

ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ
Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**«ΕΞΥΓΙΑΝΣΗ ΥΠΟΓΕΙΩΝ ΥΔΑΤΩΝ ΜΕ ΧΡΗΣΗ
ΦΥΣΙΚΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΤΙΚΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»**

ΚΟΥΣΑΪΤΗ ΑΘΑΝΑΣΙΑ

ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗ ΕΠΙΤΡΟΠΗ

Ευάγγελος Γιδαράκος (επιβλέπων)

Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Γεώργιος Καρατζάς

ΧΑΝΙΑ 2009

“Λαχταρώ να επιτελέσω ένα σπουδαίο
και αξιοθαύμαστο έργο,
αλλά πρωταρχικό μου καθήκον είναι
να επιτελώ μικρά έργα
σαν να ήταν
σπουδαία και αξιοθαύμαστα”

HELEN KELLER
(1880-1968)

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους, που ο καθένας με τον δικό του τρόπο με βοήθησε στην εκπόνηση της εργασίας μου.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση του θέματος και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα πολύ ενδιαφέρον θέμα. Καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας μου είχαμε μια άψογη συνεργασία και ήταν πάντα ένας πρόθυμος και ανεκτίμητος καθοδηγητής.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω την υπογνώφια Διδάκτωρ του Πολυτεχνείου Κρήτης, κ. Μαρία Αϊβαλιώτη, η οποία με την πολύτιμη εμπειρία και καθοδήγησή της, βοήθησε σημαντικά στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας.

Επίσης, οφείλω να ευχαριστήσω το προσωπικό του εργαστηρίου «Διαχείρισης Τοξικών και Επικίνδυνων Αποβλήτων» για τη συνεργασία τους κατά την διάρκεια των πειραμάτων. Ευχαριστώ ιδιαίτερα, τον μεταπτυχιακό φοιτητή Παναγιώτη Παπούλια, ο οποίος βοήθησε με μεγάλη προθυμία στην πραγματοποίηση των πειραμάτων και η καθοδήγησή του ήταν πολύτιμη.

Καθοριστική για την ολοκλήρωση των αποτελεσμάτων της εργασίας ήταν και η βοήθεια της κ. Όλγας Παντελάκη, μέλος του εργαστηρίου «Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων» του Τμήματος Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης, η οποία πραγματοποίησε τις αναλύσεις της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής εσωτερικών πόρων των δειγμάτων.

Τέλος, ευχαριστώ τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον κ. Γεώργιο Καρατζά, καθηγητή και πρόεδρο του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και τον κ. Ευάγγελο Διαμαντόπουλο, επίσης καθηγητή του Τμήματος.

Ολοκληρώνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου, αλλά και τους συμφοιτητές μου, για την ηθική υποστήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια των σπουδών μου.

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να μελετηθεί η δυνατότητα ενός φυσικού προσροφητικού υλικού, της διατομικής γης, στην απομάκρυνση των πετρελαϊκών ρύπων BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes), MTBE (Methyl tert-Butyl Ether) και TAME (tert-Amyl Methyl Ether) από υπόγεια ύδατα, με σκοπό τη χρησιμοποίησή του ως πληρωτικό υλικό σε εφαρμογές διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων.

Για το σκοπό αυτό κατά την πειραματική εργασία χρησιμοποιήθηκε φυσική ακατέργαστη διατομική γη, καθώς και θερμικά τροποποιημένη διατομική γη στους 250, 350, 550, 750 και 1150° C, ώστε να μελετηθεί η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην απόδοση της προσρόφησης. Το φυσικό ακατέργαστο υλικό αναλύθηκε χημικά και εξετάστηκε, όπως και τα πέντε δείγματα διατομικής γης ως προς κάποια φυσικά χαρακτηριστικά τους (ειδική επιφάνεια, κατανομή εσωτερικών πόρων, pH, υγρασία και μέγεθος των σωματιδίων).

Μέσω των πειραμάτων κινητικής προσρόφησης, εκτιμήθηκε πως ο χρόνος επίτευξης ισορροπίας είναι 24 ώρες. Ακόμη τα αποτελέσματα των πειραμάτων της κινητικής της προσρόφησης, για τα έξι δείγματα διατομικής γης, εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και στο διασωματιακό μοντέλο διάχυσης. Διαπιστώθηκε ότι το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση BTEX, MtBE και TAME στα έξι δείγματα διατομικής γης, υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία: 20° C, δόση προσροφητικού: 2gr/ 40mL, συγκέντρωση κάθε συστατικού: 5mg/ L).

Από τα αποτελέσματα της ισορροπίας της προσρόφησης διαπιστώθηκε ότι το δείγμα διατομικής γης D550 παρουσίασε μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των ρύπων BTEX από το υδατικό διάλυμα. Αντίθετα, το δείγμα διατομικής γης D750 παρουσιάζει μεγάλη ικανότητα απομάκρυνσης του ρύπου MtBE. Τέλος ο ρύπος TAME απομακρύνθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό από το υδατικό διάλυμα όταν χρησιμοποιήθηκε επίσης το δείγμα D550.

Επιπλέον τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ισορροπίας της προσρόφησης, για τα δείγματα διατομικής γης, Draw και D550, εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα μοντέλα Freundlich, Langmuir και στο μοντέλο γραμμικής ισόθερμης. Διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Freundlich προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση BTEX, MtBE και TAME στα δύο δείγματα διατομικής γης, υπό συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας.

Γενικά, τα αποτελέσματα των πειραμάτων έδειξαν μια μειωμένη ικανότητα απομάκρυνσης του MtBE από τα υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης στα δείγματα της διατομικής γης. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι ο MtBE παρουσιάζει πολύ μεγάλη διαλυτότητα (42-54 g/L στους 20-25 °C) στην θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων, αλλά και μικρή συγγένεια-προτίμηση από τη διατομική γη.

Abstract

The aim of this thesis is to evaluate the efficiency of a natural adsorptive material, diatomaceous earth, in the adsorption of selected petroleum pollutants: MTBE (methyl tert-butyl ether), BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, m-,p-xylene, o-xylene) and TAME (tert-amyl butyl ether) from aqueous solutions, so as to be applied as a filling material in permeable reactive barriers.

For this aim, natural raw diatomaceous earth was used, as well as thermally modified diatomaceous earth at 250, 350, 550, 750 and 1150°C, in order to explore the influence of the thermal treatment on the adsorption capacity. The natural raw matter was analyzed chemically, as the other five treated samples of diatomaceous earth that were also examined for their natural characteristics (surface area, distribution of internal pores, pH and particle size).

The results of the kinetic experiments of adsorption, indicate that the required time for the achievement of equilibrium is 24 hours. These results were also examined for their fitting to the kinetic models of pseudo-first order, pseudo-second order and the intraparticle model of diffusion. It was concluded that the kinetic model of pseudo-second order fits better to the adsorption of BTEX, MtBE and TAME for all six samples of diatomaceous earth, at the particular experimental conditions (temperature: 20°C, dose of adsorbent: 2gr/40mL, pollutants concentration: 5mg/L).

The results of equilibrium of adsorption indicated that the sample of diatomaceous earth, D550, presented greater efficiency in the removal of pollutants BTEX from the aqueous solution. On the contrary, the sample of diatomaceous earth, D550 presents greater efficiency in their removal of the pollutant MtBE. Finally, pollutant TAME, was better removed from the aqueous solution when the sample D750 was also used.

Moreover the results of equilibrium experiments of adsorption for the Draw and D550 samples of diatomaceous earth were also examined as for their fitting to the models Freundlich, Langmuir and in the model of linear isothermal. It was realized that the Freundlich model fits better to the adsorption of BTEX, MtBE and TAME in both two samples of diatomaceous earth, under equilibrium conditions and steady temperature.

Finally, the experimental data showed a diminished efficiency in the removal of MtBE from aqueous solutions through adsorption at the diatomaceous earth samples. This is mainly due to the fact that MtBE has great solubility (42-54 g/L στους 20-25 °C) at the process temperature of the experiments, but also a small affinity-preference by the diatomaceous earth.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή	1
2. Εξεταζόμενοι Ρύποι	3
2.1 BTEX	3
2.1.1 Βενζόλιο	3
2.1.2 Τολουόλιο	7
2.1.3 Αιθυλο-βενζόλιο	11
2.1.4 Ξυλόλιο ή Ξυλένιο	14
2.2 MtBE	17
2.3 TAME	20
2.4 Απομάκρυνση από Υπόγεια Ύδατα	21
2.4.1 BTEX	21
2.4.2 MtBE	23
2.4.3 TAME	25
3. Προσρόφηση	26
3.1 Γενικά	26
3.2 Προσροφητικά Μέσα	26
3.3 Βασικές Αρχές της Προσρόφησης	27
3.4 Κατηγορίες Προσροφής	28
3.5 Ανάπτυξη των Ισόθερμων Προσρόφησης	29
3.5.1 Ισόθερμη Freundlich	30
3.5.2 Γραμμική Προσρόφηση	31
3.5.3 Ισόθερμη Langmuir	32
3.6 Κινητική της Προσρόφησης	34
4. Διατομής	37
4.1 Γενικά	37
4.2 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες	39
4.3 Χρήσεις	39
4.4 Επεξεργασία	40
4.4.1 Θερμική επεξεργασία	42
4.5 Δυνατότητα χρήσης ως προσροφητικό υλικό	45
5. Πειραματικό μέρος	55
5.1 Ρύποι	55
5.2 Προσροφητικό υλικό	55
5.2.1 Προετοιμασία προσροφητικού υλικού	55
5.2.2 Αναλύσεις ειδικής επιφάνειας	56
5.2.3 Κατανομή εσωτερικών πόρων	58
5.2.4 Χημική ανάλυση	61
5.2.5 Προσδιορισμός pH	62
5.2.6 Προσδιορισμός φυσικής υγρασίας	62
5.2.7 Προσδιορισμός μεγέθους σωματιδίων διατομικής γης	63
5.3 Πειραματική διαδικασία	63
5.3.1 Πειράματα κινητικής της προσρόφησης	64

5.3.2	Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης	65
5.3.3	Δειγματοληψία	66
5.3.4	Χημική ανάλυση	
5.3.4.1	Αρχή της αέριας χρωματογραφίας	66
5.3.4.2	Μικροεκχύλιση Στερεής φάσης (SPME)	69
6.	Αποτελέσματα και Σχολιασμός	71
6.1	Αποτελέσματα της Κινητικής της Προσρόφησης	71
6.1.1	Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα Draw	71
6.1.2	Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα D250	76
6.1.3	Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα D350	81
6.1.4	Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα D550	86
6.1.5	Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα D750	91
6.1.6	Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα D1150	96
6.1.7	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Κινητικής της Προσρόφησης	101
6.2	Αποτελέσματα των Πειραμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης	106
6.2.1	Πειράματα Ισορροπίας της Προσρόφησης για το δείγμα Draw	106
6.2.2	Πειράματα Ισορροπίας της Προσρόφησης για το δείγμα D550	111
6.2.3	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης	115
7.	Συμπεράσματα και Προτάσεις	118
7.1	Συμπεράσματα	118
7.2	Προτάσεις	119
8.	Βιβλιογραφία	120

1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, υπάρχει μία αυξημένη ανά τον κόσμο ανησυχία για την ευρέως διαδεδομένη ρύπανση του περιβάλλοντος. Το γεγονός αυτό, τυγχάνει μέγιστης προτεραιότητας σε κάθε κοινωνία, καθώς η απειλή της ρύπανσης του περιβάλλοντος αποτελεί απειλή και της δημόσιας υγείας.

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

Έτσι, παρά τους αυστηρούς κανονισμούς, που έχει θεσπίσει κάθε κοινωνία, λόγω της διαδεδομένης χρήσης τους, μεγάλη ποσότητα αυτών των οργανικών ενώσεων απελευθερώνεται στο έδαφος και στο υπόγειο νερό. Η παρουσία τους στα υδάτινα σώματα, που χρησιμοποιούνται ως δεξαμενές πόσιμου νερού (ποταμοί, λίμνες ή υπόγεια νερά), προκαλεί ανησυχία για τις επιπτώσεις στους τελικούς χρήστες και στην υδρόβια ζωή.

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

Συγκεκριμένα, η εξυγίανση των υπογείων υδάτων από πετρελαϊκούς ρύπους, όπως το BTEX (Benzene, Toluene, Ethyl-benzene, Xylenes) , το MtBE (Methyl tert-Butyl Ether) και το TAME (tert -Amyl Methyl Ether), έχει μελετηθεί ευρέως και διάφορες διεργασίες έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς, συμπεριλαμβανομένης της βιοεξυγίανσης-βιοαποδόμησης, της εξάτμισης, της οξείδωσης, καθώς επίσης και της προσρόφησης. Παρόλα αυτά, στην πράξη, η εφαρμογή αυτών των διεργασιών απομάκρυνσης των ρύπων, σε μεγάλη κλίμακα, παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που αφορούν κυρίως στην αποδοτικότητα και στις δαπάνες.

Η διεργασία της προσρόφησης είναι μια από τις πιο διαδεδομένες μεθόδους “καθαρισμού” των υδάτων. Τα περισσότερα προσροφητικά υλικά που χρησιμοποιούνται μέχρι σήμερα είναι υλικά με μεγάλο πορώδες και μεγάλη εξωτερική ειδική επιφάνεια. Ο ενεργός άνθρακας και διάφορα συνθετικά υλικά καθιστούν, πολλές φορές, τη συγκεκριμένη μέθοδο επεξεργασίας ιδιαίτερα δαπανηρή ειδικά σε εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Ακόμη οι ενεργοί άνθρακες θεωρούνται ακριβό υλικό και έχουν επίσης ένα υψηλό κόστος αναγέννησης/επανενεργοποίησης. Επομένως, η

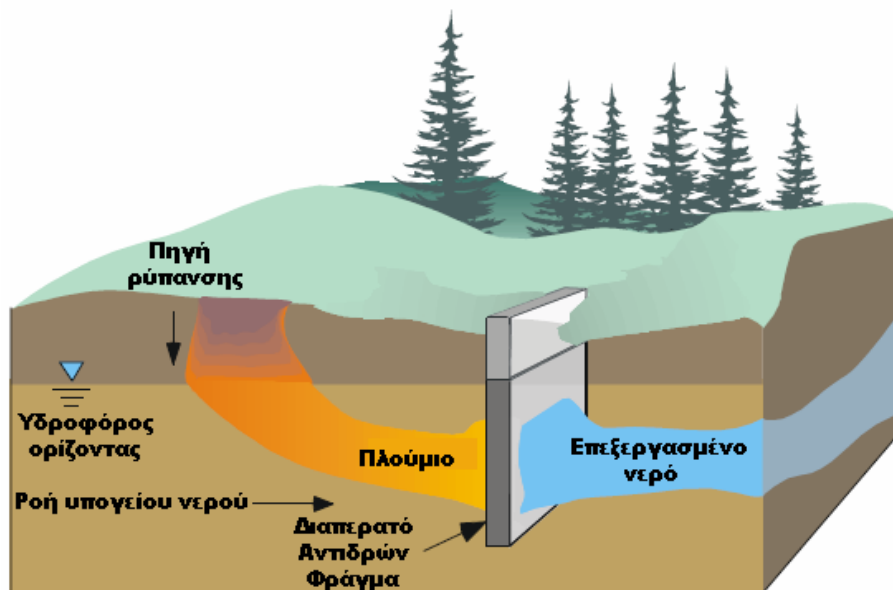
έρευνα έχει στραφεί στην εύρεση νέων, κατά προτίμηση φυσικών, άφθονων και φτηνών υλικών για την αντικατάστασή του.

Ένα από αυτά τα φυσικά υλικά, στο οποίο έχει δοθεί έμφαση είναι η διατομική γη. Οι διατομίτες έχουν υψηλό πορώδες, υψηλή απορροφητικότητα και έχουν εξαιρετικές διηθητικές ιδιότητες, γεγονός που τους καθιστά ικανούς για την χρήση τους ως προσροφητικό υλικό.

Η μέθοδος της προσρόφησης μπορεί να εφαρμοστεί είτε in-situ (με χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων) είτε ex-situ. Είναι σχετικά απλή (έναντι άλλων) και μπορεί να επιτύχει αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις απομάκρυνσης.

Η χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων αποτελεί μια αναπτυσσόμενη τεχνολογία εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υπογείου νερού. Τα φράγματα αυτά τοποθετούνται κάτω από το έδαφος ως αντικαταστάσιμες κατασκευές, σε διάταξη κάθετη στην κατεύθυνση ροής του ρυπασμένου ύδατος και εκμεταλλευόμενο τη φυσική υπόγεια ροή, το νερό εξυγιαίνεται παθητικά, χωρίς να απαιτείται καμία επιπλέον προσθήκη ενέργειας στο σύστημα. Τα φράγματα αυτά έχουν πληρωθεί με το εκάστοτε αντιδρών υλικό, το οποίο έχει τη δυνατότητα να αποδομεί, να μετατρέπει ή να ακινητοποιεί τους ρύπους, καθώς το υπόγειο νερό ρέει διαμέσου αυτής της διάταξης.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να καθοριστεί η ικανότητα της διατομικής γης ως φυσικού προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση των πετρελαϊκών ρύπων BTEX, MtBE και TAME από υδατικό διάλυμα μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου.



Εικόνα 1: Τυπική διάταξη Διαπερατού Αντιδρώντος Φράγματος, [50]

2. Εξεταζόμενοι ρύποι

2.1 BTEX

Το BTEX αποτελεί αρκτικόλεξο για τις ουσίες βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλο-βενζόλιο και ξυλόλιο (Benzene, Toluene, Ethyl-benzene, Xylenes). Οι ενώσεις αυτές αποτελούν μονοκυκλικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες (VOCs) και βρίσκονται σε παράγωγα του πετρελαίου όπως η βενζίνη [51]. Οι ουσίες αυτές είναι εξαιρετικά πτητικές, υδατοδιαλυτές και παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα.

Οι ενώσεις BTEX ευθύνονται για τη ρύπανση του εδάφους και των υπόγειων υδάτων κοντά σε μονάδες παραγωγής πετρελαίου και φυσικού αερίου από υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης (Underground Storage Tanks - USTs) ή υπέργειες δεξαμενές αποθήκευσης (Above-ground Storage Tanks - ASTs) που περιέχουν βενζίνη ή άλλα πετρελαιοειδή. Επίσης συχνό είναι και το φαινόμενο της ρύπανσης του υπόγειου υδροφορέα και από διαρροές πρατηρίων βενζίνης.

Ο όρος 'Total BTEX', προσδιορίζει το άθροισμα των συγκεντρώσεων του κάθε ένα από τα συστατικά του BTEX και χρησιμοποιείται για να αξιολογηθεί ο σχετικός κίνδυνος ή η σοβαρότητα της ρύπανσης σε περιοχές διαρροής οργανικών υδρογονανθράκων και να εκτιμηθεί η ανάγκη της αποκατάστασης των χώρων αυτών.

2.1.1 Βενζόλιο

Το βενζόλιο είναι μια οργανική χημική ένωση με μοριακό τύπο C_6H_6 και ανήκει στους οργανικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες. Είναι διάφανο και πολύ εύφλεκτο υγρό, με χαρακτηριστική οσμή και σχετικά υψηλό σημείο τήξης, [50]. Το βενζόλιο είναι γνωστή καρκινογόνος ουσία, και παρόλο που δε χρησιμοποιείται πλέον ως πρόσθετο της βενζίνης και του αργού πετρελαίου, αποτελεί σημαντικό βιομηχανικό διαλύτη και χρησιμοποιείται στη παραγωγή φαρμάκων, πλαστικών, καουτσούκ και χρωμάτων.

Ιστορία

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

Δομή

Ο μοριακός τύπος του βενζολίου (C_6H_6) αποτελούσε μυστήριο για αρκετό καιρό αφότου ανακαλύφθηκε, αφού δεν υπήρχε εξήγηση για τον αριθμό ατόμων άνθρακα και υδρογόνου.

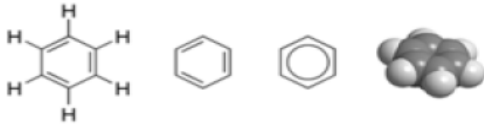
Ο χημικός Friedrich August Kekule ήταν ο πρώτος που φαντάστηκε τη δομή του, δηλαδή την εναλλαγή της θέσης των διπλών δεσμών μεταξύ ατόμων άνθρακα το 1890. Με τη βοήθεια ακτινών X ανακαλύφθηκε αργότερα, πως όλοι οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων άνθρακα έχουν το ίδιο μήκος, ενώ είναι γνωστό, πως ο απλός δεσμός είναι μεγαλύτερος από το διπλό δεσμό. Ενώ η απόσταση ανάμεσα σε δύο ενωμένα άτομα του βενζολίου είναι μεγαλύτερη από αυτή του διπλού δεσμού και ταυτόχρονα μικρότερη του μονού δηλαδή έχουμε την περίπτωση της ηλεκτρονιακής μετακίνησης (electron delocalization).

Η κυκλική φύση του βενζολίου επιβεβαιώθηκε τελικά από την κρυσταλλογράφο Kathleen Lonsdale.

Παραγωγή

Το βενζόλιο παράγεται από εκρήξεις ηφαιστειών και πυρκαγιές δασών και είναι ακόμη ένα συστατικό του καπνού των τσιγάρων. Μέχρι το Β' Παγκόσμιο Πόλεμο, το βενζόλιο αποτελούσε παραπροϊόν στη βιομηχανία σιδήρου και χάλυβα. Όμως, μετά το 1950, η παραγωγή του βενζολίου από το πετρέλαιο ήταν αναγκαία καθώς χρησιμοποιούνταν ευρέως στη βιομηχανία πλαστικών.

Σήμερα, σημαντικές ποσότητες βενζολίου προέρχονται από τη βιομηχανία πετροχημικών, με μόνο ένα κλάσμα να παράγεται από τον άνθρακα καθώς το βενζόλιο αποτελεί προϊόν ατελούς καύσης οποιουδήποτε υλικού που περιέχει άνθρακα. Ακόμη αποτελεί ένα κύριο συστατικό των προϊόντων που προέρχονται από την καύση του πολυβινυλοχλωριδίου (PVC)

Βενζόλιο	
	
Μοριακός Τύπος	C ₆ H ₆
Μοριακό Βάρος	78.1121 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.8786 g/cm ³ , liquid
Σημείο τήξης	5.5 °C (278.6 K)
Σημείο βρασμού	80.1 °C (353.2 K)
Διαλυτότητα στο ύδωρ	1.79 g/L (25 °C)
Ιξώδες	0.652 cP at 20 °C
Σταθερά Henry	0.55 kPam ³ /mol (25°C)
Τάση ατμών	95.2 mm Hg (20°C)
Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού	2.13 logK _{ow} (20°C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
	Καρκινογενές
	Μεταλλαξιγόνο
	Τοξικό
NFPA 704	
Σημείο ανάφλεξης	-11°C
Σημείο αυτανάφλεξης	561 °C

Πίνακας 2.1: Βασικές Ιδιότητες Βενζολίου (Benzene), [52]

Χρήσεις

Από το 19ο αιώνα έως και τις αρχές του 20ου αιώνα, το βενζόλιο χρησίμευε ως aftershave, εξαιτίας της ευχάριστης μυρωδιάς του.

Πριν από τη δεκαετία του 1920, το βενζόλιο χρησιμοποιούνταν συχνά ως βιομηχανικός διαλύτης, ειδικά για τον καθαρισμό των μετάλλων. Όταν όμως διαπιστώθηκε η τοξικότητά του, το βενζόλιο αντικαταστάθηκε από άλλους διαλύτες, όπως το τολουόλιο, το οποίο έχει παρόμοιες φυσικές ιδιότητες, αλλά δεν ήταν καρκινογόνο.

Μετά το 1920, χρησιμοποιήθηκε όχι μόνο στη βιομηχανία, αλλά και στην παρασκευή του πρώτου καφέ decaffeinate. Όμως, οι προφανείς παρενέργειές του, οδήγησαν στην αντικατάστασή του και στις δύο περιπτώσεις.

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

Τέλος, ως πρόσθετο της βενζίνης, το βενζόλιο αυξάνει τον αριθμό των οκτανίων, όμως η πιθανότητα να βρεθεί μέσω του καυσίμου στο υπόγειο νερό, οδήγησε τις Ηνωμένες Πολιτείες, καθώς και την Ευρωπαϊκή Ένωση να θεσπίσουν αυστηρότερους νόμους, μειώνοντας τη συγκέντρωση βενζολίου στη βενζίνη στο 1%. Όμως, ο αυξανόμενος κίνδυνος της ρύπανσης των υπογείων νερών οδήγησε στη θέσπιση νέων κανονισμών στις ΗΠΑ με σκοπό να μειωθεί η περιεκτικότητα του βενζολίου στη βενζίνη στο ποσοστό του 0,62% μέχρι το 2011, [52].

Επιπτώσεις στην υγεία

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

Η χειρότερη επίπτωση εξαιτίας συνεχούς έκθεσης σε βενζόλιο είναι η αναιμία, αφού μπορεί να προκαλέσει μείωση ερυθρών αιμοσφαιρίων. Μπορεί επίσης να καταστρέψει το μυελό των οστών, να εξασθενήσει το ανοσοποιητικό σύστημα και υπάρχουν ενδείξεις ότι επιδρά και στη γονιμότητα των γυναικών.

Το Υπουργείο Υγείας των Η.Π.Α. (D.H.H.S.) χαρακτηρίζει το βενζόλιο ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο, καθώς συνεχή έκθεση σε αέρα, που περιέχει υψηλά επίπεδα βενζολίου, μπορεί να προκαλέσει λευχαιμία.

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

Σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (U.S. Environmental Protection Agency - E.P.A.), το μέγιστο επιτρεπτό όριο βενζολίου στο πόσιμο νερό είναι 5 $\mu\text{g/l}$ (0.005 mg/l).

Με βάση ακόμη την ποσότητα των πιθανών καρκινογόνων ουσιών που μπορεί να περιέχεται στο νερό και το οποίο προορίζεται για δημόσια κατανάλωση η E.P.A. έχει θεσπίσει ένα μέγιστο όριο συγκέντρωσης αυτών των ουσιών, γνωστό ως MCLs (Maximum Contaminant Levels). Για το βενζόλιο, με παραδοχή ότι καταναλώνεται για πόση, 2 λίτρα νερού ανά ημέρα κατά τη διάρκεια ζωής 70 ετών, ότι λιγότερα από 100 άτομα στο ένα εκατομμύριο ανθρώπους που εκτίθενται θα εμφανίσουν περιπτώσεις καρκίνου, [53].

Επίσης, για τον εισπνεόμενο αέρα η αμερικανική Υπηρεσία Ασφάλειας και Υγείας (OSHA) έχει θέσει ως επιτρεπτό όριο έκθεσης το 0,5 ppm για 8ωρη παραμονή στο χώρο εργασίας, για 40 ώρες την εβδομάδα, [52].

Υπάρχουν αρκετά παραδείγματα για τη ρύπανση τόσο νερού όσο και εδάφους από βενζόλιο. Συγκεκριμένα το 2005, υπήρξε διαρροή βενζολίου στον ποταμό Songhua της Κίνας, έπειτα από έκρηξη σε διυλιστήριο (China National Petroleum Corporation - CNPC). Ο ποταμός αυτός τροφοδοτούσε με πόσιμο νερό την πόλη Χαρμπίν με πληθυσμό σχεδόν εννέα εκατομμυρίων ανθρώπων, [52].

2.1.2 Τολουόλιο

Το Τολουόλιο (Toluene), γνωστό επίσης ως μεθυλοβενζόλιο, είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, σχεδόν αδιάλυτος στο νερό, με χαρακτηριστική οσμή. Χρησιμοποιείται ευρέως ως βιομηχανική πρώτη ύλη αλλά και ως διαλύτης, [54].

Ιστορία

Το όνομα Τολουόλιο αρχικά προσδιόριζε την αρωματική ουσία που προέρχεται από το δέντρο «Myroxylon balsam» και από το οποίο απομονώθηκε η συγκεκριμένη ουσία για πρώτη φορά. Το όνομά του εμπνεύσθηκε ο Jöns Jakob Berzelius, [54].

Χημικές ιδιότητες

Το Τολουόλιο αντιδρά ως απλός αρωματικός υδρογονάνθρακας, ως ηλεκτρονιόφιλος αρωματικός υποκαταστάτης. Η μεθυλομάδα είναι περίπου 25 φορές πιο δραστική από το απλό Βενζόλιο σε παρόμοιες αντιδράσεις. Σε περίπτωση νιτροποίησης του, δίνει τα όρθο- και πάρα- νιτρο-τολουόλιο ισομερή, ενώ σε περίπτωση θέρμανσης του προκύπτει το δι-νιτρο-τολουόλιο και τελικά το τρι-νιτρο-τολουόλιο, το οποίο ονομάζεται ‘εκρηκτική τρινιτροτολουόλη’ (explosive trinitrotoluene – TNT) και αποτελεί εκρηκτική ύλη, [54].

Παραγωγή

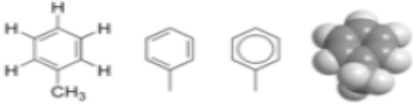
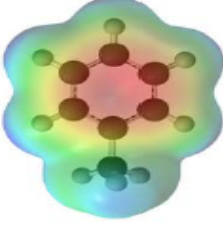
Το τολουόλιο εμφανίζεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο αργό πετρέλαιο και παράγεται συνήθως μέσω των διαδικασιών διύλισης της βενζίνης, πυρόλυσης του αιθυλενίου ή κατά την παραγωγή οπτάνθρακα.

Χρήσεις

Το Τολουόλιο αποτελεί κοινό διαλύτη για χρώματα, πλαστικό, μελάνι εκτύπωσης, κόλλες, δέρματα και άλλα χημικά παράγωγα. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή του αφρού της πολυουρεθάνης, φαινολών και όπως ήδη αναφέρθηκε στην παραγωγή της εκρηκτικής τρινιτροτολουόλης (TNT).

Όπως το βενζόλιο, έτσι και το τολουόλιο μπορεί να αυξήσει τα οκτάνια σε καύσιμα μηχανών εσωτερικής καύσης. Για παράδειγμα, στη δεκαετία του 1980 συγκέντρωση τολουολίου 86% κατ 'όγκο χρησιμοποιήθηκε από τη Honda για να τροφοδοτήσει όλα τα turbo αγωνιστικά αυτοκίνητα της Φόρμουλα 1.

Το υπόλοιπο 14% πληρώθηκε με n-επτάνιο για το περιορισμό της κατανάλωσης καυσίμων, [54].

Τολουόλιο	
	
	
Μοριακός Τύπος	$C_7H_8 (C_6H_5CH_3)$
Μοριακό Βάρος	92.14 g / mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.8669 g/cm ³ , liquid
Σημείο τήξης	-93 ° C
Σημείο βρασμού	110.6 ° C
Διαλυτότητα στο ύδωρ	0.053 g/100 mL (20-25 ° C)
Ιξώδες	0.590 <u>cP</u> (20 ° C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
NFPA 704	
Σημείο ανάφλεξης	4°C

Πίνακας 2.2: Βασικές Ιδιότητες για το Τολουόλιο (Toluene), [54]

Τοξικότητα και μεταβολισμός

Η εισπνοή μικρών ποσοτήτων ατμών τολουολίου μπορεί να μην είναι τοξική, όμως σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί ναυτίες, ενώ συχνή και διαρκής εισπνοή του για μεγάλα χρονικά διαστήματα μπορεί να προκαλέσει μη αναστρέψιμες εγκεφαλικές βλάβες. Το τολουόλιο δεν εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα μόνο μέσω της εισπνοής, αλλά μπορεί και μέσω της επαφής του ανθρώπου με ρυπασμένο από τολουόλιο έδαφος ή μέσω της πόσης ρυπασμένου νερού, [54].

Για αυτό το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις τολουολίου για το πόσιμο νερό είναι 0.8 mg/l. Επίσης, σύμφωνα με την E.P.A., η συγκέντρωση αναφοράς (RfC) για το τολουόλιο είναι 0,4 mg/m³, βασισμένο σε νευρολογικά αποτελέσματα στους ανθρώπου και η δόση αναφοράς (RfD) είναι 0,2 mg/kg/d (mg ουσίας/kg σώματος/d), βασισμένο στις αλλαγές στο βάρος συκωτιού και νεφρών στους αρουραίους, [55].

Η τοξικότητα του τολουολίου μπορεί να εξηγηθεί κυρίως από τον μεταβολισμό του. Η πολύ μικρή διαλυτότητα του τολουολίου στο νερό επηρεάζει και το μεταβολισμό του στο ανθρώπινο σώμα, αφού δεν μπορεί να εξαχθεί από αυτό μέσω των ούρων ή των κοπράνων ή του ιδρώτα. Θα πρέπει να μεταβολιστεί προκειμένου να μπορεί να αποβληθεί. Επομένως, κατά το μεταβολισμό του, 95% οξειδώνεται σε βενζοϊκή αλκοόλη (benzyl alcohol), ενώ το υπόλοιπο 5% είναι υπεύθυνο για τις σοβαρές βλάβες των κυττάρων.

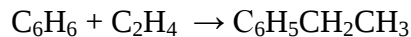
Συχνά, όταν εκτίθεται ένας οργανισμός σε τολουόλιο γίνεται σε συνδυασμό με έκθεση και σε άλλες χημικές ουσίες ταυτόχρονα και συνήθως με το βενζόλιο. Αυτό συμβαίνει διότι το βενζόλιο μεταβολίζεται από τα ίδια ένζυμα με το τολουόλιο σε κάποιο βαθμό, [56].

Σοβαρές επιπτώσεις μπορεί να προκληθούν στη σωματική υγεία από την εισπνοή τολουολίου. Η μακροχρόνια έκθεση συνδέεται συχνά με δυσλειτουργία του οπτικού νεύρου, εγκεφαλικές βλάβες και προβλήματα στο νευρικό σύστημα των εμβρύων. Φυσικά, όσο πιο γρήγορα αποβάλλεται το τολουόλιο από τον οργανισμό τόσο λιγότερο κακό προκαλεί, [20].

2.1.3 Αιθυλο-βενζόλιο

Το Αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl benzene) αποτελεί μία οργανική ένωση με χημικό τύπο $C_6H_5CH_2CH_3$ και είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, διάφανος, σχετικά αδιάλυτος στο νερό με χαρακτηριστική οσμή, ενώ χρησιμοποιείται κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία.

Συνήθως, ακόμη και σε μικρές ποσότητες αργού πετρελαίου, το αιθυλοβενζόλιο μπορεί να παράγεται σε μεγάλες ποσότητες μέσω του συνδυασμού βενζολίου και αιθυλενίου, λαμβάνοντας χώρα η εξής χημική αντίδραση:



Ιστορία

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

Χημικές ιδιότητες

Το αιθυλο-βενζόλιο είναι ένα εύφλεκτο και εκρηκτικό υγρό, οι ατμοί του είναι βαρύτεροι από τον αέρα, ενώ σε υγρή μορφή, επιπλέει στην επιφάνεια του νερού και μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη και φωτιά. Σε ανάφλεξη, μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς και να απελευθερώσει τοξικά αέρια, ενώ μπορεί και να αντιδράσει με οξειδωτικά υλικά. Είναι διαλυτό σε αλκοόλ και αιθέρες, εξατμίζεται σε θερμοκρασία δωματίου και καίγεται εύκολα. Επίσης, απαντάται κυρίως ως ατμός, αφού μεταφέρεται εύκολα στον αέρα από το νερό και το έδαφος, [57].

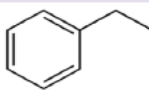
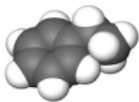
Χρήσεις

Το αιθυλο-βενζόλιο χρησιμοποιείται στην παραγωγή στυρενίου και συνθετικών πολυμερών. Χρησιμοποιείται επίσης ως διαλύτης και ως συστατικό της ασφάλτου, συνθετικών ελαστικών, καυσίμων, χρωμάτων, μελανιών και του καπνού των τσιγάρων. Επιπλέον, αποτελεί συστατικό άλλων χημικών, όπως η ακετοφαινόλη, το δι-αιθυλο-βενζόλιο, τα θειικά οξέα του αιθυλο-βενζολίου και της άλφα-μεθυλο-βενζοϊκής αλκοόλης.

Παραγωγή

Το αιθυλοβενζόλιο παράγεται είτε από τα εργοστάσια, που το χρησιμοποιούν ως μέρος της παραγωγικής διαδικασίας τους, είτε από την λιθανθρακόπισσα και κυρίως από εγκαταστάσεις επεξεργασίας πετρελαίου. Αιθυλοβενζόλιο εκπέμπεται επίσης από ορισμένες περιοχές που βρίσκονται τοξικά απόβλητα.

Από φυσικές πηγές εμφανίζεται σε πίσσα άνθρακα και πετρελαίου ενώ στα μηχανοκίνητα οχήματα χρησιμοποιείται αιθυλοβενζόλιο ως υλικό πλήρωσης καυσίμου και έτσι απάγεται ως καυσάεριο από τις εξατμίσεις, [57].

Αιθυλο-βενζόλιο	
	
	
Μοριακός Τύπος	C ₈ H ₁₀
Μοριακό Βάρος	106.167 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.867 g/cm ³ , liquid
Σημείο τήξης	-95 °C (188 K)
Σημείο βρασμού	136 °C (409 K)
Διαλυτότητα στο ύδωρ	0.015 g/100 ml (20 °C)
Ιξώδες	0.669 cP (20 °C)
Σταθερά Henry	0.80 kPam ³ /mol (25°C)
Τάση ατμών	9.5 mm Hg (20°C)
Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού	3.15 logK _{ow} (20°C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
NFPA 704	
Σημείο ανάφλεξης	15-20 °C

Πίνακας 2.3: Βασικές Ιδιότητες για το ethyl-benzene (αιθυλο-βενζόλιο), [58]

Επιπτώσεις στην υγεία

Η έκθεση σε αιθυλο-βενζόλιο μπορεί να ερεθίσει τα μάτια, το συκώτι και το αναπνευστικό σύστημα. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλούνται ζαλάδες και λιποθυμίες, ενώ σε ακόμη υψηλότερα επίπεδα, μπορεί να προκαλέσει παράλυση και ενδεχομένως θάνατο. Υψηλή έκθεση σε αιθυλο-βενζόλιο μπορεί να προκαλέσει βλάβη του ήπατος.

Το αιθυλοβενζόλιο εισέρχεται στον οργανισμό άμεσα μέσω των πνευμόνων, καθώς εισπνέεται αέρα, που περιέχει την ουσία, ενώ αυτό συμβαίνει και μέσω της πεπτικής οδού από κατανάλωση φαγητού και ποτού. Στην υγρή φάση, μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό μέσω του δέρματος, ενώ κάτι παρόμοιο δεν γίνεται με τους ατμούς του αιθυλο-βενζολίου. Συνήθως, η έκθεση σε αιθυλοβενζόλιο μπορεί να γίνει στους χώρους εργασίας των εργοστασίων, που χρησιμοποιούν αιθυλοβενζόλιο για την παραγωγή άλλων χημικών ουσιών, φυσικού αερίου, πετρελαίου και στις διαδικασίες παραγωγής λιθανθρακόπισσας. Παρόλα αυτά οι άνθρωποι, που κατοικούν σε αστικές περιοχές ή κοντά σε πηγές επικίνδυνων αποβλήτων, είναι επίσης εύκολο να εκτεθούν στην ουσία μέσω του αέρα ή από ρυπασμένο πόσιμο νερό. Τέλος, η έκθεση σε αιθυλοβενζόλιο προκύπτει και από τη χρήση ορισμένων καταναλωτικών προϊόντων, από τη βενζίνη, τα φυτοφάρμακα, τα βερνίκια, τα χρώματα και τον καπνό των τσιγάρων, [57].

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

Επίσης, σύμφωνα με την Ε.Ρ.Α., η συγκέντρωση αναφοράς (RfC) για το αιθυλοβενζόλιο είναι 1 mg/m^3 , βασισμένο στην ανάπτυξη τοξικότητας σε αρουραίους και κουνέλια. Τέλος, η δόση αναφοράς (RfD) είναι 0,1 mg/kg/d, (mg ουσίας/kg σώματος/ημέρα) βασισμένο στην τοξικότητα συκωτιού και νεφρών σε αρουραίους, [59].

2.1.4 Ξυλόλιο ή Ξυλένιο

Ο όρος Ξυλόλιο ή Ξυλένιο αναφέρεται σε ένα μείγμα τριών ισομερών αρωματικών υδρογονανθράκων, το οποίο περιλαμβάνει τα όρθο- (ο), μέτα- (m), πάρα- (p) ισομερή του δι-μέθυλο-βενζολίου. Τα γράμματα ο, m, p συμβολίζουν αντίστοιχα το άτομο άνθρακα του μορίου του βενζολίου, στο οποίο συνδέεται το κάθε μεθύλιο. Το ξυλόλιο είναι ένα διαυγές, άχρωμο υγρό το οποίο είναι πολύ εύφλεκτο, [60].

Ονοματολογία

Για να μετρηθούν τα άτομα του άνθρακα, ξεκινώντας από ένα από αυτά που συνδέονται με το μεθύλιο, αριθμούνται με φορά προς το δεύτερο άτομο άνθρακα, που φέρει μεθύλιο. Το όρθο-(ο)ξυλόλιο είναι το ισομερές, όπου το δεύτερο μεθύλιο συνδέεται με το αμέσως επόμενο άτομο άνθρακα από το πρώτο, έτσι κατά IUPAC ονομάζεται 1,2-δι-μεθυλο-βενζόλιο. Αντίστοιχα, τα ισομερή μέτα-(m) και πάρα-(p)ξυλόλια ονομάζονται κατά IUPAC 1,3-δι-μεθυλο-βενζόλιο και 1,4-δι-μεθυλο-βενζόλιο.

Χημικές ιδιότητες

Το ξυλόλιο είναι ένα διάφανο και εύφλεκτο υγρό με χαρακτηριστική οσμή, το οποίο εμφανίζεται στο πετρέλαιο και στο κάρβουνο, ενώ σχηματίζεται κατά τη διάρκεια πυρκαγιών σε δάση, [60].

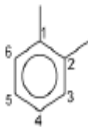
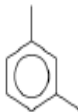
Όπως προκύπτει και από τον Πίνακα 2.4 οι χημικές ιδιότητες από ισομερές σε ισομερές διαφέρουν ελάχιστα.

Παραγωγή

Ξυλόλιο, που χρησιμοποιείται στην βιομηχανία συνήθως περιέχει περίπου 40-65% m-ξυλόλιο και μέχρι 20% ο-ξυλόλιο και p-ξυλόλιο και ένα ποσοστό αιθυλοβενζόλιο.

Ξυλόλια απελευθερώνονται στην ατμόσφαιρα από ανεξέλεγκτες εκπομπές βιομηχανικών πηγών, από καυσαέρια αυτοκινήτων, και λόγω της πτητικότητάς τους, καθώς χρησιμοποιούνται ως διαλύτες.

Επίσης, έχουν ανιχνευθεί σε χαμηλά επίπεδα στον αέρα εσωτερικών χώρων, καθώς χρησιμοποιούνται ευρέως, όπως συνθετικά αρώματα και χρώματα. Σε μία μελέτη αναφέρθηκαν συγκεντρώσεις των m-και p-ξυλολίων να κυμαίνονται από 0,010 έως 0,047 mg/m³ σε εσωτερικούς χώρους, [61].

