



**ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ**

**ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ**

**ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΙΚΗΣ ΟΡΓΑΝΙΚΗΣ ΧΗΜΕΙΑΣ-ΜΙΚΡΟΡΥΠΑΝΣΗΣ**

**ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ  
«ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΟΡΓΑΝΙΚΩΝ ΟΥΣΙΩΝ ΑΝΑΛΥΟΜΕΝΟΥ  
ΕΝΔΙΑΦΕΡΟΝΤΟΣ ΣΕ ΔΕΙΓΜΑΤΑ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ»**

**ΡΙΖΟΥ ΖΩΗ**

**ΤΡΙΜΕΛΗΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ**

**ΕΠΙΚ. ΚΑΘ. ΞΕΚΟΥΚΟΥΛΩΤΑΚΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ (ΕΠΙΒΛΕΠΩΝ)  
ΚΑΘ. ΚΟΜΝΙΤΣΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ  
ΕΕΔΠ ΤΥΡΟΒΟΛΑ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΑ**



**ΧΑΝΙΑ, ΣΕΠΤΕΜΒΡΙΟΣ 2015**





## ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Θα ήθελα αρχικά να ευχαριστήσω τον κ. Νίκο Ξεκουκουλωτάκη, επειδή μου έδωσε ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα να εργαστώ και με βοήθησε στην περάτωση αυτής της διπλωματικής εργασίας.

Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον καθηγητή κ. Κωνσταντίνο Κομνίτσα που δέχθηκε να συμμετέχει ως μέλος της εξεταστικής επιτροπής.

Ακόμη θέλω να ευχαριστήσω την Κωνσταντίνα Τυροβολά για τη συμμετοχή της στην εξεταστική επιτροπή, αλλά και για την βοήθειά της καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων, καθώς και την Κατερίνα Δρόσου, που μου διέθεσε πολύ από τον χρόνο της και με βοήθησε τόσο στη διεξαγωγή των πειραμάτων, όσο και στη συγγραφή της διπλωματικής.

Επίσης θέλω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στην οικογένειά μου, όχι μόνο για την συμπαράσταση και στήριξή της αλλά και την οικονομική βοήθεια που μου προσέφερε έτσι ώστε να φέρω εις πέρας τις σπουδές μου.

Δεν πρέπει να παραλείψω να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Γεώργιο Παπαμαρκάκη για την τεράστια βοήθειά του καθώς και ένα μεγάλο ευχαριστώ στον κ. Παναγιώτη και στην κ. Αλέκα Τσιτωνάκη.

Τέλος θέλω να ευχαριστήσω όλους τους συγγενείς και φίλους που ήταν δίπλα μου και με στήριξαν αληθινά.



## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Περίληψη.....	3	
<b>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>		
<b>Κεφάλαιο 1: Οργανικοί Ρύποι</b>		
1.1 Οι οργανικοί ρύποι γενικά.....	5	
1.2 Παρουσία των οργανικών ρύπων στο περιβάλλον.....	5	
1.3 Ενδοκρινικοί Διαταράκτες EDCs.....	7	
1.4 17-α Αιθινυλοιστραδιόλη (EE2).....	8	
1.5 Δισφαινόλη Α (Bisphenol A-BPA).....	8	
1.6 Φαινόλη (Phenol).....	9	
<b>Κεφάλαιο 2: Προσρόφηση</b>		
2.1 Γενικά.....	10	
2.2 Χαρακτηριστικά της Προσρόφησης.....	10	
<b>Κεφάλαιο 3: Ισορροπία της Προσρόφησης</b>		
3.1 Γενικά.....	12	
3.2 Ισόθερμος Langmuir.....	13	
3.3 Ισόθερμος Freundlich.....	14	
3.4 Ισόθερμος BET.....	16	
3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση.....	17	
3.6 Κινητική της Προσρόφησης.....	18	
<b>Κεφάλαιο 4: Προσρόφηση σε Ενεργό Άνθρακα</b>		
4.1 Γενικά.....	21	
4.2 Powdered Activated Carbon (PAC).....	24	
4.3 Granular Activated Carbon (GAC).....	26	
4.4 Συμπεράσματα για PAC και GAC.....	27	
<b>ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</b>		
<b>Κεφάλαιο 5 : Πειραματική Διαδικασία</b>		
5.1 Υλικά και Αντιδραστήρια.....	28	
5.2 Συσκευές του εργαστηρίου που χρησιμοποιήθηκαν.....	29	
5.3 Μέθοδοι που εφαρμόστηκαν.....	30	
5.4 Παρασκευή Διαλυμάτων .....	31	
<b>ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ</b>		
<b>Κεφάλαιο 6 : Κινητική Μελέτη</b>		
6.1 Κινητική Μελέτη της προσρόφησης της φαινόλης.....	35	
6.2 Κινητική Μελέτη της προσρόφησης της EE2.....	53	
6.3 Κινητική Μελέτη της προσρόφησης της BPA.....	64	
6.4 Κινητική Μελέτη της προσρόφησης της EE2 για συγκέντρωση άνθρακα 10 mg/L.....	75	
<b>Κεφάλαιο 7 : Θερμοδυναμική Μελέτη.....</b>		80
<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....</b>		92
<b>ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ.....</b>		95



## ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι οργανικοί ρύποι εμφανίζονται πολύ συχνά στα απόβλητα και χρήζουν σωστή μεταχείριση έτσι ώστε να απομακρυνθούν. Οργανικοί ρύποι είναι οι ενώσεις του άνθρακα οι οποίες προκαλούν προβλήματα στο περιβάλλον, και προέρχονται κυρίως από ανθρώπινες πηγές.

Έχουν αναπτυχθεί πολλές μέθοδοι για την επεξεργασία του νερού και των υγρών αποβλήτων, έτσι ώστε να απομακρυνθούν οι οργανικοί ρύποι. Μία από τις μεθόδους επεξεργασίας του νερού σε μια Εγκατάσταση Επεξεργασίας Υγρών Αποβλήτων (ΕΕΥΑ) είναι και η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα.

Η προσρόφηση είναι μία ιδιότητα που παρουσιάζουν κάποιες χημικές ουσίες να δεσμεύουν στην επιφάνειά τους κάποια άλλη ουσία. Συγκεκριμένα, προσρόφηση είναι η προσκόλληση ατόμων ιόντων ή μορίων ενός αερίου, υγρού ή διαλυμένου στερεού σε μία επιφάνεια. Η προσρόφηση είναι μια διεργασία που επιτελείται στην επιφάνεια του μέσου που προσροφά.

Ο ενεργός άνθρακας, γνωστός για τις προσροφητικές του ιδιότητες, παρουσιάζει ευρύτατη χρήση ως προσροφητικό μέσο.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα σε διαλύματα οργανικών ουσιών. Συγκεκριμένα μελετήθηκε η ικανότητα του ενεργού άνθρακα να προσροφά την 17-α αιθινυλεστραδιόλη (EE2), τη δισφαινόλη Α (BPA) και τη φαινόλη (phenol). Οι παραπάνω ουσίες ανήκουν στους ενδοκρινικούς διαταράκτες (EDCs), οπότε είναι πολύ εύκολο να καταλήξουν στο νερό. Στην περίπτωση που ανιχνευθούν μεγάλες συγκεντρώσεις αυτών των ουσιών στο νερό, πρέπει γρήγορα να εξαλειφθούν γιατί μπορούν να προκαλέσουν προβλήματα υγείας, όταν εισαχθούν στον ανθρώπινο οργανισμό.

Επίσης μελετήθηκε η κινητική της προσρόφησης μέσω των γραμμικών μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης. Δηλαδή μελετήθηκε κατά πόσο καλά τα πειραματικά δεδομένα που ελήφθησαν στο εργαστήριο προσεγγίζονται από τα γραμμικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης. Επίσης μελετήθηκε



κατά πόσο καλά τα πειραματικά δεδομένα προσεγγίζονται από τα μη γραμμικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης και τέλος βγήκαν συμπεράσματα συγκρίνοντας τα μοντέλα μεταξύ τους.

Επίσης έγινε και θερμοδυναμική μελέτη για να μελετηθεί η ικανότητα του προσροφητή και η ένταση της προσρόφησης. Στη θερμοδυναμική μελέτη χρησιμοποιήθηκαν η γραμμική και η μη γραμμική μορφή των εξισώσεων Langmuir και Freundlich.

Με τη βοήθεια του Microsoft Excel έγιναν οι υπολογισμοί και οι γραφικές παραστάσεις για τα πειραματικά δεδομένα και για τα γραμμικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης, ενώ για την ανάλυση των μη γραμμικών μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα SigmaPlot 12.0.



## ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1: ΟΡΓΑΝΙΚΟΙ ΡΥΠΟΙ

#### 1.1 Οι οργανικοί ρύποι γενικά

Οι οργανικοί ρύποι περιλαμβάνουν φαρμακευτικές ουσίες, στεροειδείς ορμόνες, βιομηχανικές χημικές ουσίες και φυτοφάρμακα. Μεταξύ άλλων η παρουσία των παραπάνω ρύπων στο νερό είναι πολύ συνηθισμένη και μάλιστα σε μικρές συγκεντρώσεις που ποικίλλουν από ng/L σε µg/L. Οι χαμηλές συγκεντρώσεις καθώς και η ποικιλία των ρύπων αυτών κάνουν ακόμα πιο δύσκολο το έργο της ανίχνευσής τους στο περιβάλλον και τις διαδικασίες ανάλυσής τους. Γι' αυτό το λόγο και η απομάκρυνση των οργανικών ρύπων από τα υγρά απόβλητα, το επιφανειακό, το πόσιμο και το υπόγειο νερό αποτελεί μια μεγάλη πρόκληση για την επιστημονική κοινότητα (Luo et.al., 2014).

Το κύριο βήμα για την απομάκρυνση των ρύπων από το επιφανειακό νερό είναι αρχικά η απομάκρυνσή τους από τα απόβλητα. Οι πιο πολλές από τις σύγχρονες εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων δεν έχουν σχεδιαστεί ειδικά για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων, με αποτέλεσμα πολλοί οργανικοί ρύποι να διαπερνούν όλα τα στάδια μιας εγκατάστασης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων εξαιτίας της συνεχούς εισροής τους στην εγκατάσταση. Συνεπώς πολλές από αυτές τις ενώσεις καταλήγουν στο υδάτινο περιβάλλον και αποτελούν απειλή για τα ζώα και τον άνθρωπο, αφού είναι μεγάλη η πιθανότητα να καταλήξουν στο πόσιμο νερό (Luo et.al., 2014).

#### 1.2 Παρουσία των οργανικών ρύπων στο περιβάλλον

Η παρουσία των οργανικών ρύπων στο περιβάλλον έχει πολλές φορές συσχετιστεί με αρνητικές επιπτώσεις, όπως μικροπρόθεσμη και μακροπρόθεσμη τοξικότητα, αποδιοργάνωση του ενδοκρινικού συστήματος και αντίσταση των μικροοργανισμών στα αντιβιοτικά. Γενικά δεν έχουν θεσπιστεί κανονισμοί για τα επιτρεπόμενα όρια των οργανικών ρύπων στο περιβάλλον. Ωστόσο υπάρχουν χώρες που έχουν



υιοθετήσει κανονισμούς όσον αφορά έναν μικρό αριθμό ρύπων και την απομάκρυνσή τους. Για παράδειγμα, οργανικές ουσίες όπως η nonyphenol και η nonyphenol ethoxylates έχουν οριστεί ως τοξικές από την Κυβέρνηση του Καναδά. Άλλοι οργανικοί ρύποι όπως ουσίες που περιέχονται σε φάρμακα και καλλυντικά δεν περιλαμβάνονται στη λίστα των επικίνδυνων ουσιών. Είναι αναγκαίο όμως να τεθούν κάποια όρια στην παρουσία των οργανικών ρύπων στο περιβάλλον, απαιτείται έτσι περαιτέρω έρευνα σε αυτές τις ουσίες (Luo et.al., 2014).

Υπολογίζεται ότι περίπου 3000 διαφορετικές ουσίες χρησιμοποιούνται ως συστατικά σε φάρμακα, όπως παυσίπονα, αντιβιοτικά, αντισυλληπτικά και αντικαταθλιπτικά. Εντούτοις ένας μικρός μόνο αριθμός των ουσιών που περιέχονται ως συστατικά στα φάρμακα έχει μελετηθεί με περιβαλλοντικό προσανατολισμό μέχρι στιγμής. Η παρουσία φαρμακευτικών ουσιών στο νερό δεν οφείλεται μόνο στην ανθρώπινη χρήση, αφού χρησιμοποιούνται αρκετά και στην κτηνοτροφία και στην εκτροφή ψαριών και πουλερικών. Το ερώτημα που προκύπτει φυσικά είναι εάν τα σχετικά χαμηλά επίπεδα συγκεντρώσεων των φαρμακευτικών ουσιών μπορούν να προκαλέσουν αρνητικές επιπτώσεις στον άνθρωπο και στα ζώα. Μάλιστα για κάποιες ουσίες όπως η ερυθρομυκίνη, η αιθυνυλεστραδιόλη (EE2) και η εστραδιόλη (E2) σύμφωνα με το άρθρο 8 της Οδηγίας 2013/39/EU δηλώνεται πως πρέπει να δημιουργηθεί μια λίστα παρακολούθησης των οργανικών αυτών ουσιών, για τη συλλογή δεδομένων με στόχο την υποστήριξη της μελλοντικής ιεράρχησής τους όσον αφορά την επικινδυνότητά τους (Richardson and Ternes, 2014).

Σύμφωνα με το άρθρο 8 της Οδηγίας 2013/39/EU δηλώνεται πως:

« Η Επιτροπή καταρτίζει κατάλογο επιτήρησης των ουσιών για τις οποίες πρέπει να συλλέγονται δεδομένα παρακολούθησης σε επίπεδο Ένωσης με σκοπό την υποστήριξη της μελλοντικής διαδικασίας ιεράρχησης...»

«Ο πρώτος κατάλογος επιτήρησης περιλαμβάνει κατά μέγιστο 10 ουσίες ή ομάδες ουσιών ...»

«Οι ουσίες που πρέπει να συμπεριληφθούν στον κατάλογο επιτήρησης επιλέγονται μεταξύ εκείνων για τις οποίες τα διαθέσιμα στοιχεία καταδεικνύουν ότι ενδέχεται





να δημιουργούν σημαντικό κίνδυνο σε επίπεδο Ένωσης για το υδάτινο περιβάλλον ή μέσω αυτού και για τις οποίες τα στοιχεία παρακολούθησης είναι ανεπαρκή.»

«Οι ουσίες Diclofenac, 17-beta-estradiol (E2), και 17-alpha-ethinylestradiol (EE2) περιλαμβάνονται στον πρώτο κατάλογο παρακολούθησης για τη συλλογή στοιχείων παρακολούθησης προκειμένου να διευκολυνθεί ο καθορισμός των κατάλληλων μέτρων για την αντιμετώπιση του κινδύνου που δημιουργούν οι εν λόγω ουσίες» (Επίσημη Εφημερίδα αριθ. L 226 της 24/08/2013 σ. 0001 – 0017).

Η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, οι προηγμένες διαδικασίες οξείδωσης, η αντίστροφη όσμωση και οι βιοαντιδραστήρες με μεμβράνη μπορούν να επιτύχουν απομάκρυνση των οργανικών ρύπων σε υψηλά ποσοστά. Παρόλα αυτά, ανεξάρτητα από την τεχνική απομάκρυνσης που χρησιμοποιείται, η απομάκρυνση των ρύπων βασίζεται κυρίως στις φυσικοχημικές ιδιότητες των ρύπων και τις συνθήκες που επικρατούν σε κάθε διαδικασία (Luo et.al., 2014).

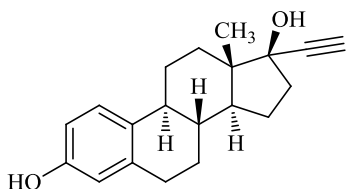
### 1.3 Ενδοκρινικοί Διαταράκτες (Endocrine Disrupting Compounds-EDCs)

Υψηλό ενδιαφέρον παρουσιάζει ένας μεγάλος αριθμός χημικών ουσιών στο περιβάλλον, γνωστοί ως ενδοκρινικοί διαταράκτες (Endocrine Disrupting Compounds-EDCs). Η κατηγορία αυτή αποτελείται από φυσικές και συνθετικές χημικές ουσίες, οι οποίες επηρεάζουν τη σταθερότητα των λειτουργιών των φυσικών ορμονών στον άνθρωπο. Πολλές έρευνες έχουν δείξει ότι οι άνθρωποι και τα ζώα είναι αρκετά εκτεθειμένοι σε πολλές EDCs, αφού οι ουσίες αυτής της κατηγορίας είναι ικανές να αντέχουν όλα τα στάδια επεξεργασίας μιας ΕΕΥΑ. Η ορμόνη EE2, η 17-β εστραδιόλη και η BPA είναι μεταξύ των πιο ανθεκτικών ουσιών που έχουν ανιχνευθεί στο νερό. Έχουν γίνει λοιπόν πολλές έρευνες σχετικά με την απομάκρυνση αυτών των ουσιών από το νερό, αφού οι ήδη υπάρχουσες μέθοδοι δεν είναι αρκετά αποτελεσματικές για την εξάλειψη των EDCs. Η χρήση του ενεργού άνθρακα προτιμάται ιδιαίτερα, αφού έχει χρησιμοποιηθεί εκτενώς για την επεξεργασία του πόσιμου νερού, και δεν υπάρχει η πιθανότητα για δημιουργία τοξικού παραπροϊόντος, όπως ισχύει για τις περισσότερες διαδικασίες οξείδωσης (Ifelebugue, 2012).



#### 1.4 EE2

Τα στεροειδή είναι τύπος οιστρογόνων, δηλαδή ορμονών οι οποίες είναι υπεύθυνες για την εμφάνιση των χαρακτηριστικών του θηλυκού φύλου. Τα κύρια φυσικά οιστρογόνα που υπάρχουν στις γυναίκες είναι η εστρόνη (E1), η εστραδιόλη (E2), και η εστριόλη (E3). Η EE2, με χημικό τύπο  $C_{20}H_{24}O_2$ , βασικό συστατικό σε αντισυλληπτικά χάπια, είναι ένα παράγωγο της εστραδιόλης και θεωρείται ως ένα βιοενεργό οιστρογόνο. Η προσθήκη μιας αιθυνυλο-ομάδας στην εστραδιόλη αποδείχθηκε ότι εξασφαλίζει ένα οιστρογόνο πολύ πιο ανθεκτικό και προετοίμασε το δρόμο για την δημιουργία της EE2 και την ανάπτυξη των αντισυλληπτικών χαπιών.



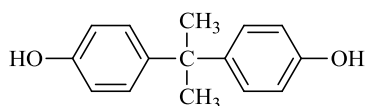
17α-ethynylestradiol (EE2)

**Εικόνα 1.1: Χημικός τύπος της EE2**

Μερικές από τις επιπτώσεις που προκαλούνται στον ανθρώπινο οργανισμό από την EE2 είναι ανωμαλίες στην αναπαραγωγή, μείωση αριθμού σπερματοζωαρίων, αύξηση καρκίνου στους όρχεις, πόνους στην ουροδόχο κύστη, πόνους σε όλο το κορμί, βήχα και βλέννα.

#### 1.5 Δισφαινόλη Α (Bisphenol A – BPA)

Η δισφαινόλη Α, με χημικό τύπο  $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$ , είναι μια συνθετική χημική ένωση, η οποία δεν βρίσκεται από μόνη της στη φύση και παράγεται σε μεγάλες ποσότητες ετησίως. Η BPA χρησιμοποιείται κυρίως στην κατασκευή διαφόρων μορφών πλαστικού. Η έκθεση σε μεγάλα ποσοστά της BPA είναι τοξική για τα ζώα και τον άνθρωπο. Την τελευταία δεκαετία όλο και αυξάνονται οι εμπεριστατωμένες γνώμες που θέλουν την BPA να προκαλεί βλαβερές επιδράσεις στα ζώα (Schierow and Lister, 2010).



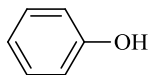
bisphenol A (BPA)

**Εικόνα 1.2: Χημικός τύπος της BPA**

Η Εταιρεία Προστασίας Περιβάλλοντος (EPA - Environmental Protection Agency) πρόσφατα ανακοίνωσε ότι η BPA θα είναι το επίκεντρο ενός «χημικού σχεδίου δράσης», το οποίο δημοσιεύθηκε το 2010. Μετά από αυτό, η BPA περιλαμβάνεται στη λίστα με τις χημικές ουσίες που προκαλούν ενδιαφέρον, η οποία δημιουργήθηκε από την εταιρεία «Δράση για τον Έλεγχο Τοξικών Ουσιών» (Toxic Substances Control Act – TSCA). Οι χημικές ουσίες ενδιαφέροντος είναι αυτές που μπορούν να προκαλέσουν κίνδυνο στο περιβάλλον (Schierow and Lister, 2010).

### 1.6 Φαινόλη (Phenol)

Η οικογένεια των φαινολών περιλαμβάνει τις αρωματικές ενώσεις στις οποίες μία τουλάχιστον υδροξυλομάδα συνδέεται με ένα τουλάχιστον βενζοϊκό δακτύλιο. Οι φαινόλες είναι άχρωμα στερεά, με εξαίρεση την ομάδα των alkyl phenols που είναι υγρά. Η καθαρή φαινόλη έχει χημικό τύπο  $C_6H_5OH$ , και είναι η πιο απλή εκπρόσωπος των φαινολών. Είναι επίσης άχρωμη, αλλά αν περιέχει ξένα σώματα όπως σίδηρο ή χαλκό όταν εκτεθεί στον αέρα γίνεται ροζ. Η φαινόλη είναι πολύ τοξική και τα όρια έκθεσής της πρέπει να ελέγχονται αυστηρά. Άτομα που χειρίζονται τη φαινόλη στην εργασία τους πρέπει να είναι εξοπλισμένα με τον κατάλληλο ρουχισμό. Η κύρια χρήση της φαινόλης αναφέρεται στην παραγωγή ρητινών φαινολο-φορμαλδεΐδης και BPA (Gardziella et.al., 2000).



phenol

**Εικόνα 1.3: Χημικός τύπος της Phenol**



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

### 2.1 Η προσρόφηση γενικά

Η ραγδαία ανάπτυξη της βιομηχανίας, η αύξηση του παγκόσμιου πληθυσμού και ο σύγχρονος τρόπος ζωής είναι μόνο μερικοί από τους παράγοντες που ευθύνονται για τη ρύπανση και τη μόλυνση του περιβάλλοντος, δηλαδή του αέρα του νερού και του εδάφους. Οι τεράστιες ποσότητες αποβλήτων που παράγονται καθημερινά από τις βιομηχανίες, τα εργοστάσια, τις επιχειρήσεις, και τα νοικοκυριά προκαλούν σοβαρές συνέπειες στο περιβάλλον συνεπώς και στην ανθρώπινη υγεία. Σε αυτούς τους ρύπους περιλαμβάνονται τοξικά αέρια, ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{NH}_3$ ), βαρέα μέταλλα, οργανικές και ανόργανες ουσίες μεταξύ άλλων. Ωστόσο έχουν αναπτυχθεί πολλές φυσικές, χημικές, και βιολογικές διεργασίες έτσι ώστε η ρύπανση του περιβάλλοντος να αντιμετωπιστεί και έπειτα να περιοριστεί. Ανάμεσα σε πολλές διαθέσιμες τεχνικές, η διαδικασία της προσρόφησης χρησιμοποιείται ευρέως και θεωρείται απλή διαδικασία. Με την προσρόφηση όχι μόνο απομακρύνονται επιτυχώς διάφοροι ρύποι από το περιβάλλον, αλλά δεν δημιουργούνται και επιπλέον ρύποι, αφού δεν παράγονται επικίνδυνες ουσίες για το περιβάλλον και την ανθρώπινη υγεία κατά τη διάρκεια της διαδικασίας (Wang et.al., 2013).

### 2.2 Χαρακτηριστικά της προσρόφησης

Προσρόφηση ονομάζεται η φυσική συσσώρευση των μορίων ή των σωματιδίων μιας ουσίας, στην επιφάνεια ενός στερεού. Δηλαδή η προσρόφηση είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας, κατά την οποία ένα συστατικό μεταφέρεται από τη φάση που βρίσκεται π.χ. στερεή φάση, σε μία άλλη, π.χ. υγρή φάση. Η προσροφούμενη ουσία (προσρόφημα - adsorbate) είναι αυτή που μεταφέρεται και συσσωρεύεται στην επιφάνεια. Το προσροφητικό μέσο ή προσροφητής (adsorbent) είναι η στερεή, η υγρή ή η αέρια φάση πάνω στην οποία λαμβάνει χώρα η προσρόφηση, δηλαδή εκεί που συσσωρεύεται η προσροφούμενη ουσία (Διαμαντόπουλος, 2007).

Οι διάφορες τεχνικές προσρόφησης που έχουν αναπτυχθεί είναι συνήθως απλές και λειτουργούν αποτελεσματικά. Εντούτοις, οι ικανότητες που έχουν τα υλικά να



προσροφούν, βασίζεται στη δομή των πόρων τους και στις ιδιότητες της κάθε επιφάνειας (Wang et.al., 2013).

Η προσρόφηση θα πρέπει να διαχωρίζεται από την απορρόφηση (Absorption) η οποία είναι μια φυσική διεργασία αερίου – υγρού. Στην απορρόφηση, σε αντίθεση με την προσρόφηση, μια ουσία σε ένα αέριο δείγμα διαχωρίζεται μέσω της διάλυσής της σε έναν διαλύτη (υγρό), δηλαδή η απορρόφηση δεν είναι επιφανειακή διεργασία (Διαμαντόπουλος, 2007).

Η προσρόφηση εφαρμόζεται στις παρακάτω περιπτώσεις :

- Απομάκρυνση της οργανικής ύλης από το πόσιμο νερό.
- Απομάκρυνση τοξικών ουσιών από υγρά βιομηχανικά απόβλητα.
- Απομάκρυνση οσμής και γεύσης από το πόσιμο νερό.
- Απομάκρυνση ατμών οργανικών διαλυτών από απαέρια.
- Αποχρωματισμός νερού ή υγρών τροφίμων.
- Αποχλωρίωση νερού.
- Μάσκες ατομικής προστασίας σε επικίνδυνα βιομηχανικά περιβάλλοντα ή σε περίπτωση χημικού πολέμου.

Η προσρόφηση είναι μια διεργασία τριών βημάτων :

- Στο πρώτο βήμα διαχέεται η ουσία από τη μάζα του ρευστού στη διεπιφάνεια ρευστού στερεού.
- Στο δεύτερο βήμα η ουσία προσροφάται στην επιφάνεια του στερεού.
- Στο τρίτο βήμα η ουσία διαχέεται από την επιφάνεια του στερεού στους πόρους του στερεού (Διαμαντόπουλος, 2007).



### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3: ΙΣΟΡΡΟΠΙΑ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

#### 3.1 Γενικά

Η ισόθερμη προσρόφησης είναι μια ποσοτική σχέση που περιγράφει την εξίσωση μεταξύ της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα και της ροφημένης συγκέντρωσης (μάζα προσροφούμενης ουσίας / μάζα προσροφητή). Ο όρος ισόθερμη χρησιμοποιείται για να δείξει ότι πρόκειται για μία συγκεκριμένη θερμοκρασία. Οι πιο γνωστές ισόθερμες που χρησιμοποιούνται είναι η γραμμική, η Langmuir, η Freundlich και η BET. Η ισόθερμη που θα χρησιμοποιηθεί βασίζεται σε παράγοντες όπως το αν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε αντιδραστήρα ή στο περιβάλλον, η συγκέντρωση και ο αριθμός των προσροφούμενων ουσιών, ο τύπος του προσροφητή, ο τύπος του υγρού και άλλοι περιβαλλοντικοί παράγοντες όπως το pH (Sawyer et.al., 2003).

Η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται σε mol ανά g προσροφητή υπολογίζεται από την εξίσωση :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (\text{Εξ. 3.1})$$

Όπου  $C_0$ : η αρχική συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα (mol/L)

$C_e$ : η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα όταν αυτό έχει έρθει σε ισορροπία (mol/L)

$V$ : ο όγκος του διαλύματος (L)

$m$ : η μάζα του προσροφητή (g)



### 3.2 Ισόθερμος Langmuir

Το μοντέλο Langmuir το οποίο χρησιμοποιείται για την χημική κυρίως ρόφηση βασίζεται στις παρακάτω παραδοχές (Γεντεκάκης, 2010):

- Όλες οι θέσεις ρόφησης είναι ενεργειακά ισοδύναμες.
- Δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων.
- Ο μηχανισμός ρόφησης είναι ο ίδιος για όλα τα μόρια και κάθε σχηματιζόμενο επιφανειακό σύμπλοκο έχει την ίδια δομή.
- Η έκταση της ρόφησης είναι μονοστοιβαδική.

Η ισόθερμος Langmuir περιγράφεται από τη σχέση:

$$q = q_m \frac{K_{ads} * C}{1 + K_{ads} * C} \quad (Εξ. 3.2)$$

Όπου  $q$ : η ροφημένη συγκέντρωση (μάζα προσροφήματος / μάζα προσροφητή)

$q_m$ : μέγιστη προσροφητική ικανότητα του προσροφητή (μάζα προσροφήματος / μάζα προσροφητή)

$C$ : συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα

$K_{ads}$ : παράμετρος σχετική με την προσροφητική ικανότητα

Όσο το  $C$  (συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα) αυξάνεται, οι ελεύθερες θέσεις του προσροφητή μειώνονται, και το  $q$  (η ροφημένη συγκέντρωση) πλησιάζει το  $q_m$  δηλαδή τη μέγιστη προσροφητική ικανότητα (Sawyer et.al., 2003).



Η εξίσωση Langmuir μπορεί γραμμικοποιηθεί ως εξής :

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m * K_{ads}} \left( \frac{1}{C} \right) + \frac{1}{q_m} \quad (\text{Εξ. 3.3})$$

Η ισόθερμος Langmuir, μπορεί να τροποποιηθεί ανάλογα με το πόσα προσροφήματα υπάρχουν στο διάλυμα, καθώς και για προσροφητές που έχουν επιφάνειες με διαφορετική προσροφητική ικανότητα ο καθένας (Sawyer et.al., 2003).

### 3.3 Ισόθερμος Freundlich

Οι υποθέσεις στις οποίες στηρίζεται η εξίσωση Langmuir δεν ισχύουν πάντα σε προσροφητές με ετερογενή επιφάνεια, π.χ. ο ενεργός άνθρακας. Έτσι προτάθηκε η εξίσωση Freundlich η οποία έχει τη μορφή (Διαμαντόπουλος 2007):

$$q_e = K * (C_e)^{(1/n)} \quad (\text{Εξ. 3.4})$$

Όπου  $q_e$ : Η συγκέντρωση του προσροφήματος στη στερεή φάση μετά την επίτευξη της ισορροπίας

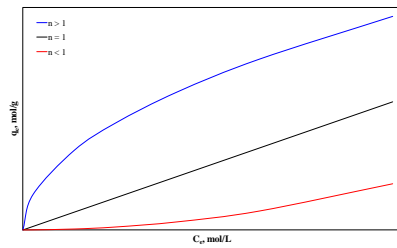
$C_e$ : Η συγκέντρωση του προσροφήματος στην υδατική φάση μετά την επίτευξη της ισορροπίας

$K$ : Παράμετρος σχετική με τη μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί

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

Όταν  $n = 1$ , η ισόθερμος Freundlich γίνεται μια γραμμική εξίσωση, και δείχνει ότι όλες οι θέσεις στον προσροφητή έχουν την ίδια προτίμηση για το προσρόφημα. Όταν  $n > 1$  (μη ευνοϊκή), οι θέσεις στον προσροφητή έχουν μειωμένη προτίμηση για το προσρόφημα, όσο αυξάνεται το ποσοστό της προσρόφησης (Sawyer et.al., 2003).





**Σχήμα 3.1: Γραφική παράσταση της ισόθερμης Freundlich.**

Στις περισσότερες περιπτώσεις που αφορούν τη μηχανική περιβάλλοντος, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή, καθώς πρόκειται για προσρόφηση υδρόφοβων οργανικών ενώσεων σε ενεργό άνθρακα.

