 20 ± 1 °C.

5.2.2.3 Δειγματοληψία

Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης των δειγμάτων, αυτά απομακρύνονταν από τους μαγνητικούς αναδευτήρες και αφήνονταν σε ηρεμία μέσα στον θερμοστατικό θάλαμο για μερικές ώρες, ώστε να καθιζάνει το στερεό υλικό. Στην συνέχεια με τη βοήθεια σύριγγας, λαμβανόταν μέρος της υπερκείμενης υγρής φάσης από το κάθε δείγμα-μπουκάλι και μέσω διήθησης με χρήση φίλτρου $0.45\mu\text{m}$ (Εικόνα 5.5), συλλέγονταν 4 ml στα ειδικά δειγματοληπτικά φιαλίδια. Τα δειγματοληπτικά φιαλίδια, αφού γέμιζαν

πλήρως, κλείνονται αεροστεγώς με τα ειδικά καπάκια από Teflon και φυλάσσονται σε ψυγείο στους 3-4°C μέχρι την ανάλυσή τους.



Εικόνα 5.5. Σύριγγα δειγματοληψίας και φιλτράκια διήθησης 0,45 μm

5.3 Αναλυτικές μετρήσεις

Οι αναλύσεις των δειγμάτων της υγρής φάσης που συλλέχθηκαν, έγιναν σε Αέριο Χρωματογράφο (GC-Perkin Elmer 8700) (Εικόνα 5.6) με ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) σύμφωνα με την μέθοδο μικροεκχύλισης στερεής φάσης - SPME, στο εργαστήριο «Ανάλυσης Ρευστών και Πυρήνων Υπογείων Ταμιευτήρων» του τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων.

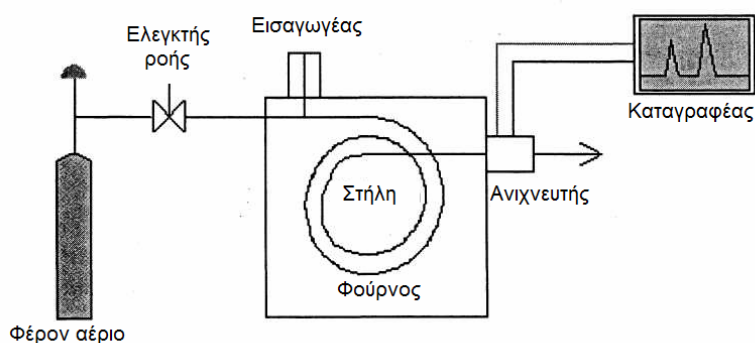


Εικόνα 5.6. Αέριος χρωματογράφος (GC-Perkin Elmer 8700)

Σκοπός των αναλύσεων αυτών ήταν να μετρηθεί ποσοτικά η εναπομένουσα στην υγρή φάση συγκέντρωση (C_e), μετά το τέλος της διεργασίας της προσρόφησης, σε καθένα από τα δείγματα των πειραμάτων κινητικής και ισορροπίας.

5.3.1 Αρχή Αέριας Χρωματογραφίας.

Ο αέριος χρωματογράφος αποτελείται από τρία κύρια μέρη. Ένα σύστημα εισαγωγής του δείγματος, μια στήλη διαχωρισμού και ένα ανιχνευτή (Σχήμα 5.1). Η στήλη διαχωρισμού είναι τοποθετημένη σε ένα θερμοστατούμενο θάλαμο και διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία που επιλέγεται ανάλογ με την φύση και τα συστατικά του δείγματος [18].



Σχήμα 5.1. Σχηματική διάταξη αέριου χρωματογράφου.

Η στήλη διαχωρισμού, που αποτελεί τη στατική φάση της χρωματογραφίας, μπορεί να είναι είτε γεμάτη με πληρωτικό υλικό είτε ανοικτή:

- Οι στήλες με πληρωτικό υλικό είναι σωλήνες με εσωτερική διάμετρο 1,6 έως 6 mm και μήκος 1 έως 2 m, κατασκευασμένες από γυαλί, μέταλλο (ανοξείδωτο, χαλκό, αλουμίνιο) ή Teflon και γεμισμένες με πληρωτικό υλικό (ζεόλιθο, διατομική γη, silica gel, αλουμίνα, ενεργό άνθρακα κτλ.)
- Οι ανοικτές στήλες έχουν εσωτερική διάμετρο 0,25 mm και μήκος ως 60 m. Οι στήλες αυτές έχουν καλυμμένη την εσωτερική τους επιφάνεια με στοιβάδα υγρού που έχει διαλυτικές ή πολικές ιδιότητες.

Τα όργανα που χρησιμοποιούν την πρώτη κατηγορία στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας-στερεάς φάσης (GSC) και αυτοί που χρησιμοποιούν το δεύτερο είδος στήλης, χρωματογράφοι αέριας-υγρής φάσης (GLC).

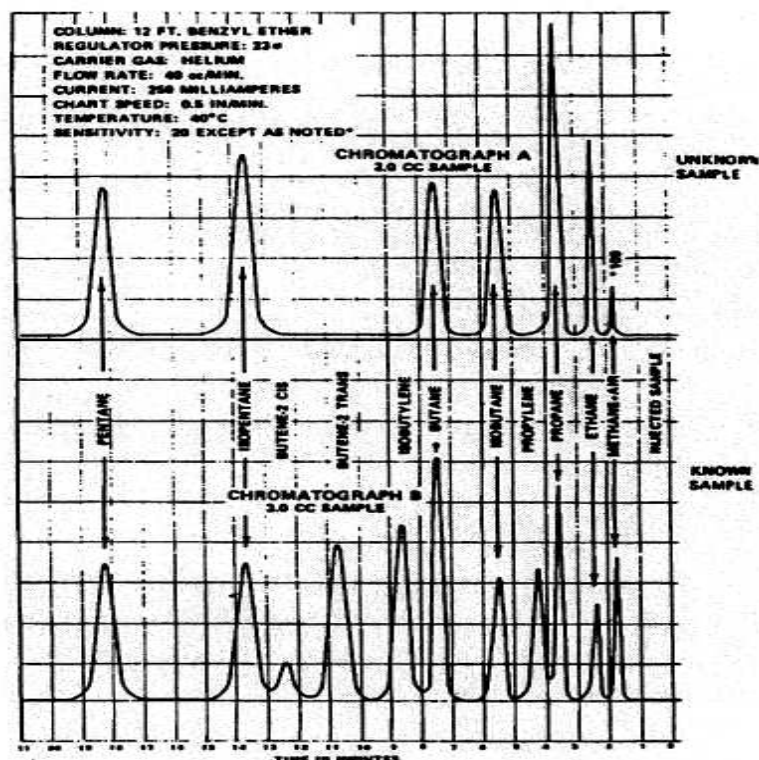
Μέσα από την στήλη διαχωρισμού διέρχεται με σταθερή ροή το φέρον αέριο, το οποίο ανάλογα με το είδος του αναλυτή είναι H_2 , He, N_2 ή καθαρός αέρας. Το φέρον αέριο αποτελεί την κινητή φάση της αέριας χρωματογραφίας.

Το σύστημα εισαγωγής, εισάγει μια μικρή ποσότητα του δείγματος στο ρεύμα του φέροντος αερίου, πριν από την στήλη διαχωρισμού. Το δείγμα μπορεί να είναι είτε υγρό και να εξατμίζεται στη θερμοκρασία της στήλης αμέσως μετά την εισαγωγή του σ' αυτήν, είτε αέριο. Οι ατμοί ή το αέριο αναμιγνύονται με το φέρον αέριο και προωθούνται δια μέσου της στήλης. Τα συστατικά του δείγματος κατανέμονται μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης. Η συνεχής ρόφηση-εκρόφηση από την αέρια φάση στη στερεή ή υγρή φάση μειώνει την ταχύτητα με την οποία κάθε συστατικό περνάει την στήλη. Η μείωση της ταχύτητας κάθε ουσίας που περιλαμβάνεται στο δείγμα εξαρτάται από τις ιδιότητες της ουσίας, όπως η πτητικότητα, πολικότητα κτλ. Με αυτόν τον τρόπο η κάθε ουσία περνάει με διαφορετική ταχύτητα μέσα από την στήλη διαχωρισμού, διαχωριζόμενη από τις υπόλοιπες.

Τα διαχωρισμένα συστατικά εξέρχονται από το άκρο της στήλης με το ρεύμα του φέροντος αερίου και σ' αυτό το σημείο ανιχνεύεται η ποσότητά τους. Όλοι οι ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται παράγουν ένα ηλεκτρικό σήμα ανάλογο της ποσότητας της ουσίας που εξέρχεται από την στήλη. Τυπικά το αποτέλεσμα μιας ανάλυσης είναι ένα διάγραμμα (χρωματογράφημα) στο οποίο κάθε συστατικό του δείγματος σχεδιάζεται σαν μια κορυφή (peak) σε μια οριζόντια βασική γραμμή (baseline) (Εικόνα 5.7). Για τους περισσότερους ανιχνευτές η περιοχή αυτή κάτω από την χρωματογραφική κορυφή είναι ανάλογη του ποσού του συστατικού του δείγματος στο ρεύμα του φέροντος αερίου. Έτσι, γνωρίζοντας καταρχήν την περιοχή αυτή και κατά δεύτερον τον παράγοντα αναλογίας για την μετατροπή της επιφάνειας σε συγκέντρωση μπορούμε να επιτύχουμε ποσοτική ανάλυση.

Από τους τέσσερις πιο συχνά χρησιμοποιούμενους ανιχνευτές: Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD), Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας (FID), Ανιχνευτής Δέσμευσης Ηλεκτρονίων (ECD) και Ανιχνευτής Φωτοϊονισμού (PID), ο FID είναι ο πλέον δημοφιλής όσον αφορά την ανίχνευση και τον προσδιορισμό οργανικών

ουσιών και ιδιαίτερα αρωματικών υδρογονανθράκων. Ο FID μετράει τη διαφορά ιονισμού ατόμων υδρογονανθράκων σε φλόγα H_2 λόγω της καύσης του δείγματος και παράγει έτσι ηλεκτρικά σήματα ανάλογα της ποσότητας της ουσίας που εξέρχεται από την στήλη διαχωρισμού.



Εικόνα 5.7. Μορφή χρωματογραφήματος.

5.3.2 Μικροεκχύλιση στερεής φάσης - SPME.

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης, χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό των BTEX και MtBE σε υδατικά διαλύματα και γίνεται με χρήση της απορροφητικής ίνας Supelco (SPME fiber assembly 100 μm Polydimethylsiloxane coating for manual holder, red)(Εικόνα 5.8). Αποτελεί μέρος του συστήματος και του τρόπου εισαγωγής του δείγματος στον αέριο χρωματογράφο. Η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής:

1. Μεταφέρονται 4 ml δείγματος στο χρησιμοποιούμενο για την ανάλυση δοχείο. (Συνήθως απαιτείται αραίωση του δείγματος αν οι αναμενόμενες συγκεντρώσεις είναι υψηλές. Στα συγκεκριμένα

πειράματα έγινε αραιώση 1/4 : 1 ml δείγματος με 3 ml απιονισμένου νερού).

2. Προστίθεται 1 g NaCl το οποίο έχει προηγουμένως τοποθετηθεί στον φούρνο στους 250 °C για ένα βράδυ. Ο σκοπός της προσθήκης NaCl είναι να διευκολύνει την δημιουργία ατμών BTEX και MtBE, τους οποίους θα απορροφήσει η ίνα.
3. Εισάγεται μαγνητάκι ανάδευσης στο χρησιμοποιούμενο για την ανάλυση δοχείο.
4. Τοποθετείται αρχικά η ίνα στο δοχείο, κλειστή, έτσι ώστε να μην έρθει σε επαφή με το διάλυμα.
5. Τοποθετείται το σύστημα ίνα-δοχείο στο λουτρό θερμοστάτησης στους 18 ± 1 °C.
6. Εξάγεται η ίνα, ώστε να αρχίσει η απορρόφηση η οποία διαρκεί 10 min.
7. Μετά το πέρας των 10 min αφαιρείται η ίνα από το δοχείο και εισάγεται στο GC για το στάδιο της εκρόφησης και ανάλυσης.
8. Η διαδικασία της εκρόφησης διαρκεί 5 min και στην συνέχεια η ίνα αφαιρείται από τον εισαγωγέα του GC, ενώ η ανάλυση συνεχίζεται. (Η είσοδος και η έξοδος της ίνας στον εισαγωγέα γίνεται με την ίνα κλειστή, εισάγεται δηλαδή αρχικά η ίνα κλειστή και στην συνέχεια εξέρχεται ώστε να αρχίσει η διαδικασία της εκρόφησης και ανάλυσης, ενώ μετά την εκρόφηση κλείνεται ξανά και στην συνέχεια αφαιρείται από τον εισαγωγέα).

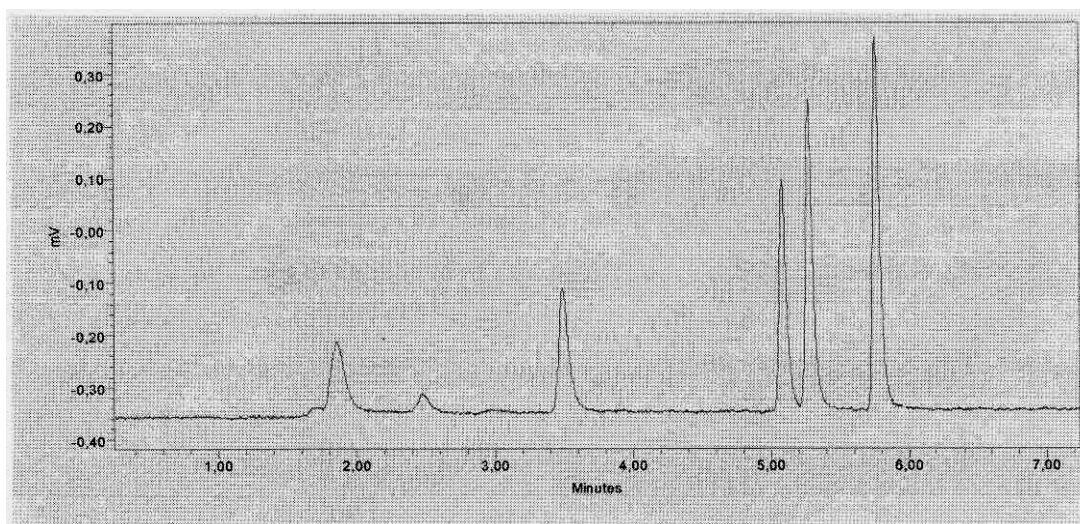


Εικόνα 5.8. Ίνα και ειδικό δοχείο ανάλυσης

Οι αναλύσεις στον χρωματογράφο (GC-Perkin Elmer 8700) έγιναν υπό τις παρακάτω συνθήκες ανάλυσης:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 250 °C
- Θερμοκρασία ανιχνευτή: 300 °C
- Αρχική θερμοκρασία: 35 °C
- Ρυθμός ανόδου: 5 °C/min
- Τελική θερμοκρασία: 300 °C
- Χρόνος παραμονής: 10 min
- Πίεση (carrier 2): 8 psi
- Αρχικά splitless και split στα 8 min (1/20)

Η λήψη και η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων έγιναν με την βοήθεια υπολογιστή, που ήταν συνδεδεμένος με τον ανιχνευτή ιονισμού φλόγας (FID) και με την χρήση του λογισμικού Millenium. Ένα τυπικό χρωματογράφημα των BTEX και MtBE όπως προέκυψε από μια ανάλυση δείγματος σύμφωνα με τις παραπάνω συνθήκες φαίνεται στην **Εικόνα 5.9**.



Εικόνα 5.9. Τυπικό χρωματογράφημα των MtBE και BTEX με τη μέθοδο SPME

6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ – ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων, όπως προαναφέρθηκε, έγινε μέσω του λογισμικού Millenium. Μέσω του λογισμικού αυτού, γινόταν ο υπολογισμός των περιοχών κάτω από τις χρωματογραφικές κορυφές της κάθε ουσίας με σταθερή πάντα γραμμή βάσης (baseline) και στην συνέχεια μέσω διαγραμμάτων βαθμονόμησης γινόταν η μετατροπή των επιφανειών αυτών σε συγκεντρώσεις (βλέπε Παράρτημα). Τα διαγράμματα βαθμονόμησης είχαν δημιουργηθεί μέσω πρότυπων διαλυμάτων γνωστών συγκεντρώσεων BTEX και MtBE.