Ξυλένιο				
   1,2-dimethylbenzene (ortho-xylene) 1,3-dimethylbenzene (meta-xylene) 1,4-dimethylbenzene (para-xylene)				
Κοινό όνομα	Xylenes	<i>o</i> -Xylene	<i>m</i> -Xylene	<i>p</i> -Xylene
Συστηματικό όνομα	Dimethylbenzenes	1,2-Dimethylbenzene	1,3-Dimethylbenzene	1,4-Dimethylbenzene
Μοριακός Τύπος	C ₈ H ₁₀ (C ₆ H ₄ C ₂ H ₆)			
Μοριακό Βάρος	106.16 g/mol			
Ιδιότητες				
Πυκνότητα	0.864 g/mL, (liquid)	0.88 g/mL, (liquid)	0.86 g/mL, (liquid)	0.86 g/mL, (liquid)
Σημείο τήξης	-47.4°C (226 K)	-25°C (248 K)	-48°C (225 K)	13°C (286 K)
Σημείο βρασμού	138.5°C (412 K)	144°C (417 K)	139°C (412 K)	138°C (411 K)
Διαλυτότητα στο ύδωρ	-	175 mg/l (25 °C)	157 mg/l (25 °C)	198mg/l (25 °C)
Σταθερά Henry	-	0.50kPam ³ /mol (25°C)	-	0.71kPam ³ /mol (25°C)
Τάση ατμών	-	6.6 mm Hg (20°C)	-	-
Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού	-	2.77 logK _{ow} (20°C)	3.20 logK _{ow} (20°C)	3.15 logK _{ow} (20°C)
Επικινδυνότητα				
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο			
	Επιβλαβή			
NFPA 704				
Σημείο ανάφλεξης	24 °C (75 °F)	17 °C (63 °F)	25 °C (77 °F)	25 °C (77 °F)

Πίνακας 2.4: Βασικές Ιδιότητες για τα Ξυλένια (Xylenes), [60]

Χρήσεις

Οι χημικές βιομηχανίες παρήγαγαν ξυλόλιο από το πετρέλαιο, αφού αποτελεί ένα από τα 30 πρώτα σε παραγωγή χημικά στις Η.Π.Α. και χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε βιομηχανίες εκτύπωσης, στην παραγωγή ελαστικών, καουτσούκ και δερμάτων. Πιο συγκεκριμένα, το πάρα-ξυλόλιο συμβάλλει στην παραγωγή τετραθαλικού οξέος, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή άλλων πολυμερών. Επιπλέον, βρίσκεται εφαρμογή ως γυαλιστικό του χάλυβα, εντομοκτόνο, πρόσθετο χρωμάτων, βερνικιών, ενώ ανιχνεύεται σε μικρές ποσότητες σε καύσιμα αυτοκινήτων και αεροπλάνων, [60].

Επιπτώσεις στην υγεία

Το ξυλόλιο επηρεάζει κυρίως τον εγκέφαλο, αφού για μικρές περιόδους έκθεσης (έως και 14 μέρες ή και λιγότερο) σε μεγάλο επίπεδο προκαλούνται πονοκέφαλοι, έλλειψη συντονισμού των μυών, ζαλάδες και χάσιμο ισορροπίας, ενώ η έκθεση των ανθρώπων σε υψηλά επίπεδα του ξυλολίου για σύντομα χρονικά διαστήματα είναι επίσης υπεύθυνη για ερεθισμούς σε δέρμα, μάτια και αναπνευστικό σύστημα, δηλαδή δυσκολία στην αναπνοή, μειωμένες αντιδράσεις, κενά μνήμης, πόνοι στο στομάχι και σε πολύ υψηλά επίπεδα προκαλείται θάνατος, [62].

Εκτός από την απευθείας έκθεση σε αυτό, ο άνθρωπος μπορεί να εκτεθεί ερχόμενος είτε σε επαφή με ρυπασμένο, λόγω διαρροών πετρελαϊκών προϊόντων, έδαφος, είτε μέσω ρυπασμένου νερού. Το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις ξυλένιων στο πόσιμο νερό είναι 0.6 mg/l, σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (us. Environmental Protection Agency - E.P.A.).

Επίσης, η δόση αναφοράς (RfD) για τα μικτά ξυλόλια είναι 2 mg/kg/d (mg ουσίας/kg σώματος/ημέρα), βασισμένο στην υπερδραστηριότητα, το μειωμένο βάρος σώματος και την αυξανόμενη θνησιμότητα σε πειράματα στους αρουραίους, [61].

2.2 MtBE

Το MtBE (Methyl tert-Butyl Ether) είναι μια χημική ένωση με μοριακό τύπο $C_5H_{12}O$, άχρωμη και εύφλεκτη. Αποτελεί ένα ευδιάλυτο χημικό συστατικό, το οποίο παράγεται από την χημική αντίδραση της μεθανόλης και του ισοβουτυλενίου και χρησιμοποιείται κυρίως ως πρόσθετο οξυγόνου καυσίμων μηχανών εσωτερικής καύσης για να αυξήσει τον αριθμό οκτανίων. Τη σημερινή εποχή η χρήση του έχει περιοριστεί στις Ηνωμένες Πολιτείες γιατί ευθύνεται για περιβαλλοντικά ζητήματα, που απειλούν την ανθρώπινη υγεία, καθώς έχει διαπιστωθεί ότι από διαρροές ρυπαίνονται εύκολα μεγάλες ποσότητες υπόγειων υδάτων. Στην οργανική χημεία συναντάται ως φτηνός διαλύτης με ιδιότητες παραπλήσιες του δι-αιθυλ-αιθέρα, αλλά με υψηλότερο σημείο βρασμού και μικρότερη διαλυτότητα στο νερό. Στην ιατρική χρησιμοποιείται για τη διάλυση των χολολίθων, [63].

Παραγωγή

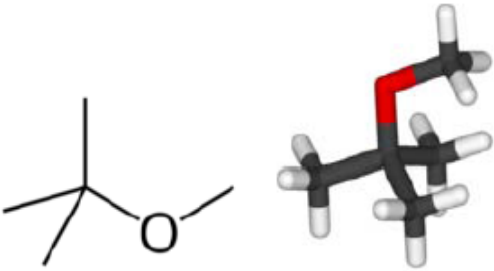
Το MtBE είναι ορυκτό καύσιμο, καθώς κατασκευάζεται μέσω της χημικής αντίδρασης της μεθανόλης (παράγεται από φυσικό αέριο) και ισοβουτυλένιο (προέρχεται από το βουτάνιο είτε πετρελαίου είτε φυσικού αερίου). Στις Ηνωμένες Πολιτείες παραγόταν μεγάλη ποσότητα, όπως για παράδειγμα το 1999, που η παραγωγή ήταν πάνω από 200.000 βαρέλια ημερησίως. Η χρήση του ήταν απαραίτητη, καθώς το 1979 αντικατέστησε τον τετρααιθυλικό μόλυβδο στα καύσιμα και όχι μόνο πρόσθετε επιπλέον οκτάνια αλλά απέτρεπε και ζημιές στους κινητήρες. Επειδή όμως διαπιστώθηκαν διαρροές βενζίνης από υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης σε όλη την χώρα, απαγορεύτηκε η χρήση του MtBE εξαιτίας κατηγοριών για προκλήσεις προβλημάτων υγείας και η παραγωγή του τώρα πια μειώθηκε. Η πρώτη παρατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων MtBE έγινε το 1995 στην Santa Monica και στον έλεγχο που ακολούθησε βρέθηκαν δεκάδες χιλιάδων περιοχές επιβαρυμένες από το ρύπο αυτό, όπως και η λίμνη Tahoe, [63].

Ανθεκτικότητα και διεισδυτικότητα

Το MtBE προσδίδει στο νερό μια δυσάρεστη γεύση ακόμη και όταν βρίσκεται σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις ($< 30 \mu\text{g/L}$) μετατρέποντας μεγάλες ποσότητες υπόγειων υδάτων σε ακατάλληλες για πόση, [64].

Ο ρύπος αυτός διεισδύει σε υπόγειους υδροφόρους ορίζοντες από διαρροές υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης πετρελαϊκών προϊόντων (underground storage tanks- USTs) ή από ατυχήματα, όπου ποσότητες MtBE χύνονται στο έδαφος. Παρόλο που οι δεξαμενές αποθήκευσης (USTs) είναι καλύτερα κατασκευασμένες σήμερα από ότι

κατασκευαζόταν στη δεκαετία του 1980, τυχαίες διαρροές πραγματοποιούνται ακόμα λόγω του πολύ μεγάλου αριθμού τους. Δεδομένου ότι το MtBE παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό και το γεγονός ότι κυκλοφορεί γρηγορότερα στον υδροφόρο ορίζοντα από ότι άλλες συνιστώσες της, μετακινείται ευκολότερα μέσω του υπεδάφους με αποτέλεσμα την ρύπανση επιφανειακών και υπόγειων υδάτων, [65].

Methyl tertiary-butyl ether MTBE	
	
Μοριακός Τύπος	C ₅ H ₁₂ O
Μοριακό Βάρος	88.15 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.7404 g/cm ³
Σημείο τήξης	-109 °C
Σημείο βρασμού	55.2 °C
Διαλυτότητα στο ύδωρ	42-54 g/L (20-25 °C)
Ιξώδες	0.652 cP (20 °C)
Σταθερά Henry	0.04053 kPam ³ /mol (20°C)
Τάση ατμών	249 mm Hg (25°C)
Συντελεστής Κατανομής οκτανόλης-νερού	1.059 logK _{ow} (25°C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
NFPA 704	
Σημείο ανάφλεξης	-28°C

Πίνακας 2.5: Βασικές Ιδιότητες για το MTBE, [63].

Εναλλακτικές ουσίες

Υπάρχουν ουσίες οι οποίες προσθέτουν οξυγόνο στα καύσιμα, όπως η αιθανόλη και άλλοι αιθέρες και μπορούν να αντικαταστήσουν το MtBE. Ο λόγος που χρησιμοποιείται το MtBE είναι κυρίως οικονομικός, λόγω της χαμηλής τιμής του, αφού συντίθεται, όπως αναφέραμε, ως παραπροϊόν από την προσθήκη μεθανόλης σε ισοβουτιλενίο. Όμως ως διαλύτης, το MtBE υπερτερεί έναντι των αιθέρων, διότι έχει μια χαμηλότερη τάση να σχηματίζει εκρηκτικά οργανικά υπεροξειδία, [63].

Επιπτώσεις στην υγεία

Το IARC (International Agency for Research on Cancer) , μια υπηρεσία έρευνας για τον καρκίνο του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, υποστηρίζει ότι ο ρύπος MtBE δεν θεωρείται καρκινογόνος ουσία για τον άνθρωπο. Ωστόσο, η έκθεση σε μεγάλες δόσεις MtBE εγκυμονεί σημαντικούς κινδύνους για την υγεία. Οι επιπτώσεις από την παρατεταμένη παρουσία του δεν είναι πλήρως κατανοητές. Οι ερευνητές διαθέτουν περιορισμένα στοιχεία σχετικά με τις επιπτώσεις στην υγεία της κατάποσης MtBE. Η Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος (US. EPA), κατέληξε στο συμπέρασμα ότι τα διαθέσιμα στοιχεία δεν επαρκούν για την ποσοτικοποίηση των κινδύνων για την υγεία του MtBE σε χαμηλά επίπεδα έκθεσης και σε πόσιμο νερό, αλλά ότι τα στοιχεία οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο MtBE είναι ένα πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο, σε υψηλές δόσεις, [63].

Σύμφωνα πάντα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US. Environmental Protection Agency - EPA.), η συγκέντρωση αναφοράς (RfC) για το μεθυλικό τερτ-βουτυλικό αιθέρα είναι $3,0 \text{ mg/m}^3$, βασισμένο στο αυξανόμενο βάρος συκωτιού και νεφρών, αυξανόμενη εξασθένιση σε θηλυκά και τους πρησμένους περιοφθαλμικούς ιστούς σε αρσενικούς και θηλυκούς αρουραίους, [66].

2.3 TAME

Ο ρύπος TAME (Tert –Amyl Methyl Ether), με μοριακό τύπο $C_2H_5C(CH_3)_2OCH_3$, αποτελεί μια άχρωμη πτητική ουσία, χαμηλού ιξώδους, η οποία βρίσκεται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου και έχει χαρακτηριστική οσμή αιθέρα. Ακόμη το TAME είναι μια εύφλεκτη ουσία με σημείο ανάφλεξης στους $-11^{\circ}C$ και μπορεί να σχηματίσει εκρηκτικό μίγμα με τον αέρα. Είναι ελαφρώς διαλυτή στο νερό με διαλυτότητα και σημαντικά ευδιάλυτη στους αιθέρες και την αλκοόλη, καθώς και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, συμπεριλαμβανομένων των υδρογονανθράκων.

Δομή

Το TAME είναι ένας αιθέρας που περιέχει ένα άτομο οξυγόνου συνδεδεμένο με δύο άτομα άνθρακα εκ των οποίων το ένα αποτελεί μέρος ενός μεθυλίου και το δεύτερο αποτελεί το κεντρικό άτομο μιας τετραμυλομάδας. Ο TAME μπορεί να παρασκευαστεί μέσω της αντίδρασης ισοαμυλενίων με μικτή αλυσίδα C5 με μεθανόλη, παρουσία ενός όξινου καταλύτη. Το σημείο βρασμού της είναι $86^{\circ}C$ και το σημείο τήξης $-80^{\circ}C$ και το μοριακό του βάρος είναι 102,18 g/mol, [67].

Χρήση

Οι μεγαλύτερες ποσότητες, που παράγονται ανά τον κόσμο, χρησιμοποιούνται ως πρόσθετο της βενζίνης με στόχο την αύξηση του αριθμού των οκτανίων, την αντικατάσταση του μολύβδου και την αύξηση του περιεχόμενου οξυγόνου στη βενζίνη. Είναι γνωστό ότι ο TAME στα καύσιμα προκαλεί μείωση των εκπομπών των πτητικών οργανικών ενώσεων, εκτός από την φορμαλδεΰδη. Οι πτητικές οργανικές ενώσεις μπορούν να είναι: ακεταλδεΰδη, βενζόλιο, 1,3-βουταδιένιο, αιθυλοβενζόλιο, τολουόλιο, ξυλόλια και άλλες οργανικές ύλες.

Επιπλέον, ο TAME χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε τεχνικές χρωματογραφίας και ως μέσο απομάκρυνσης της παραφίνης, είτε μόνος του, είτε σε συνδυασμό με άλλους διαλύτες.

Το TAME μπορεί χρησιμοποιηθεί ως μέσο αντίδρασης και ως διαλύτης εκχύλισης για την αντικατάσταση του χλωρομεθυλενίου, των αρωματικών ενώσεων και άλλων αιθέρων, [68].

Επιπτώσεις στην υγεία

Ο TAME δεν εντοπίζεται τόσο συχνά όσο το MTBE ή το BTEX, καθώς η παραγωγή του το 2002 ήταν 287 tn παγκοσμίως και επομένως δεν έχουν καταγραφεί αξιόλογες περιπτώσεις ρύπανσης (Puijker et al., 2009). Επομένως, δεν έχει μελετηθεί επαρκώς και κατ' επέκταση δεν έχουν θεσπιστεί επιτρεπτά όρια έκθεσης.

Οι Daughtrey και Bird (1995) μετά από πειράματα σε ποντίκια κατέληξαν ότι ημερήσια δόση 2ml σε καλαμποκέλαιο για 28 ημέρες οδήγησε σε 2 στα 10 ποντίκια σε θάνατο, ενώ τα υπόλοιπα σε απώλεια σωματικού βάρους. Ανάλογη έρευνα έκθεσης ποντικών σε TAME και συγκεκριμένα σε 4000ppm, για 6 ώρες την ημέρα και 5 ημέρες την εβδομάδα για 1 μήνα, οδήγησε σε 25% θνησιμότητα.

Παρόλα αυτά σε μια προσπάθειά τους να προσδιορίσουν το κατώφλι γεύσης και όσφρησης οι Annemarie van Wezel, Leo Puijker, Cees Vink, Ans Versteegh και Pim Voogt πραγματοποίησαν στις αρχές του έτους μια μελέτη σύμφωνα με τα πρότυπα της European Standard Method EN1622-1. Κατά τη διεξαγωγή της μελέτης αυτής οχτώ άνθρωποι (panelists) δοκίμασαν επτά διαφορετικές συγκεντρώσεις διαλυμάτων MTBE, ETBE, TAME από 0 έως 32 µg/L, σε φυσικό νερό. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι τα κατώφλια γεύσης και οσμής ήταν για το ETBE 1 και 2 µg/L, αντίστοιχα, ενώ για το TAME και το MTBE 7 και 16 µg/L.

2.4 Απομάκρυνση από υπόγεια ύδατα

Με την έντονη εμφάνιση προβλημάτων ρύπανσης του υπεδάφους σε συνδυασμό με τη μελέτη και την κατανόηση των μηχανισμών μεταφοράς και μετασχηματισμού των ρύπων μέσα σε αυτό, οδήγησαν σταδιακά στην ανάπτυξη πολλών αποτελεσματικών τεχνολογιών αποκατάστασης των υδάτων. Επομένως, ανάλογα με τον τύπο και τα χαρακτηριστικά του υπό εξέταση ρύπου, τις ιδιαιτερότητες που παρουσιάζει το προς εξυγίανση πεδίο (όπως τοπογραφία, υδρογεωλογία, κτλ), την έκταση της ρύπανσης και τον εκάστοτε στόχο εξυγίανσής του χρησιμοποιείται η κατάλληλη μέθοδος.

Αν το νερό που έχει ρυπανθεί χρησιμοποιείται για πόση, τότε υπάρχουν αυστηρότεροι κανονισμοί, ώστε να αποφευχθεί τόσο η δυσάρεστη μυρωδιά και η γεύση, όσο και να προστατευτούν οι άνθρωποι από πιθανές επιπτώσεις στην υγεία τους.

Τέλος, ένας σημαντικός παράγοντας που καθορίζει και την χρησιμοποιούμενη μέθοδο είναι και το κόστος της απαιτούμενης τεχνολογίας, [2].

2.4.1 BTEX

Η αφαίρεση BTEX από τα υπόγεια νερά έχει μελετηθεί ευρέως και διάφορες διεργασίες έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς, συμπεριλαμβανομένης της βιοαποδόμισης, της εξάτμισης, της οξειδωσης, καθώς επίσης και της προσρόφησης. Εντούτοις, στην πράξη, η εφαρμογή αυτών των διεργασιών απομάκρυνσης των ρύπων, σε μεγάλη κλίμακα, παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα καθώς εξαρτάται από παράγοντες, όπως την έκταση του πλουμίου και τις δαπάνες.

Όπως προαναφέρθηκε, η εξυγίανση υπογείων υδάτων, τα οποία έχουν ρυπανθεί με BTEX, έχει διευρυνθεί αρκετά ώστε να εφαρμοστούν διάφορες μέθοδοι που προτάθηκαν, με σημαντικά αποτελέσματα. Στη συνέχεια αναφέρονται κάποιες από αυτές τις έρευνες και ο βαθμός που τα αποτελέσματά τους κρίθηκαν ικανοποιητικά.

Μία μέθοδος με χρήση βιόφιλτρου για τον καθαρισμό αέριου ρεύματος BTEX πέτυχε το 99% της απομάκρυνσης του συνόλου των τεσσάρων ενώσεων του ρύπου. Το βιόφιλτρο περιείχε ένα μείγμα φυτικών λιπασμάτων, ζάχαρης από ζαχαροκάλαμο καθώς και ενεργού άνθρακα (GAC) σε αναλογία 55:30:15 κατά βάρος. Η λειτουργία του βιόφιλτρου πραγματοποιήθηκε με χρόνο παραμονής 2,3 min για ένα μείγμα εισόδου συγκέντρωσης $0,681 \text{ g/m}^3$, η οποία συγκέντρωση είναι αρκετά σημαντική από τις τιμές που αναφέρονται στη βιβλιογραφία, [34].

Η αφαίρεση BTEX από υδατικό διάλυμα μέσω προσρόφησης σε ρητίνες και οργανική άργιλο έχει αποδειχθεί ήδη ότι παρουσιάζει μια ενδιαφέρουσα προοπτική, [21, 23].

Κάποιο είδος χαλαζία (Silica monolith aerogel) παρουσιάζεται ως εναλλακτικό προσροφητικό υλικό, που εμφανίζει το πλεονέκτημα όχι μόνο να δεσμεύει αυτούς τους ρύπους, αλλά να μπορεί επίσης να αναπαράγεται εύκολα και να χρησιμοποιείται επομένως σε επαναλαμβανόμενους κύκλους. Οι μετρήσεις που έγιναν με UV ανιχνευτή έδειξαν ότι ο συγκεκριμένος χαλαζίας είναι άριστο προσροφητικό για τους ατμούς BTEX, [35].

Προκειμένου να δεσμευθούν και να αποβληθούν οι ρύποι, είναι απαραίτητο να χρησιμοποιηθούν υλικά με υψηλή συγκέντρωση μικροσκοπικών πόρων στην περιοχή όπου πραγματοποιείται η απορρόφηση των ρύπων. Επιπλέον, αυτοί οι πόροι πρέπει να έχουν το σωστό μέγεθος και την κατάλληλη διάταξη και με αυτόν τον τρόπο επιτυγχάνεται ένα υψηλό επίπεδο αποδοτικότητας κατά την απορρόφηση και την ανάκτηση των BTEX, σύμφωνα με τον David Fairin Jimenez, που πραγματοποίησε παρόμοια έρευνα στο τμήμα της ανόργανης χημείας στο πανεπιστήμιό της Γρανάδας, [62].

Μία τόσο εργαστηριακή όσο και πιλοτική εφαρμογή βιοδιήθησης με οξειδωμένο λιγνίτη (Oxyhumolite) επιβεβαίωσε ότι προσροφά οργανικούς ρύπους όπως BTEX, χλωροβενζόλια, ναφθαλίνη, νιτρο-παράγωγα, φαινόλες και τριχλωροαιθυλένιο με αποτελέσματα που έδειξαν συγκεκριμένα για το BTEX ποσοστό απομάκρυνσης 99,9% στο πεδίο, [36].

Τέλος, μια εναλλακτική διερεύνηση της προσρόφησης του BTEX όταν αυτό βρίσκεται σε χαμηλές συγκεντρώσεις είναι τα υπολείμματα φυτικής προέλευσης, όπως ο μίσχος του βαμβακιού, το κουκούτσι του ροδάκινου, της ελιάς και το κέλυφος του αμυγδάλου, αποτελώντας μία μέθοδο με εξίσου περιβαλλοντικά, αλλά και οικονομικά οφέλη, [21].

2.4.2 MtBE

Ο MtBE, επίσης, έχει μελετηθεί ευρέως και οι κύριοι μηχανισμοί που έχουν προταθεί για την απομάκρυνση του από το νερό περιλαμβάνουν τη βιοαποκατάσταση, την εξάτμιση, τη χημική οξείδωση, την εκφύσηση με αέρα (air stripping), τη χρήση μεμβρανών, τη φυτοεξυγίανση καθώς επίσης και την προσρόφηση.

Γενικότερα, η εξυγίανση των υδάτων που περιέχουν MtBE είναι συχνά δύσκολη και χρονοβόρα με τις υπάρχουσες τεχνολογίες, όπως είναι: η εμφύσηση με αέρα (air stripping), η προσρόφηση με ενεργοποιημένο κοκκώδη άνθρακα (granular activated

carbon-GAC), οι διεργασίες προηγμένης οξείδωσης (AOPs) και η άντληση εδαφικού αέρα (Soil Vapor Extraction -SVE), [65].

Οι λόγοι που καθιστούν δύσκολη την αντιμετώπιση της ρύπανσης υπογείων υδάτων από MtBE, είναι η υδρόφιλη φύση του ρύπου, η χαμηλή σταθερά του Henry και η μικρή συγγένειά του με τα κοινά προσροφητικά.

Στη συνέχεια αναφέρονται κάποιες εργαστηριακές και in-situ μελέτες, που συνέβαλλαν στη βελτίωση της αντιμετώπισης των περιπτώσεων ρύπανσης του εδάφους ή των υπογείων νερών από το MTBE, καθώς και ο βαθμός που τα αποτελέσματά τους, κρίθηκαν ικανοποιητικά.

Σε μία μελέτη εξυγίανσης του MTBE σε πέντε περιπτώσεις υπόγειων υδροφορέων με σημαντικές διαφοροποιήσεις στα ποιοτικά χαρακτηριστικά νερού συγκρίθηκε η αποδοτικότητα τριών μεθόδων: των διεργασιών προηγμένης οξείδωσης με O_3/H_2O_2 και UV/ H_2O_2 , της εκφύσησης με αέρα και της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα. Δεδομένου ότι οι μέθοδοι που εξετάστηκαν συγκρίθηκαν σε μια μικρή πιλοτική κινητή μονάδα υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες, η εμφύσηση με αέρα παρουσίασε το χαμηλότερο κόστος στις υψηλότερες ροές (3800L/min), ενώ στις χαμηλότερες ροές (38L/min) η οξείδωση φάνηκε να έχει το χαμηλότερο κόστος επεξεργασίας στις τέσσερις από τις πέντε περιπτώσεις - με ιδανικότερο pH ίσο με 7 έναντι του 9. Συνεπώς, με βάση τα αποτελέσματα των μεθόδων, η ακριβότερη μέθοδος επεξεργασίας αποδείχθηκε ότι είναι η προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα, [24].

Ενδιαφέρον παρουσιάζει και η προσρόφηση του MtBE σε τρεις ενεργούς άνθρακες οι οποίοι προέρχονται από γαιάνθρακα, έναν ενεργό άνθρακα από κέλυφος καρύδας και δύο ζεόλιθους, καθώς συγκρινόμενα τα αποτελέσματά τους ο ένας ζεόλιθος και πιο συγκεκριμένα ο μοντερνίτης (mordenite zeolite) εμφάνισε μια αρκετά αργή κινητική, στο φυσικό νερό, πιθανότατα εξαιτίας της παρέμβασης της οργανικής ύλης στο πορώδες και παρεμπόδισε την προσρόφηση του MTBE, [26].

Σε μία μελέτη που πραγματοποιήθηκε στην Ταϊβάν εξετάστηκαν δύο ανθρακούχες ρητίνες (carbonaceous resins) και ένας ζεόλιθος ως προσροφητές για το MtBE. Παρατηρήθηκε ότι η ισόθερμη του Freundlich περιγράφει ικανοποιητικά την καμπύλη προσρόφησης σε όλες τις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο, καθώς και φυσικό νερό. Ακόμη, οι ρητίνες έδειξαν να έχουν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης και σχεδόν διπλάσια από την ικανότητα του μοντερνίτη (mordenite) σε απιονισμένο νερό. Επιπλέον, μελετήθηκε και η ανταγωνιστική προσρόφηση, όπου στις ρητίνες παρουσιάστηκε ανταγωνιστική συμπεριφορά της οργανικής ύλης και του MTBE, καθώς χρησιμοποιήθηκε φυσικό νερό, ενώ κάτι τέτοιο δεν συνέβη στην περίπτωση του μοντερνίτη, [25].

Ένα στερεό οργανικό πολυμερές (Nafion) δοκιμάστηκε το 2006 για την αφαίρεση του MtBE σε νερό. Το Nafion έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως ως ένα ισχυρό οξύ - καταλύτης

σε πολλές οργανικές αντιδράσεις. Η προσρόφηση πραγματοποιήθηκε σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου και κατά τη διάρκεια του πειράματος εξακριβώθηκε μετατροπή του MtBE σε Tert-Butyl Alcohol (TBA), ακετόνη, ισοβουτένιο και πιθανώς μεθανόλη. Η χημική σταθερότητα και το γεγονός ότι είναι αδιάλυτο στο νερό και ότι μπορεί εύκολα να αναγεννηθεί καθιστά το Nafion σε ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητικό μέσο, [27].

Με στόχο τον προσδιορισμό της επίδρασης που θα είχε στην απομάκρυνση της οργανικής ύλης και ρύπων, όπως το MtBE και το TCE, τρία δείγματα ενεργού άνθρακα, υπεβλήθησαν σε διάφορες φυσικές και χημικές επεξεργασίες. Οι επεξεργασίες αυτές περιλάμβαναν πλύση με οξύ, οξείδωση, επεξεργασία με υδρογόνο και με αμμωνία. Με την έρευνα αυτή, διαπιστώθηκε ότι οι υδρόφοβοι άνθρακες ήταν πιο αποτελεσματικοί για την προσρόφηση των MTBE και TCE από ότι οι υδρόφιλοι, αφού στη δεύτερη περίπτωση παρενέβαινε η ανταγωνιστική συμπεριφορά της οργανικής ύλης, [28].

2.4.3 TAME

Οι μελέτες, που έχουν πραγματοποιηθεί για να εξασφαλιστεί η απομάκρυνση του TAME, είναι μεμονωμένες και δεν είναι εφικτό να δοθεί για την ώρα μια πλήρης και αντιπροσωπευτική εικόνα για την αντιμετώπιση περιπτώσεων ρύπανσης από αυτόν το ρύπο. Παρακάτω παρουσιάζονται κάποιες έρευνες που έγιναν στην Πολωνία και στο Ελσίνκι, αντίστοιχα.

Το 2004 πραγματοποιήθηκε μία έρευνα για να διερευνηθεί η δυνατότητα του MtBE (τριτ μεθυλο-βουτυλ-αιθέρας), ETBE(αιθυλο-τριτ-βουτυλ-αιθέρας), TAME (τρι-μεθυλο αμύλιο αιθέρας) και DIPE(ισοπροπυλικός αιθέρας) για χημική αποδόμηση με οξονοποίηση και καταλυτική οξονοποίηση παρουσία υπερφθοριωμένης αλουμίνας (perfluorinated alumina). Μόνο το MtBE διαπιστώθηκε ότι ήταν το πιο ανθεκτικό στη μοριακή επίθεση του όζοντος, [37].

Ένας άλλος τρόπος που προτάθηκε για απομάκρυνση του TAME, είναι με ιονανταλλακτική ρητίνη σε στρώμα καταλύτη A16, A35 και XE586 και ινώδη καταλύτη SMOPEX-101, όπου μετρήθηκε το ποσοστό αντίδρασης του με τους καταλύτες, συναρτήσει της θερμοκρασίας (323-353° K) σε στοιχειομετρική ποσότητα αντιδραστηρίων σε συνεχώς αναδευόμενο αντιδραστήρα (continuous stirred tank reactor - CSTR), [38].

3. Προσρόφηση

3.1 Γενικά

Προσρόφηση είναι η διεργασία της συσσώρευσης συστατικών, που βρίσκονται σε υγρή ή αέρια φάση, πάνω σε μια κατάλληλη διεπιφάνεια. Η προσρόφηση λοιπόν είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται στην υγρή ή αέρια φάση μεταφέρεται στη στερεή φάση.

Η προσροφούμενη ουσία (absorbate) είναι η ουσία που μεταφέρεται από την υγρή-αέρια φάση στη διεπιφάνεια.

Το προσροφητικό μέσο (absorbent) είναι η στερεή, υγρή, ή αέρια φάση πάνω στην οποία συσσωρεύεται η προσροφούμενη ουσία, [1].

Γενικά, υπάρχουν τρεις διαφορετικοί όροι που συνδέονται με το φαινόμενο της συσσώρευσης συστατικών πάνω σε κατάλληλη διεπιφάνεια.

Οι όροι αυτοί είναι η προσρόφηση (adsorption), η απορρόφηση (absorption) και η ρόφηση (sorption).

Η απορρόφηση εκφράζει την κατανομή μιας ουσίας μεταξύ δύο φάσεων και η ρόφηση περιλαμβάνει την προσρόφηση, αλλά και την απορρόφηση.

Συχνά, οι όροι της ρόφησης και της προσρόφησης χρησιμοποιούνται για να εκφράσουν το ίδιο φαινόμενο.

Στην εργασία αυτή θα αναφερθούμε μόνο στην περίπτωση της προσρόφησης σε διεπιφάνεια υγρού-στερεού.

3.2 Προσροφητικά Μέσα

Οι βασικοί τύποι των προσροφητικών μέσων, που χρησιμοποιούνται, περιλαμβάνουν τον ενεργό άνθρακα, συνθετικά πολυμερή και προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο, αν και τα δύο τελευταία χρησιμοποιούνται σπάνια, λόγω του υψηλού τους κόστους, [1].

Τα προσροφητικά μέσα χαρακτηρίζονται από τον εξαιρετικά μεγάλο λόγο της ειδικής επιφάνειας προς τον όγκο και από την εκλεκτική συγγένεια για ορισμένα συστατικά στην υγρή φάση.

3.3 Βασικές Αρχές της Προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε τέσσερα περίπου διακριτά στάδια:

- μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού,
- διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας,
- μεταφορά μέσα στους πόρους και
- προσρόφηση (ή ρόφηση).

Πιο συγκεκριμένα, η μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού αφορά στη μετακίνηση του οργανικού υλικού, που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσα στις μονάδες επαφής του προσροφητικού μέσου.

Η διάχυση μέσω της επιφανειακής στοιβάδας αφορά στη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ από τον κύριο όγκο του υγρού στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου.

Η μεταφορά μέσα στους πόρους αφορά τη μετακίνηση του υλικού, που θα προσροφηθεί, διαμέσου των πόρων με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων και/ή με διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου.

Και τέλος, η προσρόφηση αφορά στην προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης,[14]. Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, στους μεσοπόρους, στους μικροπόρους και στους υπομικροπόρους (submicropores), αλλά η ειδική επιφάνεια των μακρο- και μεσοπόρων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων και των υπομικροπόρων και το ποσοστό του υλικού, που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους, συνήθως θεωρείται αμελητέο, [1].

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

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν, [48]:

- Έλξεις μεταξύ αντίθετων φορτίων Coulomb
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις διπόλου-διπόλου
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ σημειακού φορτίου και ουδέτερων μορφών
- Δυνάμεις London ή van der Waals
- Ομοιοπολικούς δεσμούς με αντίδραση
- Δεσμούς υδρογόνου

3.4 Κατηγορίες προσρόφησης

Η προσρόφηση μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες:

Προσρόφηση ανταλλαγής: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

Φυσική προσρόφηση: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση δυνάμεων van derWaals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Κατά την προσρόφηση αυτή τα προσροφημένα μόρια κινούνται ελεύθερα στην επιφάνεια προσρόφησης και δεν έχουν συγκεκριμένο σημείο συγκράτησης.

Χημική προσρόφηση: Η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στη δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Έτσι, κατά την προσρόφηση αυτή, η εκάστοτε διαλυμένη χημική ουσία μπορεί να προσροφηθεί μόνο από συγκεκριμένες στερεές επιφάνειες, που έχουν την ικανότητα να δημιουργήσουν χημικούς δεσμούς με την συγκεκριμένη ουσία, [2].

Για τα περισσότερα συστήματα, που συναντώνται στο νερό, η προσρόφηση προκαλείται από τον συνδυασμό των παραπάνω διεργασιών. Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι αυθόρμητο και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας, που ονομάζεται θερμότητα ρόφησης. Από θερμοδυναμικής δηλαδή άποψης, η προσρόφηση αποτελεί εξώθερμο φαινόμενο και όπως είναι γνωστό, κάθε εξώθερμο φαινόμενο ευνοείται από την ελάττωση της θερμοκρασίας, [7].

Επειδή η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα σε μια σειρά σταδίων, το βραδύτερο στάδιο ορίζεται ως το ελέγχον στάδιο του ρυθμού προσρόφησης. Γενικά, αν η φυσική προσρόφηση είναι η κύρια διεργασία της προσρόφησης, το ελέγχον στάδιο του ρυθμού θα είναι ένα από τα στάδια μεταφοράς μέσω διάχυσης, δεδομένου ότι η ταχύτητα της φυσικής προσρόφησης είναι μεγάλη. Όταν η κύρια μέθοδος της προσρόφησης είναι η χημική προσρόφηση, έχει παρατηρηθεί ότι το ελέγχον στάδιο της ταχύτητας είναι η προσρόφηση, [1].

Στην περίπτωση όπου η ταχύτητα της ρόφησης ισούται με την ταχύτητα της εκρόφησης, τότε έχει επιτευχθεί η ισορροπία και η χωρητικότητα προσρόφησης του προσροφητικού υλικού έχει καλυφθεί πλήρως. Η θεωρητική χωρητικότητα προσρόφησης του προσροφητικού υλικού για ένα συγκεκριμένο ρύπο μπορεί να προσδιοριστεί με την ανάπτυξη της ισόθερμης προσρόφησης, όπως περιγράφεται στη συνέχεια.

3.5 Ανάπτυξη των Ισόθερμων Προσρόφησης

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας, που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά και την συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας και τη θερμοκρασία. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας περιλαμβάνουν τη διαλυτότητα, τη μοριακή δομή, το μοριακό βάρος, την πολικότητα και το βαθμό κορεσμού των υδρογονανθράκων. Γενικά, η ποσότητα της ουσίας, που προσροφάται, προσδιορίζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε μια σταθερή θερμοκρασία και η τελική συνάρτηση καλείται ισόθερμη προσρόφησης, [1].

Οι ισόθερμες προσρόφησης αναπτύσσονται τοποθετώντας διαφορετικές ποσότητες προσροφητικού υλικού σε έναν σταθερό όγκο υγρού, όπου υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα προσροφημένης ουσίας. Τυπικά χρησιμοποιούνται πάνω από δέκα δοχεία και απαιτείται σημαντικός χρόνος, έτσι ώστε τα δείγματα να φθάσουν σε ισορροπία. Στο τέλος της περιόδου δοκιμής προσδιορίζεται η προσροφημένη ουσία που παρέμεινε στο υδατικό διάλυμα.

Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την ισορροπία υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad \text{Εξίσωση: 3.1}$$

Όπου :

q_e = η συγκέντρωση της ουσίας στο προσροφητικό μέσο (π.χ. στερεό) μετά την ισορροπία (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)

C_0 = η αρχική συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας (mg/L)

C_e = η τελική συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας μετά την επίτευξη ισορροπίας (mg/L)

V = ο όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα (L)

m = η μάζα του προσροφητικού μέσου (g)

Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο υπολογίζεται από την παραπάνω εξίσωση και στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης.

Οι εξισώσεις, οι οποίες χρησιμοποιούνται συνήθως για να περιγράψουν τα πειραματικά δεδομένα ισόθερμων προσρόφησης έχουν αναπτυχθεί από τους Freundlich, Langmuir και από τους Brunauer, Emmet and Teller (ισόθερμη BET), ισόθερμη Gibbs και γραμμική ισόθερμη, [2].

Παρακάτω αναπτύσσονται αυτές που χρησιμοποιούνται πιο συχνά.

3.5.1 Ισόθερμη Freundlich

Από τις εξισώσεις, που αναφέρθηκαν παραπάνω, η ισόθερμη του Freundlich χρησιμοποιείται συνήθως για να περιγράψει τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα.

Η ισόθερμη Freundlich ορίζεται ως εξής:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Εξίσωση: 3.2}$$

Όπου :

x/m = η μάζα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)

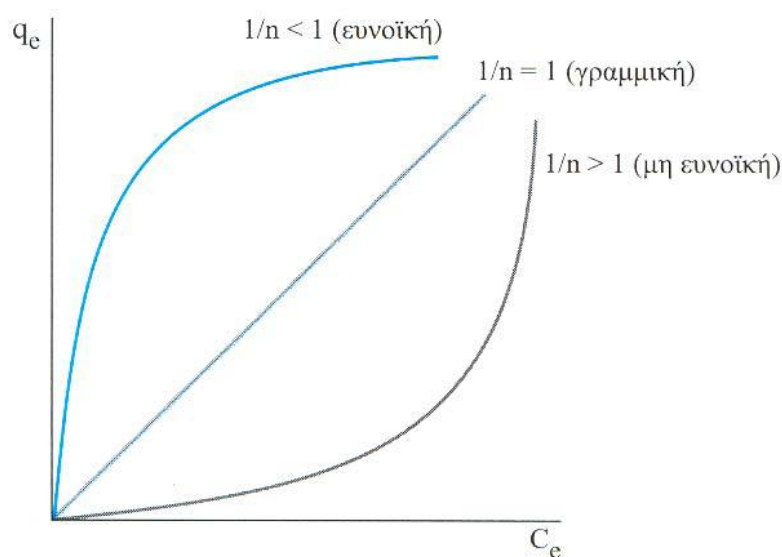
K_f = ο παράγοντας χωρητικότητας Freundlich (mg προσροφημένης ουσίας/g προσροφητικού μέσου)(L νερού / mg προσροφημένης ουσίας)^{1/n}

C_e = η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση, (mg/L)

$1/n$ = η παράμετρος έντασης του Freundlich (αδιάστατο μέγεθος)

Με βάση την τιμή $1/n$ διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσρόφησης:

- Αν $1/n \rightarrow 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- Αν $1/n = 1$, η ισόθερμη είναι γραμμική
- Αν $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



Σχήμα 3.1: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την τιμή $1/n$, [2]

Οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του $\log(x/m)$ ως προς $\log C_e$, με χρήση της $xm = K_f C_e^{1/n}$, η οποία μπορεί να γραφεί ξανά με τη μορφή:

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Εξίσωση: 3.3}$$

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

Η διασπορά των τιμών του παράγοντα χωρητικότητας Freundlich είναι εξαιρετικά μεγάλη για τις διαφορετικές ενώσεις (π.χ. 14000 για το PCB έως $6.8 \cdot 10^{-5}$ για την N-διμεθυλονιτροζαμίνη).

Λόγω του εύρους της διασποράς, ο παράγοντας χωρητικότητας του Freundlich πρέπει να προσδιορίζεται για κάθε νέα ένωση, [1].

3.5.2 Η Γραμμική Προσρόφηση

Η γραμμική ισόθερμη μπορεί να περιγραφεί με βάση την μαθηματική σχέση:

$$\frac{x}{m} = K_d C_e \quad \text{Εξίσωση: 3.4}$$

Όπου:

x/m = η μάζα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg προσροφημένης ουσίας / g προσροφητικού μέσου)

K_d = ο συντελεστής γραμμικής ισόθερμης (mg προσροφημένης ουσίας/g προσροφητικού μέσου)(L νερού / mg προσροφημένης ουσίας)

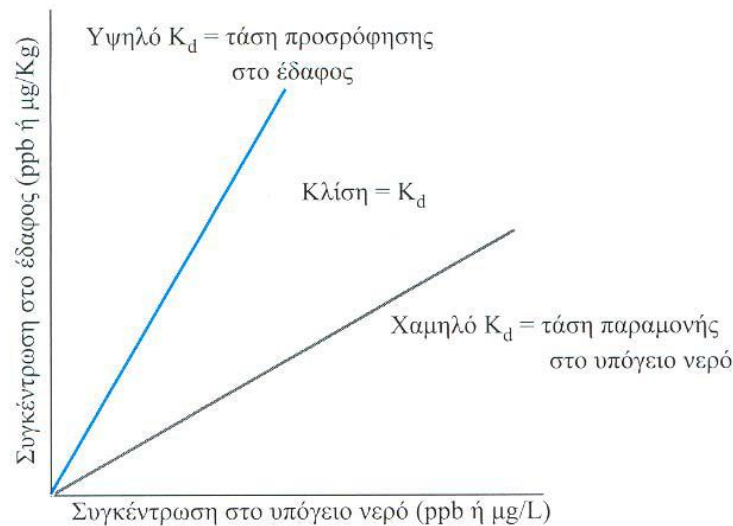
C_e = η συγκέντρωση ισορροπίας της

Είναι λοιπόν σαφές, ότι η γραμμική ισόθερμη δεν είναι τίποτα άλλο από μια υποπερίπτωση της ισόθερμης Freundlich, όπου η παράμετρος έντασης του Freundlich είναι $1/n = 1$, αφού από την $xm = K_f C_e^{1/n}$, για $1/n = 1$ έχουμε:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \rightarrow \frac{x}{m} = K_d C_e \quad \text{Εξίσωση: 3.5}$$

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που αποτελεί την γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης.

Γραμμική ισόθερμη λοιπόν με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο εκάστοτε προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή K_d , ενώ μικρή κλίση υποδηλώνει μικρό K_d και δείχνει ότι η ουσία έχει τάση να παραμένει στην διαλυμένη φάση, [2].



Σχήμα 3.2: Παράδειγμα κατανομής δύο διαφορετικών ουσιών στο υπέδαφος ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d , [2]

3.5.3 Ισόθερμη Langmuir

Η ισόθερμη Langmuir προέκυψε από θεωρητική προσέγγιση και ορίζεται ως:

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad \text{Εξίσωση: 3.6}$$

Όπου:

x/m = η μάζα της προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας του προσροφητικού μέσου (mg προσροφημένης ουσίας /g προσροφητικού μέσου)

a, b = εμπειρικές σταθερές

C_e = η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση (mg/L)

Η ισόθερμη του Langmuir αναπτύχθηκε υποθέτοντας ότι:

- υπάρχει πρόσβαση σε έναν σταθερό αριθμό θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και όλες οι θέσεις έχουν την ίδια ενέργεια και
- η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή.

Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός της προσρόφησης των μορίων πάνω στην επιφάνεια είναι ίδιος με τον ρυθμό της εκρόφησης των μορίων από την επιφάνεια.

Η ταχύτητα με την οποία προχωρά η προσρόφηση είναι ανάλογη της ωθούσας δύναμης, η οποία είναι η διαφορά ανάμεσα στην ποσότητα που προσροφήθηκε σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση και στην ποσότητα, που μπορεί να προσροφηθεί σε αυτή τη συγκέντρωση. Στη συγκέντρωση ισορροπίας η διαφορά αυτή είναι μηδενική, [1].

Η συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με την εξίσωση Langmuir δεν σημαίνει ότι οι προηγούμενες υποθέσεις ισχύουν για το συγκεκριμένο σύστημα, που μελετάται, διότι οι αποκλίσεις από τις υποθέσεις μπορεί να αλληλοαναιρούνται.

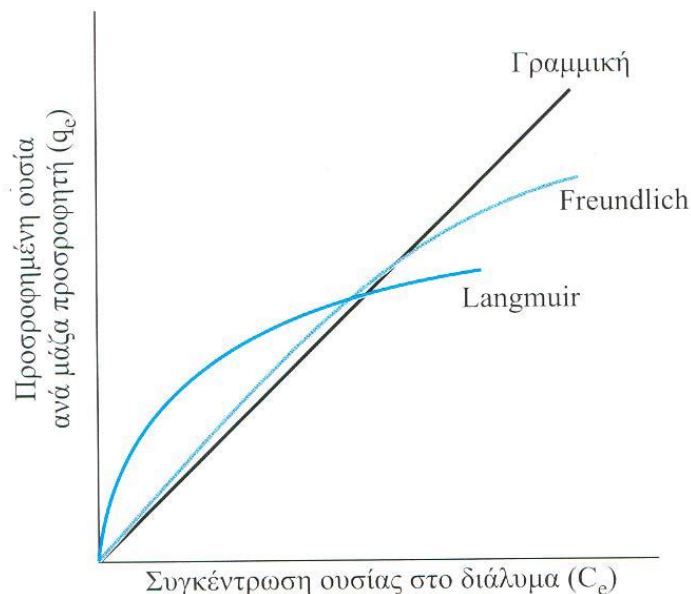
Οι σταθερές της ισόθερμης Langmuir μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του $C_e/(x/m)$ ως προς C_e χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$xm = \frac{abC_e}{1+bC_e} \quad \text{Εξίσωση: 3.7}$$

με τη μορφή

$$\frac{C_e}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C_e \quad \text{Εξίσωση: 3.8}$$

Συνεπώς, στο σχήμα παρακάτω παρουσιάζονται συνολικά οι ισόθερμες καμπύλες Freundlich, Langmuir και Γραμμική ισόθερμη.



Σχήμα 3.3 : Γραφική απεικόνιση ισόθερμων Freundlich, Langmuir και Γραμμική, [2]

3.6 Κινητική της προσρόφησης

Κατά την προσρόφηση διαλυμένων ουσιών σε μια επιφάνεια, η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας πάνω στην επιφάνεια αυτή αυξάνει μέχρι μιας τιμής. Περαιτέρω προσρόφηση μορίων συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων. Παρατηρείται δηλαδή μια δυναμική ισορροπία μεταξύ της συγκέντρωσης της διαλυμένης ουσίας και της συγκέντρωσής της στην επιφάνεια του προσροφητή, [8].

Μέχρι την επίτευξη της ισορροπίας η διαδικασία της προσρόφησης και ιδιαίτερα σε πορώδεις προσροφητές ακολουθεί ορισμένα διακριτά στάδια τα οποία περιγράφηκαν παραπάνω.

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που έχει προσροφηθεί στο προσροφητικό υλικό, εκφρασμένη ως mg προσροφημένης ουσίας ανά γραμμάριο προσροφητικού (q_t) μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad \text{Εξίσωση: 3.9}$$

Όπου:

C_0 : η αρχική συγκέντρωση υγρής-φάσης (mg /L)

C_t : η συγκέντρωση υγρής-φάσης της προσροφημένης ουσίας σε χρόνο t (mg /L)

m : η μάζα του ξηρού προσροφητικού (gr)

V : ο όγκος του υδατικού διαλύματος που περιέχει την προσροφημένη ουσία (L)

Για την ερμηνεία των κινητικών δεδομένων των πειραμάτων διαλείποντος έργου μπορούν να χρησιμοποιηθούν διαφορετικά κινητικά μοντέλα, εκ των οποίων τα πιο σημαντικά είναι τα ακόλουθα:

Το πρώτο είναι το κινητικό μοντέλο ‘ψευδοπρώτης τάξης’, το οποίο μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad \text{Εξίσωση: 3.10}$$

Όπου:

k_1 : η σταθερά ρυθμού ψευδοπρώτης τάξης (hours⁻¹)

q_e : το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μάζα προσροφητικού (mg g⁻¹)

q_t : το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg g⁻¹).

Ενσωματώνοντας στην προηγούμενη εξίσωση τις οριακές συνθήκες $t = 0$ σε $t = t$ και $q_t = 0$ σε $q_t = q_t$ προκύπτει, [30, 43, 22]:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad \text{Εξίσωση: 3.11}$$

Με τη χάραξη της γραφικής παράστασης $\ln (q_e - q_t)$ ως προς t μπορεί να ληφθεί η τιμή του K_1 .

Το δεύτερο κινητικό μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, είναι της ‘ψευδοδεύτερης τάξης’, το οποίο μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Εξίσωση: 3.12}$$

Όπου:

k_2 : η σταθερά ρυθμού ψευδοδεύτερης τάξης ($\text{g mg}^{-1} \text{ hours}^{-1}$)

q_e : το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μάζα προσροφητικού (mg g^{-1})

q_t : το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg g^{-1})

Ενσωματώνοντας στην προηγούμενη εξίσωση τις οριακές συνθήκες $t = 0$ σε $t = t$ και $q_t = 0$ σε $q_t = q_t$ προκύπτει, [43, 32]:

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t \quad \text{Εξίσωση: 3.13}$$

Με επαναδιατύπωση έχει γραμμική μορφή:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Εξίσωση: 3.14}$$

Η τιμή της K_2 μπορεί να ληφθεί με τη χάραξη της γραφικής παράστασης t/q_t ως προς t .

Το τρίτο κινητικό μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι το ‘διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ (intraparticle), το οποίο μπορεί να εκφραστεί με την ακόλουθη εξίσωση, [33, 43]:

$$q_t = x_i + K_p t^{1/2} \quad \text{Εξίσωση: 3.15}$$

Όπου:

q_t : το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg g^{-1})

x_i : μια σταθερά ανάλογη του πάχους του οριακού στρώματος (mg g^{-1})

k_p : η σταθερά ρυθμού intraparticle διάχυσης ($\text{mg g}^{-1} \text{ hours}^{-1/2}$)

Η τιμή του k_p μπορεί να ληφθεί με τη χάραξη του q_t ως προς $t^{1/2}$.

4. Διατομίτης

4.1 Γενικά

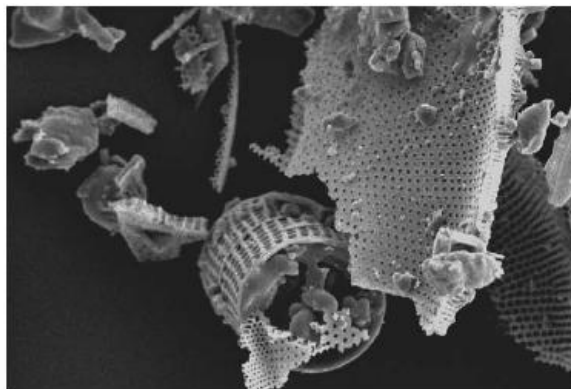
Ο διατομίτης είναι ένα χαλαρό ή ψαθυρό ιζηματογενές πέτρωμα, που σχηματίστηκε από μικροσκοπικά κελύφη φυκιών, τα διάτομα. Τα διάτομα είναι μονοκύτταρα φύκη που ανήκουν στην τάξη των χρυσο-κάστανων φυκών, τα βακιλλοφύκη. Τα κελύφη των διατόμων αποτελούνται από άμορφο πυρίτιο ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) και έχουν πολυποίκιλες πορώδεις μορφές. Πάνω από 10.000 είδη από αυτά τα μικροσκοπικά άλγη έχουν αναγνωριστεί, καθένα με την ευδιάκριτη μορφή του, [18]. Το μέγεθός τους μπορεί να κυμαίνεται μεταξύ $< 10\mu\text{m}$ και περίπου 1mm , συνήθως όμως είναι μεταξύ $10\mu\text{m}$ και $150\mu\text{m}$, [18].

Εκτός από τα συστατικά οργανικής προέλευσης, ο διατομίτης μπορεί να περιέχει ακόμη και συστατικά όπως κάποια αργιλικά ορυκτά, πηλό και άμμο. Το χρώμα της μάζας του κυμαίνεται συνήθως από κιτρινωπό, υπόλευκο έως καφέ, [17].

● Ονοματολογία

Πολλές φορές ο όρος “διατομίτης” χρησιμοποιείται και για στρώματα που περιέχουν μικρότερο αριθμό διατόμων. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται επιθετικοί προσδιορισμοί, όπως αργιλούχος ή αργιλομιγής διατομίτης ή διατομική άργιλος, για μικρά και μεγάλα ποσά διατόμων, αντίστοιχα, για να προσδιοριστούν οι προσμίξεις και η σχετική καθαρότητα του υλικού. Συνώνυμα του όρου διατομίτης είναι οι όροι διατομική γη και πυριτική άλευρος (Kieselgur). Επιπλέον, οι όροι “Moler earth” και “Celite” αναφέρονται για μίγματα διατομιτών και αργίλου, που εξορύσσονται στην Δανία και Σκωτία, αντίστοιχα. Άλλη μία ποικιλία είναι και ο ‘tripolite’, που βρίσκεται στη Λιβύη. Ακόμη υπάρχει και η ποικιλία ‘Bann’ στην Β.Ιρλανδία, [71].

Στην Ελλάδα υπάρχουν διατομίτες θαλάσσιας και κυρίως λιμναίας προέλευσης σε ιζηματογενείς λεκάνες της Σάμου, της Κρήτης, της Κοζάνης, της Ζακύνθου, καθώς και στην Μήλο, χωρίς ιδιαίτερο οικονομικό ενδιαφέρον, [18].



Εικόνα 4.1 : Κελύφη διατόμων, [19]

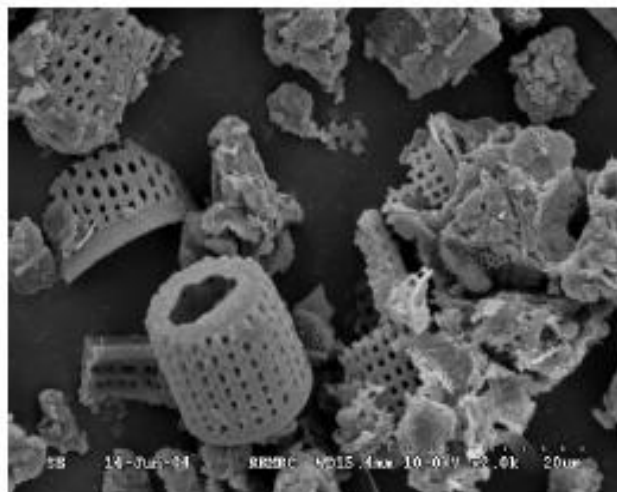
● Δημιουργία διατομίτη

Τα διάτομα έχουν τη μοναδική ικανότητα να απορροφήσουν υδροδιαλυτό πυρίτιο που συναντάται στο φυσικό περιβάλλον τους και να διαμορφώνουν ιδιαίτερα υψηλό πορώδες, όμως άκαμπτο, σκελετικό πλαίσιο του άμορφου πυριτίου. Στις μέρες μας, διάτομα ζουν σε υδατικά οικοσυστήματα παγκοσμίως, τα οποία αποτελούν πηγή τροφής για τους θαλάσσιους οργανισμούς, καθώς επίσης και σημαντική πηγή ατμοσφαιρικού οξυγόνου μέσω της φωτοσύνθεσης.

Κατά τη διάρκεια των αιώνων, τα υπολείμματά τους κατακάθισαν και ενώθηκαν μεταξύ τους και σχημάτισαν ένα παχύ στρώμα κοιτάσματος στο βυθό ωκεανών και λιμνών, μερικά από τα οποία αναδύθηκαν πριν από περίπου δεκαπέντε εκατομμύρια χρόνια για να γίνουν μέρος του παρόντος εδάφους. Σε μερικές περιοχές, τα κοιτάσματα διατομικής γης είναι διαμορφωμένα σε ικανοποιητικό πάχος και με κατάλληλη καθαρότητα, που εξάγονται για πολλές ευεργετικές για την ανθρωπότητα χρήσεις. Τα κοιτάσματα διατομικής γης είναι συνήθως ταξινομημένα βάσει της προέλευσης του γλυκού ή υφάλμυρου νερού τους.

● Χρήση διατομικής γης

Τόσο η χημική σύνθεση, όσο και η φυσική δομή της διατομικής γης, την καθιστά υλικό μεγάλης εμπορικής αξίας για ένα ευρύ φάσμα χρήσεων, συμπεριλαμβανομένων των ενισχύσεων φίλτρων, λειτουργικών υλικών πληρώσεως, μεταφορέων για τα ενεργά συστατικά και διαλυτικών, [72].



Εικόνα 4.2: Κελύφη διατόμων, [19]

4.2 Χαρακτηριστικά και ιδιότητες

Πριν το τέλος του 19ου αιώνα, τα κοιτάσματα διατομικής γης προσέλκυσαν την προσοχή του ανθρώπου ως πιθανό βιομηχανικό υλικό. Εκείνη την περίοδο, οι χημικές και φυσικές ιδιότητες της διατομικής γης (π.χ. ως υλικό μόνωσης) είχαν είδη αναγνωρισθεί.

Αργότερα, η εξόρυξη και η επεξεργασία της διατομικής γης θα μπορούσε να θεωρηθεί βιομηχανία με προβλέψιμο μέλλον.

Οι μοναδικές ιδιότητες της διατομικής γης συμπεριλαμβάνουν, [67]:

- Χαμηλό ειδικό βάρος
- Υψηλό πορώδες
- Υψηλή απορροφητικότητα
- Υψηλή καθαρότητα
- Ακαμψία
- Αδράνεια

Επομένως, οι διατομίτες εκτός από υψηλό πορώδες, πολύ μικρό ειδικό βάρος, πολύ μικρή θερμική αγωγιμότητα, έχουν και εξαιρετικές διηθητικές ιδιότητες.

Συνεπώς, οι ιδιότητες αυτές της διατομικής γης την καθιστούν βιομηχανικά χρήσιμο υλικό για ένα πλήθος εφαρμογών.

Η οικονομική αξιολόγηση των διατομιτών στηρίζεται στην χημική και ορυκτολογική τους σύσταση, το μέγεθος των κόκκων, το σχήμα των διατόμων και κατά κανόνα στα δευτερεύοντα συστατικά τους.

4.3 Χρήσεις

Οι αρχικές εφαρμογές των διατομιτών αφορούσαν στην προσρόφηση, τη λείανση και τη μόνωση. Σήμερα, οι σπουδαιότερες χρήσεις της διατομικής γης είναι οι ακόλουθες:

☀ **Βοηθητικά φίλτρα:** Λόγω του υψηλού βαθμού του πορώδους σε συνδυασμό με χαμηλή πυκνότητα και την αδράνειά του ο διατομίτης καθιστάται ένα εξαιρετικό μέσο διήθησης, παρέχοντας τη δυνατότητα αφαίρεσης μικροσκοπικών διαλυμένων στερεών από μεγάλους όγκους υγρού. Ως διηθητικό φίλτρο, ο διατομίτης χρησιμοποιείται με εξαιρετική επιτυχία για την αφαίρεση των αιωρούμενων σωματιδίων μέχρι και 0,1 μm σε μέγεθος.

Επίσης, οι διατομίτες είναι κατάλληλοι για φιλτράρισμα σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών όπως στα αντιβιοτικά, στα χημικά, στους διαλύτες, στις βιταμίνες, στα βρώσιμα έλαια και λίπη, που αφορούν στην χημική και φαρμακευτική βιομηχανία. Ακόμη, όσον αφορά στις βιομηχανίες ποτών και τροφίμων χρησιμοποιείται στο

φιλτράρισμα της μπύρας, στους χυμούς φρούτων, στη γλυκόζη, στη ζάχαρη και στο κρασί, [72].

- ☀ Πληρωτικό και μονωτικό υλικό: Μονωτικά και οικοδομικά υλικά, μέσα καθαρισμού και στίλβωσης, σε συνθετικά υλικά, πρώτη ύλη της βιομηχανίας ελαστικών, χάρτου, χρωμάτων, πλαστικών, τούβλων εμαγιέ, σπέρτων, φαρμακευτικών και καλλυντικών.

Για παράδειγμα, η ανάμιξη ακατέργαστου διατομίτη σε τσιμέντο, αυξάνει την αντοχή του οικοδομικού υλικού κατά 10%, [29].

- ☀ Στη βιομηχανία λιπασμάτων ως αντιπηκτική μάζα.

- ☀ Στη βιομηχανία καταλυτών, εντομοκτόνων, απολυμαντικών, [17]

4.4 Επεξεργασία

Κατά τη διάρκεια της πρόωρης περιόδου ανάπτυξής της, η διατομική γη επεξεργαζόταν σχεδόν αποκλειστικά με το χέρι. Ο πρώτος μύλος ή οι εγκαταστάσεις για την επεξεργασία φυσικής διατομικής γης κατασκευάστηκαν στις αρχές του 20ου αιώνα.

Σήμερα, οι διατομίτες δεν διατίθενται στο εμπόριο στην μορφή που εξορύσσονται. Αντιθέτως, λόγω της παρουσίας των δευτερευόντων συστατικών, οι διατομίτες υφίστανται συνήθως εξευγενισμό με διάφορες μεθόδους επεξεργασίας.

Η διατομική γη εξορύσσεται και μεταφέρεται έπειτα σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας.



Εικόνα 4.3: Δείγμα διατομικής γης, [71]

Χρησιμοποιούνται τρεις διαφορετικές διαδικασίες για να κατασκευαστούν πολλά διαφορετικά προϊόντα διατομικής γης, ανάλογα με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά :

☀ Φυσικός Διατομίτης

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

☀ Πυρωμένος Διατομίτης

Αυτά τα προϊόντα παράγονται από το φυσικό υλικό με πύρωση ή συμπύκνωση, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, συνήθως πάνω από 900°C, που γενικά κυμαίνονται από 400-1200°C σε απλό κλίβανο ή περιστροφικό κλίβανο. Μετά την πύρωση, η διατομική γη υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία για τη δημιουργία προϊόντων με επιλεγμένα μεγέθη σωματιδίων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν και ως ενισχύσεις διηθητικών φίλτρων, ως πολυλειτουργικά υλικά πληρώσεως και ως συσσωματώματα για απορρόφηση υγρών από διαρροές. Κατά τη διάρκεια της πύρωσης οποιεσδήποτε οργανικές ουσίες και πτητικές ουσίες απομακρύνονται και το χρώμα αλλάζει χαρακτηριστικά από υπόλευκο σε σκούρο ροζ, λόγω της οξείδωσης μετάλλων και κυρίως σιδήρου, που περιέχονται στο φυσικό υλικό ως προσμίξεις.

☀ Flux-calcined διατομίτης

Αυτά τα προϊόντα παράγονται επίσης από το φυσικό υλικό με πύρωση σε περιστροφικό κλίβανο. Εφαρμόζονται θερμοκρασίες υψηλότερες των 900° C, με την παρουσία όμως χημικών αλάτων, συνήθως σόδας (ανθρακικό άλας νατρίου). Κατά τη διάρκεια της flux-πύρωσης, το μέγεθος των σωματιδίων των διατομιτών αυξάνεται περαιτέρω λόγω συσσώρευσης και σε πολλές περιπτώσεις αποκτά ανοικτό λευκό χρώμα, ανάλογα με τις συνθήκες, που επιλέγονται. Η περαιτέρω άλεση και ο διαχωρισμός αέρα ελέγχουν την τελική κατανομή μεγέθους για να παραχθούν ενισχυμένα διηθητικά φίλτρα σχετικά υψηλής διαπερατότητας και εκλεπτυσμένα λευκά πολυσύνθετα υλικά πληρώσεων [72].

Γενικά, ισχύουσες προδιαγραφές δεν υπάρχουν. Ενδεικτικά αναφέρονται στη συνέχεια χαρακτηριστικά ορισμένων εμπορεύσιμων διατομιτών, που έχουν υποστεί πύρωση [17] (πύρωση έως τους 750°C για την απομάκρυνση του νερού και του οργανικού μέρους).

Οι παρακάτω τιμές, μπορούν εν τούτοις, αναλόγως με την χρήση, να είναι υψηλότερες ή χαμηλότερες. Αποφασιστικής σημασίας στις περιπτώσεις αυτές αποτελούν οι φυσικές ιδιότητες, που απαιτεί ο εκάστοτε καταναλωτής.

Συστατικό	Περιεκτικότητα %
Άμμο-(χαλαζία)	< 1%
Fe ₂ O ₃	< 5%
Al ₂ O ₃	< 2-5%
MnO+TiO ₂	< 1%
CaO	< 1-2%
Τιμές διήθησης : 70-700ml/min Συμπύκνωμα (κλάσμα των διατόμων) : 80-90% SiO ₂ συνολικό : 80%	

Πίνακας 4.1 Χαρακτηριστικά εμπορεύσιμου διατομίτη που έχει υποστεί πύρωση (750°C), [17]

4.4.1 Θερμική επεξεργασία διατομίτη

Ο κύριος όγκος των διατομιτών αποτελείται κυρίως από οπαλιοειδής πτυχές διατόμων. Από ορυκτολογικής πλευρά, οι κόκκοι του ορυκτού αποτελούνται συνήθως από χαλαζία, άστριο, σμεκτίτη, μοσχοβίτη, μοντμοριλλονίτη, καολινίτη και ένυδρο μαρμαρυγία. Επίσης, στην συνολική μάζα περιέχονται σημαντικά ποσοστά άμορφου οξειδίου του πυριτίου, αργιλικά ορυκτά και νερό, [44]

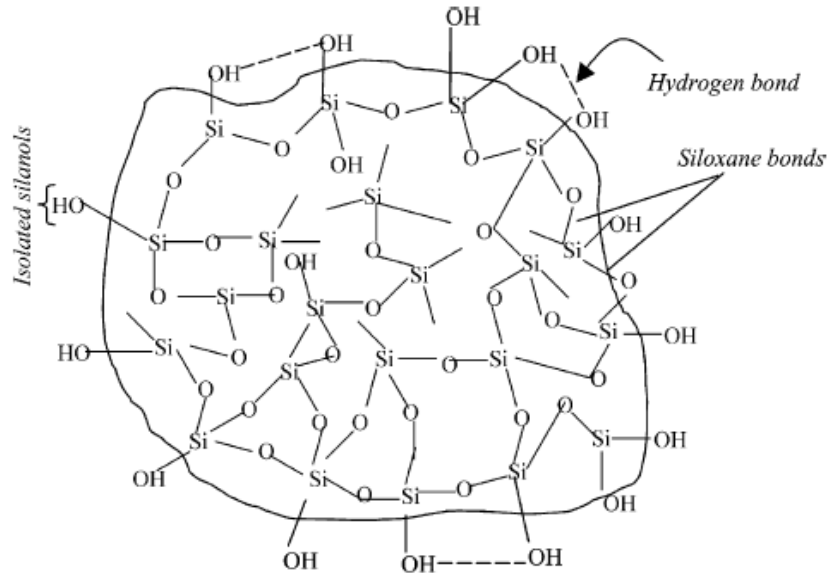
Σε σύγκριση με συνθετικούς άμορφους χαλαζίες (silicas), η δραστηριότητα των διατομιτών συνδέεται κυρίως με την παρουσία ενεργών θέσεων στην επιφάνειά τους. Οι ενεργές αυτές θέσεις ρυθμίζουν το φορτίο, την οξύτητα, την διαλυτότητα, την υδροφιλικότητα και τις διάφορες δεσμευτικές και ανταλλακτικές ικανότητες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

Το νερό κατέχει ιδιαίτερη θέση στην οπάλια δομή. Ένα μικρό μέρος του είναι δομικά συνδεδεμένο στο κρυσταλλικό πλέγμα κρυστάλλων χριστοβαλίτη, που συνθέτουν το οπάλιο. Ένα μεγάλο μέρος όμως του νερού είναι προσροφημένο ή απορροφημένο από τριχοειδή αγγεία και απομακρύνεται εύκολα κατά τη διάρκεια θέρμανσης. Η διαδικασία αφαίρεσης του νερού είναι πολυσταδιακή, γεγονός που οφείλεται στην διαφορετική φύση των δεσμών που σχηματίζει με την οπάλια δομή, [16].

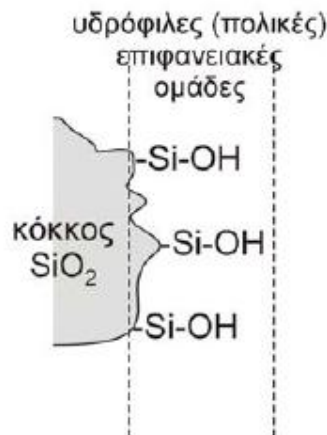
Γενικά, στους διατομίτες το δεσμευμένο με την οπάλια δομή νερό βρίσκεται και υπό την μορφή ενεργών ομάδων υδροξυλίου. Αυτές οι υδροξυλικές ομάδες αποτελούν πρωταρχικές ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του άμορφου οξειδίου του πυριτίου με το οποίο σχηματίζουν: (i) απλούς δεσμούς -SiOH (silanol groups), (ii) δίδυμους δεσμούς -Si(OH)₂ (geminal silanol proups) καθώς επίσης και (iii) γειτονικούς δεσμούς υδρογόνου, [45].

Επίσης, οι διατομίτες αποτελούνται από ομάδες -Si-O-Si- (siloxane groups) με τα άτομα οξυγόνου στην επιφάνεια (Εικόνα 4.4).

Έτσι, οι ενεργές αυτές ομάδες προσδίδουν στο σύνολό τους ιονανταλλακτικές καθώς και πολικές-υδρόφιλες ιδιότητες στην επιφάνεια (Εικόνα 4.5).



Εικόνα 4.4: Δεσμοί των ομάδων –OH στην επιφάνεια του διατομίτη, [33]



Εικόνα 4.5: Υδρόφιλες ιδιότητες της επιφάνειας οξειδίου του πυριτίου, [16]

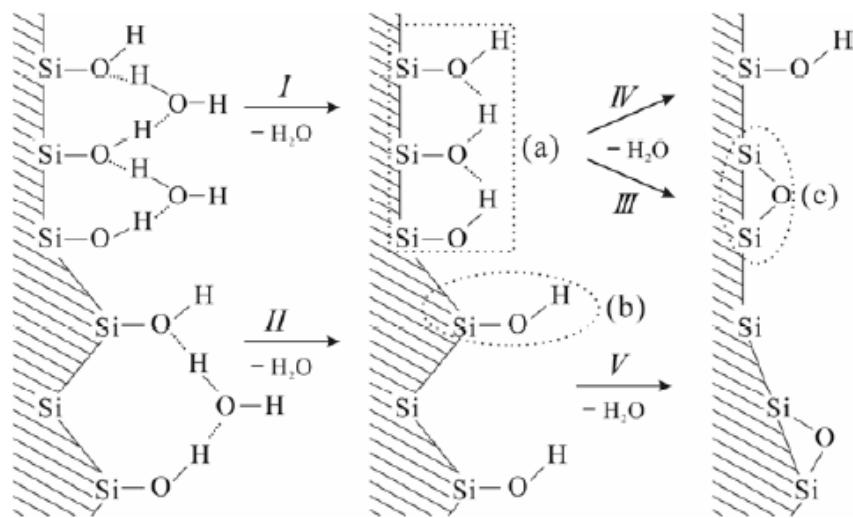
Με την θερμική επεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες ($400-850^{\circ}\text{C}$), όπως έχει προαναφερθεί, απομακρύνεται το ροφημένο στην μάζα του διατομίτη νερό και σπάει μέρος των δεσμών υδρογόνου που συγκρατούν τις ομάδες OH στην επιφάνεια, οι οποίες απομακρύνονται μαζί με άλλες πτητικές ουσίες και οργανικά υπολείμματα. Με την πύρωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($900^{\circ}\text{C} - 1250^{\circ}\text{C}$) η δομή του διατομίτη ανακατατάσσεται λόγω της ολικής αφαίρεσης του νερού και των ομάδων υδροξυλίου από το οπάλιο και την αποκρυσταλλοποίησή του [46].

Στους 1100-1250 °C παρατηρείται θραύση του οπαλιοειδούς πυριτίου, σπάσιμο των δεσμών Si-O-Si και δημιουργία νέων (εικόνα 4.4.1γ) καθώς και δημιουργία διαφόρων μεταλλικών οξειδίων από την αποσύνθεση άλλων δευτερευόντων ορυκτών, που υπάρχουν στην μάζα του φυσικού υλικού.

Αυτό σημαίνει ότι η θερμική επεξεργασία οδηγεί σε χημικά μη ομογενείς επιφάνειες σωματιδίων του διατομίτη.

Με την θερμική επεξεργασία σε σχετικά υψηλές και υψηλές θερμοκρασίες, αυξάνεται:

- η φαινόμενη πυκνότητα της διατομικής γης,
- η αυτό-προσκόλληση των κόκκων,
- η μηχανική αντοχή,
- η αύξηση της υδροφοβικότητας του υλικού, καθώς μειώνεται η απορρόφηση του νερού,
- το pH του υδατικού διαλύματος διατομίτη το οποίο αυξάνεται από 8 σε 9,5 (> 950 °C).



Εικόνα 4.6: Διαδικασία αφυδάτωσης της διατομικής πυριτίας, [44]

4.5 Δυνατότητα χρήσης ως προσροφητικό υλικό

Μια από τις διεργασίες απορρύπανσης των υδάτων είναι η χρήση αντιδρώντων φραγμάτων. Λειτουργούν κατά κάποιο τρόπο σαν φίλτρο για την κατακράτηση και τον μετασχηματισμό των ρύπων. Συνεπώς ανάλογα με το αντιδρών υλικό ακολουθούν κάποιες διεργασίες για την αποκατάστασή του ρυπασμένου υπόγειου υδροφορέα. Έτσι, μία από αυτές είναι και η προσρόφηση.

Η προσρόφηση λόγω του σχετικά μικρού της κόστους, αλλά και λόγω της μη παραγωγής επικινδύνων παραπροϊόντων, έχει καθιερωθεί ως μια ασφαλής και σχετικά οικονομική διεργασία. Το πιο δημοφιλές προσροφητικό υλικό με μεγάλη αποτελεσματικότητα είναι ο ενεργός άνθρακας.

Ο ενεργός άνθρακας παρουσιάζει ένα πλήθος πλεονεκτημάτων όσον αφορά στην προσρόφηση επικινδύνων ρύπων, αλλά η υψηλή τιμή του στο εμπόριο έχει εντείνει τις προσπάθειες για την αντικατάστασή του από άλλα πιο οικονομικά υλικά, σε μια προσπάθεια περεταίρω μείωσης του κόστους επεξεργασίας των υγρών και αέριων αποβλήτων.

Για το λόγο αυτό η έρευνα έχει στραφεί στην εύρεση νέων, κατά προτίμηση φυσικών, άφθονων και φτηνών υλικών για την αντικατάστασή του.

Ένα από αυτά τα φυσικά υλικά, στο οποίο έχει δοθεί έμφαση είναι η διατομική γη και όπως έχει αναφερθεί χάρη στο υψηλό πορώδες, την υψηλή απορροφητικότητα και τις εξαιρετικές διηθητικές ιδιότητές του, μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως προσροφητικό υλικό.

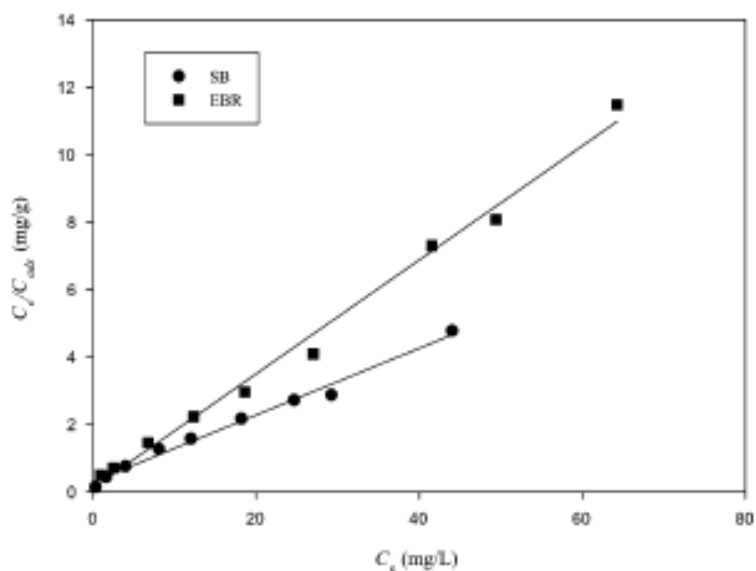
Κατά καιρούς έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες για την μελέτη της ικανότητάς του στην προσρόφηση διαφόρων χημικών ουσιών.

Στην συνέχεια γίνεται αναφορά σε κάποιες από τις σημαντικότερες μελέτες χρήσης διατομικής γης ως προσροφητικό υλικό:

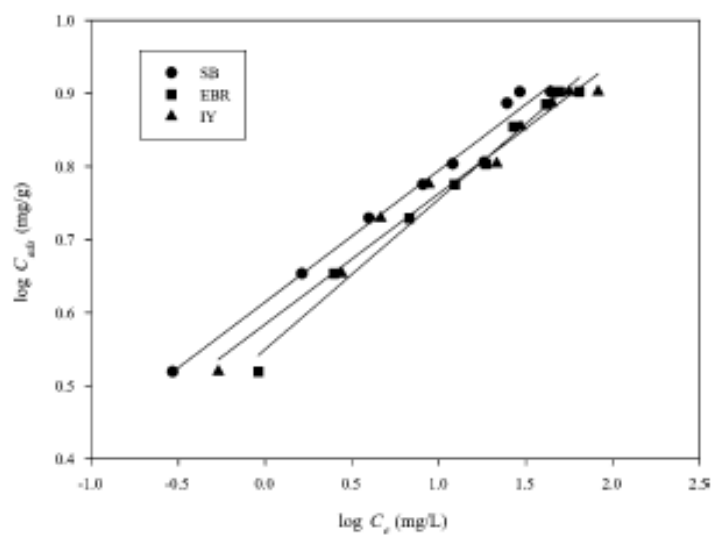
☀ Το 2004, στην Τουρκία ερευνήθηκε η προσρόφηση μερικών υφαντικών χρωστικών ουσιών, όπως τα Sif Blau BRF (SB), Everzol Brill Red 3BS (EBR), and Int Yellow 5GF (IY) από διατομική γη. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα διαλείποντος έργου (batch) σε θερμοκρασία 30°C. Έπειτα, η ανάλυση έγινε με χρήση της UV-φασματοφωτομετρικής τεχνικής και εξετάστηκαν τόσο η επίδραση του μεγέθους μορίων από τη διατομική γη, όσο και η σχέση που είχαν οι αρχικές συγκεντρώσεις χρωστικών ουσιών σε σχέση με τον χρόνο της προσρόφησης. Η προσρόφηση μελετήθηκε χρησιμοποιώντας δύο γνωστά πρότυπα ισόθερμων: Langmuir και Freundlich.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διατομική γη προσφέρεται για την απομάκρυνση των χρωστικών ουσιών από τα απόβλητα βιοτεχνιών, με τιμές αποδοτικότητας αφαίρεσης των χρωστικών ουσιών μέχρι και 99,23%, [39].

Παρακάτω παρουσιάζονται τα διαγράμματα της μελέτης της προσρόφησης των τριών βαφών στο διατομίτη.

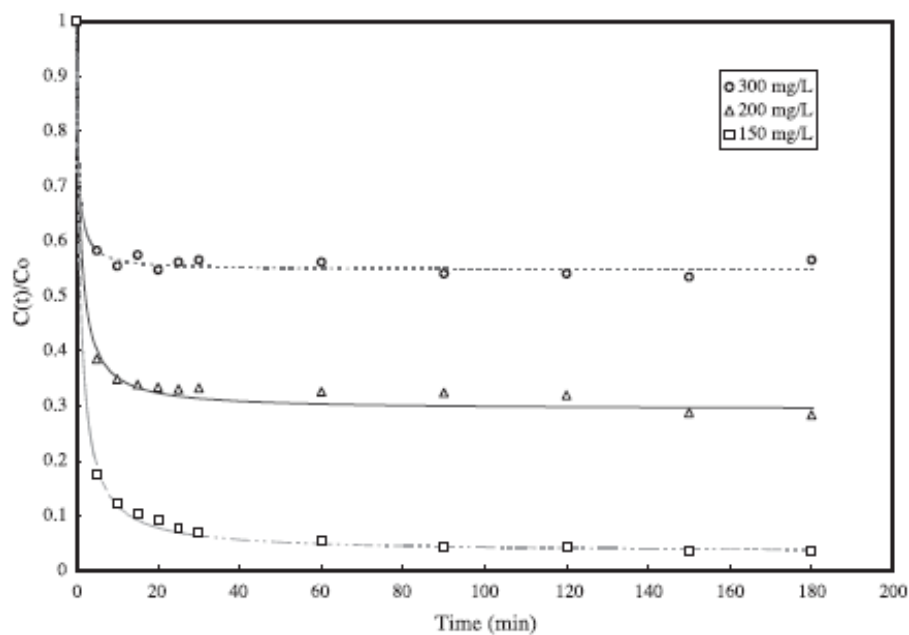


Εικόνα 4.7: προσρόφηση των βαφών με ισόθερμη Langmuir

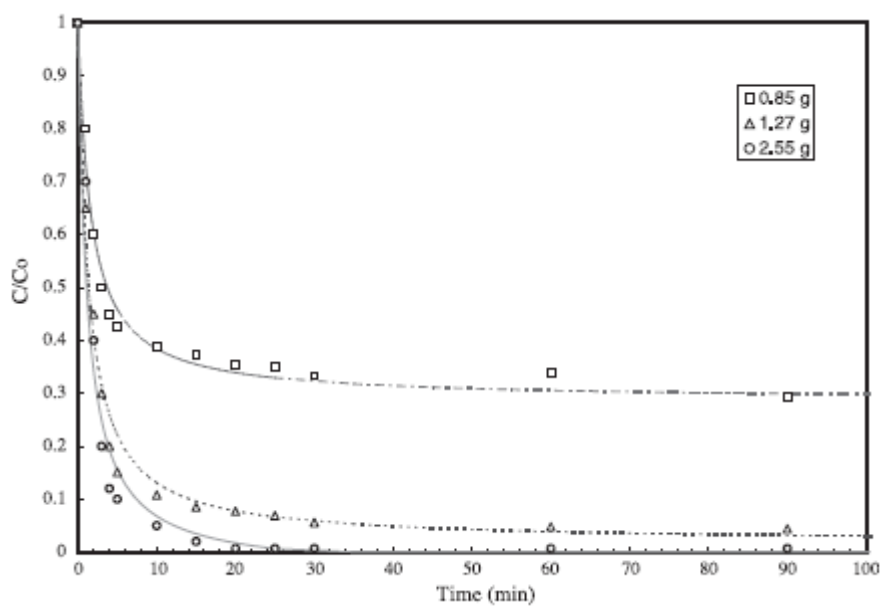


Εικόνα 4.8: Προσρόφηση των βαφών με ισόθερμη Freundlich

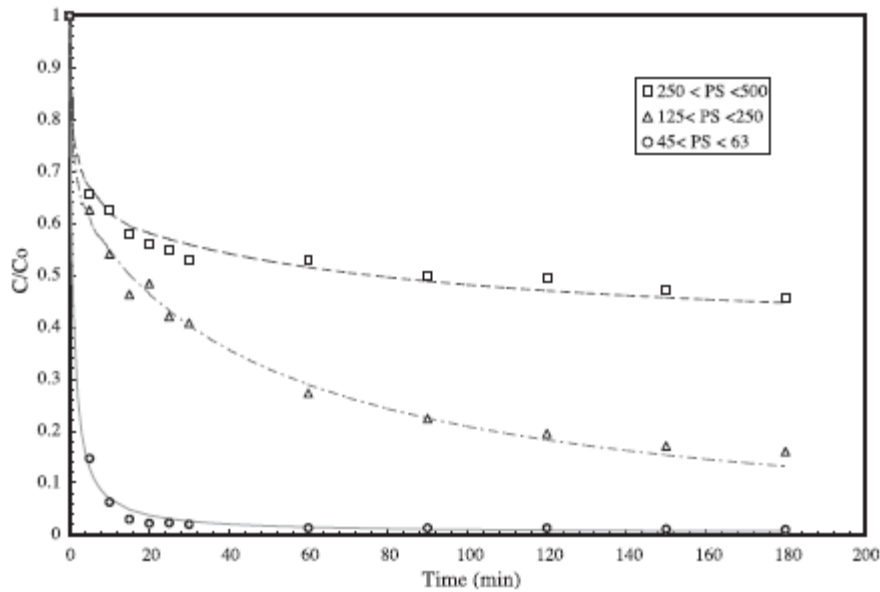
☀ Το 2003, μελετήθηκε η προσρόφηση της βασικής χρωστικής ουσίας κυανού του μεθυλενίου (methylene blue, MB) σε διατομική γη. Μελετήθηκε, έτσι η επίδραση των αρχικών συγκεντρώσεων της χρωστικής ουσίας, του μεγέθους των προσροφητικών μορίων του διατομίτη και της συγκέντρωσής του. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια προσρόφηση με ικανότητα 42 mmol βαφής/100 g διατομίτη, που επιτεύχθηκε μέσα σε 10 λεπτά. Αυτή η τιμή αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν ότι η ισόθερμη προσρόφησης ακολουθεί την εξίσωση Freundlich και Langmuir και διαπιστώθηκε ότι οι κινητικές της προσρόφησης περιγράφονται καλύτερα από το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης, [30].