Η εκτίμηση των συντελεστών  $K$  και  $n$  μπορεί να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας τη γραμμικοποιημένη μορφή της εξίσωσης Freundlich (Διαμαντόπουλος, 2007):

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Εξ. 3.5})$$



### 3.4 Ισόθερμος BET

Η Ισόθερμος BET αναπτύχθηκε από τους Brunauer, Emmett, και Teller, ως συνέχεια της ισοθέρμου Freundlich, και χρησιμοποιείται σε προσρόφηση με πολλαπλά στρώματα του προσροφήματος πάνω στον προσροφητή. Η εξίσωση αυτή υποθέτει ότι τα στρώματα του προσροφήματος συσσωρεύονται πάνω στη επιφάνεια και ότι σε κάθε στρώμα εφαρμόζεται η εξίσωση Langmuir (Sawyer et.al., 2003). Η εξίσωση BET λοιπόν μοιάζει με την Langmuir και παίρνει τη μορφή:

$$\frac{q_e}{Q} = \frac{B * C_e}{(C_s - C_e) * \left[ 1 + (B - 1) * \left( \frac{C_e}{C_s} \right) \right]} \quad (\text{Εξ. 3.6})$$

Όπου  $Q, B$ : σταθερές

$C_s$ : Συγκέντρωση κορεσμού του προσροφήματος

Η ισόθερμος BET εφαρμόζεται κυρίως για αέρια ρευστά και σπάνια για το νερό. Οι παράμετροι  $Q$  και  $B$  προσδιορίζονται με πειραματικά δεδομένα και με γραμμικοποίηση της εξίσωσης BET (Διαμαντόπουλος, 2007):

$$\frac{C}{(C_s - C_e) * q_e} = \frac{1}{B * Q} + \frac{(B - 1)}{B * Q} * \frac{C_e}{C_s} \quad (\text{Εξ. 3.7})$$



### 3.5 Παράγοντες που επηρεάζουν την προσρόφηση

Για την ποσότητα και το μέγεθος της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα, σημαντικό ρόλο παίζουν τα χαρακτηριστικά του προσροφητή και του μορίου που προσροφάται. Η έκταση της προσρόφησης εξαρτάται και από τη διαλυτότητα της ουσίας στο νερό. Όσο λιγότερο ευδιάλυτη είναι η ουσία στο νερό, τόσο πιο εύκολο είναι να προσροφηθεί. Όσον αφορά μόρια που περιέχουν υδρόφιλες και υδρόφοβες ομάδες, το υδρόφοβο μέρος του μορίου θα τείνει να παραμένει προσκολλημένο στην επιφάνεια του προσροφητή.

Εκτός από το υλικό που πρόκειται να προσροφηθεί, σημαντικό ρόλο επίσης παίζει και το μέγεθος του μορίου, αφού αυτό επηρεάζει την ικανότητα του υλικού να διαχέεται στην επιφάνεια και να προσροφάται στους πόρους του στερεού. Ακόμα ουσίες που περιέχουν φορτισμένα ιόντα είναι πιο δύσκολο να προσροφηθούν από ουσίες που περιέχουν ουδέτερα άτομα. Πολλές οργανικές ουσίες σχηματίζουν αρνητικά φορτισμένα ιόντα σε υψηλό pH, θετικά φορτισμένα ιόντα σε χαμηλό pH, και ουδέτερα άτομα σε μεσαίες τιμές του pH. Γενικά, η προσρόφηση αυξάνεται σε υψηλές τιμές του pH.

Στο νερό και στα λύματα υπάρχουν πολλές ουσίες, η καθεμιά με τις δικές της προσροφητικές ιδιότητες. Έτσι, κάθε ουσία ανταγωνίζεται τις άλλες ουσίες για το ποια θα προσροφηθεί. Γι' αυτό το λόγο και ένα υλικό μπορεί να προσροφήσει πολύ λιγότερη ποσότητα μιας ουσίας σε ένα μείγμα ουσιών, σε σχέση με την ποσότητα που θα προσροφούσε αν η ουσία βρισκόταν μόνη της στο διάλυμα (Sawyer et.al., 2003).

Το κλειδί για να επιτύχει μία προσροφητική διαδικασία είναι οι ιδιότητες του προσροφητή, δηλαδή η ουσία που προσροφά μια άλλη ουσία, να έχει μεγάλη επιφάνεια, μεγάλο μέγεθος πόρων και κατάλληλες χαρακτηριστικές ομάδες (Wang et. al., 2013).

Προς το παρόν έχουν αναπτυχθεί πολλά πορώδη υλικά όπως ο ενεργός άνθρακας, το silica gel, η ενεργοποιημένη αλούμινα, ζεόλιθοι, οξείδια μετάλλων, των οποίων η αποτελεσματικότητα στην απομάκρυνση διαφόρων ρυπαντών ποικίλει. Γενικά οι προσροφητές με βάση τον άνθρακα είναι οι πιο αποτελεσματικοί, όπως ο ενεργός



άνθρακας, οι νανοσωλήνες άνθρακα, τα φουλλερένια, οι οποίοι δείχνουν μεγάλη προσροφητική ικανότητα και θερμική σταθερότητα (Wang et.al., 2013).

### 3.6 Κινητική της προσρόφησης

Η ισορροπία που περιγράφεται από τις παραπάνω ισόθερμες δεν επιτυγχάνεται πάντοτε στις συσκευές προσρόφησης, διότι οι ισόθερμες δείχνουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα. Η ισορροπία όμως μπορεί να επέλθει μετά από ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι για έναν πλήρη σχεδιασμό συστήματος προσρόφησης, πρέπει να μελετηθεί η κινητική της προσρόφησης. Η αργή κινητική είναι αποτέλεσμα των κινητικών μηχανισμών μεταφοράς των μορίων στο στερεό, καθώς και της πορώδους δομής του ενεργού άνθρακα. Τα μόρια του προσροφήματος διαχέονται από το νερό πρώτα στην επιφάνεια του άνθρακα, έπειτα προσροφώνται στην επιφάνεια του άνθρακα, και στη συνέχεια διαχέονται στους πόρους. Η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από διάφορους παράγοντες, μερικοί από αυτούς είναι οι ρευστοδυναμικές συνθήκες και το μέγεθος των κόκκων του άνθρακα. Η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωράει γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια, λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους προχωράει πιο αργά. Έτσι υπάρχει μια κλίμακα ρυθμών διάχυσης (Διαμαντόπουλος, 2007).

#### *Κινητική ψευδο-πρώτης τάξης*

Η διαφορική εξίσωση του μοντέλου της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης εκφράζεται ως εξής :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \quad (\text{Εξ. 3.8})$$

Εάν στην εξίσωση 3.8 τεθεί  $q_t = 0$  σε χρόνο  $t = 0$  και  $q_t = q_t$  στη χρονική στιγμή  $t$ , η γραμμική μορφή της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης εκφράζεται ως εξής :

$$\ln \left( 1 - \frac{q_t}{q_e} \right) = -k_1 * t \quad (\text{Εξ. 3.9})$$



Η μη γραμμική μορφή της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης εκφράζεται ως εξής (Tseng et.al., 2014):

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 * t}) \quad (\text{Εξ. 3.10})$$

Όπου  $t$ : ο χρόνος επαφής (min)

$k_1$ : σταθερά προσρόφησης μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης ( $\text{min}^{-1}$ )

$q_e$  και  $q_t$ : το ποσό του προσροφήματος τη στιγμή της ισορροπίας και τη στιγμή  $t$  αντίστοιχα ( $\text{mol/g}$ ) (Ifelebuegu, 2012)

*Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης*

Η διαφορική εξίσωση του μοντέλου της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης εκφράζεται ως εξής (Ifelebuegu, 2012):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Εξ. 3.11})$$

Γραμμική μορφή της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 * (q_e)^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right) t \quad (\text{Εξ. 3.12})$$

Μη γραμμική μορφή της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης (Tseng, et.al., 2014):

$$q_t = \frac{q_e^2 * k_2 * t}{1 + (k_2 * q_e * t)} \quad (\text{Εξ. 3.13})$$

Όπου  $t$ : ο χρόνος επαφής (min)

$k_2$ : σταθερά προσρόφησης μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης ( $\text{g} * \text{mol}^{-1} * \text{min}^{-1}$ )



$q_e$  και  $q_t$ : το ποσό του προσροφήματος τη στιγμή της ισορροπίας και τη στιγμή  $t$  αντίστοιχα (mol/g)



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4: ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ ΣΕ ΕΝΕΡΓΟ ΑΝΘΡΑΚΑ

### 4.1 Γενικά

Ο ενεργός άνθρακας είναι ο πιο συχνά χρησιμοποιούμενος στερεός προσροφητής, αφού έχει την ικανότητα να προσροφά ένα μεγάλο αριθμό οργανικών ουσιών. Χρησιμοποιείται συχνά για την ανάκτηση διαλυτών, τον έλεγχο των οσμών και τον καθαρισμό των αερίων ρευμάτων. Παράγεται από πορώδη υλικά, όπως ξυλοκάρβουνο, γαιάνθρακα, λιγνίτη, τύρφη, ανακυκλωμένα ελαστικά αυτοκινήτων και διάφορες άλλες πρώτες ύλες. Η διεργασία παραγωγής περιλαμβάνει αρχικά την ελεγχόμενη καύση κατά την οποία απομακρύνονται οι υδρογονάνθρακες. Η ελεγχόμενη καύση ακολουθείται από την ενεργοποίηση, που συνήθως γίνεται με ατμό σε υψηλή θερμοκρασία (750 – 950°C) σε ατμόσφαιρα με περιορισμένο οξυγόνο. Εναλλακτικά, η ενεργοποίηση μπορεί να γίνει με χημικό τρόπο σε χαμηλότερη θερμοκρασία (400 - 600°C) χρησιμοποιώντας αφυδωτικά υλικά, όπως ο χλωριούχος ψευδάργυρος. Η αναγέννηση του ενεργού άνθρακα μπορεί να γίνει μέσω θέρμανσης, ή με τη βοήθεια χρήσης ατμού ή κενού ή με εκχύλιση με κάποιο διαλύτη (Λαζαρίδης, 2012).

Χαρακτηριστικά ενεργού άνθρακα:

Διάμετρος πόρων: 2 – 500 Å

Επιφάνεια: 500 – 1500 m<sup>2</sup> / g

Διαθέσιμος σε τέσσερις μορφές: κόκκους, σκόνη, πελλέτες και χάντρες (Λαζαρίδης, 2012).



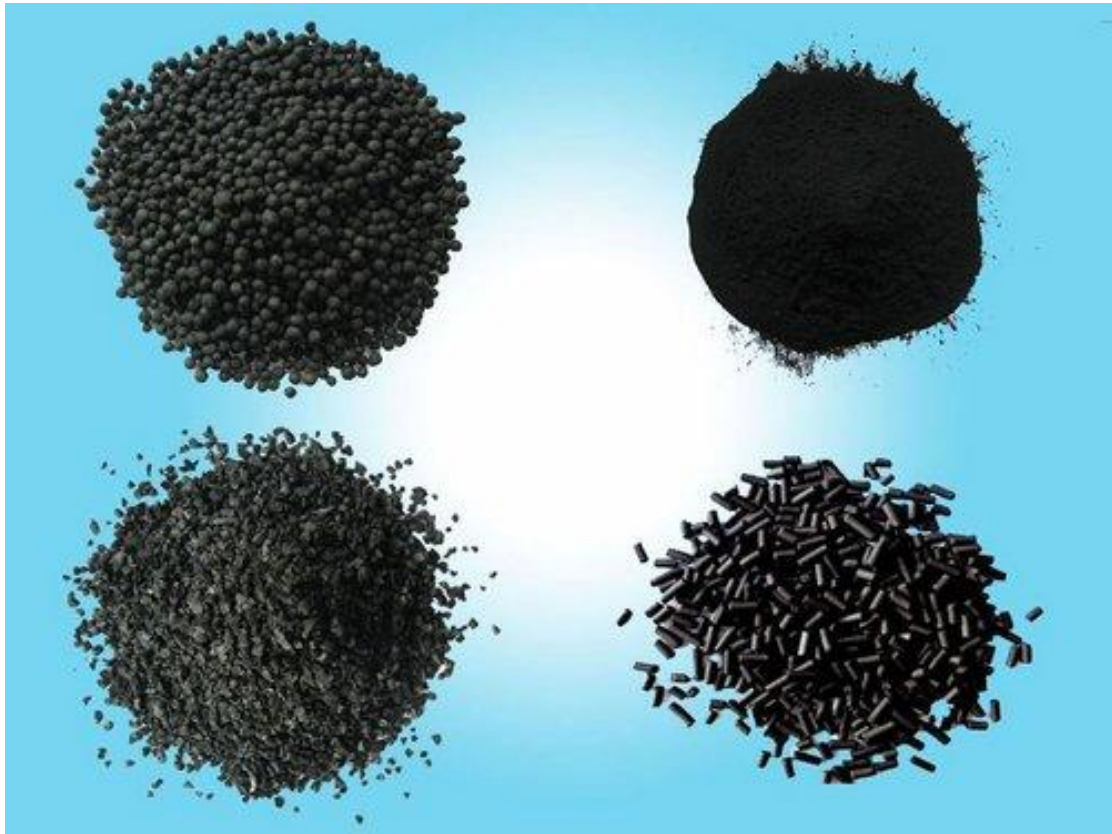
Γενικά Χαρακτηριστικά	1240EN	830EN	W35	830W	SAUF 8008-2	1240W
Iodine number	1025	1025	850	975	1100	975
Methylene blue adsorption (g/100g)	21	21	15	20	24	20
Total surface area (B.E.T.) (m <sup>2</sup> /g)	1150	1150	875	1100	1200	1100
Apparent Density (kg/m <sup>3</sup> )	450	450	425	500	225	500
pH	alkaline	alkaline	Alkaline	alkaline	alkaline	alkaline

**Πίνακας 4.1: Γενικά Χαρακτηριστικά των ενεργών ανθράκων που χρησιμοποιήθηκαν.**

Η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα χρησιμεύει κυρίως στον έλεγχο της γεύσης και των οσμών στο πόσιμο νερό. Η συγκεκριμένη τεχνική έχει μεγάλη αποδοτικότητα και έχει αποδειχθεί ότι είναι πιο αποτελεσματική στην απομάκρυνση των οργανικών ρύπων συγκριτικά με την διαδικασία της κροκίδωσης - συσσωμάτωσης. Ο ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης (Powdered Activated Carbon - PAC) καθώς και ο ενεργός άνθρακας σε μορφή κόκκων (Granular Activated Carbon - GAC), χρησιμοποιούνται ευρέως στις προσροφητικές διαδικασίες (Luo et.al., 2013). Οι ενεργοί άνθρακες σε μορφή σκόνης ή αλλιώς κονιορτοποιημένοι (powdered), έχουν μέση διάμετρο κόκκων μικρότερη από 0,2 mm, ενώ οι κοκκώδεις ενεργοί άνθρακες (granular) έχουν μέση διάμετρο κόκκων μεγαλύτερη από 1 mm (Διαμαντόπουλος, 2007).

Η προσρόφηση ως διεργασία μπορεί να επηρεαστεί τόσο από τις ιδιότητες της προσροφούμενης ουσίας ( $K_{ow}$ , pKa, το μέγεθος των μορίων, της αρωματικότητας σε σχέση με την αλειφατικότητα) όσο και από τις ιδιότητες του προσροφητή (προσροφητική επιφάνεια, μέγεθος πόρων, χημεία της επιφάνειας) (Luo et.al., 2013).





**Εικόνα 4.1:** Διάφορες μορφές ενεργού άνθρακα.



#### 4.2 Powdered Activated Carbon - PAC

Το PAC είναι τύπος ενεργού άνθρακα σε μορφή σκόνης, θεωρείται αποτελεσματικό προσροφητικό μέσο όσον αφορά την επεξεργασία ανθεκτικών, μη βιοδιασπώμενων οργανικών ουσιών. Ένα πλεονέκτημα κατά τη χρήση του PAC είναι η συνεχόμενη παροχή φρέσκου άνθρακα. Επίσης μπορεί να χρησιμοποιηθεί περιστασιακά όταν το απαιτούν οι συνθήκες, όταν για παράδειγμα η παρουσία των οργανικών ουσιών είναι σε υψηλά ποσοστά (Luo et.al., 2013).

Έχει μελετηθεί ότι σε σύστημα MBR επεξεργασίας νοσοκομειακών αποβλήτων προσθέτοντας δόσεις των 8, 23, και 43 mg/L για χρόνο παραμονής 2 ημέρες, ο προσροφητής PAC κατάφερε να απομακρύνει με την προσροφητική του ικανότητα τους περισσότερους οργανικούς ρύπους που βρίσκονταν στα λύματα (φαρμακευτικές ουσίες, μεταβολίτες, και βιομηχανικές χημικές ουσίες). Η μείωση του συνολικού φορτίου των φαρμακευτικών ουσιών και των μεταβολιτών ήταν περίπου 86 %. Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε batch αντιδραστήρες, τα οποία έδειξαν απομάκρυνση των ρύπων (προϊόντα προσωπικής φροντίδας, BPA, nonylphenol) μεγαλύτερη από 94 %, με συγκεντρώσεις 100-1600 µg/L σε δόση 1,25 g/L και χρόνο επαφής 5 λεπτών (Luo et.al., 2013).

Η προσθήκη PAC σε δεξαμενή ενεργού ιλύος ή σε τμήματα της διάταξης επεξεργασίας υγρών αποβλήτων είναι βασική εφαρμογή σε δημοτικές εγκαταστάσεις επεξεργασίας υγρών αποβλήτων που είναι πλήρως εξοπλισμένες. Επίσης έχει διεξαχθεί έρευνα για την αξιολόγηση της απομάκρυνσης των ρύπων, μετά την προσθήκη του PAC σε διαφορετικά στάδια της ροής σε μια ΕΕΥΑ. Αυτό που προέκυψε τελικά ήταν ότι η χρήση PAC, το οποίο ανακτήθηκε από τα επεξεργασμένα με PAC απόβλητα, και χρησιμοποιήθηκε σε δεξαμενή βιολογικής επεξεργασίας αποβλήτων θα μπορούσε να αυξήσει την απομάκρυνση των ρύπων από 10 % σε 50 %, σε σχέση με τη χρήση του PAC που δεν προέρχεται από ανακύκλωση. Γενικά, η προσθήκη του PAC σε μια ΕΕΥΑ αποδείχθηκε ότι είναι ικανή να μειώσει τα επίπεδα των οργανικών ρύπων περισσότερο από 80% (Luo et.al., 2013).

Η εφαρμογή του PAC στην απομάκρυνση οργανικών ρύπων βασίζεται στην δόση του PAC και στον χρόνο επαφής, την δομή των μορίων και τη συμπεριφορά της ένωσης,



καθώς επίσης και τη σύνθεση των αποβλήτων. Στην μεγαλύτερη απομάκρυνση των ρύπων μπορεί να συνεισφέρει η μεγαλύτερη δόση PAC, καθώς και ο μεγαλύτερος χρόνος επαφής. Έχειδειχθεί ότι η απομάκρυνση των ρύπων αυξήθηκε με την προσθήκη μεγαλύτερων δόσεων PAC (20 mg/L), ανεξάρτητα από τις συγκεντρώσεις των αρχικών ενώσεων των ρύπων. Η σύνθεση των αποβλήτων επίσης επηρεάζει την προσρόφηση των ρύπων. Η αποδοτικότητα της ρόφησης του PAC θα μπορούσε να μειωθεί εάν αυξανόταν το περιεχόμενο του νερού ή των αποβλήτων σε διαλυμένο οργανικό άνθρακα. Η αποδοτικότητα της χρήσης του PAC στην επεξεργασία των αποβλήτων για την απομάκρυνση των ρύπων θα μπορούσε να συγκριθεί με τη διεργασία του οζονισμού. Συνεπώς, η προσθήκη του PAC εμφανίζεται σαν μία ελκυστική μέθοδο σε δεξαμενές με στόχο την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων σε προηγμένες ΕΕΥΑ (Luo et.al., 2013).



**Εικόνα 4.2: Ενεργός άνθρακας σε μορφή σκόνης /PAC ( Powdered Activated Carbon).**



#### 4.3 Granular Activated Carbon - GAC

Ο ενεργός άνθρακας σε μορφή κόκκων είναι μια μορφή άνθρακα που επίσης μπορεί να απομακρύνει τους οργανικούς ρύπους από το νερό και τα απόβλητα. Πειράματα που έχουν γίνει στο παρελθόν έδειξαν ότι ποικίλλουν τα ποσοστά απομάκρυνσης οργανικών ουσιών. Για παράδειγμα ουσίες όπως η mebeverine, indomethacine, είχαν ποσοστά απομάκρυνσης 84-99 %, ενώ άλλες ουσίες όπως η carbamazepine και η propranolol απομακρύνθηκαν σε μικρά ποσοστά 17-23 % (Luo et.al., 2013).

Παρόλο την αποδοτικότητα της εφαρμογής του GAC, η συγκεκριμένη τεχνολογία απομάκρυνσης ρύπων πρέπει να εφαρμοστεί με προσοχή καθώς η αποδοτικότητα μπορεί να μειωθεί με το πέρασμα του χρόνου εξαιτίας του κορεσμού του διαλύματος στο οποίο γίνεται η προσρόφηση (Luo et.al., 2013).

Ομοίως με τον άνθρακα σε μορφή σκόνης, ο χρόνος επαφής του GAC με τον προσροφούμενο ρύπο είναι ένας σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει το βαθμό της προσρόφησης. Ο μικρός χρόνος επαφής είναι πιθανόν να οδηγήσει σε πολύ χαμηλή προσρόφηση. Καθώς η εξάλειψη των ρύπων βασίζεται σε υψηλό ποσοστό στη μορφή των μορίων του ρύπου, το μπλοκάρισμα των πόρων από στερεά μπορεί να μειώσει την αποδοτικότητα της απομάκρυνσης του ρύπου με τη βοήθεια ενεργού άνθρακα. Έτσι ο GAC είναι πιθανόν να μην δράσει καλά σαν προσροφητής όταν το νερό είναι πολύ ρυπασμένο. Η αναγέννηση επίσης του GAC σε μια ΕΕΥΑ, παίζει επίσης μεγάλο ρόλο στην απομάκρυνση των ρύπων κατά τη διαδικασία της προσρόφησης. Θετική επιρροή στην προσρόφηση με GAC επίσης έχει δείχθει ότι έχουν το μέγεθος και ο όγκος των πόρων του ενεργού άνθρακα (Luo et.al., 2013).



**Εικόνα 4.3: Ενεργός άνθρακας σε μορφή κόκκων/ GAC (Granular Activated Carbon).**



#### 4.4 Συμπεράσματα για PAC και GAC

Συμπερασματικά, οι τύποι του ενεργού άνθρακα GAC και PAC φαίνονται να είναι ελκυστικά προσροφητικά υλικά για την απομάκρυνση των οργανικών ρύπων. Γενικά, μια αποδοτική απομάκρυνση των ρύπων είναι δυνατή όταν οι ενώσεις έχουν μη πολικά χαρακτηριστικά ( $K_{ow} < 2$ ), καθώς επίσης και κατάλληλο σχήμα και μέγεθος πόρων. Εντούτοις, η αποτελεσματικότητα του ενεργού άνθρακα μπορεί να μειωθεί σημαντικά λόγω πιθανής παρουσίας φυσικού οργανικού φορτίου (Natural Organic Matter-NOM), το οποίο οδηγεί στο μπλοκάρισμα των πόρων. Επίσης, η δόση του PAC και η αναγέννηση του GAC, καθώς επίσης και ο χρόνος επαφής συντελούν στην αποδοτική απομάκρυνση των οργανικών ρύπων (Luo et.al., 2013).

Επίσης, το μέγεθος των κόκκων του ενεργού άνθρακα καθορίζει και το είδος του συστήματος προσρόφησης. Έτσι ο άνθρακας σε μορφή κόκκων (GAC) χρησιμοποιείται μόνο σε σταθερές κλίνες (fixed beds), ενώ ο άνθρακας σε μορφή σκόνης (PAC) χρησιμοποιείται σε ειδικά κατασκευασμένα συστήματα. Περίπου το 90 % των μονάδων επεξεργασίας νερού προς πόση χρησιμοποιεί PAC (Διαμαντόπουλος, 2007).

Ο PAC προστίθεται συνήθως πριν από την κροκίδωση ή τη διήθηση, σε μια μονάδα επεξεργασίας νερού προς πόση. Γενικά όμως ο σχεδιασμός ενός συστήματος που χρησιμοποιεί ενεργό άνθρακα σε μορφή κόκκων ή σκόνης, πρέπει να λαμβάνει χώρα μετά από προσεγμένες θεωρητικές και πειραματικές μελέτες (Διαμαντόπουλος, 2007).



## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

#### 5.1 Υλικά και αντιδραστήρια

Για τα πειράματα προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν, χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

EE2, με χημικό τύπο  $C_{20}H_{24}O_2$  >98 %: αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma Aldrich.

Φαινόλη, με χημικό τύπο  $C_6H_5OH$  99 %: αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma Aldrich.

BPA, με χημικό τύπο  $(CH_3)_2C(C_6H_4OH)_2$  +99 %: αγοράστηκε από την εταιρεία Sigma Aldrich.

Οι ενεργοί άνθρακες που χρησιμοποιήθηκαν, προμηθεύτηκαν όλοι από την εταιρεία NORIT.

Ενεργοί άνθρακες σε μορφή κόκκων: GAC 1240W, GAC 1240EN, GAC 830W, GAC 830EN.

Ενεργοί άνθρακες σε μορφή σκόνης: SAUF 8008-2, W35.

Ακετονιτρίλιο (acetonitrille, με χημικό τύπο  $C_2H_3N$ ), το οποίο χρησιμοποιήθηκε στον υγρό χρωματογράφο υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography – HPLC) για την ανάλυση των δειγμάτων, και προμηθεύτηκε επίσης από την εταιρεία Sigma-Aldrich.

Υπερκάθαρο Νερό (Ultrapure Water-UPW), pH = 5,5 και ηλεκτρικής αντίστασης 18,2 MΩ·cm, στους 25 °C, το οποίο προετοιμάστηκε στη συσκευή καθαρισμού νερού Simplicity UV. Η συσκευή προμηθεύτηκε από την εταιρεία Merck Millipore. Το



υπερκάθαρο νερό χρησιμοποιήθηκε για την προετοιμασία των διαλυμάτων, σαν διαλύτης στην HPLC και στο πλύσιμο των ποτηριών ζέσεως.

Εμφιαλωμένο νερό ΣΑΜΑΡΙΑ, του οποίου τα χαρακτηριστικά και η χημική σύσταση, όπως αναγράφονται στην ετικέτα, φαίνονται στους παρακάτω πίνακες :

pH	7,9
Αγωγιμότητα (μS/cm)	306
Σκληρότητα (mg/l CaCO <sub>3</sub> )	137

Πίνακας 5.1: Χαρακτηριστικά εμφιαλωμένου νερού Σαμαριά

Ca <sup>2+</sup> (mg/L)	Mg <sup>2+</sup> (mg/L)	Na <sup>+</sup> (mg/L)	K <sup>+</sup> (mg/L)	NH <sub>4</sub> (mg/L)	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	Cl <sup>-</sup> (mg/L)	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mg/L)	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg/L)	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> (mg/L)
33	14,1	7,3	<5	<0,1	148	13,5	<5	<5	<0,2

Πίνακας 5.2: Χημική Σύσταση εμφιαλωμένου νερού Σαμαριά

## 5.2 Συσκευές του εργαστηρίου που χρησιμοποιήθηκαν

Χρησιμοποιήθηκαν οι ακόλουθες συσκευές του εργαστηρίου :

Ζυγός ακριβείας SBC 21 της εταιρείας SCALTEC

Μαγνητικός αναδευτήρας

Συσκευή ανάδευσης

Πεχάμετρο Mettler Toledo, MP 225

Φυγοκεντρική συσκευή Centrifuge 5415D της εταιρείας Eppendorf

Υγρός χρωματογράφος υψηλής απόδοσης (High Performance Liquid Chromatography – HPLC (Waters Alliance 2695 HPLC system), με ανιχνευτές UV /





Vis Diode Array (2996 PDA Detector) και φθορισμού (474 Scanning Fluorescence Detector).

Φούρνος της εταιρείας BINDER

Ξηραντήρας

#### Προγράμματα υπολογιστή που χρησιμοποιήθηκαν

Για την επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα SigmaPlot 12.0, για την κατασκευή των γραφικών παραστάσεων των μη γραμμικών μοντέλων 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης. Η ανάλυση των δεδομένων με το SigmaPlot 12.0 περιγράφεται αναλυτικά παρακάτω, στη συνέχεια του Πειραματικού Μέρους. Επίσης σε όλους τους υπολογισμούς, στην επεξεργασία των πειραματικών δεδομένων, και την κατασκευή όλων των γραφικών παραστάσεων, γραμμικών και μη γραμμικών μοντέλων ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης, χρησιμοποιήθηκε το Microsoft Excel 2007.

#### 5.3 Μέθοδοι που εφαρμόστηκαν

##### Ανάλυση δειγμάτων EE2

Isocratic Solution: Acetonitrile / H<sub>2</sub>O (65/35, %v/v), 30° C, 1 mL / min, 100 µL vol. injector, fluorescence: 280-305 nm, t<sub>R</sub> = 4,938 min, column Luna C18, 250 x 4,6 mm, 5 µm.

##### Ανάλυση δειγμάτων BPA

Isocratic Solution: Acetonitrile / H<sub>2</sub>O (65/35, %v/v), 30° C, 1 mL / min, 100 µL vol. injector, fluorescence: 280-305 nm, t<sub>R</sub> = 4,09 min, column Luna C18, 250 x 4,6 mm, 5 µm.





## Ανάλυση δειγμάτων Phenol

Isocratic Solution: Acetonitrile / H<sub>2</sub>O (60/40, %v/v), 30° C, 1 mL / min, 100 μL vol. injector, fluorescence: 280-305 nm,  $t_R$  = 3,659 min, column Luna C18, 250 x 4,6 mm, 5 μm.

### 5.4 Παρασκευή Διαλυμάτων

Μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα για τις τρεις ουσίες: EE2, BPA και φαινόλη. Στη διάθεσή μας είχαμε έξι ενεργούς άνθρακες, οι δύο εκ των οποίων ήταν σε μορφή σκόνης, και οι υπόλοιποι τέσσερις ήταν κοκκώδεις. Για κάθε διάλυμα, παρασκευάστηκε επίσης και το επαναληπτικό του.

Η παρασκευή των διαλυμάτων με EE2 έγινε ως εξής :

Αρχικά προετοιμάστηκε η ουσία που επρόκειτο να προσροφηθεί, δηλαδή η EE2, με συγκέντρωση 1 mg/L. Η ουσία αναδεύτηκε στον αναδευτήρα για τρεις ημέρες.

Έπρεπε να επιτευχθεί σε κάθε διάλυμα της EE2, συγκέντρωση ενεργού άνθρακα 100 mg/L.

Ζυγίστηκαν στον ζυγό ακριβείας 30 mg, από τον ενεργό άνθρακα GAC 1240EN, δύο φορές, γιατί έπρεπε να προετοιμαστούν δύο διαλύματα.

Στη συνέχεια αφού μετρήθηκαν 300 mL EE2, τοποθετήθηκε σε κάθε ποτήρι ζέσεως ένα μαγνητάκι, 300 mL διαλύματος EE2, και 30 mg ενεργού άνθρακα. Έτσι επιτεύχθηκε συγκέντρωση 100 mg/L σε κάθε διάλυμα.

Τα ποτήρια ζέσεως με τα διαλύματα τοποθετήθηκαν το καθένα σε ένα μαγνητικό αναδευτήρα. Τα δύο ποτήρια ζέσεως τυλίχτηκαν και σκεπάστηκαν με αλουμινόχαρτο, έτσι ώστε να προστατεύονται από το φως και εξωτερικούς παράγοντες. Η ανάδευση στον κάθε αναδευτήρα ρυθμίστηκε περίπου στα 700 rpm. Η θερμοκρασία δωματίου είχε ρυθμιστεί στους 25 ° C. Μετά από μία ώρα ανάδευσης, πάρθηκαν τα πρώτα δείγματα, ένα από κάθε διάλυμα. Τα δείγματα τοποθετήθηκαν σε κωνικά φιαλίδια και



έπειτα στη φυγοκεντρική συσκευή Eppendorf, όπου και φυγοκεντρήθηκαν στα 13200 rpm για 15 λεπτά, έτσι ώστε να κατακαθίσουν τα στερεά στον πάτο και να ληφθούν καθαρά δείγματα τα οποία έπειτα τοποθετήθηκαν στην HPLC για μέτρηση.

Στην αρχή του πειράματος, δηλαδή κατά τη διάρκεια της πρώτης ώρας μετρήθηκε το pH των διαλυμάτων, το οποίο βρέθηκε κοντά στο 7.