Τα αποτελέσματα των υπολογιζόμενων εναπομείνοντων συγκεντρώσεων στην υγρή φάση, για κάθε σειρά batch των πειραμάτων κινητικής και ισορροπίας προσρόφησης, καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν όσον αφορά στη διεργασία της προσρόφησης από την επεξεργασία των δεδομένων αυτών, αναλύονται στο παρών κεφάλαιο.

6.1 Αποτελέσματα της κινητικής προσρόφησης

Στα πειράματα κινητικής, εξετάστηκαν τα τέσσερα είδη της διατομικής αργίλου Δ-raw, Δ-550, Δ-750 και Δ-950, στην ικανότητά τους να προσροφήσουν τα BTEX και MtBE σε σχέση με το χρόνο επαφής τους με το υδατικό διάλυμα του ρύπου (χρόνος ανάδευσης). Έτσι, δημιουργήθηκαν τέσσερις σειρές πειραμάτων κινητικής batch, μία για κάθε είδος προσροφητικού. Τα αποτελέσματα της κάθε σειράς παρουσιάζονται παρακάτω:

Πρώτη σειρά κινητικής batch, Δ-raw

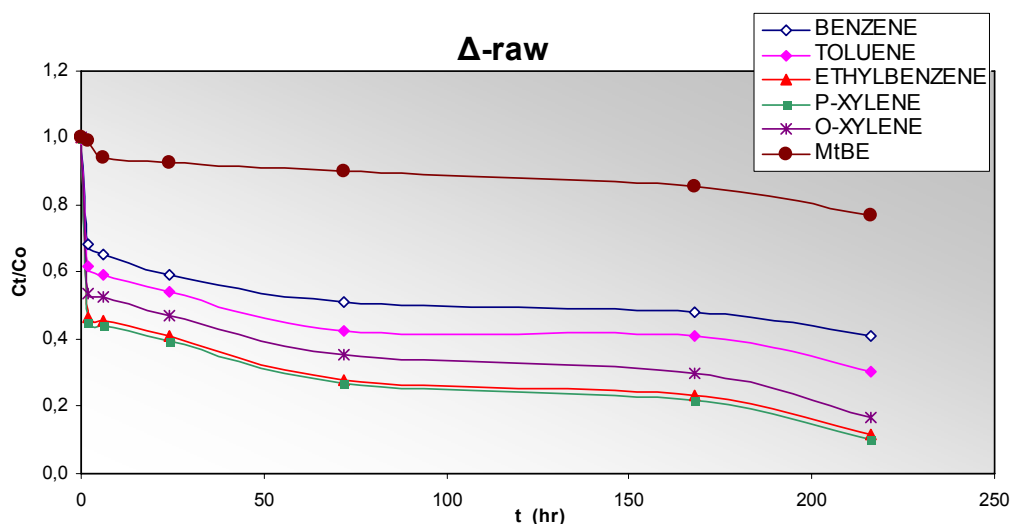
Τα αποτελέσματα των εναπομείνοντων στην υγρή φάση συγκεντρώσεων των ουσιών για τους διάφορους χρόνους ανάδευσης (Ct), παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.1

Πίνακας 6.1. Συγκεντρώσεις υγρής φάσης του πειράματος κινητικής, για Δ-raw

Δ-raw	Benzene Ct (mg/L)	Toluene Ct (mg/L)	Ethylbenzene Ct (mg/L)	p-xylene Ct (mg/L)	o-xylene Ct (mg/L)	MtBE Ct (mg/L)
Χρόνος ανάδευσης t(hr)						
0	22,5	22,5	38,6	41,4	32,4	49,0
2	15,4	13,9	18,1	18,7	17,4	48,6
6	14,7	13,3	17,6	18,3	17,1	46,3
24	13,4	12,2	15,8	16,3	15,3	45,3
72	11,5	9,6	10,7	11,1	11,5	44,1
168	10,8	9,3	9,0	9,0	9,7	41,9
216	9,2	6,8	4,5	4,2	5,4	37,7

Οι συγκεντρώσεις του πίνακα που αναφέρονται στον χρόνο ανάδευσης 0 hr, είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις (C_0) των BTEX και MtBE του συγκεκριμένου πειράματος. Στο **Διάγραμμα 6.1** παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης της υγρής φάσης ως προς την αρχική (C_t/C_0) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr).

Διάγραμμα 6.1. Κινητική προσρόφησης BTEX και MtBE, του δείγματος Δ-raw



Επίσης υπολογίστηκε και η ποσοστιαία (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα σύμφωνα με την εξίσωση:

$$\text{Απομάκρυνση (\%)} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \cdot 100\% \quad (6-1)$$

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.2.

Πίνακας 6.2. Ποσοστιαία απομάκρυνση (%) των BTEX και MtBE, από το δείγμα Δ-raw.

Δ-raw Χρόνος ανάδευσης t(hr)	Benzene (%)	Toluene (%)	Ethylbenzene (%)	p-xylene (%)	o-xylene (%)	MTBE (%)
0	0	0	0	0	0	0
2	31,6	38,3	53,2	54,8	46,1	0,7
6	34,8	40,9	54,3	55,8	47,1	5,6
24	40,6	45,9	59,2	60,6	52,9	7,6
72	48,9	57,4	72,3	73,2	64,6	10,1
168	52,1	58,8	76,6	78,1	70,1	14,5
216	59,1	69,8	88,4	89,8	83,4	23,0

Δεύτερη σειρά κινητικής batch, Δ-550

Τα αποτελέσματα των εναπομείνοντων στην υγρή φάση συγκεντρώσεων των ουσιών για τους διάφορους χρόνους ανάδευσης (Ct), παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.3.

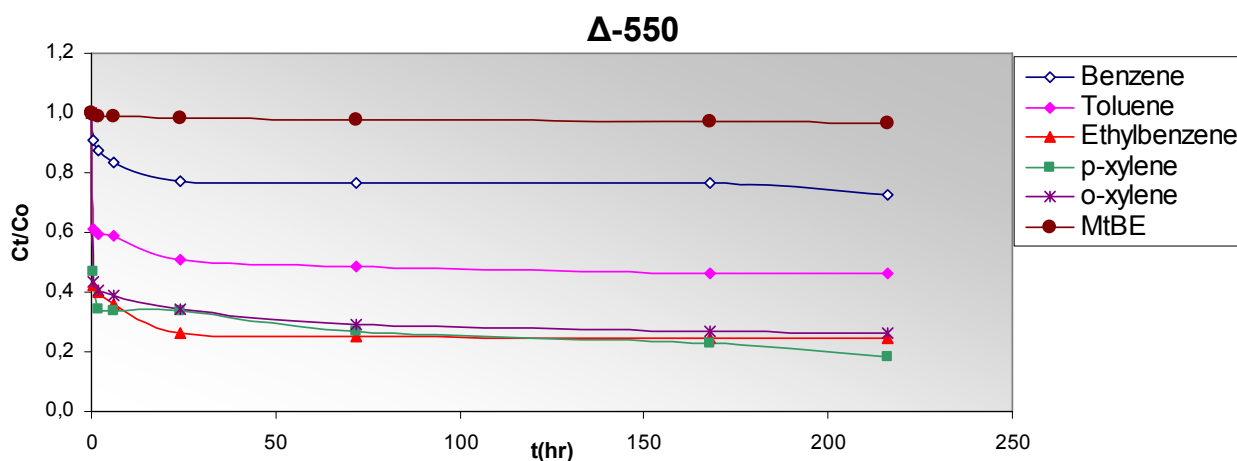
Πίνακας 6.3. Συγκεντρώσεις υγρής φάσης του πειράματος κινητικής, για Δ-550

Δ-550 Χρόνος ανάδευσης t(hr)	Benzene Ct (mg/L)	Toluene Ct (mg/L)	Ethylbenzene Ct (mg/L)	p-xylene Ct (mg/L)	o-xylene Ct (mg/L)	MtBE Ct (mg/L)
0	26,0	45,8	87,0	111,8	95,8	44,0
0,3	23,6	27,9	36,8	52,1	41,8	43,6
2	22,7	27,1	35,0	38,5	38,8	43,6
6	21,6	26,9	31,4	37,9	37,4	43,6
24	20,0	23,4	22,9	37,7	33,0	43,3
72	20,0	22,2	21,8	30,3	27,7	43,0
168	19,8	21,2	21,6	25,8	25,9	42,7
216	18,9	21,2	21,3	20,8	25,2	42,6

Οι συγκεντρώσεις του πίνακα που αναφέρονται στον χρόνο ανάδευσης 0 hr, είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις (Co) των BTEX και MtBE του συγκεκριμένου πειράματος. Στο Διάγραμμα 6.2 παρουσιάζεται η ποσοστιαία

μείωση της συγκέντρωσης της υγρής φάσης ως προς την αρχική (C_t/C_o) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr).

Διάγραμμα 6.2. Κινητική προσρόφησης BTEX και MtBE, του δείγματος Δ-550.



Τα αποτελέσματα της ποσοστιαίας (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.4.

Πίνακας 6.4. Ποσοστιαία απομάκρυνση (%) των BTEX και MtBE, από το δείγμα Δ-550.

Δ-550 Χρόνος ανάδευσης t (hr)	Benzene (%)	Toluene (%)	Ethylbenzene (%)	p-xylene (%)	o-xylene (%)	MtBE (%)
0	0	0	0	0	0	0
0,3	9,4	39,1	57,7	53,4	56,4	0,8
2	12,5	40,8	59,8	65,6	59,5	0,9
6	16,8	41,3	63,9	66,1	60,9	1,0
24	23,0	48,9	73,6	66,3	65,5	1,7
72	23,2	51,4	75,0	72,9	71,0	2,3
168	23,7	53,7	75,2	76,9	73,0	2,9
216	27,2	53,7	75,5	81,4	73,7	3,3

Τρίτη σειρά κινητικής batch, Δ-750

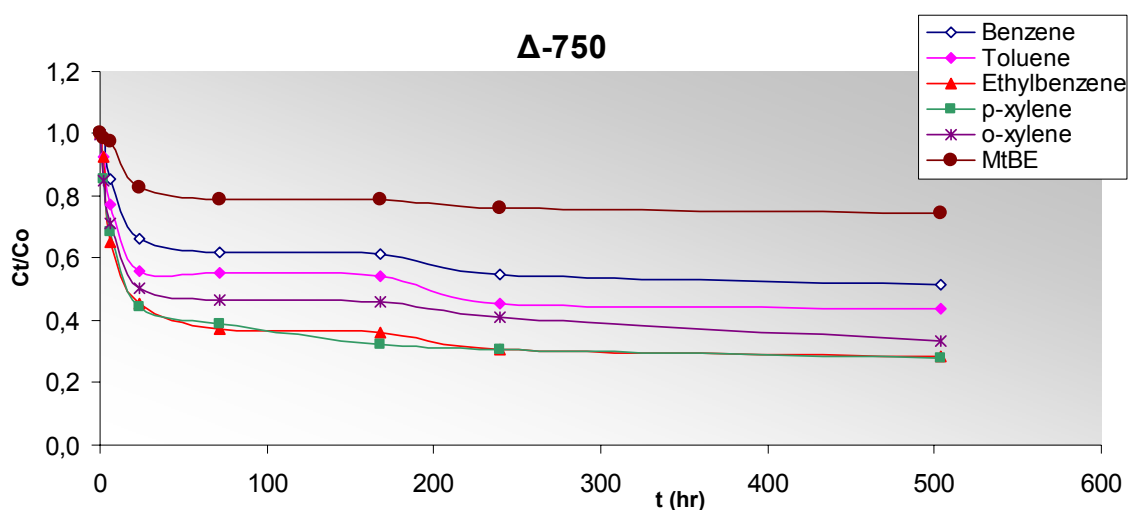
Τα αποτελέσματα των εναπομείνοντων στην υγρή φάση συγκεντρώσεων των ουσιών για τους διάφορους χρόνους ανάδευσης (C_t), παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.5.

Πίνακας 6.5. Συγκεντρώσεις υγρής φάσης του πειράματος κινητικής, για Δ-750

Δ-750 Χρόνος ανάδευσης t(hr)	Benzene Ct (mg/L)	Toluene Ct (mg/L)	Ethylbenzene Ct (mg/L)	p-xylene Ct (mg/L)	o-xylene Ct (mg/L)	MtBE Ct (mg/L)
0	61,3	57,7	88,5	110,8	88,9	109,7
2	60,7	53,5	82,1	94,9	75,6	108,2
6	52,5	44,6	57,8	76,2	63,2	107,1
24	40,5	32,4	40,4	49,2	44,8	90,6
72	37,9	32,0	33,1	43,0	41,6	86,5
168	37,7	31,3	32,0	35,6	40,8	86,5
240	33,5	26,1	27,3	33,7	36,5	83,4
504	31,6	25,4	25,0	30,9	29,8	81,8

Οι συγκεντρώσεις του πίνακα που αναφέρονται στον χρόνο ανάδευσης 0 hr, είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις (C_0) των BTEX και MtBE του συγκεκριμένου πειράματος. Στο **Διάγραμμα 6.3** παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης της υγρής φάσης ως προς την αρχική (C_t/C_0) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr).

Διάγραμμα 6.3. Κινητική προσρόφησης BTEX και MtBE, του δείγματος Δ-750.



Τα αποτελέσματα της ποσοστιαίας (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.6**.

Πίνακας 6.6. Ποσοστιαία απομάκρυνση (%) των ΒΤΕΧ και MtBE, από το δείγμα Δ-750.

Δ-750	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	p-xylene	o-xylene	MtBE
Χρόνος ανάδευσης t(hr)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
2	1,0	7,3	7,3	14,4	15,0	1,4
6	14,4	22,7	34,7	31,3	28,9	2,4
24	33,9	43,9	54,3	55,6	49,6	17,4
72	38,1	44,5	62,6	61,2	53,2	21,2
168	38,5	45,8	63,8	67,8	54,2	21,2
240	45,4	54,7	69,1	69,6	59,0	23,9
504	48,5	55,9	71,8	72,1	66,4	25,4

Τέταρτη σειρά κινητικής batch, Δ-950.

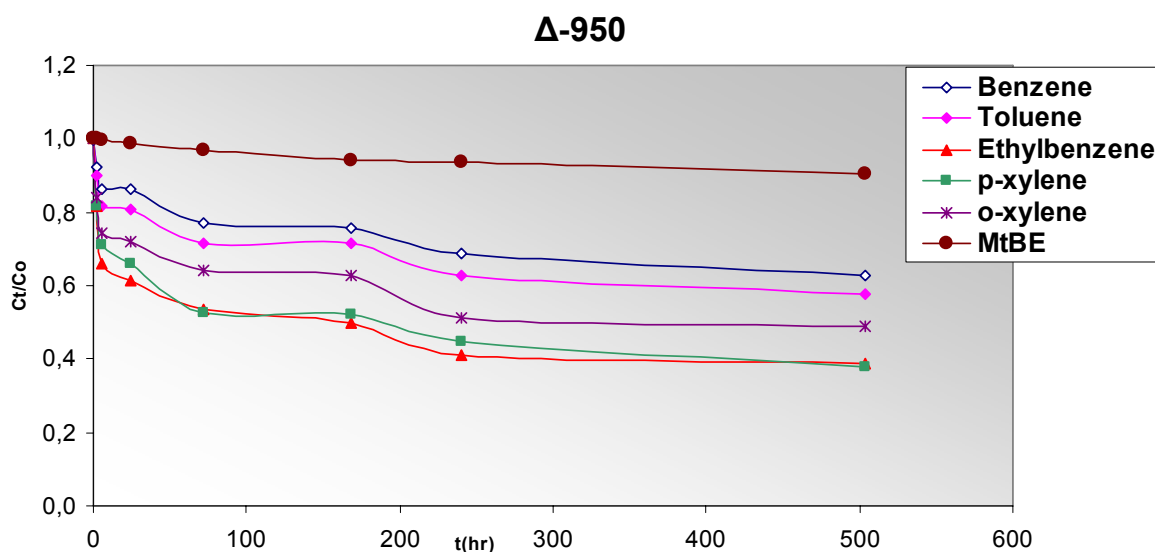
Τα αποτελέσματα των εναπομείνοντων στην υγρή φάση συγκεντρώσεων των ουσιών για τους διάφορους χρόνους ανάδευσης (Ct), παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.7.

