ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΟΡΥΚΤΩΝ ΠΟΡΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΖΕΟΛΙΘΙΚΩΝ ΤΟΦΦΩΝ ΩΣ ΠΡΟΣ ΤΗΝ ΚΑΤΑΛΛΗΛΟΤΗΤΑΣ ΤΟΥΣ ΓΙΑ ΑΠΟΣΚΛΗΡΥΝΣΗ ΝΕΡΩΝ

Εξεταστική επιτροπή:

Αναπληρωτής καθηγητής Β. Περδικατσης
Επίκουρος καθηγητής Γ. Χρηστιδης
Δόκτωρ Ε. Ρεπουσκου

ΧΑΝΙΑ
ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2004

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

Η ολοκλήρωση της διπλωματικής μου εργασίας έγινε με την βοήθεια ορισμένων ανθρώπων, τους οποίους θέλω να ευχαριστήσω και μέσα απ’ αυτήν εδώ την εργασία.

Συγκεκριμένα, ευχαριστώ τους επιβλέποντες καθηγητές κ. Βασίλειο Περδικατση και καθηγητη κ. Θεωδορο Μαρκοπουλο για την πολύτιμη βοήθεια, και τις συμβουλές που μου παρείχε καθ’ όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας. Θα ήθελα ακόμα να ευχαριστήσω τον επίκουρο καθηγητή κ. Γεώργιο Χρηστιδη και την Δρ. κ. Ευτυχία Ρεπουσκου που συμμετέχουν στην εξεταστική επιτροπή για την αποδοχή και αξιολόγηση της εργασίας. Για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής σημαντική ήταν επίσης η βοήθεια του κ. Γεώργιο Τριανταφυλλου. Θα ήθελα επίσης ν’ αναφερθώ στον υποψήφιο διδάκτορα κ. Μωραιτη Δανιήλ, ο οποίος με βοήθησε να προσαρμοστώ στο Εργαστήριο παρέχοντας μου όλες τις πληροφορίες και συμβουλές και την σωστή και αποτελεσματική εργασία μου, όπως και η κ. Παολα Ρονοντο.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω τους γονείς μου και τον αδελφό μου που μου συμπαραστάθηκαν στην προσπάθεια μου αυτή.

Με εκτίμηση

Βασιλεία Δασκαλάκη

<u>ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ</u>

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1.

Εισαγωγή

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά που περιέχουν αλκάλια και αλκαλικές γαίες, οι οποίοι έχουν προσδιοριστεί τόσο σε ιζηματογενή πετρώματα, όσο και μεταμορφωμένα πετρώματα χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης και δημιουργούνται κυρίως από την εξαλλοίωση πυροκλαστικών πετρωμάτων (τόφφοι).

Ο όρος ζεόλιθος προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις ''λίθος'' και ''ζέω'', που σημαίνει βράζω. Χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά το 1756 από τον Cronsted, για την περιγραφή καλοσχηματισμένων κρυστάλλων, οι οποίοι όταν θερμαίνονται αποβάλλουν νερό και δίνουν την εντύπωση ότι βράζουν. Έτσι δικαιολογείται και η ονομασία τους.

Οι ζεόλιθοι αποτελούν τη μεγαλύτερη ομάδα τεκτοπυριτικών ορυκτών, που ανήκουν σε μια μεγάλη κατηγορία ορυκτών που ονομάζονται βιομηχανικά ορυκτά. Τα βιομηχανικά ορυκτά και πετρώματα είναι ορυκτές πρώτες ύλες, τις οποίες εκμεταλλευόμαστε λόγω των χαρακτηριστικών τους φυσικών και χημικών ιδιοτήτων και όχι για το περιεχόμενό τους σε μέταλλα ή τη θερμαντική τους ικανότητα. (Χρηστίδης, 2002).

Έχουν προσδιοριστεί περισσότερες από 35 διαφορετικές δομές, ενώ μέχρι σήμερα έχουν αναγνωριστεί 45 περίπου είδη φυσικών ζεολίθων. Πολλοί ζεόλιθοι έχουν παρασκευαστεί συνθετικά στο εργαστήριο. Οι πλειονότητα των συνθετικών ζεόλιθων δεν έχουν φυσικά ανάλογα (π.χ. ζεόλιθος-A, ζεόλιθος-V, ζεόλιθος ZSM-5, κλπ), ενώ σε άλλους έχουν προσδιοριστεί φυσικά ανάλογα. Για παράδειγμα, ο ζεόλιθος- X και ο ζεόλιθος-Y παρουσιάζουν μεγάλη ομοιότητα στη δομή με το φαϋασίτη, ενώ ο ζεόλιθος-P με τον γκομπινσίτη. Τα κύρια πλεονεκτήματα των συνθετικών ζεολίθων σε σύγκριση με τους αντίστοιχους φυσικούς είναι η σταθερή χημική τους σύσταση και η ύπαρξη μεγαλύτερων διαύλων. Αντίθετα, οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι φθηνότεροι.Ως αποτέλεσμα, οι συνθετικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται κατά κόρον σε βιομηχανικές εφαρμογές, όπως η κατάλυση του πετρελαίου και η προσρόφηση διαφόρων τύπων αερίων. δεδομένου ότι το μέγεθος των διαύλων είναι σταθερό, οι τελευταίοι μπορούν να προσροφήσουν μόρια συγκεκριμένου μεγέθους αποκλείοντας άλλα μεγαλύτερα. Κατ' αυτόν τον τρόπο προσροφούν επιλεκτικά συγκεκριμένα μόρια και γι' αυτό το λόγο χαρακτηρίζονται ως μοριακά φίλτρα. (Χρηστίδης, 2002)

Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνταν ιστορικά (200 χρόνια πριν) σαν μικρού βάρους πλίνθοι, κυρίως ως δομικά υλικά. Τα τελευταία 45-50 χρόνια, η χρήση τους έχει αυξηθεί και επεκταθεί και σε άλλες εφαρμογές, εξαιτίας τους των φυσικών ιδιοτήτων τους, οι σημαντικότερες από τις οποίες είναι:

- Η ικανότητα τους να προσροφούν υγρά και αέρια
- Η καταλυτική τους δράση
- Η ιοντοεναλλακτική τους ικανότητα

Οι σημαντικότερες εφαρμογές που βρίσκουν οι ζεόλιθοι είναι για περιβαλλοντικές χρήσεις. Εξαιτίας της ιοντοεναλλακτικής τους ικανότητας, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων και κυρίως Cs και Sr από ραδιενεργά απόβλητα. Η επιλεκτικότητα των ζεόλιθων να συγκρατούν ιόντα αμμωνίου στο εσωτερικό της δομής τους και κατά συνέπεια να απομακρύνουν μεγάλες ποσότητες αζώτου από αστικά λύματα, είναι επίσης μια πολύ σημαντική περιβαλλοντική εφαρμογή αφού τεράστιες ποσότητες αζώτου επιβαρύνουν το περιβάλλον με δυσμενείς συνέπειες για όλα τα έμβια όντα.

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε Ελληνικός φυσικός ζεολιθικός τόφφος από το νομού Έβρου της Θράκης, αλλά και από την Κίμωλο Πειράματα έγιναν με φυσικούς ζεολίθους , αλλά και με φυσικούς ζεολίθους, οι οποίοι υπέστη ενεργοποίηση με διάλυμα HCl και NaCl, αφού πρώτα διαχωρίστηκαν σε κλάσματα. Έτσι, μετρήθηκε η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των φυσικών ζεολίθων σε κάθε κλάσμα, αλλά και κάποιων ενεργοποιημένων κλασμάτων.

Έπειτα πραγματοποιήθηκαν μια σειρά πειραμάτων, χρησιμοποιώντας και τα δύο είδη υλικών με σκοπό να διαπιστώσουμε αν είναι ικανά και σε τι βαθμό να συμβάλλουν στην αποσκλήρυνση νερών με μεγάλες τιμές αγωγιμότητας, διαλυμένων σωματιδίων (TDS), αλατότητας, ιόντων Ca^{+2} και Mg^{+2}.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2.

Ζεόλιθοι

2.1 Γένεση των ζεολίθων

Οι ζεόλιθοι στη φύση δημιουργούνται από εξαλλοίωση ηφαιστειακών πετρωμάτων, και κυρίως πυροκλαστικών υλικών. Έχουν προσδιοριστεί τόσο σε ιζηματογενή πετρώματα, όσο και σε μεταμορφωμένα πετρώματα χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης.

2.1.1 Ζεόλιθοι σε ιζηματογενή πετρώματα

Ζεόλιθοι που απαντώνται σε ιζηματογενή πετρώματα έχουν μελετηθεί εκτενώς στο παρελθόν (Coobs et al (1959), Hay (1966), Iijima and Utada (1972), Sheppard (1971) και Olson et al (1975)). Πέντε είδη ζεόλιθων είναι τα πιο συνήθη σε ιζηματογενή πετρώματα: το ανάλκιμο, ο κλινοπτιλόλιθος, ο ευλανδίτης, ο λωμοντίτης και ο φιλλιπσίτης. Λιγότερο συχνά απαντώνται ο χαβαζίτης, ο εριονίτης ο μορντενίτης, ο νατρόλιθος και ο βαϊρακίτης.

Οι ζεόλιθοι σχηματίζονται από την αντίδραση ηφαιστειακής υέλου με το νερό των πόρων. Η εξαλλοίωση της ηφαιστειακής υέλου οδηγεί σε σχηματισμό αργιλικών ορυκτών και ζεολίθων. Η δημιουργία αργιλικών ορυκτών ή ζεολίθων εξαρτάται από το φυσικό περιβάλλον και από τις ενεργότητες των διαλυμένων ιόντων, όπως H^+, ιόντα αλκαλίων και αλκαλικών γαιών, και H_4SO_4. Το είδος του ζεόλιθου που θα κρυσταλλωθεί εξαρτάται από τη θερμοκρασία, την πίεση, τις ενεργότητες των διαφόρων ιόντων και την ενεργότητα ή τη μερική πίεση του H_2O.

Είδη ζεολίθων που κρυσταλλώνονται σε πρώιμο στάδιο αντιδρούν εκ νέου με το νερό των πόρων και δίνουν νέα είδη ζεολίθων. Αυτό συμβαίνει επειδή συντελούνται αλλαγές στις φυσικές και τις χημικές ιδιότητες ή λόγω της μετάβασης από μια μετασταθή σε μια περισσότερο σταθερή φάση.

Οι σχηματισμοί ζεολίθων σε ιζηματογενή πετρώματα μπορούν να ταξινομηθούν στις παρακάτω κατηγορίες (Σχήμα 2.2,Σχήμα 2.2 Hay 1978):

1. Αλατούχες αλκαλικές λίμνες. Τα περιβάλλοντα αυτά είναι συνήθως ερημικά ή ημιερημικά, όπου κυρίαρχο ρόλο παίζει το pH του υγρού των πόρων. Συνήθως σχηματίζονται φιλλιπσίτης, κλινοπτιλόλιθος και εριονίτης και λιγότερο συχνά μορντενίτης .Σε περιβάλλον υψηλής-μέσης αλατότητας οι παραπάνω ζεόλιθοι μετατρέπονται σε ανάλκιμο, ενώσε αλατούχα περιβάλλοντα σχηματίζεται ο λεγόμενος αυθιγενής καλιούχος άστριος.

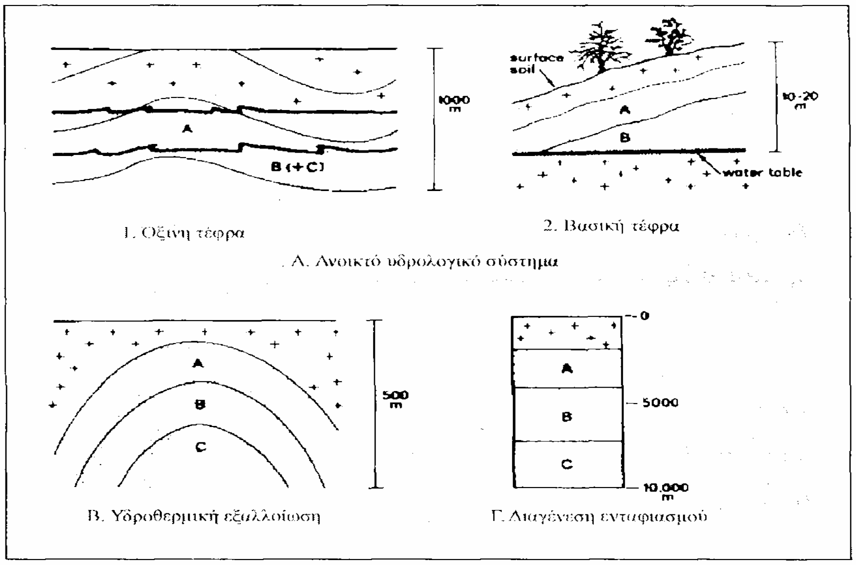
2. Αλατούχα αλκαλικά εδάφη. Οι ζεόλιθοι που δημιουργούνται είναι ο φιλλιπσίτης, ομορντενίτης, ο νατρόλιθος και το ανάλκιμο. Η εξαλλοίωση των μητρικών υλικών σε ζεόλιθους, συνήθως λαμβάνει χώρα μέχρι τον υδροφόρο ορίζοντα. Συνήθως δεν σχηματίζονται εκμεταλλεύσιμες συγκεντρώσεις ζεολίθων.

3. Ιζήματα βαθιάς θάλασσας. Στα ιζήματα αυτά επικρατούν χαμηλές θερμοκρασίες και σχηματίζονται κυρίως φιλλιπσίτης σε βασικά πετρώματα και κλινοπτιλόλιθος σε όξινα πετρώματα. Σπάνια απαντούν μορντενίτης και εριονίτης. Επακόλουθος ενταφιασμός των παραπάνω ζεολίθων δημιουργεί ανάλκιμο με την επίδραση της διαγένεσης.

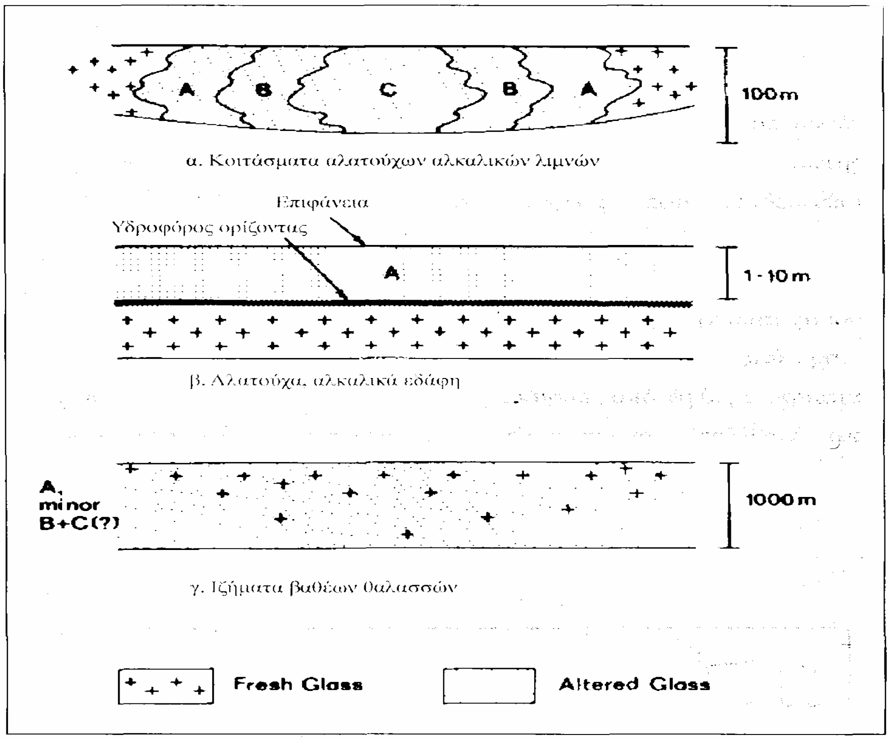
4. Ανοιχτά υδρολογικά συστήματα. Τα συστήματα αυτά χαρακτηρίζονται από ακολουθίες εξαλλοίωσης ηφαιστειακής τέφρας που επιδεικνύουν συνήθως κατακόρυφη ζώνωση ζεολίθων, κυρίως κλινοπτιλόλιθο και ανάλκιμο και αργιλικών ορυκτών όπως είναι ο σμεκτίτης.

5. Ζώνες υδροθερμικής εξαλλοίωσης. Χαρακτηρίζονται από την ύπαρξη κλινοπτιλόλιθου ή μορντενίτη σε μικρά βάθη και ανάλκιμου, λωμοντίτη σε μεγαλύτερα. Η δημιουργία ζεολίθων σε αυτά τα περιβάλλοντα ελέγχεται κυρίως από τη θερμοκρασία.

6. Διαγενετικό περιβάλλον ενταφιασμού. Κοιτάσματα ζεολίθων από διαγένεση δημιουργούνται σε περιοχές όπου παρατηρούνται συγκεντρώσεις ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων μεγάλου πάχους, τα οποία υπόκεινται σε αυξανόμενο βαθμό ενταφιασμού.



Σχήμα 2.1. Σχηματισμοί ζεολίθων και αστρίων σε α) ανοικτά υδρολογικά συστήματα, β) ζώνες υδροθερμικής εξαλλοίωσης γ) διαγενετικό περιβάλλον ενταφιασμού. Ζώνη Α: Αλκαλικοί ζεόλιθοι χωρίς ανάλκιμο, Ζώνη Β: Ζώνη ανάλκιμου ή ευλανδίτη, Ζώνη C: Ζώνη με Κ-ούχους αστρίους.



Σχήμα 2.2. Κατανομή αυθιγενών ζεολίθων και Κ-αστρίων σε αλατούχες αλκαλικές λίμνες και αλατούχα αλκαλικά εδάφη και σε ιζήματα βαθιάς θάλασσας. Ζώνη Α αλκαλικοί ζεόλιθοι χωρίς ανάλκιμο, Ζώνη Β Ζώνη ανάλκιμου, Ζώνη Ο: Ζώνη Κ-αστρίων.

2.1.2 Ζεόλιθοι σε πετρώματα χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης.

Ζεόλιθοι σε πετρώματα χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης σχηματίζονται σε δύο διαφορετικά περιβάλλοντα γένεσης 1) σε υδροθερμικό περιβάλλον 2) σε περιβάλλον ενταφιασμού. Οι ζεόλιθοι που αναπτύσσονται σε πετρώματα μεγάλου πάχους συνήθως οφείλουν την παρουσία τους σε μεταμόρφωση ενταφιασμού. Σε πολλές περιοχές είναι συνήθης και η παρουσία διεισδύσεων πυριγενών πετρωμάτων, και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα να είναι δύσκολος ο διαχωρισμός μεταξύ μεταμόρφωσης ενταφιασμού και υδροθερμικής εξαλλοίωσης. Πρώτος ο Coobs (1954) περιέγραψε ζεόλιθους σε πετρώματα χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης στην περιοχή της νότιας Νέας Ζηλανδίας. Οι συνθήκες γένεσης ζεολίθων σε περιβάλλον μεταμόρφωσης είναι παρόμοιες με τις συνθήκες της γένεσης ζεολίθων από διαγενετικές διεργασίες. Πολλοί συγγραφείς δεν αναγνωρίζουν τη μεταμόρφωση ενταφιασμού και αναφέρονται μόνο σε διαγενετικές διεργασίες ενταφιασμού. Παρόλα ταύτα στη διαγένεση ενταφιασμού αναφέρονται οι κλινοπτιλόλιθος, μορντενίτης και ανάλκιμος ενώ σε συνθήκες χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης δεν περιλαμβάνονται οι παραπάνω ζεόλιθοι.

Οι ζεόλιθοι που επικρατούν σε πετρώματα χαμηλού βαθμού παραμόρφωσης είναι ο λωμοντίτης, το ανάλκιμο και ορυκτά της ομάδας του ευλανδίτη. Άλλα ορυκτά που συνυπάρχουν με τους ζεόλιθους σε πετρώματα χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης, είναι ο χαλαζίας, ο ασβεστίτης και διάφορα φυλλοπυριτικά ορυκτά.

Η δημιουργία ζεολίθων σε περιβάλλον διαγένεσης ενταφιασμού έχει παρόμοια χαρακτηριστικά με αυτά του περιβάλλοντος χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης από ενταφιασμό. Στα περιβάλλοντα διαγένεσης ενταφιασμού έχουμε σταδιακή μετάβαση από τη μια ζώνη σταθερότητας στην άλλη ζώνη. Το πάχος των ιζημάτων είναι μεγάλο και η διαγένεση προκαλείται με το συνεχή ενταφιασμό των ιζημάτων από νεώτερα και τελικά με την αύξηση της θερμοκρασίας σε μεγαλύτερα βάθη. Οι ζώνες με χαρακτηριστικά ορυκτά που παρατηρούνται με την αύξηση του βάθους είναι: 1) ζώνη μεγάλου πάχους με μη εξαλλοιωμένο γυαλί 2) ζώνη εμφάνισης μορντενίτη, κλινοπτιλόλιθου 3) ζώνη εμφάνισης ανάλκιμου, ευλανδίτη 4) ζώνη λωμοντίτη, αλβίτη 5) ζώνη πουμπελιΐτη, πρενίτη.

Πίνακας 2.1 Παρουσιάζεται αναλυτικά η εμφάνιση των ειδών των ζεολίθων σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία (Breck 1974).

Ζεόλιθοι	**Θερμοκρασία (^oC)**	**Βάθος (m)**
Φιλλιπσίτης	0	4000-5000
Χαμπαζίτης- Φιλλιπσίτης- Νατρόλιθος	40-70	Επιφάνεια
Κλινοπτιλόλιθος	125	19-26
Ανάλκιμο	125-155	26-60
Μορντενίτης	150-230	73-300
Ευλανίτης	150-230	73-300
Λωμονίτης	195-220	150-275

2.1.3 Παράγοντες που επηρεάζουν τη γένεση των ζεολίθων

Η ορυκτολογική σύσταση των ζεολίθων που προκύπτουν από ιζηματογενή πετρώματα έχει συσχετισθεί με τη χημική σύσταση του μητρικού πετρώματος, τη χημική σύσταση της υγρής φάσης του περιβάλλοντος απόθεσης πριν και μετά την απόθεση, το χρόνο και το βάθος ταφής. Οι χημικοί συσχετισμοί γενικά ευνοούν ζεολίθους που δημιουργήθηκαν από μετατροπή ηφαιστειακής τέφρας σε θαλάσσιες και λιμναίες αποθέσεις που δεν είχαν ενταφιαστεί σε μεγάλο βάθος. Ζεόλιθοι με υψηλό ποσοστό διοξειδίου του πυριτίου και αλκαλίων, όπως ο κλινοπτιλόλιθος, κυριαρχούν σε όξινα πετρώματα. Ζεόλιθοι με χαμηλό ποσοστό διοξειδίου του πυριτίου, όπως φιλλιπσίτης και ανάλκιμο, είναι χαρακτηριστικά πιο βασικών πετρωμάτων. Η περιεκτικότητα σε ζεολίθους σχετίζεται σε κάποιο βαθμό με το pH, την αλατότητα και την περιεκτικότητα του νερού σε διαλυμένα ιόντα, τα οποία είναι χαρακτηριστικά του περιβάλλοντος πριν, μετά και κατά τη διάρκεια της απόθεσης των ιζημάτων. Το pH φαίνεται να σχετίζεται με την ταχύτητα της αντίδρασης σχηματισμού των ζεολίθων και με τους τύπους των ορυκτών που σχηματίζονται. Σε θαλάσσια περιβάλλοντα, όπου το pH του νερού είναι 7,5-8,1, το πυριτικό γυαλί γενικά διατηρείται αναλλοίωτο για εκατομμύρια χρόνια. Σε πιο αλκαλικές λίμνες με pH 9.1 - 9,9, το γυαλί εξαλλοιώνεται μέσα σε μερικές δεκάδες χιλιάδες χρόνια. Το περιεχόμενο του νερού σε άλατα επίσης ευνοεί τη μετατροπή του ηφαιστειακού γυαλιού σε ζεόλιθο. Η αλατότητα του νερού αυξάνεται όσο αυξάνεται το βάθος. Το είδος του κατιόντος μετάλλου και οι σχετικές αναλογίες κατιόντων έχουν επίσης σχέση σε κάποιο βαθμό με το είδος του σχηματιζόμενου ζεολίθου. Από την άλλη, η αναλογία των κοινών ιόντων αλκαλίων, νατρίου και καλίου, σε λιμναίο νερό δε φαίνεται να σχετίζεται με τον τύπο του σχηματιζόμενου ζεολίθου. Κατακόρυφη ζώνωση ζεολίθων συμβαίνει σε μεγάλου πάχους διαδοχικές στρώσεις θαλάσσιων και λιμναίων ιζηματογενών πετρωμάτων. Οι πιο ενυδατωμένοι και μικρότερης πυκνότητας ζεόλιθοι βρίσκονται κοντά στην επιφάνεια. Όσο αυξάνεται το βάθος ταφής, οι ζεόλιθοι δίνουν τη θέση τους σε άνυδρες πυριτικές δομές, όπως είναι οι άστριοι. Οι κρύσταλλοι των ζεολίθων συνεχίζουν να μεγαλώνουν για μια περίοδο μερικών εκατομμύριων χρόνων, αφότου έχουν σχηματιστεί. Για παράδειγμα, το μέγεθος κρυστάλλου του ανάλκιμου που βρέθηκε σε αποθέσεις σε αλατούχες αλκαλικές λίμνες αυξήθηκε από 0,005 mm σε πρόσφατα ιζήματα σε 1-2 mm σε πετρώματα του Ηώκαινου. Η ζώνωση επηρεάζεται από την πίεση και τη θερμοκρασία, αν και υποστηρίζεται ότι διαφορές στην αλατότητα έχουν παρόμοια αποτελέσματα. Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα, χαμηλής πυκνότητας αργιλοπυριτικά ορυκτά κι επομένως η θερμοκρασία κι η πίεση του περιβάλλοντος επηρεάζουν ιδιαίτερα το σχηματιζόμενο ορυκτό. Με αυξανόμενη πίεση, οι μικρής πυκνότητας ζεόλιθοι δίνουν τη θέση τους στους ασταθείς μεγαλύτερης πυκνότητας ζεολίθους που καταλήγουν σε αστρίους. Και με αύξηση της θερμοκρασίας πάνω από 1500C, οι ζεόλιθοι μετατρέπονται σε αστρίους, γεγονός το οποίο έχει επιβεβαιωθεί και πειραματικά.

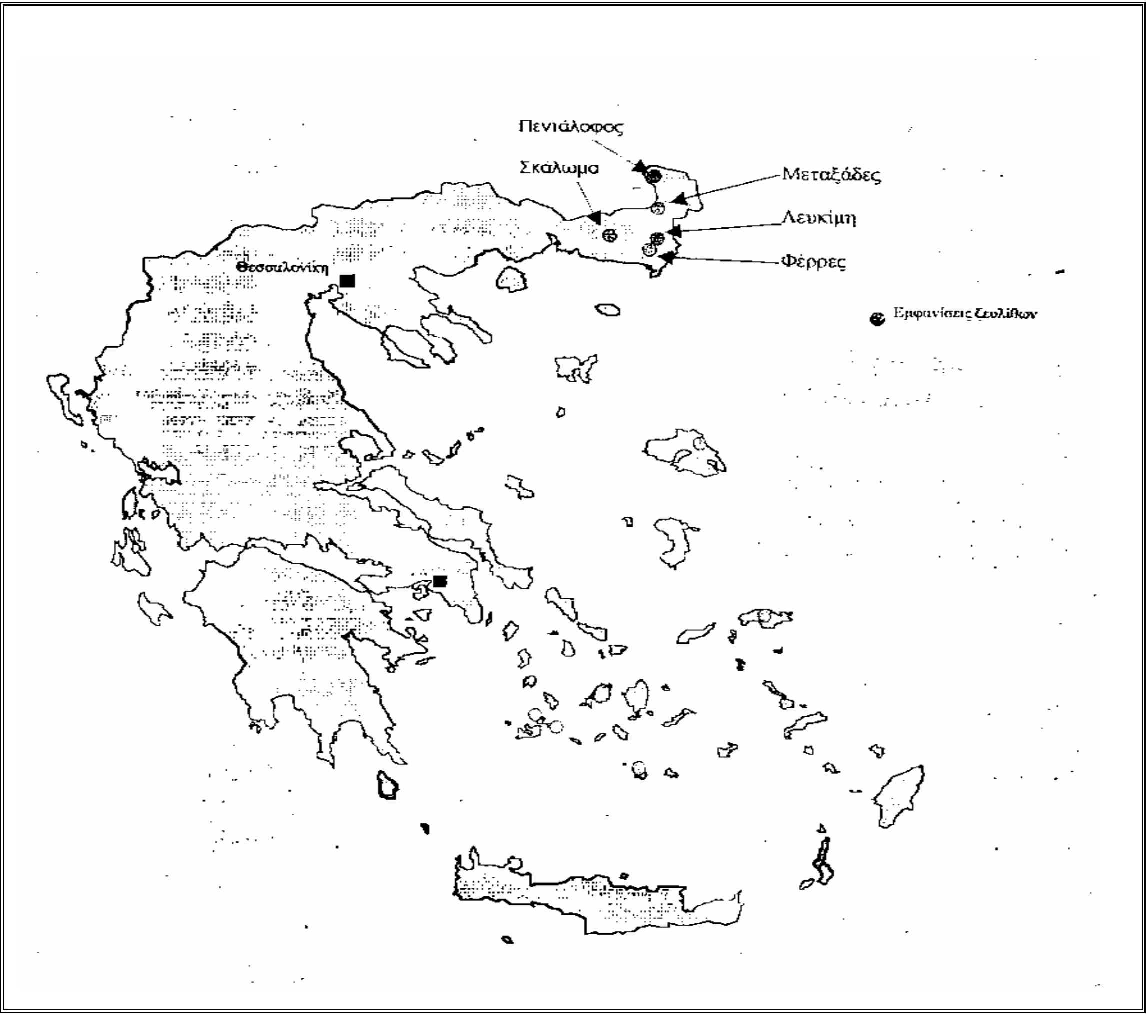
Εφόσον οι ζεόλιθοι φαίνεται να σχηματίζονται από την αντίδραση μιας στερεάς φάσης με ένα υδατικό διάλυμα (σε φυσικά περιβάλλοντα), θα πρέπει να υπάρχει ένας συσχετισμός ανάμεσα στη σύσταση των δύο φάσεων και στο σχηματιζόμενο ζεόλιθο. Το ηφαιστειακό γυαλί είναι πιο ενεργό στο σχηματισμό ζεολίθου απ' ότι κρυσταλλικά υλικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, διότι είναι σχετικά πιο διαλυτό και έχει υψηλότερη ελεύθερη ενέργεια (γι' αυτό κι ο σχηματισμός ζεολίθων από ηφαιστειακό γυαλί γίνεται σε ατμοσφαιρικές πιέσεις). Όσον αφορά το ότι η διαλυτότητα ενός όξινου ηφαιστειακού γυαλιού αυξάνεται με αύξηση του pH, πρέπει να αναφερθεί ότι η αναλογία Si/Al στο διάλυμα μειώνεται. Ο μηχανισμός σχηματισμού ζεολίθου από φυσικό ηφαιστειακό γυαλί περιλαμβάνει την αντίδραση του γυαλιού με το περιβάλλον διάλυμα για το σχηματισμό γέλης, που στη συνέχεια κρυσταλλώνεται σε ζεόλιθο. Η συγκέντρωση του διοξειδίου του πυριτίου σε αλκαλικές λίμνες που έχουν pH μεγαλύτερο από 9 πρέπει να είναι τουλάχιστον 125 ppm. Ζεόλιθοι μπορούν να σχηματιστούν κι από άλλα πυριτικά ορυκτά. Γενικά, αργιλικά ορυκτά δεν αντιδρούν προς σχηματισμό ζεολίθων σε φυσικά περιβάλλοντα, αν και κάτι τέτοιο είναι δυνατό στο εργαστήριο. (Breck, 1974).

2.1.4. Εμφανίσεις ζεολίθων στην Ελλάδα

Στην Ελλάδα, μικρής αλλά ανοδικής πορείας εκμεταλλεύσεις ζεολίθων για χρήση τους στις ζωοτροφές, πραγματοποιούνται από το κοίτασμα της περιοχής Πενταλόφου νομού Έβρου. Γενικά, στην Ελλάδα αναφέρονται ζεολιθικοί τόφφοι στο σύμπλεγμα των νησιών Μήλου-Κιμώλου-Πολύαιγου, στην Σαντορίνη, την Μυτιλήνη, την δυτική Σάμο, την Κομοτινή, τις Σάππες, την Αλεξανδρούπολη, το Διδυμότειχο και την Ορεστιάδα.

Στην ευρύτερη περιοχή του Έβρου-Αλεξανδρούπολης, κοντά στην πόλη Φέρρες, υπάρχουν μεγάλα σώματα ζεολιθικού τόφφου, πράσινου ή πρασινοκίτρινου χρώματος, τα οποία αποτελούνται από μίγματα των ζεολίθων (μορντενίτης+κλινοπτιλόλιθος) κυμαινόμενης αναλογίας, καθώς επίσης και μικρά ποσά χριστοβαλίτη, οπάλιου, αστρίων και ηφαιστειακού γυαλιού. Οι τόφφοι είναι αδρομερείς και περιέχουν ξενόλιθους μεγέθους χαλικιού και ηφαιστειακές βόμβες ανδεσιτικής σύστασης. Το υψηλότερο ποσοστό ζεολίθων στους τόφφους αυτούς έχει προσδιορισθεί στο 75% περίπου. Από την λεκάνη Αλεξανδρούπολης-Φερρών έχουμε αποθέσεις των περιοχών Δορίσκου-Καβησσού, Καβησσού και Μακρυλόφου. Τα αποθέματα αυτά παρουσίασαν ανομοιογένεια του υλικού και κατά τόπους εβαποριτικά άλατα. Ομοίως και οι αποθέσεις ζεολίθων της Σάμου.

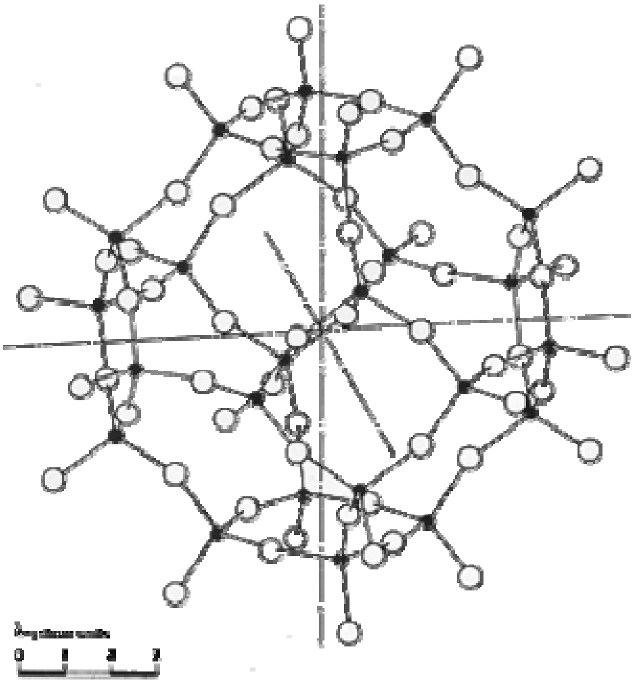
Στη λεκάνη της Ορεστιάδας έχουμε οι αποθέσεις Μεταξάδων-Αβδέλλας, καθώς επίσης και των περιοχών Πενταλόφου-Διδύμων Λόφων και Παλαίστρας που συνθέτουν ένα αρχικά ενιαίο κοίτασμα που έχει αποκοπεί σε μικρότερα λόγω τεκτονισμού. Οι ζεολιθικοί τόφφοι της περιοχής Πενταλόφου-Διδύμων Λόφων-Παλαίστρας της Ορεστιάδας Έβρου, χαρακτηρίζονται ως πολύ πλούσιοι στον ζεόλιθο κλινοπτιλόλιθο, ενώ η ομοιογένεια και τα αποθέματα του υλικού κρίνονται επίσης ικανοποιητικά.