Μετά από 2 ώρες ανάδευσης, επίσης λήφθηκαν δείγματα από το κάθε διάλυμα, τοποθετήθηκαν στην φυγοκεντρική συσκευή, και τέλος στην HPLC για μέτρηση. Για το πρώτο οκτάωρο λαμβανόταν δείγματα ανά μία ώρα. Στο πρώτο οκτάωρο καθώς και στο τέλος του πειράματος επίσης μετρήθηκε το pH των διαλυμάτων, του οποίου η τιμή ήταν κοντά στο 6.

Ακριβώς η ίδια διαδικασία ακολουθήθηκε για τους υπόλοιπους τρεις ενεργούς άνθρακες που ήταν σε μορφή κόκκων, δηλαδή για τους: GAC 1240W, GAC 830W και GAC 830EN.

Όσον αφορά τα διαλύματα με τους ενεργούς άνθρακες σε μορφή σκόνης, δηλαδή SAUF 8008-2 και W35, αυτά παρασκευάστηκαν σύμφωνα με τη διαδικασία που περιγράφηκε προηγουμένως. Η μόνη διαφορά είναι ότι σε αυτά τα διαλύματα άλλαξαν τα χρονικά διαστήματα που λαμβάνονταν τα δείγματα που προορίζονταν για μέτρηση. Δηλαδή, από κάθε διάλυμα λαμβάνονταν δείγματα σε πιο συχνά χρονικά διαστήματα.

Η παρασκευή των διαλυμάτων με BPA έγινε ως εξής :

Σε πρώτη φάση προετοιμάστηκε η BPA, με συγκέντρωση 0,900 mg/L. Η BPA αναδεύτηκε στον αναδευτήρα για τρεις ημέρες.

Κάθε διάλυμα που θα περιείχε BPA, έπρεπε να περιείχε ενεργό άνθρακα σε συγκέντρωση 100 mg/L.

Ζυγίστηκαν στον ζυγό ακριβείας 30 mg του ενεργού άνθρακα δύο φορές, γιατί έπρεπε να προετοιμαστούν δύο διαλύματα.



Η διαδικασία είναι η ίδια με προηγουμένως. Αρχικά μετρήθηκαν 300 mL διαλύματος BPA. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε σε κάθε ποτήρι ζέσεως ένα μαγνητάκι, 300 mL διαλύματος BPA, και 30 mg ενεργού άνθρακα. Έτσι επιτεύχθηκε συγκέντρωση 100 mg/L σε κάθε διάλυμα.

Το pH των διαλυμάτων μετρήθηκε όπως πριν, δηλαδή στην αρχή, στην μέση και στο τέλος του πειράματος. Δεν παρατηρήθηκαν σημαντικές μεταβολές στο pH, δηλαδή καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος η τιμή του ήταν κοντά στο 6.

Η παραπάνω διαδικασία ήταν η ίδια για τους ενεργούς άνθρακες: GAC 1240W, GAC 830W και GAC 830EN.

Η διαδικασία για τους ενεργούς άνθρακες SAUF 8008-2 και W35, ήταν η ίδια με αυτή που ακολουθήθηκε στην EE2.

Ακολούθησε η παρασκευή των διαλυμάτων με τη φαινόλη, των οποίων η διαδικασία είναι η ίδια με τη διαδικασία των πειραμάτων που έγιναν για την EE2 και τη BPA.

Αφού προετοιμάστηκε το διάλυμα της φαινόλης με συγκέντρωση 0,350 mg/L, αυτό χρησιμοποιήθηκε για την παρασκευή των διαλυμάτων με τους ενεργούς άνθρακες, τα οποία είχαν συγκέντρωση 100 mg/L το καθένα. Τα διαλύματα τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες, με ανάδευση ρυθμιζόμενη στα 700 rpm και θερμοκρασία δωματίου ρυθμισμένη στους 25° C.

Η παραπάνω διαδικασία ήταν η ίδια για τους ενεργούς άνθρακες: GAC 1240W, GAC 830 W και GAC 830EN.

Για τους ενεργούς άνθρακες SAUF 8008-2 και W35, η διαδικασία παρασκευής των διαλυμάτων ήταν η ίδια με τις 2 προηγούμενες ουσίες.

Ακόμα παρασκευάστηκαν διαλύματα με την EE2 συγκέντρωσης 1 mg/L. Σε όλα τα διαλύματα η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα ήταν 10 mg/L. Εδώ χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι ενεργοί άνθρακες SAUF 8008-2 και W35. Η ανάδευση



ρυθμίστηκε στα 700 rpm, και η θερμοκρασία δωματίου στους 25° C. Η τιμή του pH ήταν κοντά στο 7, στην αρχή, στη μέση, και στο τέλος όλων των πειραμάτων.

Τα τελευταία πειράματα που πραγματοποιήθηκαν, ήταν σε διαλύματα με EE2 – υπερκάθαρο νερό και σε EE2 – εμφιαλωμένο νερό. Τα διαλύματα πραγματοποιήθηκαν για διάφορες συγκεντρώσεις των ανθράκων στα διαλύματα, δηλαδή από 0,1 έως 20 mg/L. Εδώ επίσης χρησιμοποιήθηκαν μόνο οι δύο άνθρακες SAUF 8008-2 και W35. Η θερμοκρασία δωματίου διατηρήθηκε σταθερή στους 25° C. Η τιμή του pH ήταν κοντά στο 7 καθ' όλη τη διάρκεια των πειραμάτων.



## ΕΠΕΞΕΡΓΑΣΙΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΩΝ

### ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 : ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

#### 6.1 Κινητική Μελέτη της προσρόφησης της φαινόλης.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε υδατικά διαλύματα φαινόλης με συγκέντρωση 0,350 mg/L. Σε κάθε ένα από τα διαλύματα προστέθηκαν ενεργοί άνθρακες σε μορφή κόκκων και σε μορφή σκόνης έτσι ώστε σε κάθε διάλυμα η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα να ήταν 100 mg/L. Μετρούνταν η συγκέντρωση των ουσιών σε τακτά χρονικά διαστήματα. Υπολογίζεται η ποσότητα ουσίας που προσροφάται ανά μονάδα μάζας προσροφητή σε χρόνο  $t$ ,  $q_t$  (μmol/g):

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m_{\text{προσροφητή}}} * V_{\text{διαλύματος}} \quad (\text{Εξ. 6.1})$$

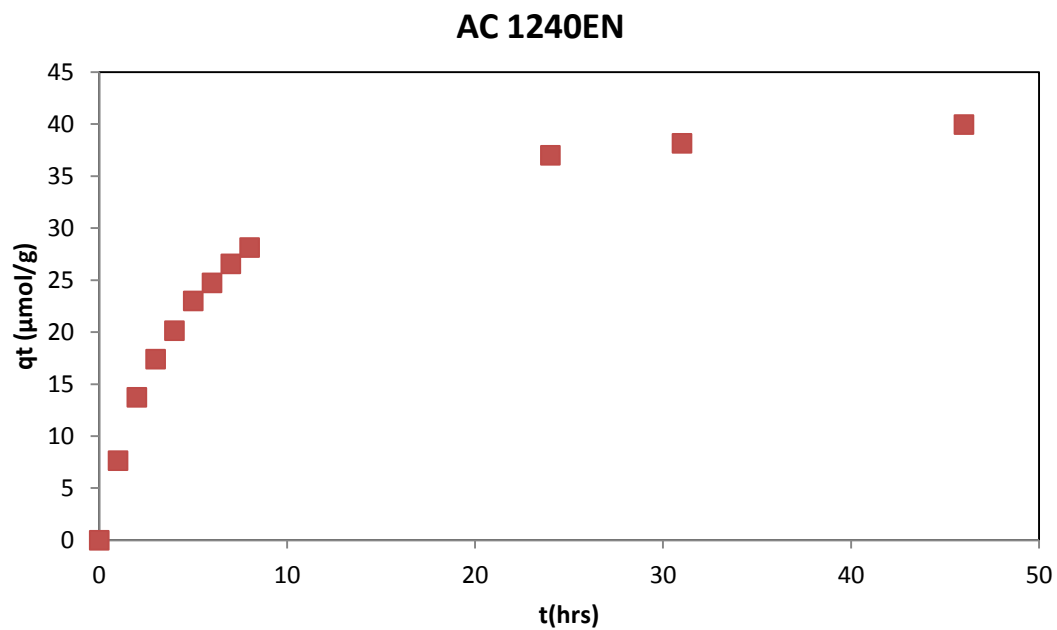
Όπου  $C_0$ : η αρχική συγκέντρωση (μmol/L)

$C_t$  : η συγκέντρωση που προκύπτει στην αντίστοιχη χρονική στιγμή (μmol/L)

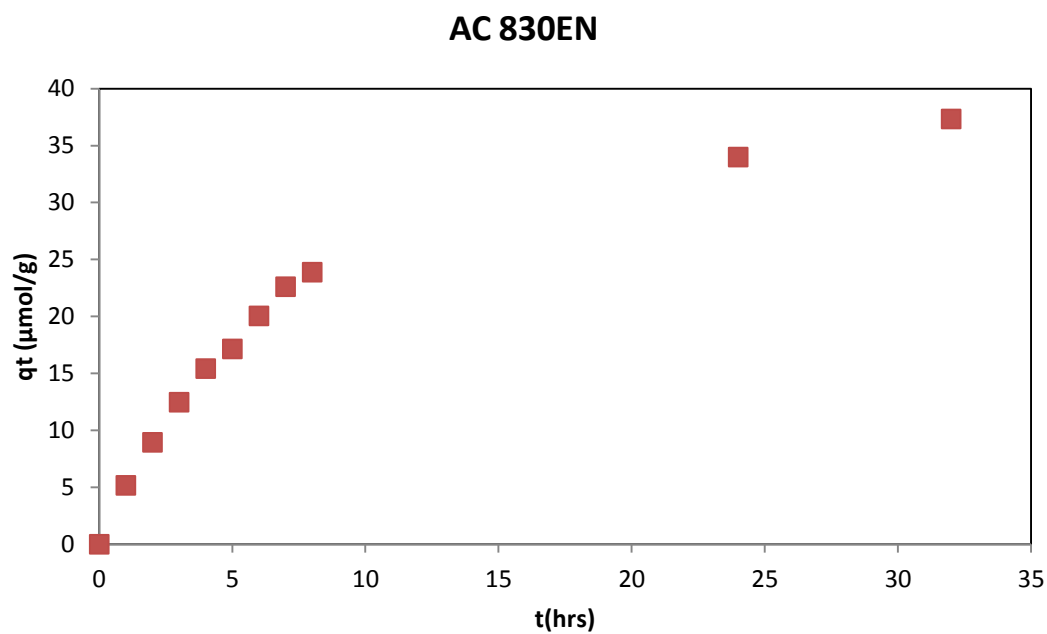
$V_{\text{διαλύματος}}$  : ο όγκος του διαλύματος (L)

$m_{\text{προσροφητή}}$  : η μάζα του προσροφητή (g)

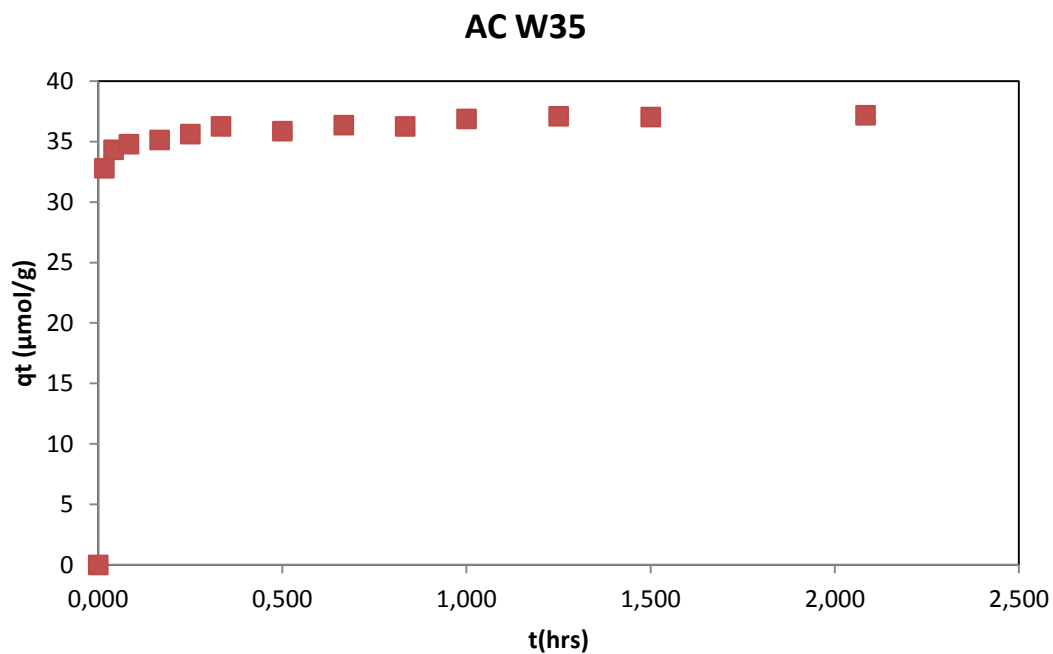
Από τα πειραματικά δεδομένα ( $t$ ,  $q_{t,exp}$ ), κατασκευάζεται η γραφική παράσταση  $t - q_{t,exp}$  και τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω.



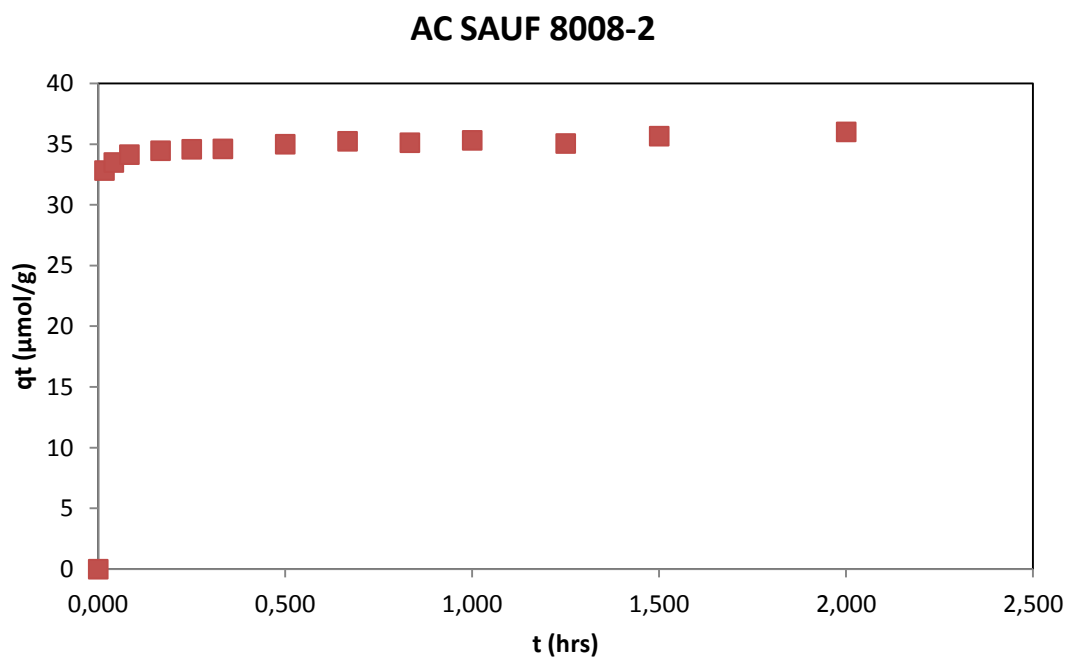
Σχήμα 6.1: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα 1240 EN στο διάλυμα φαινόλης.



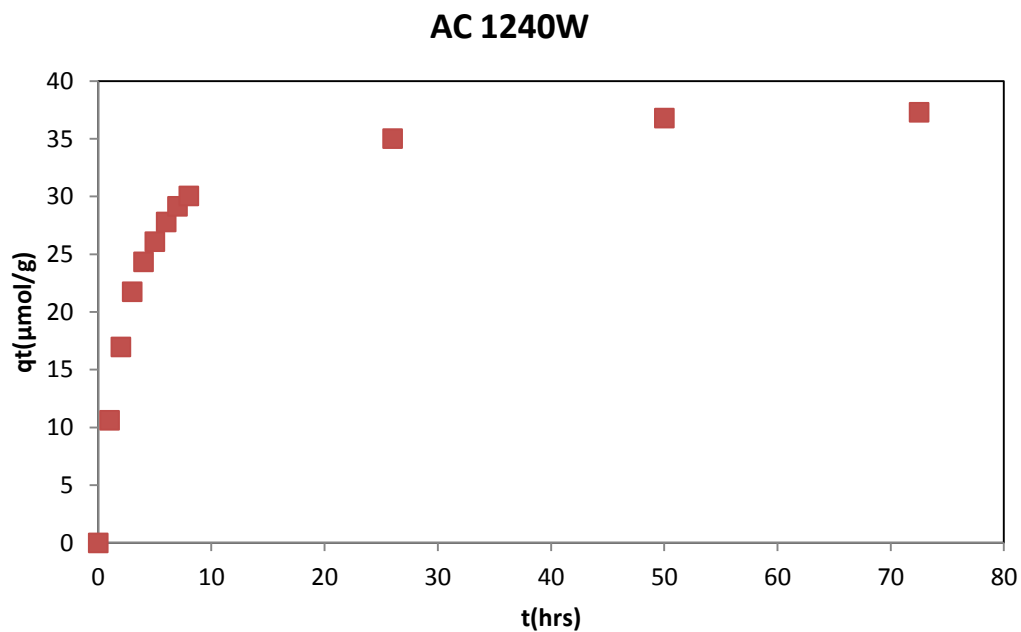
Σχήμα 6.2: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα 830EN στο διάλυμα φαινόλης.



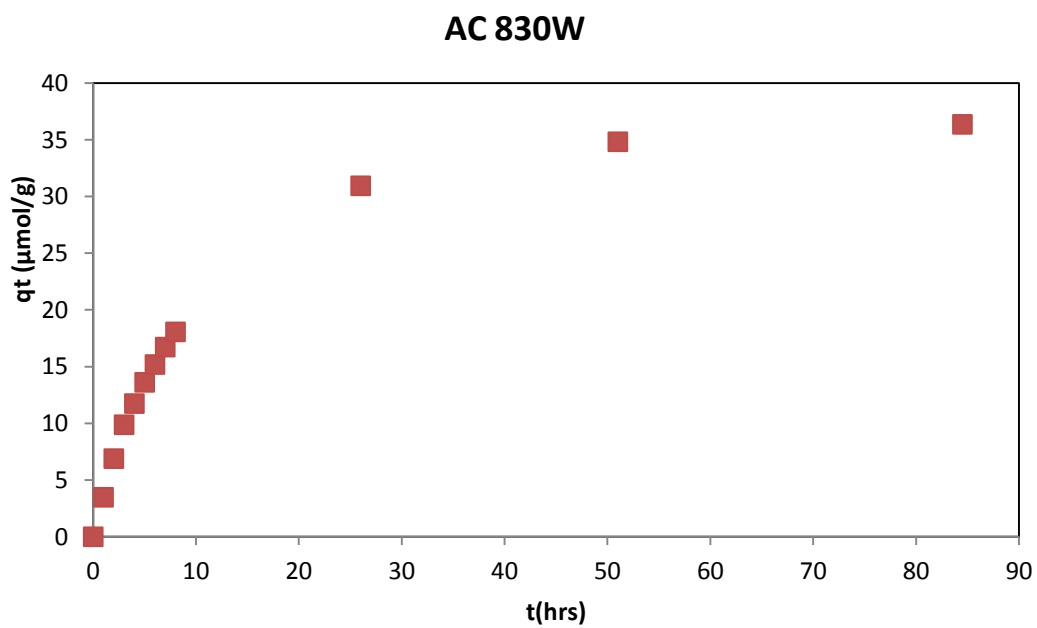
Σχήμα 6.3: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα W35 στο διάλυμα φαινόλης.



Σχήμα 6.4: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 στο διάλυμα φαινόλης.



Σχήμα 6.5: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα 1240W στο διάλυμα φαινόλης.



Σχήμα 6.6: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα 830W στο διάλυμα φαινόλης.





### Κινητική Ψευδο-πρώτης Τάξης

Η διαφορική εξίσωση του μοντέλου της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης εκφράζεται ως εξής (Ifelebuegu, 2012):

$$\frac{dq}{dt} = k_1 * (q_e - q_t) \text{ (Εξ. 6.2)}$$

Όπου  $t$ : ο χρόνος επαφής (min)

$k_1$ : σταθερά προσρόφησης μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης ( $\text{min}^{-1}$ )

$q_e$  και  $q_t$ : το ποσό του προσροφήματος τη στιγμή της ισορροπίας και τη στιγμή  $t$  αντίστοιχα ( $\mu\text{mol/g}$ )

Η λύση της διαφορικής εξίσωσης 6.2 δίνει τη γραμμική εξίσωση του μοντέλου της κινητικής ψευδο-πρώτης τάξης:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 * t \text{ (Εξ. 6.3)}$$

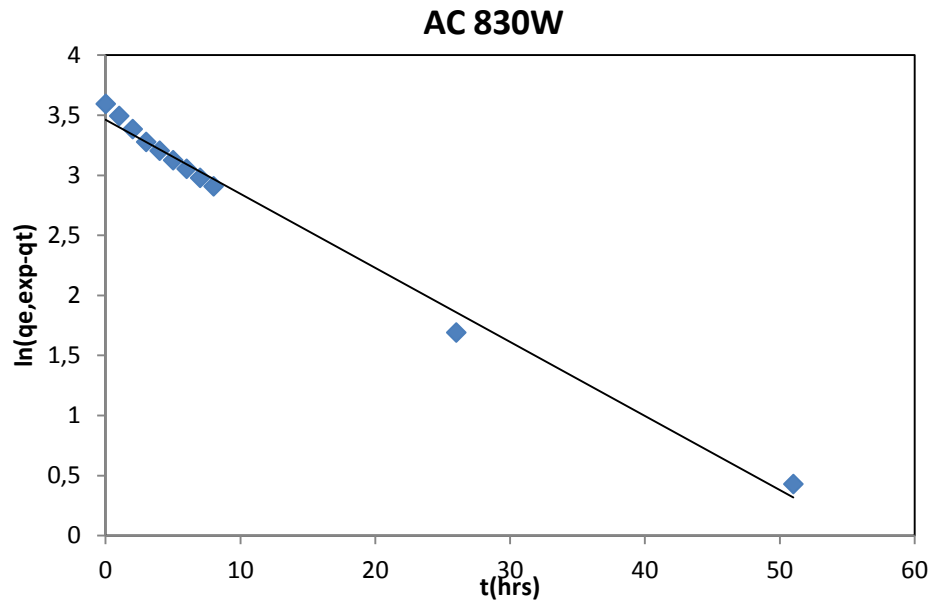
Η εξίσωση 6.3 μπορεί να γραφτεί στην παρακάτω μη γραμμική μορφή:

$$q_t = q_e * (1 - e^{-k_1 * t}) \text{ (Εξ. 6.4)}$$

Έγινε έπειτα η προσπάθεια προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων, αρχικά από το γραμμικό μοντέλο και μετά από το μη γραμμικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης.

Για το γραμμικό μοντέλο, αρχικά υπολογίζεται για κάθε χρονική στιγμή το  $\ln(q_{e,exp} - q_t)$ , και κατασκευάζεται η γραφική παράσταση  $t - \ln(q_{e,exp} - q_t)$ , στην οποία το  $t$  αντιστοιχεί στον χρόνο (hrs) και είναι στον άξονα x, ενώ το  $\ln(q_{e,exp} - q_t)$  είναι στον άξονα y.

Ενδεικτικά δίνεται η γραφική παράσταση:



**Σχήμα 6.7: Γραφική παράσταση  $t - \ln(q_e, \exp-qt)$  για τον ενεργό άνθρακα 830 W.**

Αντίστοιχα και λιγότερο καλή προσέγγιση στα πειραματικά δεδομένα έδωσε το γραμμικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης και για τους υπόλοιπους ενεργούς άνθρακες.

Από την γραφική παράσταση (Σχ.6.7) υπολογίζεται το  $r^2$ , η κλίση  $a$  και ο σταθερός όρος  $b$ . Από την παρακάτω εξίσωση 6.5 φαίνεται ότι η κλίση  $a$  της ευθείας που βρέθηκε αντιστοιχεί στο  $k_1$ , και ο σταθερός όρος  $b$  αντιστοιχεί στο  $\ln q_e$ .

Στη συνέχεια υπολογίζεται για κάθε χρονική στιγμή το  $q_t$  :

$$q_t = q_e - \exp(\ln q_e - (k_1 * t)) \quad (\text{Εξ. 6.5})$$

Κατασκευάζεται έπειτα η γραφική παράσταση  $t - q_t$  (Tseng et.al., 2014).

Ακολούθως έγινε η προσπάθεια προσαρμογής του μη γραμμικού μοντέλου ψευδο-πρώτης τάξης στα πειραματικά δεδομένα.

Αρχικά εισήχθησαν στο SigmaPlot τα δεδομένα για  $x = t$  και  $y = q_t$ , και πάρθηκαν νέα δεδομένα  $x = t$  και  $y = q_t$ , από τα οποία μέσω της μη γραμμικής παλινδρόμησης κατασκευάζεται στο SigmaPlot η γραφική παράσταση  $t - q_t$ . Η αντίστοιχη μορφή

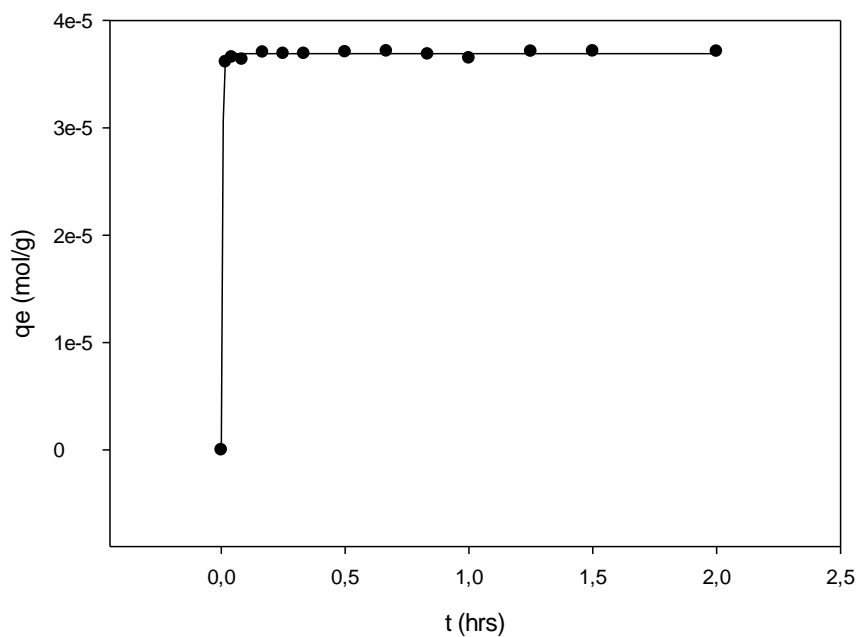


της εξίσωσης 6.4 στην κατηγορία των εξισώσεων “Exponential Rise to Maximum equation, Single, 2 Parameter”, του προγράμματος SigmaPlot 12.0 είναι η εξής:

$$y = a * (1 - e^{-b*x}) \quad (\text{Εξ. 6.6})$$

Οι παράμετροι είναι:  $y = q_t$ ,  $a = q_e$ ,  $b = k_1$ , και  $x = t$ .

Μέσω του SigmaPlot υπολογίζονται επίσης το  $R^2$ , το  $a$  και το  $b$ .



**Σχήμα 6.8:** Γραφική παράσταση  $t(\text{hrs}) - q_e (\text{mol/g})$  που πραγματοποιήθηκε στο SigmaPlot.

Έπειτα κατασκευάζεται η γραφική παράσταση  $t - q_t$  στο Microsoft Excel, στην οποία το  $t$  αντιστοιχεί στον χρόνο (hrs) και είναι στον άξονα  $x$ , ενώ το  $q_t$  ( $\mu\text{mol/g}$ ) είναι στον άξονα  $y$  (Tseng et.al., 2014).



### Κινητική ψευδο-δεύτερης τάξης

Η διαφορική εξίσωση του μοντέλου της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης εκφράζεται ως εξής (Ifelebuegu, 2012):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 * (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Εξ. 6.7})$$

Όπου  $t$ : ο χρόνος επαφής (min)

$k_2$ : σταθερά προσρόφησης μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης ( $\text{g} * \mu\text{mol}^{-1} * \text{min}^{-1}$ )

$q_e$  και  $q_t$ : το ποσό του προσροφήματος τη στιγμή της ισορροπίας και τη στιγμή  $t$  αντίστοιχα ( $\mu\text{mol/g}$ )

Η λύση της διαφορικής εξίσωσης 6.7 είναι η γραμμική μορφή της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης:

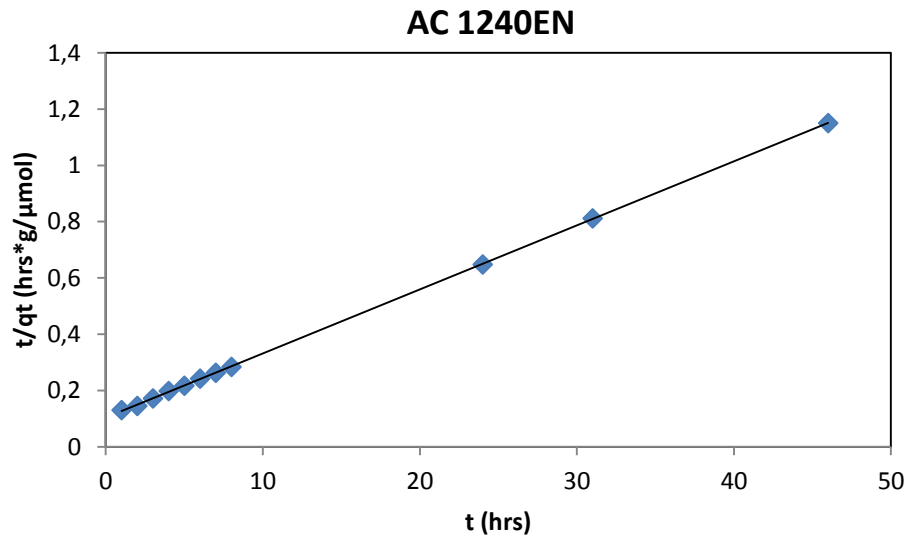
$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 * q_e^2} + \left(\frac{1}{q_e}\right)t \quad (\text{Εξ. 6.8})$$

Εάν η εξίσωση 6.8 γραφτεί διαφορετικά, τότε προκύπτει η μη γραμμική μορφή της κινητικής ψευδο-δεύτερης τάξης:

$$q_t = \frac{q_e^2 * k_2 * t}{1 + (k_2 * q_e * t)} \quad (\text{Εξ. 6.9})$$

Έγινε έπειτα η προσπάθεια προσαρμογής του γραμμικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης στα πειραματικά δεδομένα.

Κατασκευάζεται αρχικά η γραφική παράσταση  $t - \frac{t}{q_t}$ , στην οποία το  $t$  είναι ο χρόνος σε hrs και είναι στον άξονα x, ενώ το  $\frac{t}{q_t}$  είναι στον άξονα y.



Σχήμα 6.9: Γραφική παράσταση  $t \text{ (hrs)} - \frac{t}{q_t} \left( \frac{\text{hrs} \cdot \text{g}}{\mu\text{mol}} \right)$  για τον ενεργό άνθρακα 1240EN.

Από τη γραφική παράσταση υπολογίζονται τα  $R^2$ , το  $1/q_e$  το οποίο αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας και έπειτα το  $q_e$  και το  $1/(k_2 \cdot q_e^2)$  το οποίο είναι ο σταθερός όρος της εξίσωσης 6.8.

Υπολογίζεται επίσης το  $k_2$ :

$$k_2 = \frac{1}{\frac{1}{k_2 \cdot q_e^2}} \cdot q_e^2 \quad (\text{Εξ. 6.10})$$

Και η παράμετρος  $h$ :

$$h = k_2 \cdot q_e^2 \quad (\text{Εξ. 6.11})$$

Τέλος υπολογίζεται για κάθε χρονική στιγμή το  $q_t$ :

$$q_t = \frac{t}{\left( \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} \right) + \left( \frac{1}{q_e} \right) t} \quad (\text{Εξ. 6.12})$$

και κατασκευάζεται η γραφική παράσταση  $t - q_t$  (Tseng et.al., 2014).