Πίνακας 6.7. Συγκεντρώσεις υγρής φάσης του πειράματος κινητικής, για Δ-950

Δ-950	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	p-xylene	o-xylene	MtBE
Χρόνος ανάδευσης t(hr)	Ct (mg/L)	Ct (mg/L)	Ct (mg/L)	Ct (mg/L)	Ct (mg/L)	Ct (mg/L)
0	42,1	41,1	71,7	88,0	67,3	74,8
2	38,9	36,9	58,6	72,0	56,7	74,8
6	36,3	33,6	47,2	62,6	50,0	74,6
24	36,3	33,1	44,1	58,1	48,3	73,9
72	32,5	29,4	38,3	46,3	43,2	72,5
168	31,8	29,3	35,7	46,0	42,3	70,5
240	28,9	25,8	29,5	39,4	34,5	70,2
504	26,4	23,6	27,8	33,4	33,0	67,8

Οι συγκεντρώσεις του πίνακα που αναφέρονται στον χρόνο ανάδευσης 0 hr, είναι οι αρχικές συγκεντρώσεις (C_0) των BTEX και MtBE του συγκεκριμένου πειράματος. Στο **Διάγραμμα 6.4** παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης της υγρής φάσης ως προς την αρχική (C_t/C_0) σε συνάρτηση με τον χρόνο ανάδευσης t (hr).

Διάγραμμα 6.4. Κινητική προσρόφησης BTEX και MtBE, του δείγματος Δ-950.



Τα αποτελέσματα της ποσοστιαίας (%) απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.8**.

Πίνακας 6.8. Ποσοστιαία απομάκρυνση (%) των BTEX και MtBE, από το δείγμα Δ-950.

Δ-950	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	p-xylene	o-xylene	MtBE
Χρόνος ανάδευσης t(hr)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)	(%)
0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
2	7,7	10,1	18,2	18,1	15,8	0,1
6	13,7	18,2	34,1	28,8	25,8	0,3
24	13,8	19,4	38,5	34,0	28,2	1,2
72	22,9	28,6	46,7	47,4	35,9	3,0
168	24,5	28,6	50,2	47,7	37,2	5,7
240	31,4	37,2	58,8	55,3	48,7	6,2
504	37,2	42,5	61,3	62,1	51,0	9,4

6.1.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων κινητικής

Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα κινητικής της προσρόφησης των τεσσάρων προσροφητικών υλικών Δ-raw, Δ-550, Δ-750 και Δ-950, η ανάδευση των δειγμάτων για χρόνους μεγαλύτερους από 240 ώρες (10 μέρες) δεν προκαλεί αξιοσημείωτες μεταβολές στις συγκεντρώσεις των BTEX και MtBE στην υδατική φάση. Το γεγονός αυτό δηλώνει ότι η διεργασία της προσρόφησης φτάνει σε μια ισορροπία όπου περαιτέρω προσρόφηση μορίων στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών, συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων, κρατώντας έτσι την συγκέντρωση των BTEX και MtBE στην υδατική φάση σταθερή. Καταλήγουμε επομένως στο συμπέρασμα, πως ο βέλτιστος χρόνος ώστε να επέλθει ισορροπία στην προσρόφηση των BTEX και MtBE από τα συγκεκριμένα προσροφητικά υλικά, είναι 240 ώρες ή 10 ημέρες.

Επίσης, οι πίνακες των ποσοστών απομάκρυνσης των BTEX και MtBE από τα υδατικά διαλύματα μας δίνουν μια πρώτη άποψη της ικανότητας των προσροφητικών υλικών στην προσρόφηση των ουσιών αυτών και μια πρώτη άποψη του μηχανισμού προσρόφησης. Τα υλικά Δ-raw και Δ-550 δείχνουν μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των συστατικών του BTEX από τα υδατικά διαλύματα, σε σχέση με τα άλλα δύο προσροφητικά υλικά Δ-750 και Δ-950. Το γεγονός αυτό μπορεί να συνδυαστεί και με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας S_{BET} των προσροφητικών υλικών, τα οποία δείχνουν πως τα προσροφητικά υλικά Δ-raw και Δ-550 παρουσιάζουν μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ($S_{BET} = 38,4$ και $43,3 \text{ m}^2/\text{g}$, αντίστοιχα) σε σχέση με τα υλικά Δ-750 και Δ-950 ($S_{BET} = 31,8$ και $7,66 \text{ m}^2/\text{g}$, αντίστοιχα), το οποίο σημαίνει ότι προσφέρουν μεγαλύτερη επιφάνεια για την προσρόφηση μορίων.

Όσον αφορά το MtBE, δεν παρατηρείται αξιοσημείωτη μείωση της συγκέντρωσής του από τα υδατικά διαλύματα, καθώς τα ποσοστά απομάκρυνσής του κυμαίνονται από 3,3% μέχρι 25,4%, τιμή που παρατηρήθηκε στο πείραμα με το υλικό Δ-750. Η μικρή προσρόφηση του MtBE οφείλεται αφενός στο γεγονός ότι παρουσιάζει πολύ μεγάλη διαλυτότητα στο νερό στην θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων (περίπου 43000 mg/L στους 20 °C) και αφετέρου στην μικρή συγγένεια-

προτίμηση των προσροφητικών υλικών της διατομικής αργίλου προς την ουσία αυτή.

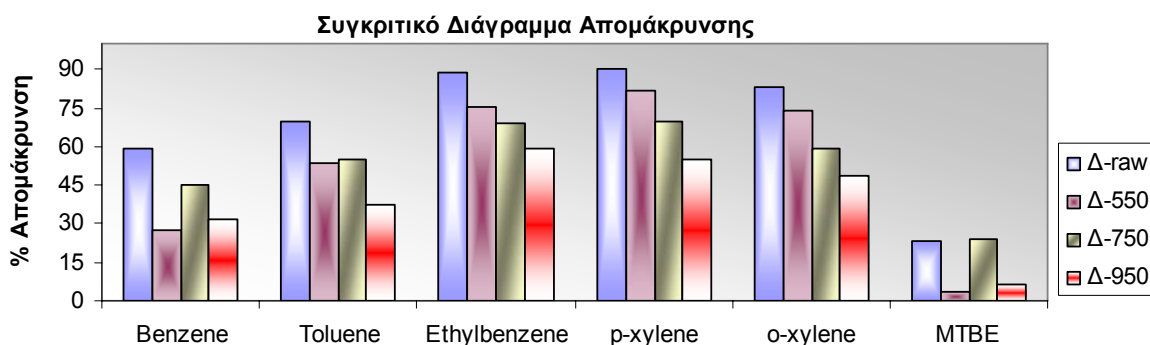
Γενικά, η προσρόφηση των BTEX και MtBE σε όλα τα προσροφητικά υλικά, φαίνεται να ακολουθεί την εξής σειρά:

p-Ξυλόλιο > Αιθυλοβενζόλιο > ο-Ξυλόλιο > Τολουόλιο > Βενζόλιο > MtBE.

Η προσρόφηση με αυτή τη σειρά προτίμησης μπορεί ως προς μια πρώτη εκτίμηση να εξηγηθεί με βάση την μείωση της διαλυτότητας ή και την αύξηση του μοριακού βάρους, των παραπάνω ουσιών με την ίδια σειρά [19]. Έτσι, το MtBE και το Βενζόλιο, που παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες τιμές διαλυτότητας στο νερό (43000 mg/L και 1750 mg/L, αντίστοιχα) καθώς και τις μικρότερες τιμές μοριακού βάρους (88,15 και 78,11 g/mol, αντίστοιχα), προσροφούνται λιγότερο σε σχέση με τις υπόλοιπες ουσίες που παρουσιάζουν μικρότερη διαλυτότητα στο νερό και έχουν μεγαλύτερο μοριακό βάρος.

Μια δεύτερη εξήγηση, για την παραπάνω σειρά προσρόφησης των ουσιών του BTEX και MtBE που παρατηρήθηκε, είναι η αύξηση της υδροφοβικότητας των ουσιών αυτών με την ίδια σειρά: p-Ξυλόλιο > Αιθυλοβενζόλιο > ο-Ξυλόλιο > Τολουόλιο > Βενζόλιο > MtBE [20]. Η υδροφοβικότητα ή η υδροφιλικότητα αντιθέτως, της κάθε ουσίας εκτιμήθηκε σύμφωνα με τις τιμές των συντελεστών κατανομής οκτανόλης-νερού $\log K_{ow}$ = 3,15 3,15 2,77 2,69 2,13 και 1,06 για τα p-Ξυλόλιο, Αιθυλοβενζόλιο, ο-Ξυλόλιο, Τολουόλιο, Βενζόλιο και MtBE, αντίστοιχα. Γενικά, όσο πιο μικρή είναι η τιμή του $\log K_{ow}$ τόσο πιο υδρόφιλη χαρακτηρίζεται μια ουσία ή αντιθέτως, όσο πιο μεγάλη η τιμή του $\log K_{ow}$ τόσο πιο υδρόφοβη είναι η ουσία. Επομένως, οι περισσότερο υδρόφοβες ουσίες (p-Ξυλόλιο, Αιθυλοβενζόλιο και ο-Ξυλόλιο) προσροφούνται καλύτερα από τα υδατικά διαλύματα, σε αντίθεση με τις λιγότερο υδρόφοβες (Τολουόλιο, Βενζόλιο και MtBE) [2].

Στο **Διάγραμμα 6.5**, παρουσιάζονται συγκεντρωτικά σε μορφή ράβδων η απομάκρυνση% κάθε συστατικού, για κάθε προσροφητικό υλικό των πειραμάτων κινητικής. Όπως παρατηρείται, το υλικό Δ-gaw, παρουσιάζει την μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των ουσιών του BTEX και MtBE, για χρόνο ανάδευσης 9-10 μέρες, σε σύγκριση με τα υπόλοιπα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιήθηκαν.



Διάγραμμα 6.5. Συγκεντρωτικό διάγραμμα απομάκρυνσης του MtBE και των ουσιών του BTEX από τα προσροφητικά υλικά Δ-raw, Δ-550, Δ-750 και Δ-950.

Από μελέτη προσρόφησης των BTEX σε έξι τυπικούς ενεργούς άνθρακες, DP-55, CS-55, PS-55, ALS-55, OS-55 και OSA-55, υπολογίστηκε η ικανότητά τους, στην απομάκρυνση των ουσιών αυτών από υδατικά διαλύματα [19]. Τα αποτελέσματα, παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.9 .

Πίνακας 6.9. Απομάκρυνση (%) των BTEX από 6 τυπικούς ενεργούς άνθρακες. Πειραματικές συνθήκες: Αρχικές συγκεντρώσεις 10ppm, μάζα προσροφητικών υλικών 0,05 g, όγκος διαλύματος 50 ml, χρόνος ανάδευσης 3 μέρες, θερμοκρασία 25°C [19].

Ενεργός άνθρακας	Benzene (%)	Toluene (%)	Ethylbenzene (%)	p-xylene (%)
DP-55	88	50	56	62
CS-55	30	67	87	93
PS-55	30	65	83	87
ALS-55	13	50	65	74
OS-55	83	58	66	72
OSA-55	42	40	48	52

Επίσης, από μελέτη προσρόφησης του MtBE σε τρία είδη Ζεόλιθων, MOR, ZSM-5 και Y καθώς ένα τυπικό ενεργό άνθρακα, AC, υπολογίστηκε η ικανότητά των υλικών αυτών, στην απομάκρυνση του MtBE από υδατικά διαλύματα [23]. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.10.

Πίνακας 6.10. Απομάκρυνση (%) του MtBE από 3 είδη Ζεόλιθων και ένα τυπικό ενεργό άνθρακα. Πειραματικές συνθήκες: Αρχική συγκέντρωση 100μg/L, μάζα προσροφητικών υλικών 5 mg, όγκος διαλύματος 25 ml, χρόνος ανάδευσης 15 min, θερμοκρασία 25°C [23].

Προσροφητικό Υλικό	MtBE (%)
Mordenite (MOR)	96
ZSM-5	63
Y	5
AC	52

Όπως παρατηρείται από τον Πίνακα 6.9, η αποτελεσματικότητα των ενεργών ανθράκων στην απομάκρυνση των ουσιών του BTEX από υδατικά διαλύματα είναι αξιόλογη. Οι ποσότητες των ενεργών ανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν είναι κατά πολύ μικρότερες από τις ποσότητες των προσροφητικών υλικών της διατομικής γης που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία. Επίσης, ο χρόνος επίτευξης ισορροπίας προσρόφησης στους ενεργούς άνθρακες, φαίνεται να είναι περίπου 3 φορές μικρότερος από το χρόνο ισορροπίας των BTEX στα δείγματα της διατομικής γης. Συμπεραίνουμε επομένως, πως οι ενεργοί άνθρακες είναι μεν τα πιο δραστικά και κατά συνέπεια τα πιο αποτελεσματικά υλικά, για την προσρόφηση των υδρόφοβων ουσιών του BTEX, αλλά με τη χρήση μεγαλύτερων ποσοτήτων διατομικής γης, μπορούμε να επιτύχουμε συγκρίσιμα αποτελέσματα. Στο γεγονός αυτό συμβάλλει και το αρκετά μικρότερο κόστος χρήσης της διατομικής γης, αφού με τα σημερινά δεδομένα υπάρχουν ανεκμετάλλευτα κοιτάσματα, ειδικά στον Ελλαδικό χώρο, ενώ το παραγόμενο υλικό δεν απαιτεί ιδιαίτερη επεξεργασία.

Όσον αφορά την απομάκρυνση του υδρόφιλου MtBE, τα δείγματα της διατομικής αργίλου παρουσιάζουν ελάχιστη ικανότητα προσρόφησης, σε σύγκριση με τους Ζεόλιθους, mordenite(MOR), ZSM-5 και τον τυπικό ενεργό άνθρακα (AC), που όπως φαίνεται από τον Πίνακα 6.10, παρουσιάζουν αρκετά ικανοποιητικά αποτελέσματα απομάκρυνσής του, από υδατικά διαλύματα.

6.2 Αποτελέσματα προσρόφησης ισορροπίας - Ισόθερμες προσρόφησης

Όπως έχει προαναφερθεί, ο κύριος σκοπός των πειραμάτων ισορροπίας, έχοντας υπολογίσει αρχικά ότι ο χρόνος επίτευξης αυτής από τα πειράματα κινητικής είναι 10 μέρες, ήταν η δημιουργία των ισόθερμων καμπύλων προσρόφησης για καθένα από τα προσροφητικά υλικά. Μέσω των ισόθερμων καμπύλων μπορεί να εκτιμηθεί η καλύτερη δυνατή δόση προσροφητικού υλικού για την ικανοποιητική προσρόφηση των BTEX και MtBE, η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί για την δεδομένη αρχική συγκέντρωση καθώς και η σύγκριση του τρόπου προσρόφησης με τα γνωστά μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης Freundlich, Langmuir και Γραμμικής ισόθερμης.

Για την κατασκευή των ισόθερμων προσρόφησης έπρεπε να υπολογιστούν οι ποσότητες της κάθε ουσίας που είχε προσροφηθεί ανά μάζα του εκάστοτε προσροφητικού υλικού (q_e) στις συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας. Ο υπολογισμός των τιμών του q_e έγινε με την χρήση της παρακάτω εξίσωσης:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{\text{μάζα προσροφημένης ουσίας}}{\text{μάζα προσροφητή}} \quad (6-2)$$

Τα αποτελέσματα των πειραμάτων ισορροπίας για το κάθε προσροφητικό υλικό παρουσιάζονται παρακάτω.

Προσρόφηση ισορροπίας του Δ-raw

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των BTEX και MtBE του πειράματος ισορροπίας με το υλικό Δ-raw παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.11.