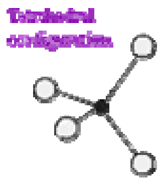
Σχήμα 2.3.Χάρτης της Ελλάδας με τις κυριότερες εμφανίσεις ζεολίθων.

2.2. Κρυσταλλική δομή των ζεολίθων.

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά τεκτοπυριτικά ορυκτά που περιέχουν αλκάλια και αλκαλικές γαίες. Έχουν ως κύρια δομική μονάδα τα τετράεδρα SiO_4 - Al_2O_3. Ο κάθε ζεόλιθος διακρίνεται από άλλους ζεόλιθους σύμφωνα με τις διαφορές δομής στην μοναδιαία κυψελίδα (unit sell). Μοναδιαία κυψελίδα είναι η μικρότερη ομάδα ατόμων η οποία εμφανίζει όλες τις χημικές και φυσικές ιδιότητες του ενός κρυστάλλου. Η δομή κάθε ζεολιθικής κυψελίδας αποτελείται από τετραεδρικές μονάδες οι οποίες μπορούν να διευθετούνται με ποικίλους συνδυασμούς.



Όλες οι ζεολιθικές κρυσταλλικές δομές έχουν «χτιστεί» έχοντας ως βάση άτομα πυριτίου και αργιλίου (μαύρα), τα οποία περιβάλλονται από 4 άτομα οξυγόνου (άσπρα) σε τετραεδρική διαρθρωτική δομή.



Αυτός είναι ο σύνδεσμος τετραέδρων, σαν σε κλουβί δομή, με κενά, τα οποία έχουν μέγεθος μερικά angstroms. Η διάμετρος σε μία αλληλουχία ατόμων είναι κατά προσέγγιση από 1 έως 4 angstroms.

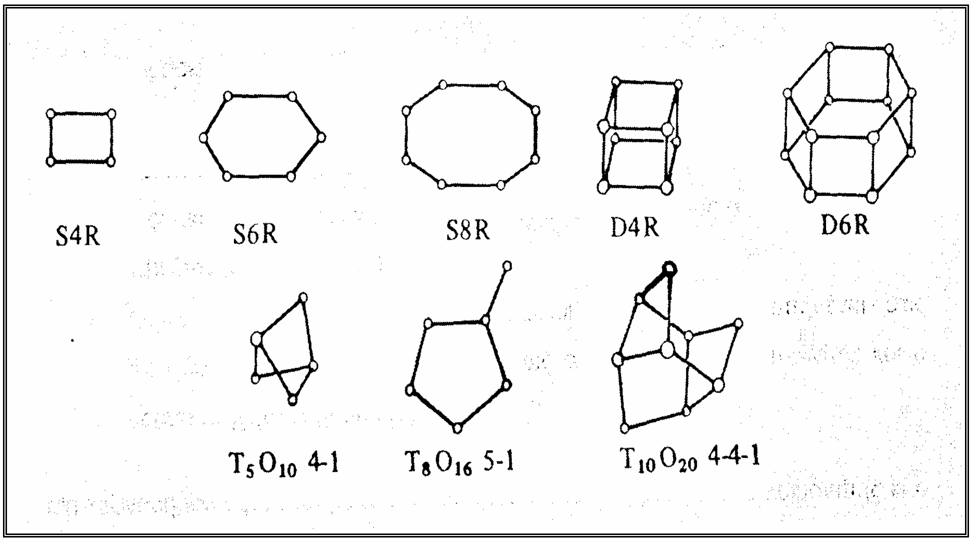
Σχήμα 2.4

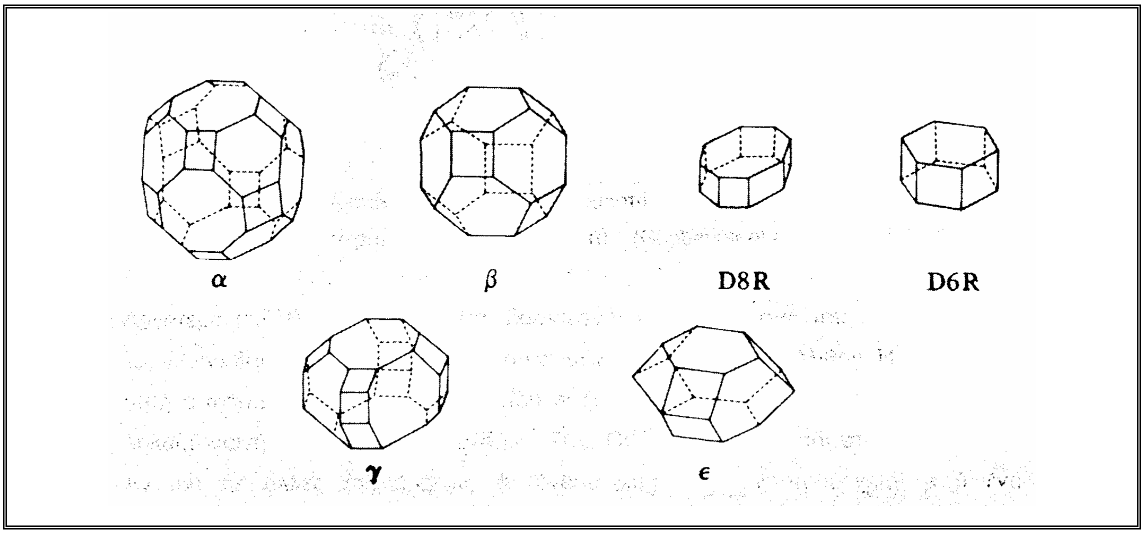
Οι δομικές μονάδες των ζεολίθων κατά Flanigen et al (1971) είναι οι παρακάτω:

- Κύρια δομική μονάδα: τετράεδρα (TO_4). Δημιουργούνται τετράεδρα στα οποία τέσσερα ιόντα οξυγόνου ενώνονται με ένα κεντρικό ιόν (T) το οποίο συνήθως είναι Si^{4+} 'ή Al^{3+} .
- Δευτερεύουσα δομική μονάδα: Δακτύλιοι απλοί S-4, S -5, S -6, S -8, S -10, S -12 (δηλαδή δακτύλιοι τεσσάρων, πέντε, έξι, οκτώ, δέκα, και δώδεκα τετραέδρων), και δακτύλιοι διπλοί D-4, D -6, D -8 (δηλαδή δακτύλιοι τεσσάρων, έξι και οκτώ τετραέδρων).
- Μεγαλύτερα συμμετρικά πολύεδρα: Κούλουρο οκτάεδρο (μονάδα σοδάλιθου), 11-εδρο (μονάδα κανκρινίτη), 14-εδρο (μονάδα γμελινίτη).

Η διάταξη των πυριτικών τετραέδρων, στους ζεόλιθους, γίνεται με τέτοιο τρόπο που δημιουργεί κενούς χώρους οι οποίοι είναι γνωστοί και ως δίαυλοι. Το μέγεθος των διαύλων είναι μικρό, της τάξης των 2,5 - 3 A, αλλά σε ορισμένα είδη μπορεί να φτάσει και τα 8 A. Σε αυτούς τους διαύλους, οι οποίοι δημιουργούν το μικροπορώδες των ζεολίθων, οφείλεται το μικρό τους ειδικό βάρος.

Στο σχήμα 2.5 παρουσιάζεται μια εικόνα, των δευτερευόντων δομικών μονάδων και των μεγαλύτερων συμμετρικών πολυέδρων που έχουν χρησιμοποιηθεί για την απεικόνιση της δομής των ζεολίθων.





<u>Σχήμα 2.5</u>.

(πάνω) δευτερεύουσες δομικές μονάδες S4R Single : 4-ring: μονός δακτύλιος 4 τετραέδρων, D4R : Double 4-ring: διπλός δακτύλιος 4 τετραέδρων, 5-1 : πέντε και ένα τετράεδρα.

(κάτω) Πολύεδρα α) 26-εδρο, β) 14-εδρο, γ) 18-εδρο, ε) 11-εδρο.

Για την δημιουργία των κρυστάλλων των ζεολίθων οι παραπάνω δομές συνδέονται στο χώρο με διάφορους τρόπους, όπως για παράδειγμα με ακμές, κορυφές ή και πλευρές.

2.3. Ταξινόμηση Ζεολιθικών Δομών

Εκτεταμένη έρευνα τα τελευταία έτη, έδωσε πληροφορίες για την κρυσταλλική δομή περίπου 35 διαφορετικών φυσικών ζεολίθων. Επιπλέον έχουν αναφερθεί περίπου 100 τύποι συνθετικών ζεολίθων. Οι ζεόλιθοι ταξινομούνται σε ομάδες σύμφωνα με τα κοινά χαρακτηριστικά των αργιλοπυριτικών τετραέδρων που συνθέτουν τις δομές τους.

Σημαντικές ιδιότητες που σχετίζονται με τη δομή των ζεολίθων είναι η εξής:

- Ο μεγάλος βαθμός ενυδάτωσης και η συμπεριφορά του ζεολιθικού νερού.
- Η μικρή πυκνότητα και ο μεγάλος όγκος των διαύλων κατά την αφυδάτωση.
- Η σταθερότητα της κρυσταλλικής δομής πολλών ζεόλιθων κατά την αφυδάτωση ακόμη και όταν ο κενός χώρος των διαύλων των αφυδατωμένων κρυστάλλων είναι 50%.
- Ιδιότητες ανταλλαγής κατιόντων.
- Η ομοιομορφία όσον αφορά στο μέγεθος των ανταλλασσόμενων μορίων και των διαύλων στους αφυδατωμένους ζεολίθους.
- Φυσικές ιδιότητες όπως η ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- Η προσρόφηση αερίων και ατμών.
- Οι καταλυτικές ιδιότητες.

Για την κατανόηση και τη συσχέτιση αυτών των ιδιοτήτων, απαιτήθηκαν καινούριες αρχές που αφορούν στη διευθέτηση στο χώρο των βασικών δομικών συστατικών, π.χ. τετράεδρα, ανταλλάξιμα κατιόντα και μόρια νερού.

Ο Breck (1974) κατέταξε τους ζεόλιθους στις παρακάτω κατηγορίες ανάλογα με τις δομικές μονάδες από τις οποίες αποτελούνται.

Ομάδα 1 Μονός δακτύλιος 4 τετραέδρων
Ομάδα 2 Μονός δακτύλιος 6 τετραέδρων
Ομάδα 3 Διπλός δακτύλιος 4 τετραέδρων
Ομάδα 4 Διπλός δακτύλιος 6 τετραέδρων
Ομάδα 5 Συνδυασμός τετραέδρων 4-1
Ομάδα 6 Συνδυασμός τετραέδρων 5-1
Ομάδα 7 Συνδυασμός τετραέδρων 4-4-1

Στην ομάδα 1 περιλαμβάνονται ζεόλιθοι που αποτελούνται από απλούς δακτυλίους τεσσάρων τετραέδρων. Κύριοι εκπρόσωποι αυτής της ομάδας είναι το ανάλκιμο και ο φιλλιπσίτης.

Στην ομάδα 2 περιλαμβάνονται ζεόλιθοι με απλούς δακτυλίους έξι τετραέδρων. Κύριοι εκπρόσωποι αυτής της ομάδας είναι ο εριονίτης και ο σοδάλιθος.

Στην ομάδα 3 περιλαμβάνονται ζεόλιθοι που αποτελούνται από διπλούς δακτυλίους τεσσάρων τετραέδρων. Φυσικοί ζεόλιθοι αυτής της ομάδας δεν έχουν βρεθεί, ενώ κύριος εκπρόσωπος της είναι ο συνθετικός ζεόλιθος Α.

Στην ομάδα 4 περιλαμβάνονται ζεόλιθοι που αποτελούνται από διπλούς δακτυλίους 6 τετραέδρων. Εδώ κατατάσσονται οι φυσικοί ζεόλιθοι χαμπαζίτης και φαγιαζίτης καθώς και οι συνθετικοί ζεόλιθοι Χ και Υ, οι οποίοι έχουν την ίδια δομή με τον φαγιαζίτη.

Στην ομάδα 5 περιλαμβάνονται οι ζεόλιθοι, των οποίων οι δομές χαρακτηρίζονται από διασταύρωση των διαύλων μεταξύ των τετραέδρων. Μια αλυσίδα αποτελείται από ενιαίες μονάδες πέντε τετραέδρων και περιγράφεται από τον Meier (1968) σαν δευτερεύουσα δομή μονάδων τετραέδρων 4-1. Οι τρεις πιθανοί τρόποι διασταύρωσης των αλυσίδων , που αποτελούνται από αυτές τις ενιαίες μονάδες των πέντε τετραέδρων, δίνουν και τις δομές των ζεολίθων αυτής της ομάδας. Κύριοι εκπρόσωποι αυτής της ομάδας είναι ο νατρόλιθος, ο σκολεσίτης και ο μεσόλιθος.

Στην ομάδα 6 κατατάσσονται οι ζεόλιθοι οι οποίοι συνδέονται με διάφορους τρόπους με δακτυλίους πέντε τετραέδρων Ο MeierΓ (1968) χαρακτήρισε αυτές τις μονάδες των έξι τετραέδρων 5-1 δευτερεύουσα μονάδα. Κύριοι εκπρόσωποι αυτής της ομάδας είναι ο μορντενίτης και ο φερριερίτης.

Στην ομάδα 7 περιλαμβάνονται οι ζεόλιθοι ευλανδίτης, στιλβίτης και κλινοπτιλόλιθος. Σχηματίζονται από το συνδυασμό τετραέδρων όπως φαίνεται στις εικόνες με δευτερεύουσα δομική μονάδα 4-4-1. Αποτελούνται από δακτυλίους 4 ή 5 τετραέδρων ενωμένους σαν φύλλα

Οι παραπάνω δομικές μονάδες επαναλαμβάνονται στο χώρο και συνδέονται με διάφορους τρόπους, δημιουργώντας πολλές διαφορετικές δομές. Η επανάληψη στο χώρο μπορεί να είναι απλή ή και σύνθετη συνδέοντας κορυφές, ακμές και πλευρές.

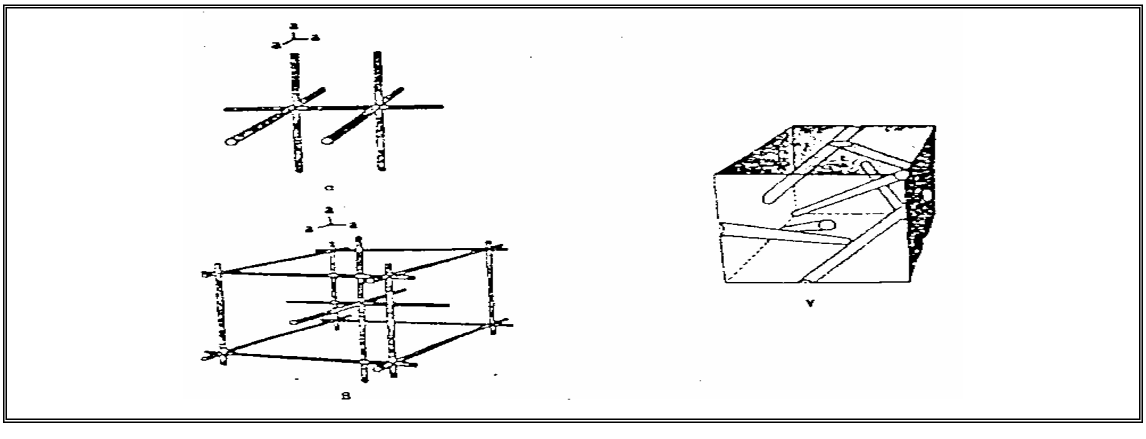
Άλλα στοιχεία που χαρακτηρίζουν τη δομή των ζεολίθων είναι ο όγκος που καταλαμβάνουν τα μόρια του ζεολιθικού νερού σε πλήρως ενυδατωμένο ζεόλιθο, το είδος των διαύλων και η ελεύθερη διάμετρος των κυρίων καναλιών (διαύλων) σε κάθε ζεόλιθο.

Τα χαρακτηριστικά του κενού χώρου και η σύνδεση μεταξύ των καναλιών στους αφυδατωμένους ζεολίθους είναι επίσης πολύ σημαντικοί παράγοντες για τον προσδιορισμό των φυσικών και χημικών ιδιοτήτων των ζεολίθων. Υπάρχουν τρία συστήματα που χαρακτηρίζουν τα είδη των διαύλων (1974):

α) Το σύστημα μι\χ διάστασιχ. το οποίο δεν επιτρέπει την επικοινωνία των διαύλων και φαίνεται εμφανώς στη δομή του ανάλκιμου.

β) Τα συστήματα δύο διαστάσεων, που παρατηρήθηκαν στους ζεολίθους των ομάδων 5, 6 και 7.

Υ) Τα συστήυατα τριών διαστάσεων τα οποία εμφανίζουν δύο τύπους όπου οι δίαυλοι διασταυρώνονται. Στον πρώτο τύπο οι δίαυλοι έχουν τις ίδιες διαστάσεις, και η ελεύθερη διάμετρος είναι σταθερή σε όλους ανεξάρτητα της διεύθυνσης. Ο δεύτερος τύπος οι δίαυλοι επικοινωνούν μεταξύ τους και στις τρεις διαστάσεις αλλά δεν έχουν ίσες διαμέτρους. Σε αυτή τη περίπτωση η διάμετρος εξαρτάται από την κρυσταλλογραφική διεύθυνση. Ο χαμπαζίτης, ο φαϋασίτης, ο εριονίτης οι συνθετικοί ζεόλιθοι Χ, Υ ο ΖΚ-5 και ο ζεόλιθος Α εντάσσονται στον πρώτο τύπο. Σε όλους αυτούς τους ζεολίθους, τουλάχιστον τέσσερις ή έξι δίαυλοι είναι διαθέσιμοι για εισχώρηση μορίων σε κάθε ξεχωριστή κοιλότητα.



Σχήμα 2.6: Τα τρία συστήματα των διαύλων που σχηματίζονται στο εσωτερικό των ζεολίθων.

2.4. Χημισμός των ζεολίθων

Οι ζεόλιθοι είναι ένυδρα αργιλοπυριτικά ορυκτά των αλκαλίων και των αλκαλικών γαιών. Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα τους, όταν έρχονται σε επαφή με υδατικά διαλύματα, να ανταλλάσσουν μερικά από τα ιόντα (ανταλλάξιμα κατιόντα) που βρίσκονται στους διαύλους, χωρίς τις περισσότερες φορές να αλλάζει η δομή τους. Μπορούν να χάνουν και να επανακτούν πλήρως το νερό που βρίσκεται στο εσωτερικό τους με θέρμανση ή και απλή έκθεση στην υγρασία του αέρα. Αυτό το νερό ονομάζεται ζεολιθικό νερό και συνδέεται με τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Τα κυριότερα είδη ζεολίθων, καθώς και τα μεγέθη των διαύλων τους παρουσιάζονται στον Πίνακα 2.2.

Οι ζεόλιθοι αποτελούνται από τρισδιάστατα δίκτυα τετραέδρων (Si, Al)O_4 όπου όλα τα ιόντα του οξυγόνου κάθε τετραέδρου, ενώνονται με τα γειτονικά τετράεδρα. Η αντικατάσταση του Si^{4+} από Al^{3+} στα τετράεδρα της δομής, δημιουργεί μια περίσσεια αρνητικού φορτίου στο πλέγμα. Αυτή η περίσσια εξουδετερώνεται από ανταλλάξιμα κατιόντα, κύριοι εκπρόσωποι των οποίων είναι το Na^+, K^+, Ca^{+2} και λιγότερο τα Li^+, Mg^{2+}, Sr^{2++}, Ba^+ , τα οποία εισχωρούν στο εσωτερικό των διαύλων.

Είδος ζεόλιθου	**Χημικός τύπος**	**Μέγεθος διαύλων (ΑΟ)**
Ανάλκιμο	$Na(AlSi_2O_6).H_2O$	2,6
Χαμπαζίτης	$(Na_2,K)(Al_2Si_4O_{12}).6,7H_2O$	2,7 χ 4,2
Κλινοπτιλόλιθος	$(Na,K)(Al_2Si_{10}O_{24}).6H_2O$	3,9x5,4
Εριονίτης	$(Na,Ca_{0.5}K)(AlSi_3O_8).3H_2O$	3,6x5,2
Φαϋαζίτης	$Na_{58}(Al_{58}Si_{134}O_{384}).24H_2O$	7,4
Ευλανδίτης	$Ca(Al_2Si_7O_{18}).6H_2O$	4,0 χ 5,5
		4,4 χ 7,2
		4,1 χ 4,7
Μορντενίτης	$Na(AlSi_5O_{12}).3H_2O$	2,9 χ 5,7
Νατρόλιθος	$Na(AlSi_{1.5}O_5).H_2O$	6,7 χ 7,0
		2,6x3,9
Φιλλιπσίτης	$(Na,K)_{10}(Al_{10}Si_{22}O_{62}).20H_2O$	4,2 χ 4,4
		2,8x4,8
		3,3

<u>Πίνακας 2.2.</u> Κυριότερα είδη, χημικοί τύποι και μέγεθος διαύλων των φυσικών ζεολίθων

Ο γενικός χημικός τύπος των ζεολίθων είναι ο ακόλουθος:

$(M_2^+, M^{+2})O.Al_2O_3.x\ SiO_2.y\ H_2O$

μέχρι 10 περίπου, και ν είναι ένας αριθμός από 2 έως 7. Επίσης ο λόγος M_2^+, M^{2+} : Al_2O_3 είναι ίσος με 1, και ο λόγος (Al + Si): O είναι πάντοτε ίσος με 2. Τέλος δεν είναι γνωστοί ζεόλιθοι που να περιέχουν περισσότερο πυρίτιο από αργίλιο στα τετράεδρα τους. Άρα ο λόγος SiO_2 : Al_2O_3 είναι πάντοτε ίσος ή μεγαλύτερος από 2:1 (κανόνας του Lowenstein).

Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ζεόλιθου (C.E.C.) είναι ανάλογη της πυκνότητας του φορτίου της κρυσταλλικής δομής, και κατά συνέπεια του βαθμού αντικατάστασης Al^{3+} από το Si^{4+} στις τετραεδρικές θέσεις. Άρα όσο αυξάνει η αντικατάσταση του Si^{4+} από Al^{3+} τόσο περισσότερα κατιόντα χρειάζονται για να καλύψουν το έλλειμμα φορτίου, και κατά συνέπεια τόσο μεγαλύτερη είναι η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ζεόλιθου.

Μια μελέτη των Zamzow et al (1990) για ρόφηση βαρέων μετάλλων από φυσικούς ζεόλιθους, έδωσε μια γραμμική σχέση ανάμεσα στο λόγο Si/Al στο ζεόλιθο, και στην ιοντοεναλλακτική ικανότητα για Pb^{2+}. Επιπλέον η κατάταξη των ζεολίθων σε σειρά φθίνουσας ιοντοεναλλακτικής ικανότητας είναι: φιλλιπσίτης > χαμπαζίτης > εριονίτης > κλινοπτιλόλιθος > μορντενίτης

2.4.1 Παράγοντες που επηρεάζουν την ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ζεολίθου

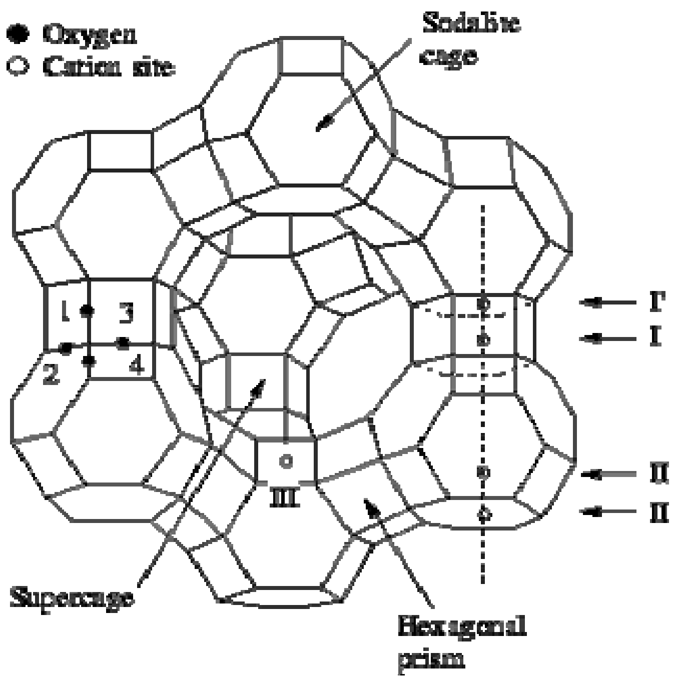
Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ζεόλιθου χαρακτηρίζεται από μια επιλεκτικότητα κάποιων στοιχείων έναντι κάποιων άλλων. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την ιοντοεναλλακτική συμπεριφορά των ζεολίθων, είναι οι εξής (Barrer (1978)):

- Διαστάσεις των διαύλων
- Το μέγεθος και το σχήμα του ιόντος
- Η πυκνότητα του φορτίου της κρυσταλλικής δομής
- Το σθένος των ιόντων
- Η συγκέντρωση του διαλύτη στο εξωτερικό διάλυμα

2.4.2 Οι θέσεις των κατιόντων μέσα στο πλέγμα του ζεολίθου

Μια κατάταξη των θέσεων των κατιόντων μέσα στους διαύλους του ζεολιθου έγινε από τον Galli (1975).

- Οι θέσεις των ανταλλάξιμων ιόντων καθορίζονται από τα οξυγόνα της δομής του ζεόλιθου.
- Οι θέσεις των κατιόντων καθορίζονται από τα μόρια του νερού που υπάρχουν γύρω από το ανταλλάξιμο ιόν.
- Ο καθορισμός των θέσεων των ιόντων γίνεται από οξυγόνα των τετραέδρων καθώς και από μόρια του νερού.
- Η θέση των ανταλλάξιμων ιόντων διαταράσσεται από γειτονικά ανιόντα της δομής του ζεόλιθου.

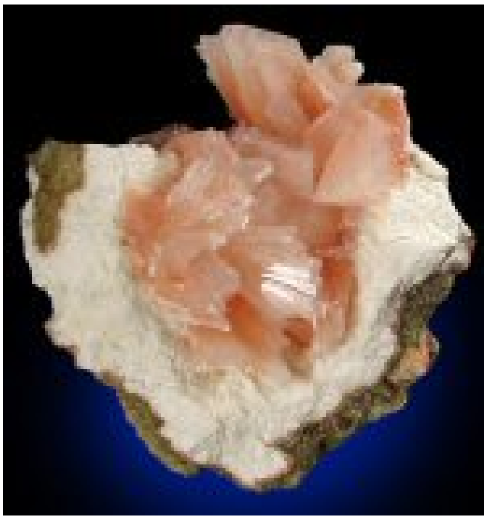


Σχήμα 2.7: Διάγραμμα το οποίο δείχνει τις διαφορετικές τοποθεσίες των οξυγόνων και των κατιόντων

2.4.3 Διάχυση των ιόντων μέσα στον ιοντοεναλλάκτη

Η διάχυση των ιόντων μέσα στον ιοντοεναλλάκτη εξαρτάται από τον αριθμό των διαύλων (κατά συνέπεια από το είδος των δακτυλίων που σχηματίζουν οι δίαυλοι) και από το μέγεθος των διαύλων. Έτσι τα ιόντα διαχέονται ευκολότερα σε συστήματα τρισδιάστατων διαύλων απ' ότι σε δυσδιάστατα ή μονοδιάστατα συστήματα διαύλων. Το μέγεθος των ιόντων καθορίζει επίσης εάν ένα ιόν θα εισχωρήσει μέσα στους διαύλους ή όχι.

2.5 ΟΜΑΔΑ ΜΟΡΝΤΕΝΙΤΗ

Σχήμα 2.8 Μακροσκοπικές εμφανίσεις του μορντενίτη

<u>Γενικά</u>

Ο μορντενίτης είναι ένα πυριτικό ορυκτό, το οποίο ανήκει στην ομάδα των ζεολίθων. Ο χημικός του τύπος είναι $(Ca,Na_2,K_2)Al_2Si_{10}O_{24}\cdot7(H_2O)$ και το μοριακό βάρος 874.11gm.

Η ονομασία του προέρχεται από μια τοποθεσία στον Καναδά που ονομάζεται Morden και εμφανίζεται συνήθως σε κοιλότητες και σε ανδεσιτικά πετρώματα.

►Η κρυσταλλογραφία του κλινοπτιλολίθου έχει ως εξής:

- Κύριοι άξονες → a:b:c =0.883:1:0.3669
- Διαστάσεις κελιών → a = 18.114, b = 20.514, c = 7.527, Z = 4; V = 2,796.96 Den(Calc)= 2.08
- Κρυσταλλογραφικό σύστημα → Ορθορομβικό – Πυραμιδικό (mm 2)

►Φυσικά χαρακτηριστικά:

Σχήμα 2.9 Κρύσταλλοι μορντενίτη

- Σχισμός → τέλειος ως προς τη ζώνη [010]
- Χρώμα → άχρωμο, άσπρο, υποκίτρινο, ροδαλό
- Πυκνότητα → 2.1 - 2.15με μέσο όρο 2.12
- Θραυσμός → ανώμαλος,
- Σκληρότητα → 5
- Λάμψη → γυάλινη, μεταξένια

►Άλλα χαρακτηριστικά

- Associate minerals: χαλαζίας, ασβεστίτης, χαβαζίτης, νατρόλιθος, ευλανδίτης, στιλβίτης και άλλοι ζεόλιθοι.

2.5.1. Χημισμός και Δομή:

Η ομάδα του μορντενίτη αποτελείται από ορυκτά όπως τα , μορντενίτης (MOR) ντακιανδρήτης (DAC), επισταλβίτης (EPI), φερριερίτης (FER), μπικιταίτης (BIK), των οποίων η βασική δομή είναι κοινή. Δηλαδή πέντε μονά τετράεδρα Si-O συνδέονται μεταξύ τους μέσων των κορυφών, όπου βρίσκονται τα οξυγόνα και σχηματίζουν δακτυλίους των 5-τετραέδρων, ενώ ταυτόχρονα υπάρχουν στρώματα διαμορφωμένα από δακτυλίους των 6-τετραέδρων (6^3 net), (φωτ 2.12), (Meier 1978).

Τα στρώματα αυτά δεν είναι διαπερατά στο εύρως των θερμοκρασιών όπου χρησιμοποιούνται οι ζεόλιθοι, ενώ μέσω αυτών μπορεί εύκολα να περιγραφεί η διάχυση των κατιόντων του νερού, να καθοριστεί η μορφολογία και ο σχισμό.

Η δομή του μορντενίτη καθορίζεται από οριζόντια στρώματα παράλληλα στην έδρα (100) διαμορφωμένα από δακτυλίους των 6-τετραέδρων, ενώ τα στρώματα μεταξύ τους συνδέονται με δακτυλίους των 4-τετραέδρων. Έτσι σχηματίζονται ισχυρά συνδεδεμένοι μεταξύ τους

- Δακτύλιοι των 12 και 8 τετραέδρων διαμορφώνοντας κανάλια με άνοιγμα 6.5 x 7.0 $\overset{o}{A}$ παράλληλα στον άξονα c και
- Δακτύλιοι των 8 τετραέδρων με άνοιγμα 2.6 x 5.7 $\overset{o}{A}$, οι ποίοι αλληλοσυνδέουν τα κανάλια μεταξύ τους παράλληλα στον άξονα b.

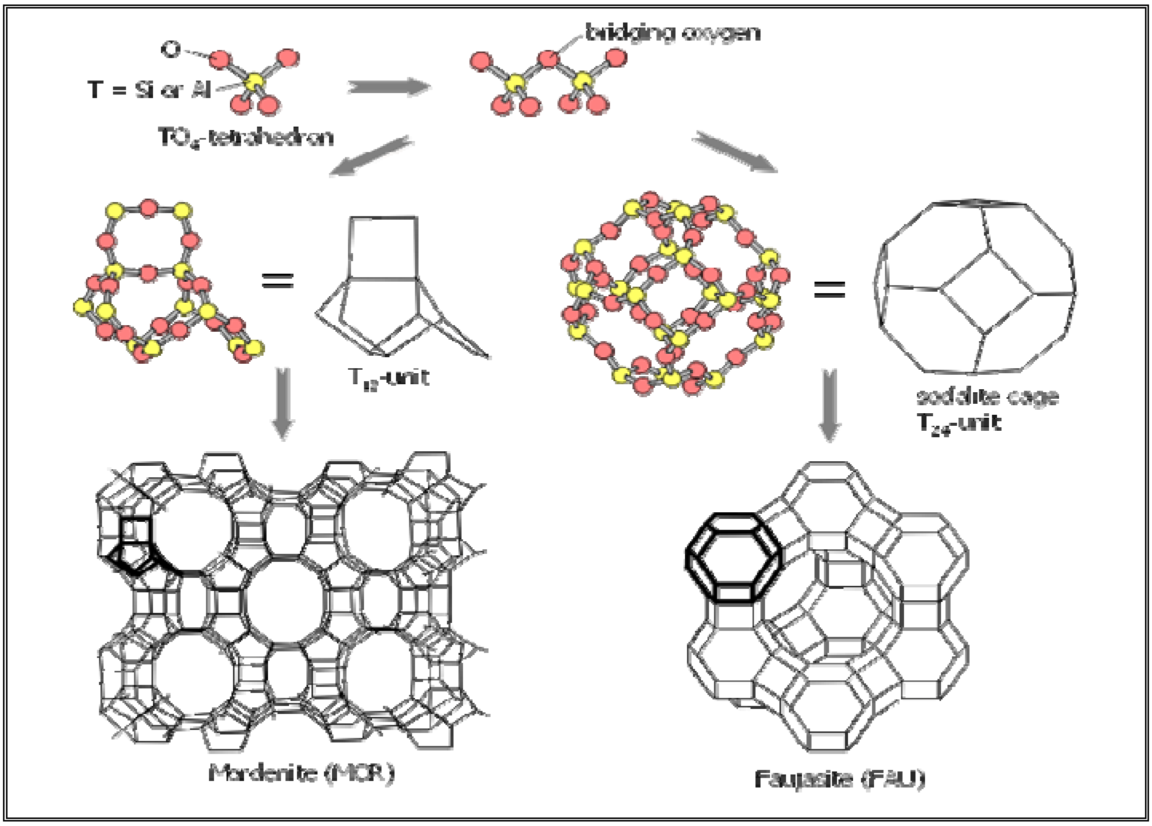
Σύμφωνα με τα παραπάνω και κρίνοντας από τις αποστάσεις μεταξύ των τετραέδρων και των οξυγόνων (T-0), Τα τετράεδρα των 4-δακτυλίων μπορούν εύκολα να εμπλουτισθούν με ιόντα Al^{+3}.

Γενικότερα τα κατιόντα στη δομή του μορντενίτη έχουν τη δυνατότητα να καταλάβουν τρεις συγκεκριμένες θέσεις.

1. Στο κέντρο των καναλιών που διαμορφώνονται από δακτυλίους των 8 τετραέδρων.
2. Κοντά στο κέντρο των καναλιών που διαμορφώνονται από δακτυλίους των 8 τετραέδρων.
3. Μέσα στα κανάλια που διαμορφώνονται από δακτυλίους των 12 τετραέδρων.