Εικόνα 4.9: Επίρροή της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου

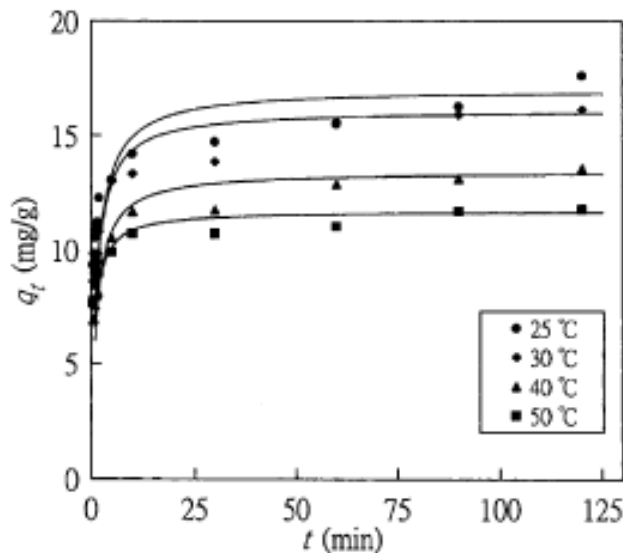


Εικόνα 4.10: Επίρροή της μάζας του διατομίτη στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου

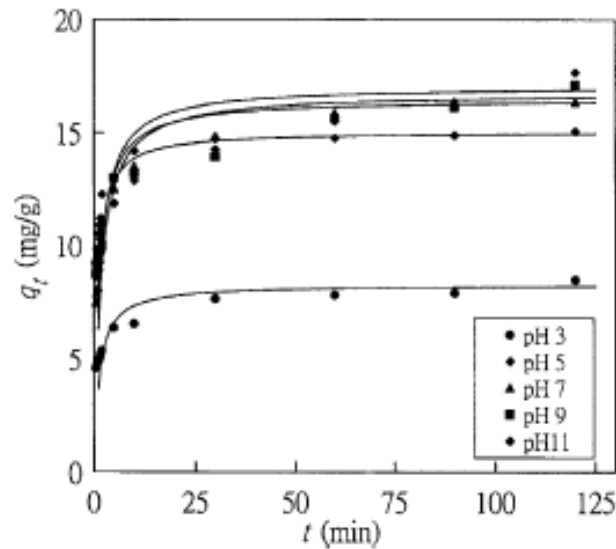


Εικόνα 4.11: Επιρροή του μεγέθους σωματιδίων του διατομίτη στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου

☀ Το 2005 ερευνήθηκε η απομάκρυνση ζιζανιοκτόνου από υδατικό διάλυμα με προσρόφηση σε χρησιμοποιούμενη και επεξεργασμένη διατομική γη. Η διατομική γη από ζυθοποιείο ενεργοποιήθηκε δοκιμαστικά από υδροξείδιο του νατρίου σε περίπου 100°C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η διαδικασία προσρόφησης θα μπορούσε να περιγραφεί καλά από το μοντέλο αντίδρασης ψευδο-δεύτερης τάξης. Περαιτέρω, διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Freundlich εμφανίστηκε να προσαρμόζεται με τα δεδομένα καλύτερα από το μοντέλο Langmuir, [40].



Εικόνα 4.12 Επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας στην προσρόφηση ζιζανιοκτόνου σε τροποποιημένη διατομική γη
(δόση διατομίτη 1g/2L, ταχύτητα ανάδευσης: 400περιστροφ./min)

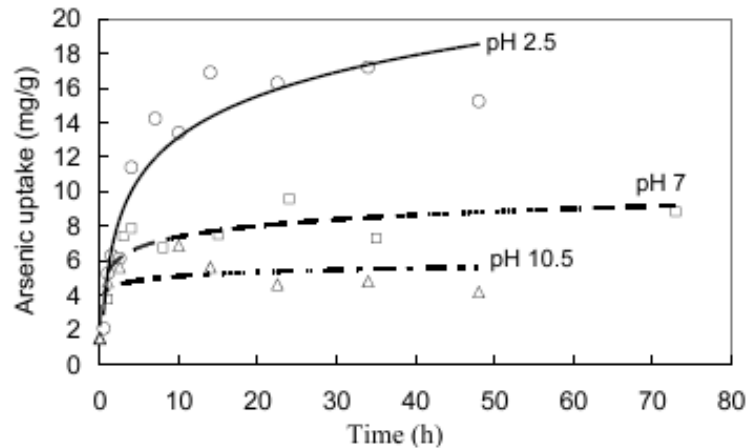


Εικόνα 4.13 :Επίδραση του pH στην προσρόφηση ζιζανιοκτόνου σε τροποποιημένη διατομική γη, (δόση διατομίτη 1g/2L, ταχύτητα ανάδευσης: 400περιστροφ./min, θερμοκρασία:25oC)

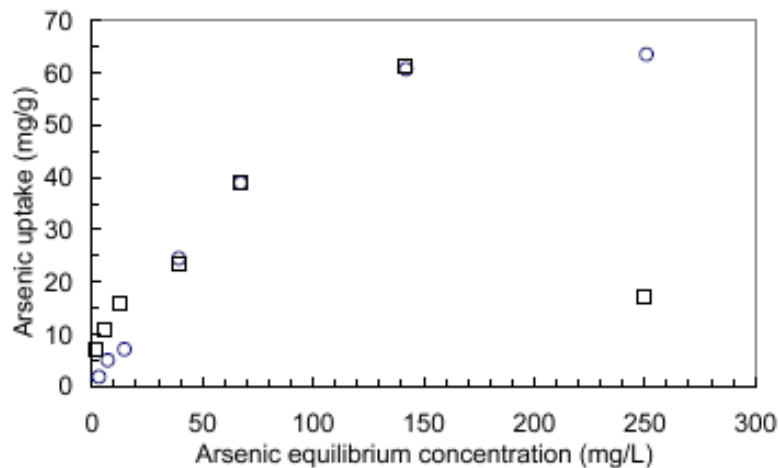
✿ Το 2005, εξετάστηκε η αποδοτικότητα της χρήσης ενός τροποποιημένου διατομίτη στην απομάκρυνση αρσενικού (As) από το νερό. Ο θερμικά τροποποιημένος διατομίτης τροποποιήθηκε με υδροξείδιο του σιδήρου υπό θερμοκρασία δωματίου. Ο ανεπεξέργαστος διατομίτης και τα επεξεργασμένα προϊόντα χαρακτηρίστηκαν και ελέγχθηκαν για την προσροφητική τους ικανότητα και χαρακτηρίστηκαν ως εξαιρετικά πορώδη. Η δομή των πόρων παρέμεινε σχεδόν ανεπηρέαστη ακόμα και όταν ο περιεχόμενος σίδηρος και η επιφάνεια αυξήθηκαν σημαντικά μετά την τροποποίηση.

Η μελέτη έδειξε πως ο τροποποιημένος διατομίτης φαίνεται να έχει καλύτερη προσροφητική ικανότητα για χρόνο ισορροπίας 15 ώρες, προσροφώντας 15mg As / gr διατομίτη σε pH 2,5 σε σύγκριση με τον ανεπεξέργαστο, ο οποίος προσροφά 1,98mg As / gr.

Τέλος, συμπεράθηκε ότι, λόγω του μεγάλου πορώδους, της σταθερότητάς του και της εύκολης αναγέννησής του (μεταβάλλοντας τις τιμές του pH στην βασική περιοχή και επαναλαμβάνοντας την διαδικασία τροποποίησης), ο επιφανειακά τροποποιημένος διατομίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί αποτελεσματικά ως προσροφητικό φίλτρο σε συστήματα σταθερής κλίνης για την απομάκρυνση αρσενικού από ρυπασμένα ύδατα, [32].



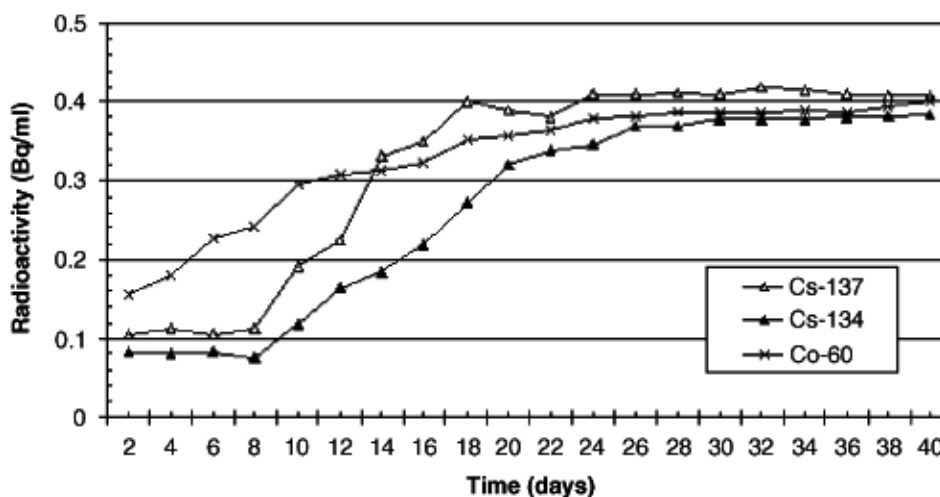
Εικόνα 4.14: Κινητική προσρόφησης του As στον τροποποιημένο διατομίτη για διάφορες τιμές pH (αρχική συγκέντρωση As: 10 mg/L)



Εικόνα 4.15: Ισόθερμες προσρόφησης του As στον τροποποιημένο διατομίτη για pH7(○) και pH2 (□) για χρόνο 24 hr

☀ Το 2007 έγινε μία έρευνα για την εξέταση της ανεπεξέργαστης διατομικής γης, ως εναλλακτικό υλικό για την απομάκρυνση της ραδιενέργειας από τα υγρά απόβλητα. Έγιναν πειράματα στήλης και αφού ο διατομίτης κοσκινιζόταν, χρησιμοποιούνταν ως υλικό ρόφησης για υγρά απόβλητα, που περιείχαν τρία ραδιονουκλίδια (Cs-137, Cs-134 και Co-60). Παρατηρήθηκε ότι η ραδιενέργεια των υγρών αποβλήτων μειώθηκε από αρχικά 2,60 Bq/ml σε λιγότερο από 0,40 Bq/ml.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το μεγαλύτερο μέρος της ραδιενέργειας απομακρύνθηκε έπειτα από επεξεργασία με διατομίτη, [41].



Εικόνα 4.16: Breakthrough καμπύλη απομάκρυνσης ραδιενέργειας μέσω προσρόφησης σε διατομική γη σε σχέση με το χρόνο

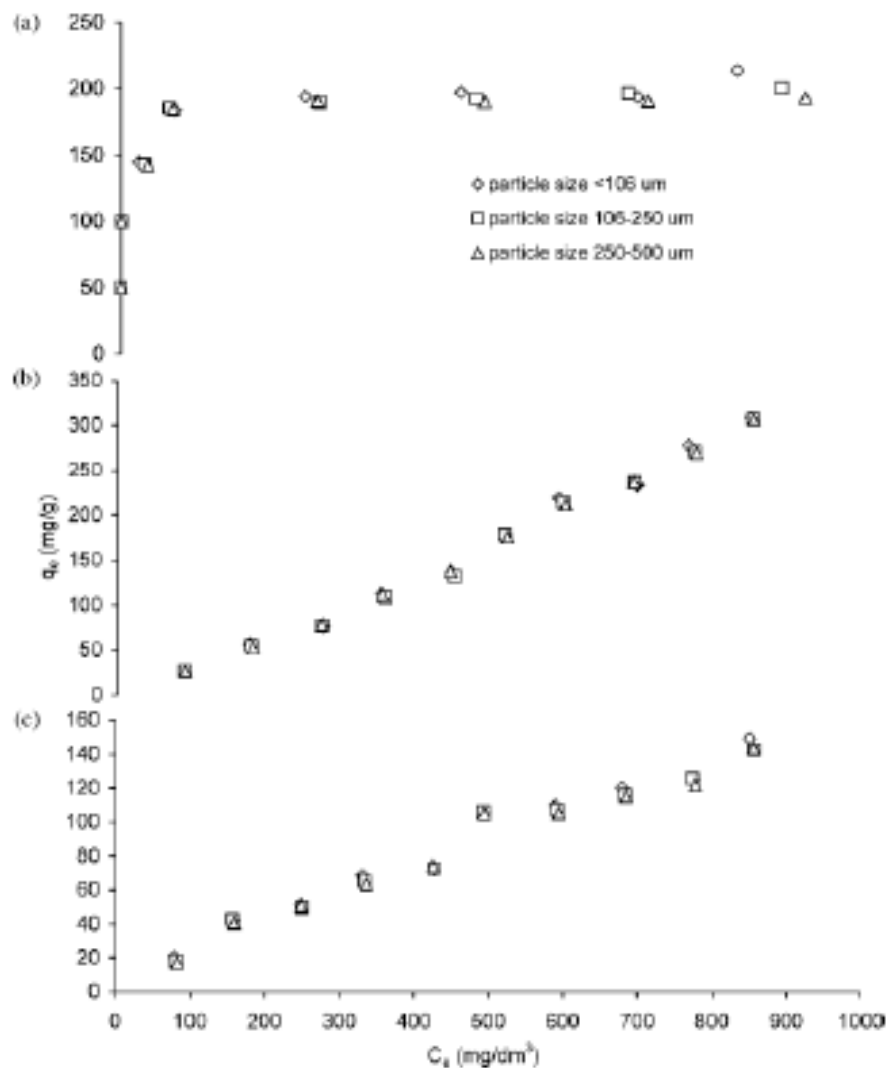
☀ Το 2003 έγινε μία μελέτη σχετικά με τη δυνατότητα χρήσης του διατομίτη για την απομάκρυνση προβληματικών ενεργών χρωστικών όπως το ενεργό μαύρο (RB) και ενεργό κίτρινο (RY), καθώς και βασικών χρωστικών από λύματα υφαντουργίας, όπως το κυανό του μεθυλενίου (MB).

Οι ισόθερμες προσρόφησης του MB, του RB και του RY κατασκευάστηκαν για διάφορες τιμές pH, αρχικής συγκέντρωσης χρωστικών και μεγέθους σωματιδίων και τα πειραματικά δεδομένα προσαρμόστηκαν στα μοντέλα του Langmuir, του Freundlich και του Henry.

Η μελέτη υπέδειξε ότι στην προσρόφηση των χρωστικών σε διατομίτη, σημαντικό ρόλο παίζουν οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις και προτάθηκε ένα προσχέδιο του μηχανισμού προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου στον διατομίτη. Τα αποτελέσματα δείχνουν μια σημαντική αποτελεσματικότητα του διατομίτη στην απομάκρυνση του MB με μεγαλύτερη ποσοστιαία απομάκρυνση 99.9 % από υδατικό διάλυμα με αρχική συγκέντρωση 100 mg/dm^3 , ενώ για τις χρωστικές RB και RY η αποτελεσματικότητα του διατομίτη ήταν μικρότερη, σε χρόνο ισορροπίας 48 ωρών, [33].

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

Πίνακας 4.2 :Επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης των χρωστικών στην % απομάκρυνσή τους μέσω της προσρόφησης σε διατομίτη



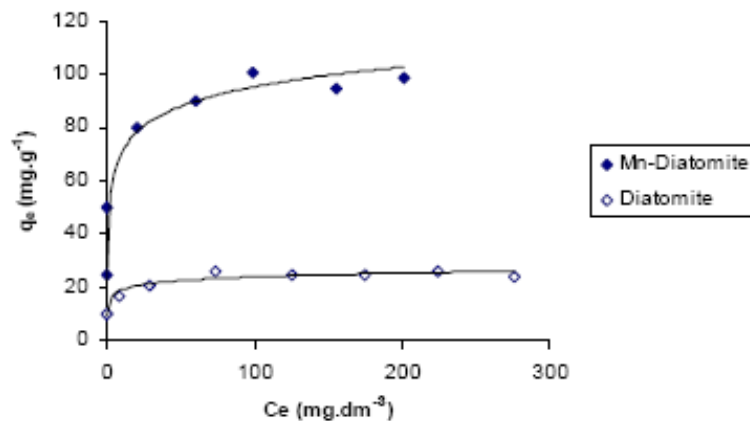
Εικόνα 4.17.: Ισόθερμες προσρόφησης των χρωστικών σε διατομίτη για διάφορα μεγέθη σωματιδίων. (a)-MB, (b)-RB και (c)-RY.

Οι συνθήκες του πειράματος ήταν:

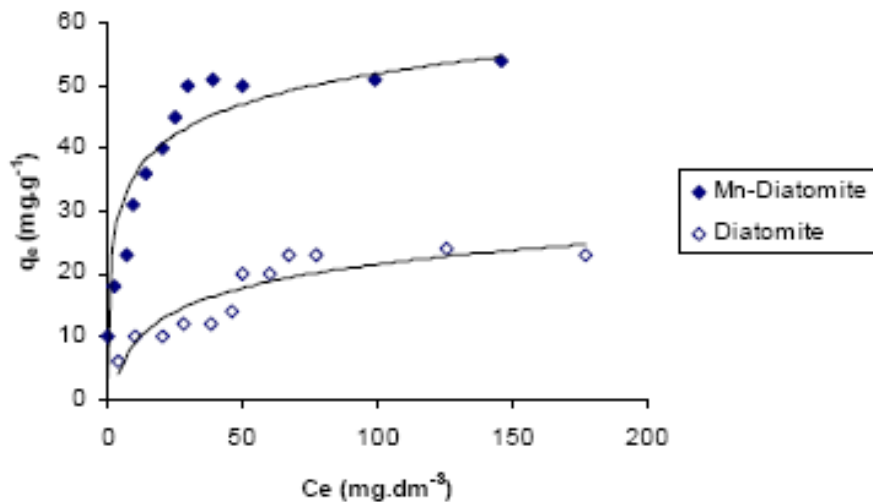
- ⊕ αρχική συγκέντρωση MB=200mg/dm³,
- ⊕ αρχική συγκέντρωση RB και RY=50mg/dm³,
- ⊕ μάζα διατομίτη=0,05g,
- ⊕ όγκος διαλύματος=50cm³,
- ⊕ θερμοκρασία=20^oC,
- ⊕ μέγεθος σωματιδίων=106-250μm,
- ⊕ χρόνος ισορροπίας=48hr και
- ⊕ ταχύτητα ανάδευσης=125rpm

☀ Το 2004 εξετάστηκε η αποκατάσταση απόβλητου ύδατος, που περιέχει βαρέα μέταλλα, χρησιμοποιώντας ακατέργαστο και τροποποιημένο με οξείδια του μαγγανίου, διατομίτη. Οι μελέτες ισορροπίας κατέδειξαν ότι η τροποποιημένη διατομική γη έχει μια υψηλότερη ικανότητα απομάκρυνσης για Pb^{+2} , Cu^{+2} και Cd^{+2} από το νερό σε σχέση με τη μη επεξεργασμένη διατομική γη.

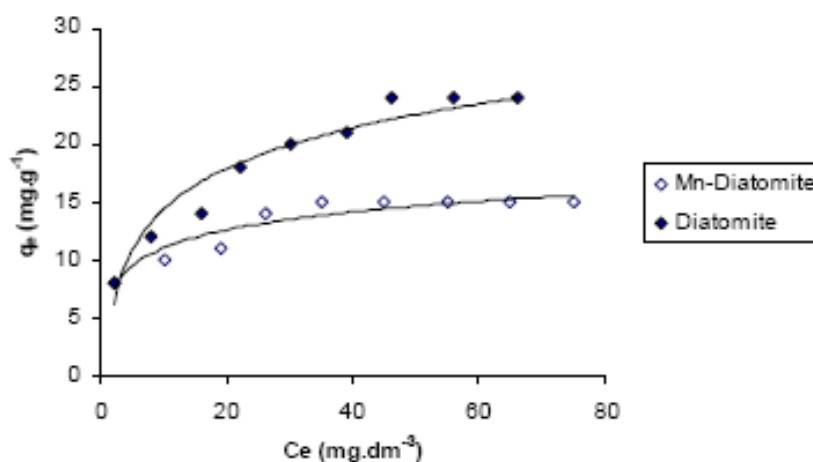
Επιπλέον, η ικανότητα προσρόφησης της τροποποιημένης διατομικής γης αυξάνεται με τη μείωση της ποσότητας οξειδίων μαγγανίου που κατατίθενται στην επιφάνεια, [43].



Εικόνα 4.18: Ισόθερμη προσρόφησης Pb^{2+} στον διατομίτη και Mn-διατομίτη.



Εικόνα 4.19: Ισόθερμη προσρόφησης Cu^{2+} στον διατομίτη και Mn-διατομίτη.



Εικόνα 4.20: Ισόθερμη προσρόφησης Cd²⁺ στον διατομίτη και Mn-διατομίτη

Οι πειραματικές συνθήκες ήταν:

- ⊕ Μάζα διατομίτη = 0.050 gr
- ⊕ Όγκος διαλύματος = 50 ml,
- ⊕ $T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$,
- ⊕ Χρόνος ισορροπίας = 21 h
- ⊕ pH(αρχικό) = 4

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

Πίνακας 4.3: Σταθερές ισόθερμης Langmuir για την προσρόφηση Pb²⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ στον διατομίτη και Mn-διατομίτη

5. Πειραματικό μέρος

5.1 Ρύποι

Οι χημικές ουσίες που εξετάστηκαν σε αυτήν την μελέτη, ως προς τη δυνατότητα προσρόφησης τους σε διατομική γη, ήταν οι εξής:

- Βενζόλιο (Benzene) (Riedel-de Haen, καθαρότητα: 99.7%)
- Τολουόλιο (toluene) (Riedel-de Haen, καθαρότητα: 99.7%)
- Αιθυλοβενζόλιο (ethyl benzene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- p-ξυλόλιο (p-xylene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- m-ξυλόλιο (m-xylene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- o-ξυλόλιο (o-xylene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- methyl tertiary butyl ether (Riedel-de Haen, καθαρότητα: 99%)
- tert-amyl-methyl-ether (TAME) (Supelco, καθαρότητα 99%)

Αυτές οι χημικές ουσίες χρησιμοποιήθηκαν για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων, τα οποία στη συνέχεια θα χρησιμοποιηθούν στην πειραματική διαδικασία.

5.2 Προσροφητικό Υλικό

5.2.1 Προετοιμασία Προσροφητικού Υλικού

Η διατομική γη που χρησιμοποιήθηκε σε αυτήν την μελέτη λήφθηκε από την Ισπανία. Το δείγμα τοποθετήθηκε σε κλειστά πλαστικά μπουκάλια μετά από ξήρανση, ώστε να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον.

Πέντε διαφορετικά δείγματα διατομικής γης δημιουργήθηκαν με σκοπό να εξεταστούν:

- ακατέργαστη διατομική γη,
- θερμικά τροποποιημένη διατομική γη στους 250° C,
- θερμικά τροποποιημένη διατομική γη στους 350° C,
- θερμικά τροποποιημένη διατομική γη στους 550° C,
- θερμικά τροποποιημένη διατομική γη στους 750°C και
- θερμικά τροποποιημένη διατομική γη στους 1150°C.

Τα δείγματα ονομάστηκαν αντίστοιχα Draw, D250, D350, D550, D750 και D1150. Έπειτα τοποθετήθηκαν σε κλειστά πλαστικά μπουκάλια, ώστε να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον, μέχρι την χρήση τους κατά τη διάρκεια της πειραματικής διεργασίας.

Μια πολύ μικρή ποσότητα (10-12 gr) από το κάθε δείγμα Draw (D250, D350, D550, D750 και D1150) κρατήθηκε για αναλύσεις της ειδικής επιφάνειας και του πορώδους, καθώς και των φυσικών χαρακτηριστικών του υλικού, που έχουν ιδιαίτερη σημασία στην διαδικασία της προσρόφησης.

5.2.2 Αναλύσεις Ειδικής Επιφάνειας

Ο όρος ειδική επιφάνεια υλικού, προσδιορίζει την ελεύθερη επιφάνεια ενός υλικού, η οποία είναι δυνατόν να έλθει σε επαφή με αέριο ή υγρό στοιχείο. Οι μονάδες μέτρησης της ειδικής επιφάνειας είναι συνήθως m^2/gr υλικού.

Η μέτρηση της ειδικής επιφανείας γίνεται συνήθως με την μέθοδο BET (Brunauer-Emmet-Teller).

Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Συνήθως, γίνεται μέτρηση του ποσού του αζώτου το οποίο σε κατάσταση ισορροπίας είναι προσροφημένο στην στερεή επιφάνεια. Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στο κανονικό σημείο βρασμού του αζώτου ($-195,8^\circ \text{C}$) και σε μια περιοχή πιέσεων κοντά στην ατμοσφαιρική, ενώ απαιτείται η εκ των προτέρων απαρέωση του δείγματος στους 300°C σε κενό. Κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι δυνατό να προσροφηθούν αρκετά στρώματα μορίων τα οποία επικάθονται το ένα πάνω στο άλλο. Προκειμένου να υπολογιστεί το εμβαδόν της επιφανείας πρέπει να μετρηθεί το ποσό του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στην στερεή επιφάνεια (V_m).

Αυτό μπορεί να υπολογιστεί μέσω της γραφικής απεικόνισης της γραμμικής μορφής της εξίσωσης BET.

$$\frac{P}{V_n(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_o} \quad \text{Εξίσωση: 5.1}$$

Όπου :

V_n : ο όγκος του αζώτου που προσροφάται σε πίεση P (cm^3)

P_o : η πίεση κορεσμού των ατμών στην θερμοκρασία που γίνεται το πείραμα

($P_o = 753,80 \text{ mmHg}$)

V_m : ο όγκος του προσροφημένου αζώτου σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια (cm^3)

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

Το V_m υπολογίζεται από την κλίση της ευθείας και την τεταγμένη επί την αρχή του διαγράμματος $P/V_n (P_o - P)$ vs. P/P_o .

Στη συνέχεια η ειδική επιφάνεια, S_{BET} , υπολογίζεται σύμφωνα με την σχέση:

$$S_{BET} = V_m n_a a_m / m V_L \quad \text{Εξίσωση: 5.2}$$

Όπου:

n_a : είναι ο αριθμός Avogadro (6.023×10^{23} μόρια/mol),

a_m : είναι περιοχή που καταλαμβάνει ένα μόριο αζώτου ($0,162 \text{ nm}^2$),

m : είναι το βάρος του δείγματος (gr) και

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

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

Η μέτρηση της ειδικής επιφανείας στην συγκεκριμένη εργασία έγινε χρησιμοποιώντας την συσκευή Nova 2200 Quanta Chrome και έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

	Ολική ειδική επιφάνεια S_{BET} (m^2/gr)
Draw	13,038130
D250	11,360993
D350	10,174289
D550	10,096709
D750	8,681237
D1150	2,026062

Πίνακας 5.1: Ειδική επιφάνεια για τα χρησιμοποιούμενα προσροφητικά υλικά.

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η ειδική επιφάνεια του χρησιμοποιούμενου διατομίτη έχει τιμή από $13\text{-}2 \text{ m}^2/\text{gr}$.

5.2.3 Κατανομή Εσωτερικών Πόρων

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

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

- Το Μακροπορώδες, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από 50nm (>500 Å).
- Το Μεσοπορώδες, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων μεγαλύτερη από 2 nm και μικρότερη από 50 nm (20-500 Å).
- Το Μικροπορώδες, αναφέρεται σε διάμετρο πόρων μικρότερη από 2 nm (<20 Å).

Στην περίπτωση μέτρησης του πορώδους εντός στερεών σωματιδίων, διάφορες μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί με πιο γνωστή αυτή της απορρόφησης αερίου αζώτου (Nitrogen Gas Adsorption), η οποία και χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία.

Σύμφωνα με την μέθοδο αυτή γνωρίζοντας τη διάμετρο του μοριακού αζώτου και τον όγκο του αζώτου, που απορροφάται από το υλικό, μπορεί να υπολογιστεί η κατανομή των πόρων, ο ολικός όγκος των πόρων του υλικού και μια μέση διάμετρος των πόρων.

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

Η μέθοδος, που χρησιμοποιήθηκε για τον υπολογισμό του ολικού όγκου και της μέσης διαμέτρου των πόρων, είναι η BJH (Barrett, Joyner, Halenda), η οποία υπολογίζει το ποσοστό του αερίου που απορροφάται από το υλικό υποθέτοντας πως όλοι οι πόροι του υλικού είναι γεμάτοι με αέριο άζωτο, ενώ η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του μικροπορώδους και του μεσοπορώδους είναι η t-Method-Halsey (adsorption).

	Όγκος μικροπόρων (cm ³ /gr)	Επιφάνεια μικροπόρων (m ² /gr)	Όγκος μεσοπόρων (cm ³ /gr)	Επιφάνεια μεσοπόρων (εξωτερική επιφάνεια) (m ² /gr)	Ολική ειδική επιφάνεια S _{BET} (m ² /gr)	Ολικός όγκος πόρων (cm ³ /gr)	Μέση διάμετρος πόρων (Å)
Draw	0,000946	1,979364	0,023034	7,073671	13,038130	0,02398	73,580
D250	0,000953	2,307593	0,019037	9,053399	11,360993	0,01999	70,384
D350	0,002618	4,746774	0,011362	5,427515	10,174289	0,01398	54,966
D550	0,001033	2,284256	0,015657	7,812453	10,096709	0,01669	66,101
D750	0,000800	1,937235	0,01482	6,744002	8,681237	0,01562	71,986
D1150	0,000656	1,181268	0,001884	0,844794	2,026062	0,00254	50,168

Πίνακας 5.2: Ειδική επιφάνεια και κατανομή εσωτερικών πόρων για τα χρησιμοποιούμενα στην μελέτη προσροφητικά υλικά.

Τα αποτελέσματα της ειδικής επιφάνειας και της κατανομής εσωτερικών πόρων παρουσιάζουν κάποιες μικρές μεταβολές για τα δείγματα του διατομίτη, γεγονός που οφείλεται εν μέρη στην ευαισθησία του οργάνου και εν μέρη στη μεταβολή της δομής και κατά συνέπεια των φυσικών χαρακτηριστικών των σωματιδίων της διατομικής γης, μέσω της θερμικής επεξεργασίας της.

Εξάλλου, με την θερμική επεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες (400-850° C), αυτό που αναμένεται είναι η απομάκρυνση του ροφημένου στην μάζα του διατομίτη νερού και τη διάσπασης μέρους των δεσμών υδρογόνου που συγκρατούν τις ομάδες OH στην επιφάνεια, οι οποίες απομακρύνονται μαζί με άλλες πτητικές ουσίες και οργανικά υπολείμματα. Αποτέλεσμα αυτού είναι μια αναμενόμενη μικρή αύξηση της ειδικής επιφάνειας.

Αντίθετα με την πύρωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες (900° C – 1250° C) η δομή του διατομίτη ανακατατάσσεται, λόγω της ολικής αφαίρεσης του νερού και των ομάδων υδροξυλίου από το οπάλιο, γεγονός που δείχνει ότι η θερμική επεξεργασία του διατομίτη σε υψηλότερες θερμοκρασίες επιφέρει σημαντικές αλλαγές στη δομή του και κατά συνέπεια στα φυσικά χαρακτηριστικά των σωματιδίων της διατομικής γης, [14].

	Ποσοστό συνεισφοράς όγκου μικροπόρων στον ολικό όγκο πόρων	Ποσοστό συνεισφοράς όγκου μεσοπόρων στον ολικό όγκο πόρων	Ποσοστό συνεισφοράς επιφάνειας μικροπόρων στην ολική επιφάνεια πόρων	Ποσοστό συνεισφοράς επιφάνειας μεσοπόρων στην ολική επιφάνεια πόρων
Draw	3,94	96,06	15,18	54,25
D250	4,77	95,23	20,31	79,69
D350	18,7	81,27	46,65	53,35
D550	6,19	93,81	22,62	77,38
D750	5,12	94,88	22,32	77,68
D1150	25,8	74,17	58,3	41,7

Πίνακας 5.3: Ποσοστά συμμετοχής μικροπόρων και μεσοπόρων στον ολικό όγκο πόρων και στην ολική επιφάνεια πόρων.

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι η συνεισφορά των μακροπόρων στην προσρόφηση είναι μικρότερη από 1%, ενώ οι μικροπόροι και οι μεσοπόροι έχουν την μεγαλύτερη επιρροή στην προσρόφηση οργανικών διαλυμένων ουσιών, [49]. Είναι φανερό ότι και στα έξι δείγματα οι μεσοπόροι κατέχουν το μεγαλύτερο ποσοστό του ολικού όγκου των πόρων. Έτσι, τα προσροφητικά αυτά υλικά μπορούν να χαρακτηριστούν ως μεσοπορώδη.

5.2.4 Χημική Ανάλυση

Η χημική ανάλυση του προσροφητικού υλικού έγινε στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, με χρήση φασματοσκοπίας ακτίνων-x (x-Ray Fluorescence Spectroscopy).

Σύσταση (%)	
SiO ₂	89,0
Al ₂ O ₃	3,0
CaO	0,4
Fe ₂ O ₃	1,0
MgO	0,7
Na ₂ O	1,4
K ₂ O	1,4
TiO ₂	0,2

Πίνακας 5.4: Χημική σύσταση του προσροφητικού υλικού

Το υπόλοιπο 3% της σύστασης είναι η περιεχόμενη υγρασία του δείγματος της διατομικής γης και το 4% αναφέρεται σε περιεχόμενα πτητικά.

Στον παρακάτω πίνακα αναφέρεται η τυπική σύσταση των διατομιτών και συγκεκριμένα από τρεις διαφορετικές περιοχές του κόσμου: Ιορδανία, Ταϊβάν και Μαρόκο.

Σύσταση %	Τυπική σύσταση (%)	Ιορδανία (%)	Ταϊβάν (%)	Μαρόκο (%)
SiO ₂	67-91	72	91,5	72,1
CaO	0,2-3	1,48	-	9,9
Fe ₂ O ₃	0,2-7	5,81	1,1	4,33
Al ₂ O ₃	0,6-10	11,42	4	7,34
Na ₂ O	-	7,21	-	-
MgO	0,4-1,6	-	-	-
K ₂ O	0,2-1,4	-	-	-
TiO ₂	0,1-1,21	-	-	-
P ₂ O ₅	0-0,21	-	-	-

Πίνακας 5.5: Χημική σύσταση τυπικών φυσικών διατομιτών, [14].

Κάνοντας μια σύγκριση της χημικής σύστασης του προσροφητικού υλικού της Ισπανίας, που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία μας (πίνακας 5.4) και αυτής των άλλων φυσικών διατομιτών (πίνακας 5.5), διαπιστώνεται ότι, όλες οι συστάσεις κυμαίνονται εντός τυπικών τιμών.

Το ποσοστό του οξειδίου του πυριτίου του διατομίτη μας είναι μεγάλο σε σχέση με των άλλων χωρών του πίνακα. Αυτό σημαίνει ότι ο συγκεκριμένος διατομίτης, που χρησιμοποιήσαμε για τα πειράματά μας, περιέχει μεγάλο αριθμό διατόμων, τα κελύφη των οποίων αποτελούνται κυρίως από άμορφο διοξείδιο του πυριτίου και επομένως, ο επιθετικός προσδιορισμός πυριτική άλευρος «Celite» είναι προτιμότερο να χρησιμοποιείται για την περιγραφή του υλικού αυτού.

5.2.5 Προσδιορισμός pH

Η μέτρηση του pH έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων βάσει της πρότυπης μεθόδου D 4972-01. Η μέτρηση του pH έγινε με τη χρήση ποτενσιόμετρου με ένα σύστημα ευαίσθητου ηλεκτροδίου. Αφού ζυγίστηκε δείγμα διατομικής γης συνολικού βάρους 10gr, τοποθετήθηκε μαζί με 30ml απιονισμένου νερού σε πλαστικό σωληνάριο. Ακολούθησε ανάδευση του δείγματος για 20 min. Μετά το πέρας της ανάδευσης τα δείγμα αφέθηκε σε ηρεμία για περίπου 10 min ώστε να καθιζάνει το στερεό και μετρήθηκε το pH.

Υλικό	pH
Draw	8,86
D250	8,75
D350	8,60
D550	10,40
D750	12,30
D1150	9,40

Πίνακας 5.6: Μετρήσεις pH προσροφητικού υλικού

5.2.6 Προσδιορισμός Φυσικής Υγρασίας

Δείγμα διατομικής γης καθορισμένης αρχικής μάζας, ζυγίστηκε μετά από ξήρανση στους 105° C για 12 ώρες. Η φυσική του υγρασία υπολογίστηκε στο 3%.

5.2.7 Προσδιορισμός Μεγέθους Σωματιδίων Διατομικής Γης

Σύμφωνα με τον προμηθευτή του προσροφητικού υλικού που χρησιμοποιήθηκε στην εργασία το μέγεθος των σωματιδίων της διατομικής γης προσδιορίστηκε με χρήση κόσκινου 325. Έτσι υπολογίστηκε ότι το 95,5% των σωματιδίων του υλικού έχουν διάμετρο μικρότερη από 44μm.

5.3 Πειραματική Διαδικασία

Τα δείγματα της διατομικής γης (Draw, D250, D350, D550, D750 και D1150) εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης των: βενζολίου, τολουολίου, αιθυλοβενζολίου, p-ξυλολίου, m-ξυλολίου, o- ξυλολίου, MtBE και TAME από υδατικά διαλύματα μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου.

Σκοπός λοιπόν των πειραμάτων αυτών είναι να προσδιοριστεί η ικανότητα προσρόφησης των παραπάνω πετρελαϊκών ρύπων από τον διατομίτη.

Η πειραματική διαδικασία χωρίστηκε σε δύο κατηγορίες πειραμάτων:

- ✿ πειράματα κινητικής της προσρόφησης και
- ✿ πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης.

Και στις δύο κατηγορίες πειραμάτων επιλέχθηκε αρχική συγκέντρωση 5 mg/L ή 5 ppm για κάθε μία από τις ουσίες (βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο, p-ξυλόλιο, m-ξυλόλιο, o-ξυλόλιο, MtBE και TAME).

Για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων, μικροποσότητες της τάξης των mL των καθαρών ουσιών διαλύονταν αρχικά σε 10 mL μεθανόλης (η μεθανόλη είναι ένας οργανικός διαλύτης και βοηθάει στην διάλυση των οργανικών χημικών ουσιών στα υδατικά διαλύματα). Η συλλογή των επιθυμητών ποσοτήτων των καθαρών ουσιών και η μεταφορά τους στην ογκομετρική φιάλη των 10mL γινόταν με τη βοήθεια μικροσυριγγών. Στην συνέχεια, ποσότητες της τάξης των mL του διαλύματος (μεθανόλη-οργανικοί ρύποι) συλλέγονταν και μεταφέρονταν με την βοήθεια μικροσυριγγών σε καθορισμένο όγκο υπερκάθαρου νερού για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων.



Εικόνα 5.7: Υλικά και εργαλεία που χρησιμοποιήθηκαν στην παρασκευή των δειγμάτων και στην SPME μέθοδο.

Σημειώνεται, πάντως ότι οι ρύποι που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στην κατηγορία των πτητικών υδρογονανθράκων και συνεπώς μικρές ποσότητες αυτών εξατμίζονται κατά την πειραματική προετοιμασία. Έτσι, πρακτικά ήταν δύσκολο να επιτευχθούν σταθερές συγκεντρώσεις των 5ppm για BTEX, MtBE και TAME σε όλα τα πειράματα.

5.3.1 Πειράματα Κινητικής της Προσρόφησης

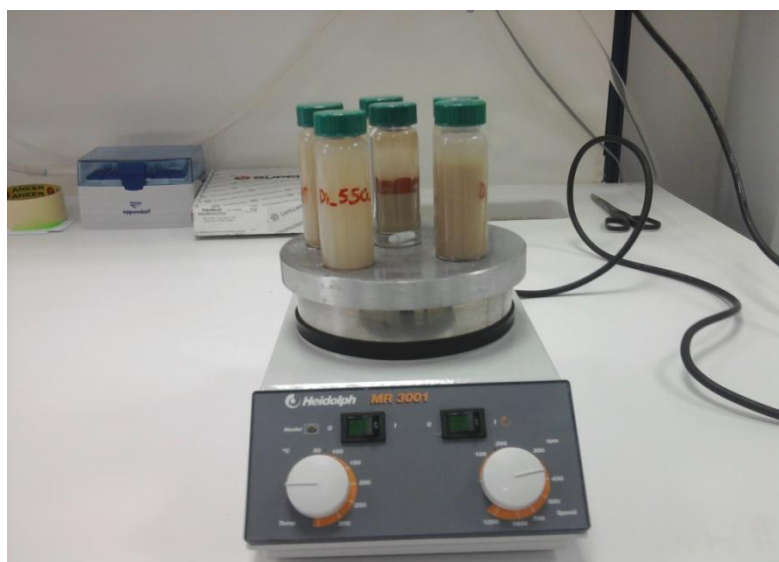
Σκοπός των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης είναι να καθοριστεί ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία, να γίνει μια πρώτη εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας της διατομικής γης, καθώς επίσης και ο προσδιορισμός του κινητικού μοντέλου (ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και intraparticle μοντέλο διάχυσης), που προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά μας δεδομένα.

Συνολικά έγιναν έξι πειράματα κινητικής, χρησιμοποιώντας, τον ακατέργαστο διατομίτη Draw και τους θερμικά επεξεργασμένους D250, D350, D550, D750 και D1150.

Για κάθε ένα από τα πειράματα κρατήθηκαν σταθερά:

- ⊕ η μάζα του προσροφητικού υλικού,
- ⊕ ο όγκος του διαλύματος,
- ⊕ η θερμοκρασία (20° C) και
- ⊕ η αρχική συγκέντρωση.

Η προσρόφηση λάμβανε χώρα σε μπουκαλάκια συνολικής χωρητικότητας 40ml. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε διατομική γη 2gr και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Τα μπουκάλια αφού γέμισαν μέχρι το χείλος με το υδατικό διάλυμα του ρύπου, κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά καπάκια τους, τοποθετήθηκαν στους μαγνητικούς αναδευτήρες και μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20° C, όπου παρέμειναν για καθορισμένα χρονικά διαστήματα, από μία ώρα έως και 48 ώρες.



Εικόνα 5.3.1: όργανο μαγνητικού αναδευτήρα

5.3.2 Πειράματα Ισορροπίας της Προσρόφησης

Σκοπός των πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης είναι να προσδιοριστεί:

- η καλύτερη δυνατή δόση προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση των BTEX, MtBE και TAME από το υδατικό διάλυμα,
- η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί ανά gr διατομικής γης, καθώς και
- η εύρεση του μοντέλου ισόθερμης προσρόφησης (Freundlich, Langmuir και Γραμμική ισόθερμη) που προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά μας δεδομένα.

Συνολικά, έλαβαν χώρα δύο σειρές πειραμάτων ισορροπίας, χρησιμοποιώντας τον ακατέργαστο διατομίτη Draw και το θερμικά επεξεργασμένο D550.

Για κάθε ένα από τα πειράματα κρατήθηκαν σταθερά:

- ο χρόνος ανάδευσης,
- η αρχική συγκέντρωση και η
- θερμοκρασία (20° C).

Η προσρόφηση λάμβανε χώρα σε μπουκάλια συνολικής χωρητικότητας 40ml. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε διατομική γη μάζας 0,1gr, 0,25gr, 0,5gr, 1gr, 1,5gr, 2,5g, 3,5gr, 4,5gr και 5,5gr και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Τα μπουκάλια αφού γέμισαν μέχρι το χείλος με το υδατικό διάλυμα του ρύπου, κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά καπάκια τους, τοποθετήθηκαν στους μαγνητικούς αναδευτήρες και μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20° C, όπου παρέμειναν για καθορισμένο χρονικό διάστημα, 24 ωρών.

5.3.3 Δειγματοληψία

Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης των δειγμάτων, αυτά απομακρύνονταν από τους μαγνητικούς αναδευτήρες και αφήνονταν σε ηρεμία για 10 λεπτά, ώστε να καθιζάνει το στερεό υλικό. Στη συνέχεια, με τη βοήθεια σύριγγας, λαμβανόταν μέρος της υπερκείμενης υγρής φάσης από το κάθε δείγμα-μπουκάλι και μέσω διήθησης με χρήση φίλτρου 0.45μm, συλλέγονταν 2 ml στα ειδικά δειγματοληπτικά φιαλίδια. Τα δειγματοληπτικά φιαλίδια, αφού γέμιζαν πλήρως κλείστηκαν αεροστεγώς με τα ειδικά καπάκια και φυλάσσονταν σε ψυγείο μέχρι την ανάλυσή τους (εντός 5 ημερών).

5.3.4 Χημική Ανάλυση

Τα δείγματα που συλλέχθηκαν κατά την διάρκεια των πειραμάτων, αναλύθηκαν σε έναν αέριο χρωματογράφο (GCMS-QP2010 Plus) με ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών (MS) και με χρήση μεθόδου μικροεκχύλισης στερεής φάσης – SPME. Οι μετρήσεις έλαβαν χώρα στο εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.