Πίνακας 6.11. Αρχικές συγκεντρώσεις των BTEX και MtBE του πειράματος ισορροπίας του Δ-raw

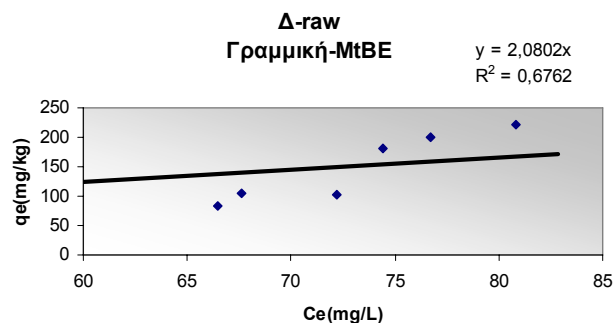
Δ-raw	Benzene (mg/L)	Toluene (mg/L)	Ethylbenzene (mg/L)	p-xylene (mg/L)	o-xylene (mg/L)	MTBE (mg/L)
Αναλογίες						
1:25	37,258	36,539	58,854	59,437	55,858	89,748
1:15	43,742	42,828	75,888	78,025	67,526	90,071
1:10	44,014	43,701	76,865	79,128	67,998	92,508
1:5	45,110	43,788	77,842	79,870	68,471	92,574
1:4	45,198	43,884	78,022	81,715	69,501	93,678
1:3	47,019	45,697	88,619	90,108	76,886	94,507

Τα αποτελέσματα των εναπομείνοντων στην υγρή φάση συγκεντρώσεων (Ce) του MtBE και κάθε ουσίας των BTEX, για τις διάφορες αναλογίες στερεού/υγρό που χρησιμοποιήθηκαν στις δύο όμοιες σειρές πειραμάτων ισορροπίας του υλικού Δ-raw παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.12.

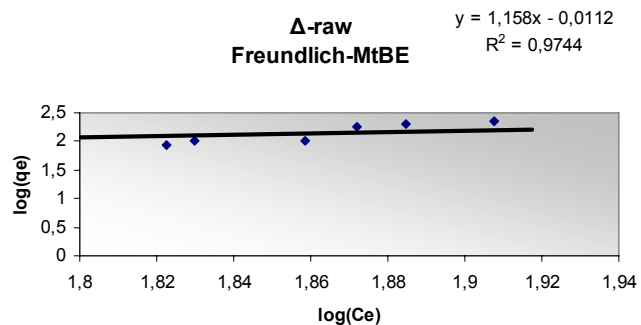
Πίνακας 6.12. Εναπομένουσες συγκεντρώσεις στην υγρή φάση (Ce) των BTEX και MtBE του πειράματος ισορροπίας του Δ-raw

Δ-raw A	Benzene (mg/L)	Toluene (mg/L)	Ethylbenzene (mg/L)	p-xylene (mg/L)	o-xylene (mg/L)	MTBE (mg/L)
Αναλογίες						
1:25	34,247	32,665	51,627	53,587	50,119	85,298
1:15	31,407	29,847	47,194	47,136	46,434	85,237
1:10	29,968	28,424	41,937	41,597	42,214	84,053
1:5	24,876	23,029	32,260	31,806	33,389	78,629
1:4	21,988	17,820	18,466	16,595	19,260	77,267
1:3	21,587	17,337	16,870	15,299	17,902	74,640
Δ-raw B	Benzene (mg/L)	Toluene (mg/L)	Ethylbenzene (mg/L)	p-xylene (mg/L)	o-xylene (mg/L)	MTBE (mg/L)
1:25	30,006	28,820	45,025	46,236	44,862	80,829
1:15	29,339	27,983	42,404	42,097	41,850	76,704
1:10	28,762	27,305	41,139	41,553	41,703	74,445
1:5	27,115	26,335	40,552	40,935	40,496	72,199
1:4	22,571	18,790	19,629	17,920	20,960	67,599
1:3	22,097	17,491	17,345	15,460	18,954	66,439

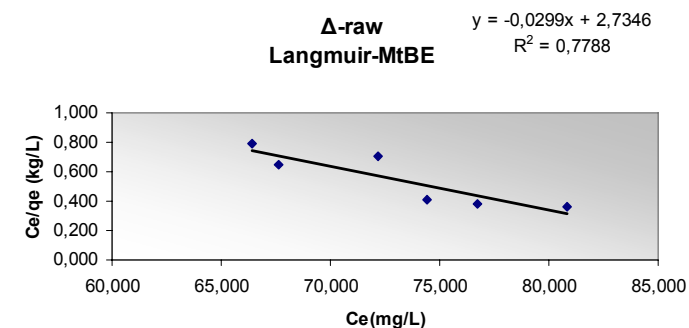
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης για το υλικό Δ-raw.



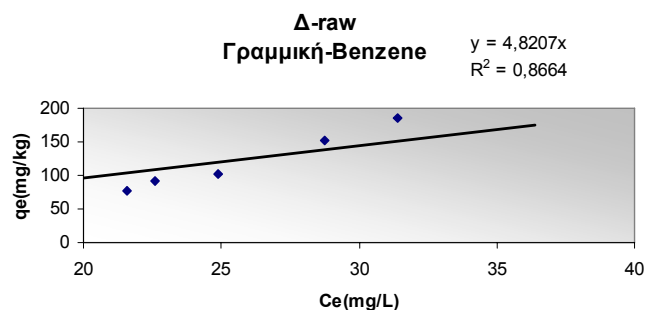
1



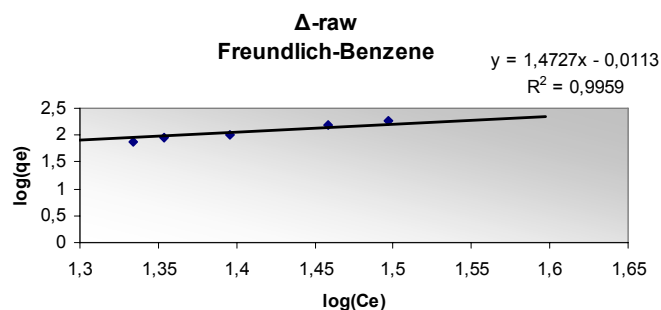
2



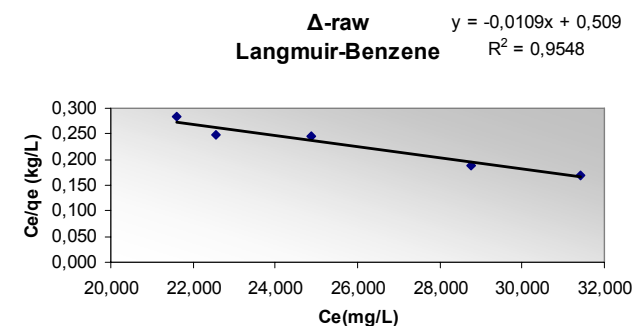
3



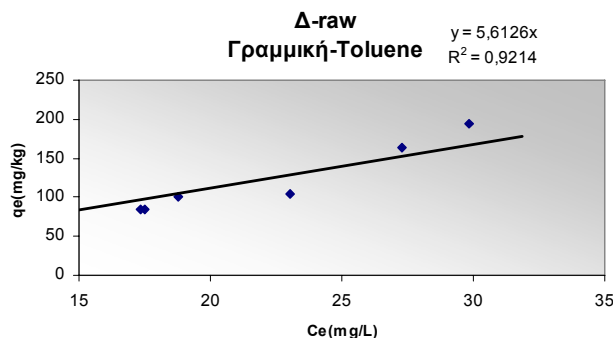
4



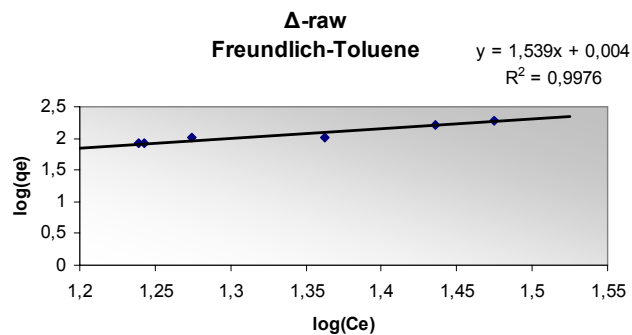
5



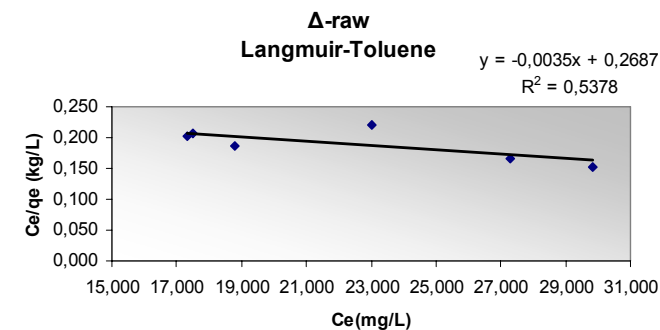
6



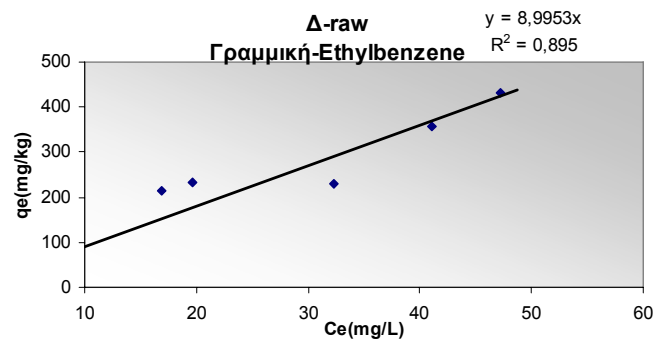
7



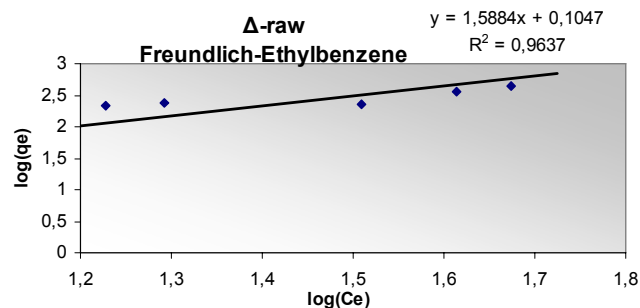
8



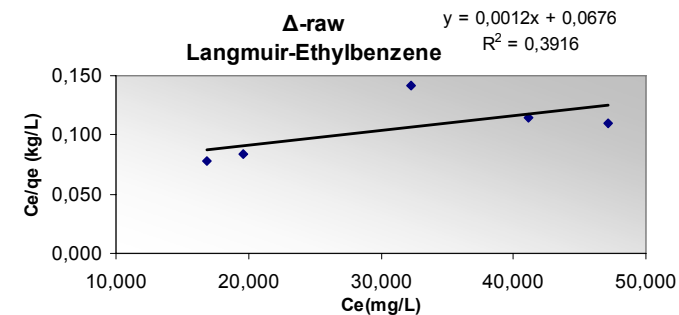
9



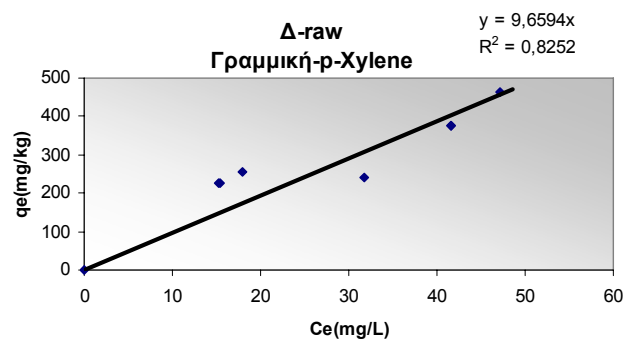
10



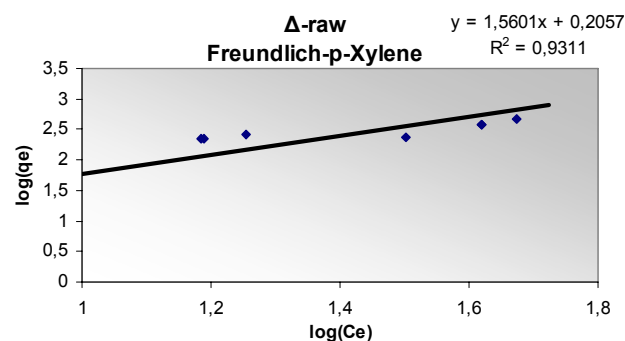
11



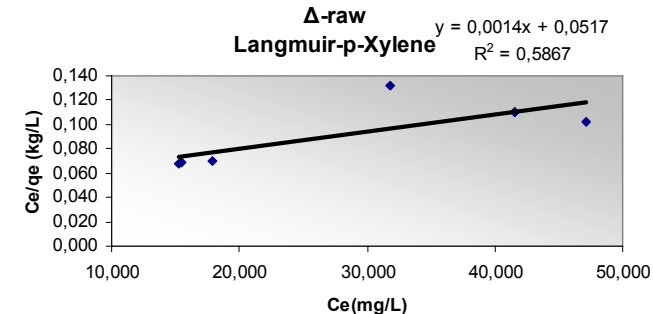
12



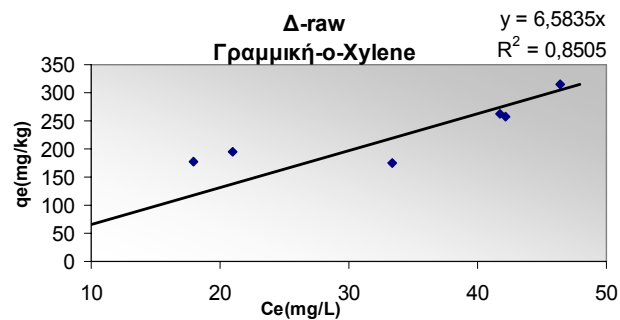
13



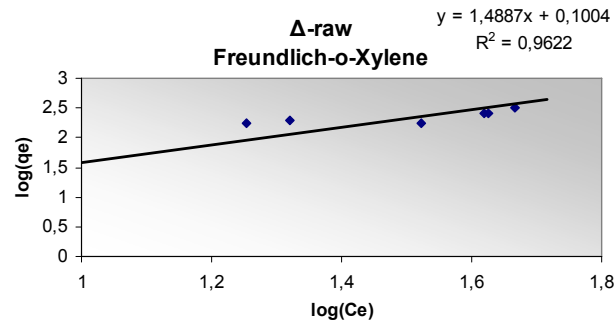
14



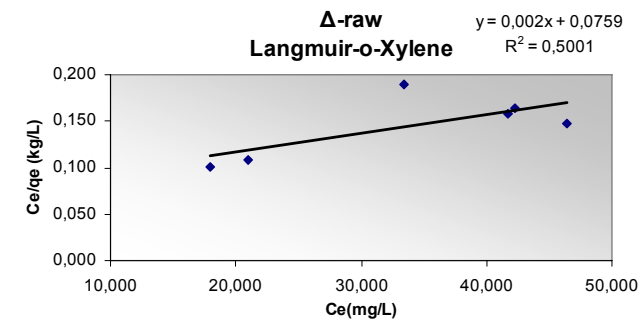
15



16



17



18

Διαγράμματα 6.6.1-18, Ισόθερμες προσρόφησης (Γραμμική-Freundlich-Langmuir) των MtBE και BTEX για το προσροφητικό Δ-row.

Τα αποτελέσματα της ποσοστιαίας (%) απομάκρυνσης της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.13.

Πίνακας 6.13. Απομάκρυνση (%) των ΒΤΕΧ και MtBE, από το δείγμα Δ-raw.

Δ-raw	Benzene (%)	Toluene (%)	Ethylbenzene (%)	p-xylene (%)	o-xylene (%)	MtBE (%)
Αναλογίες						
1:25	8,081	10,604	12,278	9,843	10,273	4,958
1:15	28,199	30,309	37,810	39,588	31,235	5,367
1:10	31,912	34,958	45,440	47,431	37,919	9,140
1:5	44,856	47,409	58,557	60,178	51,237	15,063
1:4	51,351	59,394	76,332	79,691	72,289	17,518
1:3	54,090	62,062	80,963	83,021	76,716	21,022

Προσρόφηση ισορροπίας του Δ-550

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των ΒΤΕΧ και MtBE του πειράματος ισορροπίας με το υλικό Δ-550 παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.14.

Πίνακας 6.14. Αρχικές συγκεντρώσεις των ΒΤΕΧ και MtBE του πειράματος ισορροπίας του Δ-550

Δ-550	Benzene (mg/L)	Toluene (mg/L)	Ethylbenzene (mg/L)	p-xylene (mg/L)	o-xylene (mg/L)	MTBE (mg/L)
Αναλογίες						
Co	51,242	50,929	97,998	99,767	82,086	110,136

Τα αποτελέσματα των εναπομείνοντων στην υγρή φάση συγκεντρώσεων (Ce) του MtBE και κάθε ουσίας των ΒΤΕΧ, για τις διάφορες αναλογίες στερεού/υγρό που χρησιμοποιήθηκαν στις δύο όμοιες σειρές πειραμάτων ισορροπίας του υλικού Δ-550 παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.15.