Ακολούθως έγινε η προσπάθεια προσαρμογής του μη γραμμικού μοντέλου ψευδο-δεύτερης τάξης στα πειραματικά δεδομένα.

Αρχικά εισήχθησαν στο SigmaPlot τα πειραματικά δεδομένα  $x = t$  και  $y = q_t$ , και πάρθηκαν νέα δεδομένα  $x = t$  και  $y = q_t$ , από τα οποία μέσω της μη γραμμικής παλινδρόμησης κατασκευάζεται στο SigmaPlot η γραφική παράσταση  $t - q_t$ .

Η αντίστοιχη μορφή της εξίσωσης 6.9 στην κατηγορία εξισώσεων “Hyperbola equation, Single Rectangular, 2 Parameter” του προγράμματος SigmaPlot, είναι η εξής:

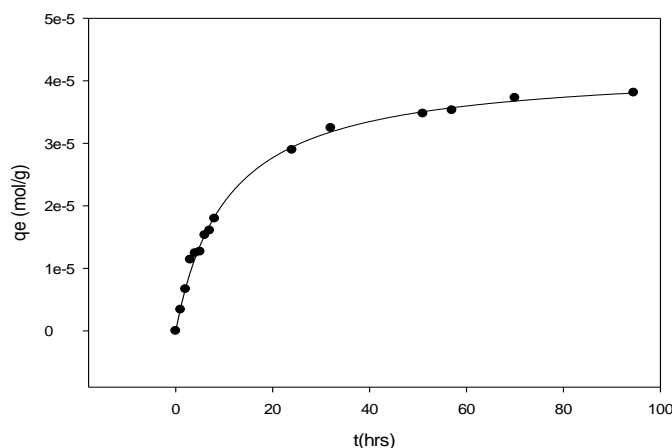
$$y = \frac{a * x}{b + x} \quad (\text{Εξ. 6.13})$$

Ξαναγράφοντας την εξίσωση 6.9 σύμφωνα με τη μορφή της εξίσωσης 6.13 προκύπτει η εξίσωση (Tseng et.al., 2014):

$$q_t = \frac{q_e * t}{\left(\frac{1}{k_2 * q_e}\right) + t} \quad (\text{Εξ. 6.14})$$

Οι παράμετροι είναι  $y = q_t$ ,  $a = q_e$ ,  $b = \frac{1}{k_2 * q_e}$ , και  $x = t$ .

Μέσω του SigmaPlot υπολογίζονται επίσης το  $R^2$ , το  $a$  και το  $b$ .



Σχήμα 6.10: Γραφική παράσταση  $t(\text{hrs}) - q_e (\text{mol/g})$  που πραγματοποιήθηκε στο SigmaPlot.



Έπειτα αφού εισαχθούν στο Microsoft Excel τα δεδομένα που προέκυψαν από το SigmaPlot, κατασκευάζεται η γραφική παράσταση  $t(hrs) - q_t(\frac{\mu mol}{g})$ .

Παρακάτω παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των γραμμικών και των μη γραμμικών μοντέλων όπως προέκυψαν έπειτα από επεξεργασία των αποτελεσμάτων, για τους εξής ενεργούς άνθρακες: 1240EN, 830EN, W35, SAUF 8008-2, 1240W, 830W. Η συγκέντρωση των ενεργών ανθράκων στα διαλύματα ήταν 100 mg/l. Η ποσότητα του ρύπου που έχει προσροφηθεί και έχει έρθει σε ισορροπία υπολογίστηκε σε κάθε διάλυμα σε  $\mu mol/g$ , έτσι ώστε η ποσότητα που προσροφάται να είναι μετρήσιμη για όλους τους ενεργούς άνθρακες. Υπολογίστηκε η παράμετρος  $r^2$ , για να ελεγχθεί η ισόθερμη που προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, σύμφωνα με την εξίσωση :

$$r^2 = \frac{\sum(q_m - \overline{q_e})^2}{\sum(q_m - \overline{q_e})^2 + \sum(q_m - q_e)^2} \quad (\text{Εξ. 6.15})$$

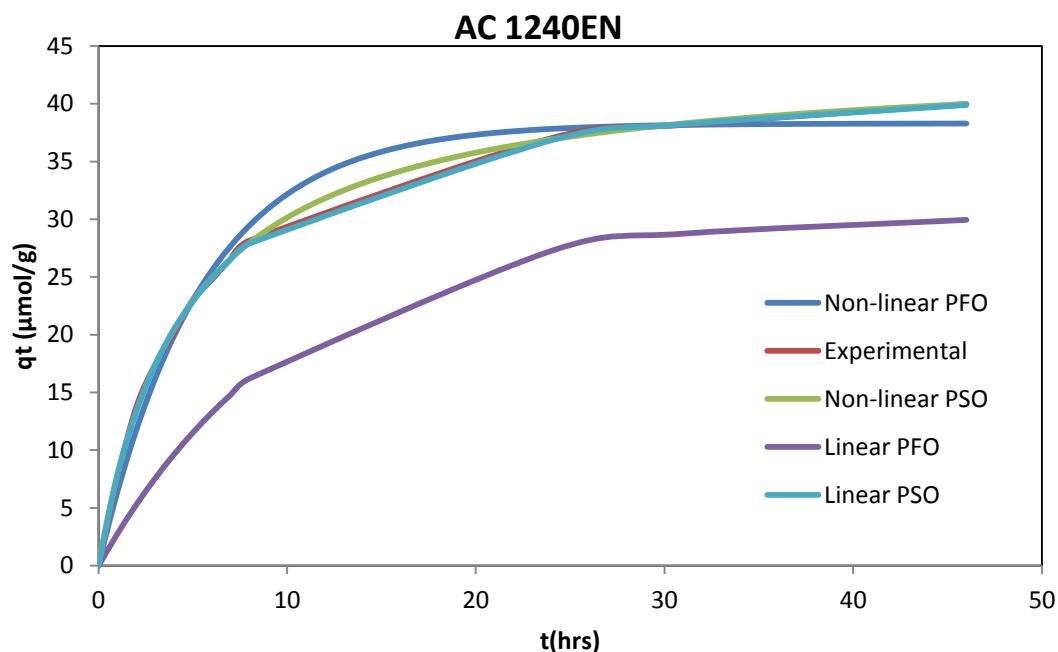
Όπου  $q_m$ : η μέγιστη προσροφητική ικανότητα που προκύπτει από την εξίσωση της ισόθερμης ( $\mu mol/g$ )

$q_e$ : η προσροφητική ικανότητα που προκύπτει από τα πειραματικά δεδομένα ( $\mu mol/g$ )

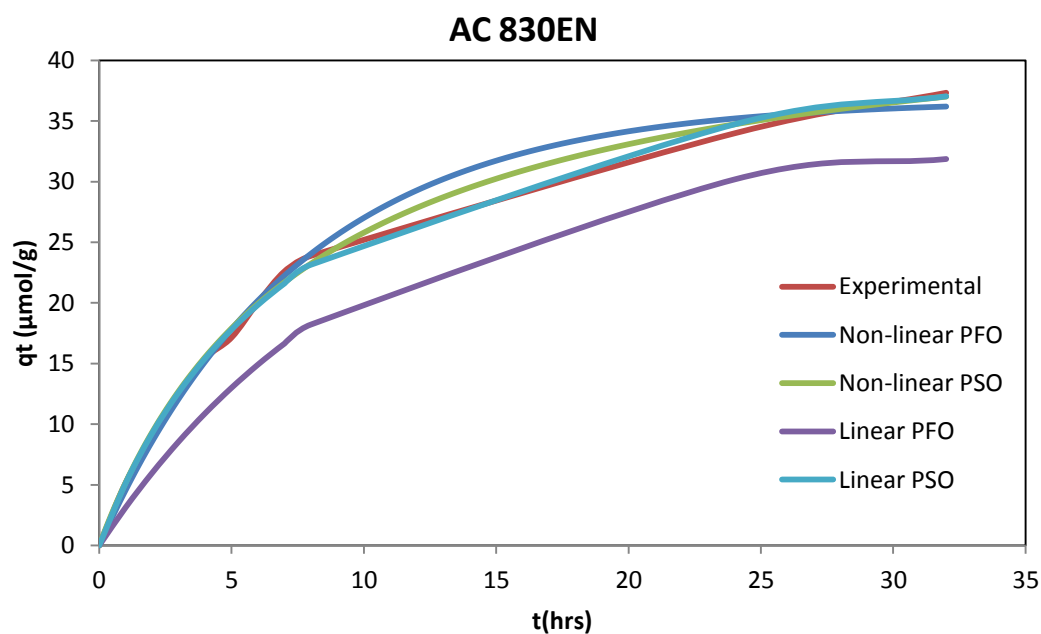
$\overline{q_e}$ : ο μέσος όρος του  $q_e$  ( $\mu mol/g$ )



Παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των γραμμικών και των μη γραμμικών μοντέλων για όλους τους ενεργούς άνθρακες, όπως προέκυψαν μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.

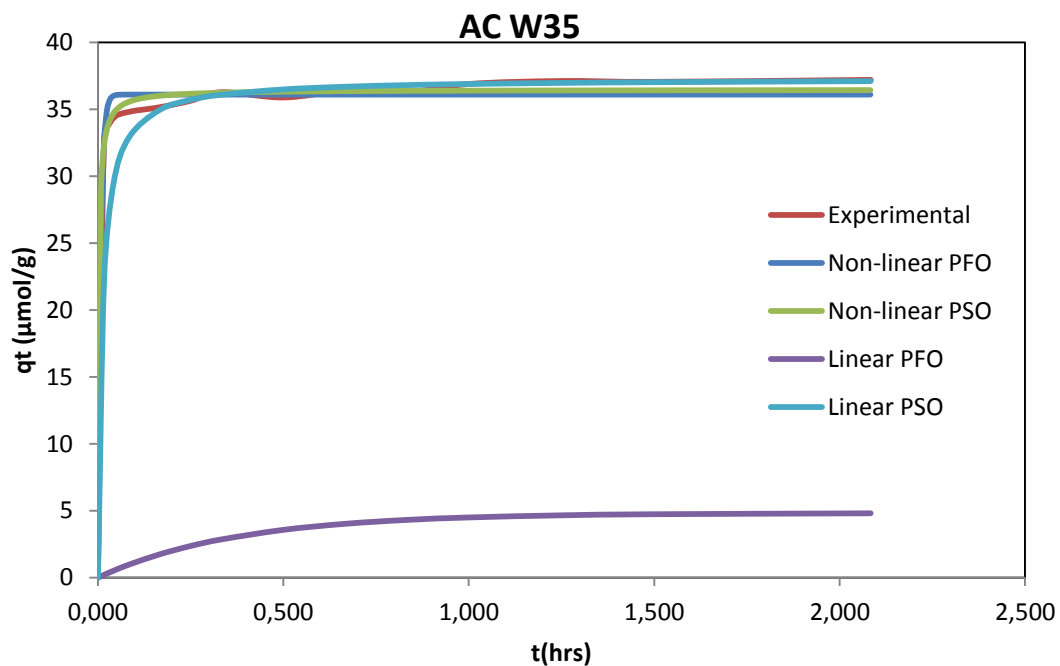


Σχήμα 6.11: Γραφική παράσταση  $t-q_t$  για τον ενεργό άνθρακα 1240EN στο διάλυμα φαινόλης.

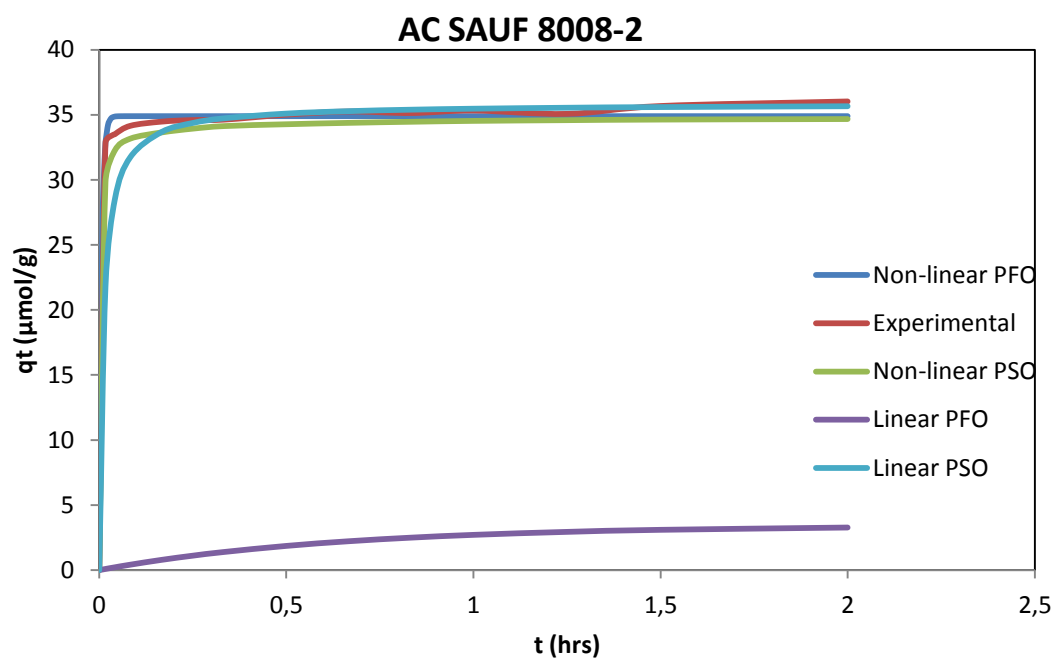


Σχήμα 6.12: Γραφική παράσταση  $t-q_t$  για τον ενεργό άνθρακα 830EN στο διάλυμα φαινόλης.

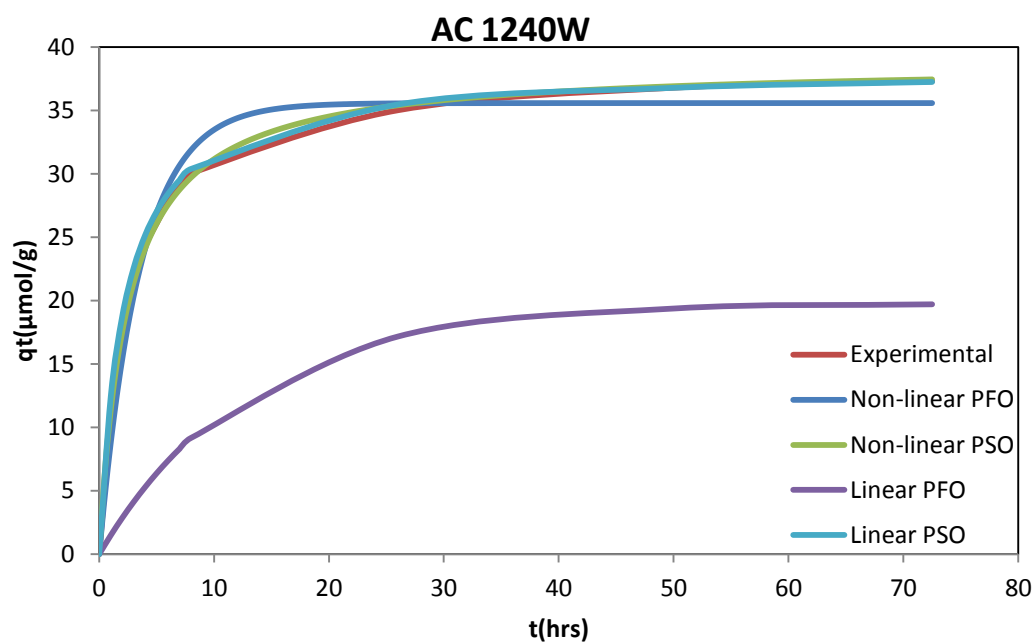




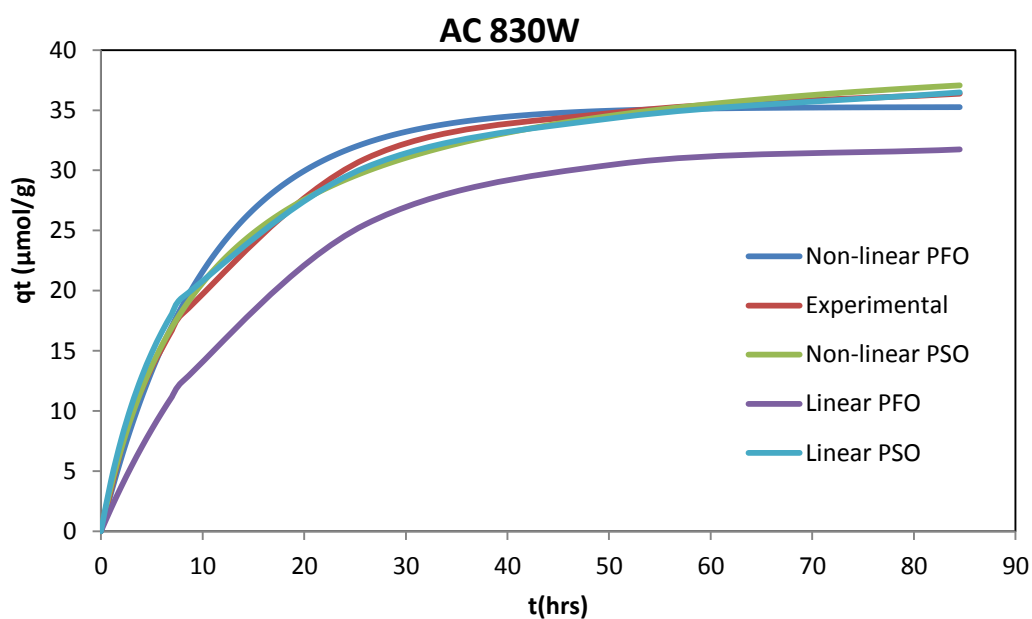
Σχήμα 6.13: Γραφική παράσταση  $t-q_t$  για τον ενεργό άνθρακα W35 στο διάλυμα φαινόλης.



Σχήμα 6.14: Γραφική παράσταση  $t-q_t$  για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 στο διάλυμα φαινόλης.



Σχήμα 6.15: Γραφική παράσταση  $t-q_t$  για τον ενεργό άνθρακα 1240W στο διάλυμα φαινόλης.



Σχήμα 6.16: Γραφική παράσταση  $t-q_t$  για τον ενεργό άνθρακα 830W στο διάλυμα φαινόλης.



Παρακάτω φαίνονται οι παράμετροι  $q_{e, \text{experimental}}$ ,  $k_1$ ,  $q_{e, \text{calculated}}$ , και  $r^2$  για τις εξισώσεις 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης, γραμμικής και μη γραμμικής μορφής.

		PFO linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{experimental}} (\mu\text{mol/g})$	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{calc}} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
1240EN	39,97	0,0016	30,31	0,9779
1240W	37,31	0,0013	19,78	0,9301
830EN	37,33	0,0017	33,23	0,9863
830W	36,36	0,0010	31,93	0,9913
SA UF 8008-2	36,02	0,0261	3,43	0,503
W35	37,19	0,0449	4,81	0,7676
		PSO linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{experimental}} (\mu\text{mol/g})$	$k_2 (\text{g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{calc}} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
1240EN	39,97	8,2683E-05	43,95	0,9999
1240W	37,31	2,0861E-04	38,30	0,9991
830EN	37,33	4,5039E-05	46,28	0,9983
830W	36,36	4,8681E-05	40,13	0,9883
SA UF 8008-2	36,02	5,1062E-02	35,85	0,9998
W35	37,19	4,4758E-02	37,26	0,9999

Πίνακας 6.1: Αποτελέσματα για τα γραμμικά μοντέλα 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης για την φαινόλη.

Συγκρίνοντας το  $q_{e, \text{exp}}$  μεταξύ των ενεργών ανθράκων για τη γραμμική εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης φαίνεται ότι σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα την μεγαλύτερη προσρόφηση σε χρόνο  $t$  την έχει ο ενεργός άνθρακας 1240EN (39,97  $\mu\text{mol/g}$ ). Αντίθετα την πιο μικρή προσρόφηση παρουσιάζουν σύμφωνα με τα αποτελέσματα οι ενεργοί άνθρακες SAUF 8008-2 (36,02  $\mu\text{mol/g}$ ) και 830W (36,36  $\mu\text{mol/g}$ ).

Το  $k_1$  παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές του στον άνθρακα W35 και στον SAUF 8008-2 .

Το  $q_{e, \text{calc}}$  δηλαδή η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που προσροφήθηκε ανά γραμμάριο προσροφητή βρέθηκε μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων, και παρατηρείται ότι οι μεγαλύτερες τιμές προέκυψαν για τους ενεργούς άνθρακες 830EN (33,23  $\mu\text{mol/g}$ ) και 830W (31,93  $\mu\text{mol/g}$ ), ενώ οι ενεργοί άνθρακες σε μορφή σκόνης παρουσιάζουν πολύ χαμηλές τιμές (3,43  $\mu\text{mol/g}$ ). Επίσης όσον αφορά τους



ενεργούς άνθρακες σε μορφή σκόνης, τα πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα παρουσιάζουν μεγάλη απόκλιση μεταξύ τους.

Το  $q_{e,calc}$  πρέπει να πλησιάζει όσο το δυνατόν περισσότερο το  $q_{e,exp}$ , γιατί όταν συμβαίνει αυτό, δηλαδή όταν πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα συγκλίνουν, αυτό σημαίνει ότι το μοντέλο προσεγγίζει πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα.

Το  $r^2$  παρουσιάζει πολύ καλή τιμή μόνο για τον ενεργό άνθρακα 830W, του οποίου η τιμή του  $r^2$  είναι μεγαλύτερη από 0,99. Η τιμή του  $r^2$  του ενεργού άνθρακα 830EN πλησιάζει στο 0,99. Οι τιμές του  $r^2$  για τους άνθρακες SAUF 8008-2 και W35 είναι πάρα πολύ μικρές, πολύ χαμηλότερες του 1.

Για τη γραμμική εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης, οι τιμές του  $q_{e,calc}$  πλησιάζουν πιο πολύ τις τιμές του  $q_{e,exp}$  σε σχέση με το γραμμικό μοντέλο. Αυτό ισχύει για όλους τους ενεργούς άνθρακες, εκτός από τον ενεργό άνθρακα 830EN του οποίου οι υπολογιστικές τιμές του  $q_e$  αποκλίνουν αρκετά από τις πειραματικές.

Οι τιμές του  $r^2$  είναι πολύ καλές, για όλους τους ενεργούς άνθρακες είναι πάνω από 0,99 εκτός από τον ενεργό άνθρακα 830 W του οποίου όμως η τιμή του  $r^2$  πλησιάζει στο 0,99.

Τις πιο μεγάλες τιμές για το  $k_2$  παρουσιάζουν οι ενεργοί άνθρακες SAUF 8008-2 ( $5,1062 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) και W35 ( $4,4758 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Συμπεραίνεται ότι το γραμμικό μοντέλο δεύτερης τάξης προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με το γραμμικό μοντέλο πρώτης τάξης.



		PFO non linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{ experimental }} (\mu\text{mol/g})$	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{ calc }} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
1240EN	39,97	0,0031	38,30	0,991
1240W	37,31	0,0047	35,58	0,985
830EN	37,33	0,0022	36,72	0,9968
830W	36,36	0,0016	35,26	0,996
SA UF 8008-2	36,02	2,8011	34,90	0,996
W35	37,19	2,3594	36,09	0,992
		PSO non linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{ experimental }} (\mu\text{mol/g})$	$k_2 (\text{g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{ calc }} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
1240EN	39,97	8,28E-05	43,95	1,000
1240W	37,31	1,78E-04	38,71	0,999
830EN	37,33	4,58E-05	46,14	0,998
830W	36,36	3,98E-05	41,49	0,999
SA UF 8008-2	36,02	3,39E-01	35,16	1,00
W35	37,19	2,13E-01	36,47	0,997

Πίνακας 6.2: Αποτελέσματα για τα μη γραμμικά μοντέλα 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης για την φαινόλη.

Για το μη γραμμικό μοντέλο πρώτης τάξης οι τιμές του  $q_{e, \text{ calc }}$  όλων των ενεργών ανθράκων είναι αρκετά κοντά στις πειραματικές τιμές. Την μεγαλύτερη τιμή του  $q_{e, \text{ calc }}$  παρουσιάζει αυτή τη φορά ο ενεργός άνθρακας 1240EN (38,30  $\mu\text{mol/g}$ ), ενώ τις χαμηλότερες τιμές παρουσιάζουν οι ενεργοί άνθρακες SAUF 8008-2 (34,90  $\mu\text{mol/g}$ ) και 830W (36,09  $\mu\text{mol/g}$ ).

Οι τιμές των  $r^2$  είναι πολύ καλές, όλες είναι μεγαλύτερες του 0,99 εκτός του ενεργού άνθρακα 1240W, του οποίου όμως η τιμή πλησιάζει πολύ στο 0,99.

Για το μη γραμμικό μοντέλο δεύτερης τάξης οι τιμές του  $q_{e, \text{ calc }}$  όλων των ενεργών ανθράκων επίσης πλησιάζουν αρκετά τις πειραματικές τιμές εκτός του ενεργού άνθρακα 830EN. Επίσης είναι πολύ κοντά στις τιμές του  $q_{e, \text{ calc }}$  του γραμμικού μοντέλου δεύτερης τάξης. Την μεγαλύτερη τιμή του  $q_{e, \text{ calc }}$  παρουσιάζει ο ενεργός άνθρακας 830EN (46,14  $\mu\text{mol/g}$ ), όπως συνέβαινε και στο γραμμικό μοντέλο πρώτης και δεύτερης τάξης.

Επίσης οι τιμές του  $k_2$  του μη γραμμικού μοντέλου δεύτερης τάξης είναι αρκετά κοντά με τις τιμές του  $k_2$  του γραμμικού μοντέλου δεύτερης τάξης. Επίσης εδώ τις



μεγαλύτερες τιμές των  $k_2$  παρουσιάζουν οι ενεργοί άνθρακες SAUF 8008-2 ( $3,39 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) και W35 ( $2,13 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Οι τιμές των  $r^2$  στο μη γραμμικό μοντέλο δεύτερης τάξης είναι πάρα πολύ καλές αφού όλες οι τιμές είναι πάνω από 0,99 και μάλιστα στους ενεργούς άνθρακες 1240EN και SAUF 8008-2 ισούνται με τη μονάδα.

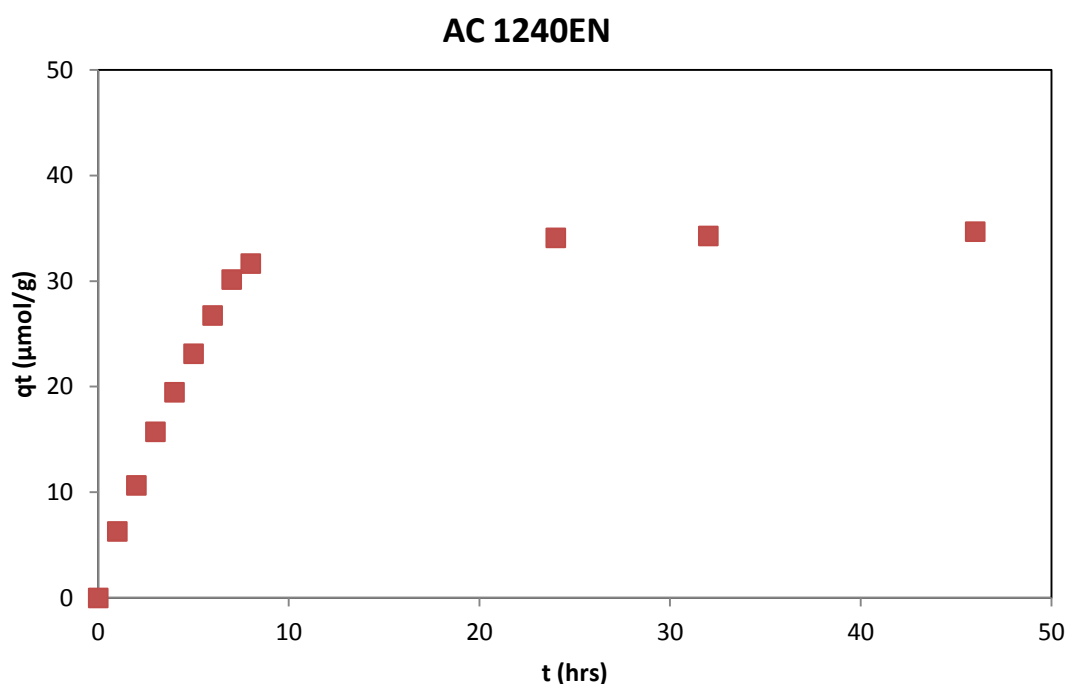
Συγκρίνοντας μεταξύ τους τα δύο μη γραμμικά μοντέλα συμπεραίνεται ότι αυτό της δεύτερης τάξης προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με αυτό της πρώτης τάξης.