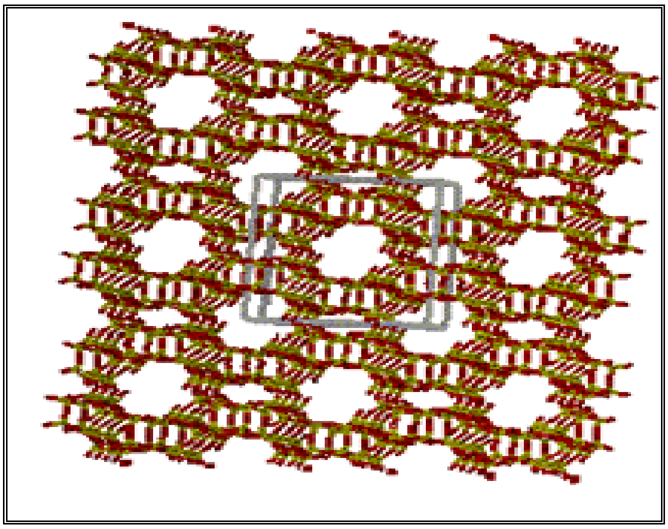
Παρατηρούμε ότι οι δύο από τις τρεις θέσεις που εντοπίζονται τα κατιόντα είναι είτε κοντά στα εμπλουτισμένα με Al^{+3} τετράεδρα είτε στα συνδεόμενα κανάλια παράλληλα στο b άξονα.

Τέλος οι διάφορες συνθέσεις της ομάδας του μορντενίτη έχουν ως βασικά κατιόντα τα Ca^{+2}, O^{+2}, N^{+} με λιγότερο τα K^{+} και Mg^{+2}, ενώ ο λόγος Si/Al κυμαίνεται σε ένα εύρως τιμών από 4.5 έως 5.5. Εξαιτίας των υψηλών αυτών τιμών αναλογίας Si/Al οι μορντενίτες είναι από τους πιο θερμικά και οξικά σταθερούς ζεολιθους και μπορούν εύκολα να decationated kai dealuminated χρησιμοποιώντας οξικά διαλύματα και να αποφέρουν υψηλά κρυσταλλικούς μορντενίτες με λόγο Si/Al > 50.

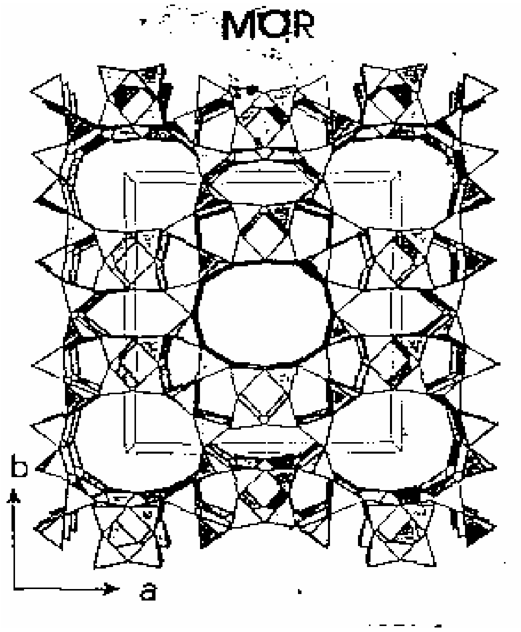


Σχήμα 2.10

Η δομική τετραεδρική μονάδα με την οποία σχηματίζεται η δομή του μοντενίτη. Τα τετράεδρα αυτά συνδέονται μεταξύ τους μέσω των οξυγόνων διαμορφώνοντας ‘έτσι την κρυσταλλική δομή συγκεκριμένου κάθε φορά ζεολίθου.



Σχήμα 2.11 Σχηματική απεικόνιση της δομής δικτυωτού πλέγματος μορντενίτη, μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή. Εδώ κάθε πόρος έχει διάμετρο μικρότερη από 1 nm, για αυτό και χαρακτηρίζεται και ως μοριακό κόσκινο



Σχήμα 2.12 Η δομή του μορντενίτη σε τομή κατά μήκος του άξονα c. Τα στρώματα των δακτυλίων που σχηματίζονται από έξι τετράεδρα και είναι παράλληλα στην έδρα (100) συνδέονται με τον a-άξονα μέσω δακτυλίων των τεσσάρων τετραέδρων.

2.5.2. Ιοντοεναλλακτική ικανότητα του μορντενίτη

Ο μορντενίτης έχει ιδιαίτερη ικανότητα να δεσμεύει ιόντα αμμωνίου αλλά και τοξικά μέταλλα όπως ίχνη χαλκού, ψευδάργυρος, κάδμιο, αρσενικό, μόλυβδο.

Ο Ames (1961) έδωσε την ακόλουθη σειρά επιλεκτικότητας :

$Cs^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ για τα αλκαλικά μέταλλα

$Ba^{+2} > Sr^{+2} > Ca^{+2} > Mg^{+2}$ για τις αλκαλικές γαίες

Ενώ ο Suzuki et al (1978) μελετώντας ισόθερμες ανταλλαγής κατιόντων σε αλκαλικά μέταλλα και αλκαλικές γαίες με συνθετικό μορντενίτη τύπου Na έδωσε μια γενική σειρά επιλεκτικότητας :

$Cs^+ > NH_4^+ \;\; K^+ \;\; H^+ > Ba^{+2} > Sr^{+2} \cong Ca^{+2} > Pb^{+2} > Mg^{+2}$

Επιπλέον μελέτες σε ισορροπία ανταλλαγής Na^+/ NH_4^+ , Pb^{+2} και Cd^+ σε φυσικούς μοντενίτες τύπου Na και NH_4 ήταν αμφίδρομες και ατελείς με το μορντενίτη τύπου Na να έχει υψηλότερη επιλεκτικότητα στα ιόντα Pb^{+2} έναντι του τύπου NH_4 (Townsend και Loizidou, 1987)

Έτσι ο μορντενίτης μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως φίλτρο για τη δέσμευση ιόντων αμμωνίας από νερά για τη περιβαλλοντική διατήρηση των νερών με την επεξεργασία των δημόσιων αγροτικών και βιομηχανικών αποβλήτων και νερών ποταμών. Ακόμα συντελεί βασικό ρόλο στον αερισμό των εγκαταστάσεων ιχθυοκαλλιέργειας και για τη μεταφορά ψαριών.

2.6. Ομάδα Κλινοπτιλόλιθου

Σχήμα 2.13 Μακροσκοπική εμφάνιση κλινοπτιλόλιθου

<u>Γενικά</u>

Ο κλινοπτιλόλιθος είναι ένα πυριτικό ορυκτό, και μάλιστα τεκτοπυριτικό, το οποίο ανήκει στην ομάδα των ζεολίθων και συγκεκριμένα στην οικογένεια του ευλανδίτη. Ο χημικός του τύπος είναι $(Na,K,Ca)_2\text{-}_3Al_3(Al,Si)_2Si_{13}O_{36}\cdot 12(H_2O)$, και το μοριακό βάρος 1,364.31gm

Η ονομασία του προέρχεται από τις ελληνικές λέξεις κλίνο (πλάγιος)-πτλιλό (πούπουλο) –λίθος(πέτρα) και εμφανίζεται συνήθως σε κοιλότητες, σε ρυόλιθους, σε ανδεσίτες και βασάλτες.

►Η κρυσταλλογραφία του κλινοπτιλολίθου έχει ως εξής:

- Κύριοι άξονες → a:b:c =0.9849:1:0.4129
- Διαστάσεις κελιών → a = 17.66, b = 17.93, c = 7.405, Z = 2; beta = 116.416° V = 2,099.93 Den(Calc)= 2.16
- Κρυσταλλογραφικό σύστημα → μονοκλινές-πρισματικό 2/m 2/m 2/m

►Φυσικά χαρακτηριστικά


- Σχισμός → τέλειος ως προς μια κατευθυνση παράλληλη προς το χαρακτηριστικό πινακοειδή έδρα [010]
- Χρώμα → άχρωμο, άσπρο, κόκκινο, ρόζ, καφετί
- Πυκνότητα → 2.1-2.2 με μέσο όρο 2.15
- Θραυσμός → ανώμαλος,
- Σκληρότητα → 3.5 - 4.0
- Λάμψη → γυάλινη προς μαργαριταρένια

►Άλλα χαρακτηριστικά

- Μπορεί να απορροφήσει σημαντική ποσότητα νερού μετά από ξήρανση και να το συγκρατήσει στη δομή του ακόμα και αν θερμανθεί κοντά σε θερμοκρασία που λιώνει το γυαλί.
- Associate minerals: ασβεστίτης, αραγωνίτης, εκτορίτης, χαλαζίας αποφυλλίτης, οπάλιος, σιδηροπυρίτης, αλίτης, μορντενίτης, ευλανδίτης,

χαβαζίτης, ανάλκιμο, εριονίτης, φερριερίτης, φιλλιπσίτης και άλλα άλατα του βορικού οξέος.

2.6.1 Χημισμός και δομή

Σύμφωνα με τους Mason και Sand (1960) ο κλινοπτιλόλιθος είναι ένας ζεόλιθος της ομάδας του ευλανδίτη με (Να + Κ) >Cα. Σύμφωνα με τον Mumpton (1960), κάθε ζεόλιθος από την ομάδα του ευλανδίτη πρέπει να ονομάζεται κλινοπτιλόλιθος, εάν η κρυσταλλική του δομή δεν καταστρέφεται μετά από θέρμανση στους 450^{O}C. Σε διαφορετική περίπτωση ονομάζεται ευλανδίτης. Επίσης ο Boles (1972), πρότεινε να ονομαστούν κλινοπτιλόλιθοι, οι ζεόλιθοι με λόγο (Si /Al) > 4 και ευλανδίτες, οι κλινοπτιλόλιθοι με λόγο (Si /Al) < 4.

Ο λόγος (Si /Al) ποικίλει από 2,7 για τον ευλανδίτη, έως 5,3 για τον κλινοπτιλόλιθο. Τόσο ο κλινοπτιλόλιθος, όσο και ο ευλανδίτης θεωρείται ότι έχουν την ίδια δομή, όμως ο κλινοπτιλόλιθος παρουσιάζει μεγαλύτερο ενδιαφέρον λόγω της θερμικής του σταθερότητας, (μεγαλύτερος λόγος (Si /Al) και κατά συνέπεια σταθερότερη δομή) και των μεγαλύτερων αποθεμάτων που υπάρχουν στη φύση.

Η δομή του κλινοπτιλόλιθου (σχήμα 2.15 α, β) περιέχει τριών ειδών κανάλια, τα οποία εντοπίζονται στην έδρα (010) plane. Δηλαδή:

1. Το Α κανάλι διαμορφώνεται από δακτυλίους των 10 τετραέδρων με άνοιγμα 3.0 x 7.6 $\overset{o}{A}$.
2. Το Β κανάλι διαμορφώνεται από δακτυλίους των 8 τετραέδρων με άνοιγμα 3.3 x 4.6 $\overset{o}{A}$.
3. Το C κανάλι διαμορφώνεται από δακτυλίους των 8 τετραέδρων με άνοιγμα 2.6 x 4.7 $\overset{o}{A}$.

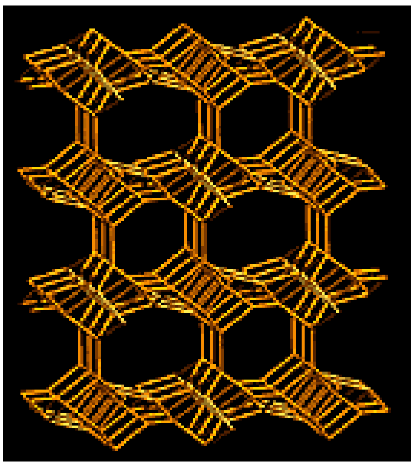
Τα κανάλια Α, Β βρίσκονται παράλληλα στο c- άξονα, ενώ το C κανάλι παράλληλο είτε στον a-άξονα είτε στη ζώνη [102].

Στα κανάλια που περιγράφτηκαν παραπάνω φιλοξενούνται τα ανταλλάξιμα κατιόντα της δομής του ζεόλιθου, δηλαδή τα κατιόντα τα οποία δεν συγκρατούνται από το πλέγμα του ζεόλιθου με ισχυρές δυνάμεις και είναι δυνατόν να ανταλλάσσονται με άλλα ιόντα. Τα κατιόντα προσροφώνται στο εσωτερικό των καναλιών των ζεολίθων ώστε να υπάρξει εξουδετέρωση του ελλείμματος φορτίου το οποίο παρουσιάζεται λόγω αντικατάστασης του Si από Al στα τετράεδρα του πλέγματος.

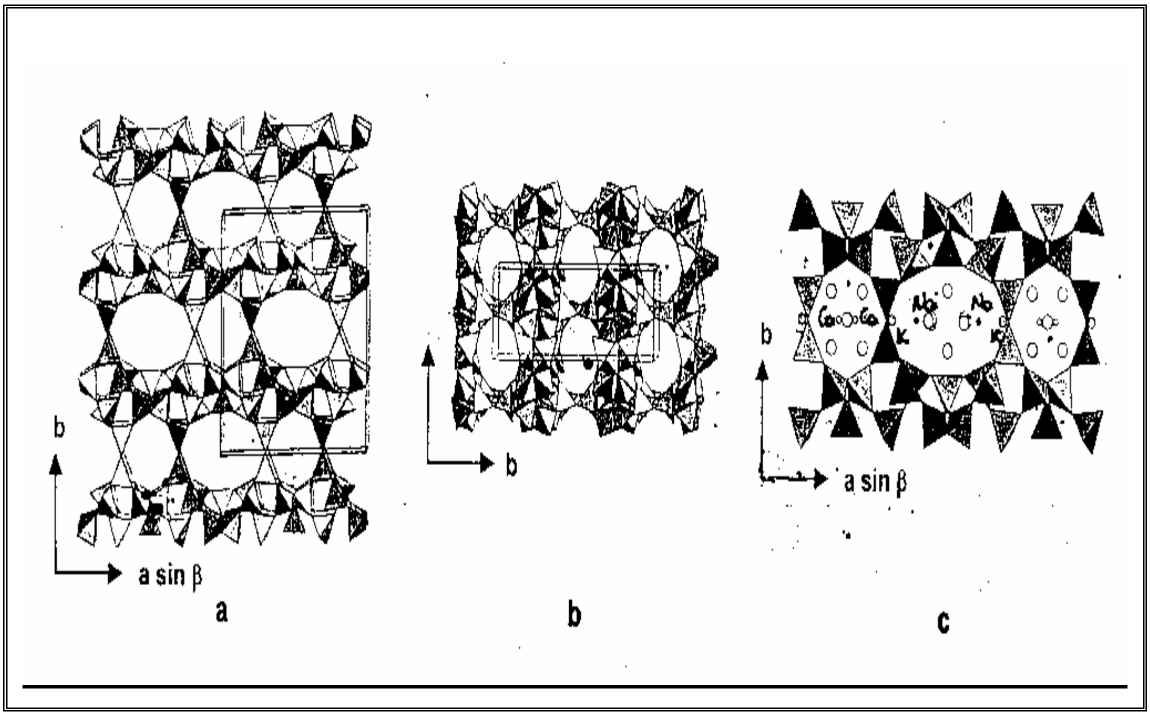
Έχει εξακριβωθεί ότι στα τα κανάλια υπάρχουν δύο κύρια κατιόντα και τουλάχιστον άλλα δύο χαμηλότερης ‘’ισχύς ‘’. Αυτές οι θέσεις καταλαμβάνονται από ιόντα Na^{+}, Ca^{+2}, K^{+} και Mg^{+2} με τα ιόντα K^{+} και Na^{+} να δεσπόζουν κοντά στη διακλάδωση των A, C καναλιών, ενώ ιόντα Ca^{+2} εντοπίζονται στο κανάλι B.

Συγκεκριμένα στο κανάλι A υπάρχουν κυρίως ιόντα Na^{+} και μερικές φορές ιόντα Ca^{+2}. Το κανάλι B περιέχει μόνο ιόντα Ca^{+2} και τέλος στο κανάλι C υπάρχουν ιόντα Na^{+} κοντά στο κέντρο του, ενώ ιόντα K^{+} υπάρχουν και κοντα και στο κέντρο του καναλιού. (σχήμα 2.15 α).

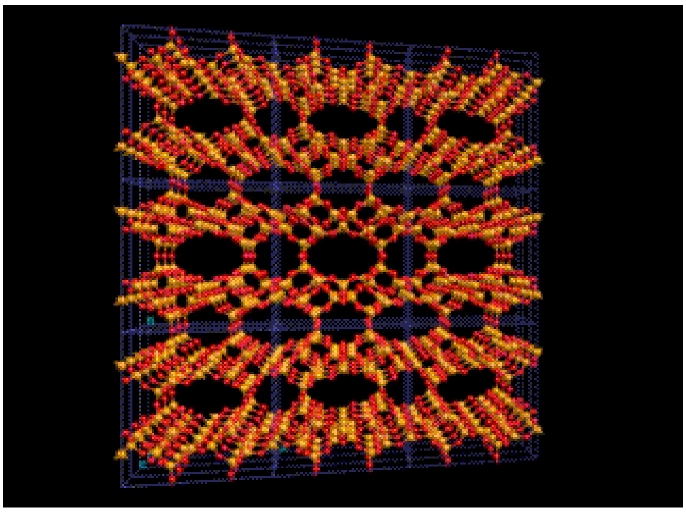
Ιόντα $K^{+,}$ Na^{+} και Ca^{+2} βρίσκονται στο (010) mirror plane και οι θέσεις τους καθορίζονται από δεσμούς μεταξύ των παραπάνω ιόντων με οξυγόνα και μόρια νερού. Σε εκλέπτυνση δομής φαίνεται η θέση των ιόντων Na^{+}να καθορίζεται από εννιά δεσμούς, τέσσερις των οξυγόνων και πέντε των μορίων νερού, ενώ η θέση των κατιόντων Ca^{+2} και K^{+} καθορίζεται από οχτώ δεσμούς , τέσσερις των οξυγόνων και τέσσερις των μορίων νερού(Gunter et al 1994). Ιόντα Mg^{+} βρίσκονται στο κέντρο του A καναλιού δεσμευμένο από έξι μόρια νερού (Koyama και Takeuchi 1977, Sugiyama και Takeuchi 1986, Armbruster 1993).



Σχήμα 2.14 Κάθετη τομή στον κρυσταλλογραφικό άξονα c (001),όπου φαίνονται και τα κανάλια των 10 και 8 τετραέδρων.



Σχήμα 2.15 Προβολή της κρυσταλλικής δομής του ευλανδίτη a) κατά του άξονα c, b) του επιπέδου (100) και c) του επιπέδου (001). Εδώ διακρίνονται τα διαφορετικά κατιόντα καθώς και τα μόρια του νερού που καταλαμβάνονται στα αντίστοιχα κανάλια. Συγκεκριμένα τα μαύρα μικρά στίγματα χαρακτηρίζουν τις θέσεις, τις οποίες καταλαμβάνονται από ιόντα Na^{+}, ενώ τα μεγάλα γκρί κατιόντα εμφανίζονται σε μικρότερη συχνότητα και είναι συνήθως ιόντα K^{+}. Τέλος στα μικρότερα κυκλικά κανάλια B τα κατιόντα είναι ιόντα Ca^{+2}.



Σχήμα 2.16 Τρισδιάστατη παρουσίαση της δομής του κλινοπτιλόλιθου

2.6.3 Ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου.

Εξαιτίας της ικανότητας του κλινοπτιλόλιθου να απομακρύνει επιλεκτικά το καίσιο από τα ραδιενεργά απόβλητα, έχει δοθεί μεγάλη σημασία στη μελέτη του συγκεκριμένου ζεόλιθου.

Οι Ames και Mercer (1962), έδωσαν την παρακάτω σειρά επιλεκτικότητας, κατά την ιοντοεναλλαγή, για τον κλινοπτιλόλιθο:

Cs > K > Sr = Ba > Ca > Na >> Li

Επίσης ο Chelishchev et al (1973), έδωσε την σειρά επιλεκτικότητας:
Cs>Rb>K>Na> Sn>Li> και Pb> Ag > Cd $\cong$ Zη $\cong$ Cu >

Ο Ames(1959, 1960) απέδειξε ότι τόσο το Cs^{137} , όσο και το Sr , μπορούν επιλεκτικά να απομακρυνθούν από ραδιενεργά απόβλητα με τη χρήση κλινοπτιλόλιθου, ακόμα και στην περίπτωση που υπάρχουν άλλα ανταγωνιστικά κατιόντα και μάλιστα σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις.

Ένα πλεονέκτημα των ζεολίθων έναντι των οργανικών ρητινών είναι ότι παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντοχή στην υποβάθμιση τους από τη δράση της ραδιενεργούς ακτινοβολίας.

Οι Ames (1967) και Mercer et al (1969) απέδειξαν την ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου στην απομάκρυνση ιόντων αμμωνίου από απόβλητα δημοτικών υπονόμων. Η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του κλινοπτιλόλιθου είναι μεγαλύτερη όταν το ιόν που αντικαθίσταται είναι σε χαμηλή συγκέντρωση. Επίσης ο κλινοπτιλόλιθος , εκτός από μοριακό φίλτρο, μπορεί να χρησιμοποιηθεί και σαν ιοντικό φίλτρο στην περίπτωση της ιοντοεναλλαγής αλκαλίων με ιόντα αλκιλαμμωνίου. Έτσι παρατηρείται πλήρης αντικατάσταση των ιόντων Na^+ από ιόντα μεθυλαμμωνίου διότι το μέγεθος των ιόντων του μεθυλαμμωνίου είναι τόσο μικρό, που του επιτρέπει να περάσει και από το δακτύλιο των 8 τετραέδρων και από το δακτύλιο των 10 τετραέδρων.

2.7. Φυσικές ιδιότητες ζεολίθων

• <u>Χρώμα</u>

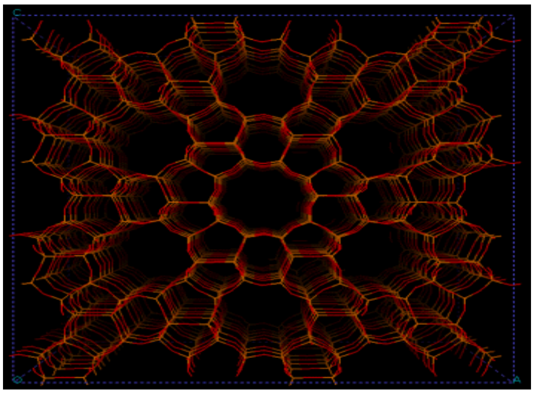
Οι καθαροί ζεόλιθοι είναι άχρωμοι. Κάποια είδη ζεολίθων μπορεί να είναι έγχρωμα λόγω της παρουσίας οξειδίων του σιδήρου ή παρόμοιων ακαθαρσιών.

• <u>Χαμηλή πυκνότητα</u>

Οι πυκνότητες των ζεολίθων κυμαίνονται γενικά μεταξύ 2 και 2,3 gr/cm3. Η ιοντοεναλλαγή αλλάζει την πυκνότητα, η οποία αρχικά εξαρτάται από τη βασική δομή του πλέγματος, δηλαδή από το πόσο ανοιχτό είναι το πλέγμα και από τον κενό του όγκο. Για παράδειγμα, οι ζεόλιθοι που είναι πλούσιοι σε βάριο έχουν υψηλότερες πυκνότητες από 2,5 gr/cm3 και φτάνουν μέχρι και 2,8 gr/cm3.

• <u>Πορώδες</u>

Σήμερα οι ζεόλιθοι περιλαμβάνουν περισσότερες από 100 διαφορετικές δομές, με κοινή τους ιδιότητα το πορώδες. Το πορώδες είναι πολύ σημαντικό για δύο λόγους. Πρώτον, η πορώδης δομή από μόνη της επιτρέπει στους ζεολίθους να χρησιμοποιούνται ως μοριακά φίλτρα και να δρουν επιλεκτικά στις χημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό της δομής. Το μέγεθος των πόρων κυμαίνεται μεταξύ 0,25 και 0,8 nm. Στα μόρια που είναι πολύ μεγάλα για να διαχυθούν στους πόρους εμποδίζεται η είσοδος, ενώ μόρια που έχουν κινητική διάμετρο μικρότερη από το μέγεθος των πόρων διαχέονται στους πόρους, προσροφώνται και κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες είναι δυνατόν να υποβληθούν σε καταλυτικές αντιδράσεις. Ένα παράδειγμα αποτελεί ο διαχωρισμός ευθείων και διακλαδισμένων αλυσίδων υδρογονανθράκων για να αυξηθεί ο αριθμός των οκτανίων στη βενζίνη. .Δεύτερον, η ύπαρξη των πόρων δημιουργεί πολύ μεγάλη εσωτερική επιφάνεια, η οποία σε ένα γραμμάριο τυπικού ζεόλιθου μπορεί να φτάνει έως και αρκετές εκατοντάδες τετραγωνικά μέτρα. Εφόσον οι χημικές αντιδράσεις απαιτούν επαφή μεταξύ των αντιδρώντων, η μεγάλη ειδική επιφάνεια είναι μια πολύ επιθυμητή ιδιότητα.



Σχήμα 2.17 Πορώδη δομή ζεολίθου.

• <u>Ιδιότητες ανταλλαγής κατιόντων</u>

Η εισαγωγή του αργιλίου στο πλέγμα του ζεολίθου παράγει ιοντοεναλλακτικές ιδιότητες. Ιόντα που απαντούν σε διαλύματα μπορούν να ανταλλαγούν με ιόντα στο πλέγμα του ζεολίθου. Τα ιόντα αυτά μπορούν να είναι μονοσθενή, δισθενή ή τρισθενή.

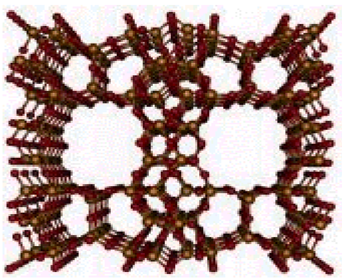
• <u>Καταλυτικές ιδιότητες</u>

Μαζί με την εκλεκτική κατάλυση μεγέθους και σχήματος (οι δίαυλοι και τα κενά έχουν εξαιρετική ομοιομορφία μεγέθους και σχήματος), η παραγωγή όξινων θέσεων μέσα στους πόρους των ζεολίθων προκαλεί μια υψηλής απόδοσης κατάλυση σε στερεό υπόστρωμα. Η ισόμορφη υποκατάσταση του πυριτίου από το αργίλιο μέσα στο τετράεδρο Τ προκαλεί ένα έλλειμμα φορτίου, διότι το αργίλιο έχει μικρότερο σθένος από το πυρίτιο και πρέπει να αποκατασταθεί η ουδετερότητα. Αυτό επιτυγχάνεται με δύο τρόπους:

1. Το μήκος του δεσμού Al-O γίνεται ελαφρά μεγαλύτερο
2. Μία θέση είναι διαθέσιμη για ένα κατιόν που θα εξισορροπήσει το πλεονάζον αρνητικό φορτίο

Στους φυσικούς ζεολίθους το πλεονάζον αρνητικό φορτίο εξισορροπείται με οποιοδήποτε ιόν είναι παρόν στο γύρω περιβάλλον, π.χ. K+, Na+, Ca2+ και Mg2+. Ο τύπος αυτού του ιόντος παίζει σημαντικό ρόλο στη χρήση του ζεολίθου. Στη συνέχεια η αντικατάσταση ενός κατιόντος με ένα πρωτόνιο με υδροθερμική επεξεργασία δημιουργεί μία όξινη θέση και μια υδροξυλομάδα στη γέφυρα του οξυγόνου. Η σχηματιζόμενη όξινη θέση συμπεριφέρεται σαν κλασικός δότης πρωτονίων (τύπος Brönstedt). Οι όξινες θέσεις σε συνδυασμό με την υψηλή εκλεκτικότητα που προκύπτει από την εκλεκτικότητα σχήματος των διαύλων και την υψηλή εσωτερική επιφάνεια καταστούν τους ζεολίθους ιδανικούς βιομηχανικούς καταλύτες. Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην επεξεργασία υδρογονανθράκων, όπως στη διάσπαση ναφθενίων ή στον ισομερισμό. Κατά τις αντιδράσεις ανθρακικό υλικό, γνωστό σαν κοκ εναποτίθεται στον ζεόλιθο και μειώνει την ενεργότητα και την επιλεκτικότητά του. Το κοκ που αποτίθεται, όχι μόνο καλύπτει τις όξινες θέσεις του καταλύτη, αλλά φράσσει και τους πόρους του, εμποδίζοντας τα αντιδρώντα να προσεγγίσουν τις όξινες θέσεις, οδηγώντας σε μείωση του προφανούς ρυθμού αντίδρασης.

Σε αρχικά στάδια αντιδράσεων πρέπει να εστιαστεί κανείς για να κατανοηθεί πώς μπορεί να τροποποιηθεί η δομή κι η ενεργότητα του ζεολίθου, ώστε να αυξηθεί η καταλυτική επίδρασή τους, γεγονός το οποίο είναι ένα σημαντικό οικονομικό βήμα για τη βιομηχανία.



Σχήμα 2.18 Συνθετικοί ζεόλιθοι με μεγαλύτερους πόρους έτσι ώστε να έχουμε καλύτερα αποτελέσματα στην κατάλυση.

• <u>Ηλεκτρική αγωγιμότητα</u>

• <u>Υψηλός βαθμός ενυδάτωσης/αφυδάτωσης</u>

Γενικά κατά την αφυδάτωση, παρά το μεγάλο όγκο διαύλων που προκύπτει, διατηρείται σταθερή η κρυσταλλική δομή και γι’ αυτό επικρατεί ομοιομορφία στο μέγεθος των μοριακών διαύλων στους αφυδατωμένους κρυστάλλους των ζεολίθων. Τα μόρια του νερού στους διαύλους των ζεολίθων δημιουργούν δεσμούς με τα ανταλλάξιμα κατιόντα με δυνάμεις διπόλων. Το νερό από τους διαύλους μπορεί να απομακρυνθεί με θερμική επεξεργασία, η οποία συχνά αποκαλείται θερμική ενεργοποίηση ή αφυδάτωση. Η διεργασία αφυδάτωσης είναι εξισορροπιστική και εξαρτάται από τη θερμοκρασία και τη μερική πίεση του νερού. Η καμπύλη αφυδάτωσης (απώλεια νερού – θερμοκρασία σε σταθερή πίεση) δίνει πληροφορίες για την κατάσταση του νερού στο ζεόλιθο. Οι ζεόλιθοι με μεγάλους πόρους δίνουν μεγάλο εύρος θερμοκρασιών αφυδάτωσης ξεκινώντας από θερμοκρασία δωματίου, ενώ οι ζεόλιθοι με μικρούς πόρους δίνουν στενές και πιο ευδιάκριτες καμπύλες με έναρξη της αφυδάτωσης σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Το ολικό περιεχόμενο νερό στην κορεσμένη κατάσταση και ο χαρακτήρας της αφυδάτωσης εξαρτάται μόνο από τον τύπο του πλέγματος του ζεολίθου και από το κατιονικό του περιεχόμενο. Κατά τη διαδικασία της αφυδάτωσης τα πλέγματα κάποιων ζεολίθων μεταβάλλονται (π.χ. ευλανδίτης) κι αν παρατηρηθούν τέτοιες αλλαγές η ικανότητα του ανάστροφου κορεσμού σε νερό (εφυδάτωση) χάνεται μόνιμα. Γι' αυτό κάποιοι τύποι ζεολίθων θεωρούνται σταθεροί σε θερμοκρασιακές μεταβολές και η θερμοκρασία καταστροφής του πλέγματος θεωρείται ως η θερμική σταθερότητά τους. Οι σταθεροί αφυδατωμένοι ζεόλιθοι είναι εξαίρετα υδατοαπορροφητικά υλικά, ειδικά σε χαμηλές μερικές πιέσεις υδρατμών, και χρησιμοποιούνται σαν ξηραντικά υλικά σε διάφορες βιομηχανικές διεργασίες. Έχουν τη δυνατότητα προσρόφησης κι άλλων αερίων και ατμών. (Kavadas, 2002, Roskill, 1990, Breck, 1974, UMIST-Centre for Microporous Materials)

2.8. Χρήσεις φυσικών ζεολίθων

Με σειρά σπουδαιότητας γίνεται αναφορά στις τελικές χρήσεις των φυσικών ζεολίθων (Roskill, 1990):

1. <u>Δομικοί λίθοι</u>

Αφυαλωμένη ηφαιστειακή τέφρα και τροποποιημένοι τόφφοι χρησιμοποιούνταν για πάνω από 2.000 χρόνια σα δομικοί λίθοι, αλλά μόνο στα τελευταία 40 χρόνια αναγνωρίστηκε το περιεχόμενό τους σε ζεολίθους. Οι ζεολιθικοί τόφφοι γενικά χαρακτηρίζονται από χαμηλές πυκνότητες, υψηλό πορώδες και ομοιογενείς κλειστές δομές. Είναι ελαφριοί και κόβονται ή πριονίζονται εύκολα για δομικές ύλες. Η παραγωγή ζεολίθων ως δομικά υλικά στην Κίνα τα τελευταία χρόνια ανέρχεται σε 2,5 εκατομμύρια τόνους/έτος (Μάραντος, 2004).

2. <u>Ποζολανικά τσιμέντα και σκυροδέματα</u>

Πρώτοι οι αρχαίοι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν ποζολανική πρώτη ύλη από μια περιοχή με κίτρινους τόφφους κοντά στην περιοχή Pozzuoli για την κατασκευή δημόσιων δρόμων και κτιρίων. Κατά την ίδια περίοδο τόφφοι από άλλα σημεία της Ιταλίας και της Γερμανίας εξορρύσσονταν από τους Ρωμαίους για παραγωγή τσιμέντου σε όλη την Ευρώπη. Οι ακριβείς αντιδράσεις των ζεολίθων στις ποζολάνες δεν είναι πλήρως κατανοητές, αλλά φαίνεται ότι το υψηλό περιεχόμενο σε ζεολίθους τους επιτρέπει την ένωση με τον ελεύθερο ασβέστη που παράγεται κατά την πήξη του σκυροδέματος, η οποία επιτυγχάνεται μέσω της ουδετεροποίησης του ασβέστη. Σκυροδέματα από ποζολάνες φαίνονται να έχουν την ίδια τουλάχιστον αντοχή με τα τσιμέντα Portland, αν και το περιεχόμενο σε αλκάλια σε κάποιους τόφφους μπορεί να δώσει αυξημένη τάση για αντίδραση μεταξύ αλκαλίων και αδρανών. Οι ζεολιθικές ποζολάνες έχουν σημαντικές εφαρμογές στα υδραυλικά τσιμέντα, όπου το τελικό σκυρόδεμα πρέπει να αντέχει σε συνεχή διάβρωση από υπόγεια νερά.

3. <u>Ελαφριά αδρανή</u>

Το 1970 τόφφοι πλούσιοι σε κλινοπτιλόλιθο στην πρώην Γιουγκοσλαβία με θέρμανσή τους στους 1200-14000 C έδωσαν ελαφριά αδρανή με χαμηλές πυκνότητες και υψηλά πορώδη. Αυτά τα χαρακτηριστικά πιστεύεται ότι αποκτήθηκαν λόγω του υψηλού περιεχομένου των τόφφων σε νερό. Η τρέχουσα κατάσταση δεν είναι γνωστή κι ούτε σε ποιο βαθμό αναπτύχθηκαν βιομηχανίες που στηρίχθηκαν σε αυτή τη διεργασία.