Πίνακας 6.15. Εναπομένουσες συγκεντρώσεις στην υγρή φάση (Ce) των BTEX και MtBE του πειράματος ισορροπίας του Δ-550

Δ-550 A	Benzene (mg/L)	Toluene (mg/L)	Ethylbenzene (mg/L)	p-xylene (mg/L)	o-xylene (mg/L)	MTBE (mg/L)
Αναλογίες						
1:25	33,036	29,026	43,225	43,408	44,819	103,112
1:15	30,418	28,163	42,714	43,194	41,747	99,357
1:10	29,974	26,326	39,232	39,647	40,380	90,085
1:5	28,662	26,240	39,033	39,409	40,126	85,080
1:4	26,829	24,177	37,986	39,101	36,723	84,976
1:3	26,812	23,570	33,033	33,438	36,199	81,410
Δ-550 B	Benzene (mg/L)	Toluene (mg/L)	Ethylbenzene (mg/L)	p-xylene (mg/L)	o-xylene (mg/L)	MTBE (mg/L)
1:25	36,039	33,122	51,728	52,707	50,479	101,597
1:15	33,505	30,849	48,187	48,850	48,167	98,296
1:10	29,869	27,651	43,070	43,732	42,944	96,845
1:5	29,531	26,888	41,198	41,344	41,265	91,882
1:4	29,221	25,425	35,807	35,872	38,615	88,828
1:3	29,118	25,311	35,334	35,413	38,217	87,959

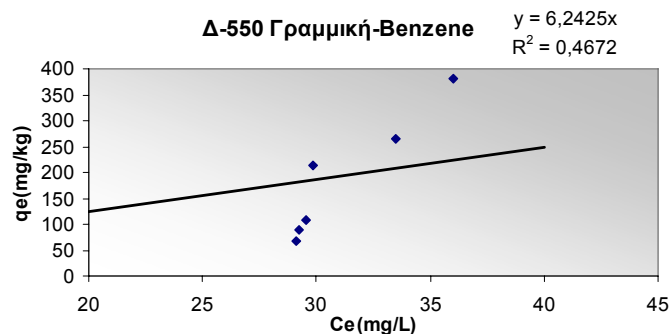
Τα αποτελέσματα της ποσοστιαίας(%) απομάκρυνσης της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα παρουσιάζονται στον **Πίνακα 6.16**.

Πίνακας 6.16. Απομάκρυνση (%) των BTEX και MtBE, από το δείγμα Δ-550.

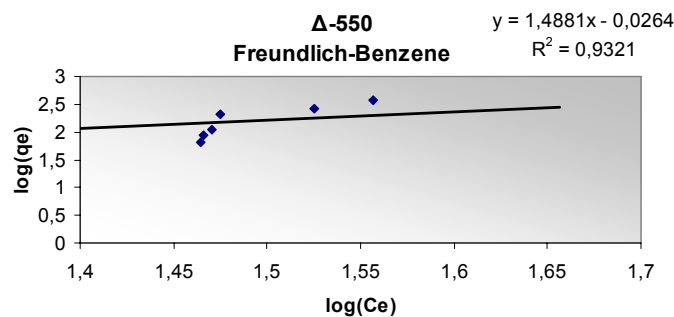
Δ-550	Benzene (%)	Toluene (%)	Ethylbenzene (%)	p-xylene (%)	o-xylene (%)	MtBE (%)
Αναλογίες						
1:25	35,529	43,007	55,892	56,490	45,399	6,377
1:15	40,639	44,701	56,413	56,705	49,142	9,787
1:10	41,504	48,308	59,966	60,260	50,808	18,205
1:5	44,066	48,477	60,170	60,499	51,117	22,750
1:4	47,643	52,529	61,238	60,807	55,262	22,844
1:3	47,676	53,720	66,292	66,484	55,901	26,082

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης για το υλικό Δ-550.

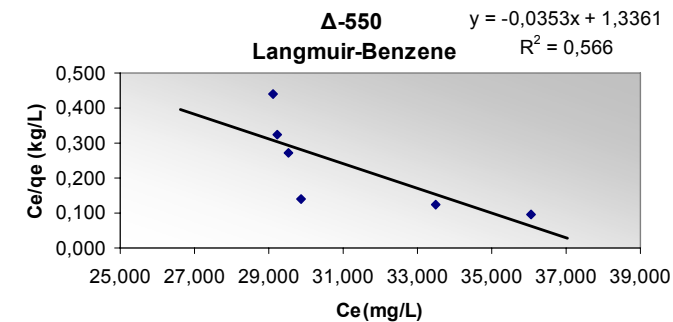
Διαγράμματα 6.7.1-18, Ισόθερμες προσρόφησης (Γραμμική-Freundlich-Langmuir) των MtBE και BTEX για το προσροφητικό Δ-550.



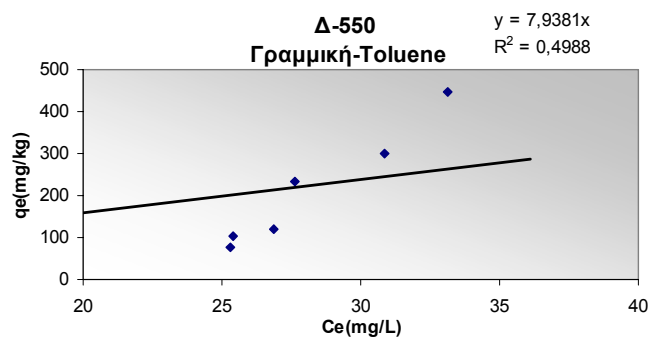
1



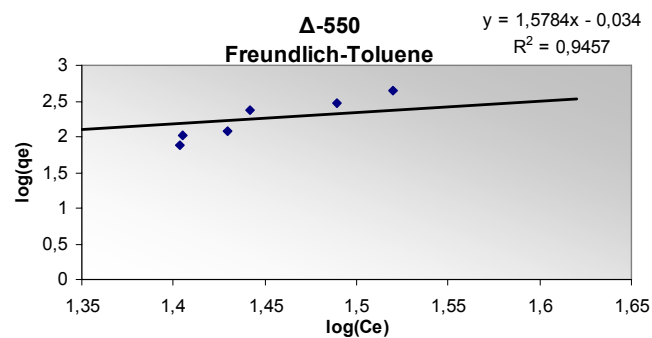
2



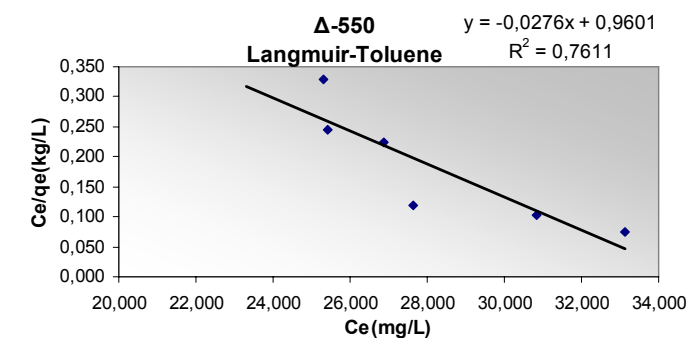
3



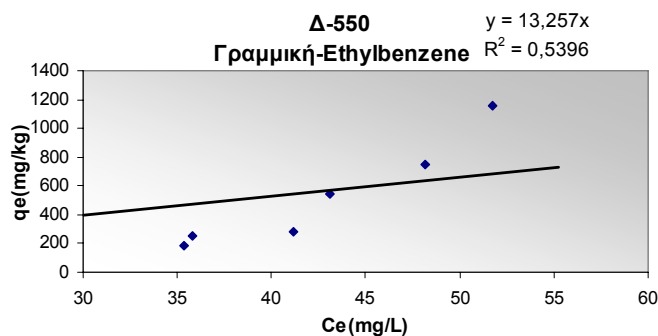
4



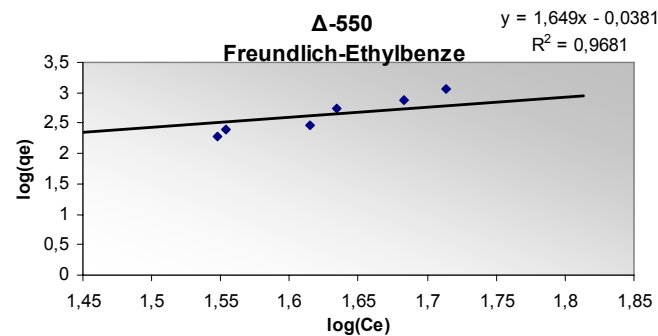
5



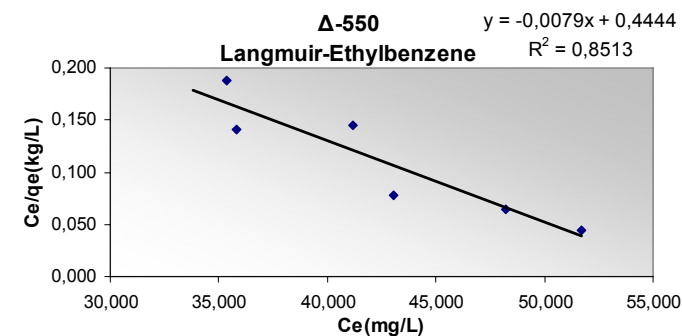
6



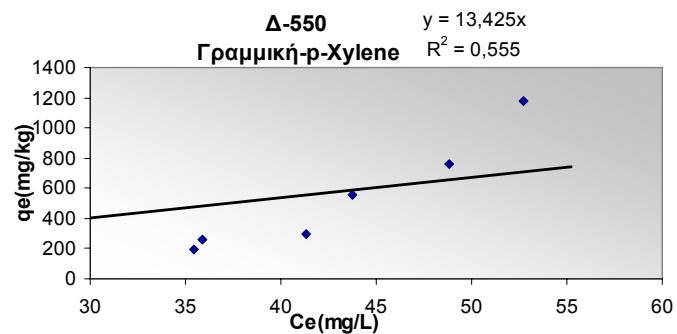
7



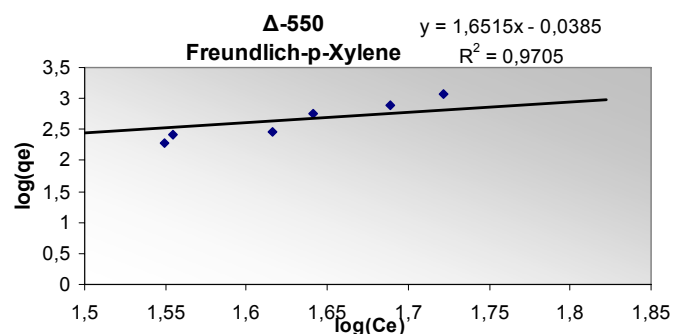
8



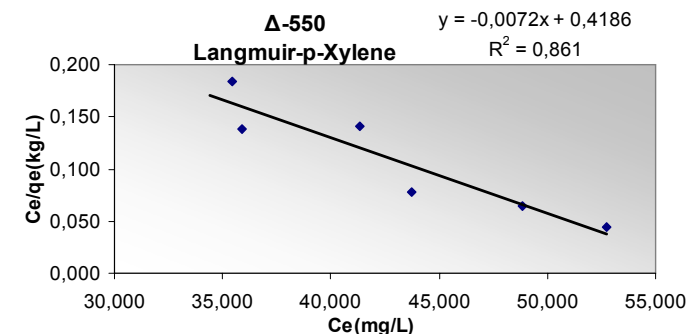
9



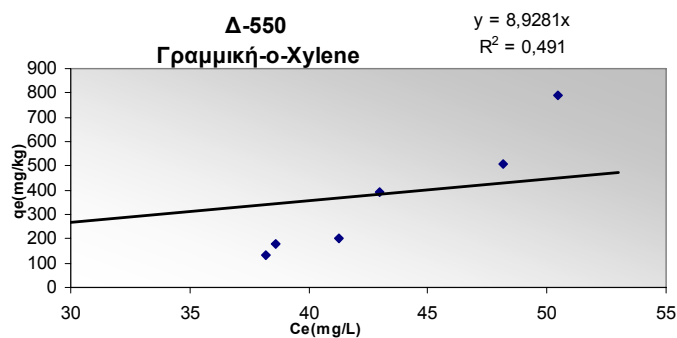
10



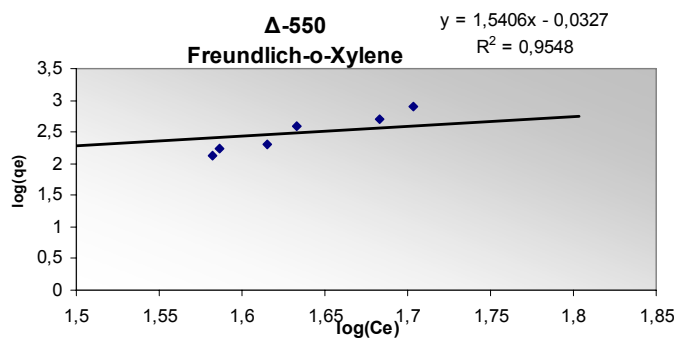
11



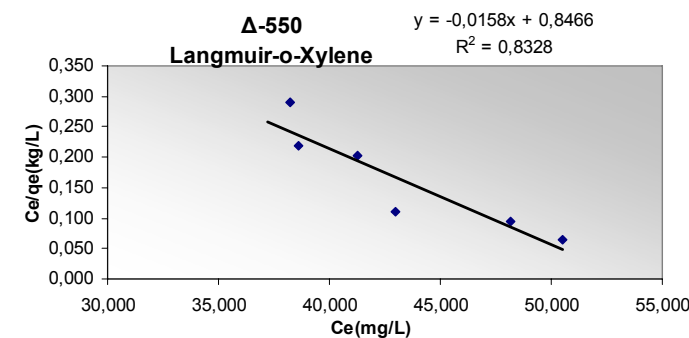
12



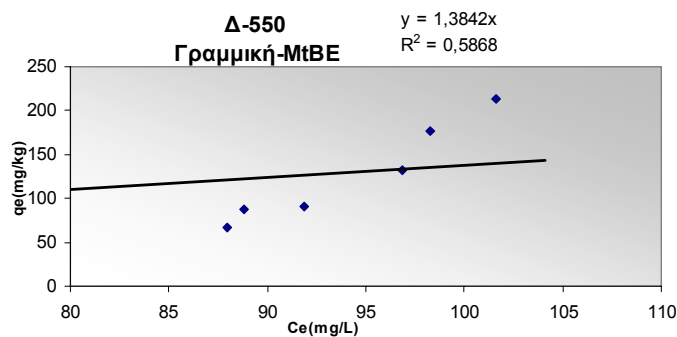
13



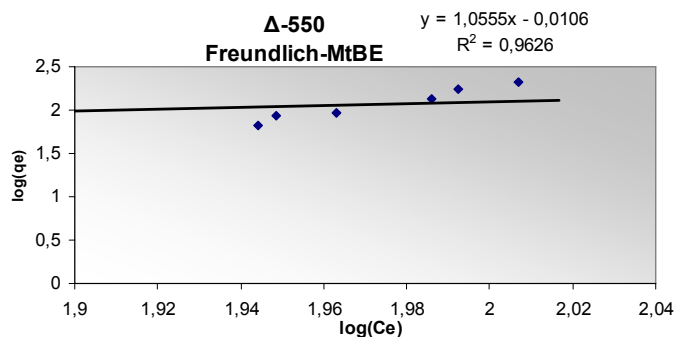
14



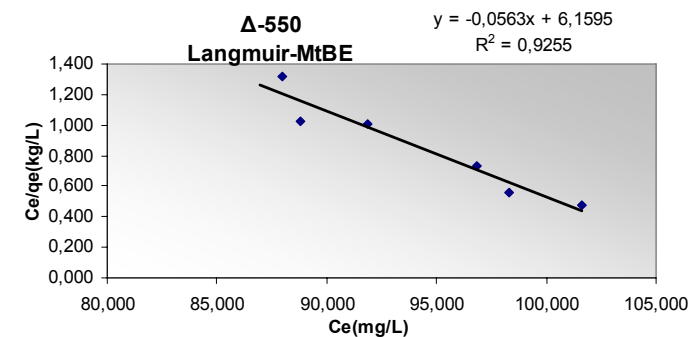
15



16



17



18

Προσρόφηση ισορροπίας του Δ-750

Οι αρχικές συγκεντρώσεις των BTEX και MtBE του πειράματος ισορροπίας με το υλικό Δ-750 παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.17.