Εικόνα 5.8: Αέριος Χρωματογράφος (GCMS-QP2010 Plus)

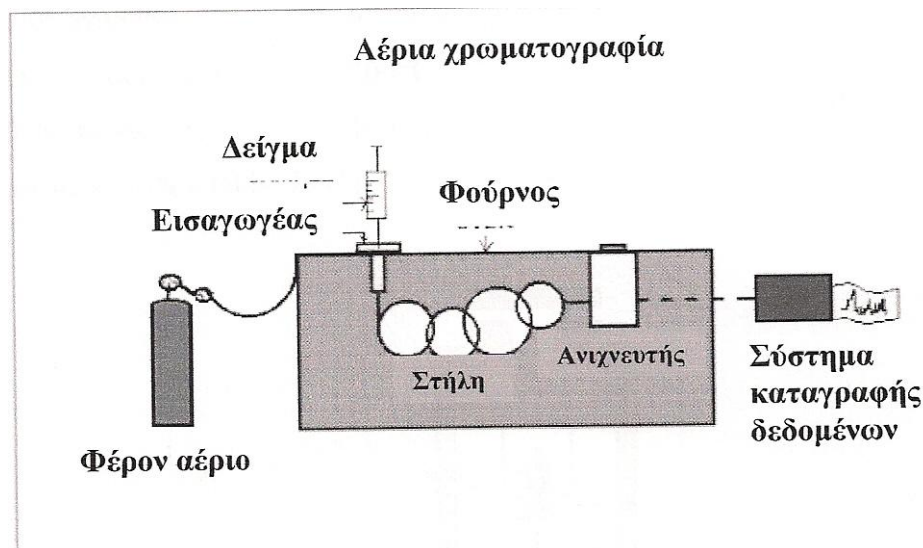
5.3.4.1 Αρχή Αέριας Χρωματογραφίας

Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού μειγμάτων. Ο διαχωρισμός στηρίζεται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μείγματος μεταξύ δυο φάσεων. Η μια φάση παραμένει σταθερή στο σύστημα και λέγεται ακίνητη φάση, ενώ η άλλη λέγεται κινητή φάση και διέρχεται μέσα ή επάνω από την επιφάνεια της σταθερής φάσης. Η κινητή φάση προκαλεί μετατόπιση των συστατικών ενός μείγματος σε διάφορες θέσεις μέσα στην χρωματογραφική στήλη, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους. Στην αέρια χρωματογραφία η κινητή φάση αποτελείται από ένα χημικά αδρανές αέριο, [3].

Ένας αέριος χρωματογράφος είναι ένα τελείως κλειστό σύστημα (εκτός από την έξοδο του αερίου στο τέλος), με τα βασικά χαρακτηριστικά του είναι: ο θάλαμος εισαγωγής του δείγματος, η χρωματογραφική στήλη και ο ανιχνευτής.

Το φρέον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στην συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε έναν θερμαινόμενο θάλαμο με μια σύριγγα που τρυπάει μια ειδική βαλβίδα.

Το φρέον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται το ένα μετά το άλλο και διέρχονται από τον ανιχνευτή, που στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δύο τελευταία μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά.



Εικόνα 5.3.4.1: Βασικά χαρακτηριστικά ενός αέριου χρωματογράφου, [3].

Σε κανονικές πιέσεις και θερμοκρασίες, τα συνηθισμένα φέροντα αέρια θεωρούνται χημικά αδρανή, για παράδειγμα, το ήλιο, το υδρογόνο και το αργό. Επειδή είναι αδρανή, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του δείγματος και των μορίων του φέροντος αερίου μπορούν να αγνοηθούν. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από την κατάσταση καθαρότητας στην οποία βρίσκεται ή από τις απαιτήσεις του ανιχνευτή, που πρέπει να ανιχνεύει τα συστατικά που βρίσκονται στο φέρον αέριο σε πολύ μεγάλη αραιώση. Η καθαρότητα του φέροντος αερίου είναι πολύ σημαντική, αφού και ίχνη ακαθαρσιών μπορούν να προκαλέσουν θόρυβο στο σήμα του ανιχνευτή.

Οι στήλες διαχωρισμού, που αποτελούν την στατική φάση της χρωματογραφίας, μπορούν να ταξινομηθούν σε δύο κατηγορίες, τις γεμισμένες και τις τριχοειδείς:

- Οι γεμισμένες στήλες κατασκευάζονται ευκολότερα, είναι φθηνότερες, έχουν μεγάλη χωρητικότητα, μεγάλο χρόνο ζωής και είναι κατάλληλες για τους πιο δύσκολους διαχωρισμούς. Έχουν συνήθως μήκος 1 έως 20 m και διάμετρο 3 έως 10mm. Είναι κατασκευασμένες από γυαλί, μέταλλο (ανοξείδωτο, χαλκό, αλουμίνιο) ή Teflon και γεμισμένες με πληρωτικό υλικό (ζεόλιθο, διατομική γη, silica gel, αλουμίνα, ενεργό άνθρακα κτλ.) Τα όργανα που χρησιμοποιούν την κατηγορία αυτή των στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας-στερεάς φάσης (GSC).
- Οι τριχοειδείς στήλες έχουν μήκος 10 έως 50 m και διάμετρο 0,2 έως 1,2mm. Οι στήλες αυτές έχουν καλυμμένη την εσωτερική τους επιφάνεια με στοιβάδα υγρού που έχει διαλυτικές ή πολικές ιδιότητες και ως εκ τούτου τα όργανα που χρησιμοποιούν την κατηγορία αυτή των στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας-υγρής φάσης (GLC).

Όλοι οι διαχωρισμοί που γίνονται μέσα στη στήλη πρέπει οπωσδήποτε να ανιχνευθούν και να καταγραφούν. Όλα τα συστατικά του δείγματος έχουν μικρή συγκέντρωση στο φέρον αέριο.

Ακόμα, οι ουσίες που δίνουν οξείες κορυφές έκλουσης διέρχονται από τον ανιχνευτή σε χρόνο λιγότερο από ένα δευτερόλεπτο, ενώ άλλες κορυφές έκλουσης εμφανίζονται μετά από ώρες και είναι τόσο μικρές, ώστε μόλις διακρίνονται πάνω από τη γραμμή βάση. Οπωσδήποτε, ο ανιχνευτής πρέπει να αγνοεί το μεγάλο ποσό του φέροντος αερίου και να ανιχνεύει και τα μικρά ίχνη κάθε συστατικού που περιέχεται στο φέρον αέριο.

Η επιλογή του ανιχνευτή πρέπει να είναι πολύ προσεκτική και να βασίζεται σε κριτήρια όπως:

- ειδική εφαρμογή στο συγκεκριμένο πρόβλημα,
- ευελιξία,
- ακρίβεια,
- εύκολη επισκευής και
- κόστος.

Από τους πιο συχνά χρησιμοποιούμενους ανιχνευτές είναι:

- ✱ Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD),
- ✱ Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας (FID),
- ✱ Ανιχνευτής Δέσμησης Ηλεκτρονίων (ECD),
- ✱ Ανιχνευτής Φωτοϊονισμού (PID) και
- ✱ Ανιχνευτής Φασματομετρίας Μαζών (MS) που είναι ο πλέον δημοφιλής όσον αφορά την ανίχνευση και τον προσδιορισμό οργανικών ουσιών.

Η φασματομετρία μαζών βασίζεται στην παραγωγή δέσμης ιοντικών θραυσμάτων με βομβαρδισμό των εξεταζόμενων μορίων συνήθως με ηλεκτρόνια υψηλής ενέργειας. Τα παραγόμενα θραύσματα στη συνέχεια διαχωρίζονται με εφαρμογή ηλεκτρικού ή μαγνητικού πεδίου ή με συνδυασμό και των δύο. Ο διαχωρισμός βασίζεται στον διαφορετικό λόγο μάζας-προς-φορτίο (m/z) κάθε ιοντικού θραύσματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις τα θραύσματα είναι μονοφορτισμένα ($z=1$) και για τον λόγο αυτό ο όρος "λόγος μάζα-προς-φορτίο" αντικαθίσταται από τον πλέον εύχρηστο όρο μάζα.

5.3.4.2 Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης (SPME)

Η SPME είναι μια μέθοδος που δημιουργήθηκε για την προετοιμασία του δείγματος στην ανάλυση πτητικών και ημι-πτητικών, πολικών και μη πολικών ενώσεων σε διάφορες μήτρες. Οι παραδοσιακές μέθοδοι προετοιμασίας δειγμάτων χρειάζονται χρόνο και εργατικό δυναμικό, αποτελούνται από διεργασίες πολλαπλών σταδίων και χρησιμοποιούν τοξικούς διαλύτες (Soxhlet extraction και Liquid-Liquid extraction, LLE).

Η τεχνική SPME αποτελείται από δύο στάδια: στο πρώτο στάδιο γίνεται διαχωρισμός των προς ανάλυση συστατικών μεταξύ του επικαλυπτικού στρώματος και της μήτρας του δείγματος. Μια ίνα, η οποία περιέχεται σε βελόνα μιας σύριγγας βυθίζεται είτε στη μήτρα του δείγματος είτε εκτίθεται στο κενό πάνω από το υδατικό δείγμα. Τα διαλυμένα συστατικά χωρίζονται ανάμεσα στο δείγμα και την ίνα. Αφού επέλθει ισορροπία η ίνα αποσύρεται μέσα στη βελόνα για αποθήκευση των συστατικών πριν την ανάλυση. Κατά το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η εκρόφηση του συγκεντρωμένου εκχυλίσματος στο ακολουθούμενο αναλυτικό όργανο GC. Στον αέριο χρωματογράφο (GC) η ίνα ενώ βρίσκεται μέσα στη βελόνα, εισάγεται απευθείας στον εισαγωγέα του χρωματογράφου και εξέρχεται από αυτήν όταν η βελόνα τρυπήσει το septum του εισαγωγέα.

Υπάρχουν τρεις τρόποι εφαρμογής της SPME:

- ✿ η απευθείας εκχύλιση, όπου η βελόνα βυθίζεται απευθείας στο δείγμα και τα συστατικά μεταφέρονται από τη μήτρα απευθείας στο επικαλυπτικό στρώμα της ίνας η εκχύλιση υπερκείμενου χώρου, όπου τα συστατικά μεταφέρονται στην ίνα μέσω του κενού χώρου που βρίσκεται πάνω από το δείγμα. Το κενό αυτό προστατεύει την ίνα από φθορά και
- ✿ η παρουσία της ίνας με μεμβράνη, η οποία χρησιμοποιείται για πολύ βρώμικα δείγματα προκειμένου να προστατευτεί η ίνα από τη φθορά.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία έχει ως εξής:

- Προετοιμασία δείγματος για ανάλυση BTEX –MtBE-TAME:
 - Ζύγιση 3gr χλωριούχου νατρίου (NaCl).
 - Μεταφορά αυτών σε δοχείο 22ml.
 - Ξέπλυμα κωνικής φιάλης 10ml με υπερκάθαρο νερό.
 - Πλήρωση κωνικής φιάλης 10ml με υπερκάθαρο νερό λίγο πιο κάτω από την χαραγή.
 - Προσθήκη 100μL δείγματος – Ανάδευση 3 φορές (αραίωση 1:100).
 - Προσθήκη 5μL εσωτερικού προτύπου (Toluene-d8 – 20ppm) – Ανάδευση 3 φορές.
 - Συμπλήρωση κωνικής φιάλης με υπερκάθαρο νερό έως την χαραγή – Ανάδευση.
 - Μεταφορά περιεχομένου κωνικής φιάλης στο δοχείο των 22ml.
- Ανάλυση δείγματος νερού για BTEX –MtBE-TAME:
 - Έλεγχος θερμοκρασίας νερού (~20° C)
 - Επιλογή μέγιστων στροφών ανάδευσης (1400rpm).
 - Τοποθέτηση δοχείου δείγματος (22ml) στον μαγνητικό αναδευτήρα για 1min, προκειμένου να διαλυθεί το χλωριούχο νάτριο.
 - Εισαγωγή ίνας στο δοχείο (22ml) για 19 min.
 - Εισαγωγή ίνας στο GC. Παραμονή για 2 min.
 - Η λήψη και η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων έγιναν με την βοήθεια υπολογιστή, που ήταν συνδεδεμένος με τον ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών (MS) και με την χρήση του ειδικού λογισμικού.

Οι συνθήκες ανάλυσης του αέριου χρωματογράφου (GC-MS) ήταν οι εξής:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 250° C
- Θερμοκρασία πηγής ιόντων: 200° C
- Θερμοκρασία interface: 280° C
- Αρχική θερμοκρασία: 40° C (1 min)
- Ρυθμός ανόδου: 5° C/min έως 60° C (0,5 min)
- Ρυθμός ανόδου: 30° C/min έως 270° C (2 min)
- Τελική θερμοκρασία: 270° C
- Χρόνος παραμονής ίνα στον εισαγωγέα: 2 min
- Αρχικά splitless και split στα 5 min (1/50)

6. Αποτελέσματα και Σχολιασμός

Στο παρόν κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των αναλύσεων των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης και ισορροπίας της προσρόφησης, καθώς και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την επεξεργασία αυτών.

6.1 Αποτελέσματα της Κινητικής της Προσρόφησης

Τα έξι δείγματα διατομικής γης (Draw, D250, D350, D550, D750 και D1150) εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα προσρόφησης των BTEX, MtBE και TAME από υδατικό διάλυμα.

Για κάθε ένα από τα πειράματα διατηρήθηκαν σταθερά:

- η μάζα του προσροφητικού υλικού,
- ο όγκος του διαλύματος,
- η θερμοκρασία (20° C) και
- η αρχική συγκέντρωση

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακολούθως.

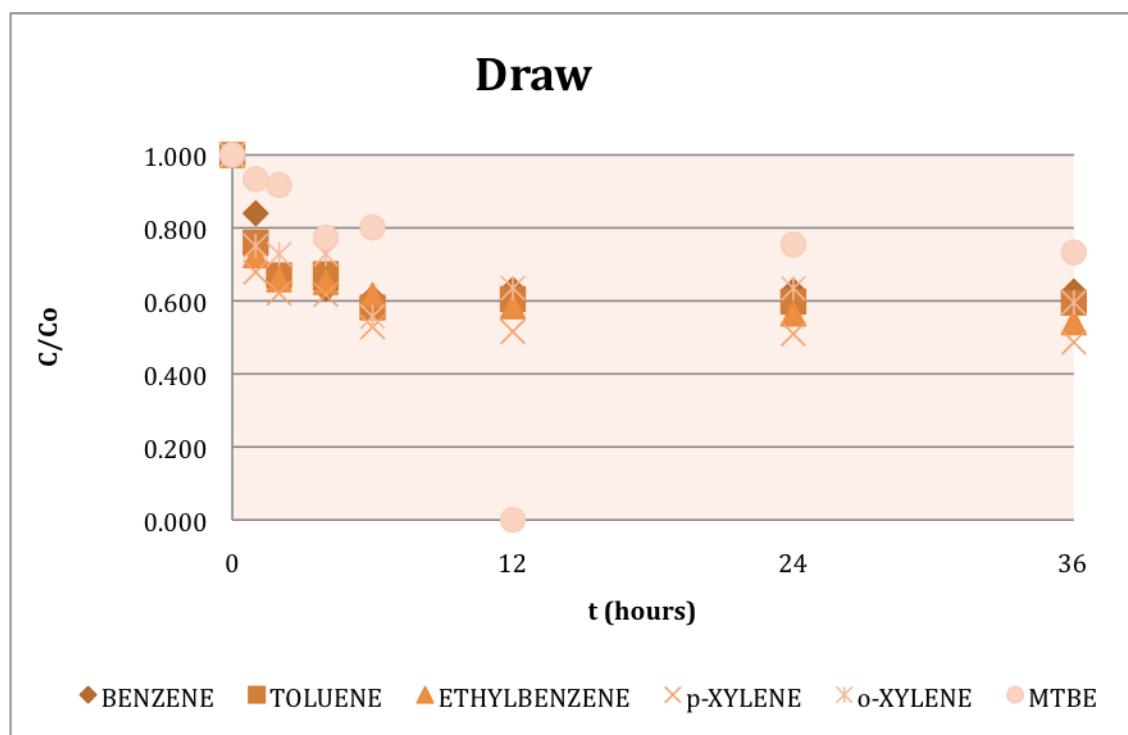
6.1.1 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα Draw

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων της υγρής-φάσης των προσροφούμενων ουσιών σε χρόνο t παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Diatomite # 1 – raw Χρόνος ανάδευσης(hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p- XYLENE	o- XYLENE	MTBE	TAME
0	5,1280	4,4310	3,8750	9,4000	4,3460	8,4850	4,9900
1	4,3070	3,3670	2,8080	6,3810	3,2620	7,9190	4,7800
2	3,3840	2,9690	2,5530	5,8420	3,1630	7,7850	4,1290
4	3,2440	2,9830	2,5250	5,8050	3,1640	6,5630	3,9830
6	3,1180	2,5790	2,3850	4,9670	2,4210	6,8000	3,8340
12	3,2350	2,6820	2,2670	4,8490	2,7600		3,7310
24	3,2170	2,6490	2,1900	4,7920	2,7570	6,4020	3,8120
36	3,2090	2,6380	2,0970	4,5740	2,5890	6,2180	3,7680
48	3,6740	2,9340	2,3400	5,2100	2,6960	11,5820	4,5330

Πίνακας 6.1: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για το δείγμα Draw

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων C_t/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr).



Γράφημα 6.1: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση C/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα Draw.

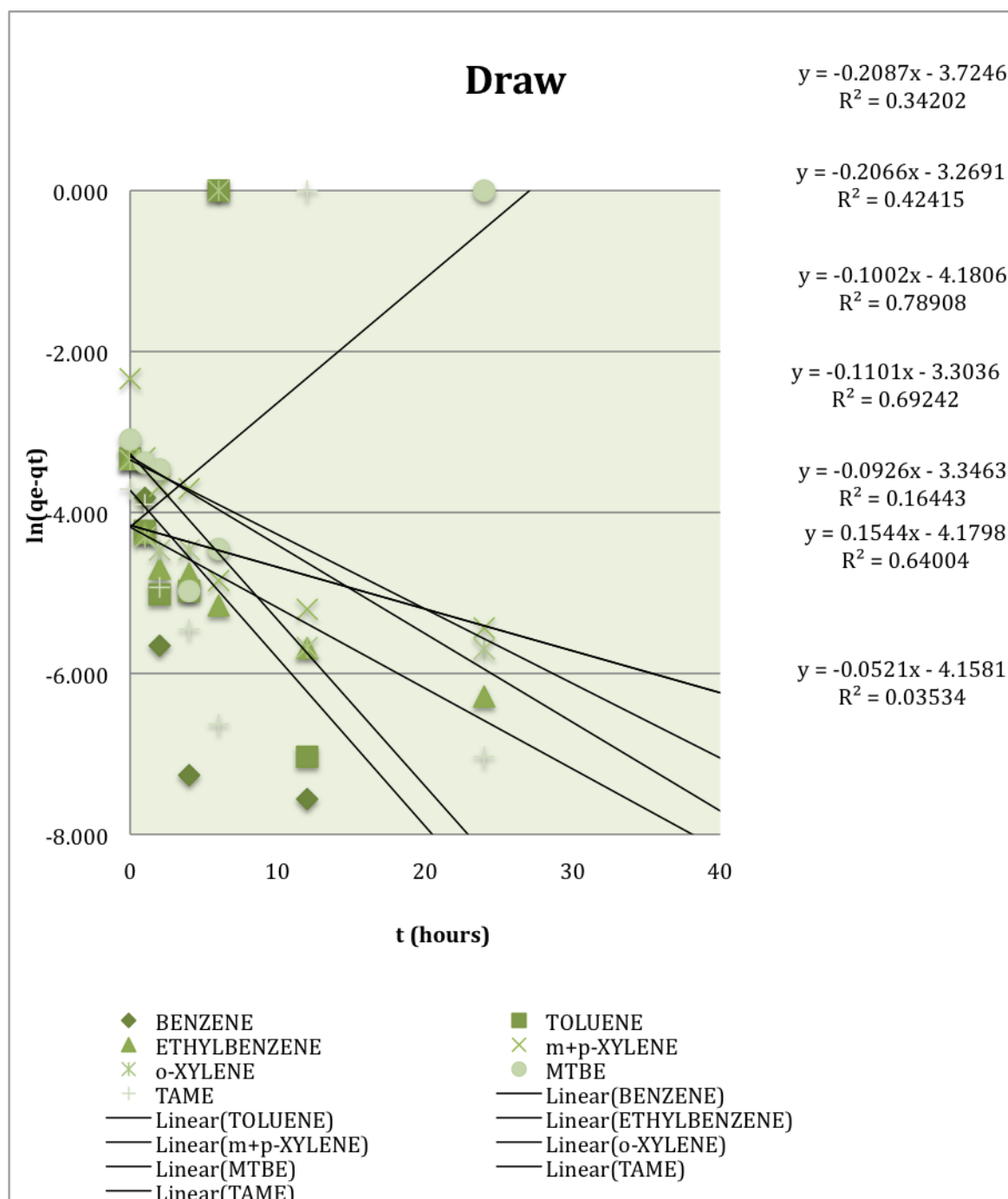
Επίσης, υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε ρύπου $(C_0 - C_t)/C_0 \cdot 100\%$ από το υδατικό διάλυμα.

Χρόνος ανάδευσης(hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p-XYLENE	o-XYLENE	MTBE
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	16,0101	24,0126	27,5355	32,1170	24,9425	6,6706
2	34,0094	32,9948	34,1161	37,8511	27,2204	8,2499
4	36,7395	32,6789	34,8387	38,2447	27,1974	22,6517
6	39,1966	41,7964	38,4516	47,1596	44,2936	19,8586
12	36,9150	39,4719	41,4968	48,4149	36,4933	
24	37,2660	40,2167	43,4839	49,0213	36,5624	24,5492
36	37,4220	40,4649	45,8839	51,3404	40,4280	26,7177
48	28,3541	33,7847	39,6129	44,5745	37,9659	-36,4997

Πίνακας 6.2: Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα Draw.

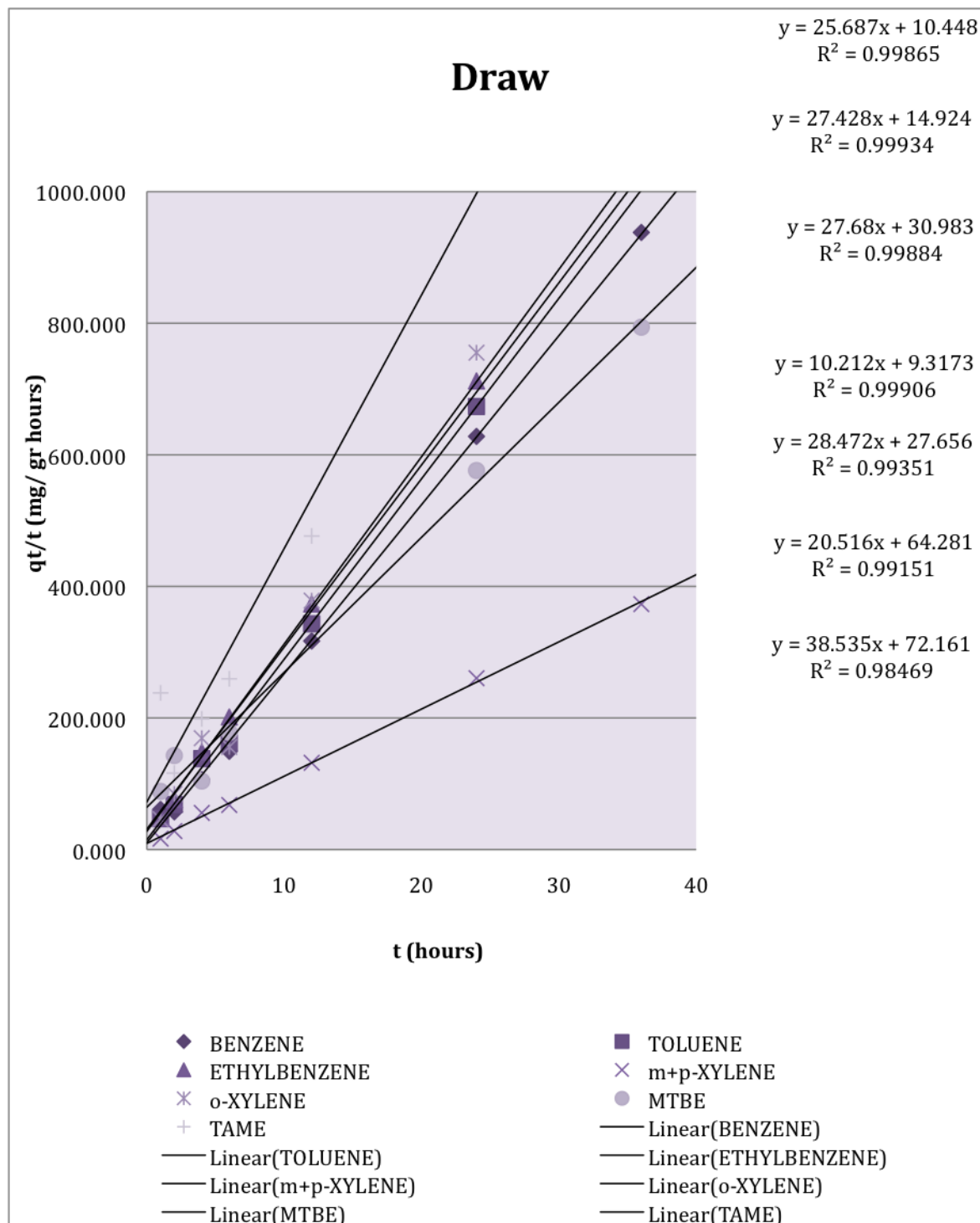
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το Draw σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα Draw.



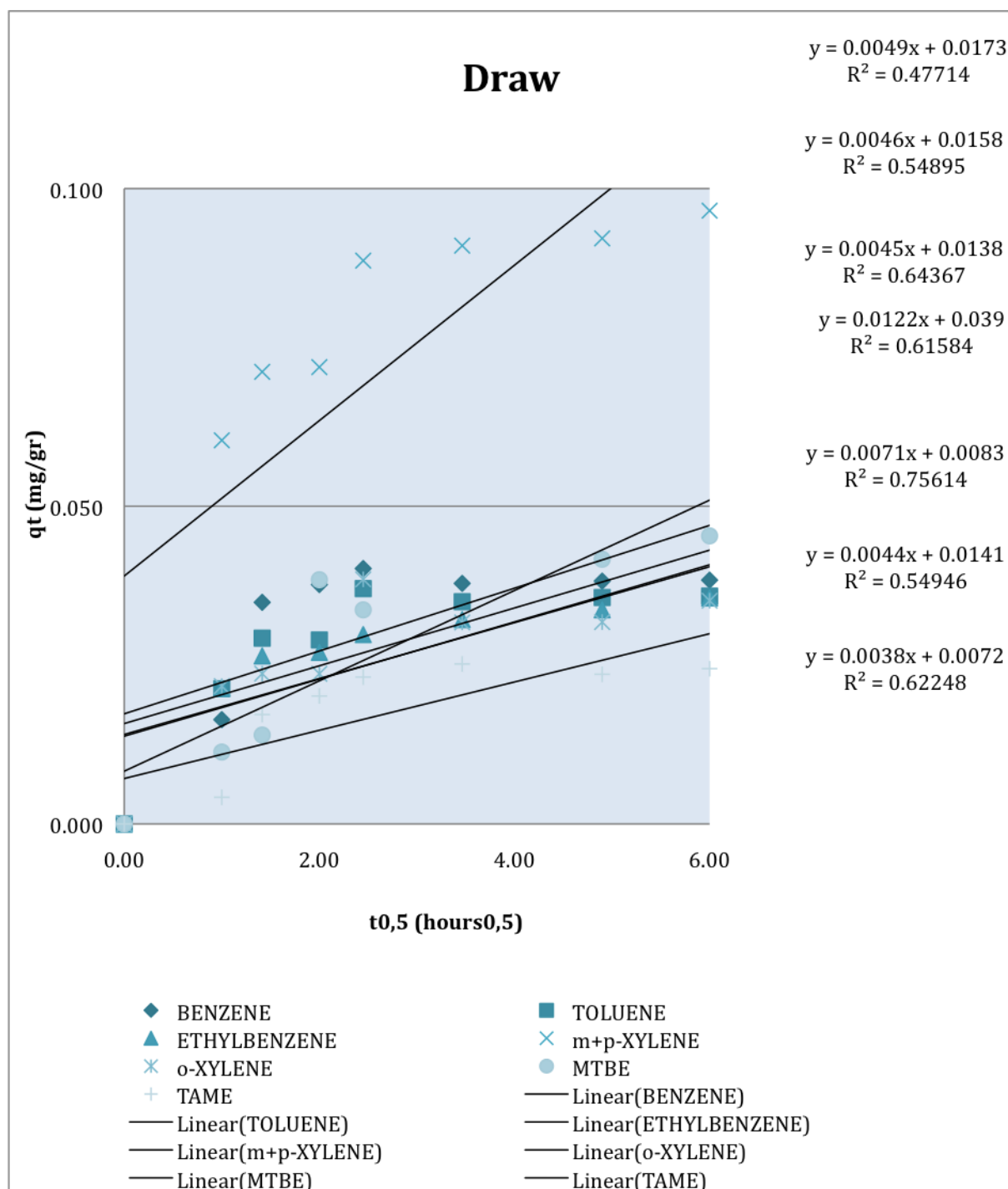
Γράφημα 6.2: Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα Draw.

Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα Draw.



Γράφημα 6.3: Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα Draw.

‘Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα Draw.



Γράφημα 6.4: ‘Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα Draw.

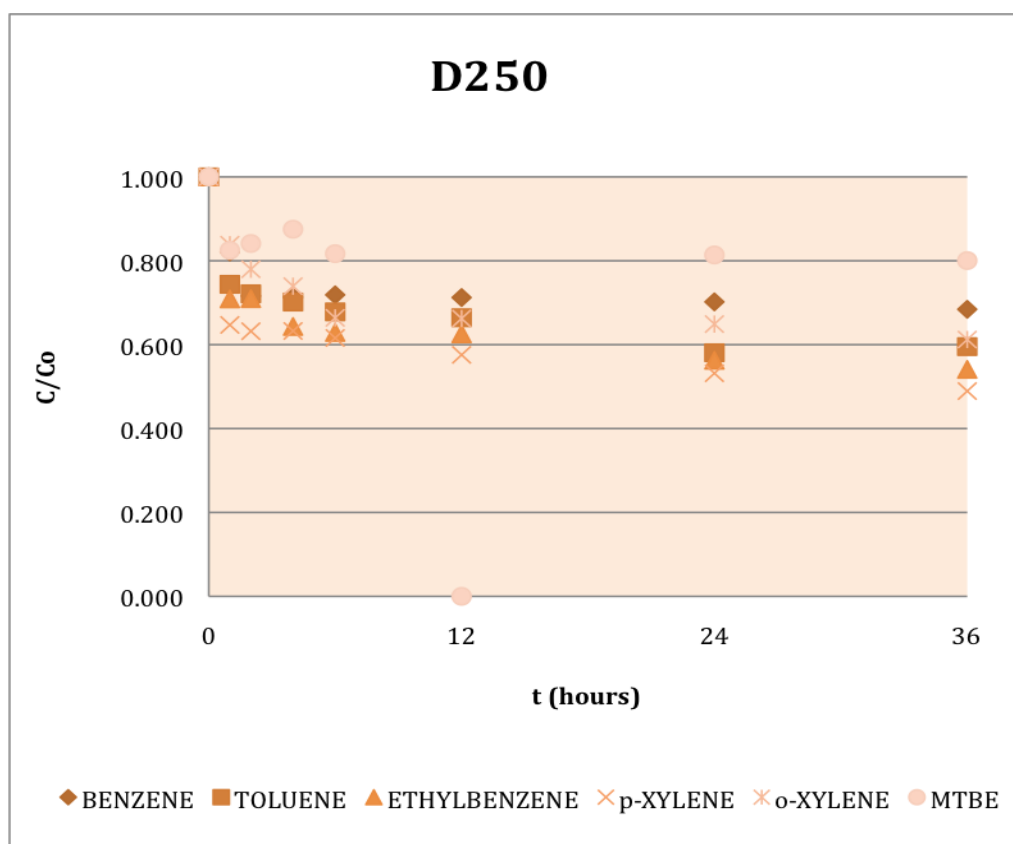
6.1.2 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα D250

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση των τριών ρύπων σε χρόνο t για το δείγμα λιγνίτη D250 παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Diatomite # 1 – 250 Χρόνος ανάδευσης(hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p- XYLENE	o- XYLENE	MTBE	TAME
0	5,1280	4,4310	3,8750	9,3470	4,2290	9,0590	5,0890
1	4,2100	3,2960	2,7480	6,0480	3,5450	7,4730	4,6550
2	3,6710	3,1960	2,7500	5,9080	3,2980	7,6210	4,4170
4	3,6560	3,1090	2,4930	5,9130	3,1270	7,9280	4,4660
6	3,6860	3,0050	2,4380	5,7570	2,8080	7,4010	4,4010
12	3,6530	2,9430	2,4250	5,3810	2,8010		4,4360
24	3,6000	2,5730	2,1810	4,9710	2,7450	7,3730	4,4940
36	3,5090	2,6380	2,0970	4,5740	2,5890	7,2517	4,3680
48	3,6740	2,9340	2,3400	5,2100	2,6960	11,5820	4,3533

Πίνακας 6.3: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για το δείγμα D250.

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων C_t/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr).



Γράφημα 6.5: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση C_t/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα L250.

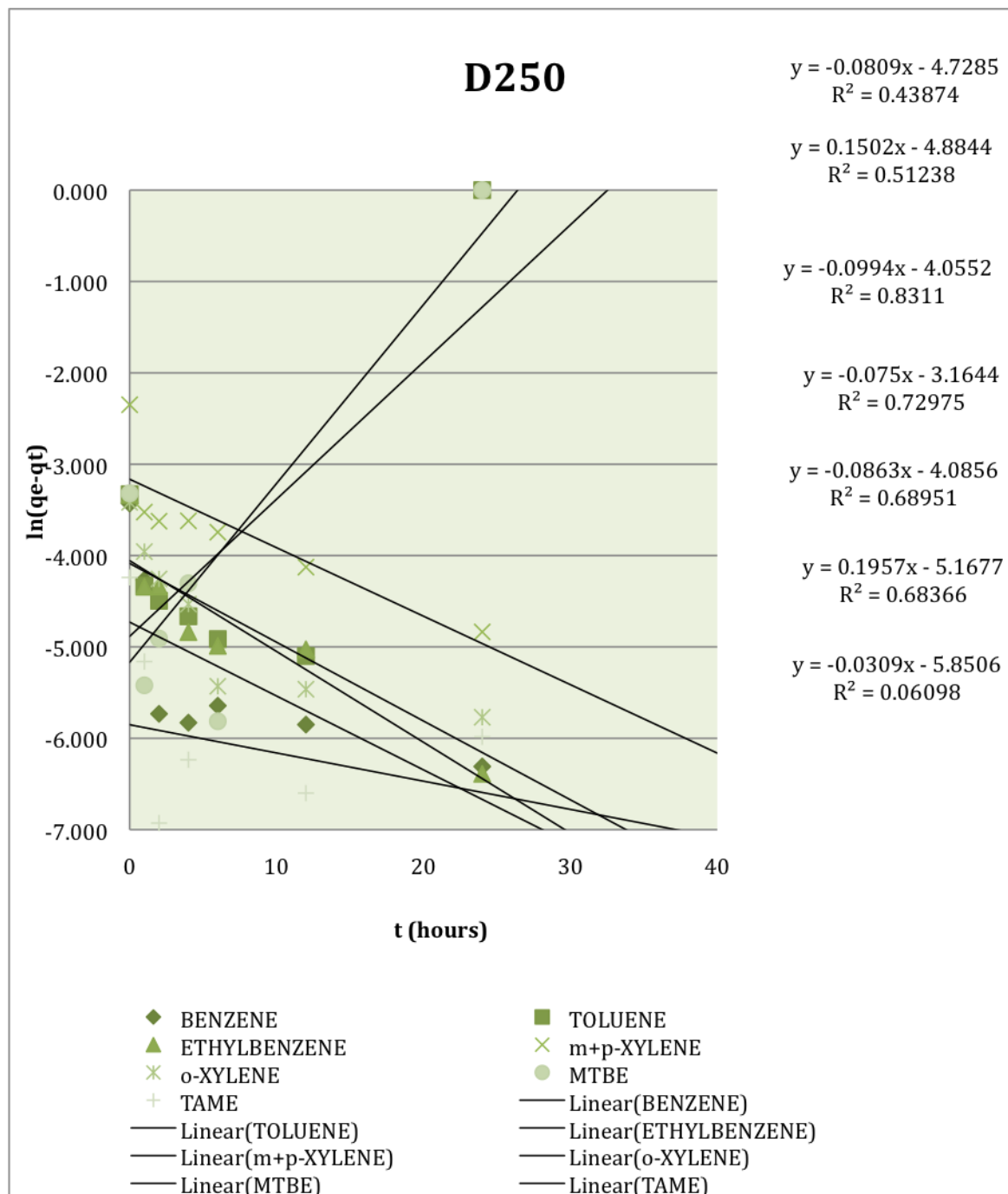
Επίσης υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε ρύπου $(C_0 - C_t)/C_0 \cdot 100\%$ από το υδατικό διάλυμα.

Χρόνος ανάδευσης (hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p-XYLENE	o-XYLENE	MTBE
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	17,9017	25,6150	29,0839	35,2947	16,1740	17,5075
2	28,4126	27,8718	29,0323	36,7926	22,0147	15,8737
4	28,7051	29,8353	35,6645	36,7391	26,0582	12,4848
6	28,1201	32,1824	37,0839	38,4080	33,6013	18,3022
12	28,7637	33,5816	37,4194	42,4307	33,7668	
24	29,7972	41,9318	43,7161	46,8172	35,0910	18,6113
36	31,5718	40,4649	45,8839	51,0645	38,7799	19,9503
48	29,7972	41,9318	43,7161	46,8172	35,0910	18,6113

Πίνακας 6.4: Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα D250.

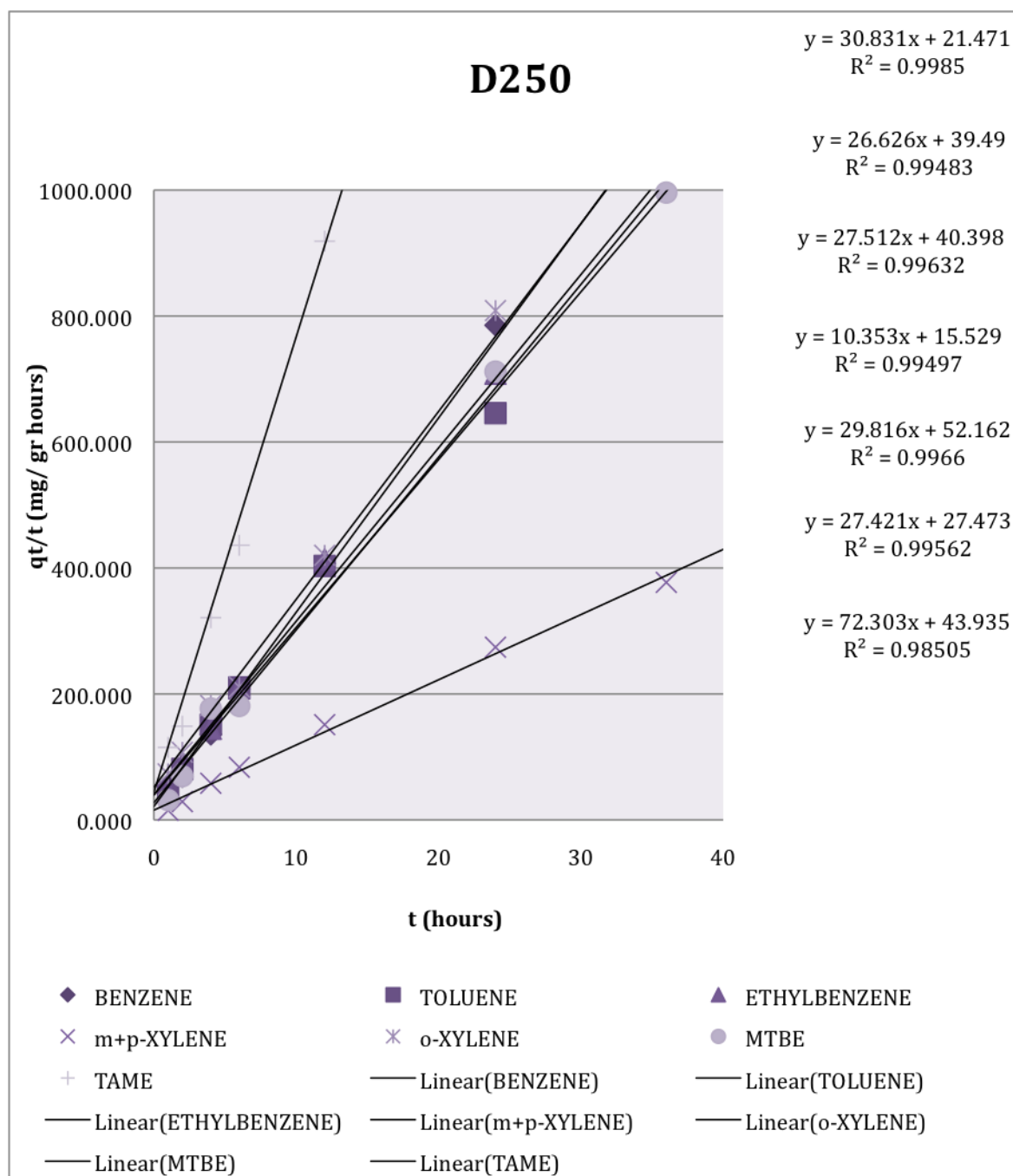
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το D250 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D250.



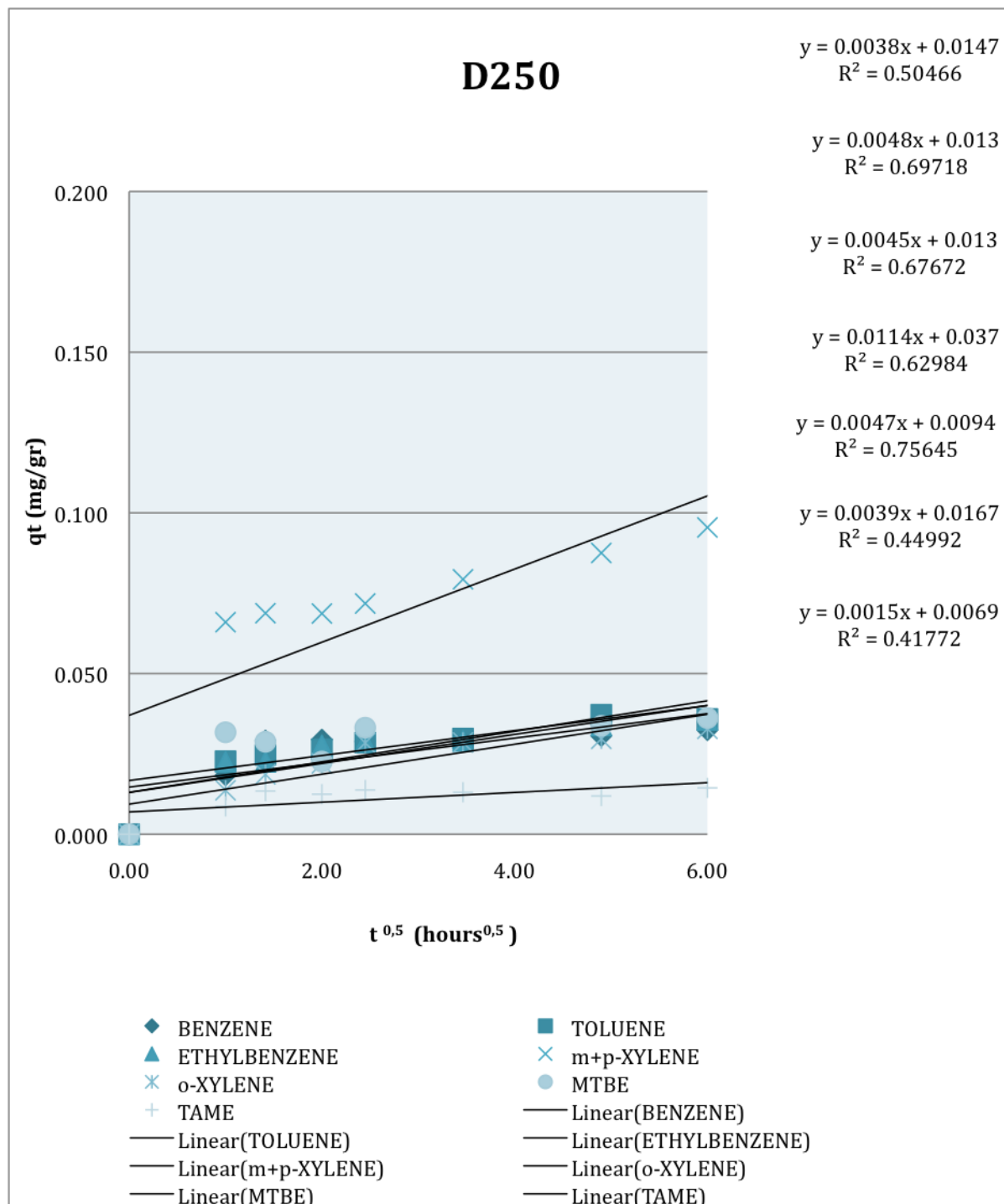
Γράφημα 6.6: Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D250.

Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D250.



Γράφημα 6.7: Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D250.

‘Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D250.



Γράφημα 6.8: ‘Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D250.

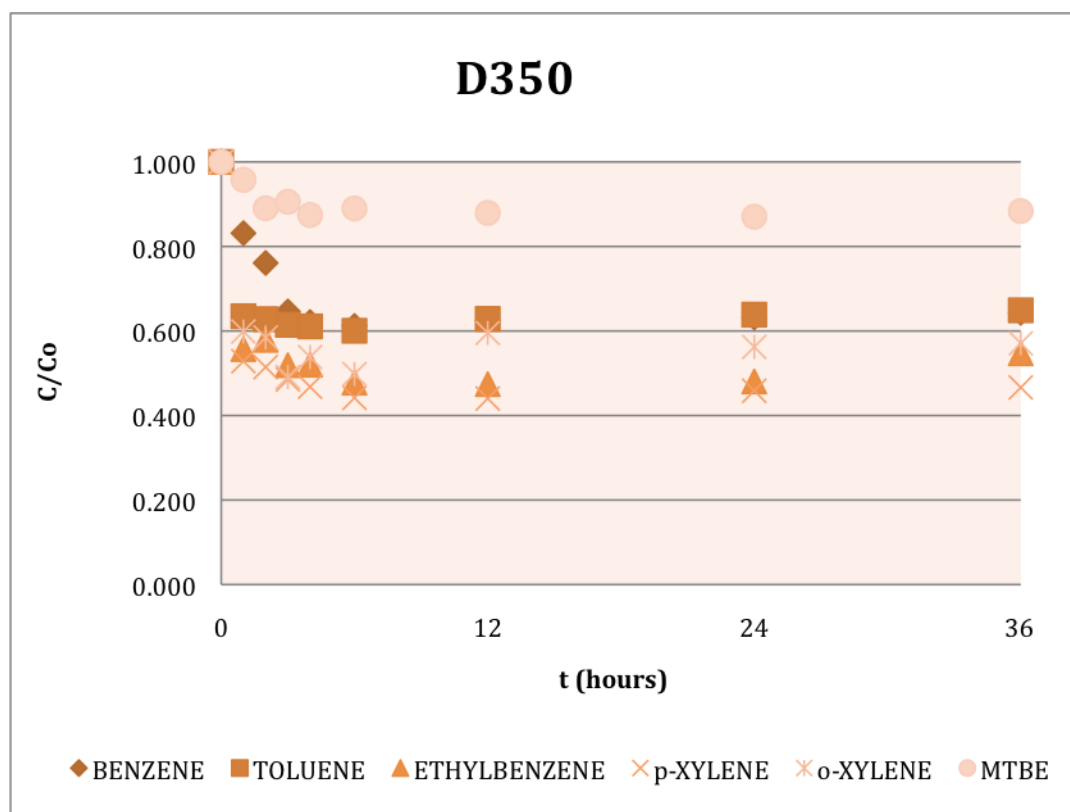
6.1.3 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα D350

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση των τριών ρύπων σε χρόνο t για το δείγμα D350 παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Diatomite # 1 – 350 Χρόνος ανάδευσης(hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p- XYLENE	o- XYLENE	MTBE	TAME
0	5,2030	4,0650	3,4830	8,0170	4,2580	6,3990	5,4980
1	4,3260	2,5810	1,9410	4,2370	2,5500	6,1280	4,9000
2	3,9590	2,5530	2,0170	4,1250	2,4890	5,6970	4,5710
4	3,3620	2,4980	1,8080	3,8900	2,0910	5,7950	4,6260
6	3,2310	2,4830	1,8120	3,7520	2,2920	5,5950	4,6040
12	3,1840	2,4410	1,6640	3,5410	2,1210	5,6950	4,6830
24	3,2480	2,5550	1,6520	3,5290	2,5350	5,6270	4,6470
36	3,2880	2,5960	1,6740	3,6760	2,3940	5,5690	4,6400
48	3,3460	2,6380	1,9060	3,7380	2,4310	5,6550	4,9080

Πίνακας 6.8: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για το δείγμα D350.

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων C_t/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr).



Γράφημα 6.9: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση C_t/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα D350.

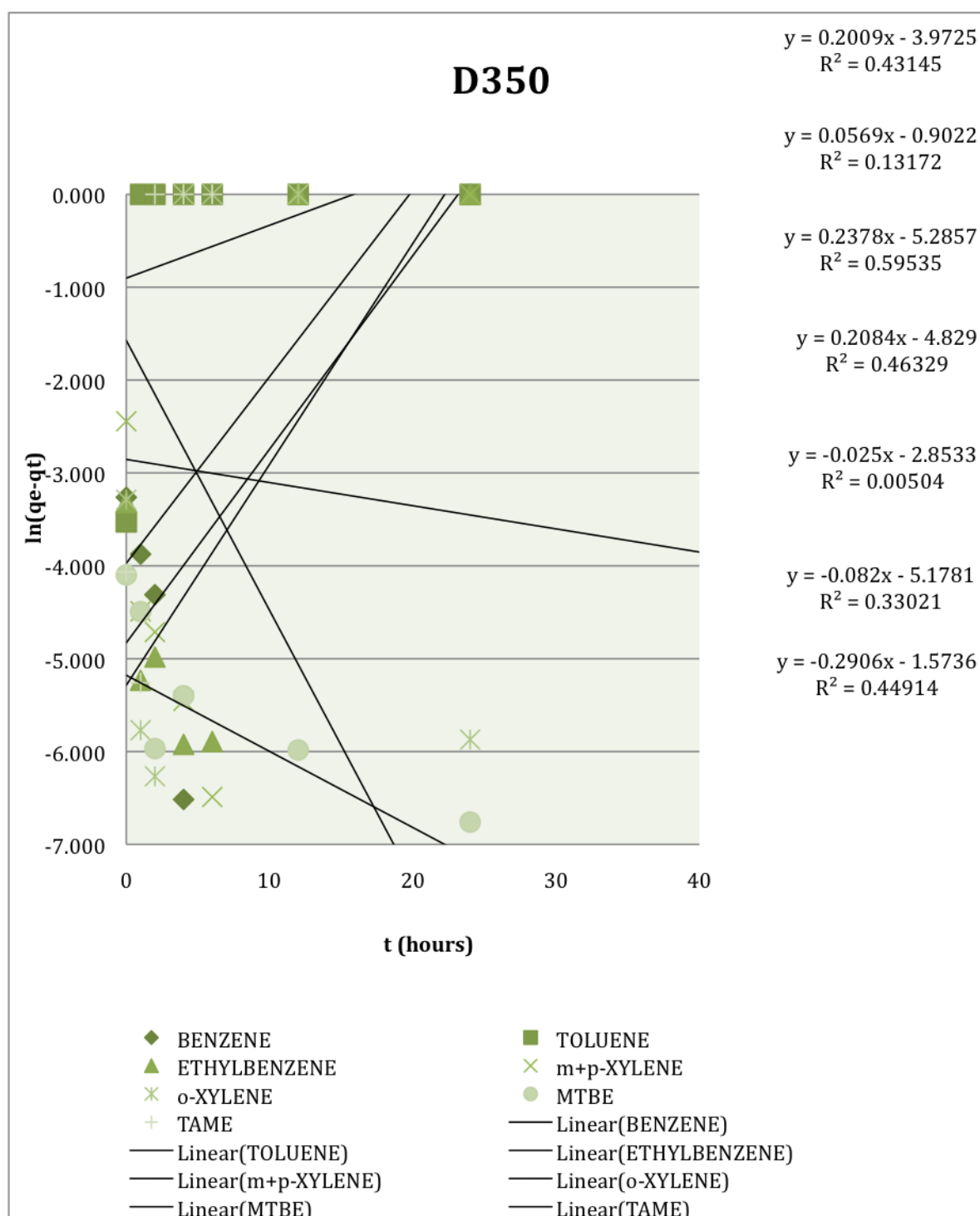
Επίσης υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε ρύπου $(C_0 - C_t)/C_0 \cdot 100\%$ από το υδατικό διάλυμα.

Χρόνος ανάδευσης (hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p- XYLENE	o- XYLENE	MTBE
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	16,8557	36,5068	44,2722	47,1498	40,1127	4,2350
2	23,9093	37,1956	42,0902	48,5468	41,5453	10,9705
3	35,3834	38,5486	48,0907	51,4781	50,8924	9,4390
4	37,9012	38,9176	47,9759	53,1995	46,1719	12,5645
6	38,8045	39,9508	52,2251	55,8314	50,1879	11,0017
12	37,5745	37,1464	52,5696	55,9810	40,4650	12,0644
24	36,8057	36,1378	51,9380	54,1474	43,7764	12,9708
36	37,5745	37,1464	52,5696	55,9810	40,4650	12,0644

Πίνακας 6.9: Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα D350.

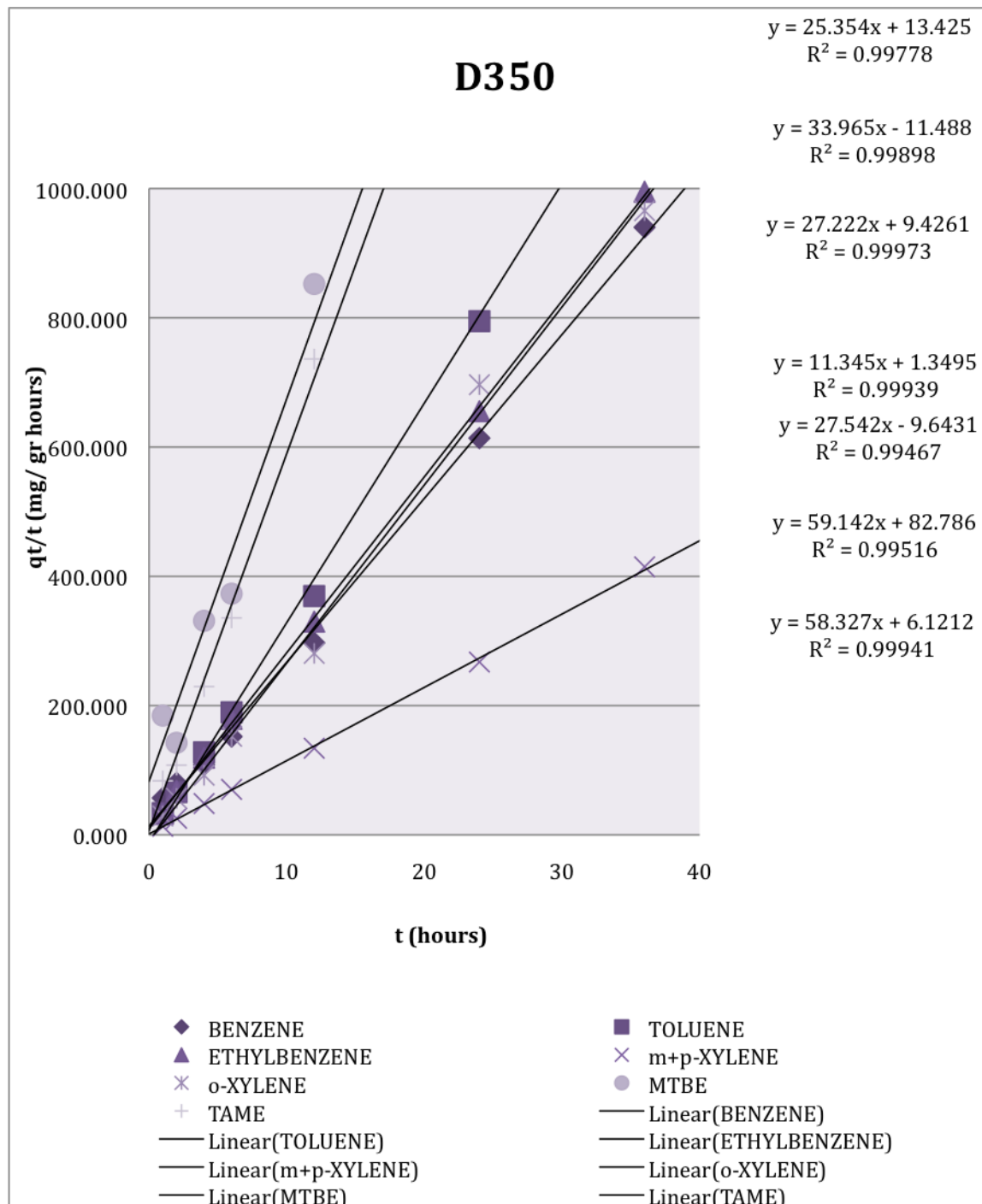
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το D350 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D350.



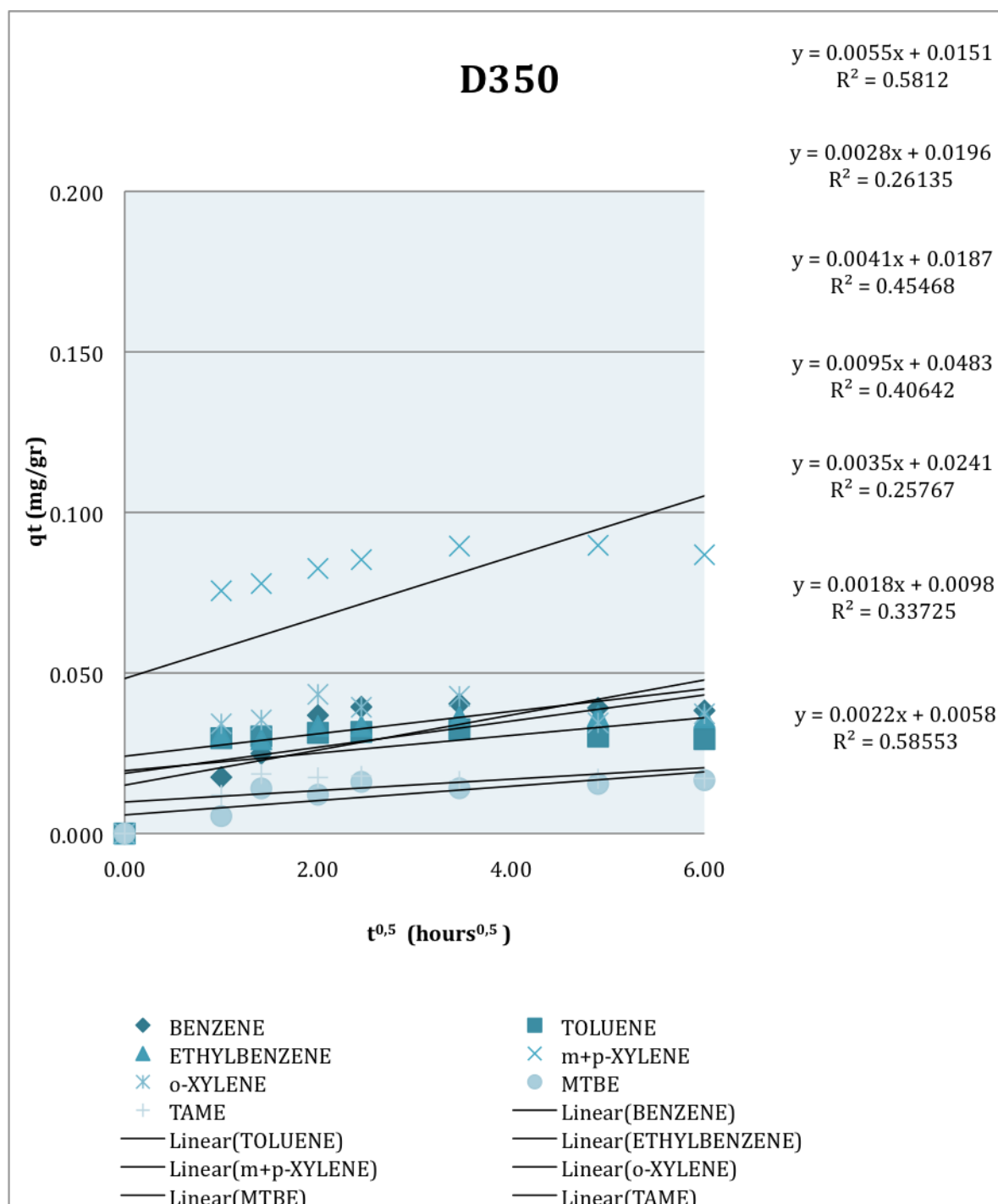
Γράφημα 6.10: Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D350.

Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D350.



Γράφημα 6.11: Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D350.

‘Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D350.



Γράφημα 6.12: ‘Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D350.

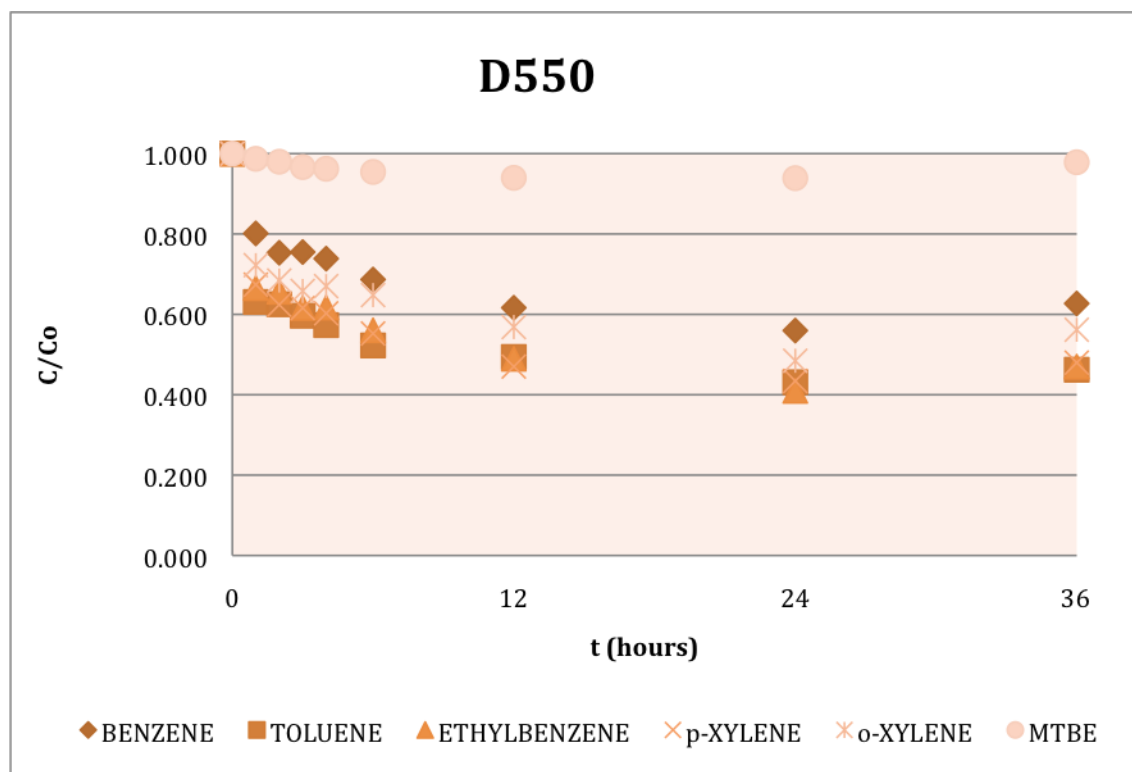
6.1.4 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα D550

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση των τριών ρύπων σε χρόνο t για το δείγμα D550 παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Diatomite # 1 – 550 Χρόνος ανάδευσης(hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p- XYLENE	o- XYLENE	MTBE	TAME
0	5,5640	5,6120	4,4040	9,7010	4,7760	7,4940	5,6650
1	4,4590	3,5400	2,9300	6,5380	3,4500	7,3970	5,1710
2	4,1910	3,5080	2,8900	6,0540	3,2680	7,3430	4,8190
3	4,2010	3,3480	2,7130	5,9730	3,1440	7,2430	4,8220
4	4,1100	3,2170	2,7170	5,8450	3,2010	7,2110	4,5130
6	3,8210	2,9330	2,4680	5,3580	3,0950	7,1520	4,5250
12	3,4300	2,7720	2,1560	4,5620	2,7150	7,0420	4,4690
24	3,1140	2,4190	1,8040	4,2120	2,3140	7,0360	4,0920
36	3,4890	2,5940	2,0700	4,6550	2,6830	7,3330	3,7550

Πίνακας 6.10: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για το δείγμα D550.

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων C_t/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr).



Γράφημα 6.13: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση C/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα D550.

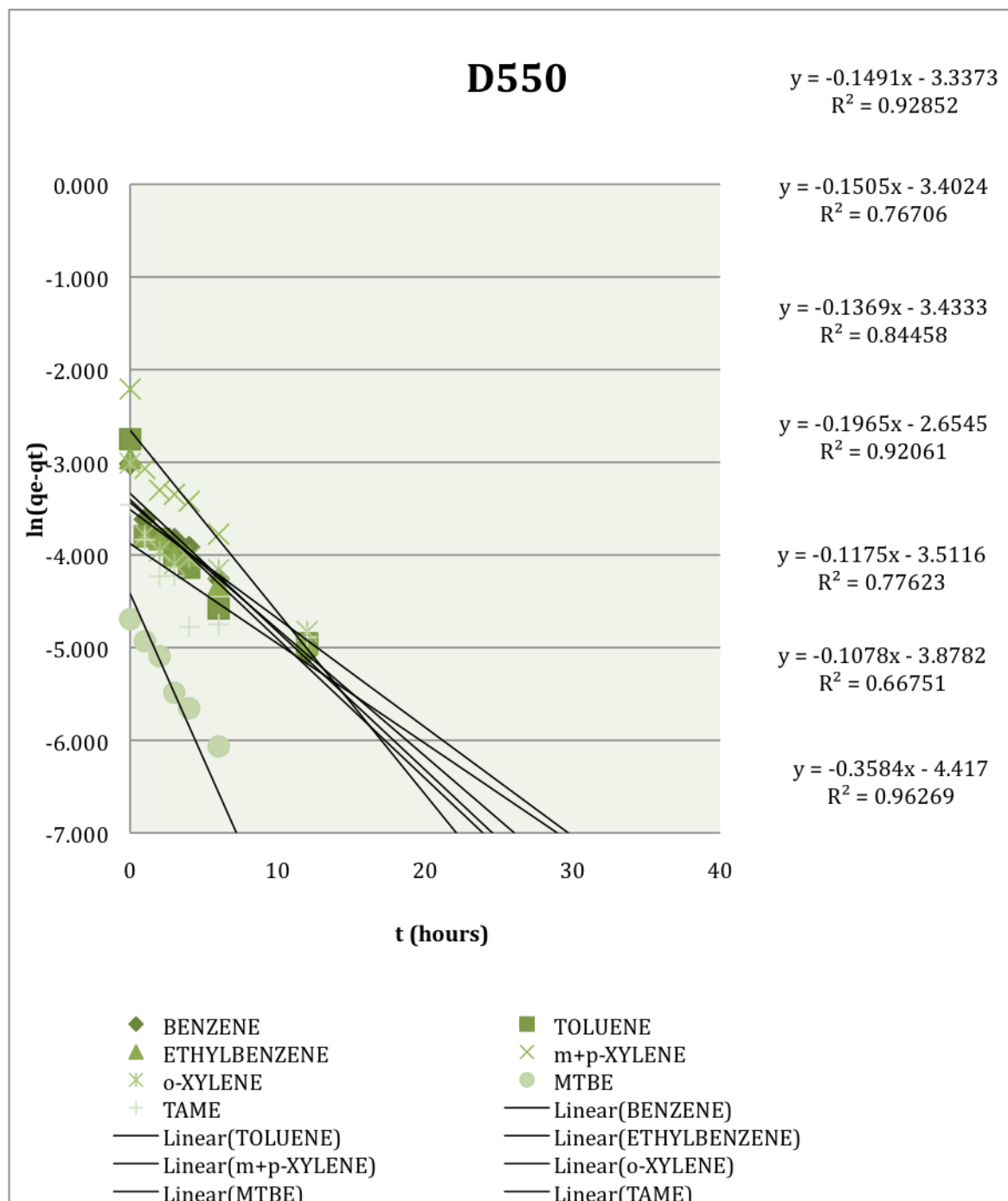
Επίσης υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε ρύπου $(C_0 - C_t)/C_0 \cdot 100\%$ από το υδατικό διάλυμα.

Χρόνος ανάδευσης (hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p-XYLENE	o-XYLENE	MTBE
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	19,8598	36,9209	33,4696	32,6049	27,7638	1,2944
2	24,6765	37,4911	34,3778	37,5941	31,5745	2,0149
3	24,4968	40,3421	38,3969	38,4290	34,1709	3,3493
4	26,1323	42,6764	38,3061	39,7485	32,9774	3,7764
6	31,3264	47,7370	43,9600	44,7686	35,1968	4,5637
12	38,3537	50,6058	51,0445	52,9739	43,1533	6,0315
24	44,0331	56,8959	59,0372	56,5818	51,5494	6,1116
36	31,3264	47,7370	43,9600	44,7686	35,1968	4,5637

Πίνακας 6.11: Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα D550.

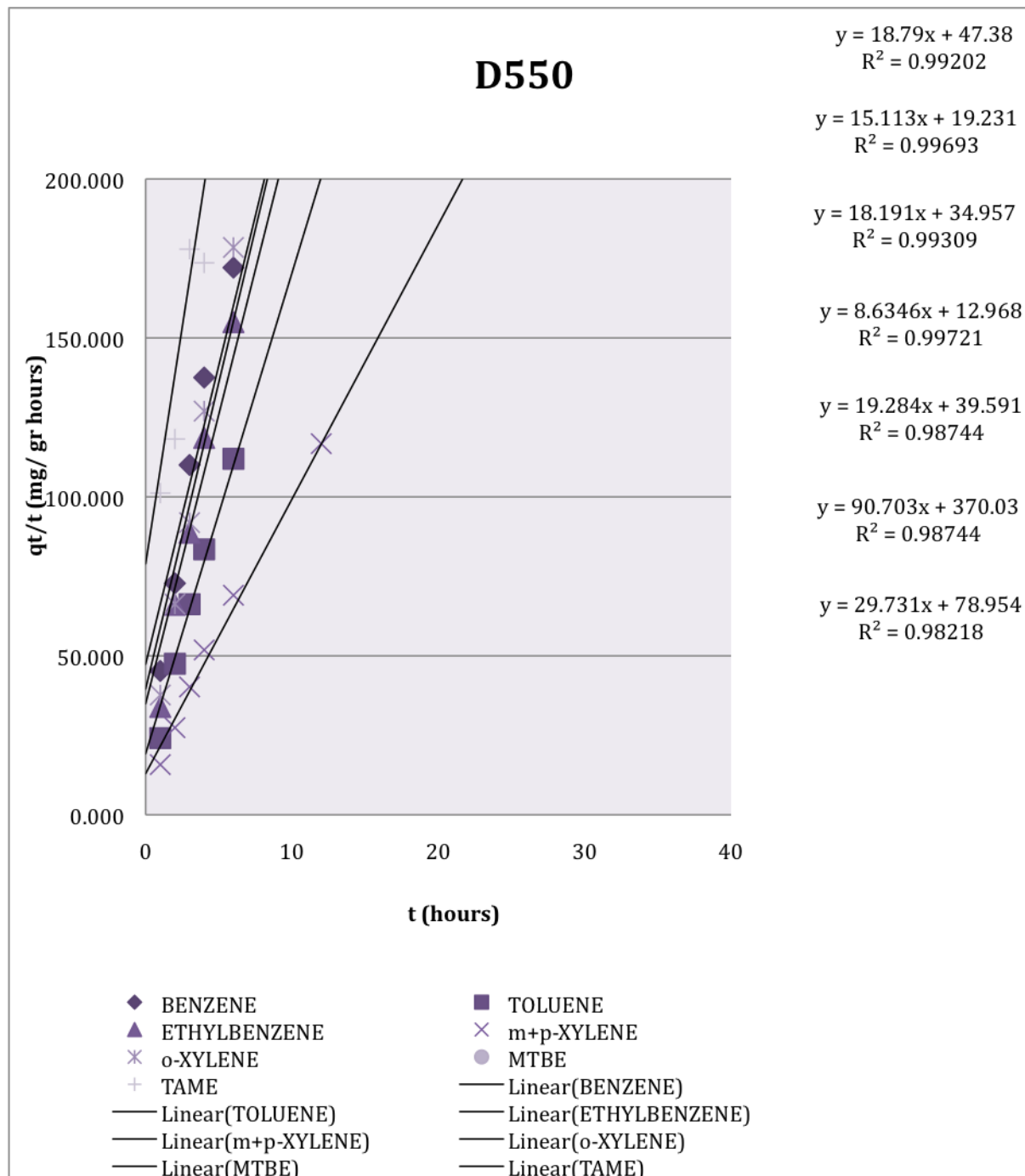
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το D550 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D550.



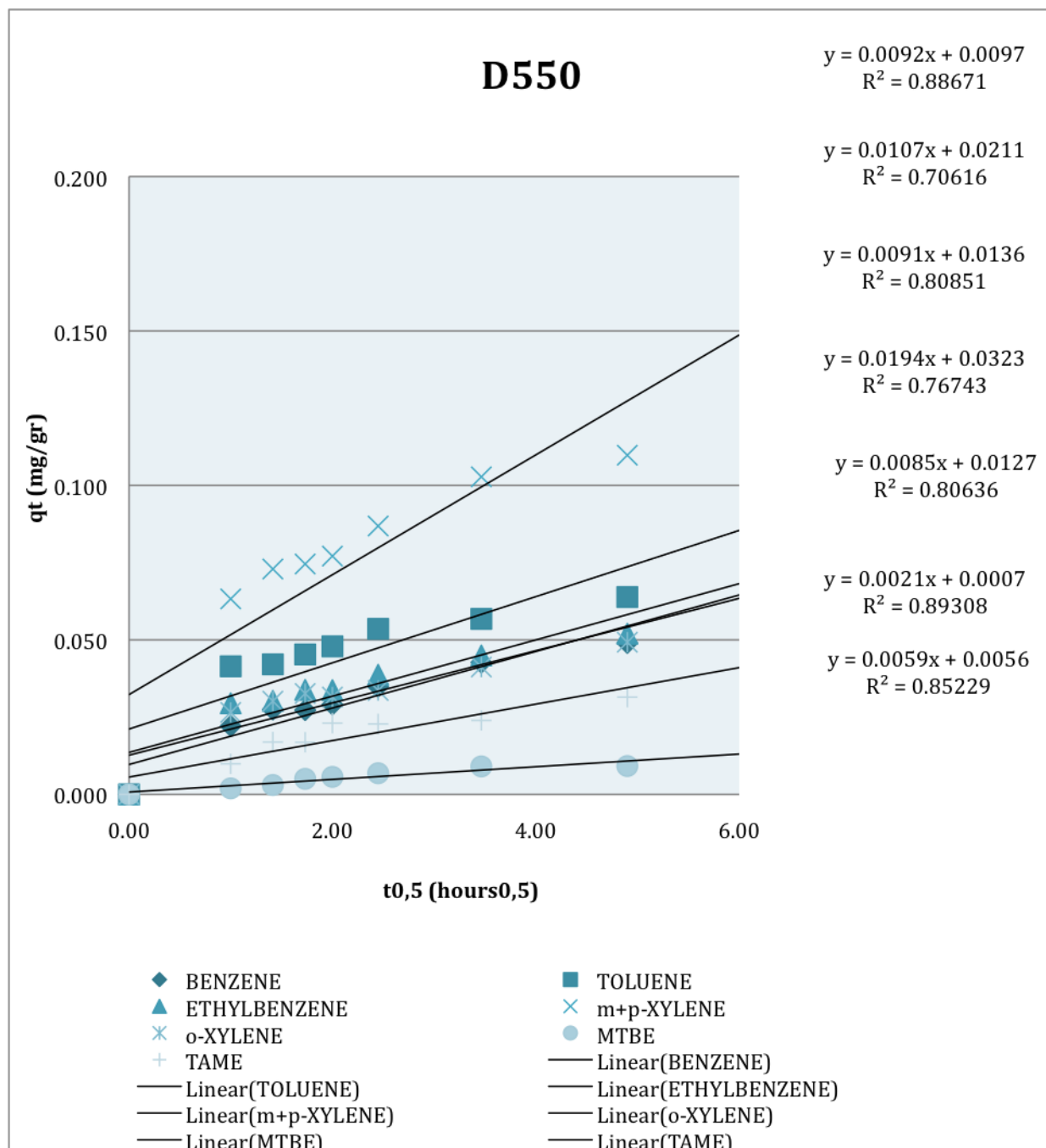
Γράφημα 6.14: Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D550.

Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D550.



Γράφημα 6.15: Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D550.

‘Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D550.



Γράφημα 6.16: ‘Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D550.

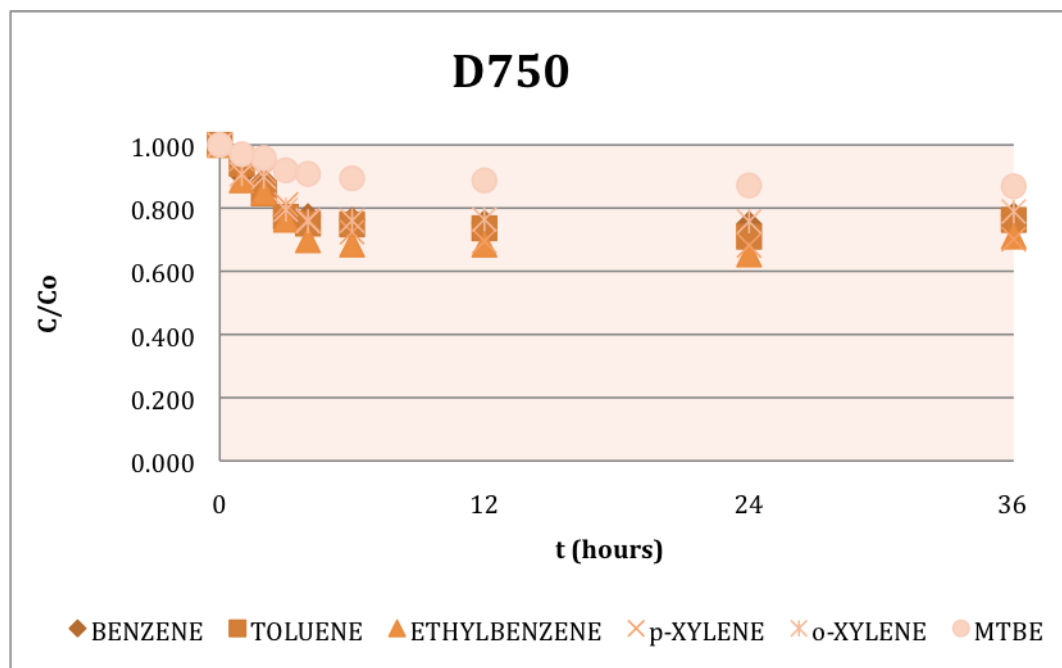
6.1.5 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα D750

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση των τριών ρύπων σε χρόνο t για το δείγμα D750 παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Diatomite # 1 – 750 Χρόνος ανάδευσης (hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p- XYLENE	o- XYLENE	MTBE	TAME
0	4,6420	3,9110	3,4190	7,1240	3,7630	6,0990	4,8290
1	4,2040	3,6780	3,0350	6,8080	3,4120	5,9190	4,4760
2	4,1080	3,3090	2,9010	6,5340	3,3830	5,8430	4,4460
3	3,6050	3,0200	2,6090	5,7790	2,9910	5,6090	4,4110
4	3,5920	2,9370	2,3870	5,4370	2,8530	5,5390	4,3910
6	3,5370	2,9270	2,3400	5,1570	2,8610	5,4540	4,3180
12	3,4950	2,8790	2,3390	4,9520	2,8750	5,4120	4,3290
24	3,4780	2,7740	2,2330	4,8560	2,8510	5,3160	4,3360
36	3,6060	2,9820	2,4270	4,9990	2,9690	5,3000	4,3560

Πίνακας 6.12: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για το δείγμα D750.

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων C_t/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr).



Γράφημα 6.17: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση C_t/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα D750.

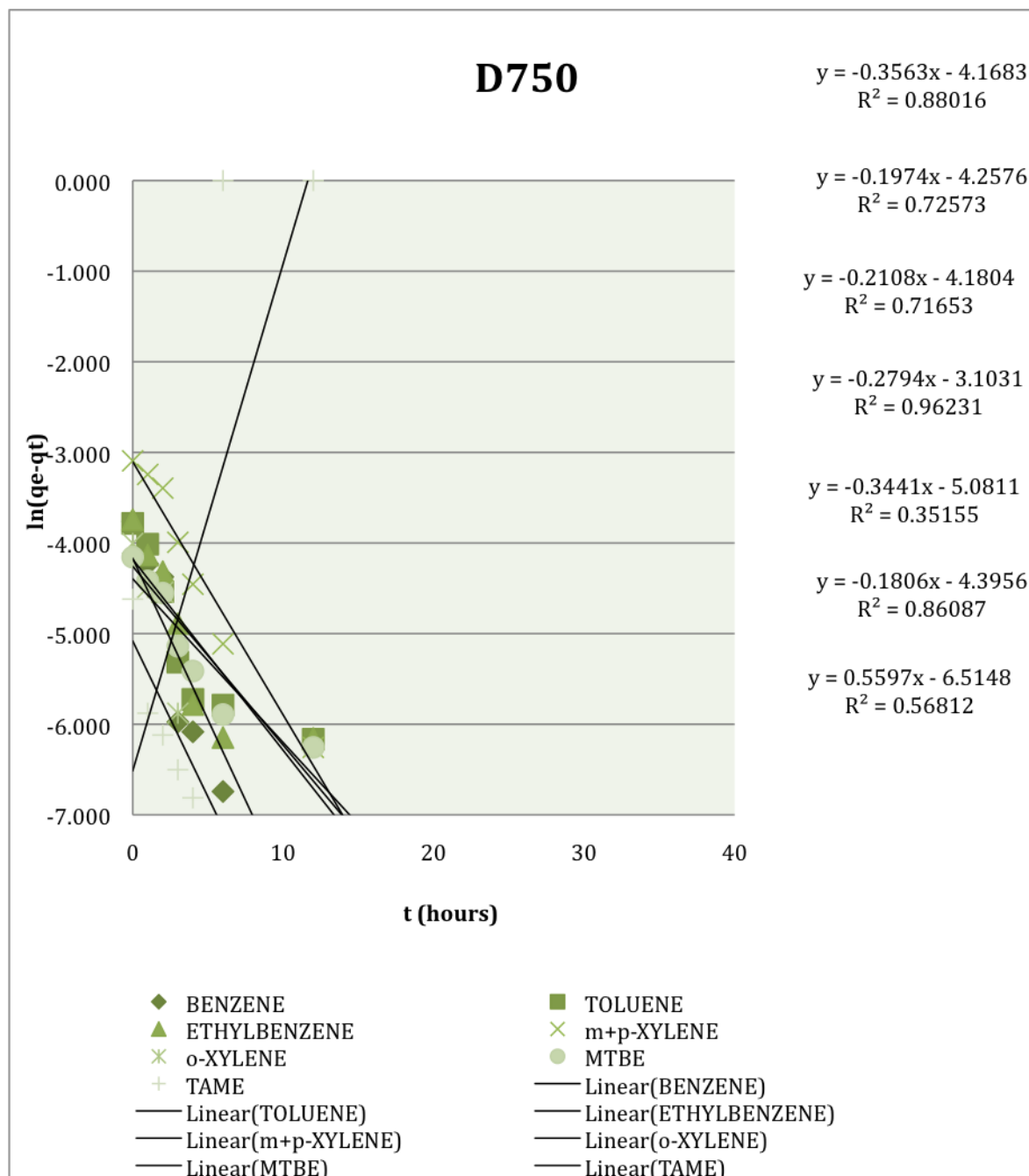
Επίσης, υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε ρύπου $(C_o - C_t)/C_o \cdot 100\%$ από το υδατικό διάλυμα.

Χρόνος ανάδευσης (hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p-XYLENE	o-XYLENE	MTBE
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	9,4356	5,9576	11,2314	4,4357	9,3277	2,9513
2	11,5037	15,3925	15,1506	8,2819	10,0983	4,1974
3	22,3395	22,7819	23,6911	18,8798	20,5155	8,0341
4	22,6196	24,9041	30,1843	23,6805	24,1828	9,1818
6	23,8044	25,1598	31,5589	27,6109	23,9702	10,5755
12	24,7092	26,3871	31,5882	30,4885	23,5982	11,2641
24	25,0754	29,0718	34,6885	31,8360	24,2360	12,8382
36	22,3180	23,7535	29,0143	29,8287	21,1002	13,1005

Πίνακας 6.13: Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα D750.

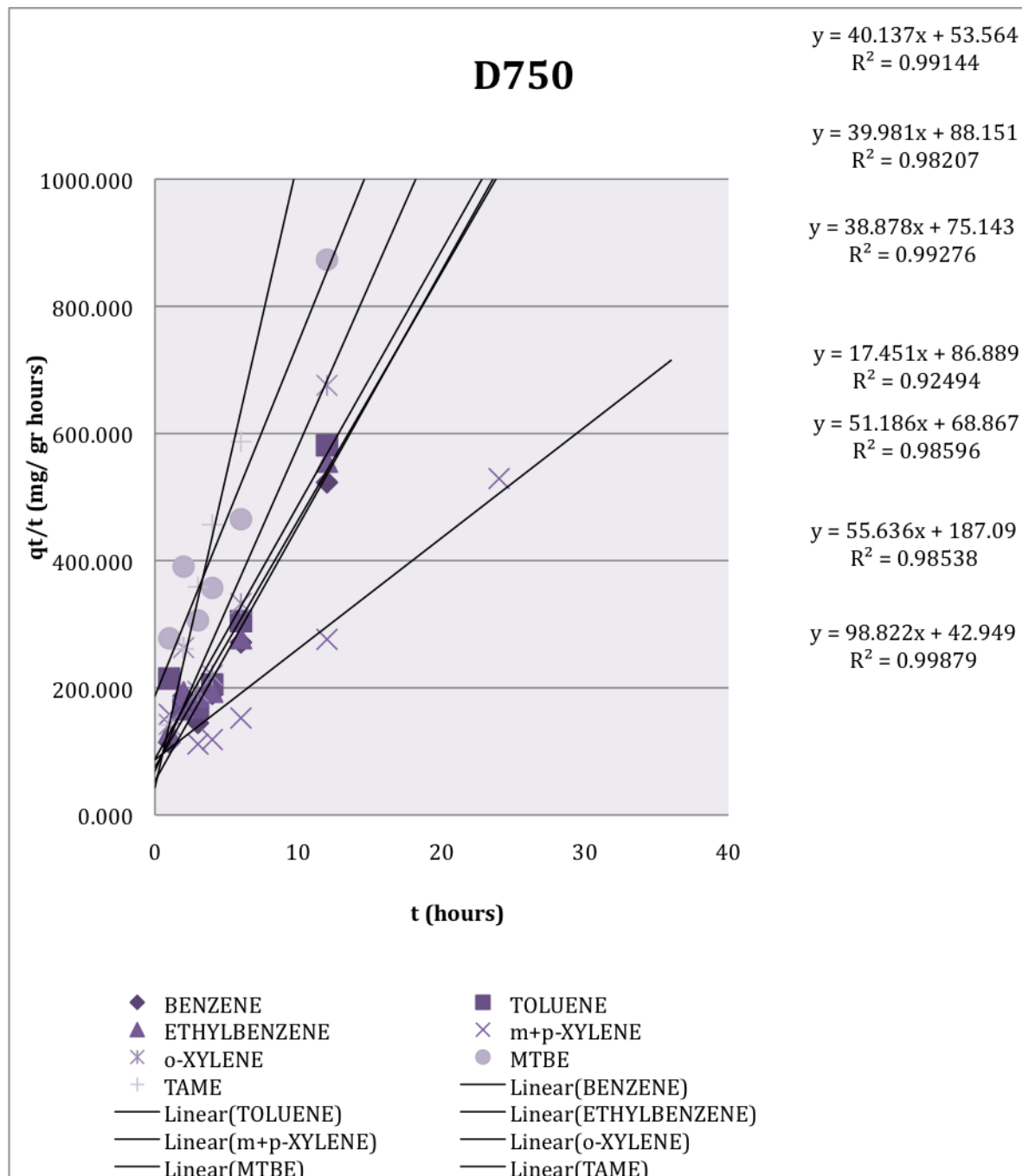
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το D750 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D750.