4. <u>Πληρωτικά στη βιομηχανία χάρτου</u>

Λόγω της υψηλής λευκότητάς του και της απουσίας πιο παραδοσιακών πληρωτικών χαρτιού, όπως είναι ο καολίνης, στην Ιαπωνία ο κλινοπτιλόλιθος βρίσκει εφαρμογή σαν πληρωτικό στη χαρτοβιομηχανία. Λειοτρίβηση του κλινοπτιλόλιθου και στη συνέχεια διαχωρισμός του με κυκλώνα αποδίδει ένα μαλακό υλικό, του οποίου οι κόκκοι έχουν διάμετρο 10 μm, δείκτη τριβής μικρότερο από 3% και μια φωτεινότητα γύρω στο 80, σχετικά με την πρότυπη μαγνησία (MgO). Το χαρτί που πληρώνεται με κλινοπτιλόλιθο είναι πιο ογκώδες, αδιαφανές, ευκολότερο στην κοπή και λιγότερο ευάλωτο στις κηλιδώσεις από μελάνι, αν συγκριθεί με χαρτί πληρωμένο με αργίλους.

5. <u>Χρήσεις εξαρτώμενες από τις ιδιότητες ιοντοεναλλαγής</u>

• Ιχθυοκαλλιέργειες

Στις ιχθυοκαλλιέργειες αν κι η διατήρηση της υγείας των πληθυσμών ψαριών είναι συχνά δύσκολη, έχει μεγάλη οικονομική κι εμπορική σημασία. Ιόντα αμμωνίου παράγονται σαν φυσικά παραπροϊόντα κι είναι επιβλαβή για τα ψάρια ακόμα και σε μικρές συγκεντρώσεις. Οι φυσικοί ζεόλιθοι και ιδιαίτερα ο κλινοπτιλόλιθος έχουν αποδειχθεί αποτελεσματικοί στην απομάκρυνση του αμμωνίου σε συστήματα κυκλοφορούντος νερού. Τέτοια συστήματα προτιμώνται, εφόσον ο έλεγχος της θερμοκρασίας γίνεται ευκολότερα και πηγές αρρώστιας ή μόλυνσης μπορούν να εξαιρεθούν. Επίσης, οι ζεόλιθοι είναι χρήσιμοι και για τη μεταφορά των ψαριών. Για παράδειγμα, ένα σύστημα βασισμένο σε μορντενίτη χρησιμοποιείται για τον αερισμό των εγκαταστάσεων ιχθυοκαλλιέργειας και για τη μεταφορά των ψαριών.

• Αγροκαλλιέργειες

Χώρες σε τροπικά γεωγραφικά πλάτη δέχονται συχνά ισχυρές νεροποντές και υψηλές θερμοκρασίες κατά τη διάρκεια του χρόνου. Κατά συνέπεια τα εδάφη τους παρουσιάζουν έλλειψη θρεπτικών για τα φυτά συστατικών, είναι ισχυρά αποσαθρωμένα και όξινα, και έχουν μικρή ικανότητα να συγκρατούν λιπάσματα σε μορφή εύκολα απορροφήσιμη από τα φυτά. Τα εδάφη βελτιώνονται με την προσθήκη πετρωμάτων πλούσιων σε ζεολίθους. Στην Ιαπωνία, οι ιδιότητες ιοντοεναλλαγής των ζεολίθων βοηθούν τα εδάφη να διατηρούν σημαντικά στοιχεία, όπως κάλιο και άζωτο. Ωστόσο, σε εδάφη πιο αργιλικά από της Ιαπωνίας το όφελος είναι πολύ μικρότερο. Οι ιδιότητες συγκράτησης του νερού επίσης βοηθούν στην παρεμπόδιση της εκχύλισης των πολύτιμων συστατικών των λιπασμάτων και στην απομάκρυνση της υγρασίας του αέρα σε περιοχές χαμηλής υγρασίας. Οι ζεόλιθοι, όταν χρησιμοποιούνται σε συνδυασμό με λασπώδεις εναποθέσεις αποβλήτων ή άλατα του αμμωνίου, δρουν σαν ελεγκτές της απελευθέρωσης του αζώτου, ώστε να είναι διαθέσιμο για μεγαλύτερη χρονική περίοδο. Επίσης, έχει δειχθεί ότι καθιστούν πιο διαθέσιμο το φωσφόρο στα φυτά και ειδικά ο κλινοπτιλόλιθος είναι αποτελεσματικός σαν μεταφορέας εντομοκτόνων και μυκητοκτόνων.

• Απορρυπαντικά

Ο κλινοπτιλόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε απορρυπαντικά για πλυντήρια για να μαλακώνει το νερό μέσω ιοντοεναλλαγής. Μπορεί επίσης να προσροφά μόρια βρωμιάς, χνούδια και ίνες και απομακρύνει λεκέδες από τα υφάσματα. Ωστόσο, αυτή η εφαρμογή είναι ελάχιστα χρησιμοποιούμενη, καθώς πολλές βιομηχανίες έχουν αναπτύξει εναλλακτικά συνθετικά, όπως ο ζεόλιθος-Α.

• Επεξεργασία νερού

Οι φυσικοί ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται στην περιβαλλοντική διατήρηση των νερών, με την επεξεργασία των δημοσίων, αγροτικών και βιομηχανικών υδάτινων αποβλήτων και νερών ποταμών. Κάποιες προχωρημένες μέθοδοι επεξεργασίας στις ΗΠΑ μείωσαν με χρήση ζεολίθων τη συγκέντρωση του αμμωνίου από 15 σε 2 ppm. Ο ζεόλιθος μπορεί να αναγεννηθεί με αλατόνερο και η ανακτώμενη αμμωνία χρησιμοποιείται σαν λίπασμα. Αποτελεί ειρωνεία το γεγονός ότι το επίπεδο μείωσης είναι πολύ καλύτερο από αυτό που απαιτείται από την Αμερικάνικη Εταιρεία Περιβαλλοντικής Προστασίας (EPA) και γι' αυτό χρησιμοποιούνται φθηνότερες και λιγότερο αποτελεσματικές μέθοδοι.

Στην Ιαπωνία, νερά από κοπριές χοίρων διέρχονται από φίλτρο μορντενίτη, το οποίο δεσμεύει ιόντα αμμωνίου και το περισσότερο αιωρούμενο στερεό υλικό για βελτίωση της διαφάνειας των νερών. Στη συνέχεια, οι ζεόλιθοι αυτοί χρησιμοποιούνται σα λίπασμα σε καλλιέργειες ρυζιού.

Στη Νότια Αφρική χρησιμοποιούν ζεολίθους για τον καθαρισμό της απορροής ορυχείων περλίτη, όπου περιέχεται αμμωνία από τη χρήση εκρηκτικών. Με αυτόν τον τρόπο αποφεύγεται η διάβρωση των μεταλλικών στελεχών του υπόγειου εξοπλισμού. Σε μικρότερη κλίμακα χρησιμοποιούνται για απομάκρυνση αμμωνίας από συσκευές αιμοκάθαρσης νεφρών.

• Απομάκρυνση βαρέων μετάλλων

Ίχνη χαλκού και ψευδαργύρου προστίθενται στην τροφή των χοίρων (ο χαλκός βοηθά στην αύξηση βάρους κι ο ψευδάργυρος αντισταθμίζει την τοξικότητα του χαλκού). Μόνο 5-10% αυτών των ποσοτήτων κατακρατείται από τα ζώα και το υπόλοιπο αποβάλλεται. Μέσω της κοπριάς που χρησιμοποιείται σα λίπασμα, τα στοιχεία αυτά συγκεντρώνονται στις σοδειές για ανθρώπινη κατανάλωση. Οι ιοντοεναλλακτικές ιδιότητες του ζεολίθου λειτουργούν σαν παγίδες για τα ανεπιθύμητα μέταλλα και τα εμποδίζουν να εισέλθουν στην τροφική αλυσίδα. Άλλα, επίσης τοξικά μέταλλα, όπως το κάδμιο, το αρσενικό κι ο μόλυβδος, μπορούν να απομακρυνθούν ή να μειωθούν οι συγκεντρώσεις τους. Η διεργασία παρέχει την προοπτική για ανάκτηση των μετάλλων.

• Διαχείριση ραδιενεργών αποβλήτων

Ο κλινοπτιλόλιθος και ο χαμπαζίτης χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση των ραδιενεργών ιόντων καισίου και στροντίου από υψηλού επιπέδου ραδιενεργά απόβλητα στις ΗΠΑ. Έτσι οι φυσικοί ζεόλιθοι εξαιτίας της ικανότητας τους να απομακρύνουν επιλεκτικά ραδιενεργά στοιχεία, όπως Sr^{90}, Cs^{137}, Co^{60}, Ca^{45}, και Cr^{51} ακόμα και αν αυτά βρίσκονται σε πολύ υψηλές συγκεντρώσεις, διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο σε παγκόσμιο επίπεδο, για την απομάκρυνση τέτοιων στοιχείων από το περιβάλλον. Για αυτή την εφαρμογή, η χρήση φυσικών ζεολίθων υπερτερεί έναντι της χρήσης οργανικών ρητινών, εξαιτίας του χαμηλού εμπορικού τους κόστους αλλά και της ανθεκτικότητας που παρουσιάζουν από την υποβάθμιση εξαιτίας της ραδιενέργειας.

Άλλη εφαρμογή του κλινοπτιλόλιθου είναι η παρεμπόδιση των σοδειών να απορροφήσουν ραδιενεργό καίσιο από μολυσμένα εδάφη σε περιοχές όπου γίνονται δοκιμές πυρηνικών όπλων. Επίσης, μετά το ατύχημα στο Chernobyl, μορντενίτης αναμεμειγμένος με παραφίνη χρησιμοποιείται για να απολυμάνει ζώα που μολυνθήκαν από ζωοτροφές μολυσμένες με ραδιενεργά στοιχεία.

Τέλος, λιγότερο βέβαιο είναι αν οι ζεόλιθοι δρουν σαν φράγμα για ραδιενεργά απόβλητα, περιορίζοντας τα ραδιενεργά στοιχεία κι επιτρέποντας στο καθαρό νερό να διέρχεται μέσα από αυτούς.

•Επεξεργασία αστικών λυμάτων

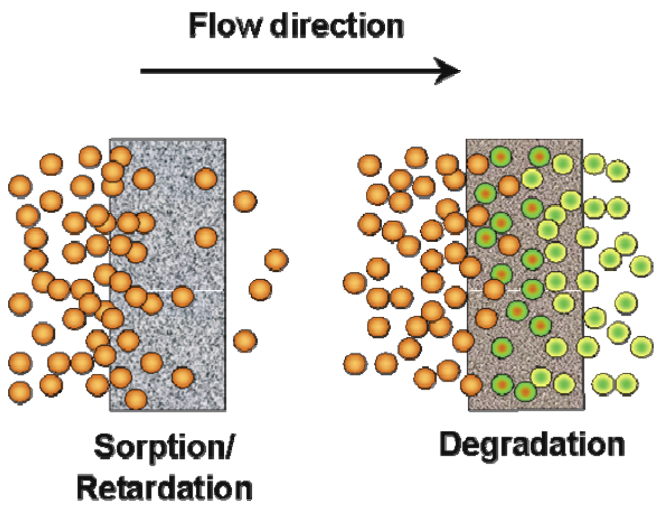
Έρευνες έχουν δείξει ότι ο κλινοπτιλόλιθος παρουσιάζει υψηλή επιλεκτικότητα για τα ιόντα αμμωνίου και μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην απομάκρυνση αζώτου από αστικά λύματα. Επίσης σημαντική είναι η χρήση του στην απομάκρυνση ιόντων αμμωνίου από το θαλασσινό νερό. Τα ιόντα αυτά είναι τοξικά για τους μικροοργανισμούς που ζουν στη θάλασσα, καθώς προκαλούν ευτροφισμό στις θάλασσες και τις λίμνες καθιστώντας τα περιβάλλοντα αυτά μη βιώσιμα για τους διάφορους οργανισμούς.

•Επεξεργασία αγροτικών λυμάτων

Εκτός από τη ρύπανση που παρατηρείται από τα αστικά λύματα υπάρχει και η ρύπανση που προκαλείται από την απορροή λόγω της άρδευσης και την διαρροή υγρών αποβλήτων από εγκαταστάσεις επεξεργασίας τροφίμων. Τα παραπάνω επιβαρύνουν το περιβάλλον με μεγάλες ποσότητες αζώτου, το οποίο διαφεύγει στον υδροφόρο ορίζοντα, με αρνητικές συνέπειες για το περιβάλλον. Ο κλινοπτιλόλιθος παρουσιάζεται ιδιαίτερα αποτελεσματικός, αφού όχι μόνο μπορεί και συγκρατεί τα ιόντα του αμμωνίου στο εσωτερικό της δομής του, αλλά ταυτόχρονα τα διατηρεί στο εσωτερικό της δομής του και τα προσφέρει σαν λίπασμα στα φυτά.

6. Χρήσεις εξαρτώμενες από προσροφητικές ιδιότητες

Η εσωτερική δομή των πλεγμάτων των ζεολίθων είναι ισχυρά υδροφιλική και δημιουργεί ισχυρή έλξη για μόρια νερού. Γι' αυτό το λόγο, οι περισσότερες προσροφητικές εφαρμογές απαιτούν πρώτα την αφυδάτωση του ζεολίθου είτε με θέρμανση είτε με επεξεργασία υπό κενό πριν τη χρήση.



Σχήμα 2.29 Αποτυπώνεται σχηματικά η πορεία της προσρόφησης

• Ξήρανση

Οι ζεόλιθοι έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα αποτελεσματικοί στο έλεγχο των επιπέδων υγρασίας σε χαμηλά πλαίσια υγρασίας, σε σχέση με το διοξείδιο του πυριτίου και τις γέλες αλουμίνας. Επίσης, απομακρύνουν νερό σε ποσοστό μέχρι και 20% σε διεργασίες συνεχούς ροής.

• Ηλιακή θέρμανση/ψύξη

Προγράμματα ηλιακής θέρμανσης συχνά αποτυγχάνουν λόγω έλλειψης ενός αποτελεσματικού εναλλάκτη θερμότητας. Ο κλινοπτιλόλιθος κι ο χαμπαζίτης χρησιμοποιούνται σε συστήματα κλιματισμού αέρα με ηλιακή ενέργεια και σε συστήματα θέρμανσης νερού. Οι προσροφητικές ιδιότητες των ζεολίθων οδηγούν σε ικανότητες ψύξης μμεγαλύτερες από 50%: ο ζεόλιθος αφυδατώνεται τη μέρα και ενυδατώνεται τη νύχτα κι έτσι εναλλάσσει μμερικές εκατοντάδες Btu/pound ζεολίθου, ικανά να ψύξουν ένα μικρό κτίριο. Η χρήση των ζεολίθων για ψύξη είναι πολλαπλά υποσχόμενη και για συντήρηση φαγητού. Ήδη χρησιμοποιείται στην Αφρική, όπου η ηλεκτρική ενέργεια παρουσιάζει έλλειψη.

• Βιομηχανικός διαχωρισμός και καθαρισμός αερίων

Οι προσροφητικές ιδιότητες των ζεολίθων μμπορούν να χρησιμοποιηθούν για την εκλεκτική απομάκρυνση κάποιων αερίων από σύνθετες βιομηχανικές συνεχείς ροές αερίων. Ο χαμπαζίτης αναβαθμίζει αποτελεσματικά το μεθάνιο απομακρύνοντας νερό, διοξείδιο του άνθρακα και διοξείδιο του θείου, και είναι επίσης κατάλληλος για την απομάκρυνση υδροχλωρικού οξέος από συνεχείς ροές υδρογόνου. Ο μορντενίτης έχει χρησιμοποιηθεί στη βιομηχανία για να προσροφά εκλεκτικά άζωτο σε μονάδες προσρόφησης υπό πίεση (λόγω κυκλικής κίνησης του αερίου) για την παραγωγή εμπλουτισμένου αέρα, ο οποίος περιέχει περίπου 70% οξυγόνο. Από τέτοιες μονάδες παράγεται και άζωτο.

• Έλεγχος οσμών

Οι οσμές που σχετίζονται με ζώα που κρατώνται ή εκτρέφονται σε κλειστούς χώρους είναι δυσάρεστες για τους ανθρώπους που εργάζονται εκεί και βλαβερές για την υγεία των ζώων. Οι αναθυμιάσεις από αμμωνία και υδρόθειο οδηγούν συχνά σε αναπνευστικές ασθένειες. Οι ζεόλιθοι είναι αποτελεσματικοί στη βελτίωση της ατμόσφαιρας σε στάβλους, ποιμνιοστάσια και ορνιθοτροφεία.

• Καθαρισμός πετρελαιοκηλίδων

Σημαντική είναι η χρήση ζεολίθων και στο καθαρισμό θαλασσών από πετρελαιοκηλίδες. Οι Miki et al (1974) κατασκεύασαν ένα μίγμα που αποτελούνταν από ενεργό ζεόλιθο, διογκωμένο περλίτη, ανθρακικό νάτριο ταρταρικό οξύ και ένα συνθετικό υλικό που αποτελείτο από 20% διάλυμα μεθυλοσιλοξάνης. Το μίγμα αυτό τοποθετήθηκε στην επιφάνεια της θάλασσας. Επειδή αυτό το υλικό είχε μικρό ειδικό βάρος κατάφερε να επιπλεύσει στην επιφάνεια της θάλασσας για παραπάνω από 200 ώρες και να προσροφήσει το πετρέλαιο από την επιφάνεια της θάλασσας.

• Παραγωγή οξυγόνου

Η μόλυνση του αέρα και του νερού μπορεί να προκληθεί από την απουσία κάποιων στοιχείων και ένα από αυτά είναι και το οξυγόνο. Η έλλειψη οξυγόνου σε κλειστούς χώρους δημιουργεί περιβάλλον ακατάλληλο. Το πρόβλημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί με τη χρήση ζεολίθων. Οι ζεόλιθοι εξαιτίας της ικανότητας τους να προσροφούν αέρια μπορούν να δεσμεύσουν νιτρώδη αέρια, παράγοντας στη συνέχεια αέρια που περιέχουν έως και 95% οξυγόνο.

• Αεριοποίηση γαιανθράκων

Εξαιτίας της ικανότητας τους να προσροφούν CO_2 από την καύση γαιανθράκων, οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν κατά την αεριοποίηση γαιανθράκων και τελικά κατά τη χρήση τους για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας.

7. Κατάλυση

Όπως κι η προσρόφηση, οι καταλυτικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα μέσα στους διαύλους των ζεολίθων. Οι πιο επιτυχημένοι καταλύτες έχουν μεγάλο μέγεθος πόρων. Ωστόσο, οι φυσικοί ζεόλιθοι με μεγάλο μέγεθος πόρων, όπως ο φαϋασίτης δε βρίσκονται σε εκμεταλλεύσιμες ποσότητες. Γι’ αυτό το λόγο η αγορά καταλυτών κυριαρχείται από συνθετικούς ζεολίθους, αν και τροποποιημένοι μορντενίτες και κλινοπτιλόλιθοι έχουν χρησιμοποιηθεί στην Ουγγαρία για κατάλυση.

8. Ζωοτροφές

Πολλά πειράματα έγιναν για τη χρήση φυσικών ζεολίθων σα συμπληρώματα διατροφής ζώων. Σε εργαστηριακές δοκιμές, πουλερικά, χοίροι και μοσχάρια, στις τροφές των οποίων προστέθηκε κλινοπτιλόλιθος ή/και μορντενίτης σε ποσοστό μέχρι και 10% έδειξαν γενικά να μεγαλώνουν γρηγορότερα με ταυτόχρονη μείωση στην ποσότητα και το κόστος διατροφής. Επίσης, τα πουλερικά γεννούσαν αυγά με σκληρότερα κελύφη. Η προσροφητική φύση των ζεολίθων επιτρέπει στα θρεπτικά μόρια να διατηρούνται στο πεπτικό σύστημα των ζώων για μεγαλύτερο διάστημα, επιτρέποντας πιο αποτελεσματική δράση της τροφής. Επιπρόσθετα, μειώθηκαν τα ποσοστά θανάτων, οι καρδιακές ασθένειες, τα γαστρικά έλκη, η πνευμονία και η καρδιακή διαστολή στα ζώα. Γενικά, εφόσον οι ζεόλιθοι έχουν περάσει όλες τις δοκιμές τοξικότητας και έχουν αποδείξει ότι βελτιώνουν την υγεία και μειώνουν τα βακτήρια, προσφέρουν εξαίρετο δυναμικό για αύξηση των παγκόσμιων αποθεμάτων ζωικής τροφής.

2.9. Αιτίες μη-εκμετάλλευσης φυσικών ζεολίθων

Αν και συνειδητοποιήθηκε το πιθανό μέγεθος των αποθεμάτων φυσικών ζεολίθων, η παραγωγή συνθετικών ζεολίθων έδρασε σαν τροχοπέδη στην εκμετάλλευση των κοιτασμάτων των φυσικών, παρά το γεγονός ότι οι τελευταίοι είναι φθηνότεροι και γενικά πιο εύκολοι στην παραγωγή και οι εφαρμογές τους είναι συμπληρωματικές και μάλλον ανταγωνιστικές των συνθετικών. Υπάρχουν σημαντικά μειονεκτήματα που πάντα τείνουν να περιορίσουν την αγορά των φυσικών ζεολίθων. Ένα σημαντικό μειονέκτημα είναι η διακύμανση στη σύσταση, τις ιδιότητες και την απόδοση των φυσικών ζεολίθων. Επομένως, τα χαρακτηριστικά ενός συγκεκριμένου κοιτάσματος είναι απίθανο να είναι όμοια με αυτά ενός άλλου, το οποίο μπορεί να περιέχει το ίδιο ορυκτό. Αυτή η διακύμανση δείχνει ότι δεν παρουσιάζεται επαναληπτικότητα στα πειραματικά αποτελέσματα ανάλογα με το υλικό, γεγονός που αποθαρρύνει τις εταιρείες από το να επιζητούν τη χρήση τους. Εάν οι φυσικοί ζεόλιθοι πρόκειται να χρησιμοποιηθούν ευρέως, ένας βαθμός επεξεργασίας για ειδικές εφαρμογές είναι απαραίτητος, με αναπόφευκτη επίδραση στην τελική τιμή τους. Τυπικές τροποποιήσεις είναι λειοτρίβηση σε μέγεθος 1 mm, τοποθέτησή τους σε κάψουλες, ή κι η ανάμιξή τους με άλλα ορυκτά. Υλικά που χρησιμοποιούνται σε διεργασίες αναγέννησης πρέπει να έχουν αντοχή για χιλιάδες επαναληπτικούς κύκλους. Αυτό επιτυγχάνεται με μορφοποίησή τους σε pellets ή χάντρες, που είναι πορώδη και ανθεκτικά στην τριβή. Από την άλλη, η χρήση των φυσικών ζεολίθων σε μη ανακυκλώσιμες διεργασίες, όπου το κόστος ενός προσροφητικού μπορεί να είναι υψηλό, έχει πλεονεκτήματα έναντι ενός πιο ακριβού συνθετικού.

Επιπλέον, όσον αφορά εφαρμογή στις αγροκαλλιέργειες, πολλοί επιστήμονες που χρησιμοποιούν ζεολιθικά υλικά είναι ελάχιστα ενημερωμένοι για τη χημεία, τη δομή και τις φυσικές ιδιότητες των φυσικών ορυκτών που χρησιμοποιούν στα πειράματά τους. Αυτή η έλλειψη γνώσεων των ομοιοτήτων ή των διαφορών στη δομική χημική ή στην ορυκτολογική κατάσταση μεταξύ φυσικών ζεολίθων που προορίζονται για αγροτική χρήση τόσο μεταξύ των διαφορετικών κοιτασμάτων, όσο και μέσα στο ίδιο κοίτασμα, αποτελεί σημαντικό μειονέκτημα. Από την άλλη, πολλοί γεωλόγοι ή χημικοί που ειδικεύονται στους ζεόλιθους είναι ελάχιστα ενημερωμένοι για τις γενετικές και φυσιολογικές διακυμάνσεις που εμφανίζονται από ζώο σε ζώο ή από φυτό σε φυτό, ή για τη χημική πολυπλοκότητα ενός συστήματος φυτού-εδάφους ή του πεπτικού συστήματος ενός ζώου. Οι παραγωγοί φυσικών ζεολίθων στο παρελθόν δεν έδωσαν ιδιαίτερη προσοχή ούτε στην προώθηση, ούτε στην συνεπαγόμενη τεχνολογία των ορυκτών αυτών. Σε ορισμένες περιπτώσεις διοχέτευσαν στην αγορά φυσικούς ζεολίθους ευθέως σαν ανταγωνιστές των συνθετικών, αλλά χωρίς να προσφέρουν ιδιαίτερες τιμές ή πλεονεκτήματα στην απόδοση. Η χρήση φυσικών και συνθετικών ζεολίθων παρουσιάζουν κοινά σημεία μόνο σε ένα μικρό ποσοστό (μια από τις εξαιρέσεις είναι η διαχείριση ραδιενεργών αποβλήτων), γεγονός που σημαίνει ότι οι παραγωγοί των πρώτων πρέπει να δώσουν έμφαση στο «ξεχωριστό» που έχουν τα υλικά τους και στην ικανότητά τους να επιτελούν ειδικούς χημικούς ρόλους.

Γενικότερα, με την κατάλληλη προώθηση οι φυσικοί ζεόλιθοι φαίνεται να έχουν μια έτοιμη αγορά στις αγροκαλλιέργειες, στην επιστημονική διαχείριση αγροκτημάτων και στην αντιμετώπιση μιας ευρείας ποικιλίας περιβαλλοντικών προβλημάτων. (Roskill, 1990).

Κεφάλαιο 3.

Σκληρότητα – Μέθοδοι αποσκλήρυνσης

3.1. Σκληρότητα

Η σκληρότητα των νερών αποδίδεται στο σύνολο των υδατοδιαλυτών αλάτων του ασβεστίου και μαγνησίου που περιέχονται σ' αυτά. Ο όρος σκληρότητα καθιερώθηκε από το γεγονός ότι τα άλατα του ασβεστίου και μαγνησίου εμποδίζουν το σχηματισμό σαπουνάδας αν δεν απομακρυνθούν από τα νερά ή αν δεν καταβυθιστούν σα δυσδιάλυτα άλατα.

Τα συνήθη σαπούνια (ελαιοσάπωνες) καταβυθίζουν το ασβέστιο και το μαγνήσιο των νερών σα δυσδιάλυτα άλατα (άλατα ιόντων ασβεστίου και μαγνησίου, με ελαϊκά, στεατικά και παλμιτικά ιόντα). Αντίθετα στα μαλακά νερά, που περιέχονται μικρές ποσότητες, είτε ασήμαντες ασβεστίου και μαγνησίου, σχηματίζεται σαπουνάδα.

3.1.1. Άλατα σκληρότητας

Τα κυριότερα άλατα του ασβεστίου και μαγνησίου με τα οποία εμπλουτίζονται τα όμβρια νερά, στην επιφανειακή και υπόγεια διαδρομή τους, προς τα επιφανειακά και υπόγεια υδροφόρα και στο χρόνο της διαμόρφωσης, αραίωσης και συμπύκνωσης είναι:

α. Διττανθρακικές ενώσεις ασβεστίου και μαγνησίου

$Ca(HCO_3)$, $M_8(HC0_3)_2$

β. Θειικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου

$CaSO_4$, $MgSO_4$

γ. Χλωριούχα άλατα ασβεστίου και μαγνησίου

$CaCl_2$, $Mg\ Cl_2$

δ. Νιτρικά άλατα ασβεστίου και μαγνησίου

$Ca\ (N0_3)_2$, $Mg_8(N0_3)_2$

3.1.2. Χαρακτηρισμός σκληρότητας

Η σκληρότητα των νερών εντάσσεται στις παρακάτω κατηγορίες:

α. <u>Ολική σκληρότητα</u>

Τη συνιστούν το σύνολο των υδατοδιαλυτών αλάτων του ασβεστίου και μαγνησίου που περιέχονται στα νερά.

Β. <u>Παροδική σκληρότητα ή επικαθήμενη</u>

Τη συνιστούν μόνο το σύνολο των διττανθρακικών ενώσεων του ασβεστίου και μαγνησίου $Ca(HCO_3)$, $Mg(HCO_3)_2$ που περιέχονται στα νερά.

γ. <u>Μόνιμη σκληρότητα, μη επικαθήμενη</u>

Τη συνιστούν το σύνολο των υδατοδιαλυτών αλάτων θειικών, χλωριούχων και νιτρικών ασβεστίου και μαγνησίου που περιέχονται στα νερά. $CaSO_4$, $MgSO_4$, $CaCl_2$, $MgCl_2$, $Ca(N0_3)_2$, $Mg(N0_3)_2$

δ. <u>Σκληρότητα ασβεστίου</u>

Τη συνιστούν το σύνολο των υδατοδιαλυτών αλάτων του ασβεστίου, διττανθρακικά, θειικά, χλωριούχα και νιτρικά $Ca(HCO_3)$, $CaSO_4$, $CaCl_2$, $Ca(N0_3)_2$ που περιέχονται στα νερά.

ε. <u>Σκληρότητα μαγνησίου</u>

Τη συνιστούν το σύνολο των υδατοδιαλυτών αλάτων του μαγνησίου, διττανθρακικά, θειικά, χλωριούχα και νιτρικά $Mg(HCO_3)_2$, $MgSO_4$, $MgCl_2$, $Mg(N0_3)_2$.

3.1.3. Βαθμοί σκληρότητας

Η σκληρότητα των νερών εκφράζεται σε ανθρακικό ασβέστιο ($CaCO_3$) είτε σε οξείδιο του ασβεστίου (CaO) ανάλογα, και καθορίζεται από το βαθμό σκληρότητας.

α. Γαλλικοί βαθμοί - °Fr

Εκφράζουν τη σκληρότητα του ασβεστίου και μαγνησίου σε γραμμάρια ισοδύναμης ποσότητας ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) που περιέχονται ανά 100 λίτρα νερού.

β. Γερμανικοί βαθμοί - °dh

Εκφράζουν τη σκληρότητα του ασβεστίου και μαγνησίου σε γραμμάρια ισοδύναμης ποσότητας οξειδίου του ασβεστίου (CaO) που περιέχονται ανά 100 λίτρα νερού.

γ. Αγγλικοί βαθμοί - °e

Εκφράζουν τη σκληρότητα του ασβεστίου και μαγνησίου σε γραμμάρια ισοδύναμης ποσότητας ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) που περιέχονται ανά 70 λίτρα νερού.

δ. Σκληρότητα σε ppm

Εκφράζει τη σκληρότητα ασβεστίου και μαγνησίου σε ισοδύναμη ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) που περιέχονται στα νερά και δίδεται σε ppm.

ε. Σκληρότητα σε Αγγλικούς Βόθρους κλίμακας Clark

Εκφράζουν τη σκληρότητα ασβεστίου και μαγνησίου σε ισοδύναμη ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου εκπεφρασμένη σε γραμμάρια κόκκων (grains) ανά αυτοκρατορικό γαλόνι (imperial gallon) που ισοδυναμεί με 4,543 λίτρα νερού. Ένας κόκκος (grain) ισούται με 0,648 g ($CaCO_3$).

στ. Σκληρότητα Η.Π.Α.

Στις Ηνωμένες Πολιτείες της Αμερικής η σκληρότητα ασβεστίου και μαγνησίου εκφράζεται σε ισοδύναμη ποσότητα ανθρακικού ασβεστίου, εκπεφρασμένη σε γραμμάρια κόκκων (grain) ανά αμερικάνικο γαλόνι νερού. Ένα U.S γαλόνι ισούται με 3.785 lt νερού.

ζ. Μονάδα σκληρότητας val

Η μονάδα σκληρότητας val χρησιμοποιείται για ορισμένες εργασίες και κυρίως για νερά τροφοδότησης ατμολεβητών υψηλής πίεσης. Οι μονάδες val και mval (χιλιοστοβάλ) εκφράζουν τη σκληρότητα σε meq ιόντων ασβεστίου (Ca^{++}) ή σε meq, ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$), είτε σε meq οξειδίου του ασβεστίου (CaO), που περιέχονται σε ένα λίτρο νερό.

η. Σκληρότητα ασβεστίου και μαγνησίου

Σε ορισμένες περιπτώσεις και για ειδικούς λόγους η σκληρότητα που οφείλεται στα ιόντα ασβεστίου (Ca^{++}) και στα ιόντα μαγνησίου (Mg^{++}) αναφέρεται χωριστά.

- Ισοδύναμο ασβεστίου 40/2 → 20

- Ισοδύναμο μαγνησίου 24.32/2 → 12.16
- Σκληρότητα ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) → 100.00
- Σκληρότητα ανθρακικού μαγνησίου ($MgCO_3$) → 84.32
- Σχέση $CaCO_3$/ $MgCO_3$ → 1.186

θ. Η σκληρότητα ανθρακικού ασβεστίου σε Γαλλικούς Βαθμούς ισοδυναμεί με τη σκληρότητα του μαγνησίου πολλαπλασιαζόμενη με το συντελεστή 1.186
$CaCO_3 = MgCO_3 . 1.186$
- Για τη σκληρότητα οξειδίου του ασβεστίου (Γερμανικοί βαθμοί σκληρότητας) ισχύει η σχέση CaO/MgO → 56/40.32 = 1.4
- Η σκληρότητα του ασβεστίου σε Γερμανικούς βαθμούς ισοδυναμεί με τησκληρότητα μαγνησίου πολλαπλασιαζόμενη με το συντελεστή 1.4
CaO = MgO. 1,4)

Στον πίνακα 3.1 αναγράφονται οι βαθμοί σκληρότητας και η ανά λίτρο περιεκτικότητα των νερών σε ανθρακικό ασβέστιο και οξείδιο του ασβεστίου.

Πίνακας 3.1

Βαθμοί σκληρότητας	Ένωση ασβεστίου	mg/lt
Γαλλικοί °Fr	$CaCO_3$	10,00
Γερμανικοί °dh	CaO	10,00
Αγγλικοί °e	$CaCO_3$	14,28

Πίνακας 3.2
Πίνακας μετατροπής βαθμών σκληρότητας

Γαλλικοί ° Fr	**Γερμανικοί °dh**	**Αγγλικοί °e**	**ppm $CaCO_3$**	**Κόκκοι Grains/USA Gallon**	**mval**
1.00	0.560	0.70	10.0	0.583	0.200
1.78	1.000	1.24	17.9	1.044	0.357
1.43	0.800	1.00	14.3	0.829	0.286
0.10	0.056	0.07	1.0	0.058	-
1.71	0.958	1.20	17.1	1.000	-
5.01	2.800	3.50	-	-	1.000

3.1.4. Κατάταξη των νερών ως προς τη σκληρότητα

α. Τα νερά ως προς τη σκληρότητα σε Γερμανικούς Βαθμούς χαρακτηρίζονται:

- Πολύ μαλακά <4 dh
- Μαλακά 4 - 8 dh
- Μέτρια σκληρά 8 - 12 dh
- Αρκετά σκληρά 12 - 18 dh
- Σκληρά 18 - 30 dh
- Πολύ σκληρά >30 dh

Β. Ως προς τη σκληρότητα σε Γαλλικούς βαθμούς χαρακτηρίζονται:

- Μαλακά <10 ° Fr
- Ημίσκληρα 10 - 20 ° Fr
- Σκληρά 20 - 30 ° Fr
- Πολύ σκληρά >30 ° Fr

γ. Ως προς τη σκληρότητα σε ppm χαρακτηρίζονται:

Πίνακας 3.3

- Μαλακά	<100	ppm
- Ημίσκληρα	100 - 200	ppm
- Σκληρά	200 - 300	ppm
- Πολύ σκληρά	>300	ppm

Τα σκληρά νερά προκαλούν εναποθέσεις δυσδιάλυτων αλάτων «πουρί» στα σκεύη θέρμανσης και βρασμού νερού, σε πλυντήρια πιάτων και πλύσης ρούχων, σε σιδερωτήρια, σε προθερμαντήρες, σε θερμοσίφωνες, σε λέβητες κ.λπ. Δυσχεραίνουν το βρασμό των οσπρίων και του κρέατος, δεν έχουν ευχάριστη γεύση και ιδιαίτερα σε καταναλωτές που έχουν συνηθίσει να πίνουν μαλακά νερά.
Καφές και τσάι χάνουν πολύ από τη γεύση τους με τα σκληρά νερά. Σε ορισμένες Βιομηχανίες (σαπωνοποιίας, βυρσοδεψίας, Βαφείων, χημικών και φαρμακευτικών προϊόντων, υφαντουργίας κ.α) τα σκληρά νερά προκαλούν σημαντικές ζημιές στην παραγωγή και στην ποιότητα των προϊόντων, με μεγάλες οικονομικές επιπτώσεις.