Πίνακας 6.17. Αρχικές συγκεντρώσεις των BTEX και MtBE του πειράματος ισορροπίας του Δ-750

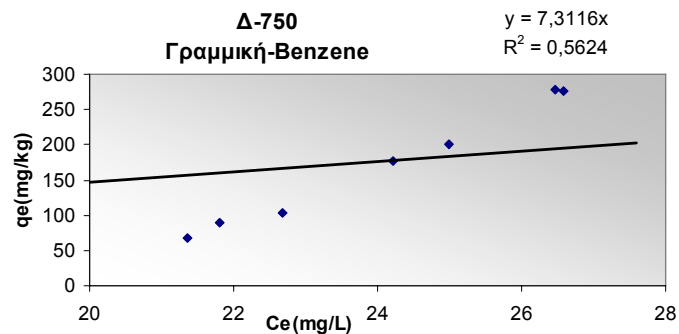
Δ-750	Benzene (mg/L)	Toluene (mg/L)	Ethylbenzene (mg/L)	p-xylene (mg/L)	o-xylene (mg/L)	MTBE (mg/L)
Αναλογίες						
1:25	37,749	36,439	67,583	71,651	61,370	96,757
1:15	38,361	37,084	69,694	73,539	61,883	97,509
1:10	41,671	40,458	77,676	81,338	67,036	97,954
1:5	43,139	42,062	82,855	84,116	68,763	101,806
1:4	43,675	42,654	84,176	87,082	71,077	102,522
1:3	43,783	43,332	90,338	93,548	76,607	102,773

Τα αποτελέσματα των εναπομείνοντων στην υγρή φάση συγκεντρώσεων (Ce) του MtBE και κάθε ουσίας των BTEX, για τις διάφορες αναλογίες στερεού/υγρό που χρησιμοποιήθηκαν στις δύο όμοιες σειρές πειραμάτων ισορροπίας του υλικού Δ-550 παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.18.

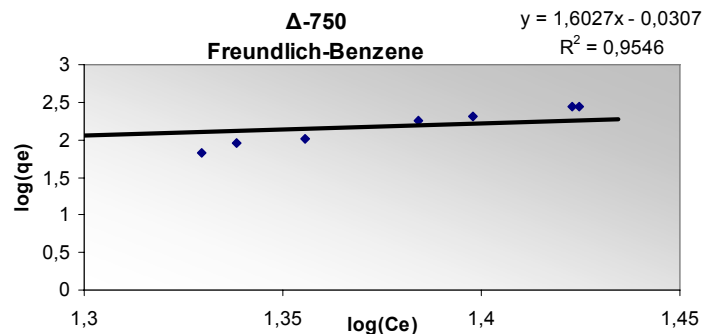
Δ-750 A	Benzene (mg/L)	Toluene (mg/L)	Ethylbenzene (mg/L)	p-xylene (mg/L)	o-xylene (mg/L)	MTBE (mg/L)
Αναλογίες						
1:25	26,472	22,917	33,908	35,032	38,866	95,938
1:15	24,989	21,288	30,099	31,603	35,179	95,107
1:10	24,218	20,716	29,879	30,854	35,056	93,467
1:5	23,759	20,410	28,481	29,067	33,308	92,142
1:4	21,804	18,318	24,648	24,958	31,673	92,074
1:3	21,801	18,196	24,053	24,392	30,084	91,267
Δ-750 B	Benzene (mg/L)	Toluene (mg/L)	Ethylbenzene (mg/L)	p-xylene (mg/L)	o-xylene (mg/L)	MTBE (mg/L)
1:25	26,587	23,841	36,522	38,556	40,027	100,442
1:15	25,997	22,485	33,814	35,077	39,729	93,563
1:5	22,682	18,906	26,649	27,504	33,174	91,736
1:4	21,572	18,522	25,407	26,121	32,396	88,816
1:3	21,361	17,786	23,320	23,742	30,604	77,662

Πίνακας 6.18. Εναπομένουσες συγκεντρώσεις στην υγρή φάση (Ce) των BTEX και MtBE του πειράματος ισορροπίας του Δ-750

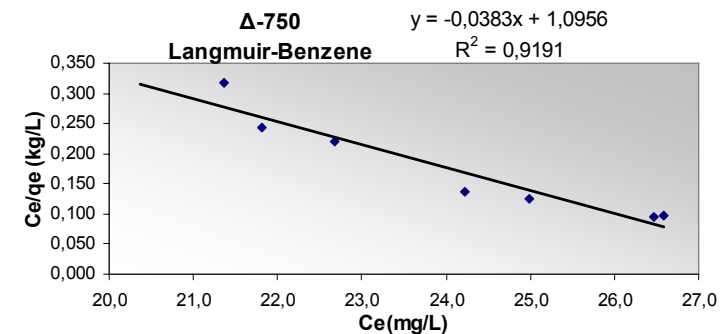
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται οι ισόθερμες προσρόφησης για το υλικό Δ-750.



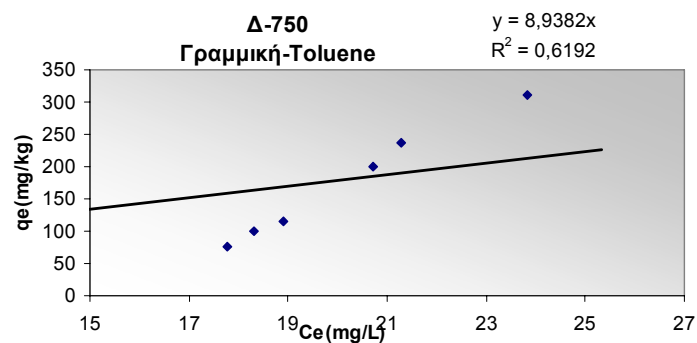
1



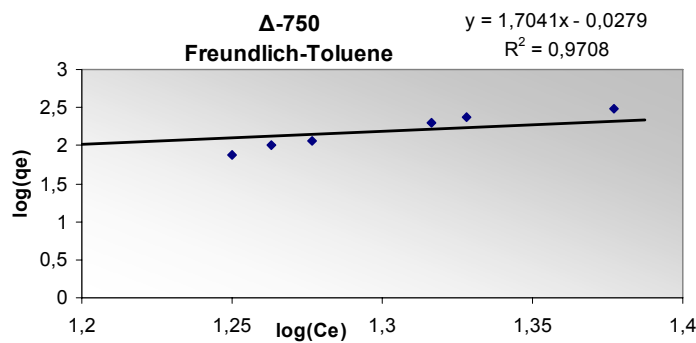
2



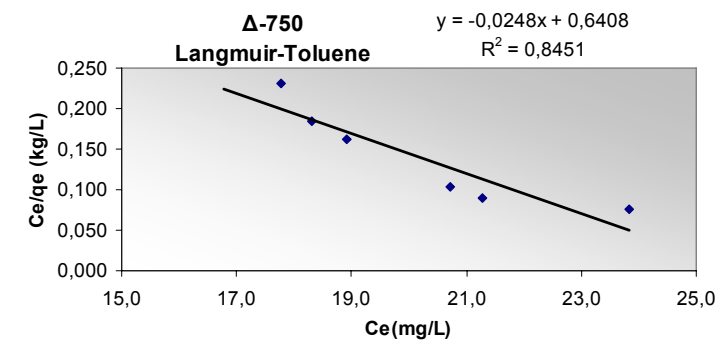
3



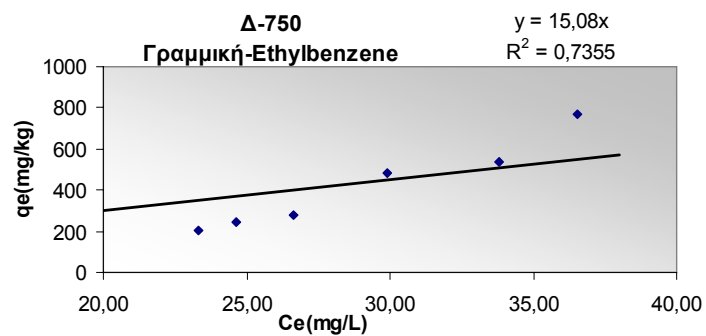
4



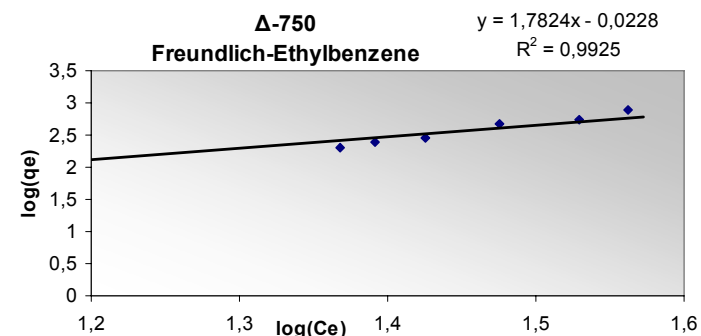
5



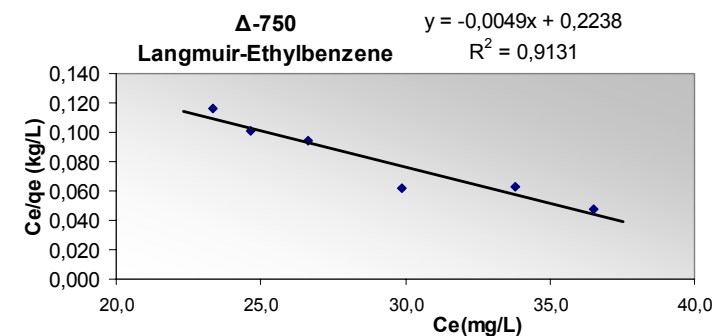
6



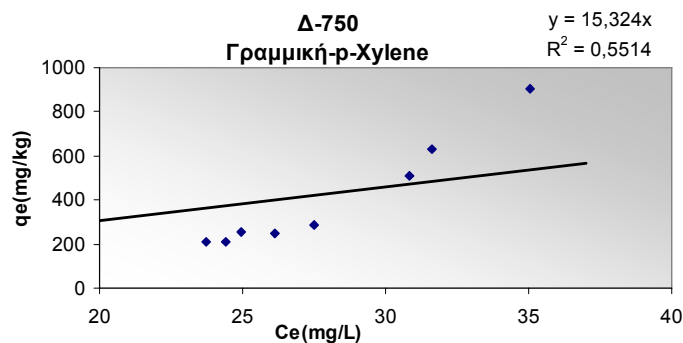
7



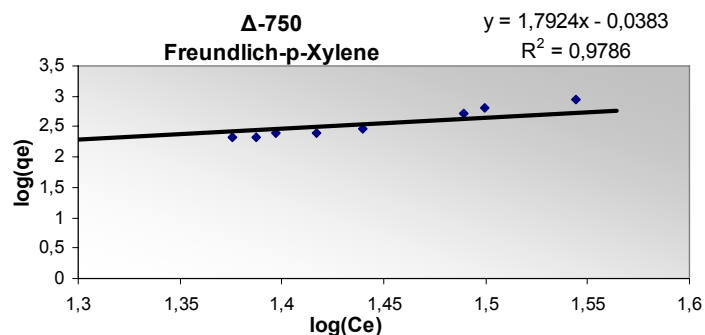
8



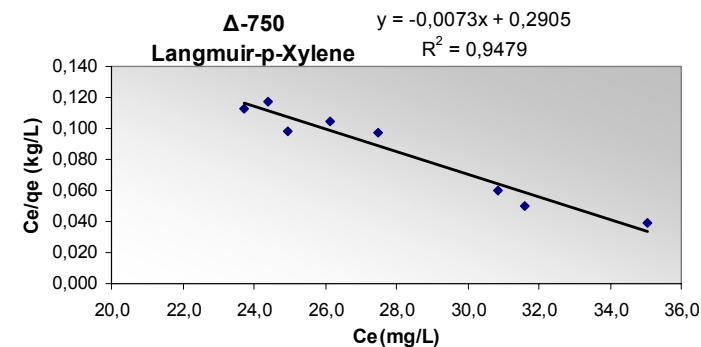
9



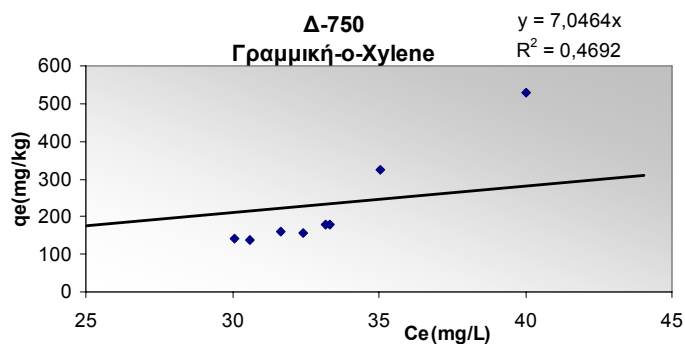
10



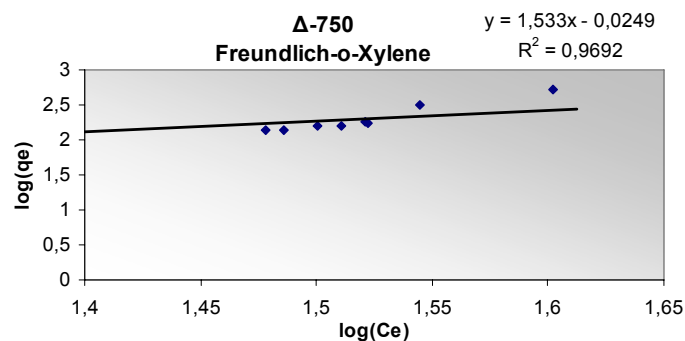
11



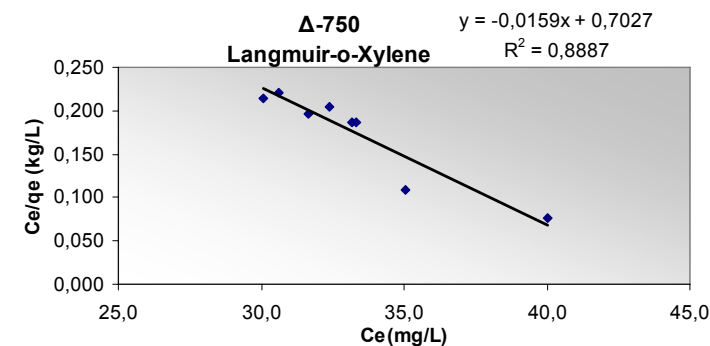
12



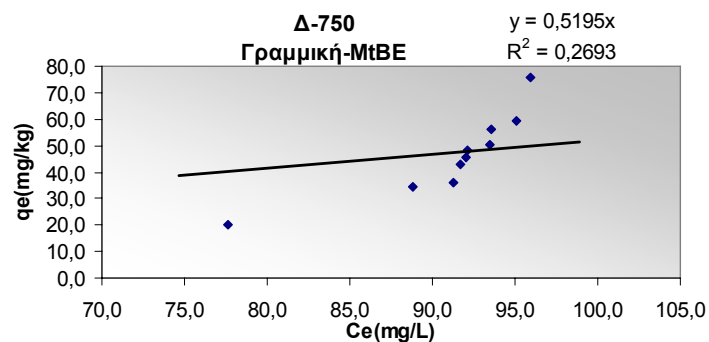
13



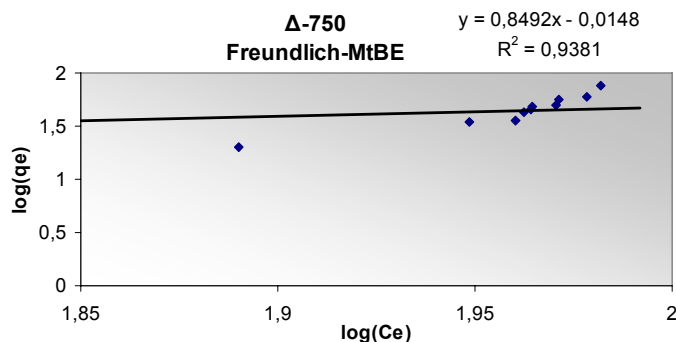
14



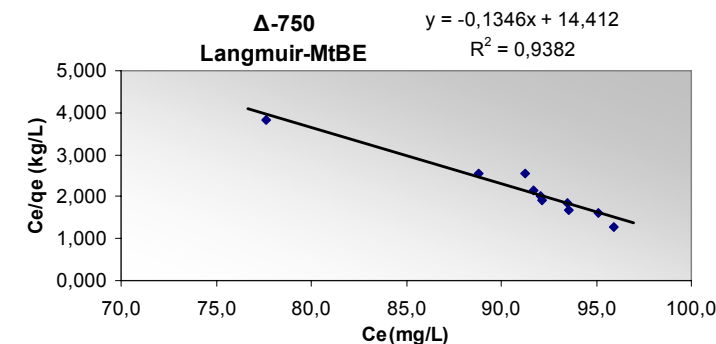
15



16



17



18

Διαγράμματα 6.8.1-18, Ισόθερμες προσρόφησης (Γραμμική-Freundlich-Langmuir) των MtBE και BTEX για το προσροφητικό Δ-750.