Συγκρίνοντας γραμμικά και μη γραμμικά μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης για τα πειράματα με τη φαινόλη, συμπεραίνεται ότι με ελάχιστη διαφορά σε σχέση με το γραμμικό δεύτερης τάξης, το μη γραμμικό μοντέλο δεύτερης τάξης είναι αυτό που προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

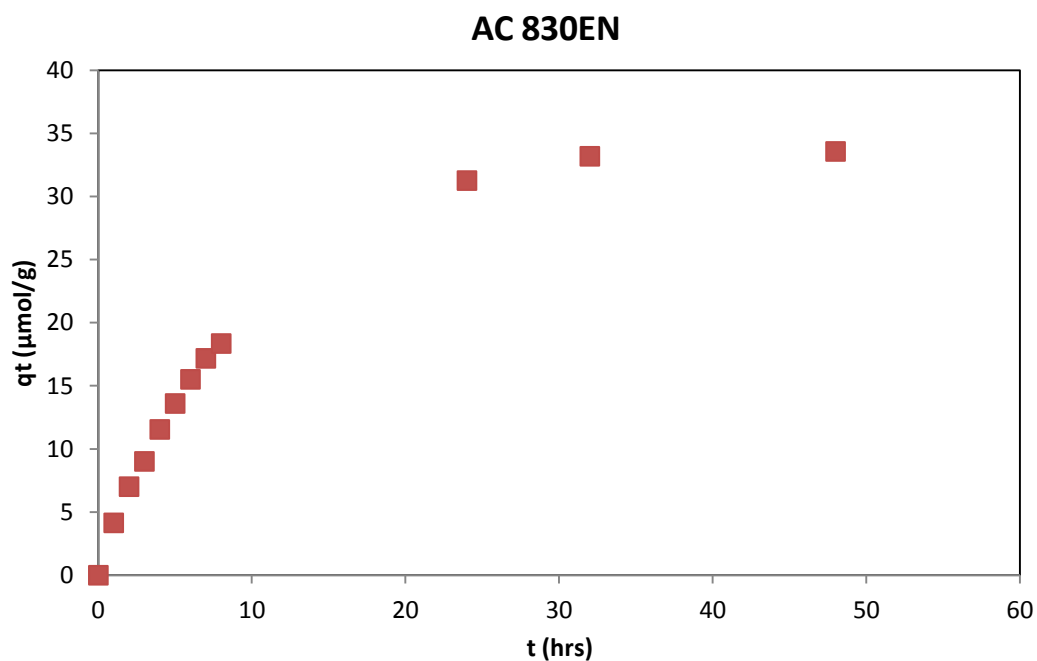


## 6.2 Κινητική Μελέτη της προσρόφησης της ΕΕ2.

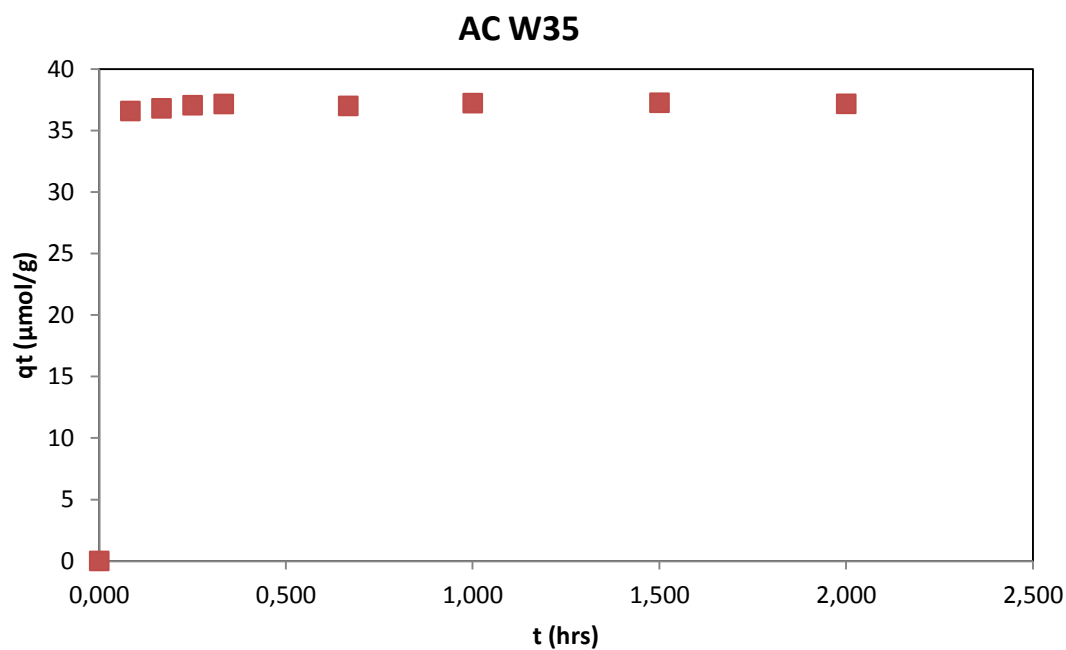
Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα σε υδατικά διαλύματα ΕΕ2 με συγκέντρωση 1 mg/L. Σε κάθε ένα από τα διαλύματα προστέθηκαν ενεργοί άνθρακες σε μορφή κόκκων και σε μορφή σκόνης. Σε κάθε διάλυμα η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα ήταν 100 mg/L. Μετρούνταν η συγκέντρωση των ουσιών σε τακτά χρονικά διαστήματα. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:



**Σχήμα 6.17:** Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα 1240EN στο διάλυμα ΕΕ2.

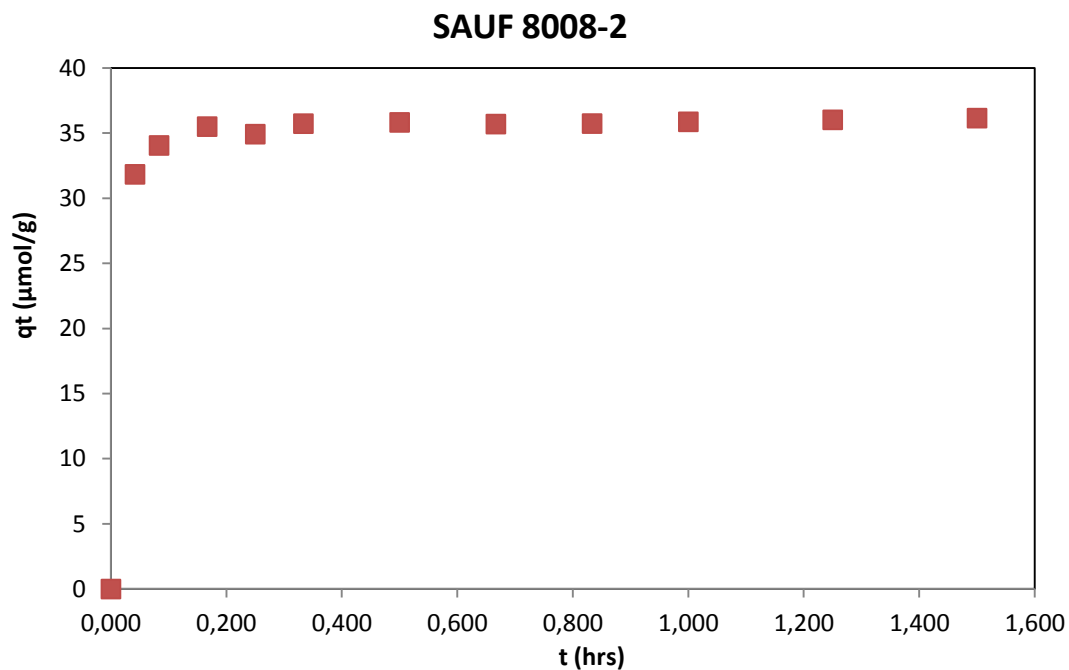


Σχήμα 6.18: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα 830EN στο διάλυμα ΕΕ2.

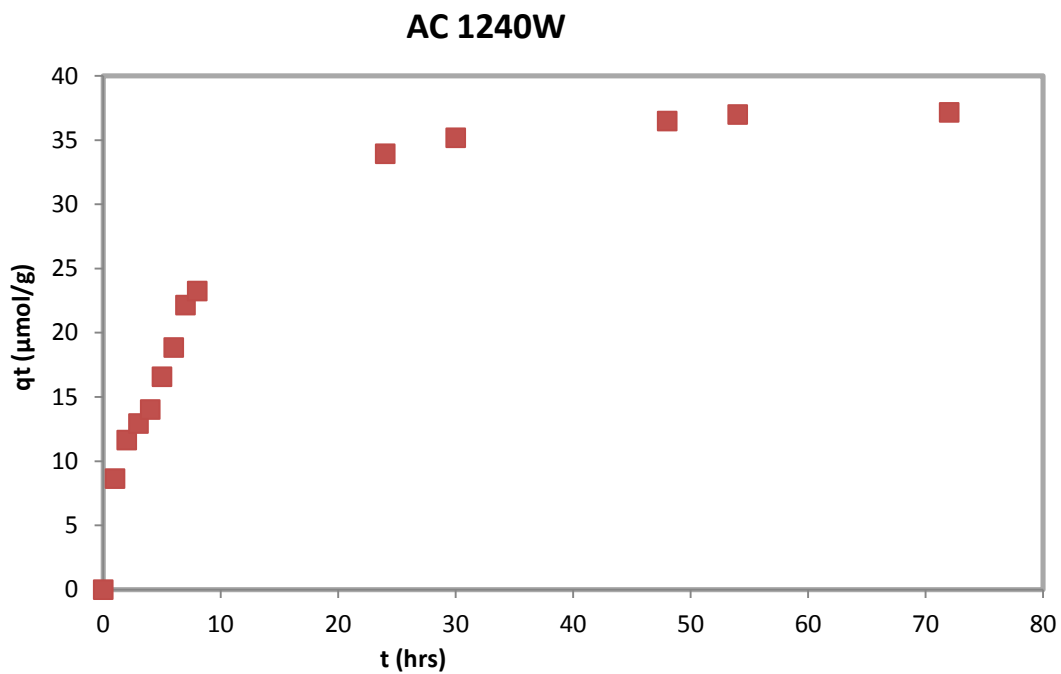


Σχήμα 6.19: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα W35 στο διάλυμα ΕΕ2.

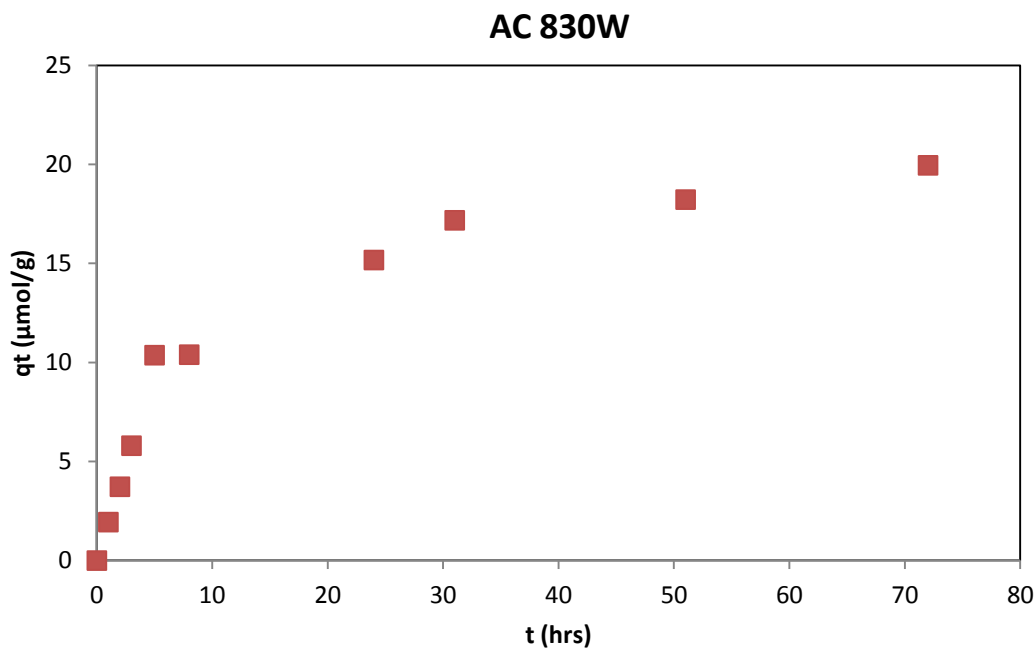




Σχήμα 6.20: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 στο διάλυμα ΕΕ2.



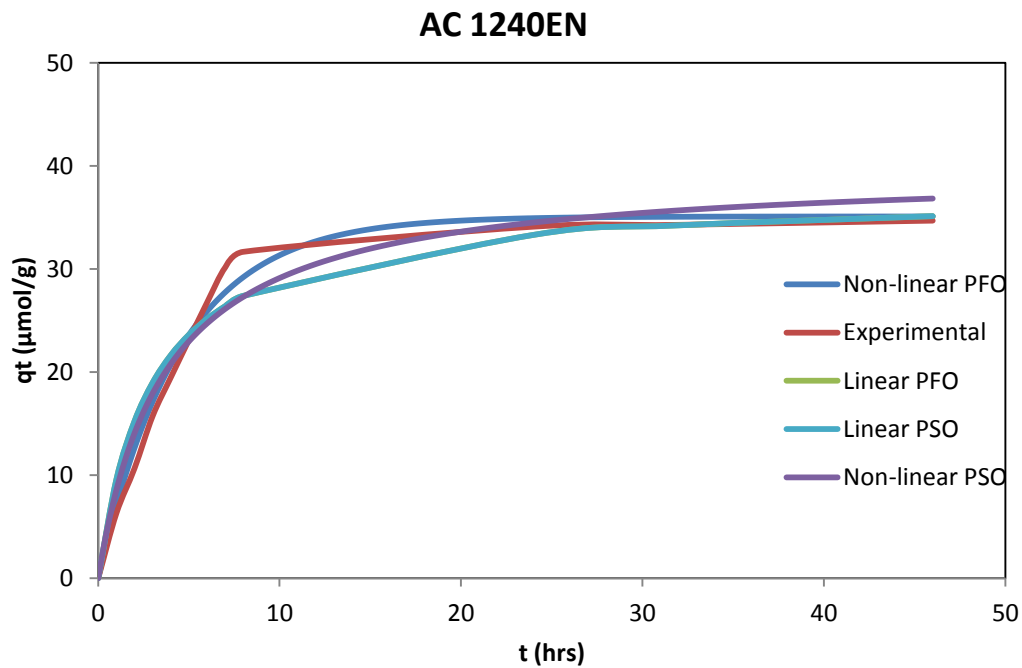
Σχήμα 6.21: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα 1240W στο διάλυμα ΕΕ2.



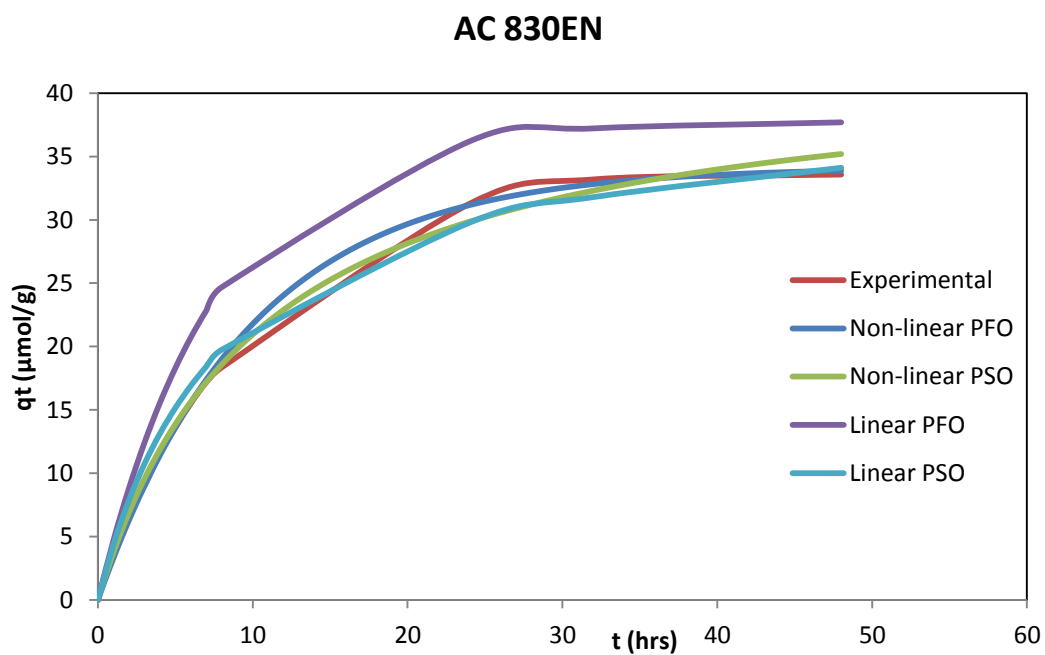
**Σχήμα 6.22:** Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα 830W στο διάλυμα EE2.

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων από το γραμμικό και το μη γραμμικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, καθώς και από το γραμμικό και μη γραμμικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ίδια με προηγουμένως. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων φαίνονται στους παρακάτω πίνακες.

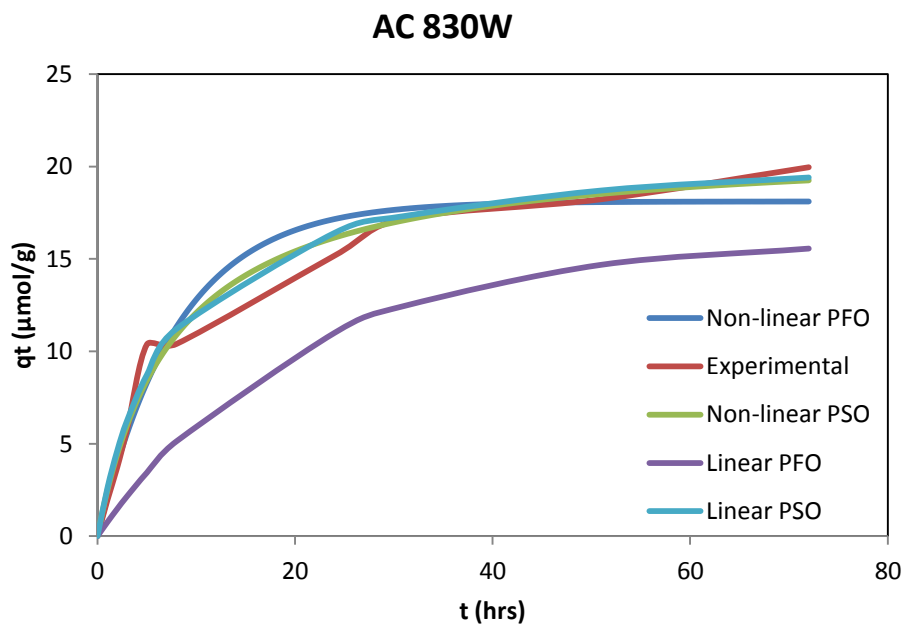
Παρακάτω επίσης παρουσιάζονται οι γραφικές παραστάσεις των γραμμικών και των μη γραμμικών μοντέλων για όλους τους ενεργούς άνθρακες, όπως προέκυψαν μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.



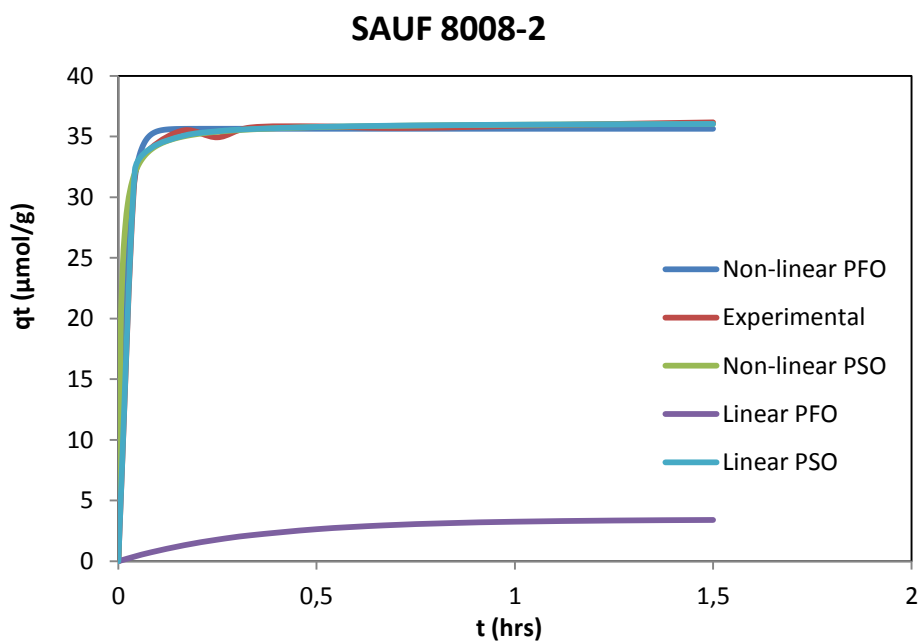
Σχήμα 6.23: Γραφική παράσταση  $t$ - $q_t$  για τον ενεργό άνθρακα 1240EN στο διάλυμα ΕΕ2.



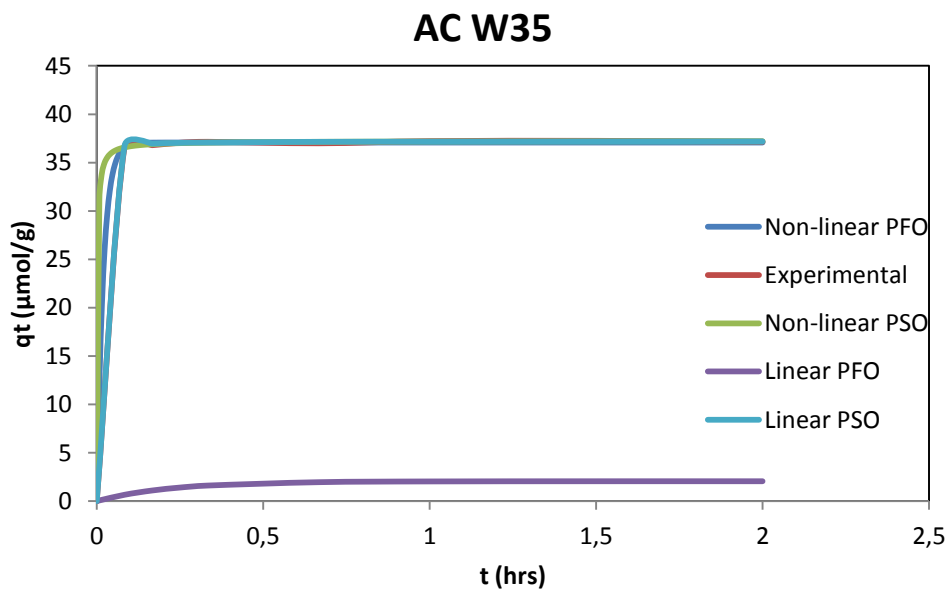
Σχήμα 6.24: Γραφική παράσταση  $t$ - $q_t$  για τον ενεργό άνθρακα 830EN στο διάλυμα ΕΕ2.



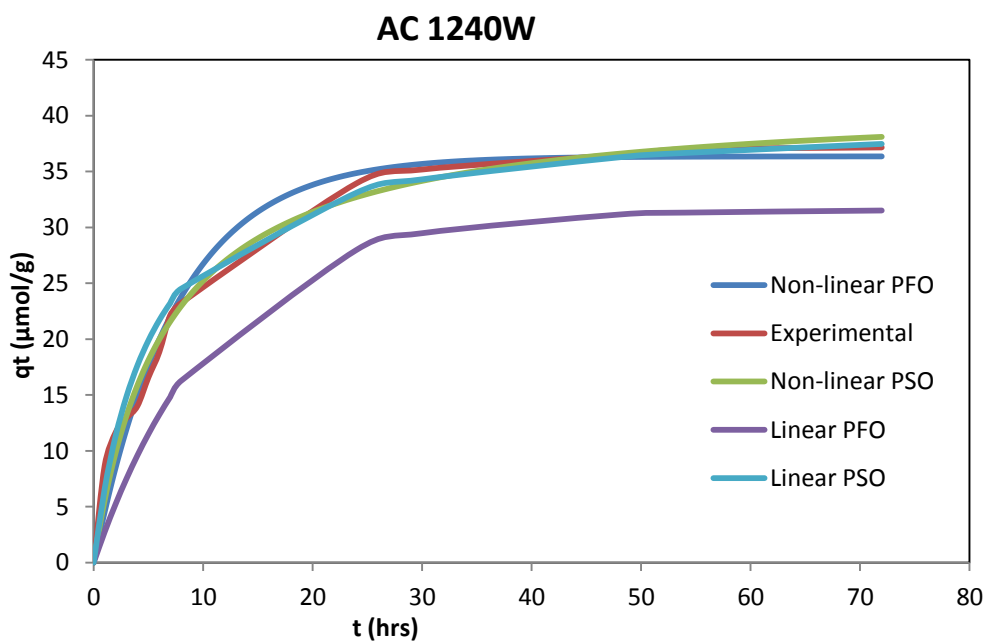
Σχήμα 6.25: Γραφική παράσταση  $t$ - $q_t$  για τον ενεργό άνθρακα 830W στο διάλυμα EE2.



Σχήμα 6.26: Γραφική παράσταση  $t$ - $q_t$  για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 στο διάλυμα EE2.



Σχήμα 6.27: Γραφική παράσταση  $t-q_t$  για τον ενεργό άνθρακα W35 στο διάλυμα ΕΕ2.



Σχήμα 6.28: Γραφική παράσταση  $t-q_t$  για τον ενεργό άνθρακα 1240W στο διάλυμα ΕΕ2.

Παρακάτω φαίνονται οι παράμετροι  $q_{e,experimental}$ ,  $k_1$ ,  $q_{e,calculated}$ , και  $r^2$  για τις εξισώσεις 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης, γραμμικής και μη γραμμικής μορφής.



		PFO linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{ experimental }} (\mu\text{mol/g})$	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{ calc }} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
1240EN	34,69	2,38E-03	23,12	0,91
1240W	37,16	1,51E-03	31,55	0,99
830EN	33,58	2,21E-03	37,77	0,98
830W	19,96	8,02E-04	16,06	0,95
SA UF 8008-2	36,16	4,85E-02	3,43	0,61
W35	37,16	7,62E-02	2,06	0,53
		PSO linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{ experimental }} (\mu\text{mol/g})$	$k_2 (\text{g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{ calc }} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
1240EN	34,69	1,54E-04	37,33	0,99
1240W	37,16	8,16E-05	40,12	0,99
830EN	33,58	5,11E-05	39,92	0,97
830W	19,96	1,08E-04	21,36	0,99
SA UF 8008-2	36,16	9,01E-02	36,16	1,00
W35	37,16	3,96E-01	37,21	1,00

Πίνακας 6.3: Αποτελέσματα για τα γραμμικά μοντέλα 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης για την ΕΕ2.

Για τη γραμμική εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης, συγκρίνοντας αρχικά το  $q_{e, \text{ exp }}$  μεταξύ των ενεργών ανθράκων, φαίνεται ότι σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα το μεγαλύτερο ποσό προσρόφησης σε χρόνο  $t$  το έχει ο ενεργός άνθρακας 1240W (37,16  $\mu\text{mol/g}$ ) και ο ενεργός άνθρακας W35 (37,16  $\mu\text{mol/g}$ ). Αντίθετα την πιο μικρή προσρόφηση παρουσιάζει ο ενεργός άνθρακας 830W (19,96  $\mu\text{mol/g}$ ) και είναι πολύ μικρή η προσρόφησης του συγκριτικά με το ποσό προσρόφησης των ενεργών ανθράκων 1240W και W35.

Το  $k_1$  παρουσιάζει τις μεγαλύτερες τιμές του στον ενεργό άνθρακα W35 ( $7,62 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ) και στον SAUF 8008-2 ( $4,85 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ ).

Οι μεγαλύτερες τιμές του  $q_{e, \text{ calc }}$  παρατηρείται ότι προέκυψαν για τους ενεργούς άνθρακες 830EN (37,77  $\mu\text{mol/g}$ ) και 1240W (31,55  $\mu\text{mol/g}$ ), ενώ οι ενεργοί άνθρακες σε μορφή σκόνης παρουσιάζουν πολύ χαμηλές τιμές, όπως συνέβαινε και για το  $q_{e, \text{ calc }}$  στα γραμμικά πρώτης τάξης της φαινόλης. Για τους ενεργούς άνθρακες σε μορφή σκόνης πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα δεν συγκλίνουν καθόλου.

Το  $q_{e, \text{ calc }}$  πρέπει να πλησιάζει όσο το δυνατόν περισσότερο το  $q_{e, \text{ exp }}$ , όμως στη συγκεκριμένη περίπτωση μόνο οι τιμές του  $q_{e, \text{ calc }}$  των ανθράκων 830EN και 1240W είναι κοντά στις πειραματικές τιμές.



Το  $r^2$  παρουσιάζει πολύ χαμηλές τιμές για τους ενεργούς άνθρακες SAUF 8008-2 (0,61) και W35 (0,53), χαμηλότερες του 1. Μόνο ο ενεργός άνθρακας 1240W παρουσιάζει καλή τιμή στο  $r^2$ , ίση με 0,99.

Για τη γραμμική εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης, οι τιμές του  $q_{e,calc}$  πλησιάζουν πολύ περισσότερο τις τιμές του  $q_{e,exp}$  συγκριτικά με τις τιμές της γραμμικής εξίσωσης ψευδο-πρώτης τάξης. Μάλιστα για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 η πειραματική τιμή του  $q_e$  είναι η ίδια με την υπολογιστική τιμή του (36,16  $\mu\text{mol/g}$ ).

Οι τιμές του  $r^2$  είναι πολύ καλές, για όλους τους ενεργούς άνθρακες είναι πάνω από 0,99 εκτός από τον ενεργό άνθρακα 830EN του οποίου η τιμή του  $r^2$  φτάνει ως το 0,97. Οι ενεργοί άνθρακες SAUF 8008-2 και W35 παρουσιάζουν τιμή ίση με 1 στο  $r^2$ .

Την πιο μεγάλη τιμή για το  $k_2$  την παρουσιάζει ο ενεργός άνθρακας W35 ( $3,96 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) ενώ την πιο μικρή τιμή για το  $k_2$  παρουσιάζει ο ενεργός άνθρακας 830EN ( $5,11 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Συμπεραίνεται και εδώ ότι το γραμμικό μοντέλο δεύτερης τάξης προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με το γραμμικό μοντέλο πρώτης τάξης.



		PFO non linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{ experimental }} (\mu\text{mol/g})$	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{ calc }} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
1240EN	34,69	3,72E-03	35,09	0,99
1240W	37,16	2,22E-03	36,36	0,98
830EN	33,58	1,69E-03	34,13	1,00
830W	19,96	2,05E-03	18,11	0,98
SA UF 8008-2	36,16	8,71E-01	35,63	1,00
W35	37,16	8,53E-01	37,08	1,00
		PSO non linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{ experimental }} (\mu\text{mol/g})$	$k_2 (\text{g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{ calc }} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
1240EN	34,69	1,15E-04	39,76	0,96
1240W	37,16	6,21E-05	41,53	0,99
830EN	33,58	3,72E-05	42,85	1,00
830W	19,96	1,03E-04	21,28	0,97
SA UF 8008-2	36,16	8,47E-02	36,16	1,00
W35	37,16	2,96E-01	37,22	1,00

Πίνακας 6.4: Αποτελέσματα για τα μη γραμμικά μοντέλα 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης για την ΕΕ2.

Για το μη γραμμικό μοντέλο πρώτης τάξης, φαίνεται ότι οι υπολογιστικές τιμές είναι πολύ κοντά στις πειραματικές τιμές όσον αφορά το  $q_{e, \text{ calc }}$  για όλους τους ενεργούς άνθρακες. Την μεγαλύτερη τιμή του  $q_{e, \text{ calc }}$  παρουσιάζει ο ενεργός άνθρακας W35 (37,08  $\mu\text{mol/g}$ ), ενώ τη χαμηλότερη τιμή παρουσιάζει ο άνθρακας 830W (18,11  $\mu\text{mol/g}$ ). Ο ενεργός άνθρακας 830W παρουσιάζει πολύ χαμηλότερη προσρόφηση σε σχέση με τον ενεργό άνθρακα W35, στις πειραματικές και στις υπολογιστικές τιμές.

Οι τιμές του  $r^2$  είναι πολύ καλές, μάλιστα για τους ενεργούς άνθρακες 830EN, SAUF 8008-2 και W35, η τιμή του  $r^2$  ισούται με 1.

Οι τιμές του  $k_1$  για τους ενεργούς άνθρακες 1240EN ( $3,72 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), 1240W ( $2,22 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), 830EN ( $1,69 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), 830W ( $2,05 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ ), είναι αρκετά χαμηλές συγκριτικά με τις τιμές του  $k_1$  για τους ενεργούς άνθρακες SAUF 8008-2 ( $8,71 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ), και W35 ( $8,53 \cdot 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ ).

Για το μη γραμμικό μοντέλο δεύτερης τάξης οι τιμές του  $q_{e, \text{ calc }}$  όλων των ανθράκων επίσης πλησιάζουν αρκετά τις πειραματικές τιμές. Επίσης παρατηρείται πως είναι





πολύ κοντά στις τιμές του  $q_{e,calc}$  του γραμμικού μοντέλου δεύτερης τάξης. Την μεγαλύτερη τιμή του  $q_{e,calc}$  παρουσιάζει ο ενεργός άνθρακας 830EN (42,85  $\mu\text{mol/g}$ ).

Ακόμα παρατηρείται και εδώ, ότι οι τιμές του  $q_{e,calc}$  για τα μη γραμμικά δεύτερης τάξης μοιάζουν με τις τιμές του  $q_{e,calc}$  για τα γραμμικά δεύτερης τάξης, σε αντίθεση με τις τιμές των μη γραμμικών πρώτης τάξης που δεν μοιάζουν με τις τιμές των γραμμικών πρώτης τάξης.

Φαίνεται επίσης πως οι τιμές του  $k_2$  του μη γραμμικού μοντέλου δεύτερης τάξης είναι αρκετά κοντά με τις τιμές του  $k_2$  του γραμμικού μοντέλου δεύτερης τάξης. Τις μεγαλύτερες τιμές των  $k_2$  παρουσιάζουν οι ενεργοί άνθρακες SAUF 8008-2 ( $8,47 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) και W35 ( $2,96 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Οι τιμές του  $r^2$  στο μη γραμμικό μοντέλο δεύτερης τάξης για κάποιους ενεργούς άνθρακες είναι πάρα πολύ καλές, συγκεκριμένα για τους 830EN, SAUF 8008-2 και W35 οι τιμές των  $r^2$  ισούνται με τη μονάδα. Για τους ενεργούς άνθρακες 1240EN και 830W οι τιμές των  $r^2$  είναι κάτω του 0,99.

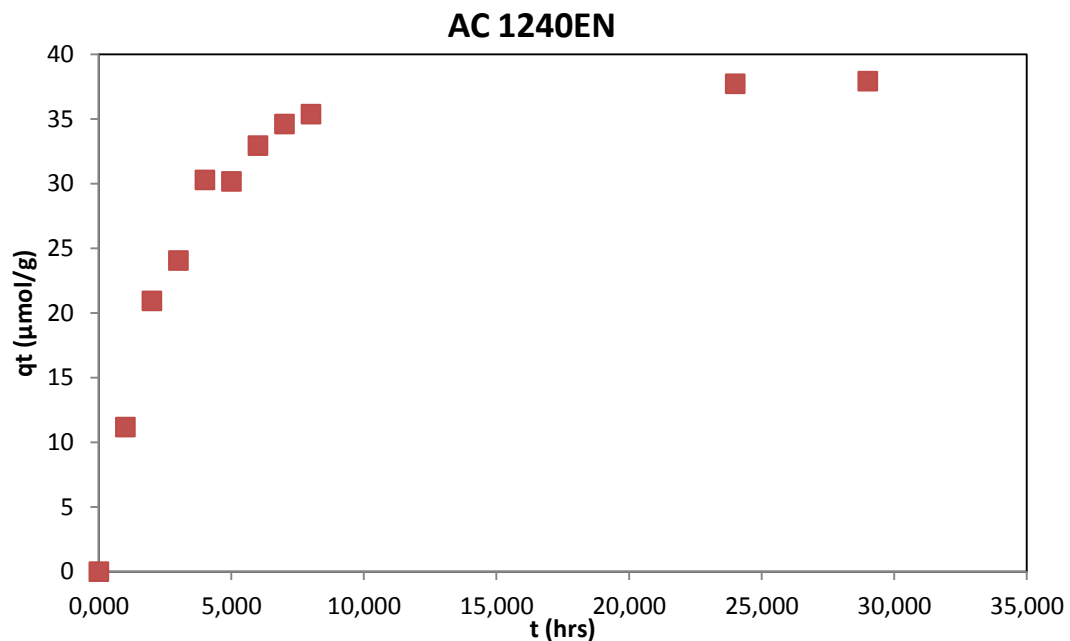
Συγκρίνοντας μεταξύ τους τα δύο μη γραμμικά μοντέλα συμπεραίνεται ότι αυτή τη φορά το μοντέλο της πρώτης τάξης προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με αυτό της δεύτερης τάξης.