Ο μέθοδος μέτρησης των ιόντων Ca^{+2}, Mg^{+2} μέτρηση της σκληρότητας που χρησιμοποιείται στη συγκεκριμένη εργασία αναφέρεται αναλυτικά στην παράγραφο 5.6 του 5^{ου} κεφαλαίου.

3.2 Αποσκλήρυνση φυσικού νερού

Η σκληρότητα των νερών όπως έχουμε ήδη αναφέρει, οφείλεται στο σύνολο των υδατοδιαλυτών αλάτων του ασβεστίου και μαγνησίου, διττανθρακικών, χλωριούχων, θειικών και νιτρικών. Με την απομάκρυνση των παραπάνω αλάτων τα νερά από σκληρά γίνονται μαλακά. Η αποσκλήρυνση των φυσικών νερών επιτυγχάνεται:

- είτε με χημικά μέσα
- είτε με ιοντανταλλάκτες κύκλου νατρίου

3.2.1 Αποσκλήρυνση με χημικές ενώσεις

Με τη χρησιμοποίηση, σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή, ανάλογης ποσότητας και μόνο υδροξειδίου του ασβεστίου $Ca(OH)_2$, επιτυγχάνεται εξανθράκωση και απομάκρυνση των αλάτων της παροδικής σκληρότητας. Κατ' αυτήν τα διτ-τανθρακικά άλατα του ασβεστίου και μαγνησίου καταβυθίζονται ως δυσδιάλυτα άλατα του ανθρακικού ασβεστίου $CaCO_3$ και του υδροξειδίου του μαγνησίου $Mg(OH)_2$.

α. $Ca(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$

β. $Mg(HCO_3)_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3 + Mg(OH)_2 + CO_2 + H_2O$

γ. $Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$

Η διαλυτότητα του ανθρακικού ασβεστίου στους $18^{O}C$ και σε PH 9.4 είναι 13 ppm. Η διαλυτότητα του υδροξειδίου του μαγνησίου στους 18 ^{O}C και σε PH 10.6 είναι 9 ppmι. Με τη χρησιμοποίηση υδρασβέστου και ανθρακικού νατρίου επιτυγχάνεται πλήρης αποσκλήρυνση των φυσικών νερών.

Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις καταβυθίζονται τα άλατα της παροδικής σκληρότητας. Τα άλατα της μονίμου σκληρότητας καταβυθίζονται σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:

$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + CaCO_3 \downarrow$

$MgS0_4 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaSO_4 + Mg(OH)_2 \downarrow$

$CaSO_4 + Na_2CO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + CaCO_3 \downarrow$

$CaCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaCl_2 + MgCO_3$

$MgCl_2 + Na_2CO_3 \rightarrow. 2NaCl_2 + MgCO_3$

$MgCO_2 + CO(HO)_2 \rightarrow CaCO_3 + Mg(OH)_2 \downarrow$

$Ca(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + CaCO_3 \downarrow$

$Mg(N0_3)_2 + Ca(HO)_3 \rightarrow Ca(N0_3)_2 + Mg(OH)_2 \downarrow$

$Ca(NO_3)_2 + Na_2CO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + CaCO_3 \downarrow$

Τα ανθρακικά και θειικά άλατα του ασβεστίου $CaCO_3$, $CaSO_4$ όπως και εκείνα του υδροξειδίου του μαγνησίου καταβυθίζονται σε αλκαλικό περιβάλλον με σόδα (Na_2CO_3) Η διαλυτότητα του θειικού ασβεστίου $CaSO_4$ στους $18^{O}C$ είναι περίπου 18%.

Ένεκα της σχετικά υψηλής διαλυτότητας του θειικού ασβεστίου και της λεπτότητας των ιζημάτων του ανθρακικού ασβεστίου και των υδροξειδίων μαγνησίου, σιδήρου, μαγγανίου, αργιλίου κ.ά., τα αποσκληρυμένα με τη μέθοδο αυτή νερά δεν είναι διαυγή. Έχουν μικροαιωρήματα και αρκετή θολερότητα.

Για τους παραπάνω λόγους και για πλήρη διαυγάσει τα αποσκληρυμένα με την αναφερόμενη μέθοδο νερά οδηγούνται σε κωνικές δεξαμενές καθίζησης, στις οποίες η ταχύτητα ροής των αποσκληρυμένων νερών δεν πρέπει να είναι μεγαλύτερη των 0,1 m/sec:, για να παρέχεται αρκετός χρόνος καθίζησης των δυσδιάλυτων αιωρούμενων ιζημάτων στις κωνικές δεξαμενές.

Τα σχετικά διαυγή αποσκληρυμένα νερά, που παίρνονται με σωληνώσεις από θέσεις κείμενες λίγο πιο κάτω από την επιφάνεια της ήρεμης ροής, φέρονται στα ταχυδιυλιστήρια για πλήρη διαυγάσει, όταν η απαιτούμενη παροχή είναι πολύ μεγάλη. Αν η απαιτούμενη ποσότητα αποσκληρυμένου νερού δεν είναι μεγάλη χρησιμοποιούνται ανάλογες δεξαμενές καθίζησης και στη συνέχεια τα νερά οδηγούνται σε απλά διυλιστήρια πυριτικής άμμου άδικης κοκκομετρικής διαβάθμισης.

3.2.2 Απλά διυλιστήρια

Ανάλογα με τον όγκο, την απαιτούμενη παροχή και τη θολερότητα του αποσκληρυμένου, είτε όχι, νερού χρησιμοποιούνται κυλινδρικά δοχεία και οι αναγκαίες σωληνώσεις παροχής και πίεσης από μη οξειδούμενα υλικά. Το ύψος του κυλινδρικού δοχείου είναι περίπου 2200 mm. Μέσα στο δοχείο τοποθετούνται σε παράλληλες στρώσεις χαλίκια και άμμος ειδικής κοκκομετρικής διαβάθμισης, συνολικού ύψους 1112 mm περίπου.

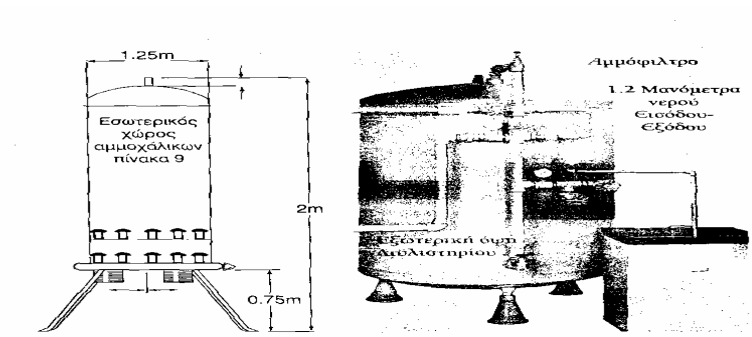
Η διάταξη των αμμοχάλικων από την ελεύθερη επιφάνεια διανομής αποσκληρυμένου νερού προς τη βάση του φίλτρου γίνεται σύμφωνα με τον πίνακα 19. Οι με τη μεγαλύτερη διάμετρο χολικές τοποθετούνται στα φίλτρα συλλογής του διυλιζόμενου νερού και ακολουθούν χολικές κατά τάξη μεγέθους με ανάλογο διάμετρο. Το στρώμα της άμμου με τη μικρότερη διάμετρο κόκκων καταλαμβάνει το μεγαλύτερο και άνω μέρος του διυλιστηρίου.

Πίνακας 3.4

Α.Α Στρώσ	**Στρώμα**	**Διάμετρος mm**	**Πάχος mm**
α	Χολικές	20-38	150
β	Χολικές	12-20	63
Υ	Χολικές	6-12	63
δ	Χάλικες	3- 6	75
ε	Χολικές	1 -3	75
στ	Αμμος	<1	686
Ύψος διάταξης αμμοχάλικων			1112

Τα διυλιστήρια φέρουν διάταξη σωλήνων τροφοδοσίας νερού και διάταξη σωλήνων για ανάστροφες πλύσεις της στήλης αμμοχάλικων. Φέρουν μετρητή παροχής νερού και μανόμετρα πίεσης νερού εισόδου και εξόδου. Η διαύγεια των διυλιζόμενων νερών ελέγχεται συνεχώς. Στο στάδιο της αρχικής λειτουργίας των διυλιστηρίων σημειώνεται η διαφορά πίεσης των νερών εισόδου και εξόδου από τα διυλιστήρια με τα αντίστοιχα μανόμετρα πίεσης.

Με την πάροδο του χρόνου λειτουργίας τα αιωρούμενα στερεά αποφράσσουν τους πόρους άμμου και αυξάνεται η πίεση των νερών της εξόδου. Μειώνεται η παροχή του διυλιζόμενου νερού και η μανομετρική διαφορά πίεσης εισερχόμενου και εξερχόμενου νερού. Είναι ενδείξεις για ανάστροφες πλύσεις της στήλης αμμοχάλικων. Αντιστρέφεται η ροή των νερών με τις σχετικές Βάνες του συστήματος έκπλυσης. Τα νερά των πλύσεων ρέουν με χαμηλή πίεση από κάτω προς τα πάνω. Αποφράσσουν τους πόρους, παρασύρουν τα κολλοειδή και μη αιωρήματα, που είχαν εναποτεθεί στη στήλη των αμμοχάλικων, τα οποία τελικά μεταφέρονται στους αποδέκτες λυμάτων.



Σχήμα 3.1 Σχεδιάγραμμα απλού διυλιστηρίου

3.2.3 Ταχυδιυλιστήρια

Για να γίνει κατανοητή η έννοια και ο ρόλος των ταχυδιυλιστηρίων περιγράφουμε τα διάφορα στάδια, που είναι υποχρεωτικά και ακολουθούνται για την πλήρη διαύγαση νερών μεγάλου όγκου, που χρησιμοποιούνται για ύδρευση, είτε για Βιομηχανική χρήση με την παρεμβολή των ταχυδιυλιστηρίων.

α. Χλωρίωση

Γίνεται για να ελαττωθεί σημαντικά η περιεκτικότητα των νερών σε παθογόνους και μη μικροοργανισμούς ζωικούς και φυτικούς (Plankton), που προκαλούν και κακοσμία στα νερά, αλλά και για να παρεμποδιστεί η ανάπτυξη τους στις δεξαμενές διαύγασης και καθίζησης φερτών υλών. Η χλωρίωση επιτυγχάνεται με ελεύθερο αέριο χλώριο μέσω ειδικών συσκευών εμβολιασμού χλωρίου.

Η απαιτούμενη εκάστοτε ποσότητα ελεύθερου χλωρίου προσδιορίζεται εργαστηριακά και κυμαίνεται από 2 - 4 gr/m^3. Η παραμένουσα ποσότητα ελεύθερου χλωρίου στα νερά μετά την κροκίδωση και καταβύθιση των αιωρημάτων, που προκαλούν τα θολώματα, κυμαίνεται από 0,2 - 0,3 gr/m^3. Δεν προσδίδουν δυσάρεστη οσμή και προστατεύουν το δίκτυο διανομής πόσιμου νερού από κάθε επιμόλυνση.

β. Καθίζηση φερτών υλικών

Επιτυγχάνεται με προσθήκη θειικού αργιλίου $Al_2(SO_4)_3$. Όταν τα νερά έχουν επαρκή αλκαλικότητα σχηματίζεται υδροξείδιο του αργιλίου, το οποίο κροκιδώνει και συμπαρασύρει κολλοειδή και μη αιωρήματα που καθιζάνουν στις δεξαμενές καθίζησης. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

$Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2Al(OH)_3 \downarrow$

$H_2SO_4 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow CaSO_4 + 2CO_2 + 2H_2O$

Εάν το νερό δεν έχει επαρκή αλκαλικότητα προστίθεται αντί θειικού αργιλίου Α12(5Ο4)3, αργιλικό νάτριο $Al_2O_3 . 3Na_2O$. Οι χημικές αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα είναι:

$Al_2O_3 . 3N\alpha_2O + 6H_2O \rightarrow 6N\alpha OH + Al(HO)_3 \downarrow$

$2N\alpha OH + CO_3H_2 \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O$

$Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow 2NaHCO_3$

<u>γ. Ανάμειξη νερών και αλάτων αργιλίου</u>

Μετά την προσθήκη, στα προς διαύγαση νερά, θειικού αργιλίου, είτε αργιλικού νατρίου οδηγούνται σε αγωγούς με μικρότερη διατομή για αερισμό και πλήρη ανάμειξη των αναφερομένων αργιλικών αλάτων. Κυκλοφορούν σ' αυτούς με στροβιλώδη ροή και με ταχύτητα 45 - 60 cm/sec, για την ολοκλήρωση των αντιδράσεων σχηματισμού ιζήματος υδροξειδίου του αργιλίου και για την κροκίδωση των αιωρημάτων.

<u>δ. Καθίζηση</u>

Η ικανότητα των αργιλικών αλάτων να σχηματίζουν αδρομερή ιζήματα εξαρτάται Βασικά από την καλή ανάμειξη των αργιλικών αλάτων και επιτυγχάνεται με στροβιλώδη ροή, όπως περιγράφουμε.

Στη συνέχεια τα προς διαύγαση νερά διοχετεύονται σε κωνικές δεξαμενές μεγάλου όγκου, στις οποίες οι ταχύτητες των νερών είναι περίπου 10 cm/sec. Παρέχεται έτσι σε μια αρκετή διαδρομή ικανός χρόνος για κροκίδωση και καθίζηση ακόμα και των λεπτότερων αιωρημάτων. Τα νερά όμως των δεξαμενών καθίζησης δεν διαυγάζονται συνήθως.

ε. Ταχυδιύλιση

Για την ολοκλήρωση της διαδικασίας διαύγαοης, που τα στάδια της περιγράφουμε παραπάνω, τα νερά των δεξαμενών καθίζησης οδηγούνται στα ταχυδιυλιστήρια. Η υδροληψία γίνεται από τα υψηλότερα σημεία των δεξαμενών καθίζησης, λίγο κάτω από την ελεύθερη επιφάνεια του νερού.

Στα ταχυδιυλιστήρια η διήθηση επιτυγχάνεται με στρώμα πυριτικής άμμου με μεγάλη ταχύτητα ροής και είναι πολύ αποτελεσματική, γιατί στα φίλτρα της άμμου συγκρατούνται και τα τελευταία λεπτότατα αιωρήματα, που είχαν παραμείνει μετά την όλη διαδικασία της διαύγασης.

Στα φίλτρα της πυριτικής άμμου σχηματίζεται ένας βιολογικός υμένας από τα παραμένοντα κολλοειδή αιωρήματα οργανικών, νεκρών είτε ζώντων, μικροοργανισμών, ο οποίος συμβάλλει στην πλέον αποτελεσματική διαύγαση και αποστείρωση των νερών.

3.2.4. Αποσκλήρυνση με ανόργανους φυσικούς και τεχνητούς ανταλλάκτες

Οι ιοντοανταλλάκτες είναι ανόργανες φυσικές ή τεχνητές ενώσεις με διάφορο γεωχημική και εδαφοχημική σύνθεση αλάτων, είτε πολυμερείς χημικές οργανικές ενώσεις διαφόρου τύπου.

Κατατάσσονται στις παρακάτω τρεις κατηγορίες:

- Φυσικοί ζεόλιθοι
- Τεχνητοί ζεόλιθοι ή περμουτίτες
- Πολυμερείς οργανικές χημικές ενώσεις ή ρητίνες ιοντοανταλλαγής

3.2.4.1. Φυσικοί ζεόλιθοι

Είναι ένυδρα πυριτικά άλατα του αργιλίου γενικού τύπου: Al_2O_3 - $miSiO_2nH_2O$ όπου (m) εκφράζει τον αριθμό των μορίων του διοξειδίου του πυριτίου (SiO_2) και (n) τον αριθμό των μορίων του νερού που απαρτίζουν τα μόρια των φυσικών «Ζεόλιθων». Τα υδάτινα διαλύματα των ενώσεων αυτών έχουν κολλοειδή σύσταση και ικανότητα, λόγω ισόμορφων αντικαταστάσεων πυριτίου από αργίλιο και αργιλίου από σίδηρο, να συγκρατούν κατιόντα καλίου, νατρίου, ασβεστίου, μαγνησίου, σιδήρου κ.ά. (K^+, Na^+, Ca^{++}, Mg^{++}, Fe^{++}) και να τα εναλλάσσουν ανάλογα με τα άλατα του νερού.

Με τα οξείδια καλίου, νατρίου, ασβεστίου κ.λπ. σχηματίζονται Βασικοί κατιονικοί φυσικοί «Ζεόλιθοι» όπως είναι:

Οι του νατρίου	$Na_2O.\ Al_2O_3\ .\ 6\ SiO_2\ .\ 5H_2O$
	$Na_2O.\ Al_2O_3\ .\ 4\ SiO_2\ .\ 2H_20$
Οι του καλίου	$K_2O.\ \ Al_2O_3\ .\ 6\ SiO_2\ .\ 5H_2O$
	$K_2O.\ \ Al_2O_3 - 4\ SiO_2\ .\ 2H_2O$
Οι του ασβεστίου	$CaO.\ \ Al_2O_3\ .\ 6\ SiO_2\ .\ 8H_2O$
	$CaO.\ Al_2O_3\ .\ 6\ SiO_2\ .\ 5H_2O$

Τα κολλοειδή των εδαφών που έχουν ιοντοανταλλακτικές ικανότητες είναι τύπου μοντμοριλονίτου, ιλλίτου, καολινίτου και χαρακτηρίζονται φυσικοί Ζεόλιθοι τύπου:

Μοντμοριλονίτου	$Mg\ .\ CaO.\ Al_2O_3\ .\ 2SiO_2\ .$
Ιλλίτου	$K_2O\ .\ CaO\ .\ Al_2O_3\ .\ 2\ SiO_2\ .\ 6H_2O$
Καολινίτου	$N\alpha_2O\ .\ Al_2O_3\ .\ 2\ SiO_2\ .\ 2H_2O$

Όταν οι φυσικοί Ζεόλιθοι είναι κορεσμένοι με νάτριο και διαρρέονται από φυσικά σκληρά νερά είτε βρίσκονται σε υδάτινο περιβάλλον σκληρών νερών εναλλάσσουν τα προσροφημένα απ' αυτούς κατιόντα νατρίου, με τα ιόντα του ασβεστίου και μαγνησίου των νερών και ενεργούν ως φυσικοί αποσκληρυντές.

3.2.4.2. Τεχνητοί ζεόλιθοι - Περμουτίτες

Η αντιστρεπτή ικανότητα των φυσικών ζεόλιθων να εναλλάσσουν κατιόντα χρησιμοποιήθηκε σε μεγάλο βαθμό για την αποσκλήρυνση των νερών. Μελετήθηκαν και παρασκευάστηκαν τεχνητοί Βελτιωμένοι ζεόλιθοι, που είναι αποτελεσματικότεροι των φυσικών και χρησιμοποιούνται ευρύτατα στις διάφορες βιομηχανίες για την αποσκλήρυνση των νερών. Οι Βελτιωμένοι ανόργανοι τεχνητοί ζεόλιθοι φέρονται στο εμπόριο με την ονομασία περμουτίτες.

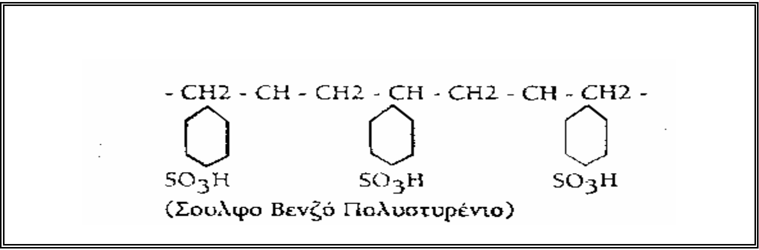
3.2.5. Αποσκλήρυνση με οργανικούς τεχνητούς ανταλλάκτες ρητίνες ιοντοανταλλαγής

Έχουν μελετηθεί και παράγονται αρκετοί ειδικοί τύποι ιοντοανταλλα-κτικών ρητινών κατιονικής και ανιονικής εναλλαγής και χρησιμοποιούνται στη

Βιομηχανία εξευγενισμένων προϊόντων και κύρια στη Βελτίωση της ποιότητας του νερού.

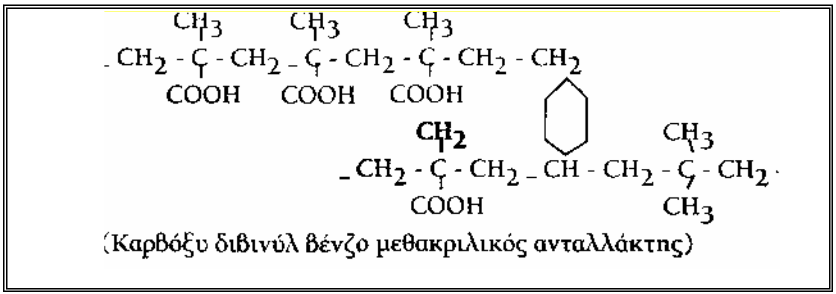
3.2.5.1. Ρητίνες κατιονικής εναλλαγής

Είναι παράγωγα πολυστυρενίου με ελεύθερη δραστική σουλφομάδα (SO_3H) σκληρού κατιονικού ανταλλάκτη με τον ακόλουθο συντακτικό τύπο:



Σχήμα 3.2

Είτε παράγωγα μεθακρυλικού με ενεργό καρβοξυλομάδα (COOH) μαλακού κατιονικού ανταλλάκτου με συντακτικό τύπο:



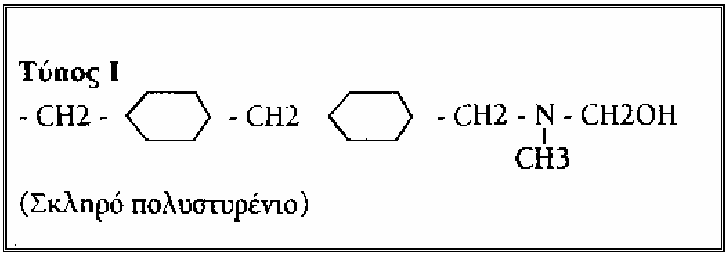
Σχήμα 3.3

Αναφέρονται ακόμα κατιονικοί ανταλλάκτες μέσου τύπου και είναι μείγμα ακρυλικού και στυρενίου. Οι όξινοι κατιονικοί ανταλλάκτες εναλλάσσουν τα υδρογονοϊόντα των σούλφο και καρΒοξυλομάδων με κατιόντα κάλιο, νάτριο, ασβέστιο, μαγνήσιο, κ.ά. (K^+, Na^+, Ca^{++}, Mg^{++} κ.α) που περιέχονται στα νερά. Έχουν συνολική ιοντοανταλλακτική ικανότητα 50 - 100 γραμμάρια ισοδύναμης ποσότητας ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) ανά λίτρο ρητίνης.

Οι σκληροί ιοντοανταλλάκτες με δραστική σουλφομάδα αναγεννώνται με διαλύματα υδροχλωρικού οξέος συγκέντρωσης 6 - 10%, ενώ οι μαλακοί ιοντοανταλλάκτες με 3%. Οι αλκαλικοί σκληροί κατιοανταλλάκτες κύκλου νατρίου εναλλάσσουν τα ιόντα νατρίου των σουλφομάδων με ιόντα ασβεστίου και μαγνησίου, δηλαδή ενεργούν σαν αποσκληρυντές και όχι σαν αφαλλατωτές. Έχουν ιοντοανταλλακτική ικανότητα 60 - 77 γραμμάρια ισοδύναμης ποσότητας ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) ανα λίτρο ρητίνης και αναγεννώνται με διάλυμα 10% χλωριούχου νατρίου, (κύκλος νατρίου - αποσκλήρυνσης νερών).

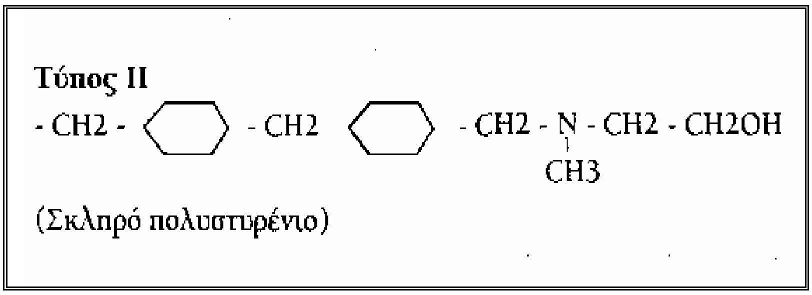
3.2.5.2. Ρητίνες ανιονικής εναλλαγής

Έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιούνται δύο τύποι πολυμερών οργανικών χημικών ενώσεων με δραστική ομάδα υδροξυλιόντα (OH), την οποία εναλλάσσουν με χλωριόντα και θειικά ιόντα (Cl, SO_4.) που περιέχονται στα νερά. Ο τύπος της ρητίνης I είναι αζωτούχος ένωση πολυμερισμένου Βενζολίου και τριών μεθυλομάδων και έχει τον ακόλουθο στερεοχημικό τύπο.



Σχήμα 3.4

Ο τύπος της ρητίνης II είναι περίπου όμοιος με τον τύπο της ρητίνης I, διαφέρουν μόνο στο ότι ένα υδρογόνο της μεθυλομάδος ($-CH_3$) έχει αντικατασταθεί με την αιθυλαλκοολική ομάδα ($-CH_2CH_2OH$).



Σχήμα 3.5

Ο τύπος της ρητίνης Ι είναι πλέον δραστικός και αποτελεσματικός και χρησιμοποιείται ευρύτατα. Η ολική ανιονική ικανότητα ανταλλαγής κυμαίνεται από 36-41 γραμμάρια ισοδύναμης ποσότητας ανθρακικού ασβεστίου ($CaCO_3$) ανά λίτρο ρητίνης. Ο ανιονικός τύπος ρητίνης υδροξυλιόντος (ΟΗ) αναγεννάτε με διάλυμα καυστικού νατρίου (ΝαΟΗ) 4%.

3.2.6.Συνδιασμοί συσκευών αποσκλήρυνσης, διήθησης, αποχλωρίωσης, εξανθράκωσης, αφαλάτωσης

3.2.6.1. Αποσκλήρυνση με ιοντοανταλλάκτες κύκλου νατρίου

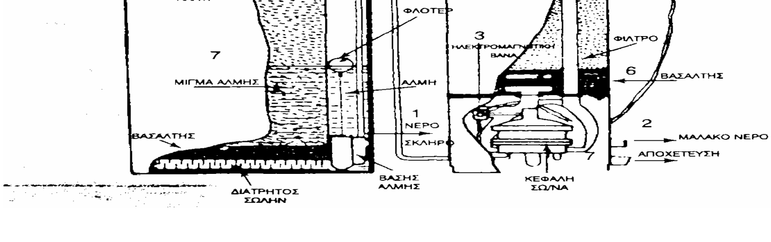
Για την αποσκλήρυνση του νερού χρησιμοποιείται κατιονική ρητίνη κύκλου νατρίου. Η απαιτούμενη ποσότητα εξαρτάται από τη σκληρότητα του νερού, από την αναγκαία ωριαία παροχή και από τη ζητούμενη ποσότητα απο-σκληρυμένου νερού μεταξύ δύο αναγεννήσεων.

Τα προς αποσκλήρυνση νερά δεν πρέπει να περιέχουν κολλοειδή αιωρήματα και να είναι διαυγή, γιατί αυτά μειώνουν την ιοντοανταλλακτική ικανότητα της ρητίνης. Να μην είναι χλωριωμένα, γιατί το ελεύθερο χλώριο επιφέρει πόλωση της ρητίνης με συνέπεια τη μείωση της εναλλακτικής ικανότητας.

.

3.2.6.2.Διάταξη συσκευών αποσκλήρυνσης, διήθησης, αποχλωρίωσης

Στο σχήμα 3.6 φαίνονται οι Βασικές συσκευές του αποσκληρυντού κύκλου νατρίου και τα απαραίτητα εξαρτήματα λειτουργίας που αναφέρονται στη συνέχεια.



Σχημα 3.6

α. Εξαρτήματα λειτουργίας αποσκλήρυνσης

- Μετρητής φυσικού νερού
- Μανόμετρα πίεσης νερού εισόδου και εξόδου νερού από φίλτρο διήθησης
- Βάνες συσκευών συστήματος αποσκλήρυνσης
- Διάταξη ομοιόμορφης διανομής νερού στην επιφάνεια της ρητίνης
- Στήλη ρητίνης ιοντοανταλλαγής κύκλου νατρίου
- Φίλτρα ειδικής διατομής συγκράτησης ρητίνης σκεπασμένα με χολικές ειδικής διαμέτρου για την προστασία τους
- Θάλαμος συσκευής αποσκλήρυνσης συλλογής αποσκληρυμένου νερού και σωληνώσεις παροχής.

β. Η Διάταξη των συσκευών αποσκλήρυνσης περιλαμβάνει ακόμα:

- Φίλτρο διήθησης και διαύγασης φυσικών νερών μετά τη θρόμβωση και καθίζηση των αιωρημάτων που περιέχονται σ' αυτά
- Συσκευή αποχλωρίωσης χλωριωμένων φυσικών νερών
- Δοχείο διάλυσης άλατος χλωριούχου νατρίου (φυσικό αλάτι θάλασσας) για την αναγέννηση των ρητινών κύκλου νατρίου
- Όταν τα προς αποσκλήρυνση νερά είναι διαυγή και μη χλωριωμένα φέρονται απευθείας στον αποσκληρυντή
- Εάν τα προς αποσκλήρυνση νερά περιέχουν φερτά υλικά, κολλοειδή και μη προστίθενται αρχικά χημικά άλατα για τη θρόμβωση, την καθίζηση και τη διαύγασή τους
- Ακολουθεί η παρεμβολή φίλτρου και στη συνέχεια τα νερά οδηγούνται στη συσκευή αποσκλήρυνσης
- Εάν είναι χλωριωμένα τότε παρεμβάλλεται και η συσκευή αποχλωρίωσης

Η διάλυση των αλάτων αναγέννησης γίνεται με μη χλωριωμένα, διαυγή νερά, όπως και οι ανάστροφες πλύσεις των ρητινών. Οι αντιδράσεις εναλλαγής κατιόντων σημειώνονται παρακάτω.

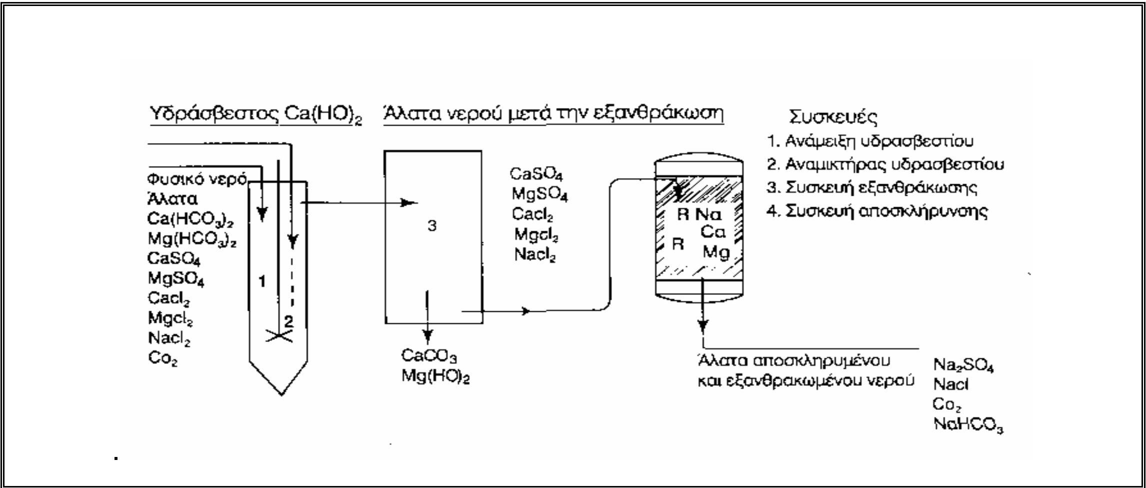
ΦΥΣΙΚΟ ΝΕΡΟ						
→	ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ ΑΛΑΤΑ $Ca(HCO_3)_2$ $Mg(HCO_3)_2$ $CaSO_4$ $MgSO_4$ $NaSO_4$ $CaCl_2$ $MgCl_2$ $NaCl$ CO_2	→	ΑΝΤΑΛΛΑΚΤΗΣ RNA ↓ Ca / R \\ Mg	→	ΑΠΟΣΚΛΗΡΥΜΕΝΟ ΝΕΡΟ $NaSO_4$ $NaCl$ $NaHCO_3$ CO_2

Σχήμα 3.7

3.2.6.3. Αποσκλήρυνση με κατιονικές ρητίνες κύκλου νατρίου σε συνδυασμό με εξανθράκωση

Όταν τα προς αποσκλήρυνση φυσικά νερά ή τα ανακυκλούμενα έχουν υψηλή παροδική ή διττανθρακική σκληρότητα και ανάλογα υψηλή συγκέντρωση διοξειδίου του άνθρακα και για λόγους οικονομίας συνδυάζεται η αποσκλήρυνση με την εξανθράκωση.

Με την εξανθράκωση καταβυθίζονται οι διττανθρακικές ενώσεις ασβεστίου και μαγνησίου (παροδική σκληρότητα). Με τις ιοντοανταλλακτικές ρητίνες κύκλου νατρίου ολοκληρώνεται η αποσκλήρυνση του νερού. Όπως γράφουμε στην παράγραφο β, τα μετά την εξανθράκωση νερά, που φέρονται στην ιοντο-ανταλλακτική στήλη για πλήρη αποσκλήρυνση, πρέπει να είναι διαυγή και χλωριωμένα. Η διάταξη συσκευών εξανθράκωσης αποσκλήρυνσης έχει ως ακολούθως.

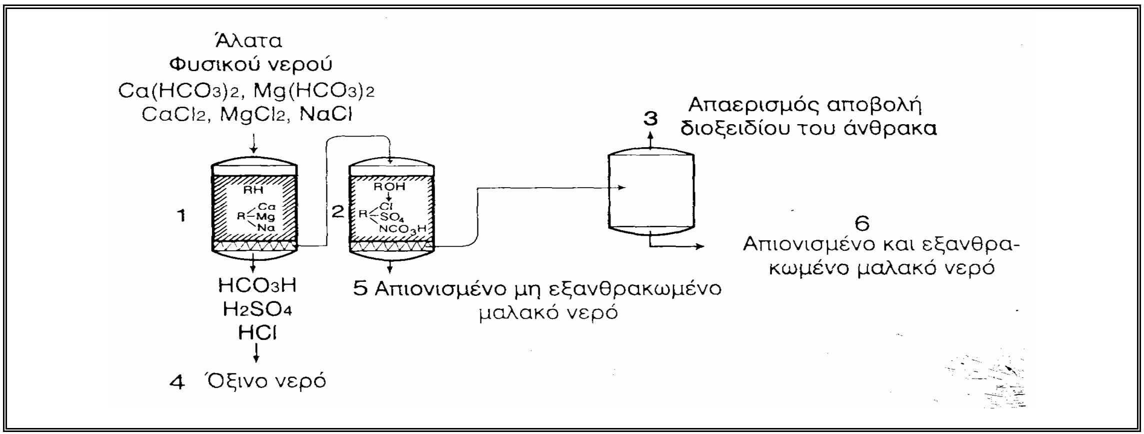


Σχήμα 3.8

3.2.6.4. Αποσκλήρυνση και απιονισμός φυσικών νερών με κατιονικές και ανιονικές ρητίνες

Όταν τα αποσκληρυμένα νερά χρησιμοποιούνται για την παρασκευή όξινων διαλυμάτων, γενικά σε όξινες βαφές βαμβακερών υφασμάτων κ.ά., όπως και σε όξινες υδρολύσεις γλυκεριδίων παραγωγής καθαρών οξέων (ελαϊκό, στεατικό, παλμιτικό κ.λπ.), παράγονται και χρησιμοποιούνται όξινα απιονισμένα νερά με κατιονικούς ανταλλάκτες κύκλου υδρογονοϊόντος.