Τα αποτελέσματα της ποσοστιαίας(%) απομάκρυνσης της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα παρουσιάζονται στον Πίνακα 6.19.

Πίνακας 6.19. Απομάκρυνση (%) των BTEX και MtBE, από το δείγμα Δ-750.

Δ-750	Benzene (%)	Toluene (%)	Ethylbenzene (%)	p-xylene (%)	o-xylene (%)	MtBE (%)
Αναλογίες						
1:25	29,57	34,57	45,96	46,19	34,78	0,85
1:15	32,23	39,37	51,48	52,30	35,80	2,46
1:10	41,88	48,80	61,53	62,07	47,71	4,58
1:5	47,42	55,05	67,84	67,30	51,76	9,49
1:4	50,61	56,58	69,82	70,00	54,42	10,19
1:3	51,21	58,95	74,19	74,62	60,05	11,20

6.2.1 Σχολιασμός αποτελεσμάτων της προσρόφησης ισορροπίας

Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα των ισόθερμων, η προσρόφηση του MtBE και των συστατικών των BTEX στα προσροφητικά υλικά Δ-raw, Δ-550 και Δ-750, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, φαίνεται να ακολουθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια τον μηχανισμό της προσρόφησης που περιγράφεται με την εξίσωση του Freundlich. Οι γραμμικές παλινδρομήσεις (ευθείες ελαχίστων τετραγώνων) των παραμέτρων της γραμμικοποιημένης εξίσωσης του Freundlich $\log(q_e)$ και $\log(C_e)$ που υπολογίστηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα για κάθε προσροφητική ουσία και προσροφητικό υλικό, δίνουν συντελεστές συσχέτισης R^2 με τιμές που κυμαίνονται από 93 - 99%. Αυτό επιβεβαιώνει ότι υπάρχει μια αρκετά καλή συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με το προτεινόμενο μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης σε αντίθεση με τα άλλα δύο μοντέλα Langmuir και Γραμμικό. Η μη συμβατότητα των πειραματικών δεδομένων με τις ισόθερμες Langmuir και Γραμμική μπορεί να εξηγηθεί ίσως από το γεγονός ότι η ισόθερμη Langmuir περιγράφει πιο ικανοποιητικά την προσρόφηση στην πηγή ή κοντά στην πηγή της ρύπανσης, σε αρκετά υψηλές δηλαδή συγκεντρώσεις ρύπου, ενώ η Γραμμική περιγράφει μεν ικανοποιητικά την προσρόφηση ρύπων χαμηλής συγκέντρωσης (μικρότερη από το μισό της διαλυτότητάς τους), αλλά κυρίως σε προσροφητικά υλικά που έχουν ένα

ποσοστό περιεκτικότητας σε οργανικό άνθρακα [1]. Επίσης, όλες σχεδόν οι ισόθερμες της γραμμικοποιημένης εξίσωσης Langmuir των πειραματικών δεδομένων, φαίνεται να παρουσιάζουν αρνητική κλίση, με αποτέλεσμα οι συντελεστές του Langmuir q_{\max} και K_L , οι οποίοι έχουν φυσική σημασία, να αποκτούν αρνητικές τιμές. Η αρνητική αυτή κλίση εξηγείται ίσως από το γεγονός ότι στα πειράματα ισορροπίας, η αρχική συγκέντρωση των ρύπων κρατήθηκε σταθερή ενώ μεταβαλλόταν η ποσότητα των προσροφητικών υλικών. Αυξάνοντας την μάζα των προσροφητικών υλικών ή αντίστοιχα μειώνοντας την αναλογία στερεού/υγρό, προσροφήθηκε μεν μεγαλύτερη ποσότητα ουσιών από τα διαλύματα, λόγω της αύξησης της διαθέσιμης επιφάνειας προσρόφησης ανά μονάδα όγκου διαλύματος, αλλά οι τιμές της φόρτισης ανά μονάδα μάζας προσροφητή (q_e) μειώθηκαν σημαντικά, λόγω της διαθεσιμότητας περισσότερων θέσεων προσρόφησης για συγκεκριμένη συγκέντρωση διαλύματος [15]. Έτσι, ενώ υπήρξε μείωση των συγκεντρώσεων των ρύπων στην υγρή φάση (C_e), δεν ήταν ανάλογη με την ποσότητα των προσροφητικών υλικών που χρησιμοποιήθηκαν. Επομένως, λόγω της μη ευνοϊκής προσρόφησης των ουσιών BTEX και MtBE στα δείγματα των προσροφητικών υλικών της διατομικής αργίλου, οι τιμές των συγκεντρώσεων των ουσιών στην υδατική φάση (C_e) μειώνονταν, αλλά οι τιμές των λόγων C_e/q_e της γραμμικοποιημένης εξίσωσης του Langmuir, αυξάνονταν, εξαιτίας και της απότομης μείωσης των τιμών q_e , με αποτέλεσμα τα διαγράμματα C_e/q_e vs. C_e , να παρουσιάζουν αρνητική κλίση.

Στον Πίνακα 6.20, αναγράφονται οι εξισώσεις του Freundlich και οι συντελεστές K_F και $1/n$ για κάθε προσροφημένη ουσία και προσροφητικό υλικό.

Όπως παρατηρείται από τον πίνακα, όλες σχεδόν οι τιμές του συντελεστή $1/n$ των εξισώσεων του Freundlich, για κάθε ουσία και προσροφητικό υλικό, είναι μεγαλύτερες της μονάδας. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει πως η προσρόφηση των BTEX και MtBE στα δείγματα της διατομικής αργίλου είναι μη ευνοϊκή (βλέπε Σχήμα 3.3).

Πίνακας 6.20. Εξισώσεις και συντελεστές Freundlich των BTEX και MtBE για τα προσροφητικά υλικά Δ-raw, Δ-550 και Δ-750.

Δ-raw	Freundlich	R ²	log(K _F)	K _F [(mg/kg)(mg/L) ^{-1/n}]	1/n
Benzene	log(qe)=1,4727log(Ce)-0,0113	0,9959	-0,0113	0,9743	1,473
Tolouene	log(qe)=1,539log(Ce)+0,004	0,9976	0,004	1,0093	1,539
Ethylbenzene	log(qe)=1,5884log(Ce)+0,1047	0,9637	0,1047	1,2726	1,588
p-Xylene	log(qe)=1,5601log(Ce)+0,2057	0,9311	0,2057	1,6058	1,560
o-Xylene	log(qe)=1,4887log(Ce)+0,1004	0,9622	0,1004	1,2601	1,489
MtBE	log(qe)=1,158log(Ce)-0,0112	0,9744	-0,0112	0,9745	1,158
Δ-550					
Benzene	log(qe)=1,4881log(Ce)-0,0264	0,9321	-0,0264	0,9410	1,488
Tolouene	log(qe)=1,5784log(Ce)-0,034	0,9457	-0,034	0,9247	1,578
Ethylbenzene	log(qe)=1,649log(Ce)-0,0381	0,9681	-0,0381	0,9160	1,649
p-Xylene	log(qe)=1,6515log(Ce)-0,0385	0,9705	-0,0385	0,9152	1,652
o-Xylene	log(qe)=1,5406log(Ce)-0,0327	0,9548	-0,0327	0,9275	1,541
MtBE	log(qe)=1,0555log(Ce)-0,0106	0,9626	-0,0106	0,9759	1,056
Δ-750					
Benzene	log(qe)=1,6027log(Ce)-0,0307	0,9546	-0,0307	0,9318	1,603
Tolouene	log(qe)=1,7041log(Ce)-0,0279	0,9708	-0,0279	0,9378	1,704
Ethylbenzene	log(qe)=1,7824log(Ce)-0,0228	0,9925	-0,0228	0,9489	1,782
p-Xylene	log(qe)=1,7924log(Ce)-0,0383	0,9786	-0,0383	0,9156	1,792
o-Xylene	log(qe)=1,533log(Ce)-0,0249	0,9692	-0,0249	0,9443	1,533
MtBE	log(qe)=0,8492log(Ce)-0,0148	0,9381	-0,0148	0,9665	0,849

Από τους πίνακες της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των BTEX και MtBE από τα δείγματα Δ-raw, Δ-550 και Δ-750, είναι φανερό, ότι αυξάνοντας την ποσότητα των προσροφητικών υλικών ή αντίστοιχα μειώνοντας την αναλογία στερεού/υγρό από 1:25 έως 1:3, δεν παρατηρείται σημαντική αύξηση του ποσοστού απομάκρυνσης των ουσιών αυτών από την υδατική φάση. Το γεγονός αυτό οδηγεί στην υπόθεση, πως η προσρόφηση των ρύπων αυτών από τα συγκεκριμένα προσροφητικά υλικά, θα οφείλεται κυρίως στην υδροφοβικότητα των ουσιών αυτών και στην διαφορά του χημικού δυναμικού, εκφρασμένη ως διαφορά συγκέντρωσης και όχι λόγω της προτίμησης-συγγένειας των προσροφητικών υλικών προς τους συγκεκριμένους ρύπους.

Η προσρόφηση των BTEX και MtBE, εξακολουθεί να συμβαίνει με την εξής σειρά προτίμησης:

p-Ξυλόλιο > Αιθυλοβενζόλιο > ο-Ξυλόλιο > Τολουόλιο > Βενζόλιο > MtBE, λόγω της αύξησης της υδροφοβικότητας των ουσιών αυτών με την ίδια σειρά, όπως έχει προαναφερθεί.

Επίσης, η παρατήρηση πως τα προσροφητικά υλικά της διατομικής αργίλου, παρόλο που αυξάνεται σημαντικά η μάζα τους, αδυνατούν να προσροφήσουν επιπλέον ποσότητες ρύπων, κάτω από μια τιμή εναπομείνουσας συγκέντρωσης στην υδατική φάση, επιβεβαιώνει τη θεώρηση πως η κύρια δρώσα δύναμη της προσρόφησης, κυρίως των BTEX στην διατομική άργιλο και την θερμικά επεξεργασμένη διατομική άργιλο, είναι η διαφορά συγκέντρωσης και όχι η προτίμηση των συγκεκριμένων προσροφητικών υλικών προς τις ουσίες αυτές.

Τα προσροφητικά υλικά Δ-550 και Δ-750, φαίνεται να παρουσιάζουν καλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης των BTEX για μεγαλύτερες αναλογίες στερεού/υγρό (1:25 έως 1:10) ή αντίστοιχα για μικρότερες δόσεις υλικού, σε σχέση με το υλικό Δ-raw. Αυτό μπορεί πιθανόν να εξηγηθεί, λόγω του υδροφοβικότερου χαρακτήρα της επιφάνειας των υλικών αυτών, εξαιτίας της μερικής απομάκρυνσης των ομάδων OH της επιφάνειας, μέσω της θερμικής επεξεργασίας στους 550 και 750° C. Ο περισσότερο υδρόφοβος χαρακτήρας των υλικών αυτών, διευκολύνει την μετακίνηση των υδρόφοβων ουσιών του BTEX από την υδατική φάση προς την επιφάνεια των προσροφητών. Έτσι, για μικρότερες δόσεις προσροφητικών υλικών, έχουμε αξιοσημείωτη μείωση της συγκέντρωσης της υδατικής φάσης. Ωστόσο όμως, αυξάνοντας την ποσότητα των προσροφητικών υλικών δεν παρατηρείται σημαντική επιπλέον απομάκρυνση των BTEX, όπως παρατηρείται για το προσροφητικό υλικό Δ-raw, καθώς η διαφορά του χημικού δυναμικού στο διάλυμα έχει μειωθεί σημαντικά εμποδίζοντας την επιπλέον προσρόφηση μορίων και επιβεβαιώνοντας την θεώρηση ότι η κύρια δρώσα δύναμη είναι η διαφορά συγκέντρωσης.

Το προσροφητικό υλικό Δ-raw, που αντιστοιχεί στο ανεπεξέργαστο δείγμα της διατομικής αργίλου, φαίνεται να παρουσιάζει τη μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης για αναλογία στερεού/υγρό=1:3, σε σύγκριση με τα προσροφητικά υλικά Δ-550 και Δ-750. Το γεγονός αυτό, υποδεικνύει αφενός ότι, λόγω του υδροφιλικού χαρακτήρα της επιφάνειας του Δ-raw, απαιτούνται μεγαλύτερες δόσεις προσροφητικού για την ικανοποιητική

προσρόφηση των BTEX και αφετέρου ότι, οι ενεργές ομάδες OH της επιφάνειας του ανεπεξέργαστου διατομίτη, έχουν μεγαλύτερο ρόλο στην προσρόφηση των ουσιών του BTEX σε σχέση με την υδροφοβικότητα των υλικών Δ-550 και Δ-750. Παρόλα αυτά όμως, φαίνεται πως η διαφορά συγκέντρωσης εξακολουθεί να είναι η κύρια δρώσα δύναμη της προσρόφησης των BTEX και MtBE και στο υλικό Δ-raw, αφού για σημαντική αύξηση της μάζας του Δ-raw δεν παρατηρείται μεγάλη μεταβολή της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των ουσιών αυτών, από την υδατική φάση.

Το υλικό Δ-950 δεν εξετάστηκε στα πειράματα ισορροπίας, καθώς παρουσίασε τη μικρότερη ικανότητα προσρόφησης, στα πειράματα κινητικής, σε σχέση με τα άλλα υλικά (βλέπε Διάγραμμα 6.5). Το γεγονός αυτό, οφείλεται στην σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας και του ολικού όγκου των πόρων (βλέπε Πίνακα 5.4), λόγω της πύρωσης του υλικού σε πολύ υψηλή θερμοκρασία (950°C). Επομένως, συμπερασματικά, η πύρωση της διατομικής γης σε τόσο υψηλές θερμοκρασίες, συμβάλλει αρνητικά στην προσρόφηση και επομένως δεν συνίσταται σαν μέθοδος επεξεργασίας.

Επίσης, η καλύτερη αποτελεσματικότητα του ανεπεξέργαστου υλικού, Δ-raw, της διατομικής αργίλου στην απομάκρυνση των ουσιών του BTEX, συμβάλλει στην ελαχιστοποίηση του κόστους επεξεργασίας του και γενικώς στη μείωση του κόστους εφαρμογής της συγκεκριμένης μεθόδου, το οποίο περιορίζεται μόνο στο κόστος αγοράς του παραγόμενου φυσικού υλικού. Το κόστος εκμετάλλευσης του φυσικού υλικού, δεν αναμένεται να είναι υψηλό, αφού, όπως έχει προαναφερθεί, υπάρχουν ανεκμετάλλευτα κοιτάσματα σε ιζηματογενείς λεκάνες της Σάμου, της Κρήτης, της Κοζάνης, της Ζακύνθου και στη Μήλο, ενώ τα παγκόσμια αποθέματα εκτιμώνται σε 2×10^9 τόνους [5]. Παρόλα αυτά, το κόστος της θερμικής επεξεργασίας της διατομικής αργίλου, έγκειται μόνο στο κόστος χρήσης κλίβανου, το οποίο είναι σαφώς μικρότερο από το κόστος δημιουργίας ενεργών ανθράκων, το οποίο συνήθως περιλαμβάνει θερμική επεξεργασία καθώς και χημική ενεργοποίηση.