Συγκρίνοντας γραμμικά και μη γραμμικά μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης για την EE2 συμπεραίνεται το μη γραμμικό μοντέλο πρώτης τάξης προσεγγίζει πιο καλά από όλα τα υπόλοιπα μοντέλα τα πειραματικά δεδομένα.

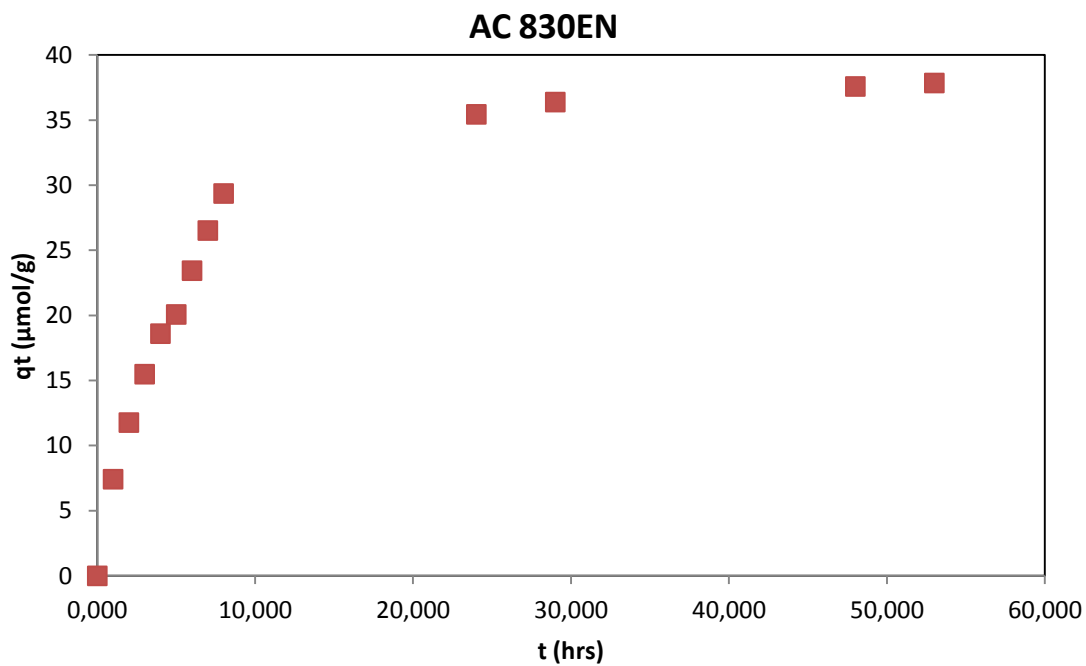


### 6.3 Κινητική Μελέτη της προσρόφησης της BPA

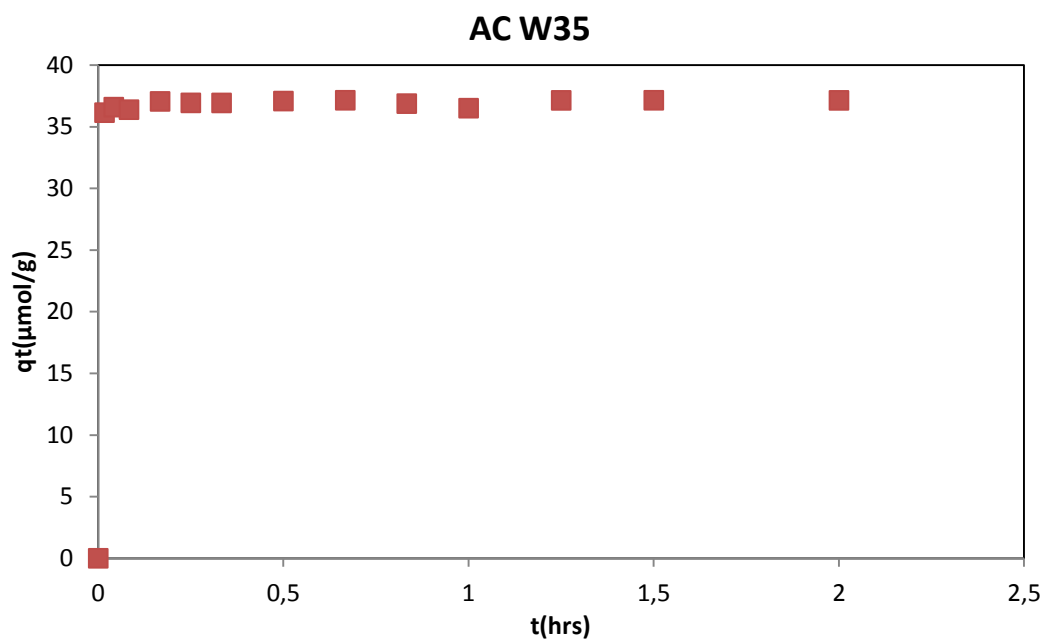
Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα σε υδατικά διαλύματα BPA με συγκέντρωση 0,900 mg/L. Σε κάθε ένα από τα διαλύματα προστέθηκαν ενεργοί άνθρακες σε μορφή κόκκων και σε μορφή σκόνης. Σε κάθε διάλυμα η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα ήταν 100 mg/L. Σε τακτά χρονικά διαστήματα μετρούνταν η συγκέντρωση των ουσιών. Τα αποτελέσματα φαίνονται στα παρακάτω σχήματα:



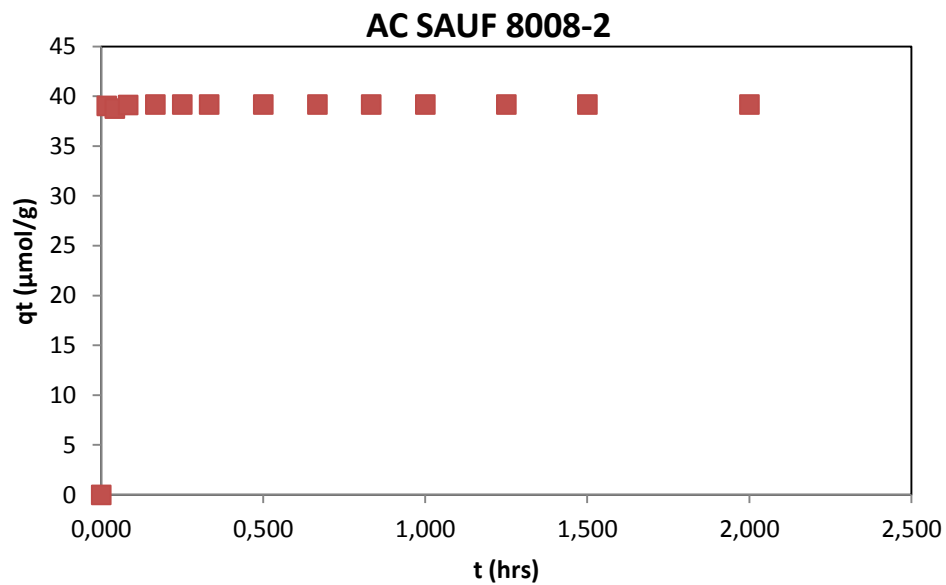
**Σχήμα 6.29:** Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα 1240EN στο διάλυμα BPA.



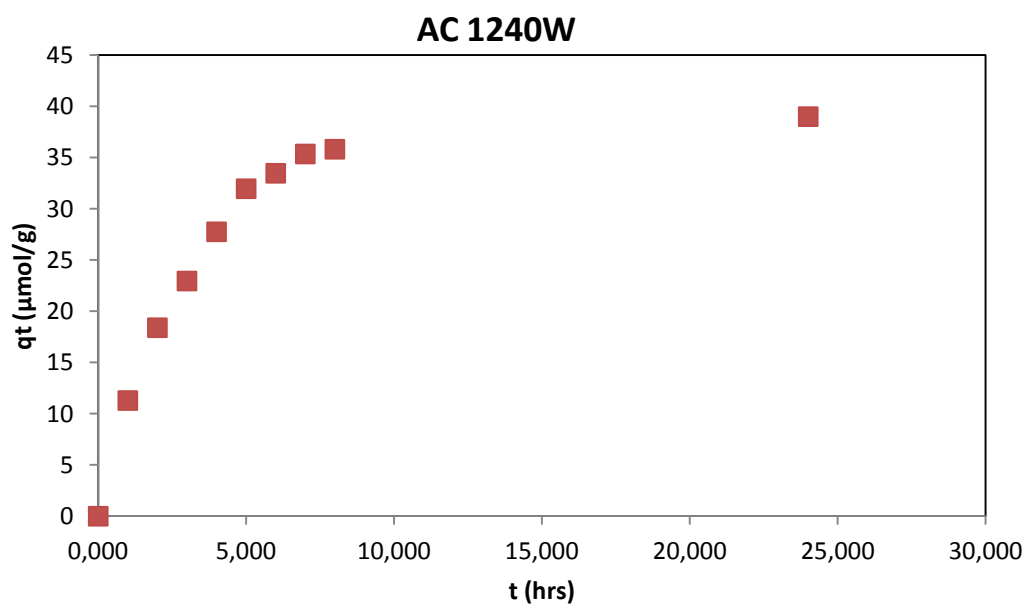
Σχήμα 6.30: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα 830EN στο διάλυμα BPA.



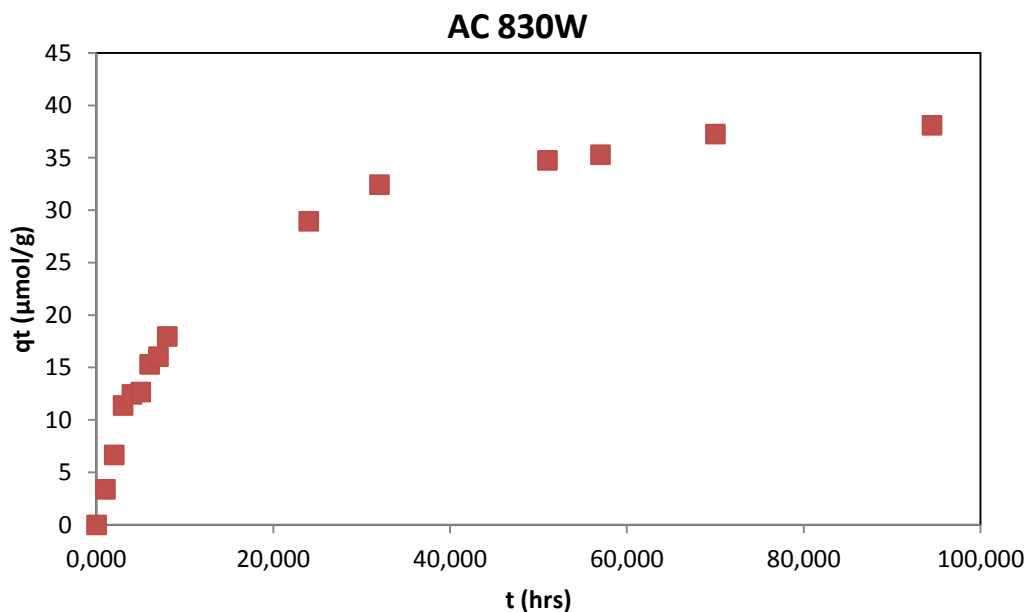
Σχήμα 6.31: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα W35 στο διάλυμα BPA.



Σχήμα 6.32: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 στο διάλυμα BPA.



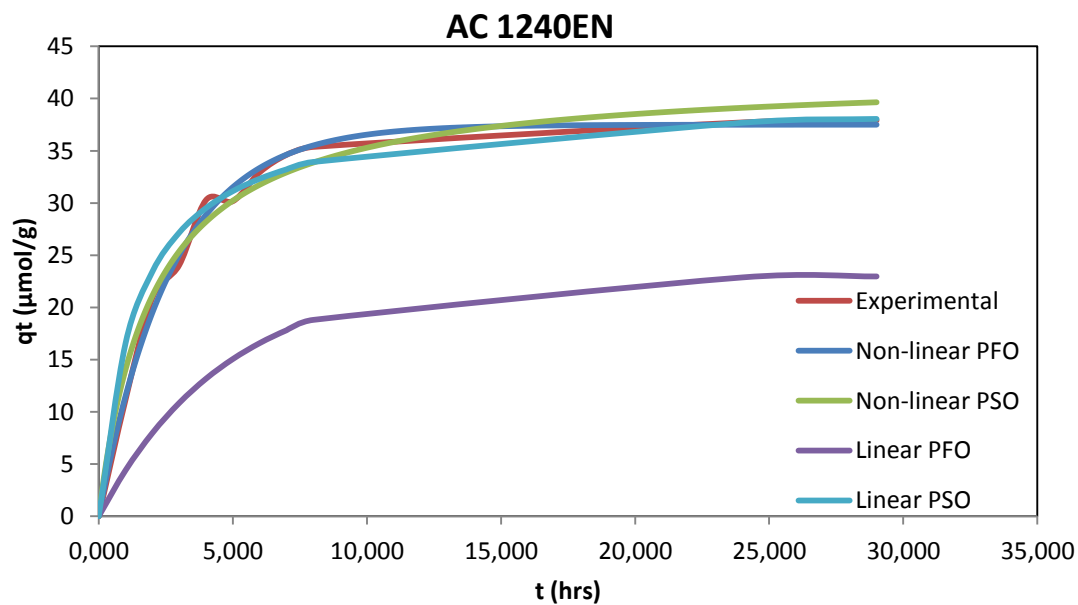
Σχήμα 6.33: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα 1240W στο διάλυμα BPA.



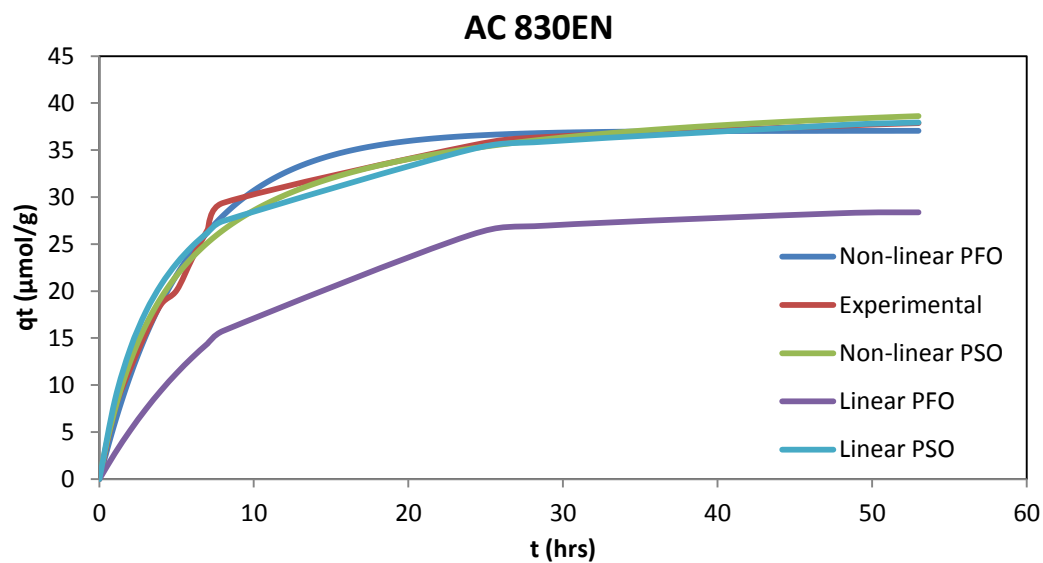
**Σχήμα 6.34:** Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα 830W στο διάλυμα BPA.

Στη συνέχεια έγινε προσπάθεια προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων από το γραμμικό και το μη γραμμικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, καθώς και από το γραμμικό και μη γραμμικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης. Η διαδικασία που ακολουθήθηκε είναι η ίδια με προηγουμένως. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων φαίνονται στους παρακάτω πίνακες.

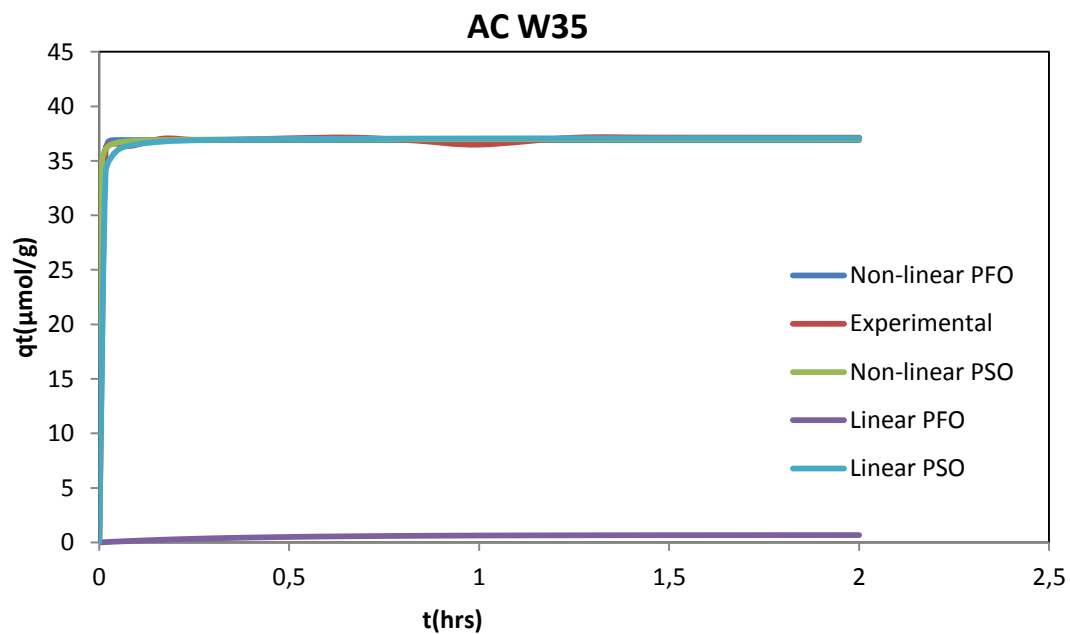
Παρουσιάζονται στη συνέχεια οι γραφικές παραστάσεις των γραμμικών και των μη γραμμικών μοντέλων για όλους τους ενεργούς άνθρακες, όπως προέκυψαν μετά την επεξεργασία των αποτελεσμάτων.



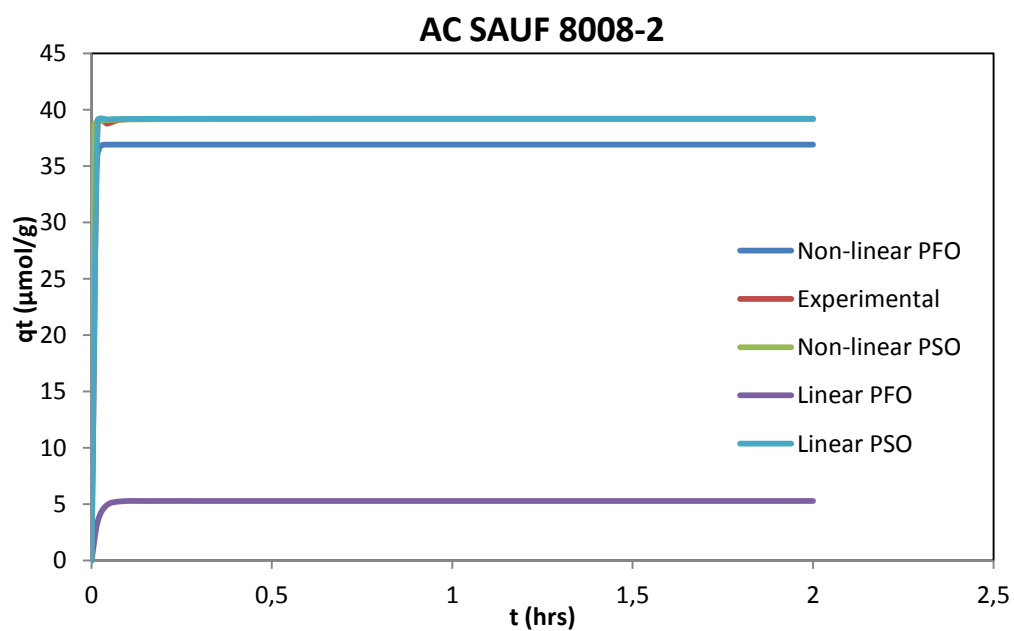
Σχήμα 6.35: Γραφική παράσταση  $t$ - $q_t$  για τον ενεργό άνθρακα 1240EN στο διάλυμα BPA.



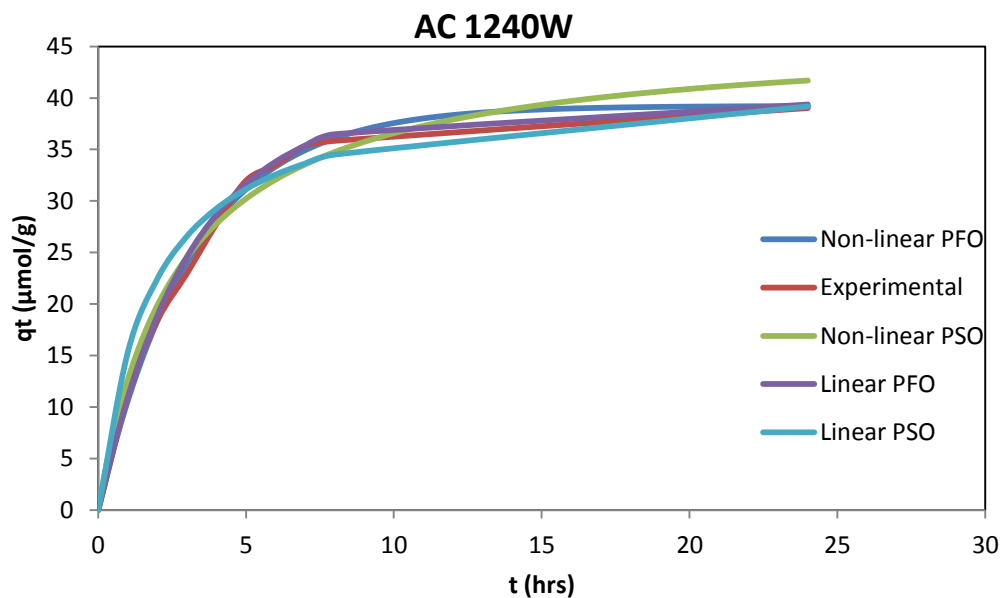
Σχήμα 6. 36: Γραφική παράσταση  $t$ - $q_t$  για τον ενεργό άνθρακα 830EN στο διάλυμα BPA.



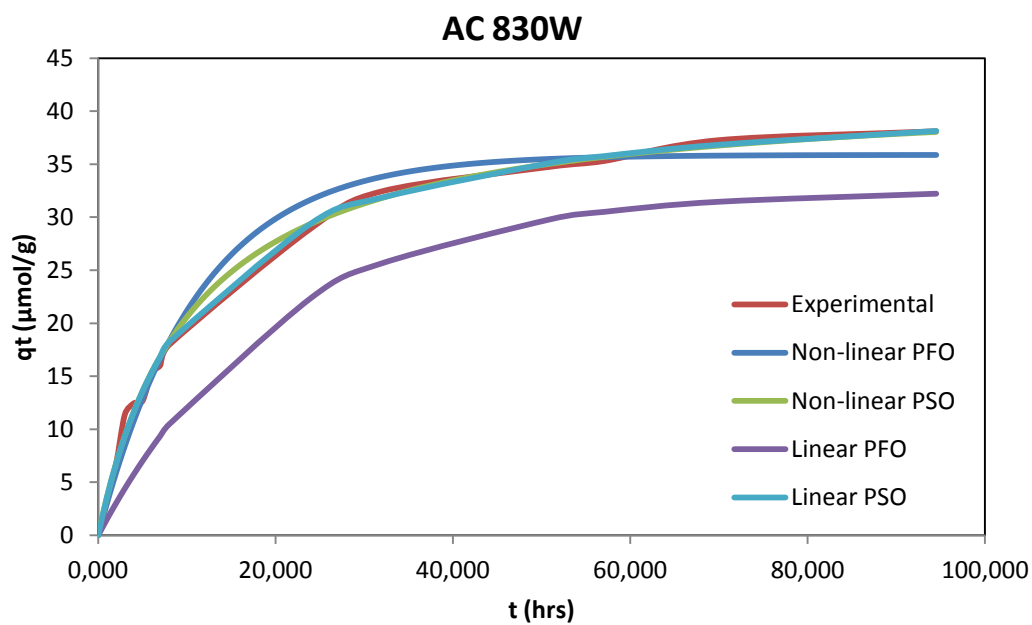
Σχήμα 6.37: Γραφική παράσταση  $t-q_t$  για τον ενεργό άνθρακα W35 στο διάλυμα BPA.



Σχήμα 6.38: Γραφική παράσταση  $t-q_t$  για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 στο διάλυμα BPA.



Σχήμα 6.39: Γραφική παράσταση  $t$ - $q_t$  για τον ενεργό άνθρακα 1240W στο διάλυμα BPA.



Σχήμα 6.40: Γραφική παράσταση  $t$ - $q_t$  για τον ενεργό άνθρακα 830W στο διάλυμα BPA.





Παρακάτω φαίνονται οι παράμετροι  $q_{e, \text{experimental}}$ ,  $k_1$ ,  $q_{e, \text{calculated}}$ , και  $r^2$  για τις εξισώσεις 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης, γραμμικής και μη γραμμικής μορφής.

		PFO linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{experimental}} (\mu\text{mol/g})$	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{calc}} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
1240EN	37,86	3,840E-03	24,35	0,9616
1240W	39,01	5,435E-03	39,39	0,9943
830EN	37,86	1,677E-03	28,52	0,9846
830W	38,12	8,083E-04	32,21	0,9819
SA UF 8008-2	39,19	2,025E-01	6,89E-22	0,5845
W35	37,13	5,903E-02	0,88	0,2894
		PSO linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{experimental}} (\mu\text{mol/g})$	$k_2 (\text{g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{calc}} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
1240EN	37,86	2,990E-04	39,84	0,9954
1240W	39,01	2,281E-04	41,98	0,9866
830EN	37,86	1,060E-04	40,69	0,9947
830W	39,19	3,705E-05	42,40	0,9989
SA UF 8008-2	39,19	4,970E+00	39,19	1
W35	37,13	2,864E-01	37,10	0,9999

Πίνακας 6.5: Αποτελέσματα για τα γραμμικά μοντέλα 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης για την BPA.

Για τη γραμμική εξίσωση πρώτης τάξης, συγκρίνοντας αρχικά το  $q_{e, \text{exp}}$  μεταξύ των ενεργών ανθράκων, φαίνεται ότι σύμφωνα με τα πειραματικά δεδομένα το μεγαλύτερο ποσό προσρόφησης σε χρόνο  $t$  το έχει ο ενεργός άνθρακας SAUF 8008-2 (39,19  $\mu\text{mol/g}$ ). Αντίθετα την πιο μικρή προσρόφηση παρουσιάζει ο ενεργός άνθρακας W35 (37,13  $\mu\text{mol/g}$ ).

Το  $k_1$  παρουσιάζει τη μεγαλύτερη τιμή του στον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 ( $2,025 \cdot 10^{-1} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Οι μεγαλύτερες τιμές του  $q_{e, \text{calc}}$  προέκυψαν για τον ενεργό άνθρακα 1240W (39,39  $\mu\text{mol/g}$ ) ενώ οι ενεργοί άνθρακες σε μορφή σκόνης παρουσιάζουν πολύ χαμηλές τιμές, και ειδικά ο ενεργός άνθρακας SAUF 8008-2 ( $6,89 \cdot 10^{-22} \mu\text{mol/g}$ ). Για τους ενεργούς άνθρακες σε μορφή σκόνης πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα δεν συγκλίνουν καθόλου, όπως συνέβαινε και στις 2 προηγούμενες ουσίες στα γραμμικά μοντέλα πρώτης τάξης.



Το  $q_{e,calc}$  πρέπει να πλησιάζει όσο το δυνατόν περισσότερο το  $q_{e,exp}$  έτσι ώστε να υπάρχει η μεγαλύτερη δυνατή προσέγγιση στα πειραματικά δεδομένα, όμως στη συγκεκριμένη περίπτωση μόνο οι τιμές του  $q_{e,calc}$  του ενεργού άνθρακα 1240W είναι κοντά στις πειραματικές τιμές.

Το  $r^2$  παρουσιάζει πολύ χαμηλές τιμές για τους ενεργούς άνθρακες SAUF 8008-2 (0,5845) και W35 (0,2894), χαμηλότερες του 1, όπως εξάλλου και στις προηγούμενες ουσίες. Μόνο ο ενεργός άνθρακας 1240W (0,9943) παρουσιάζει καλή τιμή στο  $r^2$ , που ξεπερνάει το 0,99. Οι υπόλοιπες τιμές των  $r^2$  είναι χαμηλότερες του 0,99.

Συγκρίνοντας τις τιμές του  $q_{e,calc}$  με τις τιμές του  $q_{e,exp}$  για τη γραμμική εξίσωση δεύτερης τάξης, παρατηρείται ότι οι υπολογιστικές τιμές του  $q_e$  πλησιάζουν πιο πολύ στις πειραματικές σε σχέση με τις τιμές που προκύπτουν από τη γραμμική εξίσωση πρώτης τάξης. Μάλιστα για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 (39,19  $\mu\text{mol/g}$ ) η πειραματική τιμή του  $q_e$  είναι η ίδια με την υπολογιστική τιμή του, το ίδιο συνέβαινε και στο γραμμικό δεύτερης τάξης για την EE2.

Οι τιμές του  $r^2$  είναι πολύ καλές, για όλους τους ενεργούς άνθρακες είναι πάνω από 0,99 εκτός από τον ενεργό άνθρακα 1240W (0,9866) του οποίου η τιμή του  $r^2$  είναι κοντά στο 0,99. Ο ενεργός άνθρακας SAUF 8008-2 παρουσιάζει τιμή  $r^2$  ίση με 1.

Τις πιο μεγάλες τιμές για το  $k_2$  παρουσιάζουν οι ενεργοί άνθρακες SAUF 8008-2 (4,970  $\text{g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) και W35 (2,864  $\cdot 10^{-1} \text{g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ), ενώ τη χαμηλότερη ο ενεργός άνθρακας 830W (3,70  $\cdot 10^{-5} \text{g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

Συμπεραίνεται εδώ ότι το γραμμικό μοντέλο δεύτερης τάξης προσεγγίζει πολύ καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα συγκριτικά με το γραμμικό μοντέλο πρώτης τάξης.



		PFO-non linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{exp}} (\mu\text{mol/g})$	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{cal}} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
1240EN	37,86	6,128E-03	37,49	0,9949
1240W	39,01	5,267E-03	39,22	0,9981
830EN	37,86	2,942E-03	37,07	0,9944
830W	38,12	1,487E-03	35,88	0,9874
SA UF 8008-2	3,92E+01	5,726E+00	3,92E+01	0,9999
W35	37,13	3,791E+00	36,90	0,9994
		PSO non linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{exp}} (\mu\text{mol/g})$	$k_2 (\text{g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{cal}} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
1240EN	37,86	1,958E-04	42,37	0,9819
1240W	39,01	1,352E-04	46,31	0,9836
830EN	37,86	8,428E-05	42,04	0,9912
830W	39,19	3,740E-05	42,29	0,9968
SA UF 8008-2	39,19	4,001E+00	39,18	0,9999
W35	37,13	1,030E+00	36,99	0,9996

Πίνακας 6.6: Αποτελέσματα για τα μη γραμμικά μοντέλα 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης για την BPA.