Οι κατιονικές ρητίνες κύκλου υδρογονοϊόντος αναγεννώνται με διαλύματα οξέων, κυρίως υδροχλωρικού. Οι συσκευές, τα εξαρτήματα, οι σωληνώσεις κ.λπ., πρέπει να είναι κατασκευασμένα από μη οξειδούμενα υλικά ή να φέρουν ειδική αντιοξειδωτική επένδυση. Η διάταξη των απαραίτητων συσκευών και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα φαίνονται στο σχήμα 3.10.]



Σχήμα 3.9

1. R.H όξινος κατιοννκός ανταλλάκτης
2. R.OH αλκαλικός ανιανικός ανταλλάκτης
3. Συσκευή εξαέρωσης (αποβολή διοξειδίου του άνθρακα CO_2)
4. Όξινο νερό
5. Απιονισμένο μη εξανθρακωμένο μαλακό νερό
6. Απιονισμένο και εξανθρακωμένο μαλακό νερό

3.2.6.5. Αποσκλήρυνση και απιονισμός φυσικών νερών με ρητίνες κατιονικής και ανιονικής εναλλαγής

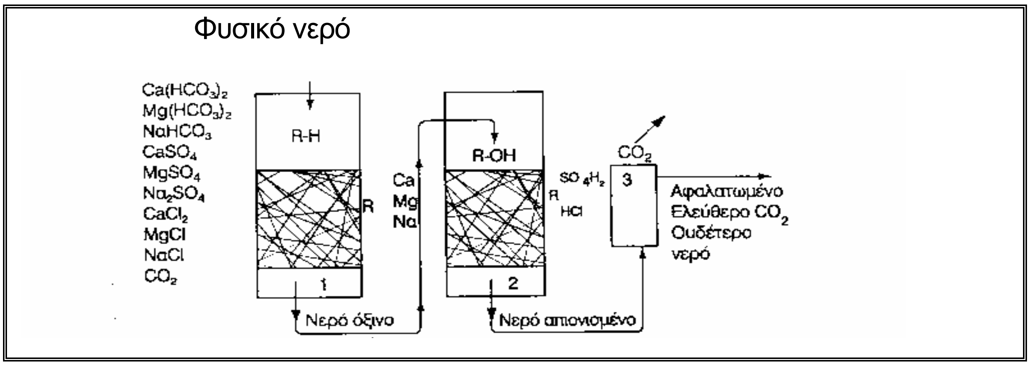
Με τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται Βασικά δύο συσκευές. Η πρώτη φέρει ρητίνη ανταλλαγής κατιόντων, αναγεννάται με οξέα και κύρια με υδροχλωρικό οξύ (HO). Όξινη ρητίνη. Η δεύτερη φέρει ρητίνη ανταλλαγής ανιόντων, αναγεννάται με αλκάλια και κύρια με υδροξείδιο του νατρίου (ΝαOH) Αλκαλική ρητίνη.

Πριν από τη χρησιμοποίηση σε συνδυασμό των αναφερόμενων ρητινών επιβάλλεται να γίνονται και να προηγούνται η διαύγαση, η διύληση και η απο-χλωρίωση των προοριζόμενων για πλήρη αφαλάτωση φυσικών νερών. Ο όγκος κάθε ρητίνης εξαρτάται από το σύνολο των αλάτων που περιέχουν τα νερά και από τη ζητούμενη ποσότητα αφαλατωμένου νερού μεταξύ δύο αναγεννήσεων των αναφερόμενων ρητινών.

Το ύψος της στήλης κάθε ρητίνης εξαρτάται από τη διατομή των συσκευών αφαλάτωσης και καθορίζεται από την αναγκαία ωριαία ισοδύναμη παροχή κάθε συσκευής. Η ισοδύναμη παροχή καθορίζεται από την ισοδύναμη κατιονική και ανιονική εναλλαγή, για να παρέχεται ουδέτερο αφαλατωμένο νερό. Το ύψος του ελεύθερου χώρου πάνω από τη στήλη της κάθε ρητίνης εξαρτάται από την ταχύτητα των νερών των ανάστροφων πλύσεων και πρέπει να είναι αρκετό για να μην υπάρχουν απώλειες ρητινών.

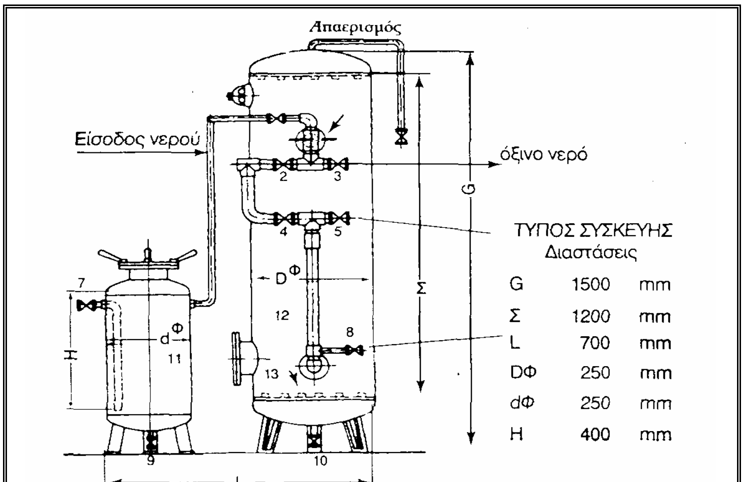
Οι ανάστροφες πλύσεις των ρητινών πρέπει να γίνονται με διαυγή, μη χλωριωμένα και αποσκληρυμένα νερά, όπως και η παρασκευή των διαλυμάτων κατιονίκης και ανιονικής αναγέννησης. Οι συσκευές, τα εξαρτήματα, τα δοχεία παρασκευής διαλυμάτων αναγέννησης, Βασικά και όξινα, οι σωληνώσεις, κ.λπ., πρέπει να είναι κατασκευασμένα από μη οξειδούμενα υλικά ή να φέρουν προστατευτική αντιοξειδωτική επένδυση.

Η αφαλάτωση του νερού με ιοντοανταλλακτικές ρητίνες είναι χρονοβόρος και έχει υψηλό κόστος και δεν χρησιμοποιείται γενικά. Μικρές ποσότητες αφαλατωμένου νερού από ιοντοανταλλακτικές ρητίνες χρησιμοποιούνται σε βιομηχανίες, για την παραγωγή διαλυμάτων, βαφής υφασμάτων, ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις, στα ποτοποιία εξευγενισμένων ποτών, στην αρωματοποιία κ.ά.



Σχήμα 3.10 Διάταξη των συσκευών αφαλάτωσης και οι αντιδράσεις που λαμβάνουν χώρα .

1. Συσκευή κατιοανταλλαγής κύκλου υδρογονοϊόντος
2. Συσκευή ανιοντοανταλλαγής κύκλου υδροξυλιόντος



Σχήμα 3.11 Κατιονική συσκευή κύκλου υδρογονοϊόντος

11.Δοχείο διάλυσης υδροχλωρικού οξέος (HCl)

12.Στήλη κατιονικής ρητίνης

13.Χαλίκωση και φίλτρα συγκράτησης ρητίνης και παροχής νερού

14.Κενός χώρος συγκέντρωσης όξινου νερού

15. Κενός χώρος απαερισμου και συγκράτησης ρητίνης κατά τη διάρκεια των ανάστροφων πλύσεων
16. «1, 2, 3, 4, *5, 6,* 7, 8, 9, 10» μονές Βάνες διακοπής κυκλοφορίας νερού
17. Τριπλή Βάνα αλλαγής και διακοπής κυκλοφορίας νερού
   - Όμοια είναι και η συσκευή ανιοντκής εναλλαγής (ΚΟΗ) που αναγεννάται με διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH).

3.2.6.6. Απιονισμός φυσικών νερών με εναλλαγή στρώσεων ανιονικής και κατιονικής ρητίνης (Mixed bed)

Οι κατιονικές ρητίνες κύκλου υδρογονοϊόντος (RH) όπως και οι ανιονικές κύκλου υδροξυλιόντος (KOH), σύμφωνα με τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται σε μεικτές αλλεπάλληλες ισοδύναμες στρώσεις (Mixed bed) σε μια στήλη παραγωγής αφαλατωμένου νερού, όταν διοχετεύονται σ' αυτή συνήθη πόσιμα νερά.

Οι συσκευές μεικτών στρώσεων ρητινών είναι μικρές, ευκολόχρηστες, μικρής ωριαίας παροχής. Η ικανότητα παροχής αφαλατωμένου νερού μεταξύ δύα αναγεννήσεων είναι περίπου 1-2 κυβικά.

Η μεικτή στήλη (Mixed bed) φέρει ανιονικό είτε κατιονικό έγχρωμο δείκτη, που δείχνει την πορεία και την εξάντληση της ικανότητας παραγωγής αφαλατωμένου νερού της στήλης και προειδοποιεί ότι έχει κορεστεί και πρέπει να αρχίσει αμέσως η διαδικασία αναγέννησης των ρητινών.

Για να γίνει δυνατή η αναγέννηση των ρητινών μεικτών στρώσεων πρέπει να διαχωριστούν και να αναγεννηθεί κάθε ρητίνη σύμφωνα με την ικανότητα και τον κύκλο λειτουργίας. Ο διαχωρισμός των ρητινών επιτυγχάνεται με τη διοχέτευση νερού και αέρος από κάτω προς τα πάνω. Οι μη έγχρωμες κατιονικές ρητίνες έχουν μεγαλύτερο ειδικό Βάρος και καθιζάνουν στη βάση των φίλτρων της συσκευής.

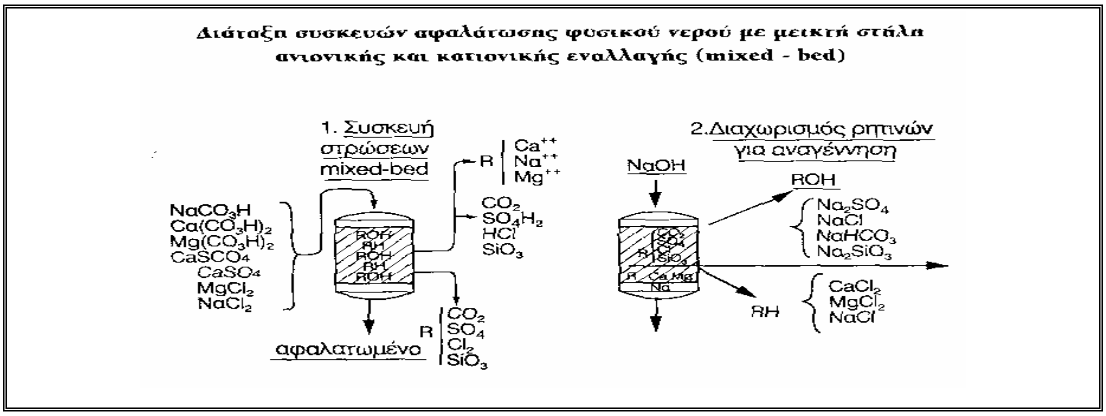
Η ανιονική ρητίνη με τον έγχρωμο δείκτη έχει μικρότερο ειδικό Βάρος, καταλαμβάνει το άνω μέρος της συσκευής και ακολουθεί την πορεία εξόδου του νερού.Γενικά οι συσκευές αφαλάτωσης μεικτής στρώσης ρητινών είναι μικρής ωριαίας και συνολικής παροχής και χρησιμοποιούνται στα εργαστήρια για παραγωγή διαλυμάτων, για παραγωγή δις και τρις απεσταγμένου νερού, για παραγωγή ορού αίματος και άλλες χρήσεις, που δεν είναι δυνατό να αναφερθούν όλες εδώ.

Από χημικές αναλύσεις που έχουν γίνει και αναφέρονται, ενδεικτικά σημειώνουμε την παρακάτω :

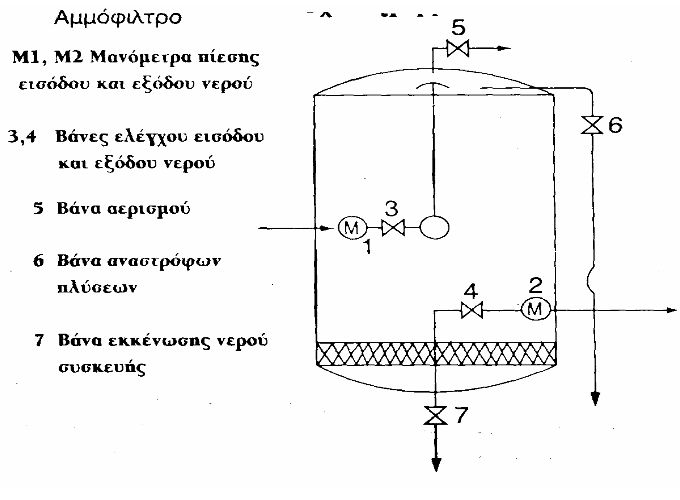
<u>Σύσταση νερού μετά τη συσκευή αφαλάτωσης (Mixed bed)</u>

PH	7.4
Αλκαλικότητα	0
Χλωριόντα	0.000
Θειικά	0.000
ΑσΒέοτιο	0.000

Η διαδικασία αναγέννησης των ρητινών μεικτών στρώσεων και η διάταξη των σχετικών συσκευών δίδεται σχηματικά παρακάτω:



Σχήμα 3.12



Σχήμα 3.13

3.8. ΠΛΕΟΝΕΚΤΗΜΑΤΆ ΑΠΟ ΤΗ ΧΡΗΣΗ ΑΠΟΣΚΛΗΡΥΜΕΝΟΥ ΝΕΡΟΥ

Κλείνοντας το κεφάλαιο αποσκλήρυνσης αναφέρουμε μερικά πλεονεκτήματα από τη χρησιμοποίηση αποσκληρυμένου νερού γενικά.

- Δεν σημειώνονται επικαθίσεις αλάτων «πουρί» στους αγωγούς μεταφοράς νερού.

- Δεν μειώνεται η διάμετρος των σωλήνων μεταφοράς νερού και κατά συνέπεια η παροχή και η πίεση μένει σταθερή.

- Δεν σχηματίζεται «πουρί» δυσδιάλυτων αλάτων σε ατμολέβητες, σε προθερμαντήρες, σε θερμοσίφωνες, σε θερμοανταλλάκτες ψύξης, σε πλυντήρια ρού χων, πιάτων, σε οικιακές συσκευές κ.λπ.

- Επιτυγχάνεται οικονομία απορρυπαντικών (σάπωνες κ.λπ.) που κυμαίνεται από 20 - 40% ανάλογα.

- Τα νήματα, τα πλενόμενα υφάσματα, ο οικιακός και μη ρουχισμός διατηρού νται απαλά, εύκαμπτα, με ευχάριστο οσμή και έχουν μεγαλύτερη συνοχή και διάρκεια ζωής.

- Οι βαφές νημάτων και υφασμάτων είναι ομοιόμορφες.

- Ο βρασμός των οσπρίων και των φαγητών γενικά είναι ταχύτερος και τα φαγητά περισσότερο νόστιμα.

- Ο καφές, το τσάι, τα ποτά είναι περισσότερο ευχάριστα.

- Σε λουτήρες και μπάνια επιτυγχάνεται τέλειο και ευχάριστο λούσιμο μαλλιών και σώματος.

Θα μπορούσαμε να αναφέρουμε ακόμα περισσότερες περιπτώσεις ως προς τα πλεονεκτήματα χρήσης αποσκληρυμένων και αφαλατωμένων νερών γενικά, όμως έχουμε επεκταθεί αρκετά στο κεφάλαιο αυτό. Σημειώνουμε μόνο ότι με τη χρησιμοποίηση αποσκληρυμένου νερού επιτυγχάνεται ποιότητα προϊόντων και οικονομία, που ανάλογα με την περίπτωση κυμαίνεται από 30 - 60%.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Κεφάλαιο 4.

Χαρακτηρισμός υλικού

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν προϊόντα εξαλλοίωσης ηφαιστειακών πετρωμάτων, δηλαδή ζεόλιθικοί τόφφοι διαφορετικής, όμως, προέλευσης. Συγκεκριμένα πήραμε δείγματα α) από ζεολιθικό τόφφο της Κιμώλου και β) από ζεολιθικό τόφφο της Βόρειας Ελλάδας, από τη λεκάνη της Ορεστιάδας που απαντούν στους Μεταξάδες, τον Πεντάλοφο και τα Πετρωτά.

4.1. Κοκκομετρικές αναλύσεις

Το μέγεθος των κόκκων προσδιορίζεται με πρότυπα κόσκινα που έχουν καθορισμένες διαμέτρους οπών. Τα δείγματα που μελετήθηκαν διαχωρίστηκαν με τη χρήση Αμερικάνικων πρότυπων κόσκινων (Α8ΤΜ) (φωτ. 4.1.) στα κλάσματα με διάμετρο κόκκων +4.75 mm,+3.35 mm, +2.36 mm, +2.00 mm, +1.00 mm, + 0.500 mm , +0.250 mm και +0.075 mm.

Φωτ. 4.1. Πρότυπα κόσκινα διαφόρων διαμέτρων οπών

Η κοσκίνηση έγινε με μηχανικό δονητή κόσκινων (φωτ. 4.2.). Τα κόσκινα τοποθετούνται το ένα πάνω στο άλλο από αυτό με τη μεγαλύτερη οπή προς αυτό με τη μικρότερη, και δονούνται για 15 περίπου λεπτά. Μετά συλλέγεται και ζυγίζεται το υλικό που έχει παραμήνει στο κάθε κόσκινο, καθώς και στο τελικό δοχείο.

Φωτ. 4.2. Μηχανικός δονητής κόσκινων

4.2. Προσδιορισμός υγρασίας – ξήρανση

Ο προσδιορισμός της υγρασίας του υλικού πραγματοποιείται με την ξήρανση του δείγματος και τον προσδιορισμό της διαφοράς βάρους του αρχικού υλικού από το τελικό (που έχει ξηραθεί). Η μέτρηση της υγρασίας είναι προτιμότερο να γίνεται αμέσως μετά την δειγματοληψία και σε μεγάλο κομμάτι δείγματος προκειμένου να έχει μεγαλύτερη αντιπροσωπευτικότητα. Ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας τουλάχιστον 0,5 – 0,8 gr δείγματος τοποθετημένα σε ύαλο ωρολογίου και θερμαίνονται στους 50 -55 °C για 48 ώρες. Το δείγμα αφήνεται να κρυώσει σε αφυγραντήρα (φωτ. 4.3.) για 30 λεπτά και ζυγίζεται ξανά. Το επί τις εκατό ποσοστό της υγρασίας βρίσκεται διαιρώντας τη διαφορά βάρους δια το αρχικό βάρος του δείγματος και πολλαπλασιάζοντας επί εκατό.

Φωτ. 4.3. Αφυγραντήρας με δείγματα μετά την ξήρανση

Συγκεκριμένα ζυγίστηκαν τουλάχιστον 0,5 gr από το κάθε δείγμα και μετρήθηκε η υγρασία τους

Τα αποτελέσματα του υπολογισμού της υγρασίας που είχαν τα κλάσματα των δύο δειγμάτων όταν συλλέχθηκαν και τοποθετήθηκαν στο εργαστήριο φαίνονται στους παρακάτω πίνακες :

Πίνακας 4.1

ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΚΙΜΩΛΟΥ

Κλάσματα (mm)	**Αρχικά (gr)**	**Τελικά (gr)**	**Ποσοστό υγρασίας δείγματος (%)**
-4.75 +3.35	0,8300	0,8053	2,97
-3.35 +2.36	0,7166	0,6849	4,42
-2.36 +2.00	0,8336	0,8081	3,06
-2.00 +1.00	0,7277	0,7025	3,46
-1.00 +0.50	0,5650	0,5367	5,01
-0.50 +0.25	0,5431	0,5120	5,73
-0.25 +0.075	0,6364	0,6059	4,79
βάση	0,5717	0,5547	2,97

Πίνακας 4.2

ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Κλάσματα (mm)	**Αρχικά (gr)**	**Τελικά (gr)**	**Ποσοστό υγρασίας δείγματος (%)**
-4.75 +3.35	0,5535	0,5364	3,09
-3.35 +2.36	0,5266	0,5104	3,08
-2.36 +2.00	0,5155	0,5000	3,01
-2.00 +1.00	0,5356	0,5201	2,89
-1.00 +0.50	0,5118	0,4970	2,89
-0.50 +0.25	0,5035	0,4896	2,76
-0.25 +0.075	0,5086	0,4893	3,79
βάση	0,5095	0,,4821	5,38

• Παρατηρούμε ότι στο ζεολιθικό τόφφο της Κιμώλου έχουμε μεγαλύτερο ποσοστό υγρασίας στο κλάσμα -0.5 + 0.25 mm με τιμή 5.73%, ενώ στο ζεολιθικός τόφφος της Βόρειας Ελλάδας το μεγαλύτερο ποσοστό παρουσιάζεται στο κλάσμα -0.075 mm +βάση με τιμή 5.38%.

4.3. Προσδιορισμός της απώλειας πύρωσης

Κατά την απώλεια πύρωσης προσδιορίζεται το ποσοστό του CO_2 που εκλύεται κατά τη διάρκεια της πύρωσης, των κρυσταλλικών νερών και των υδροξυλίων των ενώσεων, και των οργανικών ουσιών. Ζυγίζεται ποσότητα ξηραμένου δείγματος, τοποθετείται στο φούρνο και θερμαίνεται στους 950 °C για $3^{1/2}$ ώρες. Το δείγμα μετά το τέλος του πειράματος απομακρύνεται από το φούρνο, τοποθετείται σε αφυγραντήρα, έτσι ώστε να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας και στη συνέχεια με την πάροδο λίγων λεπτών επαναζυγίζεται αμέσως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Φωτ. 4.4. Φούρνος έψησης των δειγμάτων

Η επί τοις εκατό απώλεια πύρωσης προκύπτει ως εξής:

$$\%\text{Α.Π.} = \frac{\text{Α} - \text{Τ}}{\text{Α}} * 100$$

Όπου:

A = αρχικό βάρος του ξηρού δείγματος σε γραμμάρια

T = τελικό βάρους του δείγματος μετά την πύρωση επίσης σε γραμμάρια.

Η διαδικασία η οποία ακολουθήθηκε ήταν η εξής: Ζυγίστηκαν περίπου 5 gr υλικού από το κάθε κλάσμα και κάθε δείγμα.

Οι μετρήσεις του βάρους έγιναν σε συνθήκες δωματίου, δηλαδή τα δείγματα μετά την πύρωση αφέθηκαν σε ξηραντήρα για να αποκτήσουν την απαιτούμενη θερμοκρασία.

Με κατάλληλη επεξεργασία των μετρήσεων της απώλειας βάρους των υλικών, υπολογίζονται και τα ποσοστά που μας ενδιαφέρουν. Τα αποτελέσματα παρατίθενται παρακάτω στους πίνακες 4.3., 4.4.

Πίνακας 4.3

ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΚΙΜΩΛΟΥ

Κλάσματα (mm)	**Αρχικά (gr)**	**Τελικά (gr)**	**Ποσοστό δείγματος (%)**
-4.75 +3.35	5,1299	4,4494	13,26
-3.35 +2.36	5,1286	4,2185	17,74
-2.36 +2.00	5,2037	4,3033	17,30
-2.00 +1.00	5,3032	4,2775	19,34
-1.00 +0.50	5,1043	4,0894	19,88
-0.50 +0.25	5,2391	4,2508	18,86
-0.25 +0.075	5,2804	4,3191	18,21
βάση	5,4227	4,2523	21,58

Πίνακας 4.4

ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Κλάσματα (mm)	Αρχικά (gr)	Τελικά (gr)	Ποσοστό δείγματος (%)
-4.75 +3.35	5,0165	4,4889	10,52
-3.35 +2.36	5,0175	4,4917	10,45
-2.36 +2.00	5,0879	4,5471	10,63
-2.00 +1.00	5,0468	4,5061	10,71
-1.00 +0.50	5,0260	4,4775	10,91
-0.50 +0.25	5,0479	4,5154	10,75
-0.25 +0.075	5,0079	4,4320	11,50
βάση	5,0266	4,3851	12,76

• Παρατηρούμε ότι ο ζεολιθικός τόφφος της Κιμώλου εμφανίζει σχεδόν διπλάσια ποσοστά απώλειας πύρωσης σε όλα τα κλάσματά του εν συγκρίσει με το ζεολιθικός τόφφος της Βόρειας Ελλάδας. Αυτό σημαίνει ότι περιέχει περισσότερο ελέυθερο νερό στη σύνθεσή του. Αναλυτικότερη εξήγηση θα δοθεί με τα αποτελέσματα της ορυκτολογικής ανάλυσης με τη βοήθεια της μεθόδου της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ, στην παράγραφο 4.6.

4.4.Ιοντοεναλλακτική ικανότητα

4.4.1. Γενικά στοιχεία

Το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής δεν αποτελεί πρόσφατη ανακάλυψη. Για περισσότερο από μισό αιώνα οι ιοντοεναλλάκτες έχουν χρησιμοποιηθεί σε μεγάλο βαθμό στο εργαστήριο και σε βιομηχανικές εφαρμογές. Η θεωρία της ιοντοεναλλαγής αναπτύχθηκε μεταγενέστερα σε μια προσπάθεια σύνθεσης των δεδομένων που είχαν προκύψει από πολλές εμπειρικές και εργαστηριακές μελέτες.

Οι ιοντοεναλλάκτες, κατά κοινή παραδοχή είναι αδιάλυτα στερεά υλικά τα οποία μεταφέρουν ανταλλάξιμα κατιόντα ή ανιόντα. Αυτά τα ιόντα μπορούν να εναλλαχθούν σε στοιχειομετρικά ισοδύναμη ποσότητα με άλλα ιόντα με ίδιο είδος φορτίου όταν ο εναλλάκτης έρθει σε επαφή με ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Αποτελούνται από έναν σκελετό δομής στον οποίο υπάρχει περίσσεια θετικού ή αρνητικού φορτίου, το οποίο εξισορροπείται από κινούμενα ιόντα με το αντίθετο σθένος. Οι κατιονικοί εναλλάκτες έχουν στο πλέγμα τους κατιόντα και τα ανιόντα ως εναλλάξιμα ιόντα. Η ιοντοεναλλαγή είναι αντιστρέψιμο φαινόμενο. Είναι κατά κύριο λόγο μια διεργασία που ελέγχεται από την διάχυση και επηρεάζεται ελάχιστα από την κινητική της αντίδρασης.

Το μοντέλο που προτείνεται για την περιγραφή της ιοντοεναλλαγής είναι αυτό του σφουγγαριού που φέρει περίσσεια φορτίου, η οποία εξισορροπείται από φορτισμένα σωματίδια που διεισδύουν στους πόρους του.

Εκτός από τους ζεόλιθους, ιοντοεναλλάκτες είναι, διάφορα αργιλοπυριτικά ορυκτά όπως ο μοντμοριλλονίτης, ο καολινίτης, ο βερμικουλίτης, ο σεπιόλιθος, συνθετικοί εναλλάκτες δομής όχι αργιλοπυριτικής όπως η φωσφορική ζιργκονία και παρόμοιες ενώσεις από φολφράμιο, αρσενικό και μολυβδαίνιο, οι ρητίνες, το κάρβουνο, και κάποιοι υγροί εναλλάκτες όπως οι αλειφατικές αμίνες. (Helfgerich 1995).

4.4.2. Θεωρία της ιοντοεναλλαγής

Η ανταλλαγή μεταξύ ενός κατιόντος μετάλλου Α και ενός ανταλλάξιμου κατιόντος Β σε ένα ομοϊοντικο ζεολιθο σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα, περιγράφεται από την ακόλουθη αντίδραση:

$$z_B A_{(s)}^{Z_{A^+}} + z_A B_{(c)}^{Z_{B^+}} \Leftrightarrow z_B A_{(c)}^{Z_{A^+}} + z_A B_{(s)}^{Z_{B^+}} \quad (4.4.2.1)$$

όπου z_A z_B είναι τα σθένη των ιόντων Α και Β και οι δείκτες (s) και (c) αναφέρονται στο διάλυμα και στην κρυσταλλική φάση (ανταλλάκτης), αντιστοίχως. Συνήθως οι ζεόλιθοι δείχνουν προτίμηση σε ένα από τα κατιόντα, η οποία εκφράζεται με τον συντελεστή διαχωρισμού $\alpha_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}$, π.χ η αναλογία των ισοδύναμων κλασμάτων των κατιόντων Α και Β στο ζεολιθο και στο διάλυμα. Αν $\alpha_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}$ = 1 ο ζεόλιθος δεν δείχνει καμία προτίμηση για κανένα κατιόν, ενώ αν $\alpha_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}$ > 1 ή $\alpha_{\mathrm{B}}^{\mathrm{A}}$< 1 ο ζεόλιθος δείχνει προτίμηση για το κατιόν που εισέρχεται ή εξέρχεται αντιστοίχως. Σε θεωρητικές μελέτες σχετικά με την ισορροπία της ιοντοεναλλαγής, φαίνεται πιο σωστό να χρησιμοποιείται ο συντελεστής επιλεκτικότητας, ο οποίος περιγράφει την διαδικασία της ανταλλαγής ποιοτικά και ορίζεται ως:

$$\mathrm{K}_G = \frac{\mathrm{A}_c^{z_B} m_B^{z_A}}{B_c^{z_A} m_A^{z_B}} \Gamma \qquad (4.4.2.2)$$

όπου και m_A m_B είναι οι μοριακότητες των δυο κατιόντων στο διάλυμα και Γ εκφράζει το λόγο των συντελεστών ενεργότητας στο διάλυμα και τη στερεή φάση:

$$\Gamma = \frac{\gamma_B^{z_A}}{\gamma_A^{z_B}} \qquad (4.4.2.3)$$

Ο υπολογισμός των συντελεστών ενεργότητας στην εξίσωση (6.3) επιτυγχάνεται με τη μέθοδο του Glueckauf (1949) η οποία αποτιμά τη σημασία των συντελεστών ενεργότητας στο μίγμα των ηλεκτρολυτών. Οι συντελεστές ενεργότητας των καθαρών αλάτων υπολογίζονται από την εξίσωση των Debye-Hückel η οποία προτάθηκε από τον Guntelberg για αραιά διαλύματα (Robinson et al, 1959).

Ο διορθωμένος συντελεστής επιλεκτικότητας χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της σταθεράς ισορροπίας της ιοντοεναλλαγής K_α:

$$\mathrm{K}_\alpha = \frac{\mathrm{A}_c^{z_B} m_B^{z_A} f_A^{z_B} \gamma_B^{z_A}}{B_c^{z_A} m_A^{z_B} f_B^{z_A} \gamma_A^{z_B}} = K_c \frac{f_A^{z_B}}{f_B^{z_A}} \qquad (4.4.2.4)$$

όπου, f_A f_B οι συντελεστές ενεργότητας των κατιόντων στη ζεολιθική φάση και γ_A, γ_B είναι οι αντίστοιχοι συντελεστές ενεργότητας των κατιόντων στο διάλυμα. Πρακτικά, η K_α υπολογίζεται από τον ακόλουθο τύπο (Gains et al, 1953):

$$\ln K_A = \left(z_B - z_A\right) + \int_0^1 \ln K_G dA_c \qquad (4.4.2.5)$$

Οι αντίστοιχοι συντελεστές ενεργότητας των δράσεων σε ζεόλιθο υπολογίζονται από την K_G ως εξής:

$$\ln f_A^{z_A} = (z_B - z_A) B_c - \ln K_G + A_c \ln K_G + \int_{A_c}^{1} \ln K_G dA_c \qquad (4.4.2.6)$$

$$\ln f_B^{z_A} = -(z_B - z_A) A_c + A_c \ln K_G - \int_{0}^{A_c} \ln K_G dA_c \qquad (4.4.2.7)$$

Τέλος, η τιμή της σταθεράς θερμοδυναμικής ισορροπίας συνδέεται με τον υπολογισμό της πρότυπης ελεύθερης ενέργειας της ανταλλαγής συμφωνά με την ακόλουθη σχέση:

$$\Delta G^0 = -\frac{RT}{z_A z_B} \ln K_a \qquad (4.4.2.8)$$

4.4.3 Προσδιορισμός της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας του υλικού με κορεσμό με οξικό αμμώνιο.

Η μελέτη της συμπεριφοράς των ζεολίθων ως προς το φαινόμενο της ιοντοεναλλαγής, έγινε με κορεσμό των ζεολίθων με ιόντα αμμωνίου.

Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν για τον προσδιορισμό της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας είναι τα εξής: οξικό αμμώνιο (CH_3COONH_4) 1N, καυστικό νάτριο (NaOH) 5N, βορικό οξύ (H_3BO_3) 1N, θειικό οξύ (H_2SO_4) 0.05N, ισοροπυλική ή αιθυλική ή μεθυλική αλκοόλη, δείκτης ερυθρό του μεθυλίου και δείκτης πράσινο βρωμοκρεζόλης.

Ο κορεσμός του υλικού έγινε με οξικό αμμώνιο. Συγκεκριμένα, 0.5 gr. υλικού, τα οποία έχουν ξηραθεί στους 100°C, τοποθετούνται σε πλαστικό φιαλίδιο. Προστίθενται 10 ml οξικού αμμωνίου (pH=7) και το υλικό ανακινείται τουλάχιστον για 5 λεπτά, ώστε να επιτευχθεί πλήρης ανάμειξη. Ακολουθεί φυγοκέντριση 13 λεπτών στις 9000rpm και απομάκρυνση του υγρού. Προστίθενται εκ νέου 10 ml οξικού αμμωνίου, ακολουθεί ανακίνηση για 5 λεπτά και στη συνέχεια παραμένει σε ηρεμία για τουλάχιστον 8 μέρες.

Το αιώρημα μεταφέρεται με προσοχή σε σωλήνες φυγοκεντρικού διαχωριστή και αφού γίνει φυγοκέντριση για 13 λεπτά στις 9000rpm και απομακρυνθεί το υγρό, πραγματοποιούνται 5 πλύσεις με 10 ml μεθυλικής αλκοόλης για να απομακρυνθεί η περίσσεια οξικού αμμωνίου. Η κάθε πλύση ακολουθείται από φυγοκέντριση 13 λεπτών.

Το υλικό μεταφέρεται στο σφαιρικό αντιδραστήρα της συσκευής Kjeldahl η οποία φαίνεται στο σχήμα 6.1.