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

Στην παρούσα εργασία, εξετάστηκε η ικανότητα της διατομικής γης (αργίλου), στην απομάκρυνση των πετρελαϊκών ρύπων BTEX και MtBE από υδατικά διαλύματα. Δημιουργήθηκαν τέσσερα δείγματα διατομικής αργίλου, Δ-raw, Δ-550, Δ-750 και Δ-950, τα οποία αναφέρονται στο ανεπεξέργαστο υλικό και σε τρία θερμικά επεξεργασμένα υλικά, με πύρωση στους 550, 750 και 950 °C, αντίστοιχα. Οι μετρήσεις ειδικής επιφάνειας, έδειξαν σχετικά υψηλές τιμές για τα υλικά Δ-raw, Δ-550 και Δ-750 (38,4, 43,3 και 31,81 m²/g, αντίστοιχα), ενώ για το υλικό Δ-950, παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της ειδικής επιφάνειας (7,66 m²/g), εξαιτίας της πύρωσης του υλικού σε πολύ υψηλή θερμοκρασία. Επίσης σημαντική αλλαγή παρατηρήθηκε και στο όγκο των μικροπόρων των υλικών Δ-750 και Δ-950, ο οποίος μηδενίστηκε.

Τα πειράματα κινητικής προσρόφησης των ουσιών BTEX και MtBE στα τέσσερα προσροφητικά υλικά, έδειξαν πως ο βέλτιστος χρόνος επίτευξης ισορροπίας είναι 240 ώρες ή 10 μέρες. Επίσης φάνηκε, πως το ανεπεξέργαστο υλικό Δ-raw, παρουσίασε την μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των ουσιών του BTEX στον χρόνο αυτό, σε σχέση με τα υλικά Δ-550 και Δ-750, ενώ το υλικό Δ-950 παρουσίασε αρκετά μειωμένη ικανότητα απομάκρυνσης.

Στα πειράματα ισορροπίας προσρόφησης, το υλικό Δ-raw, παρουσίασε επίσης την μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των ουσιών του BTEX σε σύγκριση με τα υλικά Δ-550 και Δ-750 που εξετάστηκαν, τα οποία όμως παρουσίασαν μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης, για μικρότερες δόσεις προσροφητικού υλικού, σε σχέση με την αντίστοιχη του υλικού Δ-raw. Επίσης, τα πειραματικά δεδομένα, φάνηκαν να έχουν καλή εφαρμογή με το γνωστό μοντέλο ισόθερμης του Freundlich.

Η προσρόφηση των BTEX και MtBE σε όλα τα προσροφητικά υλικά, φαίνεται να ακολουθεί την εξής σειρά:

ρ-Ξυλόλιο > Αιθυλοβενζόλιο > ο-Ξυλόλιο > Τολουόλιο > Βενζόλιο > MtBE,

η οποία μπορεί να εξηγηθεί με βάση την μείωση της διαλυτότητας, την αύξηση του μοριακού βάρους καθώς και την αύξηση της υδροφοβικότητας, των παραπάνω ουσιών με την ίδια σειρά.

Τέλος, παρατηρείται, πως η προσρόφηση των συγκεκριμένων πετρελαϊκών ρύπων στα προσροφητικά υλικά της διατομικής γης, συμβαίνει κυρίως, εξαιτίας της υδροφοβικότητας των ουσιών αυτών και όχι λόγω της έλξης-συγγένειας των προσροφητικών υλικών προς της ουσίες αυτές. Έτσι, καταλήγουμε στο συμπέρασμα πως η κύρια δρώσα δύναμη της προσρόφησης των ουσιών BTEX και MtBE στα προσροφητικά υλικά της διατομικής γης, είναι η διαφορά του χημικού δυναμικού, εκφρασμένη ως διαφορά συγκέντρωσης.

Μελλοντικές Προτάσεις

Μελλοντικά, μπορούν να εξεταστούν οι διηθητικές ικανότητες, σε συνδυασμό με την προσροφητική ικανότητα της διατομικής γης, με χρήση της, ως πληρωτικό υλικό σε στήλες σε πειράματα συνεχούς ροής, με στόχο τον καθαρισμό ρυπασμένου, με πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες, υπογείου νερού.

Επίσης, μπορούν να εξεταστούν οι προσροφητικές ικανότητες της διατομικής γης για διάφορες πολικές ουσίες, λόγω της συγγένειας και της ελκτικής ικανότητας που πιθανόν να έχει η επιφάνεια των σωματιδίων της διατομικής γης, προς αυτές.

Αντιθέτως, μπορεί να εξεταστεί μελλοντικά και η τροποποίηση της επιφάνειας της διατομικής γης με διάφορες οργανικές ουσίες, ώστε να αποκτήσει οργανο-φιλικές ιδιότητες, με σκοπό την ενισχυμένη απομάκρυνση υδρόφοβων οργανικών ρύπων.

Τέλος, μπορεί να γίνει μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης των ουσιών του BTEX και MtBE στην διατομική γη, ώστε να εκτιμηθεί κατά πόσο επηρεάζει ο ανταγωνισμός την προσρόφηση της κάθε ουσίας, ξεχωριστά, καθώς και μελέτη της ικανότητας αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης του υλικού, με στόχο την ελαχιστοποίηση του κόστους χρήσης, καθώς και πιθανής ανάκτησης των καθαρών ουσιών.

8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική Βιβλιογραφία

1. Γιδαράκος Ε., Αϊβαλιώτη Μ., "Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους", Εκδόσεις Ζυγός (2005)
2. Γκέκας Β., "Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμού", Εκδόσεις Τζιόλα (2002)
3. Γιαννακουδάκη Δ.Α., "Γενική Φυσική Χημεία Μέρος Ι", Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
4. Λέκκας Θ., "Περιβαλλοντική Μηχανική Ι Διαχείριση Υδατικών Πόρων", Πανεπιστήμιο Αιγαίου Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη (1996)
5. Χρηστίδης Γ., "Σημειώσεις Κοιτασματολογίας ΙΙ (Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα)", Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά (2002)
6. Κωστάκης Γ., "Εισαγωγή στην Αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών (μέρος σημειώσεων του μαθήματος)", Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά (2003)
11. "Ενόργανη Ανάλυση Ι (Συμπληρωματικές σημειώσεις σε θέματα διαχωρισμών)", Αθήνα (2005)
18. Οικονομόπουλος Α., "Χημεία και Έλεγχος Ρύπανσης Ατμόσφαιρας", Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά (2000)

Διεθνής Βιβλιογραφία

7. Yuan, P. and Wu, D.Q. and He, H.P. and Lin, Z.Y., "The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study", Applied Surface Science, 227, 30-39 (2004)
8. Muster, T.H., Prestige, C.A., Hayes, R.A., "Water adsorption kinetic and contact angles of silica particles", Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 176, 253-266 (2001)
9. Zhuravlev, L.T., "The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model", Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 173, 1-38 (2000)
10. Al-Ghouti, M.A., M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen and M.N. Ahmad, "The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical

- characteristics and adsorption mechanisms of Diatomaceous earth”, Journal of Environmental Management, 69(3), 229-238 (2003)
12. Majeda A.M. Khraisheh, Yahya S. Al-degs and Wendy A.M. Mcminn, “Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite”, Chemical Engineering Journal, 99(2), 177-184 (2004)
 13. Chia-Cheng Wu, Yuan-Chang Wang, Tsair-Fuh Lin, Hui-Lin Tsao and Po-Cheng Chen, “Removal of Arsenic from wastewater using surface modified diatomite”, Journal of the Chinese Institute of Environmental Engineering, 15(4), 255-261 (2005)
 14. Yuxiang Yang, Jianbo Zhang, Weimin Yang, Jieda Wu, Rongsan Chen, “Adsorption properties of Urokinase on local diatomite surface”, Applied Surface Science, 206, 20-28 (2003)
 15. Reyad A. Shawabkeh, Maha F. Tutunji, “Experimental study and modelling of basic dye sorption by diatomaceous clay”, Applied Clay Science, 24, 111-120 (2003)
 16. M.A.M. Khraisheh, M.A. Al-Ghouti, S.J. Allen, M.N. Ahmad, “Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite”, Water Research, 39, 922-932 (2005)
 17. D’ Silva, A.P., “Adsorption of antioxidants by carbon blacks”, Carbon, 36(9), 1317-1325 (1998)
 19. A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis, “Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX”, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 214, 181-193 (2003)
 20. Chiou, C.T., “Theoretical considerations of the partition uptake of non-ionic organic compounds by soil organic matter”, Soil Science Society of America Special Publication No. 22. American Society of Agronomy, Madison, WI. pp. 1-30 (1989)
 22. McKay, “Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from wastewaters”, CCR Press. New York, 133-141 (1996)
 23. Michael A. Anderson, “Removal of MtBE and other Organic Contaminants from Water by Sorption to high Silica Zeolites”, Environmental Science & Technology, 34, 725-727 (2000)

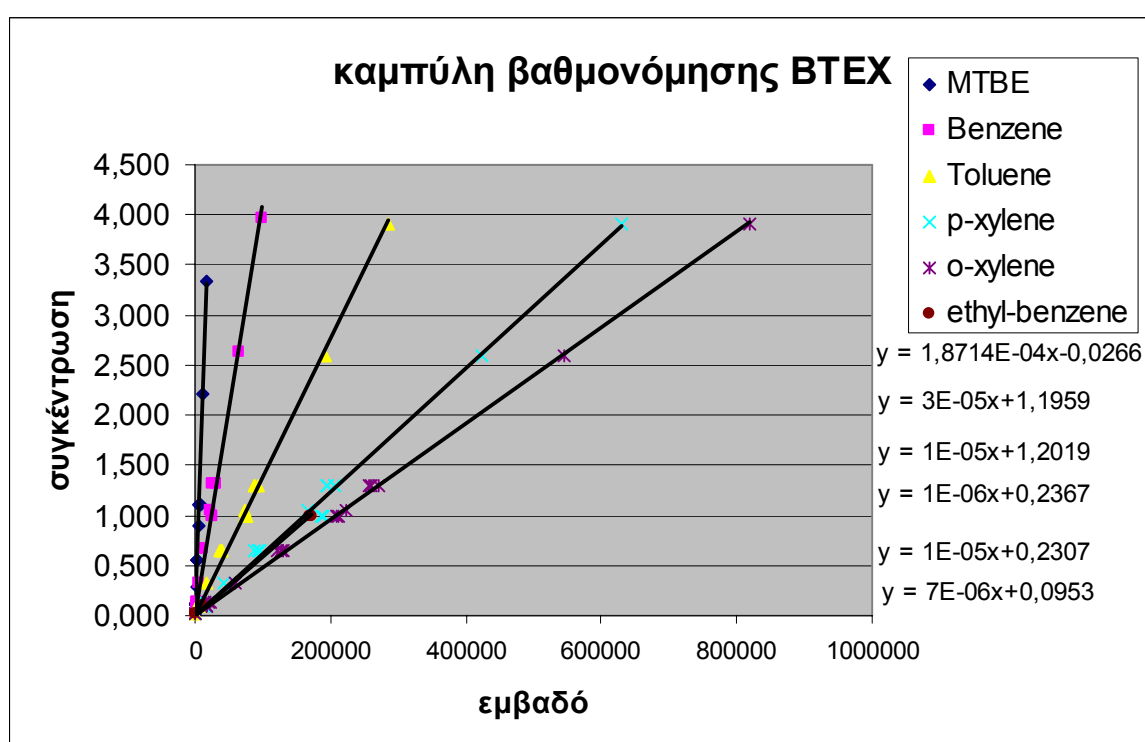
Διαδίκτυο

21. www.wikipedia.com

9 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

9.1 Καμπύλες βαθμονόμησης

Οι καμπύλες βαθμονόμησης, στην μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας, έγιναν σύμφωνα με πρότυπα διαλύματα γνωστών συγκεντρώσεων για τα μίγματα BTEX και MtBE. Στο διάγραμμα 9.1 παρουσιάζονται οι ευθείες βαθμονόμησης και οι εξισώσεις για τα BTEX και MtBE.

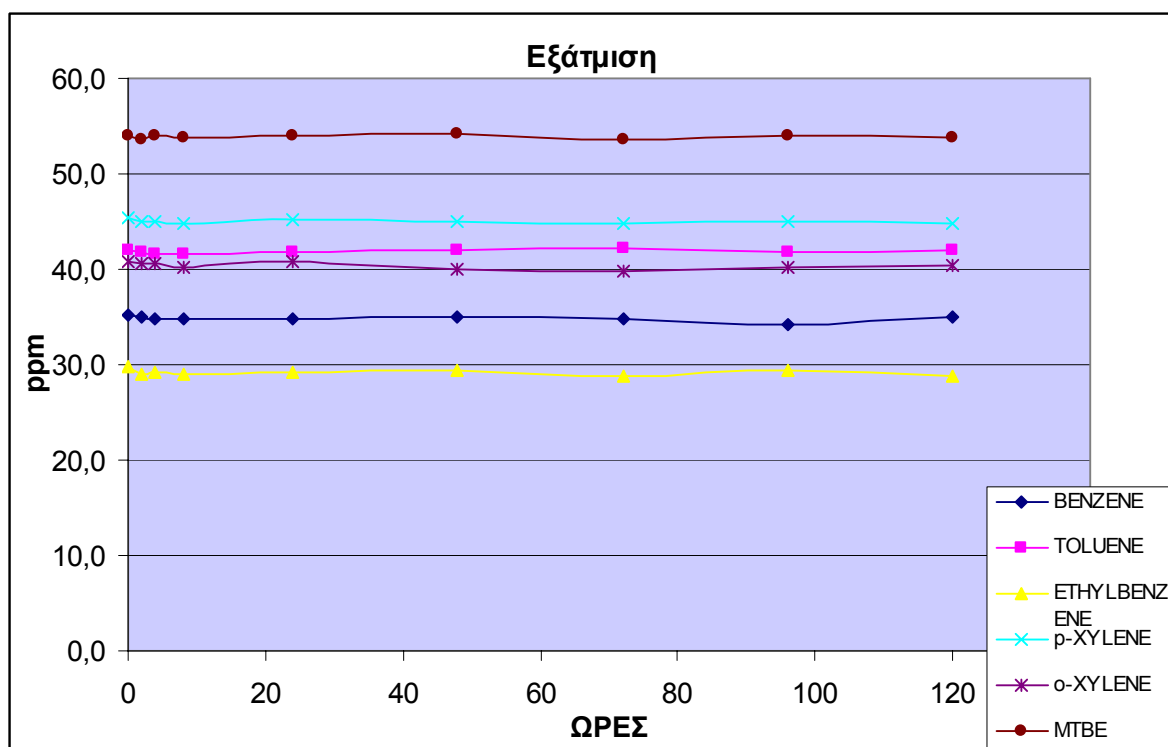


Διάγραμμα 9.1. Καμπύλες βαθμονόμησης για BTEX και MtBE και εξισώσεις υπολογισμού συγκεντρώσεων.

9.2 Πείραμα εξάτμισης

Για τον έλεγχο πιθανών απωλειών των συστατικών των BTEX και MtBE μέσα στις φιάλες διεξαγωγής των πειραμάτων προσρόφησης, έγινε ένα τυφλό πείραμα ή πείραμα εξάτμισης. Στο πείραμα αυτό, ακολουθήθηκε η ίδια διαδικασία με την διαφορά όμως ότι τα μπουκάλια δεν περιείχαν προσροφητικό υλικό. Στο διάγραμμα 9.2 παρουσιάζεται η μεταβολή της

συγκέντρωσης των BTEX και MtBE στην υδατική φάση σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης σε κλειστές κωνικές φιάλες των 100 ml.



Διάγραμμα 9.2. Πείραμα εξάτμισης(τυφλό) για τα BTEX και MtBE

Όπως παρατηρείται από το διάγραμμα, δεν παρουσιάζονται σημαντικές απώλειες στις ποσότητες των BTEX και MtBE, μέσα στις φιάλες, κατά την πειραματική διαδικασία. Οι μικρές διακυμάνσεις στις συγκεντρώσεις που παρατηρούνται, οφείλονται σε μικρές απώλειες κατά την μεταφορά του ρύπου από τις ογκομετρικές φιάλες παρασκευής του, στα μπουκάλια διεξαγωγής των πειραμάτων.

Έτσι, σύμφωνα με το διάγραμμα αυτό, καταλήγουμε στο συμπέρασμα, πως η απομάκρυνση των ουσιών του BTEX και MtBE από την υδατική φάση, που παρατηρείται στα πειράματα προσρόφησης, οφείλεται όντως στην προσρόφηση των ουσιών αυτών από τα προσροφητικά υλικά και όχι από απώλειες, όπως εξάτμιση, μέσα στα μπουκάλια διεξαγωγής των πειραμάτων.