Για το μη γραμμικό μοντέλο πρώτης τάξης οι τιμές του  $q_{e, \text{calc}}$  όλων των ενεργών ανθράκων πλησιάζουν πάρα πολύ τις πειραματικές τιμές. Μάλιστα η τιμή που υπολογίστηκε για το  $q_e$  είναι η ίδια με την πειραματική τιμή για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 ( $3,92 \cdot 10^1 \mu\text{mol/g}$ ). Την μεγαλύτερη τιμή του  $q_{e, \text{calc}}$  παρουσιάζει ο άνθρακας 1240W ( $39,22 \mu\text{mol/g}$ ).

Οι τιμές του  $k_1$  είναι πιο υψηλές για τους ενεργούς άνθρακες SAUF 8008-2 ( $5,726 \text{ min}^{-1}$ ) και W35 ( $3,791 \text{ min}^{-1}$ ).

Οι τιμές του  $r^2$  είναι πάρα πολύ καλές, για όλους τους ενεργούς άνθρακες είναι πάνω από το 0,99 εκτός από τον ενεργό άνθρακα 830W (0,9874) που είναι όμως πολύ κοντά στο 0,99.

Για το μη γραμμικό μοντέλο δεύτερης τάξης οι τιμές του  $q_{e, \text{calc}}$  όλων των ενεργών ανθράκων πλησιάζουν αρκετά τις πειραματικές τιμές βέβαια όχι σε τέτοιο βαθμό όσο στο μη γραμμικό πρώτης τάξης. Την μεγαλύτερη τιμή του  $q_{e, \text{calc}}$  παρουσιάζει ο ενεργός άνθρακας 1240W ( $46,31 \mu\text{mol/g}$ ) και την χαμηλότερη παρουσιάζει ο ενεργός άνθρακας W35 ( $36,99 \mu\text{mol/g}$ ).



Οι τιμές του  $k_2$  είναι για τους ενεργούς άνθρακες 1240EN ( $1,985 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 1240W ( $1,352 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ), 830EN ( $8,428 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ), και 830W ( $3,740 \cdot 10^{-5} \text{ g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ). Οι τιμές του  $k_2$  για τους ενεργούς άνθρακες SAUF8008-2 ( $4,001 \text{ g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) και W35 ( $1,030 \text{ g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) είναι υψηλές εν συγκρίσει με τις προηγούμενες.

Οι τιμές των  $r^2$  στο μη γραμμικό μοντέλο δεύτερης τάξης είναι πολύ καλές, συγκεκριμένα είναι πάνω από 0,99 εκτός από τους ενεργούς άνθρακες 1240EN (0,9819) και 1240W (0,9836) που είναι όμως πολύ κοντά στο 0,99.

Συγκρίνοντας μεταξύ τους τα δύο μη γραμμικά μοντέλα συμπεραίνεται ότι το μη γραμμικό μοντέλο της πρώτης τάξης προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα σε σχέση με αυτό της δεύτερης τάξης.

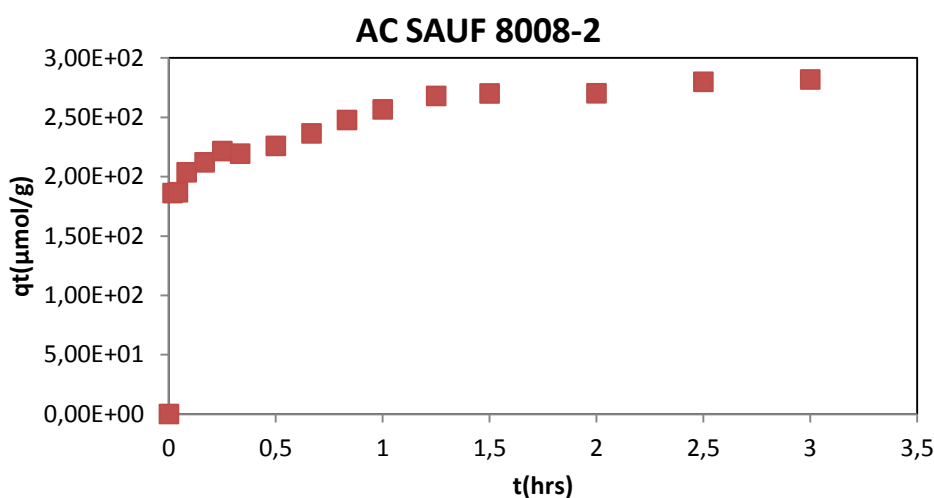
Συγκρίνοντας γραμμικά και μη γραμμικά μοντέλα πρώτης και δεύτερης τάξης για την BPA συμπεραίνεται πως το γραμμικό μοντέλο δεύτερης τάξης, και το μη γραμμικό μοντέλο πρώτης τάξης προσεγγίζουν πολύ καλά τα πειραματικά δεδομένα.



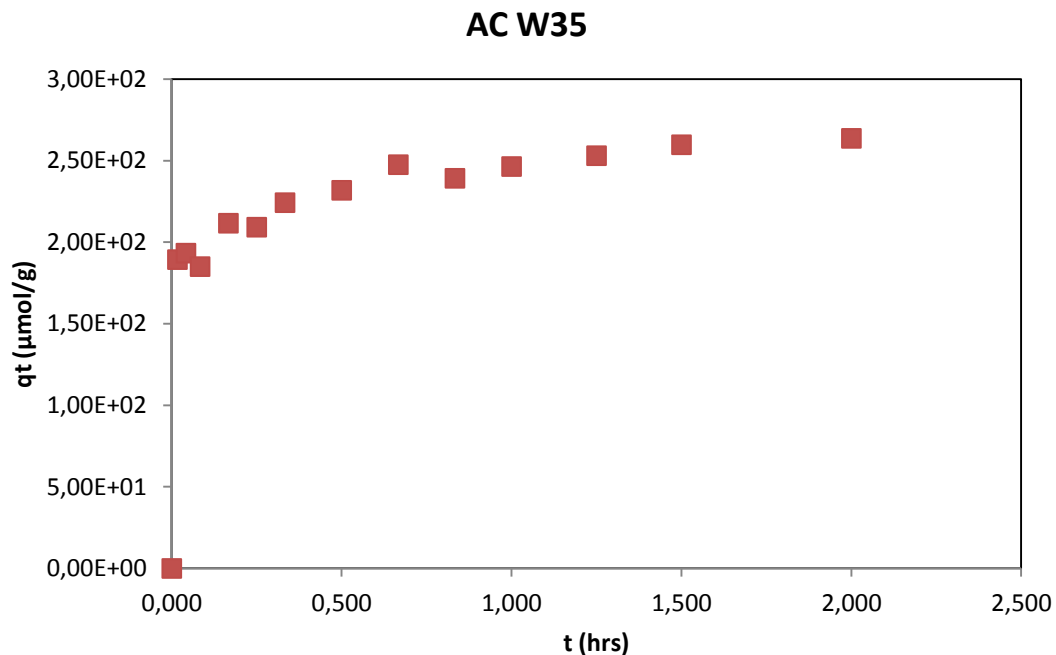
#### 6.4 Κινητική μελέτη της προσρόφησης της EE2 για συγκέντρωση ενεργού άνθρακα 10 mg/L

Σε όλα προηγούμενα πειράματα επειδή οι ενεργοί άνθρακες βρίσκονταν σε μεγάλη συγκέντρωση, όλη η ουσία προσροφούνταν κατευθείαν πάνω στην επιφάνεια των ανθράκων. Έτσι δεν φαινόταν η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα αφού σε όλα τα πειράματα δεν έμενε υπόλειμμα της ουσίας στο τέλος. Αυτό σημαίνει ότι σε χαμηλότερες συγκεντρώσεις ενεργού άνθρακα θα μπορούσε να προσροφηθεί κι άλλη ποσότητα ουσίας. Επειδή στόχος της εργασίας ήταν να μελετηθεί η μέγιστη προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα, μειώθηκε η συγκέντρωση του ενεργού άνθρακα στα 10 mg/L και πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα.

Στη συνέχεια λοιπόν για τους ενεργούς άνθρακες W35 και SAUF 8008-2 πραγματοποιήθηκαν επιπλέον πειράματα, αφού αυτού του είδους οι ενεργοί άνθρακες παρουσιάζουν το πιο μεγάλο ενδιαφέρον στον καθαρισμό του νερού, επειδή σε μικρό χρόνο πραγματοποιείται μεγάλη απομάκρυνση των ενδοκρινικών διαταρακτών. Η συγκέντρωση των ενεργών ανθράκων όπως προαναφέρθηκε ήταν 10 mg/L. Η ουσία που χρησιμοποιήθηκε στα διαλύματα ήταν η EE2 αφού παρουσιάζει το πιο μεγάλο περιβαλλοντικό ενδιαφέρον και αξίζει να μελετηθεί περαιτέρω. Αρχικά παρουσιάζονται τα πειραματικά σημεία για τους ενεργούς άνθρακες W35 και SAUF 8008-2. Η διαδικασία επεξεργασίας των πειραματικών δεδομένων είναι η ίδια με προηγούμενως.

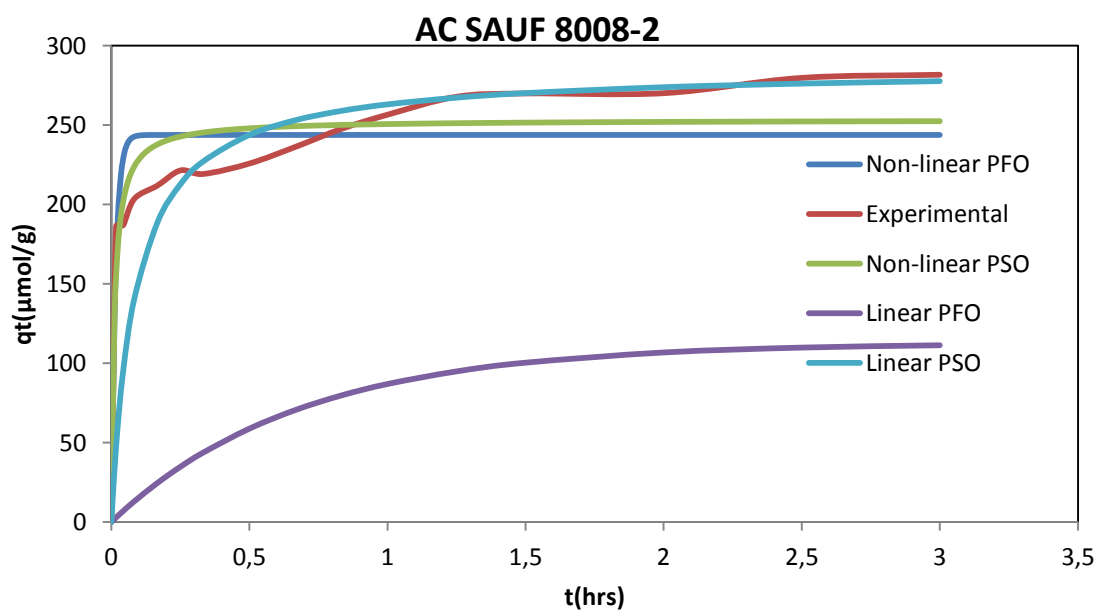


Σχήμα 6.41: Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 στο διάλυμα EE2 συγκέντρωσεως 10 mg/L.

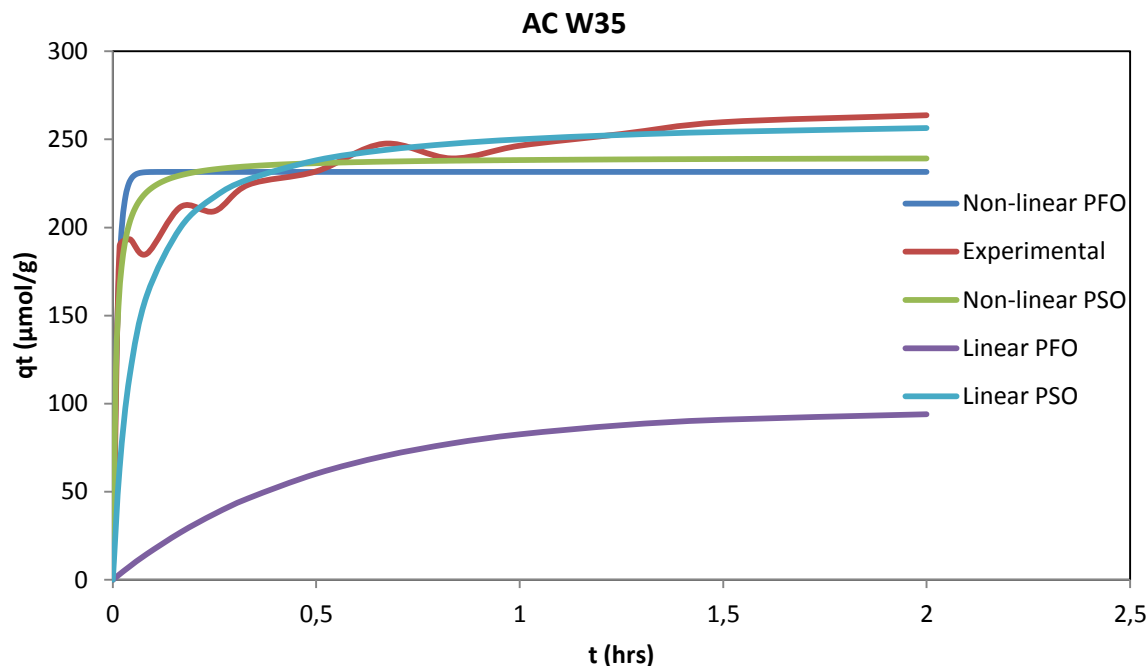


**Σχήμα 6.42:** Απεικόνιση των πειραματικών σημείων για τον ενεργό άνθρακα W35 στο διάλυμα EE2 συγκεντρώσεως 10 mg/L.

Έπειτα έγινε η προσέγγιση των πειραματικών δεδομένων από τα γραμμικά και μη γραμμικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης. Παρακάτω φαίνονται οι γραφικές παραστάσεις που πραγματοποιήθηκαν.



**Σχήμα 6.43:** Γραφική παράσταση  $t$ - $q_t$  για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 στο διάλυμα EE2 συγκεντρώσεως 10 mg/L.



Σχήμα 6.44: Γραφική παράσταση  $t$ - $q_t$  για τον ενεργό άνθρακα W35 στο διάλυμα EE2 συγκέντρωσης 10 mg/L.

Παρακάτω φαίνονται οι παράμετροι  $q_{e, \text{experimental}}$ ,  $k_1$ ,  $q_{e, \text{calculated}}$ , και  $r^2$  για τις εξισώσεις 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης, γραμμικής και μη γραμμικής μορφής.

		PFO linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{experimental}} (\mu\text{mol/g})$	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{calc}} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
SA UF 8008-2	281,81	2,460E-02	1,13E+02	0,91
W35	263,77	3,299E-02	95,73	0,87
		PSO linear		
Activated Carbon	$q_{e, \text{experimental}} (\mu\text{mol/g})$	$k_2 (\text{g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e, \text{calc}} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
SA UF 8008-2	281,81	7,747E-04	284,69	1,00
W35	263,77	1,331E-03	265,17	1,00

Πίνακας 6.7: Αποτελέσματα για τα γραμμικά μοντέλα 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης για συγκέντρωση ενεργού άνθρακα 10 mg/l στο διάλυμα της EE2.

Όπως φαίνεται από τα αποτελέσματα για τη γραμμική εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης και για τους δύο ενεργούς άνθρακες σε μορφής σκόνης, το  $q_{e, \text{calc}}$  δεν προσεγγίζει καθόλου τα πειραματικά αποτελέσματα  $q_{e, \text{exp}}$ . Για τον ενεργό άνθρακα W35 το  $q_{e, \text{calc}}$  ισούται με 95,73  $\mu\text{mol/g}$ , το οποίο απέχει πολύ από την πειραματική τιμή 263,77  $\mu\text{mol/g}$ .



Για τον ενεργό άνθρακα W35 το  $k_1$  ισούται με  $2,460 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ .

Το  $r^2$  είναι αρκετά χαμηλό, κάτω από το 0,99 αυτό σημαίνει ότι τα αποτελέσματα δεν είναι αρκετά αξιόπιστα.

Για τη γραμμική εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης, το  $q_{e,calc}$  προσεγγίζει πολύ καλά τα πειραματικά αποτελέσματα  $q_{e,exp}$ . Η τιμή του  $q_{e,calc}$  για τον άνθρακα W35 είναι πολύ κοντά στην πειραματική τιμή και ισούται με 265,17  $\mu\text{mol/g}$ .

Για τον άνθρακα SAUF 8008-2 το  $k_2$  ισούται με  $7,747 \cdot 10^{-4} \text{ g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Το  $r^2$  και για τους δύο άνθρακες παρουσιάζει την ιδανική τιμή, ισούται δηλαδή με 1.

Συγκρίνοντας τα γραμμικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης, φαίνεται ξεκάθαρα πως το γραμμικό μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης προσεγγίζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

PFO-non linear				
Activated Carbon	$q_{e,exp} (\mu\text{mol/g})$	$k_1 (\text{min}^{-1})$	$q_{e,calc} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
SA UF 8008-2	281,81	1,089E+00	243,88	0,84
W35	263,77	1,507E+00	231,60	0,88
PSO non linear				
Activated Carbon	$q_{e,exp} (\mu\text{mol/g})$	$k_2 (\text{g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$q_{e,calc} (\mu\text{mol/g})$	$r^2$
SA UF 8008-2	281,81	1,817E-10	253,30	0,90
W35	263,77	1,262E-10	240,15	0,92

Πίνακας 6.8: Αποτελέσματα για τα μη γραμμικά μοντέλα 1<sup>ης</sup> και 2<sup>ης</sup> τάξης για συγκέντρωση ενεργού άνθρακα 10 mg/l στο διάλυμα της ΕΕ2.

Όπως δείχνουν τα αποτελέσματα για τη μη γραμμική εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξης το  $q_{e,calc}$  δεν προσεγγίζει αρκετά τα πειραματικά αποτελέσματα  $q_{e,exp}$ . Το  $q_{e,calc}$  για τον άνθρακα SAUF 8008-2 ισούται με 243,88  $\mu\text{mol/g}$ , ενώ το αντίστοιχο  $q_{e,exp}$  ισούται με 281,81  $\mu\text{mol/g}$ .

Οι τιμές του  $k_1$  για τα μη γραμμικά ψευδο-πρώτης τάξης είναι αρκετά μεγαλύτερες από τις τιμές του  $k_1$  σε σχέση με τα γραμμικά ψευδο-πρώτης τάξης.





Το  $r^2$  είναι πολύ χαμηλό αυτή τη φορά, αρκετά κάτω από το 0,99.

Για τη μη γραμμική εξίσωση ψευδο-δεύτερης τάξης, το  $q_{e,calc}$  προσεγγίζει λίγο καλύτερα τα πειραματικά αποτελέσματα  $q_{e,exp}$  σε σύγκριση με τα μη γραμμικά ψευδο-πρώτης τάξης. Το  $q_{e,calc}$  του άνθρακα SAUF 8008-2 ισούται με 253,30  $\mu\text{mol/g}$ .

Για τον άνθρακα SAUF 8008-2 το  $k_2$  ισούται με  $1,817 \cdot 10^{-10} \text{ g} \cdot \mu\text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Οι τιμές του  $r^2$  είναι κάτω του 0,99.

Συγκρίνοντας τα γραμμικά και τα μη γραμμικά μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδο-δεύτερης τάξης, για τα διαλύματα της EE2 συγκέντρωσης ενεργού άνθρακα 10 mg/l, συμπεραίνεται πως το γραμμικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης, δίνει την καλύτερη προσέγγιση σε σχέση με τα υπόλοιπα μοντέλα.



## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 : ΘΕΡΜΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ

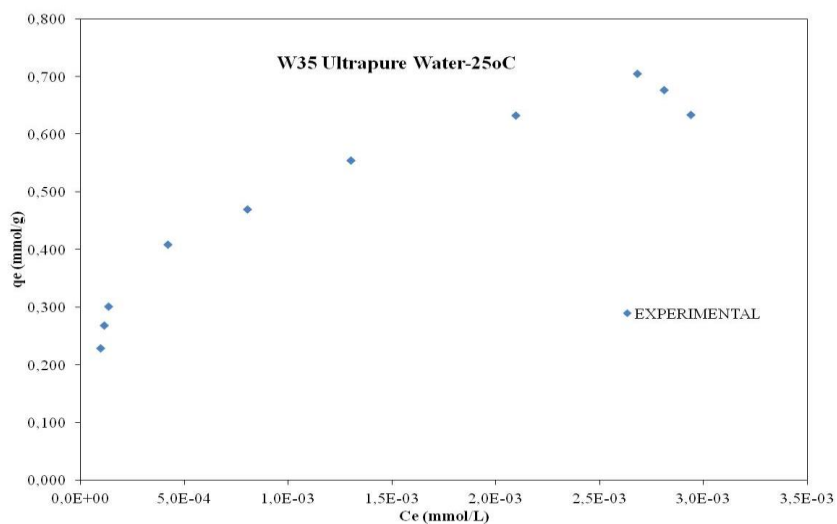
Γενικά η μοντελοποιημένη μορφή της ισόθερμης της προσρόφησης είναι μια μη γραμμικής μορφής καμπύλη που περιγράφει το φαινόμενο της προσρόφησης σε μία συνεχή θερμοκρασία και σταθερό pH. Η γραμμικής μορφή ανάλυση, από την οποία προκύπτει και η καμπύλη γραμμικής μορφής αποτελεί μια εναλλακτική προσέγγιση για να προβλεφθεί η γενική συμπεριφορά της προσρόφησης. Τις τελευταίες δεκαετίες οι ερευνητές έχουν βρει πως είναι ευκολότερο να υπολογιστούν οι παράμετροι της ισόθερμης μέσα από τη γραμμική ανάλυση. Βέβαια έχει βρεθεί ότι η μοντελοποίηση των δεδομένων της ισόθερμης μέσω της γραμμικής ανάλυσης μπορεί να προκαλέσει μεγάλη απόκλιση μεταξύ των δεδομένων που υπολογίστηκαν και των πειραματικών δεδομένων.

Οι περαιτέρω έρευνες που γίνονται στα συστήματα προσρόφησης στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων περιλαμβάνουν προσδιορισμό και αναγνώριση των γραμμικών και των μη γραμμικών μοντέλων της ισόθερμης της προσρόφησης. Οι γραμμικές μορφές των εξισώσεων της ισόθερμης χρησιμοποιούνται ευρέως για να καθορίσουν τις ισοθερμικές παραμέτρους, εξαιτίας της μαθηματικής απλότητάς τους (Chen, 2014).

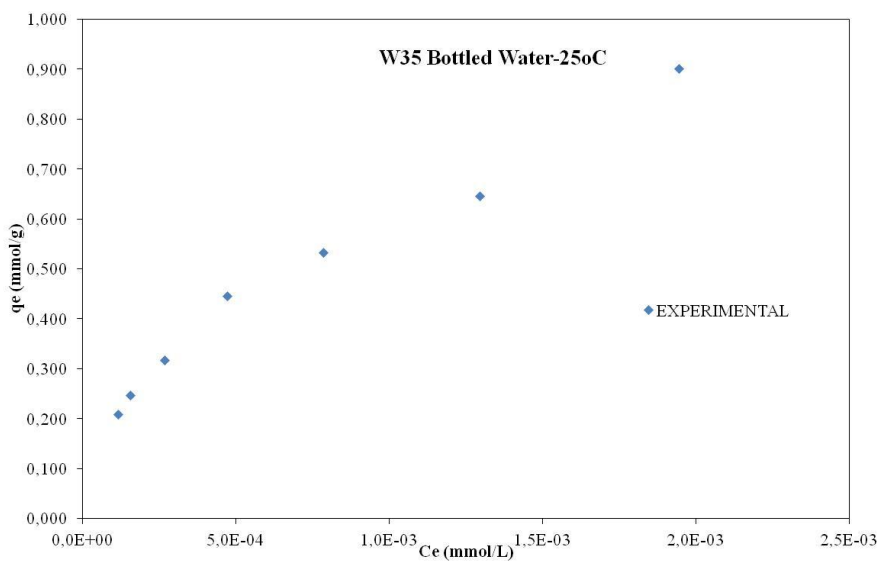
Η ποσότητα της ουσίας που προσροφήθηκε σε mg ανά g προσροφητή υπολογίστηκε από την εξίσωση :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad (\text{Εξ. 7.1})$$

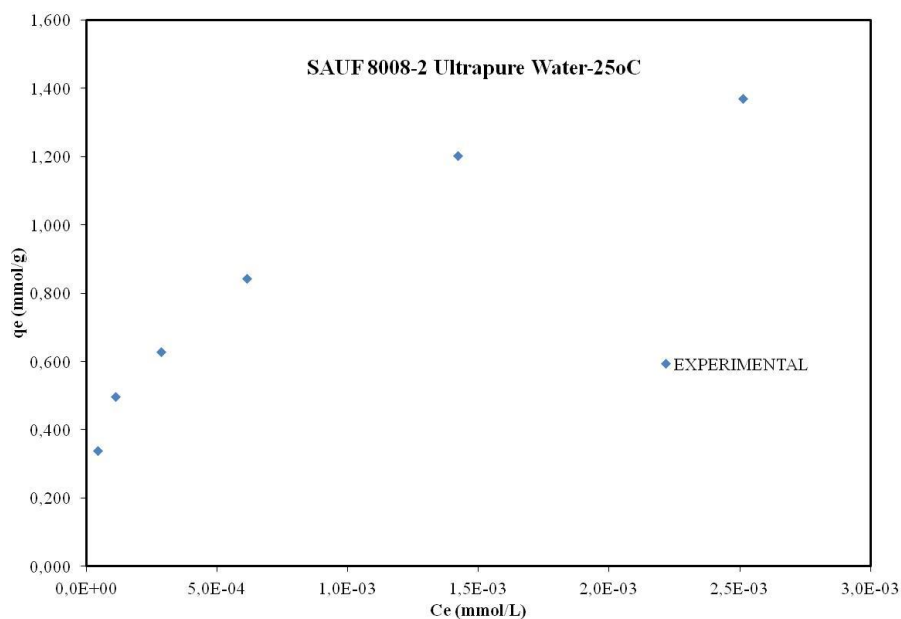
Πραγματοποιήθηκαν πειράματα προσρόφησης μόνο για τους ενεργούς άνθρακες SAUF 8008-2 και W35. Επίσης τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε υπερκάθαρο και σε εμφιαλωμένο νερό. Η θερμοκρασία διατηρούνταν σταθερή στους 25 °C και η συγκέντρωση των ενεργών ανθράκων στα διαλύματα ήταν 10 mg/L. Τα αποτελέσματα φαίνονται παρακάτω:



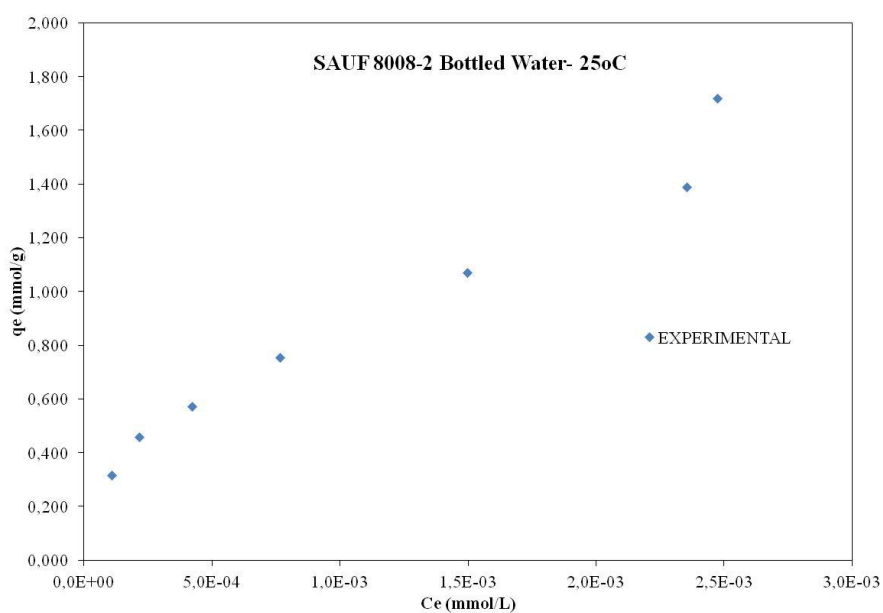
**Σχήμα 7.1:** Απεικόνιση των πειραματικών σημείων του ενεργού άνθρακα W35 σε υπερέκθαρο νερό.



**Σχήμα 7.2:** Απεικόνιση των πειραματικών σημείων του ενεργού άνθρακα W35 σε εμφιαλωμένο νερό.



**Σχήμα 7.3:** Απεικόνιση των πειραματικών σημείων του ενεργού άνθρακα SAUF 8008-2 σε υπερκάρθαρo νερό.



**Σχήμα 7.4:** Απεικόνιση των πειραματικών σημείων του ενεργού άνθρακα SAUF 8008-2 σε εμφιαλωμένο νερό.

Στόχος ήταν να μελετηθεί κατά πόσο προσεγγίζονται τα πειραματικά δεδομένα από τη γραμμική και μετά από τη μη γραμμική μορφή των εξισώσεων ισόθερμης.

*Ισόθερμη Langmuir*

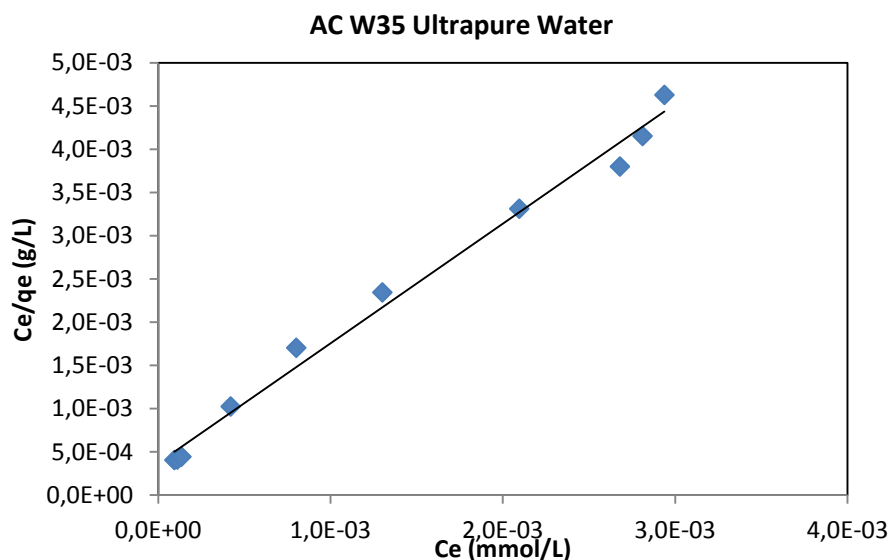


Η γραμμική Εξίσωση Langmuir περιγράφεται ως εξής:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_e} \quad (\text{Εξ. 7.2})$$

Κάνοντας γραφική παράσταση του  $\frac{C_e}{q_e}$  συναρτήσει του  $C_e$ , μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά  $K_L$ , το  $q_m$  και το  $R^2$ .

Στο τέλος έγινε η γραφική παράσταση  $C_e$ - $q_e$  για να συμπεραθεί πόσο καλά τα πειραματικά δεδομένα προσεγγίζονται από τη γραμμική εξίσωση Langmuir.



Σχήμα 7.5: Γραφική παράσταση  $C_e$ - $\frac{C_e}{q_e}$  για τον ενεργό άνθρακα W35 σε υπερκάθαρο νερό.