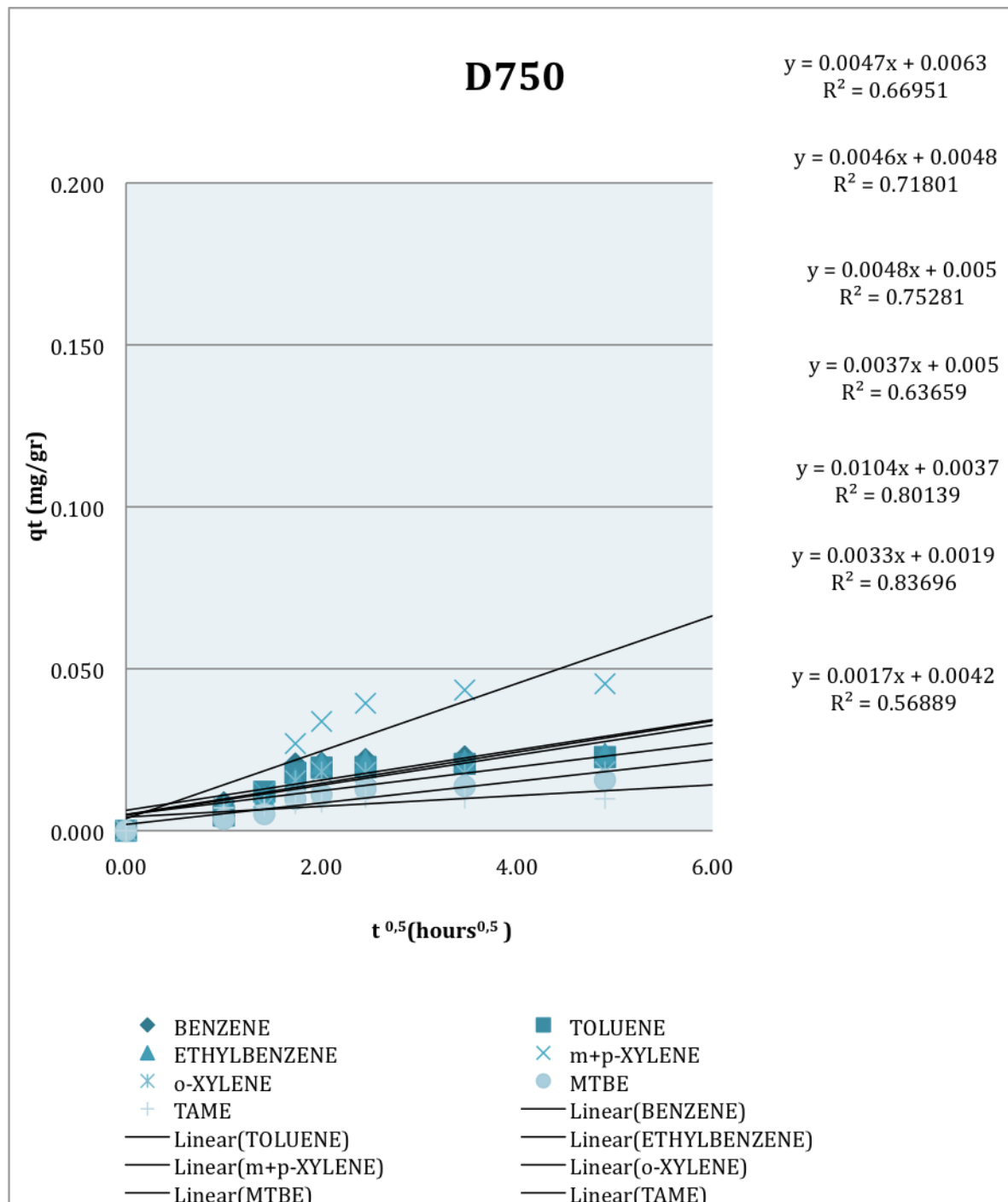
Γράφημα 6.18: Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D750.

Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D750.



Γράφημα 6.19: Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D750.

‘Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D750.



Γράφημα 6.20: ‘Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D750.

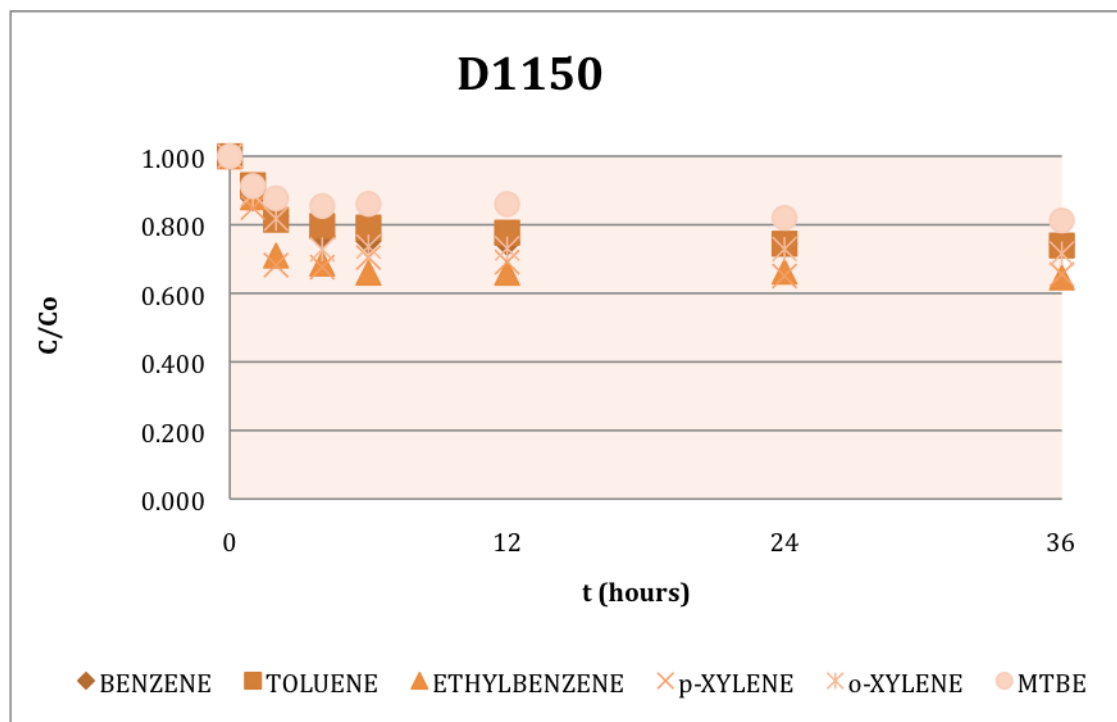
6.1.6 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα D1150

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση των τριών ρύπων σε χρόνο t για το δείγμα D1150 παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Diatomite # 1 – 1150 Χρόνος ανάδευσης (hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p- XYLENE	o- XYLENE	MTBE	TAME
0	5,1200	3,8300	3,3850	7,0510	3,5900	6,8010	5,0190
1	4,4960	3,5060	2,9790	5,9920	3,1910	6,2080	4,8620
2	4,2280	3,1200	2,4030	4,8110	2,9350	5,9650	4,3390
4	3,9260	3,0490	2,3240	4,7690	2,6140	5,8120	4,2690
6	3,8550	3,0330	2,2340	4,9680	2,6440	5,8540	4,1750
12	3,8240	2,9750	2,2330	4,8720	2,6240	5,8500	4,1060
24	3,8150	2,8520	2,2440	4,5870	2,6180	5,5760	4,1570
36	3,8090	2,8320	2,1870	4,6210	2,5700	5,5260	4,1220
48	3,8090	2,8170	2,0920	4,4700	2,4990	6,8200	4,4380

Πίνακας 6.14: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για το δείγμα D1150.

Στο παρακάτω γράφημα παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης των ρύπων C_t/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr).



Γράφημα 6.21: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση C/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα D1150.

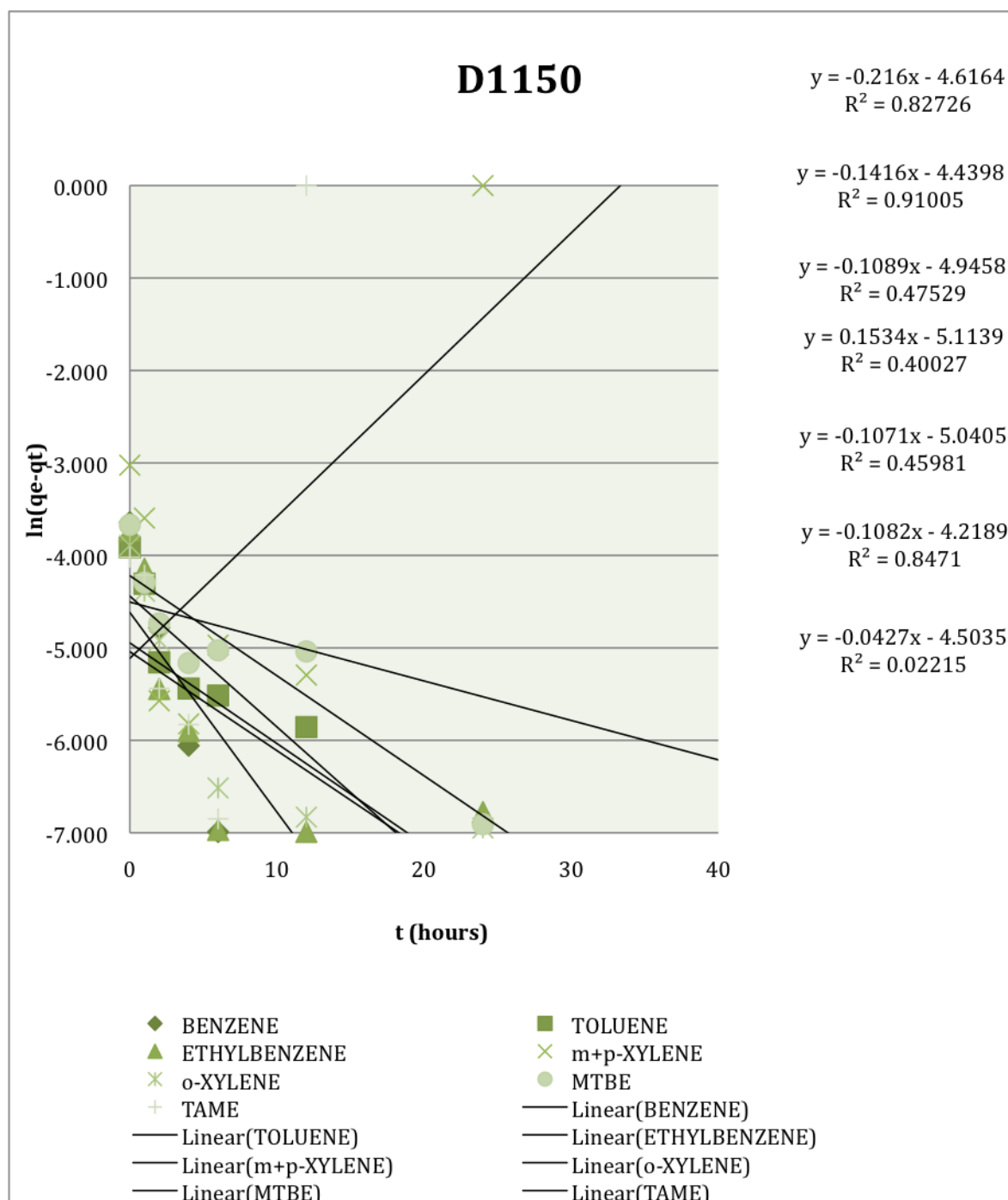
Επίσης, υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε ρύπου $(C_0 - C_t)/C_0 \cdot 100\%$ από το υδατικό διάλυμα.

Χρόνος ανάδευσης (hr)	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m+p-XYLENE	o-XYLENE	MTBE	TAME
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
1	12,1875	8,4595	11,9941	15,0191	11,1142	8,7193	3,1281
2	17,4219	18,5379	29,0103	31,7685	18,2451	12,2923	13,5485
4	23,3203	20,3916	31,3442	32,3642	27,1866	14,5420	14,9432
6	24,7070	20,8094	34,0030	29,5419	26,3510	13,9244	16,8161
12	25,3125	22,3238	34,0325	30,9034	26,9081	13,9832	18,1909
24	25,4883	25,5352	33,7075	34,9454	27,0752	18,0121	17,1747
36	25,6055	26,0574	35,3914	34,4632	28,4123	18,7472	17,8721
48	25,6055	26,4491	38,1979	36,6047	30,3900	-0,2794	11,5760

Πίνακας 6.15: Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα D1150.

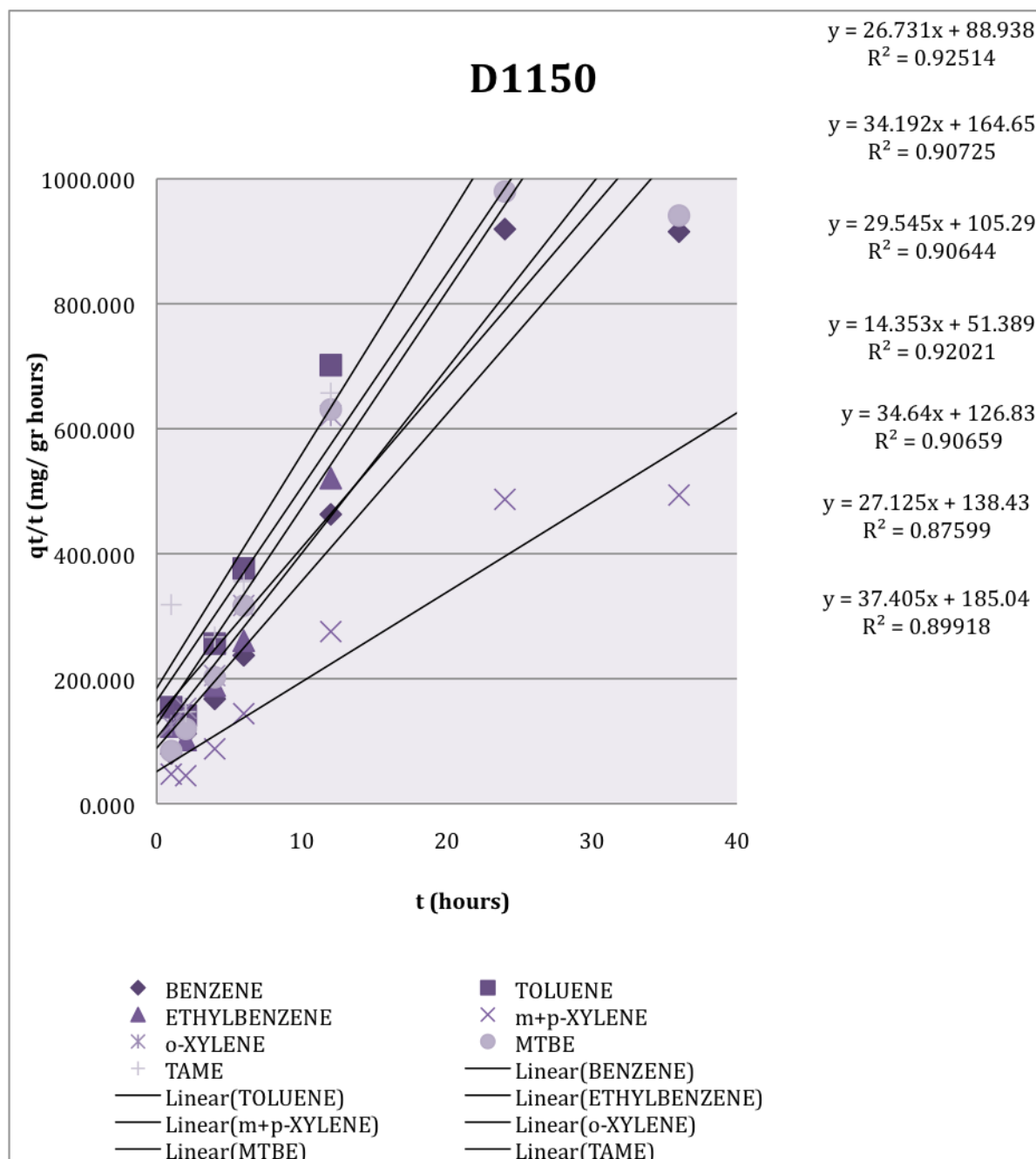
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το D1150 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D1150.



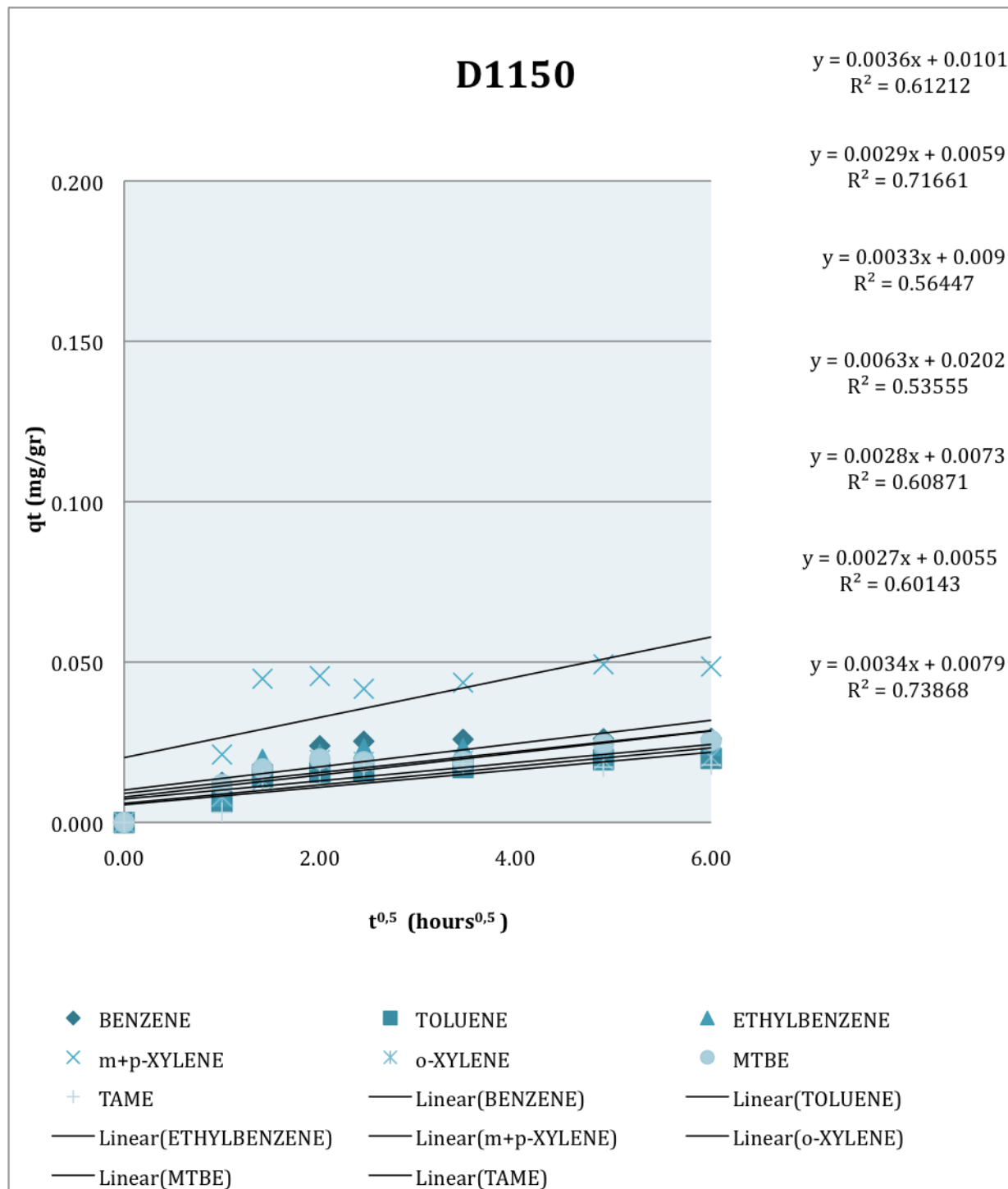
Γράφημα 6.22: Μοντέλο ‘ψευδοπρώτης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D1150.

Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D1150.



Γράφημα 6.23: Μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης’ τάξης για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D1150.

‘Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D1150.

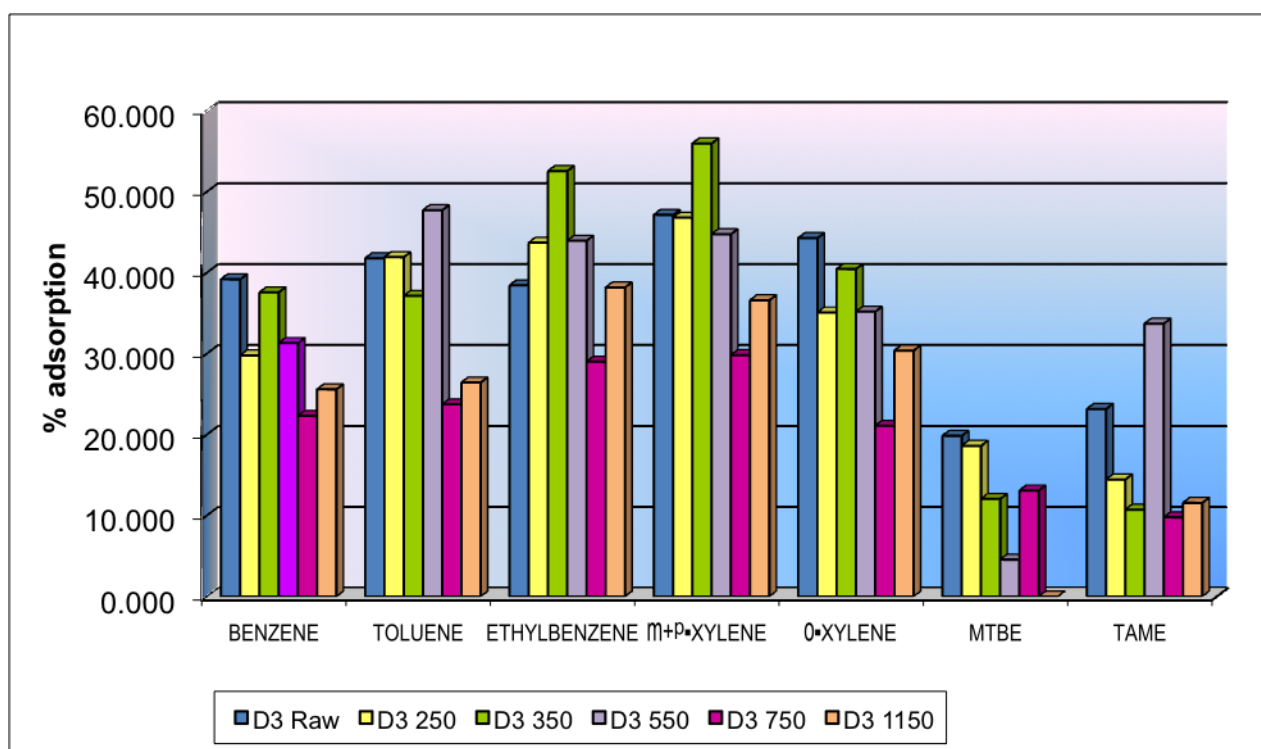


Γράφημα 6.24: ‘Διασωματιακό μοντέλο διάχυσης’ για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D1150.

6.1.7 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Κινητικής της Προσρόφησης

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης για τα δείγματα της διατομικής γης, Draw, D250, D350, D550, D750, D1150 παρατηρείται ότι για τους χρόνους ανάδευσης μεγαλύτερους των 24 ωρών δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ρύπων. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι έχει επέλθει ισορροπία της προσρόφησης, με αποτέλεσμα η περαιτέρω πρόσληψη μορίων στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών να συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων και έτσι η συγκέντρωση των ρύπων στην υγρή φάση να είναι σταθερή. Καταλήγουμε επομένως στο συμπέρασμα ότι ο βέλτιστος χρόνος ώστε να επέλθει ισορροπία είναι 24 ώρες.

Επίσης, με βάση τα αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων (πειράματα κινητικής) μπορεί να γίνει και μία πρώτη εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας της διατομικής γης. Φαίνεται λοιπόν ότι το δείγμα D550 παρουσιάζει μια μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των BTEX και το δείγμα D750 παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης του MtBE από τα υδατικά διαλύματα σε σχέση με τα άλλα δείγματα διατομικής γης. Ακόμη, το δείγμα D550, παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης και του ρύπου TAME.



Γράφημα 6.25: συγκεντρωτικό διάγραμμα ποσοστιαίας απομάκρυνσης του BTEX, MtBE και TAME.

Στη συνέχεια, παρατηρείται μια μειωμένη ικανότητα απομάκρυνσης του MtBE από τα υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης στα δείγματα της διατομικής γης και ιδιαίτερα στο δείγμα D1150. Τα ποσοστά απομάκρυνσης κυμαίνονται από 4,6 έως 19,9% στα δείγματα D550 και Draw, αντίστοιχα. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι ο ρύπος MtBE παρουσιάζει πολύ μεγάλη διαλυτότητα (42-54 g/l στους 20-25° C) στην θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων αλλά και στην μικρή συγγένεια-προτίμηση των προσροφητικών υλικών από τη διατομική γη προς την ουσία αυτή.

Γενικά, η ικανότητα προσρόφησης από τη διατομική των εξεταζόμενων ρύπων φαίνεται να ακολουθεί την εξής σειρά:

m, p-ξυλόλιο > αιθυλοβενζόλιο > τολουόλιο > ο-ξυλόλιο > βενζόλιο > TAME > MtBE

Η προτίμηση προσρόφησης με τη δεδομένη σειρά μπορεί να εξηγηθεί με βάση τη μείωση της διαλυτότητας, την αύξηση του μοριακού βάρους ή και την αύξηση της υδροφοβικότητας των χημικών ουσιών που ακολουθεί παρόμοια σειρά, με εξαίρεση τις τιμές ο-ξυλολίου και τολουολίου, οι οποίες διαφέρουν ελάχιστα.

Η υδροφοβικότητα της κάθε ουσίας εκτιμήθηκε με τις τιμές των συντελεστών κατανομής οκτανόλης-νερού. Γενικά, όσο πιο μικρή είναι η τιμή του $\log K_{ow}$, τόσο πιο υδρόφιλη χαρακτηρίζεται μια ουσία.

	Αιθυλοβενζόλιο	Ο-ξυλόλιο	Τολουόλιο	Βενζόλιο	TAME	MtBE
Διαλυτότητα (g/l, 25° C)	0,15	0,175	0,53	1,79	12	45
Μοριακό Βάρος (g/mol)	106,67	106,16	92,14	78,1121	102,18	88,15
Κατανομή οκτανόλης-νερού $\log K_{ow}$ -20°C	3,15	2,77	2,69	2,13	1,55	1,059

Πίνακας 6.16: Ιδιότητες ρύπων

Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα των κινητικών μοντέλων, η προσρόφηση του BTEX, MtBE και TAME στα προσροφητικά υλικά Draw, D250, D350, D550, D750 και D1150 σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, φαίνεται να ακολουθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια τον μηχανισμό του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης.

Οι γραμμικές παλινδρομήσεις (ευθείες ελαχίστων τετραγώνων) των παραμέτρων της γραμμικοποιημένης εξίσωσης (t και t/q_t) του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης, που υπολογίστηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα για κάθε προσροφούμενη ουσία και προσροφητικό υλικό, δίνουν συντελεστές συσχέτισης R^2 με τιμές που κυμαίνονται από 87,6 – 99,35%. Αυτό επιβεβαιώνει ότι υπάρχει μια πολύ καλή συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με το προτεινόμενο μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης σε αντίθεση με τα άλλα δύο μοντέλα. Τέλος, υπολογίστηκε ο συντελεστής K_2 της εξίσωσης του μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για κάθε ρύπο και κάθε προσροφητικό υλικό.

Στους πίνακες που ακολουθούν, παρουσιάζονται τα αποτελέσματα υπολογισμού για το κάθε δείγμα διατομικής γης που εξετάστηκε.

Draw- μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
MtBE	$y=20,516x+64,281$	0,9915	20,526	64,281	6,554296
TAME	$y=38,535x+72,161$	0,9847	38,535	72,161	20,57824
BENZENE	$y=25,687x+10,448$	0,9986	25,687	10,448	63,15294
TOLUENE	$y=27,428x+14,924$	0,9993	27,428	14,924	50,40841
ETHYLBENZENE	$y=27,68x+30,983$	0,9988	27,68	30,983	24,72912
m-,p-XYLENE	$y=10,212x+9,3173$	0,9991	10,212	9,3173	11,19261
o-XYLENE	$y=28,472x+27,656$	0,9935	28,472	27,656	29,31208

Πίνακας 6.17: Συντελεστές εξίσωσης μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα Draw

D250 –μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
MtBE	$y=27,421x+27,473$	0,9956	27,421	27,473	27,3691
TAME	$y=72,303x+43,935$	0,9851	72,303	43,935	118,9877
BENZENE	$y=30,831x+21,471$	0,9985	30,831	21,471	44,27137
TOLUENE	$y=26,626x+39,49$	0,9948	26,626	39,49	17,95249
ETHYLBENZENE	$y=27,512x+40,398$	0,9963	27,512	40,398	18,73633
m-,p-XYLENE	$y=10,353x+15,529$	0,995	10,353	15,529	6,902222
o-XYLENE	$y=29,816x+52,162$	0,9966	29,816	52,162	17,04294

Πίνακας 6.18: Συντελεστές εξίσωσης μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα D250**D350- μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης**

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
MtBE	$y=59,142x+82,786$	0,9952	59,142	82,786	42,25082
TAME	$y=58,327x+6,1212$	0,9994	58,327	6,1212	555,7797
BENZENE	$y=25,354x+13,425$	0,9978	25,354	13,425	47,88271
TOLUENE	$y=33,965x-11,488$	0,9948	33,965	-11,448	-100,771
ETHYLBENZENE	$y=27,222x+9,4261$	0,9963	27,222	9,4261	78,61547
m-,p-XYLENE	$y=11,345x+1,3495$	0,995	11,345	1,3495	95,37534
o-XYLENE	$y=27,542x-9,6431$	0,9947	27,542	-9,6431	-78,6637

Πίνακας 6.19: Συντελεστές εξίσωσης μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα D350

D550-μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
MtBE	$y = 90,70x + 370,0$	0,987	90,70	370,0	22,23376
TAME	$y = 29,73x + 78,95$	0,982	29,73	78,95	11,19535
BENZENE	$y = 18,79x + 47,38$	0,9992	18,79	47,38	7,451754
TOLUENE	$y = 15,11x + 19,23$	0,996	15,11	19,23	11,8727
ETHYLBENZENE	$y = 18,19x + 34,95$	0,993	18,19	34,95	9,467127
m-,p-XYLENE	$y = 8,634x + 12,96$	0,997	8,634	12,96	5,752003
o-XYLENE	$y = 19,28x + 39,59$	0,987	19,28	39,59	9,389199

Πίνακας 6.20: Συντελεστές εξίσωσης μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα D550**D750-μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης**

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
MtBE	$y = 55,63x + 187,0$	0,985	55,63	187,0	16,54918
TAME	$y = 98,82x + 42,94$	0,998	98,82	42,94	227,4195
BENZENE	$y = 40,13x + 53,56$	0,991	40,13	53,56	30,06753
TOLUENE	$y = 39,98x + 88,15$	0,982	39,98	88,15	18,13273
ETHYLBENZENE	$y = 38,87x + 75,14$	0,992	38,87	75,14	20,10749
m-,p-XYLENE	$y = 17,45x + 86,88$	0,924	17,45	86,88	3,504863
o-XYLENE	$y = 51,18x + 68,86$	0,986	51,18	68,86	38,03939

Πίνακας 6.21: Συντελεστές εξίσωσης μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα D750

D1150-μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
MtBE	$y = 27,12x + 138,4$	0,876	27,12	138,4	5,314266
TAME	$y = 37,40x + 185,0$	0,899	37,40	185	7,560865
BENZENE	$y = 26,73x + 88,93$	0,925	26,73	88,93	8,034329
TOLUENE	$y = 34,19x + 164,6$	0,907	34,19	164,4	7,110439
ETHYLBENZENE	$y = 29,54x + 105,2$	0,906	29,54	105,2	8,294787
m-,p-XYLENE	$y = 14,35x + 51,38$	0,920	14,35	51,38	4,007834
o-XYLENE	$y = 34,64x + 126,8$	0,906	34,64	126,8	9,463167

Πίνακας 6.22: Συντελεστές εξίσωσης μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα D1150

6.2 Αποτελέσματα των πειραμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης

Από τα έξι δείγματα διατομικής γης, εξετάστηκαν το δείγμα Draw και το δείγμα D550 ως προς την ικανότητα προσρόφησης των BTEX, MtBE και TAME από υδατικό διάλυμα συναρτήσει της δόσης διατομικής γης.

Για κάθε ένα από τα πειράματα διατηρήθηκαν σταθερά:

- ο χρόνος ανάδευσης,
 - ο όγκος του διαλύματος,
 - η θερμοκρασία (20° C) και
 - η αρχική συγκέντρωση των ρύπων,
- ενώ μεταβαλλόταν η δόση του προσροφητικού υλικού.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακολούθως.

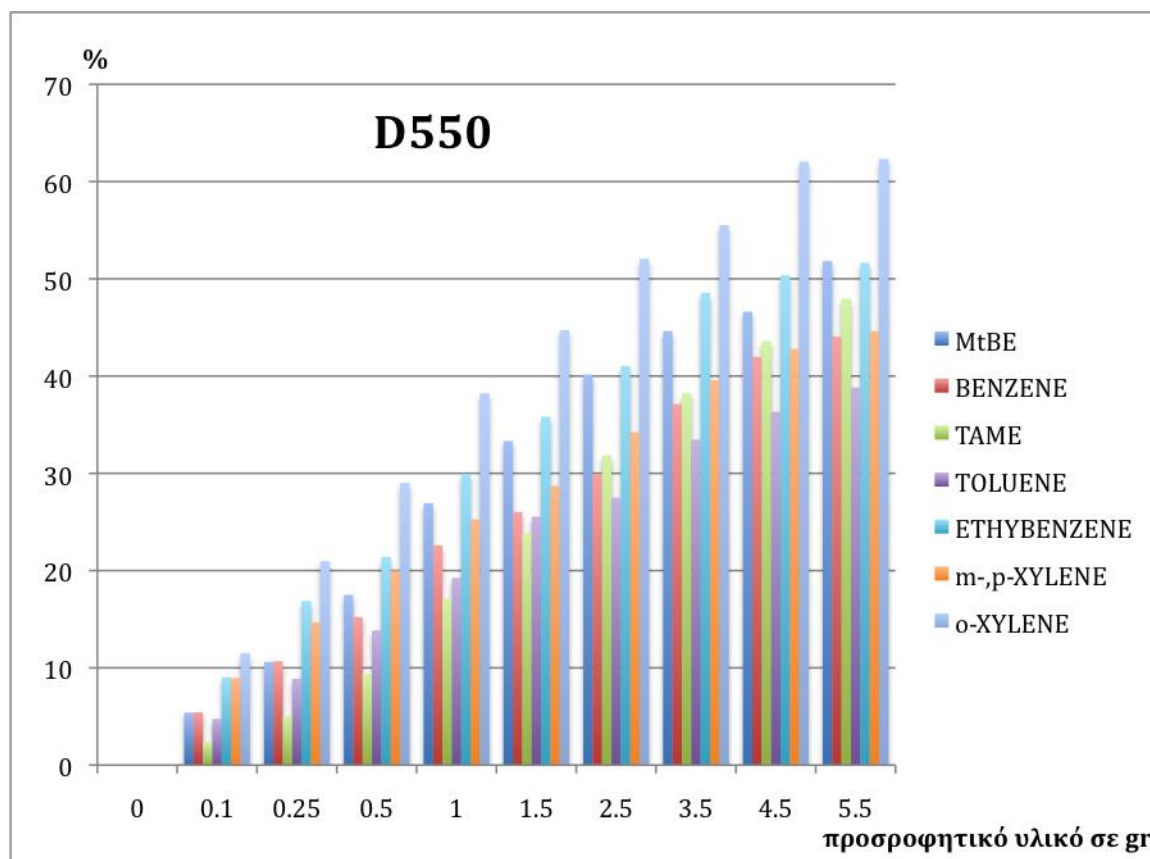
6.2.1 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για το δείγμα D550

Οι Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού, παρουσιάζονται στον πίνακα 6.23.

Δόση προσροφητικού υλικού σε gr	MTBE	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p- XYLENE	o- XYLENE
0	14,5280	7,3260	7,5790	4,3820	2,8730	6,4760	3,5860
0,1	13,7430	6,9280	7,4000	4,1740	2,6130	5,8970	3,1730
0,25	12,9870	6,5430	7,2000	3,9929	2,3880	5,5260	2,8340
0,5	11,9850	6,2105	6,8700	3,7750	2,2580	5,1810	2,5460
1	10,6140	5,6720	6,2860	3,5390	2,0130	4,8400	2,2150
1,5	9,6860	5,4190	5,7720	3,2630	1,8440	4,6180	1,9820
2,5	8,6930	5,1320	5,1670	3,1770	1,6940	4,2600	1,7190
3,5	8,0430	4,6060	4,6800	2,9160	1,4780	3,9140	1,5950
4,5	7,7550	4,2510	4,2740	2,7900	1,4260	3,7050	1,3610
5,5	6,9990	4,0990	3,9450	2,6810	1,3890	3,5870	1,3510

Πίνακας 6.23: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση του υδατικού διαλύματος συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα D550.

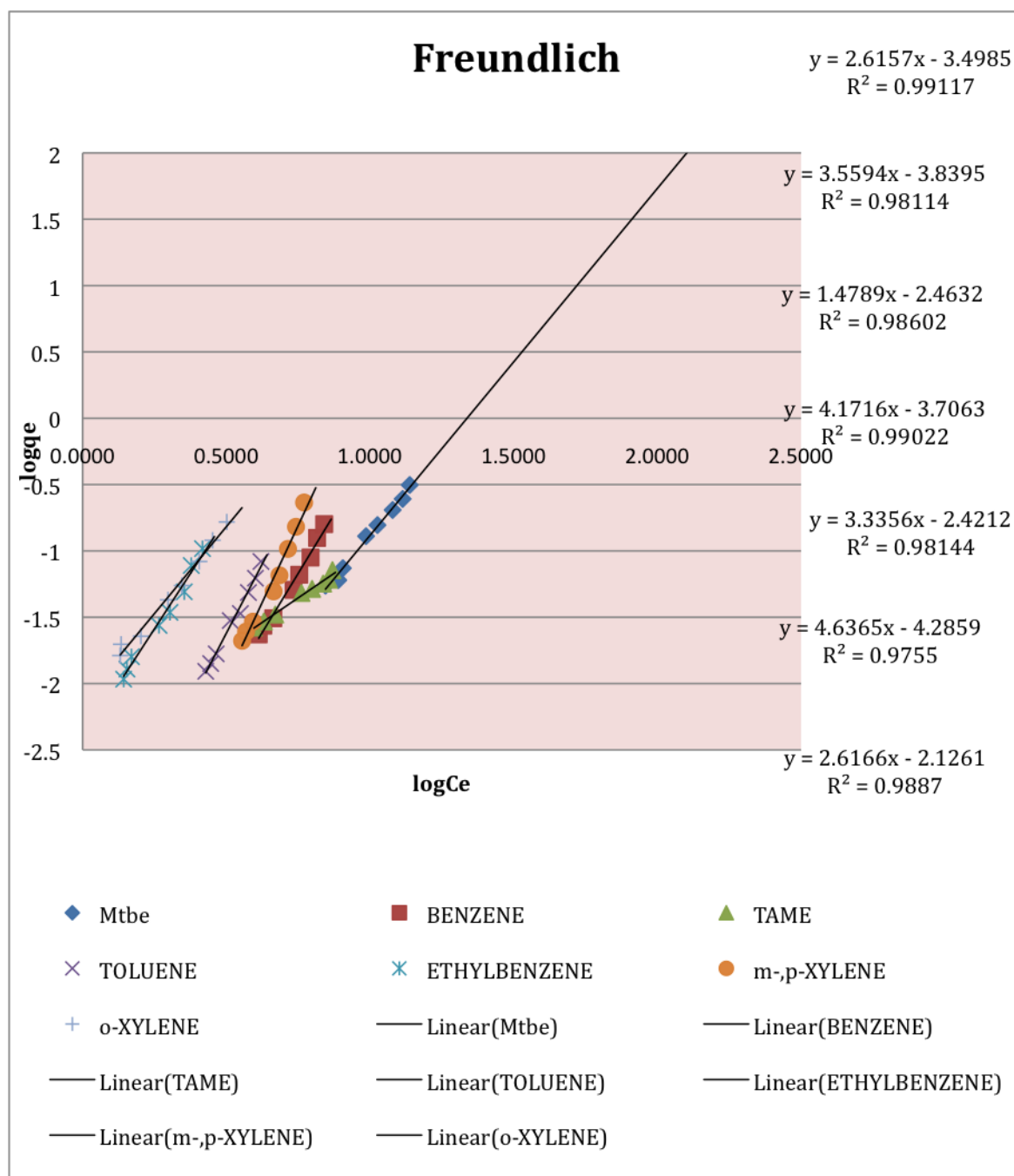
Στο γράφημα 6.26 παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού.



Γράφημα 6.26: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα D550.