Η διάταξη της συσκευής περιλαμβάνει:

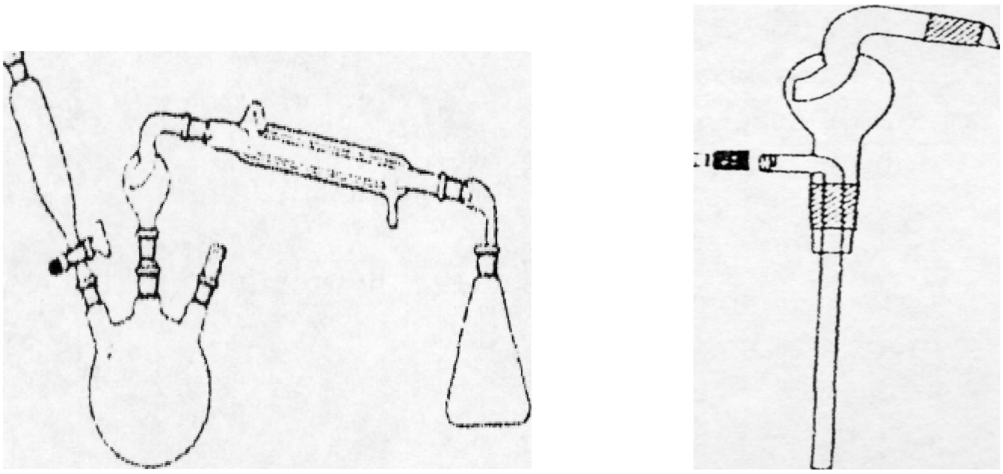
1. Μανδύα θέρμανσης στον οποίο τοποθετείται φιάλη με απιονισμένο νερό. Το νερό χρησιμοποιείται για παραγωγή ατμού.
2. Τρίλαιμη φιάλη η οποία στο πάνω μέρος φέρει εξάρτημα διοχέτευσης των ατμών προς το δείγμα και προς το σύστημα ψύξης.
3. Χωνί με στρόφιγγα.
4. Σύστημα ψύξης ατμών.
5. Κωνική φιάλη συλλογής αμμωνίας.

Το δείγμα μεταφέρεται ως αιώρημα, με τη βοήθεια απιονισμένου νερού στην τρίλαιμη φιάλη η οποία συνδέεται με ελαστικό σωλήνα με τη φιάλη του μανδύα. Ο ατμός που παράγεται εκεί, εισέρχεται στην τρίλαιμη φιάλη όπου και θερμαίνει το περιεχόμενο δείγμα.

Το χωνί με τη στρόφιγγα περιέχει περίσσεια NaOH 5N (25-30ml είναι αρκετά), τα οποία διοχετεύονται στο δείγμα αφού το τελευταίο έχει θερμανθεί. Το NaOH παρέχει ιόντα νατρίου στο διάλυμα τα οποία ανταλλάσσονται με τα ιόντα του αμμωνίου που υπάρχουν στα κελιά του ζεολίθου.

Το αμμώνιο υφίσταται απόσταξη και συγκεντρώνεται με τη μορφή ατμών αμμωνίας στο πάνω μέρος της φιάλης, οι οποίοι οδηγούνται στον ψυκτήρα όπου υγροποιούνται. Η παραγόμενη αμμωνία συλλέγεται σε κωνική φιάλη η οποία περιέχει διάλυμα 25 ml βορικού οξέος H_3BO_3 1N, 5 σταγόνες δείκτη πράσινου βρωμοκρεζόλης και 2 σταγόνες δείκτη ερυθρού του μεθυλίου. Το αρχικό χρώμα του διαλύματος είναι βυσσινί. Η προσθήκη της αμμωνίας μεταβάλλει το χρώμα του διαλύματος σε βαθύ πράσινο. Η αντίδραση συνεχίζεται για 20 λεπτά μετά την αλλαγή χρώματος, ώστε να μεταφερθεί όλη η αμμωνία στο διάλυμα.

Το τελικό διάλυμα τιτλοδοτείται με διάλυμα θειικού οξέος H_2SO_4 0.05N. Το τέλος της τιτλοδότησης σηματοδοτείται με την αλλαγή χρώματος του διαλύματος σε πολύ ανοικτό ροζ (τελικό σημείο). Τέλος καταγράφεται ο όγκος του χρησιμοποιούμενου θειικού οξέως.



Σχήμα 4.1: Η συσκευή Kjeldahl

ιοντοεναλλακτική ικανότητα δίνεται από τον τύπο:

$$CEC = \frac{A \cdot V}{W \cdot 100} \qquad (4.4.3.1)$$

Όπου: CEC = ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων σε meq/greq

V = όγκος του θειικού οξέος που χρησιμοποιήθηκε κατά την τιτλοδότηση

W = βάρος ξηρού δείγματος, σε gr.

A = ισχύς του θειικού οξέος (0.05N)

Τα αποτελέσματα της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των δύο τύπων ζεολιθικών τόφφων παρουσιάζονται στους πίνακες 4.5, 4.6,

Πίνακας 4.5

ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΚΙΜΩΛΟΥ

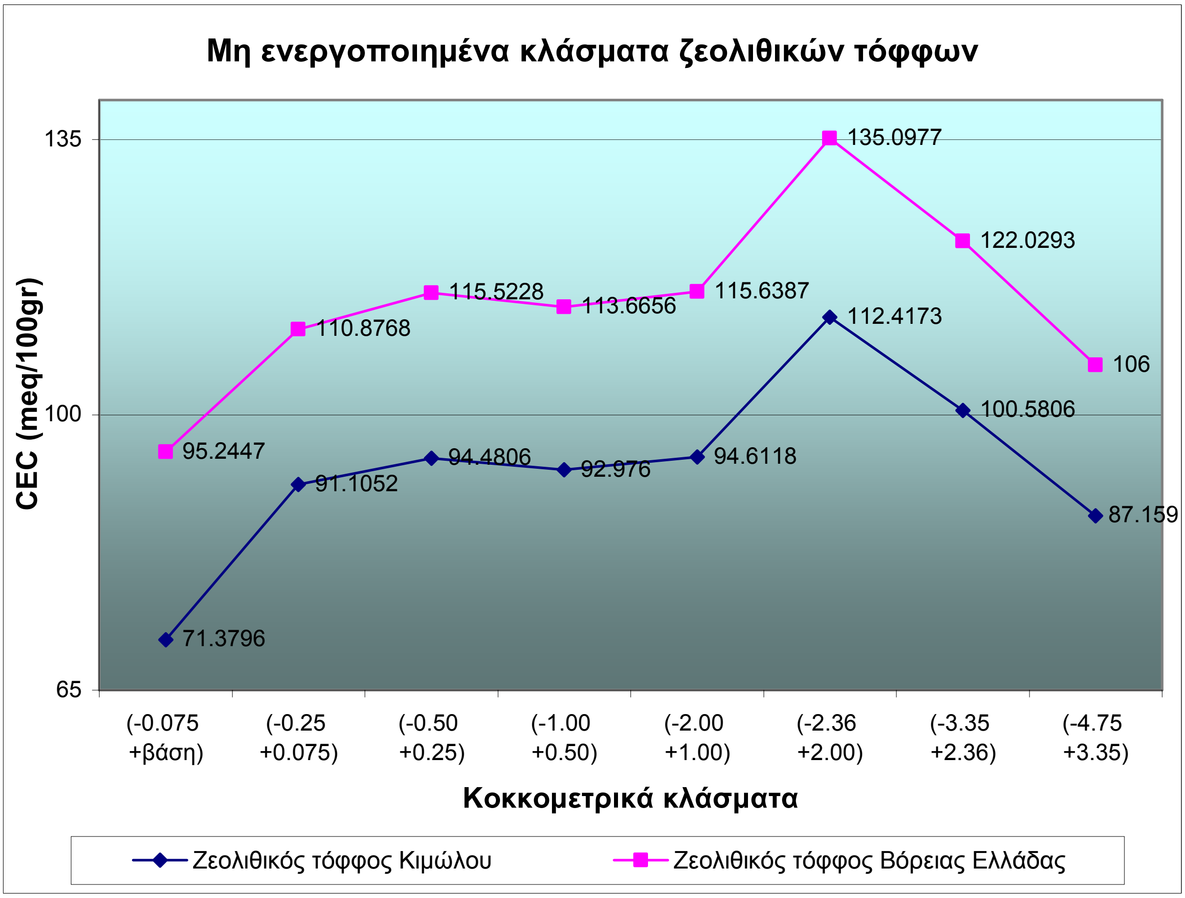
Κλάσματα (mm)	1η Μέτρηση CEC (meq/100gr)	2η Μέτρηση CEC (meq/100gr)	M.O. CEC (meq/100gr)
-4.75 +3.35	88,4795	85,8385	87,1590
-3.35 +2.36	99,1643	101,9970	100,5806
-2.36 +2.00	111,9672	112,8674	112,4173
-2.00 +1.00	94,5406	94,6830	94,6118
-1.00 +0.50	93,3652	92,5869	92,9760
-0.50 +0.25	96,5232	92,4380	94,4806
-0.25 +0.075	92,8163	89,3942	91,1052
βάση	71,4446	71,3145	71,3796

Πίνακας 4.6

ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Κλάσματα (mm)	1η Μέτρηση CEC (meq/100gr)	2η Μέτρηση CEC (meq/100gr)	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ CEC (meq/100gr)
-4.75 +3.35	105.0561	107.6024	106.3292
-3.35 +2.36	121.5483	121.5103	122.0293
-2.36 +2.00	135.9174	134.2780	135.0977
-2.00 +1.00	115.1265	116.1509	115.6387
-1.00 +0.50	113.0396	114.2915	113.6656
-0.50 +0.25	117.6781	113.3874	115.5228
-0.25 +0.075	109.0183	112.7352	110.8768
Βάση	93.2716	97.2178	95.2447

• Παρατηρούμε ότι και ο ζεολιθικός τόφφος της Βόρειας Ελλάδας έχει μεγαλύτερες τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας σε σχέση με το ζεολιθικός τόφφος της Κιμώλου σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα. Επιπλέον βλέπουμε ότι ανάμεσα στους δύο ζεολιθικούς τόφφους μεγαλύτερες τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας εμφανίζονται στο κλάσμα -2.36 +2.00mm.



<u>Σημείωση</u>: Για την εργασία μας επιλέγουμε δύο κοκκομετρικά κλάσματα 1) το -2.36 +2.00 mm, επειδή έχει τις μεγαλύτερες τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας και από τους δύο τόφφους και 2) το -0.250 +0.075 mm, για να ελέγξουμε αν το πιο λεπτόκοκκο κλάσμα εκτός της βάσης μπορεί και αυτό να συντελέση στην προσπάθεια απομάκρυνσης ιόντων Ca^{+2}, Mg^{+2} από το νερό.

4.5. Διαδικασία ενεργοποίησης ζεολίθου

Για τις ανάγκες της συγκεκριμένης εργασίας τα κλάσματα του ζεολίθου -2.36 +2.00 mm και -250 +75 mm ενεργοποιήθηκαν τόσο για το υλικό της Κιμώλου όσο και για το υλικό του Έβρου.

Για την προεπεξεργασία του υλικού αναπτύχθηκε η παρακάτω διαδικασία:

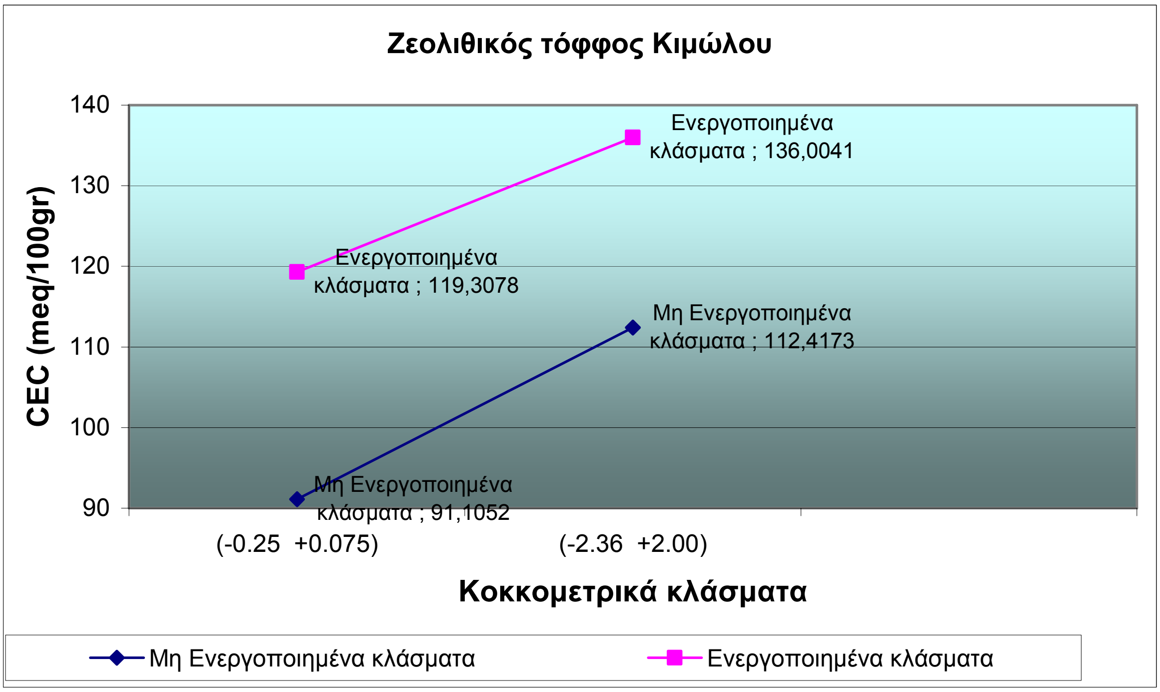
100 gr ζεολίθου προστίθενται σε 1lt χλωριούχου νατρίου (NaCl) συγκέντρωσης 2 mole/lt σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (25 ^{o}C) για 24 ώρες, υπό συνεχή ανάδευση με 650rpm. Στη συνέχεια, το διάλυμα του χλωριούχου νατρίου απομακρύνεται και ο

ζεόλιθος υφίστανται την ίδια διαδικασία με τη χρήση 1lt διαλύματος υδροξειδίου του νατρίου (NaOH) συγκέντρωσης 1 M, υπό της ίδιες συνθήκες. Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας, ο ζεόλιθος εκπλένεται επισταμένως με απιονισμένο νερό, ξηραίνεται στους 80 ^{o}C για 24 ώρες και αποθηκεύεται.

Πίνακας 4.7

ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΜΕΝΟΣ ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΚΙΜΩΛΟΥ

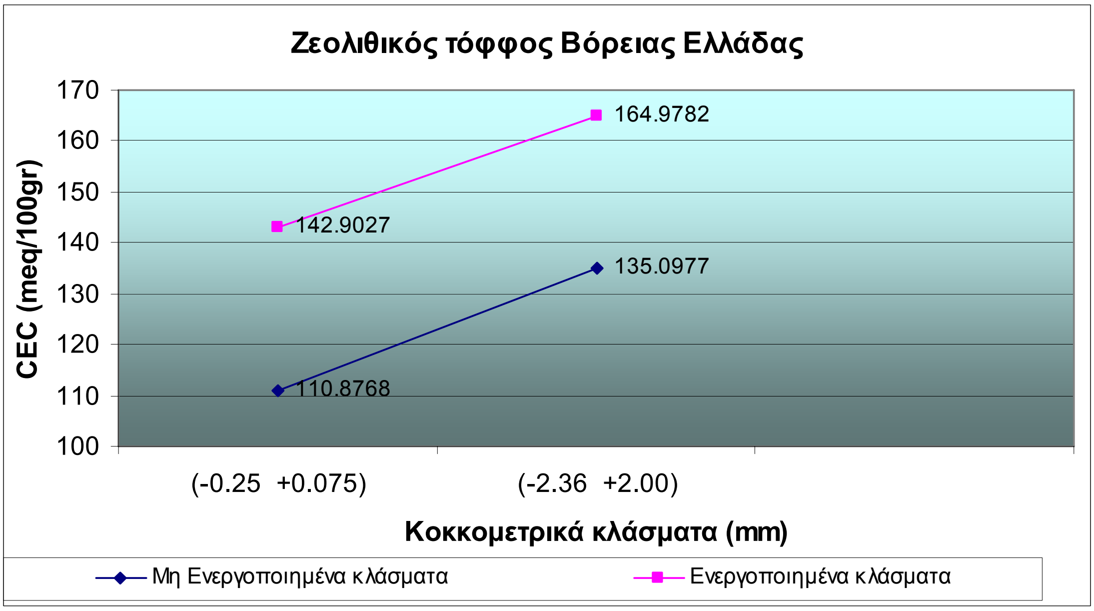
Κλάσματα (mm)	1^{η} Μέτρηση CEC (meq/100gr)	2^{η} Μέτρηση CEC (meq/100gr)	Μ.Ο. CEC (meq/100gr)
-2.36 +2.00	139,1915	132,8178	136,0041
-0.25 +0.075	112,8301	125,7855	119,3078



Πίνακας 4.8

ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

Κλάσματα (mm)	1^{η} Μέτρηση CEC (meq/100gr)	2^{η} Μέτρηση CEC (meq/100gr)	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ CEC (meq/100gr)
-2.36 +2.00	162.8539	167.1024	164.9782
-0.25 +0.075	141.5281	144.2773	142.9027



• Βλέπουμε ότι κατά την ενεργοποίηση των ζεολιθικών τόφφων της Κιμώλου και της Βόρειας Ελλάδας αυξάνεται η ιοντοεναλλακτική ικανότητα των δύο κλασμάτων. Δηλαδή στο <u>ζεολιθικό τόφφο της Κιμώλου</u> 1) στο κλάσμα -2.36 +2.00 mm η ιοντοεναλλακτική ικανότητα αυξήθηκε κατά 23,5868 meq/100gr σε ποσοστό 21%, από 112,4173 meq/100gr του αρχικού σε 136,0041 meq/100gr του ενεργοποιημένου 2) στο κλάσμα -0.250 +0.075 mm αυξήθηκε κατά 28,2026meq/100gr σε ποσοστό 30%, από 91,1052 meq/100gr του αρχικού σε 119,3078 meq/100gr του ενεργοποιημένου. Στο <u>ζεολιθικό τόφφο της Βόρειας Ελλάδας</u> 3) στο κλάσμα -2.36 +2.00 mm η ιοντοεναλλακτική ικανότητα αυξήθηκε κατά 29,8805 meq/100gr σε ποσοστό 21%, ίδιο με αυτό του ζεολιθικού τόφφου της Κιμώλου, από 135,0977 meq/100gr του αρχικού σε 164,9782 meq/100gr του ενεργοποιημένου και 4) στο κλάσμα -0.250 +0.075 mm η ιοντοεναλλακτική ικανότητα αυξήθηκε κατά 32,0259 meq/100gr σε ποσοστό 30%, ίδιο με αυτό του ζεολιθικού τόφφου της Κιμώλου, από 110,8768 meq/100gr του αρχικού σε 142,9027 meq/100gr του ενεργοποιημένου.

4.6. Ειδική επιφάνεια

Ειδική επιφάνεια ενός κόκκου ονομάζουμε τη σχέση της εξωτερικής του επιφάνειας προς το βάρος του:

$$S_w = \frac{S}{W} = \frac{f \cdot d^2}{K \cdot p \cdot d^3} \qquad (4.6.1)$$

ή

$$S_w = \frac{f}{K \cdot p} \cdot \frac{1}{d} \qquad (4.6.2)$$

Όπου S_w η ειδική επιφάνεια του κόκκου, S η εξωτερική επιφάνεια του κόκκου, W το βάρος του κόκκου, d η διάμετρος του, κ = σταθερά, ρ η πυκνότητα, f=π=3,14, Κ=π/6=0,524.

Η ειδική επιφάνεια είναι αντιστρόφως ανάλογη της διαμέτρου του κόκκου. Όσο μικραίνει ο κόκκος μεγαλώνει η ειδική του επιφάνεια.

Σε ένα σύνολο κόκκων διαφόρων μεγεθών η ειδική επιφάνεια δίνεται από τον τύπο:

S_w = ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑ / ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΒΑΡΟΣ ή (4.6.3)

$$S_w = \frac{\Sigma \Delta S}{\Sigma \Delta W}$$

όπου ΔS και ΔW η επιφάνεια και το βάρος των επιμέρους κλασμάτων. Η γνώση της ειδικής επιφάνειας δεν οδηγεί σε συμπεράσματα για την κατανομή του μεγέθους των κόκκων, αλλά αποτελεί δείκτη της λεπτότητας του υλικού σα σύνολο.(Σταμπολιάδης, 1994)

4.6.1 Υπολογισμός της ειδικής επιφάνειας

Η ειδική επιφάνεια ενός κοκκώδους υλικού μπορεί να υπολογιστεί ή να μετρηθεί με τους τρόπους που περιγράφονται πιο κάτω. (Σταμπολιάδης, 1994)

1. Υπολογισμός από την κατανομή κατά μέγεθος

Α. Κατανομή βάρους κατά μέγεθος. Εάν είναι γνωστή η κατανομή του βάρους των κόκκων κατά κλάσμα μεγέθους, τότε η ειδική επιφάνεια υπολογίζεται από στοιχεία ειδικού πίνακα:

$$S_w = \frac{\Sigma \Delta S}{\Sigma \Delta W} = \frac{f}{K \cdot \rho} \cdot \frac{\Sigma\left(\frac{\Delta W}{D}\right)}{\Sigma \Delta W}$$

όπου ΔΝ το βάρος του κλάσματος με μέσο μέγεθος D.

Β. Κατανομή αριθμού κόκκων κατά μέγεθος. Εάν η μέτρηση γίνεται με μικροσκόπιο ή άλλη μέθοδο που μετρά τον αριθμό των κόκκων στα διάφορα κλάσματα μεγέθους, τότε η ειδική επιφάνεια μπορεί να υπολογιστεί από στοιχεία πινάκων.

$$S_w = \frac{\Sigma \Delta S}{\Sigma \Delta W} = \frac{f}{K \cdot \rho} \cdot \frac{\Sigma\left(D^2 \Delta \mathrm{N}\right)}{\Sigma\left(D^3 \Delta \mathrm{N}\right)}$$

όπου ΔΝ ο αριθμός των κόκκων στο κλάσμα με μέσο μέγεθος D.

Παρακάτω παρουσιάζονται οι πίνακες με τα αποτελέσματα των μετρήσεων της ειδικής επιφάνειας για τα αρχικά και ενεργοποιημένα κλάσματα -0.250 +0.075 mm και -2.36 +2.00 mm των δύο ζολιθικών τόφφων.

Πίνακας 4.9

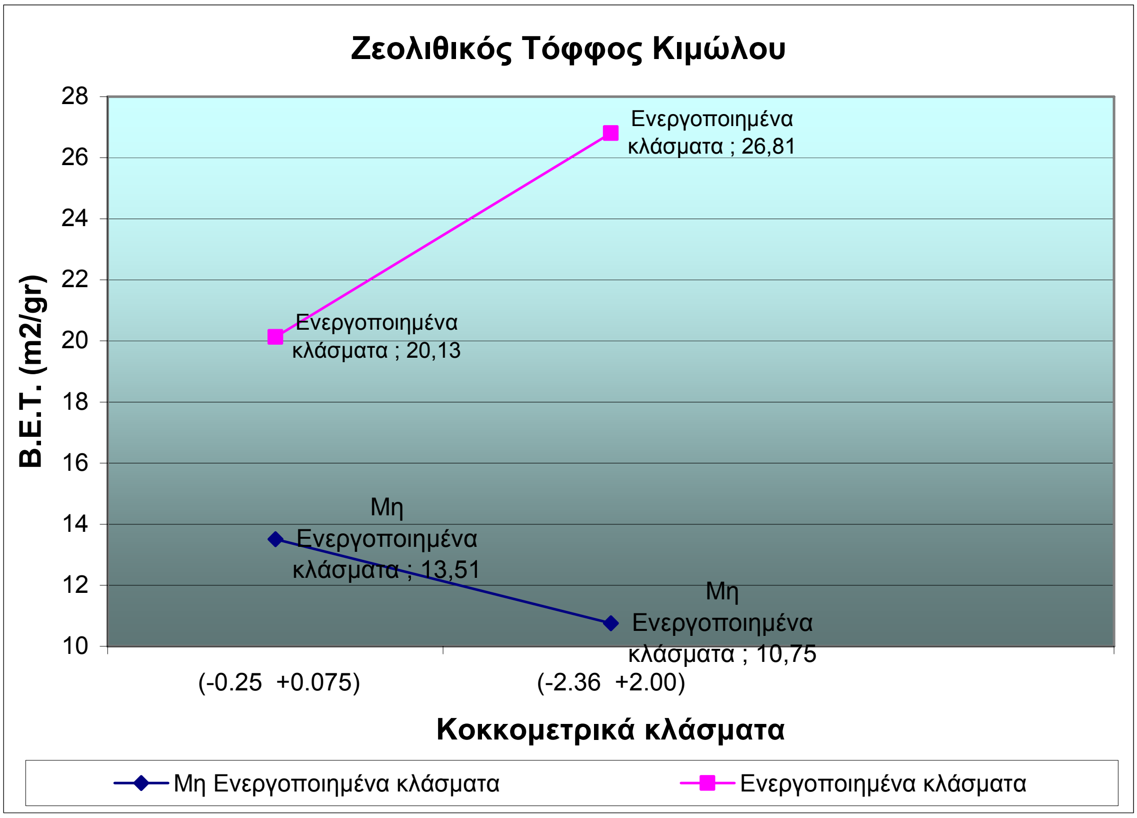
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου

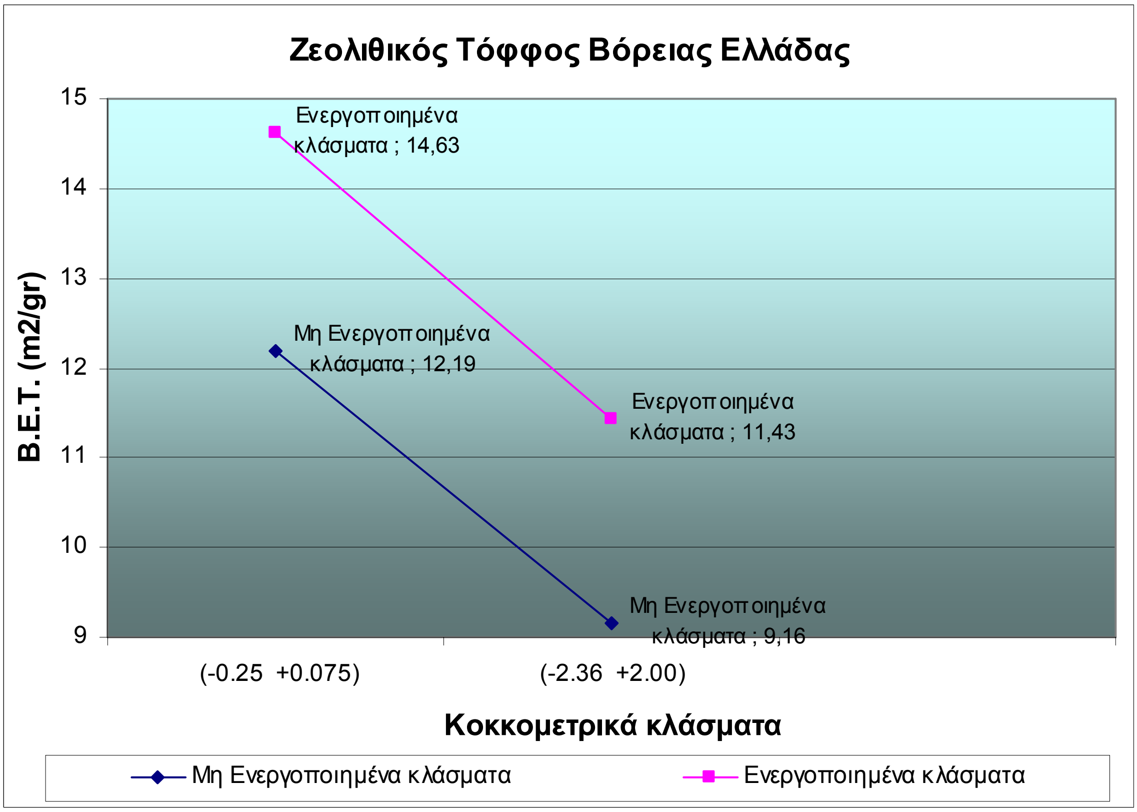
Κοκκομετρικά κλάσματα	Β.Ε.Τ. Μη ενεργοποιημένων κλασμάτων (m^2/gr)	Β.Ε.Τ. ενεργοποιημένων κλασμάτων (m^2/gr)
(-0.25 +0.075)	13.51	20.13
(-2.36 +2.00)	10.75	26.81

Πίνακας 4.10

Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας

Κοκκομετρικά κλάσματα	Β.Ε.Τ. Μη ενεργοποιημένων κλασμάτων (m^2/gr)	Β.Ε.Τ. νεργοποιημένων κλασμάτων (m^2/gr)
(-0.25 +0.075)	12.19	14.63
(-2.36 +2.00)	9.16	11.43


Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
B.E.T. (m2/gr)
28
26
24
22
20
18
16
14
12
10
Ενεργοποιημένα κλάσματα ; 26,81
Ενεργοποιημένα κλάσματα ; 20,13
Μη Ενεργοποιημένα κλάσματα ; 13,51
Μη Ενεργοποιημένα κλάσματα ; 10,75
(-0.25 +0.075)
(-2.36 +2.00)
Κοκκομετρικά κλάσματα
Μη Ενεργοποιημένα κλάσματα
Ενεργοποιημένα κλάσματα


Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας
B.E.T. (m2/gr)
15
14
13
12
11
10
9
Ενεργοποιημένα κλάσματα ; 14,63
Μη Ενεργοποιημένα κλάσματα ; 12,19
Ενεργοποιημένα κλάσματα ; 11,43
Μη Ενεργοποιημένα κλάσματα ; 9,16
(-0.25 +0.075)
(-2.36 +2.00)
Κοκκομετρικά κλάσματα
Μη Ενεργοποιημένα κλάσματα
Ενεργοποιημένα κλάσματα

• Παρατηρούμε ότι στα δύο κλάσματα του ζεολιθικού τόφφου της Κιμώλου έχουμε δυσανάλογη αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Δηλαδή, ενώ στο κλάσμα -0.250 +0.075mm η ειδική επιφάνεια αυξήθηκε κατά 6.62 m^2/gr, από 13.51 m^2/gr του αρχικού υλικού σε 20.13 m^2/gr του ενεργοποιημένου στο κοκκομετρικό κλάσμα -2.36 +2.00 η ειδική επιφάνεια αυξήθηκε κατά 16.06 m^2/gr, από 10.75 m^2/gr του αρχικού δείγματος σε 26.81 m^2/gr του ενεργοποιημένου.

• Αντίθετα στα δύο κλάσματα του ζεολιθικού τόφφου της Βόρειας Ελλάδας έχουμε ανάλογη αύξηση της ειδικής επιφάνειας. Δηλαδή στο κλάσμα -0.250 +0.075mm η τιμή της ειδικής επιφάνειας αυξήθηκε κατά 2.44 m^2/gr, από 12/19 m^2/gr του αρχικού υλικού σε 14.63 m^2/gr του ενεργοποιημένου, όπως και στο κοκκομετρικό κλάσμα -2.36 +2.00 η ειδική επιφάνεια αυξήθηκε κατά 2.27 m^2/gr, από 9.16 m^2/gr του αρχικού δείγματος σε 11.43 m^2/gr του ενεργοποιημένου.

• Εν συγκρίσει, όμως των δύο υλικών ο ζεολιθικός τόφφος της Κιμώλου παρουσιάζει μεγαλύτερες τιμές και μεγαλύτερες αυξήσεις ειδικής επιφάνειας και στα δύο κοκκομετρικά κλάσματα από ότι ο ζεολιθικός τόφφος της Βόρειας Ελλάδας.

Αναλυτικότερη ανάλυση παρουσιάζεται με την βοήθεια των ορυκτολογικών αναλύσεων στην επόμενη παράγραφο 4.7.

4.7. Ορυκτολογικές αναλύσεις

Οι πρώτες ύλες αναλύθηκαν ορυκτολογικά με το περιθλασίμετρο ακτινών -Χ. Η μετέπειτα διάγνωση έγινε σε ηλεκτρονικό υπολογιστή με χρήση των προγραμμάτων EYA και SIROQUANT.

Ορυκτολογική μελέτη έγινε επίσης και με το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης

4.7.1. Περιθλασιμετρία ακτινών -Χ (XRD)

Με τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ (X-Ray Diffraction analysis) έγινε η ορυκτολογική ανάλυση των δειγμάτων. Με αυτή τη μέθοδο είναι δυνατή η απευθείας μέτρηση τόσο των γωνιών όσο και των εντάσεων των ανακλάσεοον των ακτινών -Χ που προσπίπτουν πάνω σε ένα παρασκεύασμα κρυσταλλικής κόνεως. Τα αποτελέσματα της περίθλασης των ακτινών -Χ μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τον προσδιορισμό της δομής των κρυσταλλικών ουσιών.

Οι βασικές μονάδες που συνθέτουν ένα σύγχρονο περιθλασίμετρο ακτίνων - Χ είναι:

1. Μονάδα παραγωγής υψηλής τάσης.
2. Λυχνία ακτίνων -Χ.
3. Γονιό μετρό
4. Απαριθμητής ακτίνων -Χ
5. Ηλεκτρική μονάδα επεξεργασίας και καταγραφής κρούσεων
6. Μονάδα μικροϋπολογιστή καθοδήγησης του συστήματος και αξιολόγησης δεδομένων

Το προς ανάλυση δείγμα βρίσκεται υπό μορφή κόνεως μέσα στην κοιλότητα ενός πλαστικού ή μεταλλικού πλακιδίου. Η κοιλότητα αυτή έχει βάθος περίπου 1mm και έκταση μερικών cm^2, έτσι που να προσφέρει χώρο για μάζα του δείγματος της τάξης του 1gr, η οποία κατανέμεται με τέτοιο τρόπο στην κοιλότητα του πλακιδίου ώστε να σχηματίζει επίπεδη επιφάνεια.

Οι προσπίπτουσες ακτίνες-Χ διαπερνούν έναν μεγάλο αριθμό πλεγματικών επιπέδων, οπότε λαμβάνεται ένας αριθμός πολλών και παράλληλων ανακλώμενων ακτίνων. Η απόσταση μεταξύ των ανακλώμενων αυτών ακτίνων είναι ανάλογη της απόστασης *d* μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων του κρυστάλλου και της γωνίας ανάκλασης θ. Αν λ είναι το μήκος κύματος των ακτίνων-Χ, τότε για κάθε ορυκτό ισχύει η εξίσωση του bragg:

$\eta * \lambda = 2 * d * \eta\mu\theta$

όπου: λ : μήκος κύματος,
θ :ανάκλασης,
d : πλεγματική απόσταση των επιπέδων ανάκλασης του κρυστάλλου.

Το περιθλασίμετρο XRD καταγράφει υπό μορφή ακτινογραφήματος την ένταση των ανακλώμενων ακτινών για κάθε συγκεκριμένη γωνία και για ορισμένο φάσμα γωνιών.

Το ακτινογράφημα κάθε κρυσταλλικής ουσίας είναι χαρακτηριστικό για την ουσία και κατά συνέπεια αποτελεί ένα είδος 'ταυτότητας' βάσει της οποίας προσδιορίζεται η ουσία.

Για τη μελέτη των πρώτων υλών, χρησιμοποιήθηκε το αυτόματο περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ τύπου D-500, Siemens (φωτ. 4.4), του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, το οποίο συνδέεται με μονάδα ηλεκτρονικού υπολογιστή τύπου IBM με τη βοήθεια του οποίου γίνεται η όλη διαδικασία επεξεργασίας των αποτελεσμάτων καθώς επίσης και η αξιολόγηση τους.

Φωτ. 4.5. Περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ τύπου ϋ-500

Προκειμένου να ανιχνευθεί ένα ορυκτό από το XRD πρέπει να περιέχεται στο δείγμα σε ποσοστό 2% ή και μεγαλύτερο. Σε περίπτωση που έχουμε αργιλικοπυριτικά ορυκτά στο δείγμα, αυτά δεν ανιχνεύονται εύκολα με το περιθλασίμετρο, καθώς είναι άμορφα στο μεγαλύτερο ποσοστό και παρουσιάζονται στα ακτινογραφήματα σαν θόρυβος.