Εάν η εξίσωση 7.2 γραφτεί διαφορετικά, προκύπτει η μη γραμμική εξίσωση Langmuir:

$$q_e = q_m K_L \frac{C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Εξ. 7.3})$$

Όπου  $C_e$ : η συγκέντρωση του προσροφήματος στο διάλυμα (mmol/L)

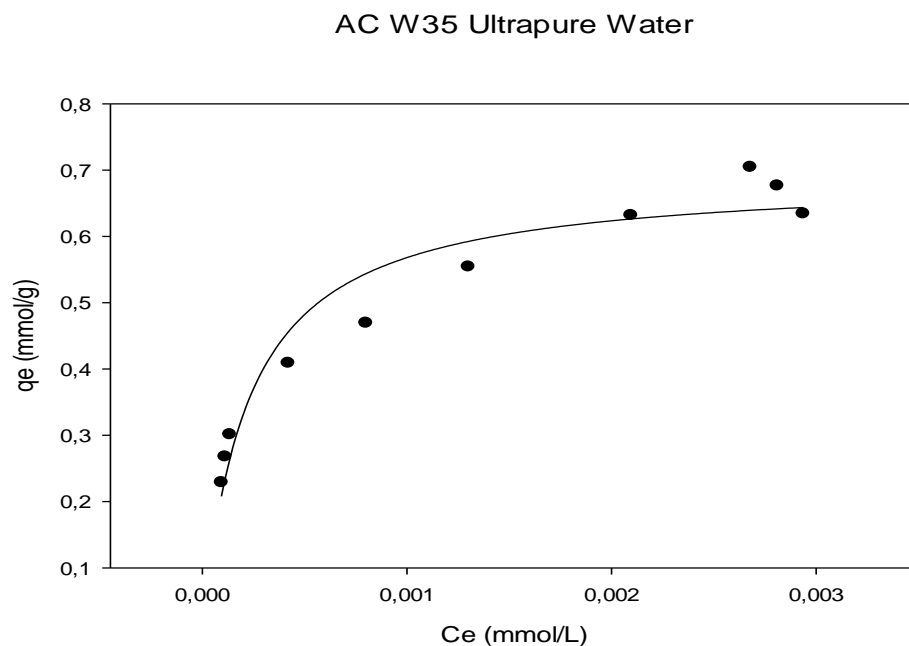
$q_e$ : το ποσό της ουσίας που έχει προσροφηθεί όταν το διάλυμα φτάσει σε ισορροπία (mmol/g)



$q_m$ : παράμετρος που σχετίζεται με την προσροφητική ικανότητα (mmol/g)

$K_L$ : παράμετρος σχετική με την ενέργεια ή την ενθαλπία του συστήματος της προσρόφησης (L/mmol)

Τα πειραματικά δεδομένα για  $y = q_e$  και  $x = C_e$  επεξεργάστηκαν στο SigmaPlot για να γίνει η προσέγγισή τους από τη μη γραμμική εξίσωση Langmuir. Έπειτα πάρθηκαν νέα δεδομένα από τα οποία έγινε η γραφική παράσταση  $C_e - q_e$ . Υπολογίστηκε επίσης μέσω του SigmaPlot το  $R^2$ , το  $a$ , και το  $b$  της εξίσωσης.



**Σχήμα 7.6:** Γραφική παράσταση  $C_e - q_e$  για τον ενεργό άνθρακα W35 σε υπερκάθαρο νερό.

Έπειτα εισάγονται στο Microsoft Excel τα νέα δεδομένα από το SigmaPlot,  $C_e$ ,  $q_e$  και κατασκευάζεται η γραφική παράσταση  $C_e - q_e$ , και προέκυψε το συμπέρασμα αν προσαρμόζονται καλά τα πειραματικά δεδομένα στη μη γραμμική εξίσωση Langmuir.

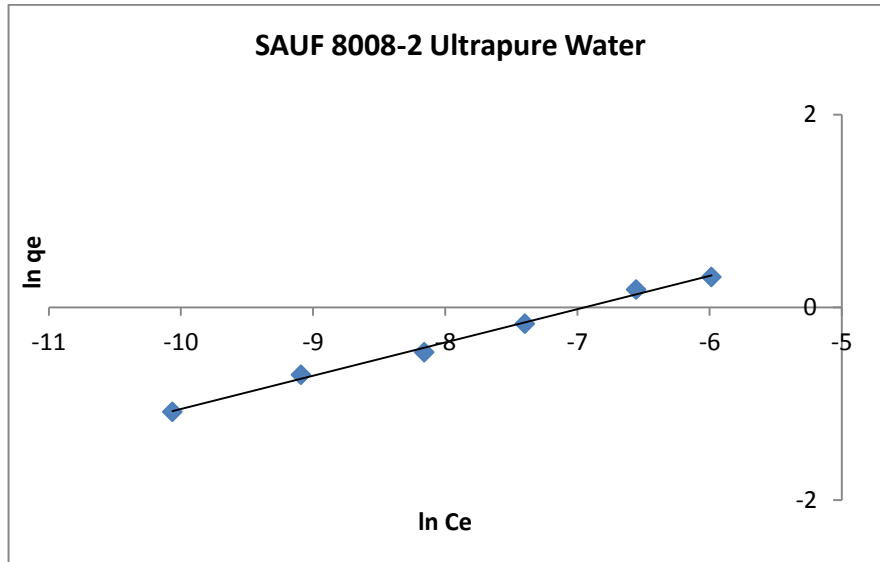
#### *Εξίσωση Freundlich*

Η Εξίσωση Freundlich περιγράφεται ως εξής (Chen, 2014):



$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{Εξ. 7.4})$$

Στη συνέχεια κάνοντας γραφική παράσταση του  $\ln q_e$  συναρτήσει του  $\ln C_e$ , προκύπτουν οι σταθερές Freundlich  $K_F$  και  $n$  καθώς και το  $R^2$ .



Σχήμα 7.7: Γραφική παράσταση  $\ln C_e$ - $\ln q_e$  για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 σε υπερκάθαρο νερό.

Υπολογίζεται στη συνέχεια σύμφωνα με την εξίσωση 7.5 για κάθε χρονική στιγμή το  $q_e$  και γίνεται η γραφική παράσταση  $C_e$ - $q_e$ , για να δειχθεί αν προσεγγίζονται καλά τα δεδομένα από τη γραμμική εξίσωση Freundlich.

Η μη γραμμική εξίσωση Freundlich, (εξίσωση 7.5) περιγράφει την αντιστρέψιμη και πολυστοιβαδική προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες:

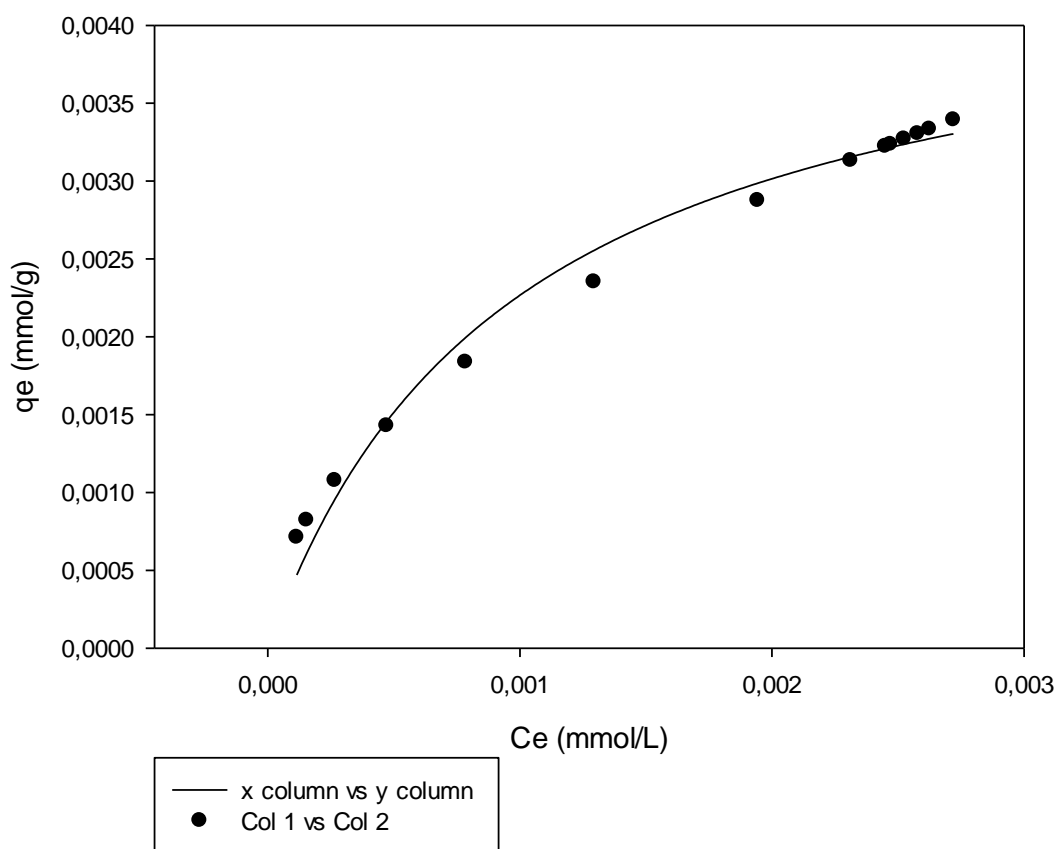
$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Εξ. 7.5})$$

Όπου  $K_F$  και  $n$  περιγράφουν την προσροφητική ικανότητα και ένταση αντίστοιχα.

Όπως και προηγουμένως, τα δεδομένα επεξεργάστηκαν στο SigmaPlot για να δειχθεί αν προσεγγίζονται καλύτερα από την μη γραμμική εξίσωση Freundlich, και κατασκευάστηκε η γραφική παράσταση  $C_e$ -  $q_e$ .



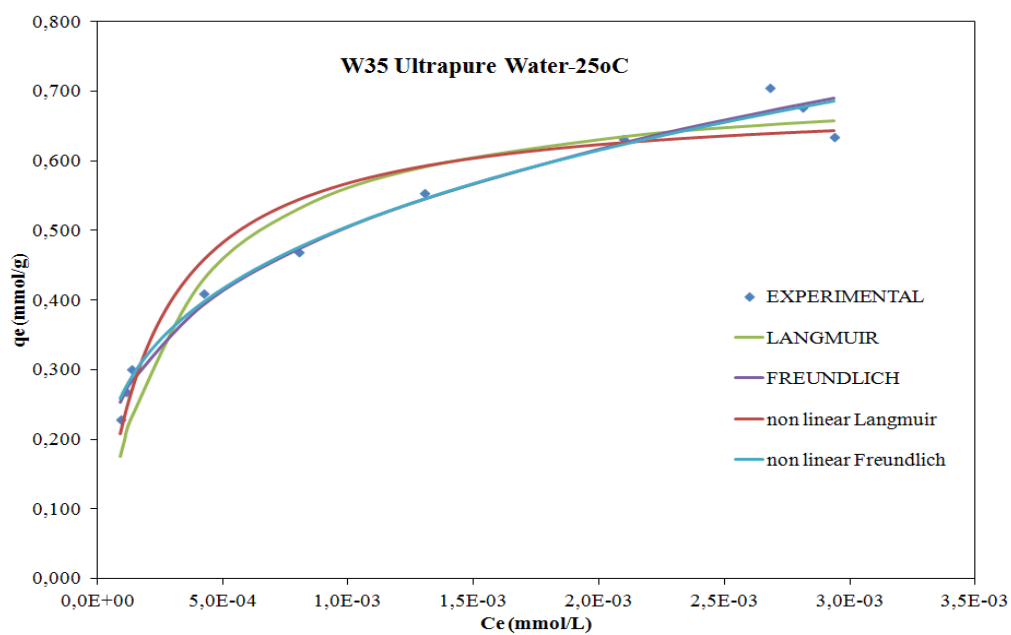
Μέσω του SigmaPlot υπολογίστηκε το  $R^2$ , το  $a$ , και το  $b$  της εξίσωσης.



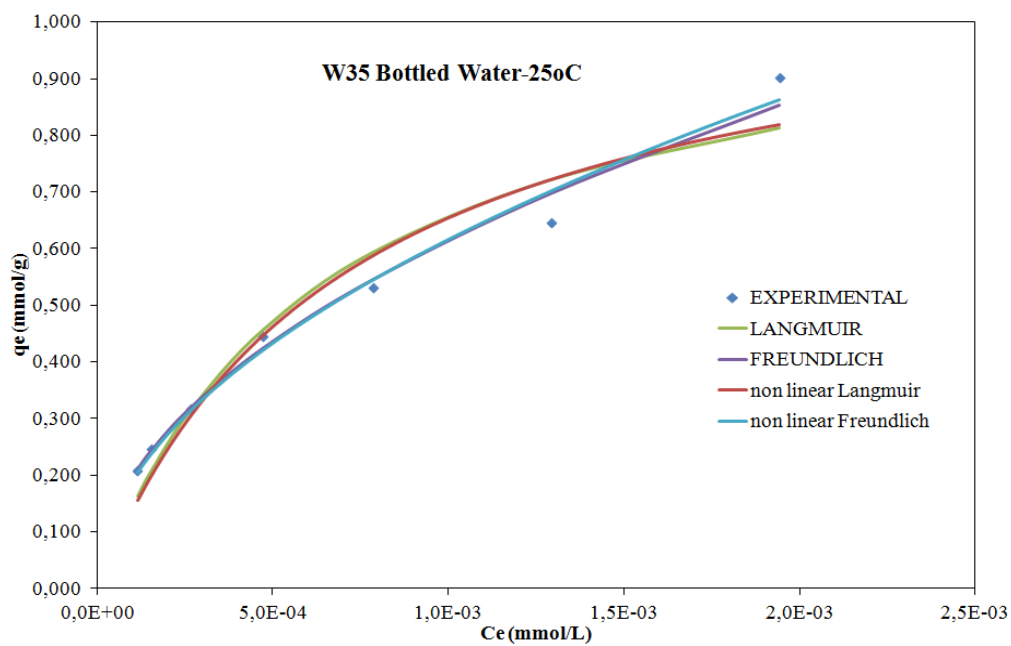
Σχήμα 7.8: Γραφική παράσταση  $C_e$ - $q_e$  όπως προέκυψε από το SigmaPlot.

Παρακάτω φαίνονται οι γραφικές παραστάσεις έτσι όπως προέκυψαν μετά την μη γραμμική παλινδρόμηση για τα μη γραμμικά μοντέλα, και τη γραμμική παλινδρόμηση για τα γραμμικά μοντέλα.

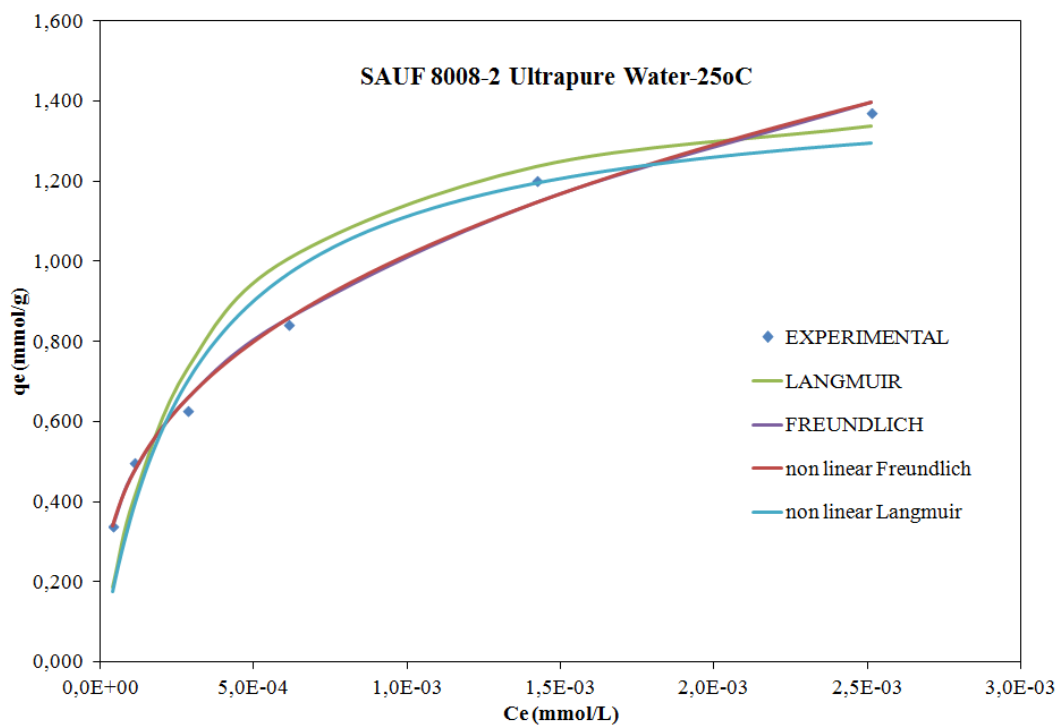




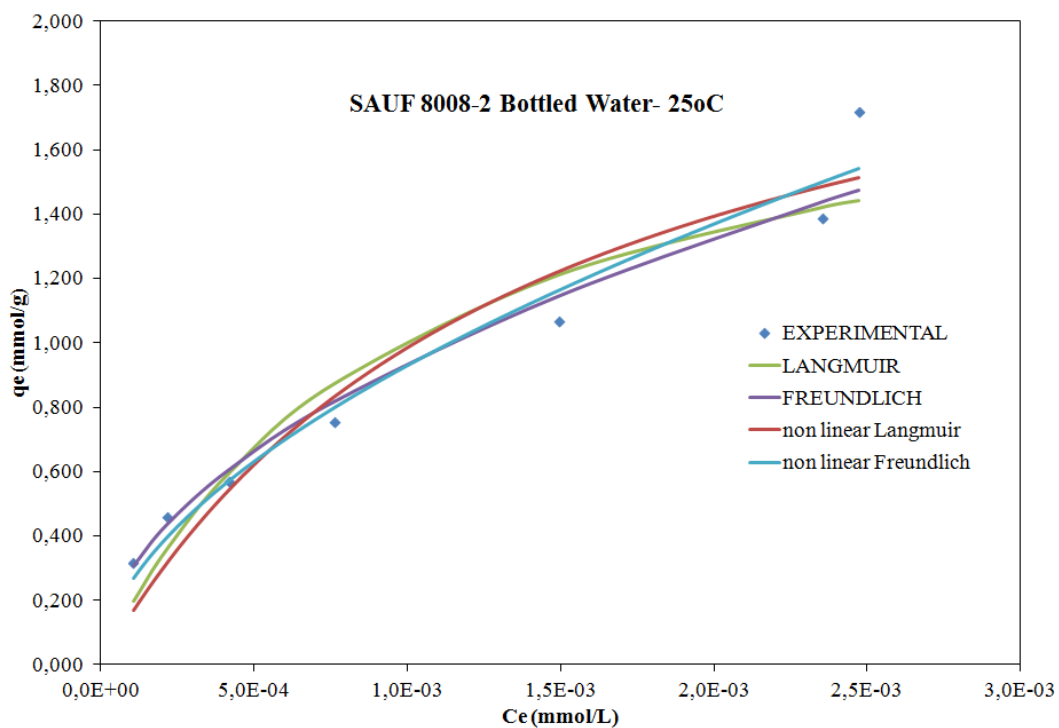
Σχήμα 7.9: Γραφική παράσταση  $C_e$ - $q_e$  για τον ενεργό άνθρακα W35 σε υπερκάθαρο νερό.



Σχήμα 7.10: Γραφική παράσταση  $C_e$ - $q_e$  για τον ενεργό άνθρακα W35 σε εμφιαλωμένο νερό.



Σχήμα 7.11: Γραφική παράσταση  $C_e$ - $q_e$  για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 σε υπερκάθαρο νερό.



Σχήμα 7.12: Γραφική παράσταση  $C_e$ - $q_e$  για τον άνθρακα SAUF 8008-2 σε εμφιαλωμένο νερό.



Παρακάτω φαίνονται οι παράμετροι  $R^2$ ,  $q_m$ ,  $K_L$ ,  $n$  και  $K_F$ , όπως υπολογίστηκαν από τις γραμμικές και μη γραμμικές εξισώσεις Langmuir και Freundlich, για το υπερκάθαρο νερό (Ultrapure Water) και το εμφιαλωμένο νερό (Bottled Water).

		LANGMUIR linear			FREUNDLICH linear	
	$R^2$	$q_m$ (mmol/g)	$K_L$ (L/mmol)	$R^2$	$n$	$K_F$
W35, Ultrapure Water	0,99	0,7	3460,8	0,98	3,44	3,77
W35, Bottled Water	0,94	1,1	1536,8	0,99	2,03	18,56
SAUF 8008-2, UW	0,98	1,5	3339,0	1,00	2,89	11,06
SAUF 8008-2 BW	0,89	2,0	983,4	0,98	2,00	29,83

Πίνακας 7.1: Παράμετροι των γραμμικών μοντέλων Langmuir και Freundlich.

Μετά τα αποτελέσματα των γραμμικών εξισώσεων Langmuir και Freundlich, παρατηρείται ότι η εξίσωση Freundlich παρουσιάζει τις καλύτερες τιμές για το  $R^2$  συγκριτικά με την εξίσωση Langmuir. Οι καλύτερες τιμές του  $R^2$  της εξίσωσης Freundlich παρουσιάζονται για τον ενεργό άνθρακα W35 (0,99) σε εμφιαλωμένο νερό και για τον άνθρακα SAUF 8008-2 σε υπερκάθαρο νερό (1,00).

Για την εξίσωση Langmuir, παρατηρείται ότι ο ενεργός άνθρακας SAUF 8008-2 σε εμφιαλωμένο νερό παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή για το  $q_m$  (2,0 mmol/g), που είναι η παράμετρος που σχετίζεται με την προσροφητική ικανότητα του προσροφητή. Την μικρότερη προσροφητική ικανότητα σύμφωνα με τα αποτελέσματα έχει ο άνθρακας W35 (0,7 mmol/g) σε υπερκάθαρο νερό.

Οι ενεργοί άνθρακες W35 και SAUF 8008-2 σε υπερκάθαρο νερό, παρουσιάζουν πολύ κοντινές τιμές όσον αφορά το  $K_L$ , 3460,8 L/mmol και 3339,0 L/mmol αντίστοιχα, η οποία παράμετρος σχετίζεται με την ενέργεια του συστήματος της προσρόφησης.

Για την εξίσωση Freundlich, ο άνθρακας W35 σε υπερκάθαρο νερό παρουσιάζει το μεγαλύτερο  $n$  (3,44), το οποίο δείχνει την προσροφητική ένταση. Αντίθετα την μικρότερη τιμή στο  $n$  παρουσιάζει ο άνθρακας SAUF 8008-2 σε εμφιαλωμένο νερό (2,00).



Ο προσροφητής SAUF 8008-2 σε εμφιαλωμένο νερό, για την γραμμική εξίσωση Freundlich παρουσιάζει το μεγαλύτερο  $K_F$  (29,83), το οποίο αντιπροσωπεύει την προσροφητική ικανότητα. Αρκετά μικρότερη τιμή του  $K_F$  παρουσιάζει ο W35 σε υπερκάθαρο νερό (3,77).

Συγκρίνοντας τα γραμμικά μοντέλα Langmuir και Freundlich μεταξύ τους συμπεραίνεται ότι το γραμμικό μοντέλο Freundlich είναι το πιο αξιόπιστο.

		LANGMUIR non linear			FREUNDLICH non linear	
	$R^2$	$q_m$ (mmol/g)	$K_L$ (L/mmol)	$R^2$	$n$	$K_F$
W35, Ultrapure Water	0,94	0,69	4619,9	0,98	3,54	3,56
W35, Bottled Water	0,94	1,12	1416,8	0,98	1,97	20,39
SAUF 8008-2, UW	0,92	1,46	3254,6	0,99	2,89	11,10
SAUF 8008-2 BW	0,92	2,38	704,3	0,96	1,79	44,46

Πίνακας 7.1: Παράμετροι των μη γραμμικών μοντέλων Langmuir και Freundlich.

Αφού μελετήθηκαν και οι μη γραμμικές εξισώσεις, παρατηρείται ότι η εξίσωση Freundlich παρουσιάζει τις καλύτερες τιμές για το  $R^2$  συγκριτικά με την εξίσωση Langmuir, το οποίο ισχύει και για τις γραμμικές εξισώσεις Langmuir και Freundlich. Η καλύτερη τιμή του  $R^2$  της εξίσωσης Freundlich παρουσιάζεται για τον ενεργό άνθρακα SAUF 8008-2 σε υπερκάθαρο νερό (0,99).

Όπως και προηγουμένως παρατηρήθηκε στη γραμμική εξίσωση Langmuir έτσι και τώρα παρατηρείται ότι ο ενεργός άνθρακας SAUF 8008-2 σε εμφιαλωμένο νερό παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή για το  $q_m$  (2,38 mmol/g). Αντίθετα, την μικρότερη τιμή του  $q_m$  σύμφωνα με τα αποτελέσματα έχει ο άνθρακας W35 σε υπερκάθαρο νερό (0,69 mmol/g).

Ο άνθρακας W35 σε υπερκάθαρο νερό, παρουσιάζει την μεγαλύτερη τιμή για το  $K_L$  (4619,9 L/mmol), το οποίο σχετίζεται με την ενέργεια του συστήματος της προσρόφησης. Πολύ μικρότερη τιμή συγκριτικά με τον άνθρακα W35 σε υπερκάθαρο νερό, παρουσιάζει ο SAUF 8008-2 σε εμφιαλωμένο νερό (704,3 L/mmol).

Για την μη γραμμική εξίσωση Freundlich, συγκρίνοντας το  $n$ , ισχύει ότι και προηγουμένως στη γραμμική εξίσωση Freundlich, δηλαδή ο άνθρακας W35 σε



υπερκάθαρο νερό παρουσιάζει το μεγαλύτερο  $n$  (3,54). Αντίθετα την μικρότερη τιμή στο  $n$  παρουσιάζει ο άνθρακας SAUF 8008-2 σε εμφιαλωμένο νερό (1,79).

Ο προσροφητής SAUF 8008-2 σε εμφιαλωμένο νερό, για την μη γραμμική εξίσωση Freundlich παρουσιάζει το μεγαλύτερο  $K_F$  (44,46), το οποίο αντιπροσωπεύει την προσροφητική ικανότητα. Την μικρότερη τιμή του  $K_F$  παρουσιάζει ο W35 σε υπερκάθαρο νερό (3,56), που είναι πολύ μικρότερη από την τιμή  $K_F$  του SAUF 8008-2.

Συγκρίνοντας τα μη γραμμικά μοντέλα Langmuir και Freundlich μεταξύ τους φαίνεται ότι το μη γραμμικό μοντέλο του Freundlich είναι το πιο αξιόπιστο.

Συγκρίνοντας τα γραμμικά και τα μη γραμμικά μοντέλα Langmuir και Freundlich, φαίνεται ξεκάθαρα ότι το γραμμικό και το μη γραμμικό μοντέλο του Freundlich είναι πιο καλά και κυρίως το γραμμικό μοντέλο.



## ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Τα συμπεράσματα που βγήκαν κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων προσρόφησης είναι τα εξής :

- Η ικανότητα προσρόφησης  $q_i$  για τους ενεργούς άνθρακες W35 και SAUF 8008-2 έφτασε σε υψηλές τιμές από το πρώτο κιόλας λεπτό, και η ισορροπία της προσρόφησης επιτεύχθηκε πολύ γρήγορα, ενώ αντίθετα η ικανότητα προσρόφησης  $q_i$  για τους ενεργούς άνθρακες 1240EN, 1240W, 830W, και 830EN αυξήθηκε σταδιακά, σε αργό χρόνο, και η ισορροπία επιτεύχθηκε σε 30 ώρες. Το ίδιο παρατηρήθηκε και στις 3 ουσίες (φαινόλη, EE2, BPA).
- Παρατηρείται ελάχιστη μεταβολή του pH στο χρόνο που γίνεται η προσρόφηση.
- Δεν παρατηρείται μεταβολή της θερμοκρασίας κατά τη διεργασία της προσρόφησης.
- Σημαντικό ρόλο στην προσρόφηση παίζει η ανάδευση.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα που προέκυψαν όμως διεξήχθησαν και κάποια συμπεράσματα για την προσρόφηση ενδοκρινικών διαταρακτών σε ενεργό άνθρακα.

Το ποσό της προσροφημένης ουσίας φαίνεται πως επηρεάζουν :

- Η δομή και το είδος του άνθρακα. Κάθε άνθρακας παρουσίασε διαφορετικές προσροφητικές ικανότητες.
- Η συγκέντρωση του άνθρακα στο διάλυμα. Η συγκέντρωση ενεργού άνθρακα 100 mg/L στα διαλύματα ήτανε εν τέλει πολύ μεγάλη.
- Ο τύπος του ενδοκρινικού διαταράκτη ή ουσίας.



- Η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα.

Ακόμα διεξήχθησαν συμπεράσματα για την κινητική της προσρόφησης :

- Η κινητική προσρόφησης αποδίδεται καλύτερα με το μη γραμμικό μοντέλο δεύτερης τάξης. Εντούτοις έχει ερευνηθεί ότι γενικά η πειραματική καμπύλη ταιριάζει περισσότερο με την καμπύλη που προκύπτει από τη γραμμική εξίσωση δεύτερης τάξης.
- Επίσης καλή προσέγγιση στα πειραματικά δεδομένα φαίνεται να έχει το γραμμικό μοντέλο δεύτερης τάξης, ενώ και το μη γραμμικό μοντέλο πρώτης τάξης είναι ικανοποιητικό.
- Το γραμμικό μοντέλο πρώτης τάξης δεν έχει καθόλου καλή προσέγγιση στα πειραματικά δεδομένα.

Όσον αφορά τη θερμοδυναμική μελέτη:

- Το γραμμικό και το μη γραμμικό μοντέλο του Freundlich έχουν καλύτερη εφαρμογή σε σύγκριση με τα μοντέλα του Langmuir.
- Το γραμμικό μοντέλο του Freundlich είναι καλύτερο σε σχέση με το μη γραμμικό.

Προτάσεις για το μέλλον

Μελλοντικά προτείνεται να γίνει μελέτη της προσρόφησης και σε άλλους Ενδοκρινικούς Διαταράκτες, μιας και οι ουσίες αυτές είναι πολύ επικίνδυνες για την ανθρώπινη υγεία και γενικά για το περιβάλλον. Η προσρόφηση προτείνεται σαν διαδικασία απομάκρυνσης οργανικών ρύπων, αφού χαρακτηρίζεται καινοτόμος, χρησιμοποιείται ευρέως και δεν δημιουργεί τοξικό παραπροϊόν κατά την εφαρμογή της. Επίσης προτείνεται να μελετηθούν οι προσροφητικές ιδιότητες και άλλων



υλικών, όπως για παράδειγμα το biochar, το οποίο προέρχεται από καύση της βιομάζας και χρησιμοποιείται ως εδαφοβελτιωτικό.





## ΠΑΡΑΠΟΜΠΕΣ

### Ξένη Βιβλιογραφία

Birkett J., Lester J., Endocrine Disrupters in Wastewater and Sludge Treatment Processes, Lewis Publishers, 2003.

Chen X., Modeling of Experimental Adsorption Isotherm Data, Information 6,14-22, China, 2015.

Gardziella A., Pilato L., Knop A., Phenolic Resins: Chemistry, Applications Standardization, Safety and Ecology 2nd Completely Revised Edition, Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2000.

Ho Y., Isotherms for the Sorption of Lead onto Peat : Comparison of Linear and Non-Linear Methods, Polish Journal of Environmental Studies Vol.15 , No. 1 (2006), 81-86, Peking University, Beijing, 2005.

Ifelebuegu A., Removal of Steriod Hormones by Activated Carbon Adsorption-Kinetic and Thermodynamic Studies, Journal of Environmental Protection, 3, 469-475, UK, 2012.

Luo Y., Guo W., Ngo H., Nghiem L., Hai F., Zhang J., Liang S., Wang X., A Review on the Occurrence of Micropollutants in the aquatic environment and their fate and Removal during Wastewater Treatment, Science of the Environment 473-474, 619-641, 2014.

Richardson S. and Ternes T., Analytical Chemistry, Water Analysis: Emerging Contaminants and Current Issues, American Chemical Society, ACS Publications, 2014.

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



Schierow L., Lister S., Bisphenol A (BPA) in Plastics and Possible Human Health Effects, Congressional Research Service, 2010.

Tseng R., Wu P., Wu F., Juang R., A convenient method to determine kinetic parameters of adsorption processes by nonlinear regression of pseudo-*n*-th-order equation, Chemical Engineering Journal 237 153-161, Taiwan, 2014.

Wang S., Sun H., Tadè M.O., Adsorptive Remediation of environmental pollutants using novel grapheme-based nanomaterials, Chemical Engineering Journal 226 336-347, Curtin University, Perth, 2013.

## **Ελληνική Βιβλιογραφία**

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

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

Λαζαρίδης Μιχάλης, Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Αέρα, Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2012.

Οδηγία 2013/39/ΕΕ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου, της 12ης Αυγούστου 2013, Επίσημη Εφημερίδα αριθ. L 226 της 24/08/2013 σ. 0001 – 0017.

Παναγιώτου Φώτιος, Διπλωματική διατριβή: Φωτοκαλυτική Διάσπαση του Οιστρογόνου 17α – αιθινυλοιστραδιόλη (EE2) σε υδατικά διαλύματα, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2014.

Πελλέρα Φραντζέσκα Μαρία, Διπλωματική Εργασία: Προσρόφηση Cu(II) από υδατικό διάλυμα σε βιο-εξανθράκωμα (biochar) μετά από υδροθερμική επεξεργασία και πυρόλυση αγροβιομηχανικών αποβλήτων, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, 2010.



## **Διαδίκτυο**

duftstoffe.4haus.de

<http://www.epa.gov/ppcp/>