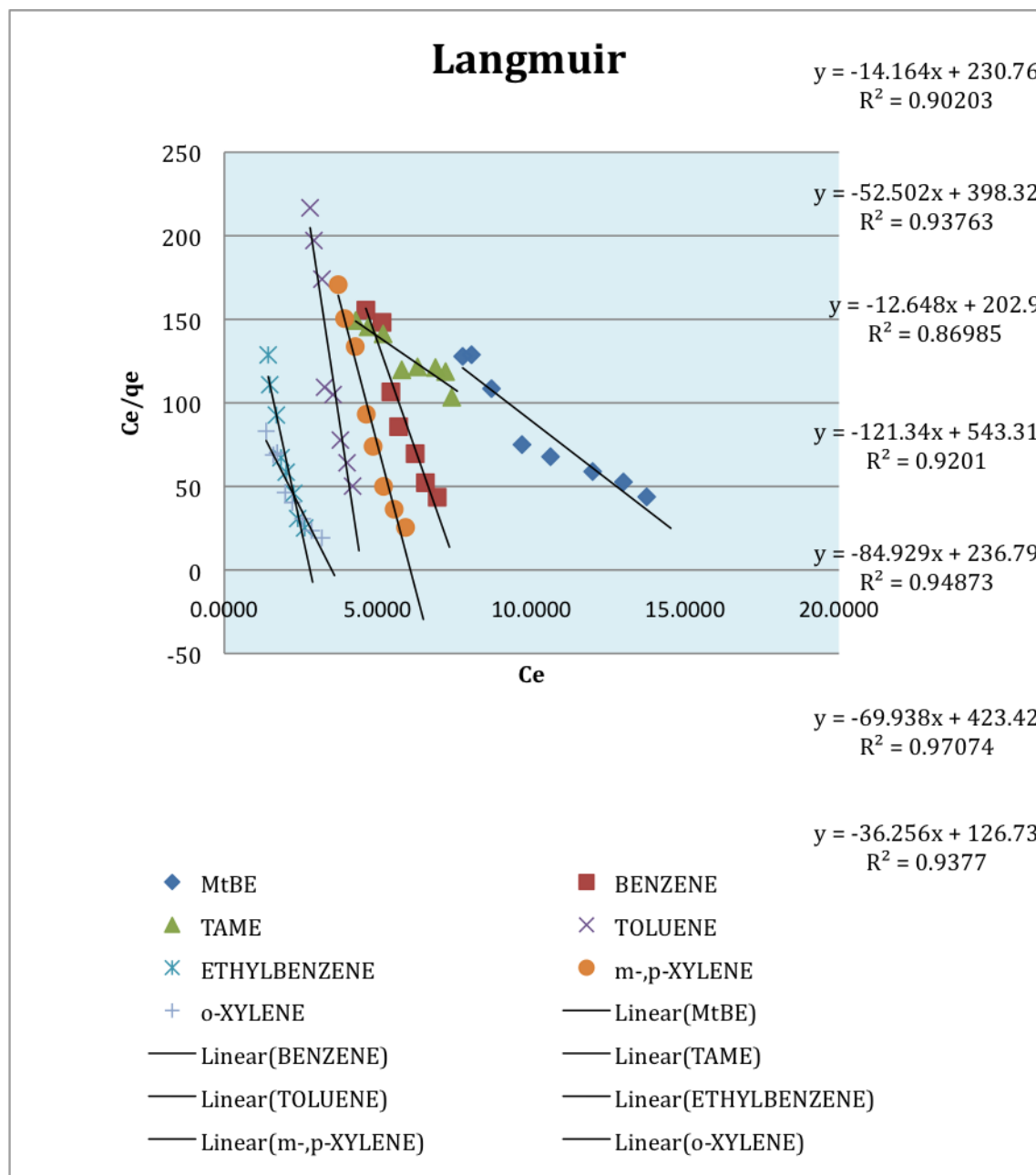
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το D550 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα μοντέλα ισόθερμων.

Μοντέλο Freundlich για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D550.



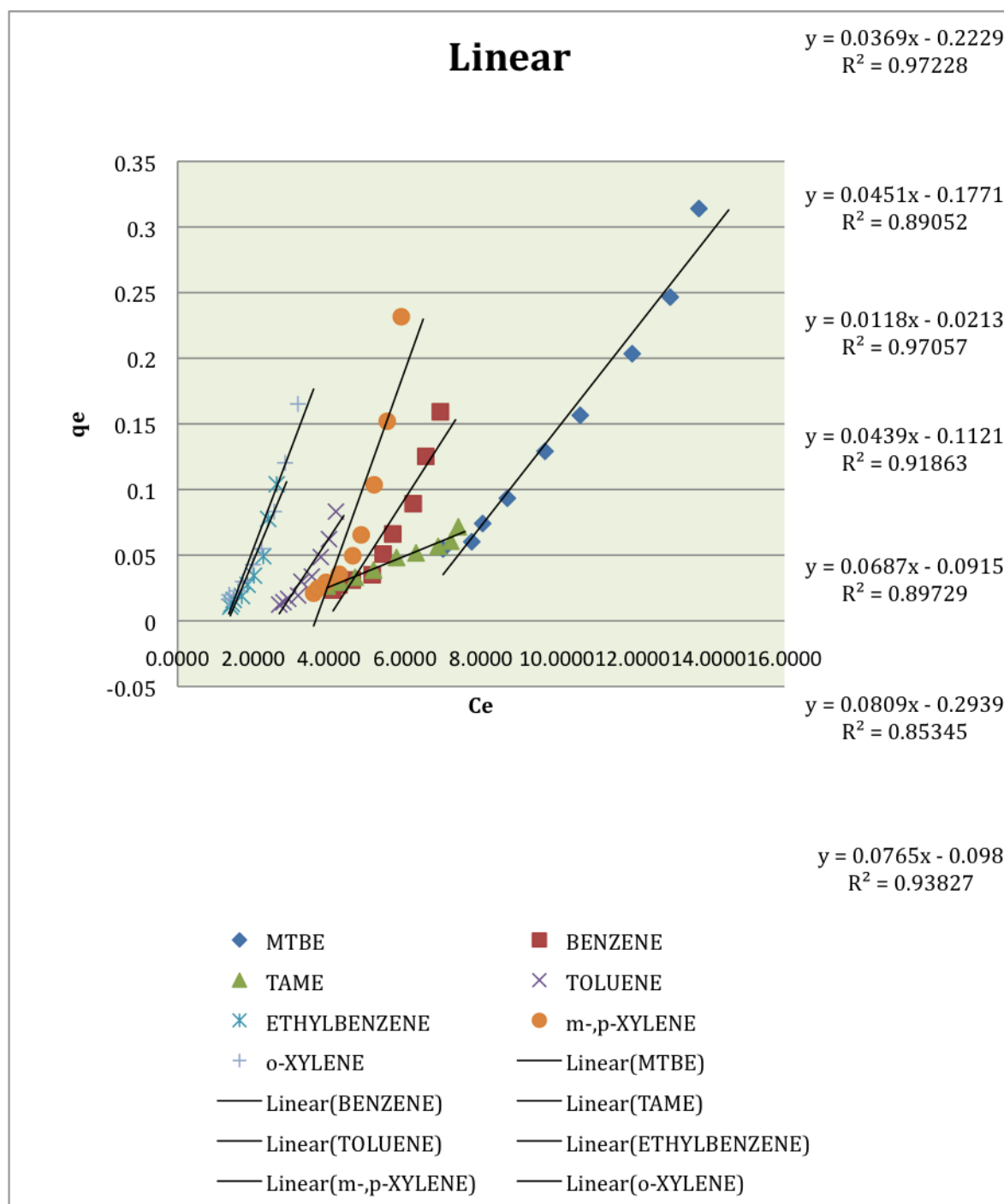
Γράφημα 6.27: Μοντέλο Freundlich για το δείγμα D550

Μοντέλο Langmuir για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D550



Γράφημα 6.28: Μοντέλο Langmuir για το δείγμα D550

Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης (linear) για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα D550.



Γράφημα 6.29: Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης για το δείγμα D550

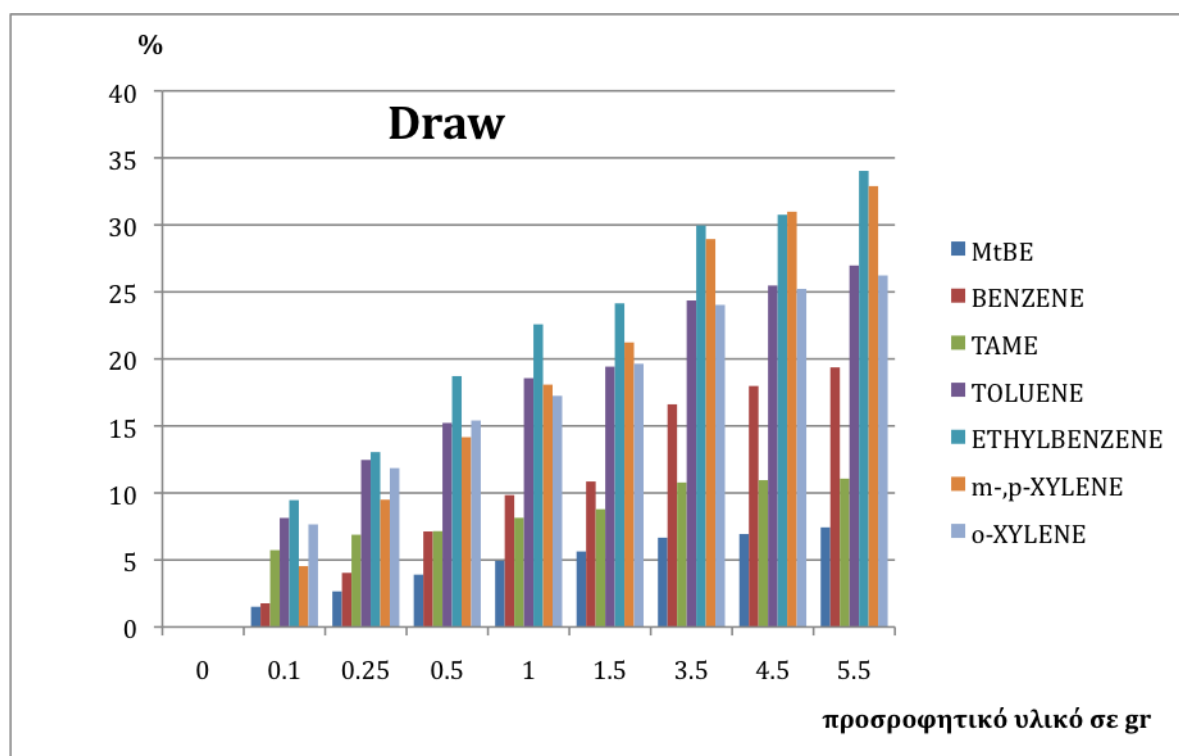
6.2.2 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για το δείγμα Draw

Οι Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού, παρουσιάζονται στον πίνακα 6.24.

Δόση προσροφητικού υλικού σε gr	MTBE	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p- XYLENE	o- XYLENE
0	5,8422	4,5331	4,5180	3,9504	2,8740	6,0696	3,0960
0,1	5,7540	4,4530	4,2590	3,6290	2,6020	5,7940	2,8590
0,25	5,6870	4,3500	4,2070	3,4580	2,4990	5,4930	2,7290
0,5	5,6140	4,2100	4,1950	3,3490	2,3360	5,2100	2,6190
1	5,5540	4,0870	4,1500	3,2170	2,2250	4,9720	2,5620
1,5	5,5130	4,0410	4,1210	3,1830	2,1800	4,7810	2,4880
3,5	5,4530	3,7800	4,0310	2,9880	2,0130	4,3130	2,3520
4,5	5,4370	3,7180	4,0230	2,9440	1,9900	4,1890	2,3150
5,5	5,4080	3,6550	4,0180	2,8850	1,8960	4,0730	2,2840

Πίνακας 6.24: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση του υδατικού διαλύματος συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα Draw.

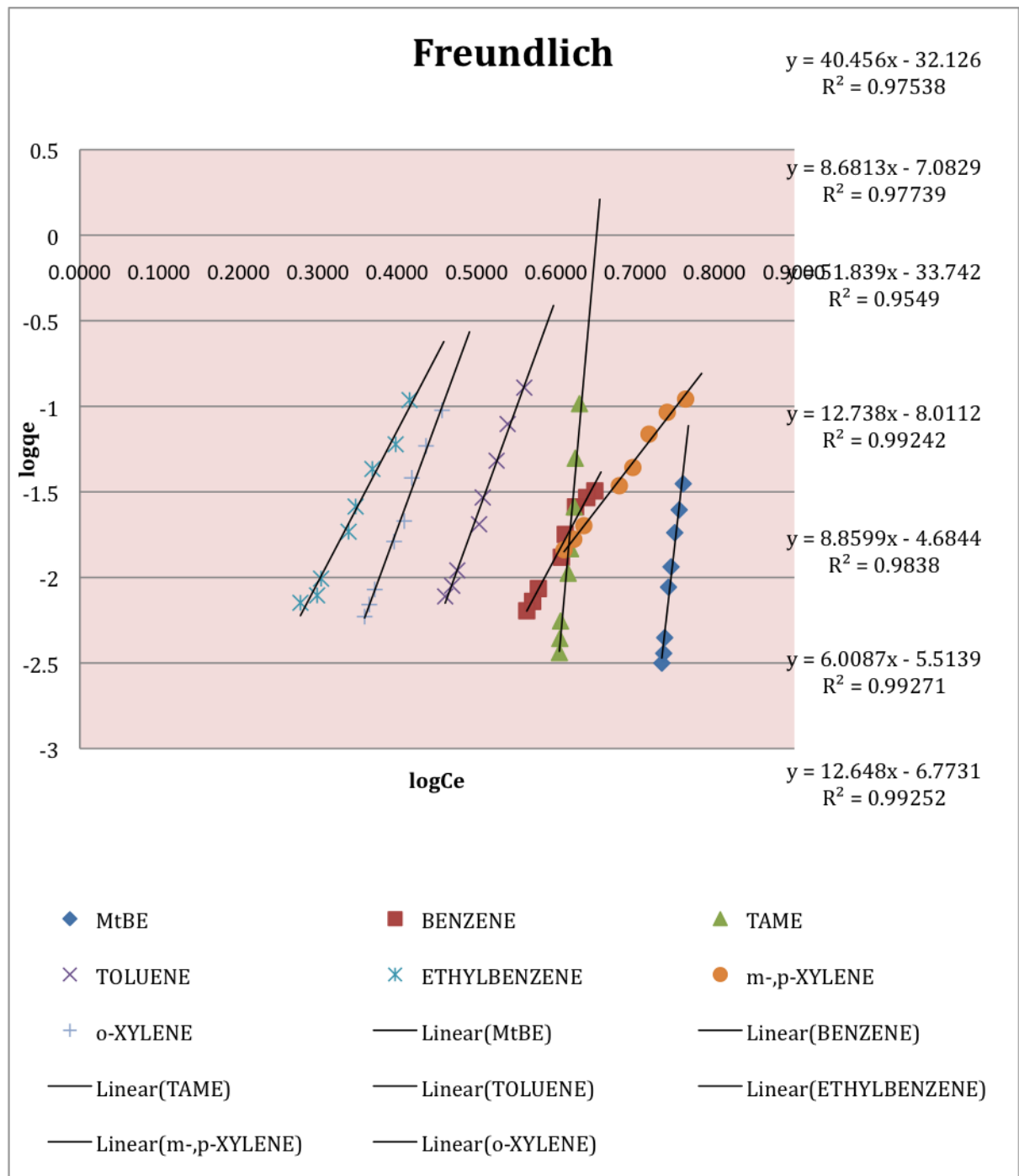
Στο παρακάτω γράφημα εμφανίζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού.



Γράφημα 6.29: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα Draw.

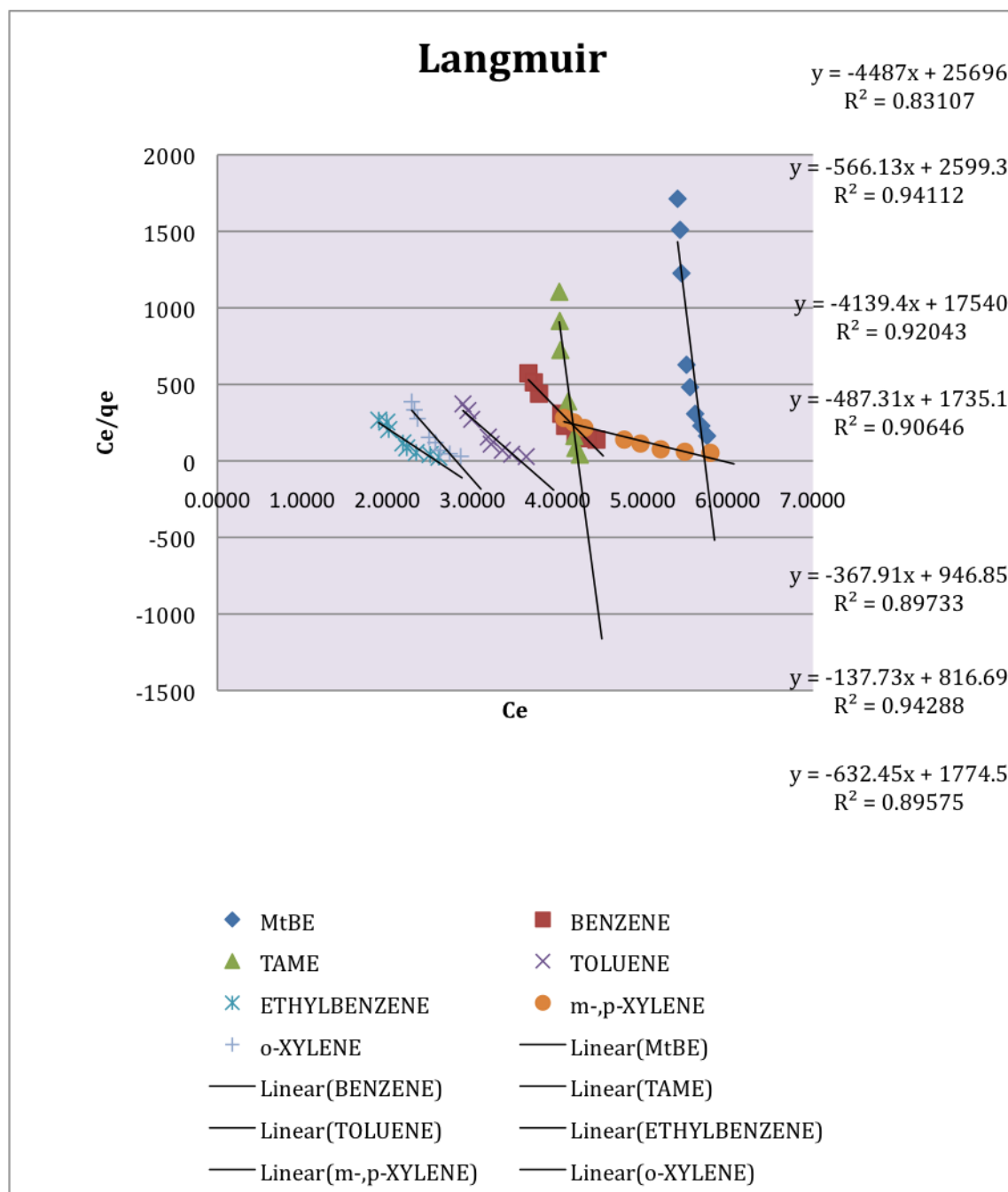
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το Draw σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα μοντέλα ισόθερμων.

Μοντέλο Freundlich για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα Draw.



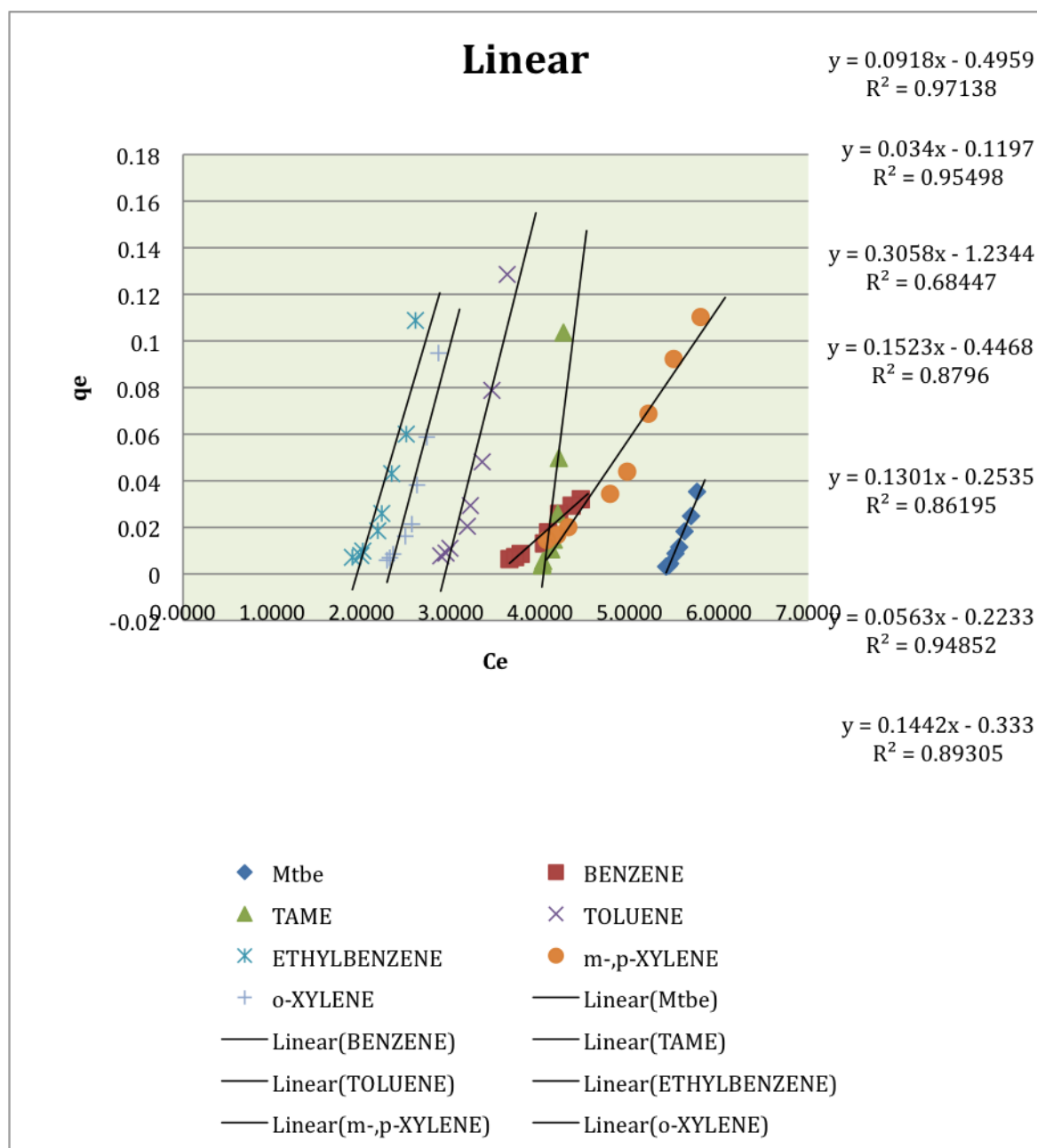
Γράφημα 6.31: Μοντέλο Freundlich για το δείγμα Draw

Μοντέλο Langmuir για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα Draw.



Γράφημα 6.32: Μοντέλο Langmuir για το δείγμα Draw

Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης(linear) για όλους τους εξεταζόμενους ρύπους για το δείγμα Draw.



Γράφημα 6.33: Μοντέλο γραμμικής ισόθερμης για το δείγμα Draw

6.2.3 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης

Όπως παρατηρείται από τα γραφήματα των ισόθερμων, η προσρόφηση των ρύπων (BTEx, TAME και MtBE) στα προσροφητικά υλικά (Draw και D550), σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, φαίνεται να περιγράφεται με μεγαλύτερη ακρίβεια από την εξίσωση του Freundlich. Σε αρκετές περιπτώσεις και η εξίσωση του Langmuir δίνει ικανοποιητικούς συντελεστές R^2 . Με τη βοήθεια των ισόθερμων (γραφημάτων) υπολογίστηκαν οι συντελεστές των εξισώσεων Freundlich και Langmuir. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες.

Draw- Μοντέλο ισόθερμης Freundlich

		R^2	$1/n$	$\log(K_f)$	K_f
MtBE	$y = 40,45x - 32,12$	0,975	40,45	-32,12	7,58578E-33
TAME	$y = 51,83x - 33,74$	0,954	51,83	-33,74	1,8197E-34
BENZENE	$y = 8,681x - 7,082$	0,977	8,681	-7,082	8,27942E-08
TOLUENE	$y = 12,73x - 8,011$	0,992	12,73	-8,011	9,7499E-09
ETHYLBENZENE	$y = 8,859x - 4,684$	0,983	8,859	-4,684	2,07014E-05
m-,p-XYLENE	$y = 6,008x - 5,513$	0,992	6,008	-5,513	3,06902E-06
o-XYLENE	$y = 12,64x - 6,773$	0,992	12,64	-6,773	1,68655E-07

Πίνακας 6.25: Συντελεστές της εξίσωσης Freundlich για το Draw.

Draw-Μοντέλο ισόθερμης Langmuir

		R^2	$1/a$	$1/ab$	b
MtBE	$y = -4487x + 25696$	0,831	-4487	25696	-0,17462
TAME	$y = -4139x + 17540$	0,954	-4139	17540	-0,23597
BENZENE	$y = -566,1x + 2599$	0,941	-566,1	2599	-0,21781
TOLUENE	$y = -487,3x + 1735$	0,906	-487,3	1735	-0,28086
ETHYLBENZENE	$y = -367,9x + 946,8$	0,897	-367,9	946,8	-0,38857
m-,p-XYLENE	$y = -137,7x + 816,6$	0,942	-137,7	816,6	-0,16863
o-XYLENE	$y = -632,4x + 1774$	0,895	-632,4	1774	-0,35648

Πίνακας 6.26: Συντελεστές της εξίσωσης Langmuir για το Draw.

D550- Μοντέλο ισόθερμης Freundlich

		R^2	1/n	$\log(K_f)$	K_f
MtBE	$y = 2,615x - 3,498$	0,911	2,615	-3,498	0,000318
TAME	$y = 2,615x - 3,498$	0,986	2,615	-3,498	0,000318
BENZENE	$y = 3,559x - 3,839$	0,981	3,599	-3,839	0,000145
TOLUENE	$y = 4,171x - 3,706$	0,990	4,171	-3,706	0,000197
ETHYLBENZENE	$y = 3,335x - 2,421$	0,981	3,335	-2,421	0,003793
m-,p-XYLENE	$y = 4,636x - 4,285$	0,975	4,636	-4,285	5,19E-05
o-XYLENE	$y = 2,616x - 2,126$	0,988	2,616	-2,126	0,007482

Πίνακας 6.27: Συντελεστές της εξίσωσης Freundlich για το D550.**D550-Μοντέλο ισόθερμης Langmuir**

		R^2	1/a	1/ab	b
MtBE	$y = -14,16x + 230,7$	0,902	-14,16	230,7	-0,06138
TAME	$y = -12,64x + 202,9$	0,869	-12,64	202,9	-0,0623
BENZENE	$y = -52,50x + 398,3$	0,937	-52,50	398,3	-0,13181
TOLUENE	$y = -121,3x + 543,3$	0,920	-121,3	543,3	-0,22327
ETHYLBENZENE	$y = -84,92x + 236,7$	0,948	-84,92	236,7	-0,35877
m-,p-XYLENE	$y = -69,93x + 423,4$	0,970	-69,93	423,4	-0,16516
o-XYLENE	$y = -36,25x + 126,7$	0,937	-36,25	126,7	-0,28611

Πίνακας 6.28: Συντελεστές της εξίσωσης Langmuir για το D550

Όπως αναφέρθηκε η προσρόφηση των BTEX, MtBE και TAME στα προσροφητικά υλικά Draw και D550, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, φαίνεται να ακολουθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια τον μηχανισμό της προσρόφησης που περιγράφεται με την εξίσωση του Freundlich.

Οι γραμμικές παλινδρομήσεις (ευθείες ελαχίστων τετραγώνων) των παραμέτρων της γραμμικοποιημένης εξίσωσης του Freundlich $\log(q_e)$ και $\log(C_e)$ που υπολογίστηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα για κάθε προσροφητική ουσία και προσροφητικό υλικό, δίνουν συντελεστές συσχέτισης R^2 με τιμές που κυμαίνονται από 91 – 99%. Αυτό επιβεβαιώνει ότι υπάρχει μια αρκετά καλή συμφωνία των πειραματικών

δεδομένων με το προτεινόμενο μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης σε αντίθεση με τα άλλα δύο μοντέλα Langmuir και Γραμμικό.

Από τους πίνακες ακόμη παρατηρείται ότι όλες οι τιμές του συντελεστή $1/n$ των εξισώσεων του Freundlich, για κάθε ουσία και προσροφητικό υλικό, είναι μεγαλύτερες της μονάδας. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει πως η προσρόφηση των BTEX, MtBE και TAME στα δείγματα της διατομικής γης είναι μη ευνοϊκή (Σχήμα 3.3).

Από τα γραφήματα της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των ρύπων (BTEX, MtBE και TAME) από τα δείγματα διατομικής γης Draw και D550, είναι φανερό ότι η αύξηση της δόσης του προσροφητικού συνεπάγεται αύξηση της προσροφημένης ουσίας.

Ειδικότερα παρατηρείται μια αυξημένη προσρόφηση των ρύπων από το δείγμα της διατομικής γης D550 σε χαμηλές δόσεις προσροφητικού υλικού και σε σχέση με το δείγμα διατομικής γης Draw. Το γεγονός αυτό μπορεί ίσως να εξηγηθεί από το ότι η θερμική επεξεργασία του διατομίτη επιδρά στην επιφάνειά του, με αποτέλεσμα την μερική απομάκρυνση των ομάδων υδροξυλίου από αυτή. Αποτέλεσμα αυτού είναι η ανάπτυξη ενός υδροφοβικότερου χαρακτήρα. Ο περισσότερος υδρόφοβος χαρακτήρας των υλικών αυτών, διευκολύνει την μετακίνηση των υδρόφοβων ουσιών του BTEX από την υδατική φάση προς την επιφάνεια των προσροφητικών υλικών.

Το γεγονός της μειωμένης ικανότητας απομάκρυνσης του MtBE από τα υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης στο δείγμα Draw, οφείλεται κυρίως στο ότι ο ρύπος MtBE παρουσιάζει πολύ μεγάλη διαλυτότητα (42-54 g/L στους 20-25 °C) στην θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων, αλλά και στην μικρή συγγένεια-προτίμηση των προσροφητικών υλικών της διατομικής γης προς την ουσία αυτή.

7. Συμπεράσματα και προτάσεις

7.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ικανότητα του φυσικού προσροφητικού υλικού, της διατομικής γης, στην προσρόφηση των ρύπων BTEX, MtBE και TAME από υδατικό διάλυμα.

Για το λόγω αυτό, το κλάσμα της φυσικής ακατέργαστης διατομικής γης με διάμετρο σωματιδίων μικρότερη των 44μm, υπέστη ξήρανση στους 105° C για 12 ώρες. Το φυσικό ακατέργαστο υλικό αναλύθηκε χημικά και εξετάστηκε ως προς κάποια φυσικά χαρακτηριστικά. Επίσης, με θερμική επεξεργασία στους 250, 350, 550, 750 και 1150°C, δημιουργήθηκαν έξι δείγματα διατομικής γης. Τα δείγματα ονομάστηκαν αντίστοιχα Draw(φυσική ακατέργαστη γη), D250, D350, D550, D750 και D1150.

Τα πέντε θερμικά επεξεργασμένα δείγματα διατομικής γης εξετάστηκαν επίσης ως προς τα φυσικά χαρακτηριστικά τους, όπως η ειδική επιφάνεια, η κατανομή εσωτερικών πόρων, το pH και το μέγεθος των σωματιδίων.

Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ειδική επιφάνεια(m²/gr) των δειγμάτων διατομικής γης δεν παρουσιάζει σημαντικές διαφορές, με εξαίρεση την ειδική επιφάνεια του δείγματος D1150. Το γεγονός αυτό είναι αποτέλεσμα της υψηλής θερμοκρασίας επεξεργασίας του διατομίτη.

Από τα αποτελέσματα **κινητικής της προσρόφησης** εκτιμήθηκε ότι ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας είναι 24 ώρες. Ακόμα τα αποτελέσματα των πειραμάτων της κινητικής της προσρόφησης, για τα έξι δείγματα διατομικής γης, εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και στο διασωματιακό μοντέλο διάχυσης. Διαπιστώθηκε ότι το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης προσεγγίζει καλύτερα την προσρόφηση BTEX, MtBE και TAME και στα έξι δείγματα διατομικής γης, υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες (θερμοκρασία: 20°C, δόση προσροφητικού: 1gr/ 40mL, συγκέντρωση: 5mg/ L).

Ακολούθως, από τα αποτελέσματα της **ισορροπίας της προσρόφησης** για τα δείγματα Draw και D550, διαπιστώθηκε ότι το δείγμα διατομικής γης D550 παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα απομάκρυνσης των ρύπων από το υδατικό διάλυμα. Ακόμα τα αποτελέσματα των πειραμάτων της ισορροπίας της προσρόφησης, για τα δυο δείγματα διατομικής γης, εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα μοντέλα Freundlich, Langmuir και στο μοντέλο γραμμικής ισόθερμης. Διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Freundlich προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση BTEX, MtBE και TAME και στα δύο δείγματα διατομικής γης, υπό συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας. Εντούτοις και το μοντέλο του Langmuir φάνηκε να συγκλίνει σε μεγάλο βαθμό με τα πειραματικά αποτελέσματα.

Όσον αφορά στη σειρά προτίμησης της προσρόφησης, αυτή φαίνεται να είναι η ακόλουθη:

m,p-ξυλόλιο → αιθυλοβενζόλιο → τολουόλιο → o-ξυλόλιο → βενζόλιο → TAME → MtBE

Τέλος, τα αποτελέσματα των μετρήσεων έδειξαν μια μειωμένη ικανότητα απομάκρυνσης του MtBE από τα υδατικά διαλύματα μέσω προσρόφησης στα δείγματα της διατομικής γης. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στο ότι ο MtBE παρουσιάζει πολύ μεγάλη διαλυτότητα (42-54 g/L στους 20-25 °C) στην θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων, αλλά και στην μικρή συγγένεια- προτίμηση των προσροφητικών υλικών της διατομικής γης προς την ουσία αυτή.

7.2 Προτάσεις

Μελλοντικά θα ήταν χρήσιμο να εξεταστεί η επίδραση των αρχικών συγκεντρώσεων των προσροφούμενων ουσιών, του μεγέθους των κόκκων του προσροφητικού υλικού, του pH και της θερμοκρασίας διεξαγωγής των πειραμάτων στην προσρόφηση των BTEX, MtBE και TAME στη διατομική γη.

Θα μπορούσε επίσης να πραγματοποιηθεί μια μελέτη της ανταγωνιστικής προσρόφησης των ουσιών BTEX, MtBE και TAME σε διατομική γη, με σκοπό τον προσδιορισμό της ικανότητας προσρόφησης των μεμονομένων ουσιών, καθώς και τον προσδιορισμό της ανταγωνιστικής δράσης των ουσιών κατά την ταυτόχρονη προσρόφηση.

Επιπροσθέτως, θα μπορούσε να μελετηθεί και η τροποποίηση της επιφάνειας της διατομικής γης με διάφορες οργανικές ουσίες, ώστε να αποκτήσει οργανο-φιλικές ιδιότητες, με σκοπό την ενισχυμένη απομάκρυνση υδρόφοβων οργανικών ρύπων.

Ακόμη ίσως θα πρέπει να ερευνηθεί η χρησιμοποίηση προσροφητικών υλικών με μεγαλύτερη συγγένεια με τον ρύπο MTBE, ο οποίος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δυσκολία ανάκτησης από το νερό.

Τέλος, θα ήταν χρήσιμο να μελετηθεί η προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων σε διατομική γη, μέσω πειραμάτων συνεχούς ροής, με χρήση στηλών μικρής κλίμακας.

8. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

1. Metcalf & Eddy, “Μηχανική υγρών αποβλήτων”, (Τόμος Β’, έκδοση V), Εκδόσεις Τζιόλα
2. Γιδαράκος Ε., Αϊβαλιώτη Μ., ”Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους”, Εκδόσεις Ζυγός (2005)
3. Pecsok/Shields/Cairns/McWilliam, “Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση”, (Β’ έκδοση), Εκδόσεις Γ.Δ. Πνευματικός
4. Π. Οικονομόπουλος Αλ., “Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης αέρα”, Πανεπιστημιακές σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος (2005)
5. Ι.Γεντεκάκης, “Φυσικοχημεία”, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Γενικό Τμήμα, 2003
6. Ν. Καλογεράκης , “Βιολογικές Μέθοδοι Εξυγίανσης Περιβάλλοντος”, Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης , Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά 2006
7. Γιαννακουδάκης Δ.Α., “Γενική Φυσική Χημεία Μέρος Ι”, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, 2000
8. Λέκκας Θ.”Περιβαλλοντική Μηχανική Ι Διαχείριση Υδατικών Πόρων”, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη (1996)
9. Γκέκας Β., “Φυσικοχημικές Διεργασίες Διαχωρισμού”, Εκδόσεις Τζιόλα (2002)
10. Μούσιος Επ., “Εκτίμηση φυτοτοξικότητας εδαφών ρυπασμένων με ντίζελ”, Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2008
11. Κανελλοπούλου Γ.,”Προσδιορισμός και Αξιολόγηση ρύπανσης υπεδάφους σε διυλιστήριο πετρελαίου με χρήση τεχνικών fingerprinting και πολυμαραμετρικής ανάλυσης”, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004
12. Αϊβαλιώτη Μ., “Πιλοτική εφαρμογή της μεθόδου air sparging για την εξυγίανση Υδροφορέα σε Διυλιστήριο Πετρελαίου”, Μεταπτυχιακή Διατριβή , Πολυτεχνείο Κρήτης, 2005

13. Μουχταρόπουλος Π., ‘‘Προσομοίωση Υπογείου Υδροφορέα Ρυπασμένου από προϊόντα πετρελαίου και Εξυγίανση αυτού με χρήση της τεχνολογίας των διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων’’, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2004
14. Παπούλιας Π., ‘‘Προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων σε φυσικό και θερμικά τροποποιημένο διατομίτη’’, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2008
15. Ποθουλάκη Δ., ‘‘Προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων σε φυσικό και τροποποιημένο λιγνίτη’’, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2009
16. Βαμβασάκης Ι., ‘‘Μελέτη ρόφησης BTEX και MtBE σε διατομική γη’’, Διπλωματική εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, 2007
17. Κωστάκης Γ., ‘‘Εισαγωγή στην αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών (μέρος σημειώσεων του μαθήματος)’’, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά 2003.
18. Χρηστίδης Γ., ‘‘Σημειώσεις Κοιτασματολογίας II (Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα)’’, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά 2002.

Ξένη βιβλιογραφία

19. Frederic L. Kadey, JR., ‘‘Industrial Minerals and Rocks’’
20. Urban P. Lucas E., Pelclous D. et al, ‘‘Neurological and Neurephysiologicl follow up on workers with severe chronic exposure to toluene’’, 2003
21. Sheng H. Lin, Cheng Y Huang, ‘‘Adsorption of BTEX from aqueous solution by macroreticular resins’’, Journal of Hazardous materials, 1999
22. A.A.M. Daifullah, B.S. Girgis, ‘‘Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX’’, Colloids and surfaces A: Physicochem Erg. Aspects 214, 2003
23. Carmody, O. Frost, R., XI, Y., Kokot, S., ‘‘Adsorption of hydrocarbons on organoclays- Implications for oil spill remendation. J. Colloid interf. Sci. 305 . 17-24 (2007)
24. J. Sutherland, C. Adams, J. Kekobad, ‘‘Treatment of MtBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation technical and economic comparison for five groundwaters’’, (2003)

25. Hsu-Wen Hung, Tsair-Fuh Lin, ‘‘ Adsorption of MtBE from contaminant water by carbonaceous resins and mordenite zeolite’’, 2005
26. H-W. Hung, T.-F. Lin, C. Baus, F Sacher and H.-J. Brauck, ‘‘competitive and hindering effects of natural organic matter on the adsorption of MtBE onto activated carbons and zeolites’’, 2005
27. Hsing- Lung Lien, Wien- Xian Zhang, ‘‘ Removal of MtBE with Nafions’’, 2006
28. Patricia A. Quinlivan, Lei Li, Deflet R.U. Knappe, ‘‘Effects of activated Carbon characteristics the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter’’, 2005
29. Bulent Yilnaz, Mezahat Edit, ‘‘ The use of raw and calcined diatomite in cement production’’, 2007
30. Reyad A. Shauabkeha, Maha F. Tutuji, ‘‘Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay’’, Applied clay study Science, 2003
31. J.X. Lin, S.L. Zhan, M.H. Fang, H.Yang, ‘‘Comment on’Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay’.’’, 2006
32. Chia-Cheng Wu, Yuan- Chang Wang, Tsair- Fuh Lin, Hui- Lin Tsao and Po-Cheng Chen, ‘‘Removal of arsenic from wastewater using surface modified diatomite’’, Journal of the Chinese Institute of environmental engineering, 2005
33. Al-Chiouti, M.A, M.A.M. Khraisheh, S.S Allen and M.M. , ‘‘ Removal of dyes from textile wastewater: A study of a physical’’, 2005
34. Anil K. Mathur, C.B. Majumder, Shamba Chatterjee, ‘‘Combined removal of BTEX in air stream by using mixture of sugar cane bagasse,compost and GAC as biofilter media’’, 2007
35. Suzana Standeker, Zoran Novak, Zeljko Knez, ‘‘ Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity’’, Faculty of Chemistry and Chemical Engineering, University of Maribor, Slovenia,2008
36. Lenka Vesela, Jan Nemecek, Martina Siglova, Martin Kubal, ‘‘The biofiltration permeable reactive barrier: Practical experience from Synthesia, 2006
37. B. Kasprzyk-Hordern , P. Andrzejewski, A. Dabrowska, K. Czaczyk, J. Nawrocki, ‘‘ MTBE, DIPE, ETBE and TAME degradation in water using perfluorinated phases as catalysts for ozonation process’’, Polland, 2004

38. Paivi K. Paakkonen, A. Outi I. Krause, ‘‘ Comparative study of TAME synthesis on ion-exchange resin beads and a fibrous ion-exchange catalyst’’, Finland, 2002
39. Emin Erdem, Gülay Çölgeçen, Ramazan Donat,’’ The removal of textile dyes by diatomite earth’’, Turkey, 2004
40. W.T. Tsai, K.J. Hsien, Y.M. Chang, C.C. Lo, ‘‘ Removal of herbicide paraquat from an aqueous solution by adsorption onto spent and treated diatomaceous earth’’, Taiwan, 2004
41. Ahmet Erdal Osmanlioglu, ‘‘ Natural diatomite process for removal of radioactivity from liquid waste’’, Turkey, 2006
42. Majeda A.M. Khraisheh, Yahya S. Al-degs, Wendy A.M. McMinn,’’ Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite’’, London, 2003
43. Al-Qodah, Z., Lafi, W.K., Al-Anber, Z., Al-Shannag, M., Harahsheh, A., ‘‘Adsorption of methylene blue by acid and heat treated diatomaceous silica. Desalination, 2007
44. Yuan, P. and Wu, D.Q. and He, H.P. and Lin, Z.Y., ‘‘The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study’’, Applied Surface Science, 2004.
45. Muster, T.H., Prestige, C.A., Hayes, R.A., ‘‘Water adsorption kinetic and contact angles of silica particles’’, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2001.
46. Zhuravlev, L.T., ‘‘The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model’’, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 2000
47. Annemarie van Wezel, Leo Puijker, Cees Vink, Ans Versteegh and Pim de Voogt, ‘‘ Odour and flavour thresholds of gasoline additives (MTBE, ETBE and TAME) and their occurrence in Dutch drinking water collection areas’’, Watercycle Research Institute, 2009
48. Crittenden, J.C., Class Notes, Michigan Technological University, Houghton, MI, 1999.
49. D. Silva, A.P., ‘‘Adsorption of antioxidants by carbon Blacks’’, 1998.

Διαδικτυακές πηγές

50. www.environmental.com
51. <http://en.wikipedia.org/wiki/BTEX>
52. <http://en.wikipedia.org/wiki/Benzene>
53. <http://oregon.gov/DHS/ph/dwp/docs/fact/btex.pdf>
54. <http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene>
55. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/toluene.html>
56. [http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene_\(toxicology\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene_(toxicology))
57. <http://www.npi.gov.au/index.html>
58. <http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylbenzene>
59. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/ethylben.html>
60. <http://en.wikipedia.org/wiki/Xylene>
61. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/xylenes.html>
62. <http://www.temarry.com/chemicals/xylene.htm>
63. <http://en.wikipedia.org/wiki/MTBE>
64. <http://www.springerlink.com>
65. <http://www.handpmg.com/lustline31-mtbe-or-benzene.htm>
66. <http://www.epa.gov/mtbe/faq.htm>
67. <http://chemicaland21.com>
68. <http://chemicaland21.com/industrialchem/solalc.htm>
69. <http://www.topix.net/science/chemistry>
70. <http://www.epa.gov/mtbe/clean.htm>
71. http://en.wikipedia.org/wiki/Diatomaceous_earth
72. <http://www.ima-eu.org>