Χρησιμοποιήθηκαν πλαστικοί δειγματοφορείς, ενώ η κονιοποίηση των δειγμάτων έγινε χειροκίνητα στον αχάτη. Οι συνθήκες μετρήσεων ήταν :

Ακτινοβολία Cu – Ka $_{1\text{-}2}$, λ=1,5418 A, μονοχρωμάτορας γραφίτη, τάση 35 kV και ένταση 40mA.Η ποιοτική αξιολόγηση των δειγμάτων έγινε με τη βοήθεια των δεδομένων της Κοινής Επιτροπής Προτύπων για Πειθλασιμετρία Κόνεως –J.C.P.D.S. (Joint Committee of Powder Diffraction Standars).

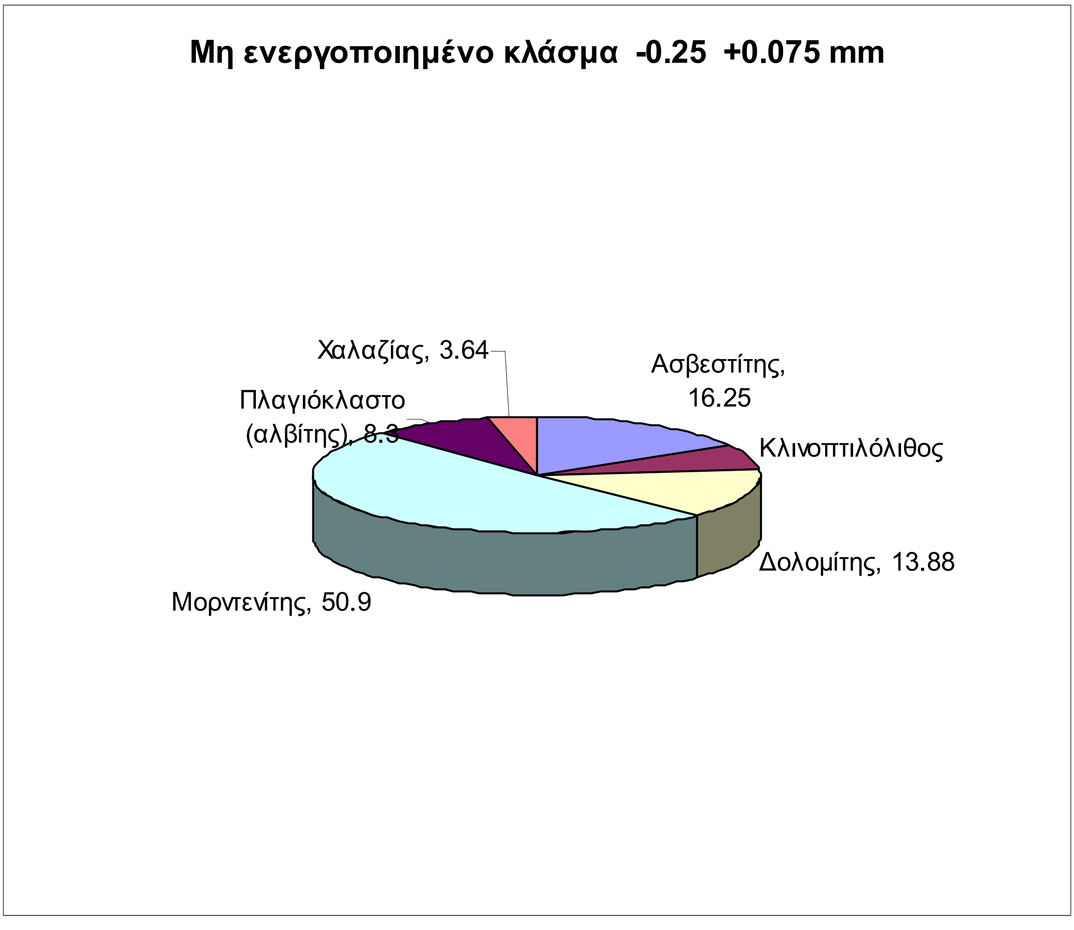
Με τη χρήση της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ των δύο τύπων ζεολιθικών τόφφων και των κλασμάτων -2.36 +2.00 mm και -0.250 +0.075 mm ως και των αντίστοιχων ενεργοποιημένων, έχουμε τα παρακάτω αποτελέσματα.

ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΚΙΜΩΛΟΥ

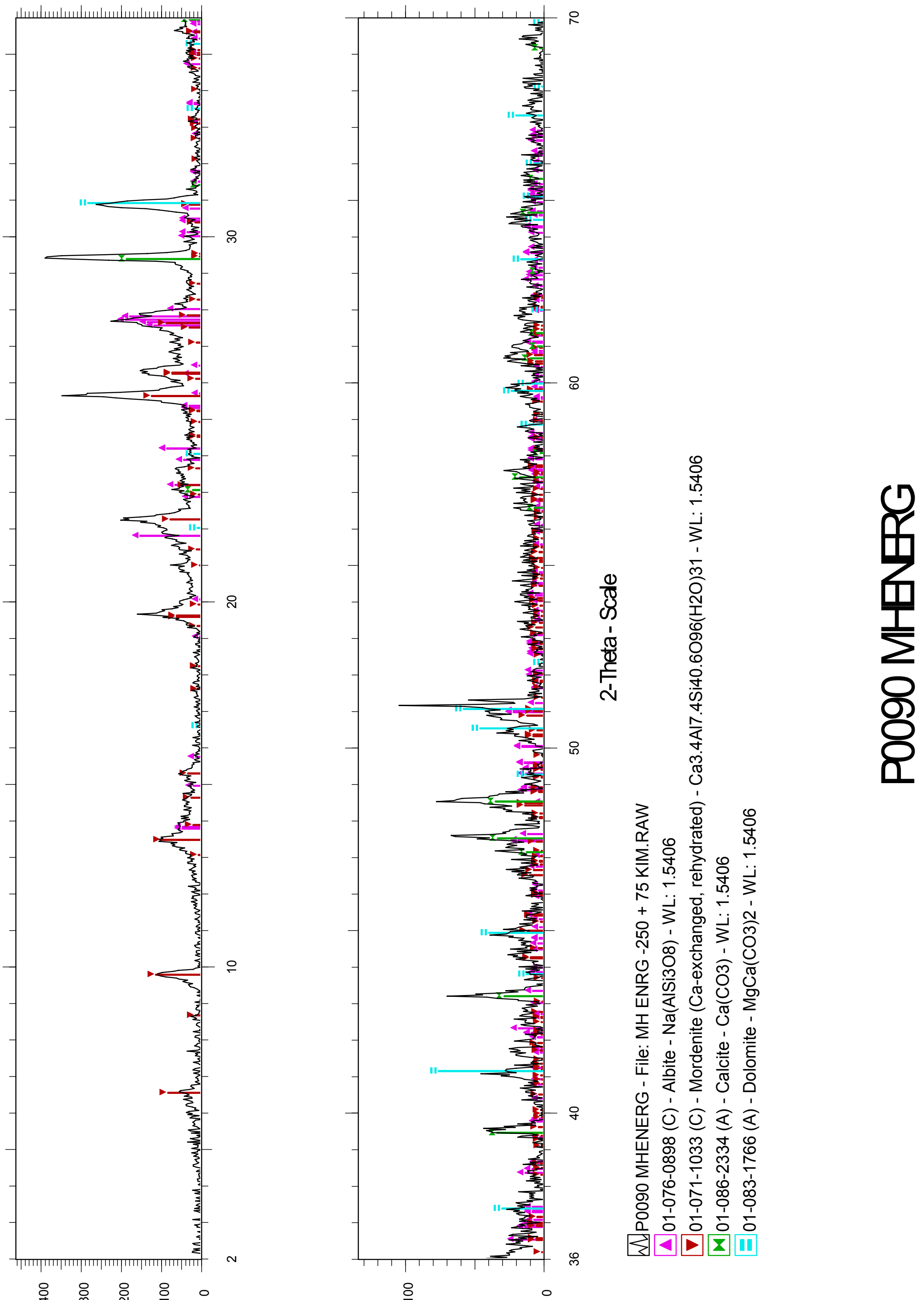
► Μη ενεργοποιημένο κλάσμα -0.25 +0.075 mm

Πίνακας 4.11

Χαλαζίας	3.64 +/- 1.23 %
Κλινοπτιλόλιθος	7.00 +/- 4.20 %
Αλβίτης	8.30 +/- 3.30 %
Δολομίτης	13.88 +/- 2.61 %
Ασβεστίτης	16.25 +/- 1.98 %
Μορντενίτης	50.90 +/- 4.20 %




Ενεργοποιημένο κλάσμα -0.25 +0.075 mm
Χαλαζίας, 3.64
Ασβεστίτης, 16.25
Πλαγιόκλαστο (αλβίτης), 8.3
Κλινοπτιλόλιθος
Δολομίτης, 13.88
Μορντενίτης, 50.9

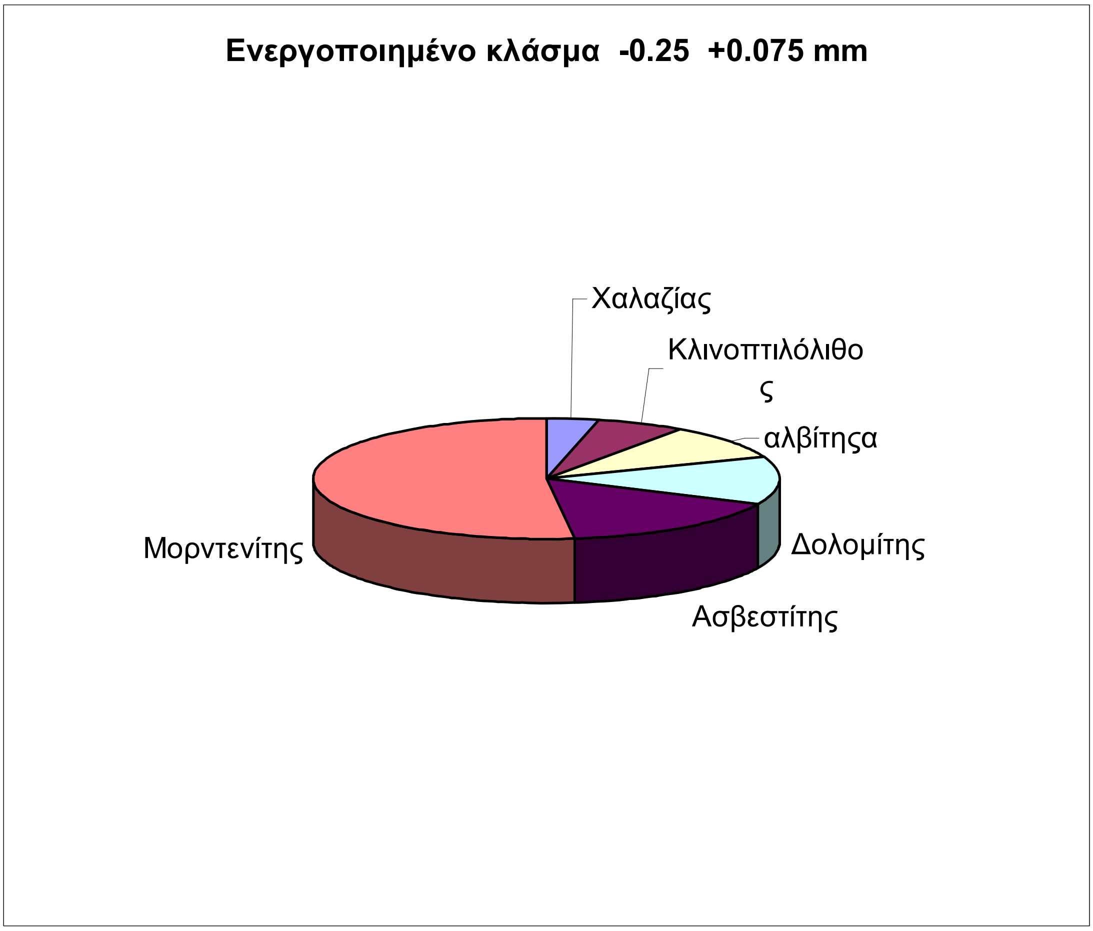


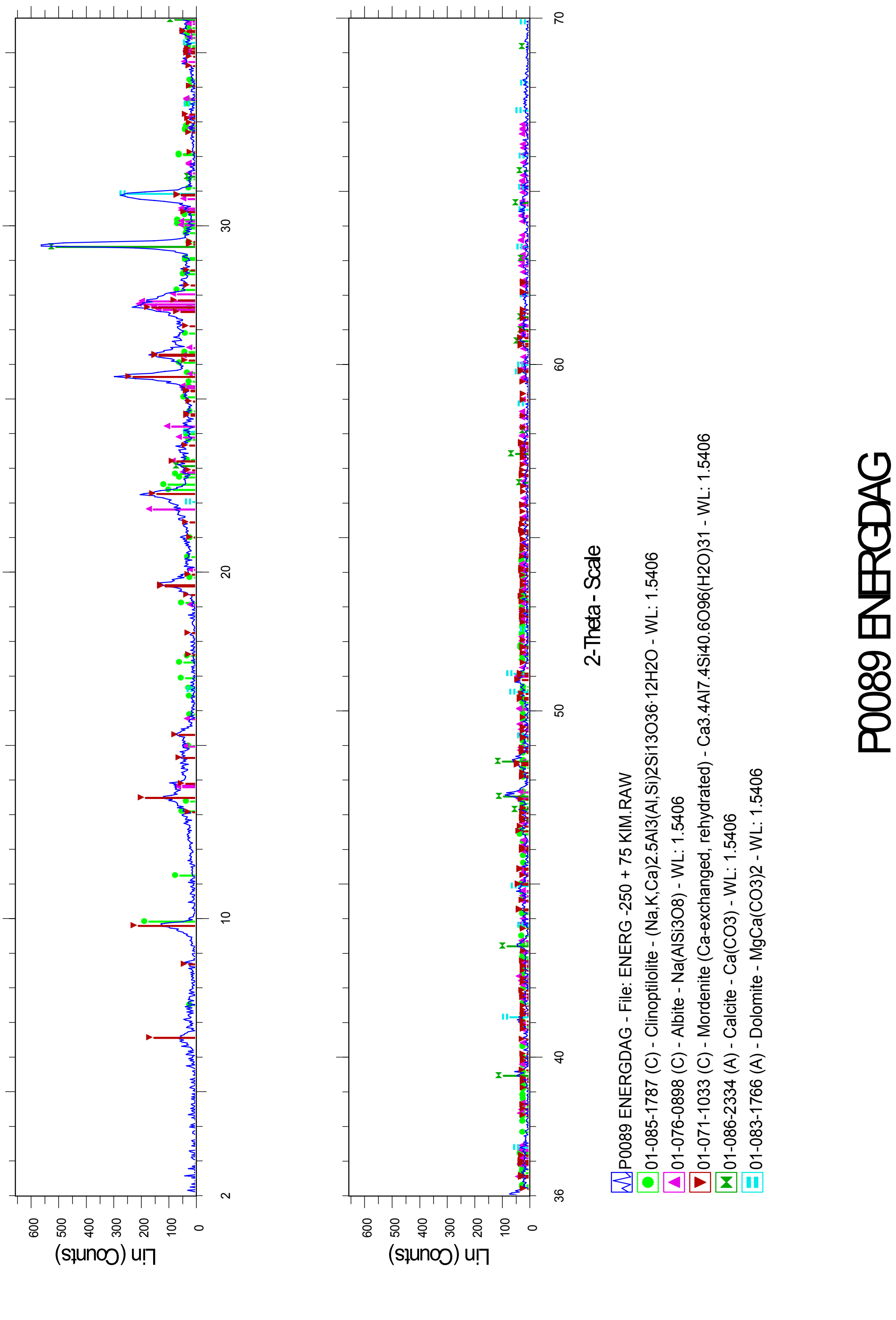
Σχήμα 2: Αποτελέσματα XRD του ζεολιθικού τόφφου της Κιμώλου στο μη ενεργοποιημένο κλάσμα -0.250 +0.075mm

► Ενεργοποιημένο κλάσμα -0.25 +0.075 mm

Πίνακας 4.12

Χαλαζίας	3.51 +/- 1.14 %
Κλινοπτιλόλιθος	6.20 +/- 4.20 %
Αλβίτης	9.50 +/- 3.00 %
Δολομίτης	12.82 +/- 2.64 %
Ασβεστίτης	15.96 +/- 2.16 %
Μορντενίτης	52.10 +/- 4.20 %



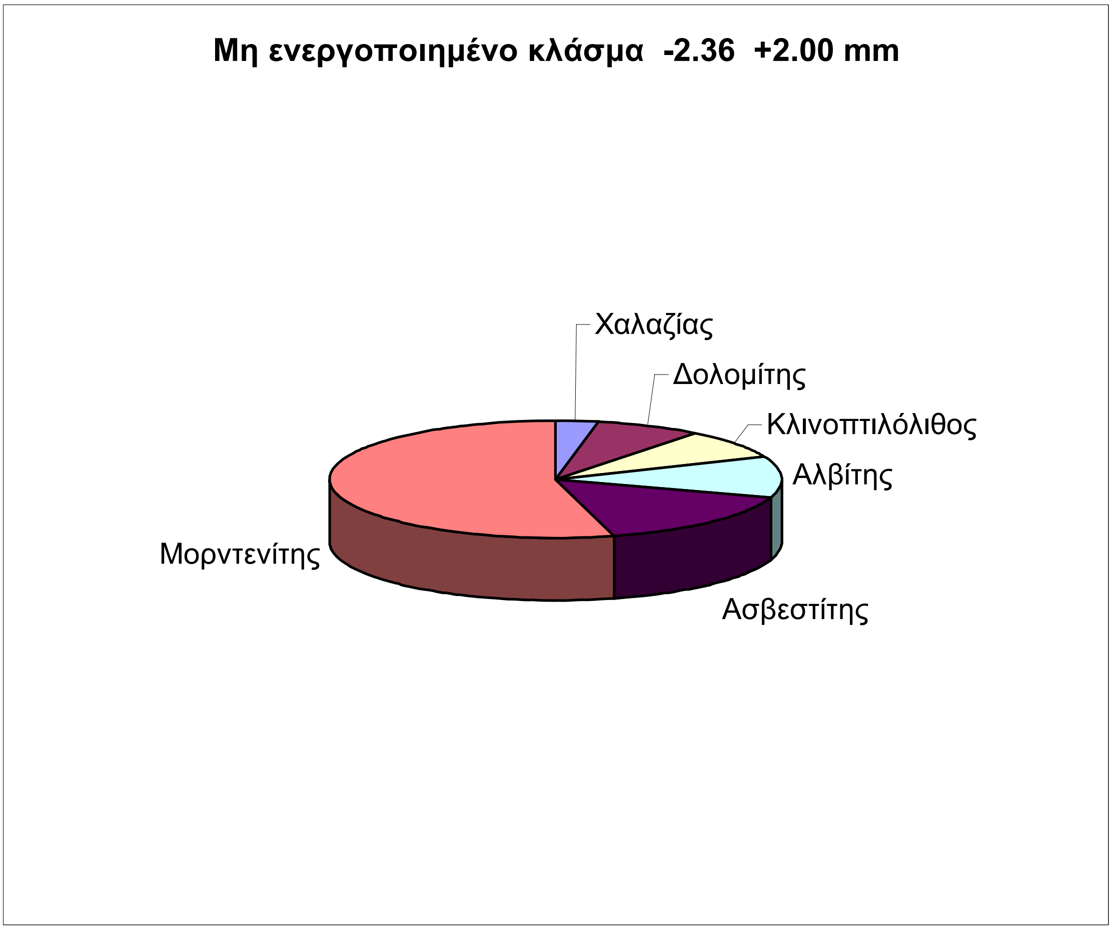


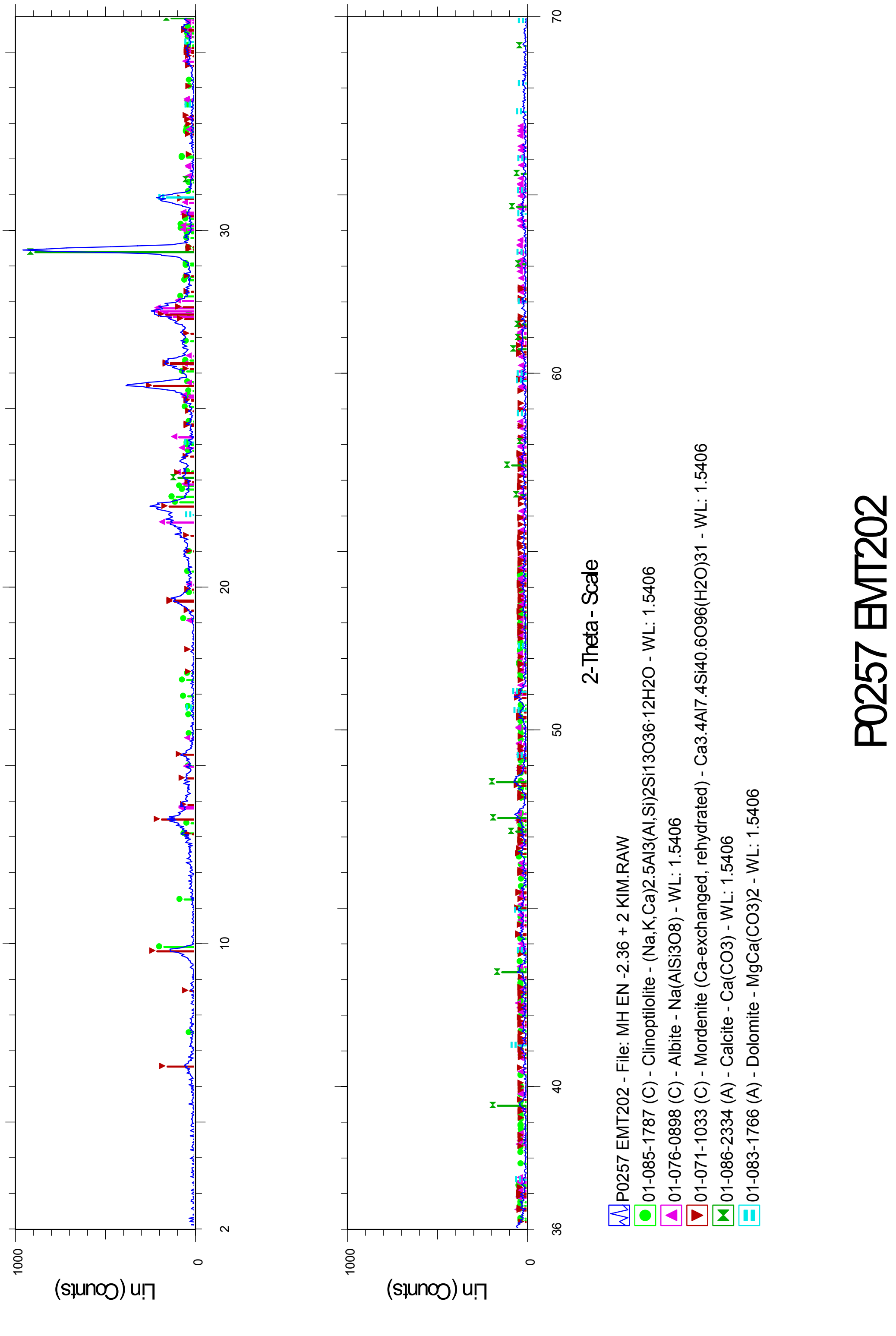
Σχήμα 3: Αποτελέσματα XRD του ζεολιθικού τόφφου της Βόρειας Ελλάδας στο ενεργοποιημένο κλάσμα -0.250 +0.075mm

► <u>Μη ενεργοποιημένο κλάσμα -2.36 +2.00 mm</u>

Πίνακας 4.13

Χαλαζίας	2.99 +/- 1.17 %
Δολομίτης	7.77 +/- 2.46 %
Κλινοπτιλόλιθος	8.00 +/- 4.20%
Αλβίτης	11.40 +/- 3.30 %
Ασβεστίτης	15.96 +/- 2.16 %
Μορντενίτης	54.80 +/- 4.50 %



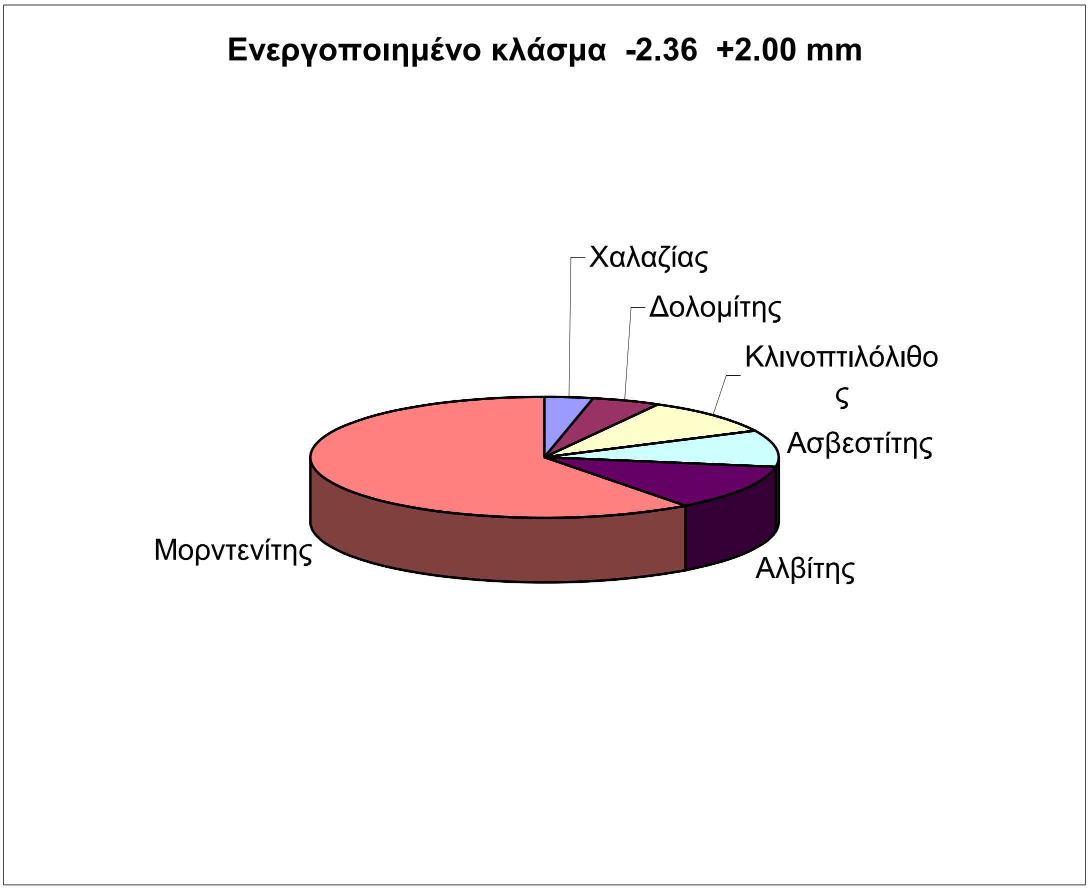


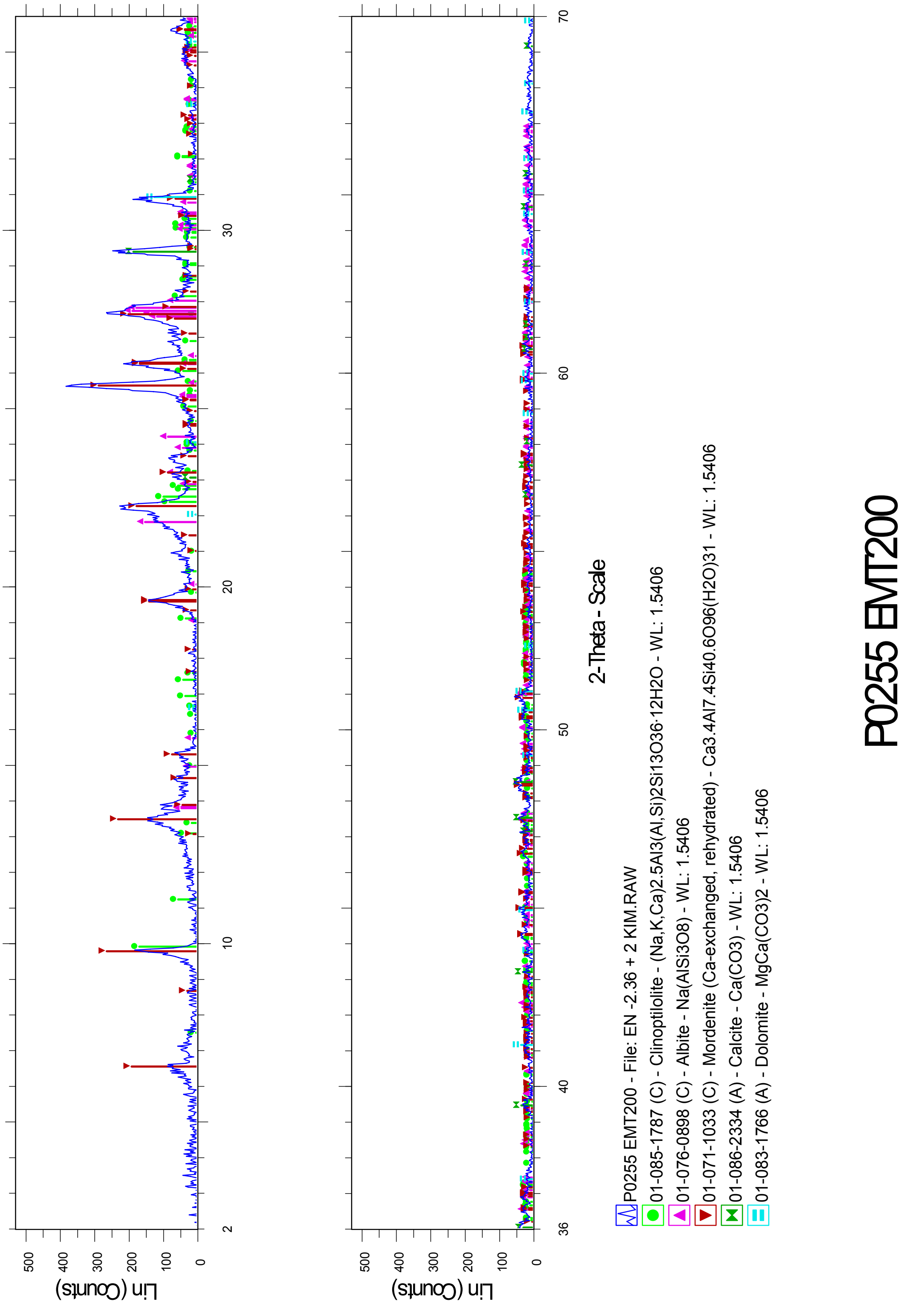
Σχήμα 4: Αποτελέσματα XRD του ζεολιθικού τόφφου της Κιμώλου στο μη ενεργοποιημένο κλάσμα -2.36 +2.00mm

► <u>Ενεργοποιημένο κλάσμα -2.36 +2.00 mm</u>

Πίνακας 4.14

Χαλαζίας	3.27 +/- 1.17 %
Δολομίτης	4.75 +/- 2.49 %
Κλινοπτιλόλιθος	9.80 +/- 4.20 %
Ασβεστίτης	9.69 +/- 1.89 %
Αλβίτης	12.10 +/- 3.30 %
Μορντενίτης	60.40 +/- 4.80 %





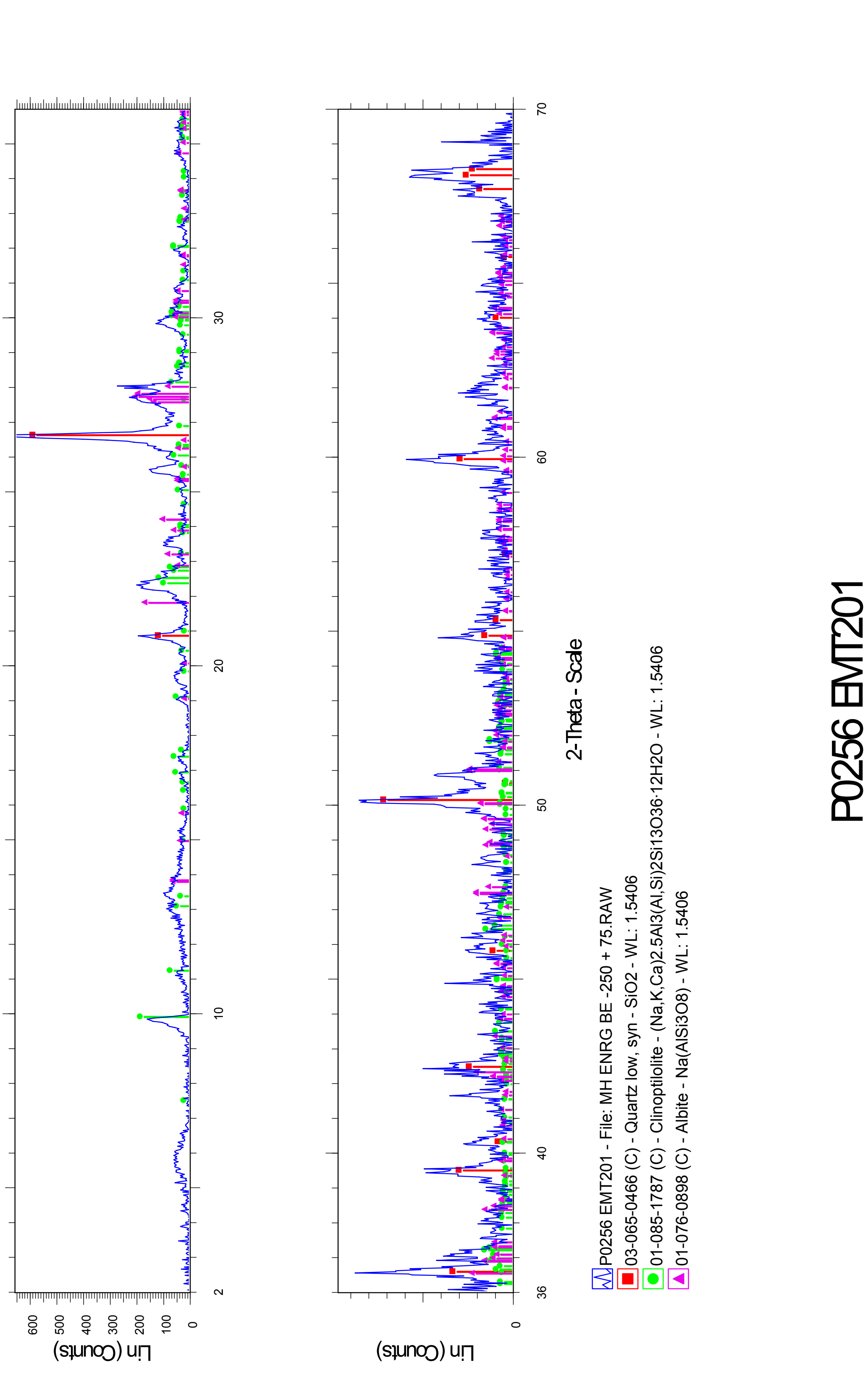
Σχήμα 5: Αποτελέσματα XRD του ζεολιθικού τόφφου της Κιμώλου στο ενεργοποιημένο κλάσμα -2.36 +2.00mm

ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

► <u>Μη ενεργοποιημένο κλάσμα -0.25 +0.075 mm</u>

Πίνακας 4.15

Αλβίτης	16.42	+/-	2.58	%
Μορντενίτης	20.11	+/-	2.55	%
Χαλαζίας	30.36	+/-	2.07	%
Κλινοπτιλόλιθος	33.08	+/-	2.10	%

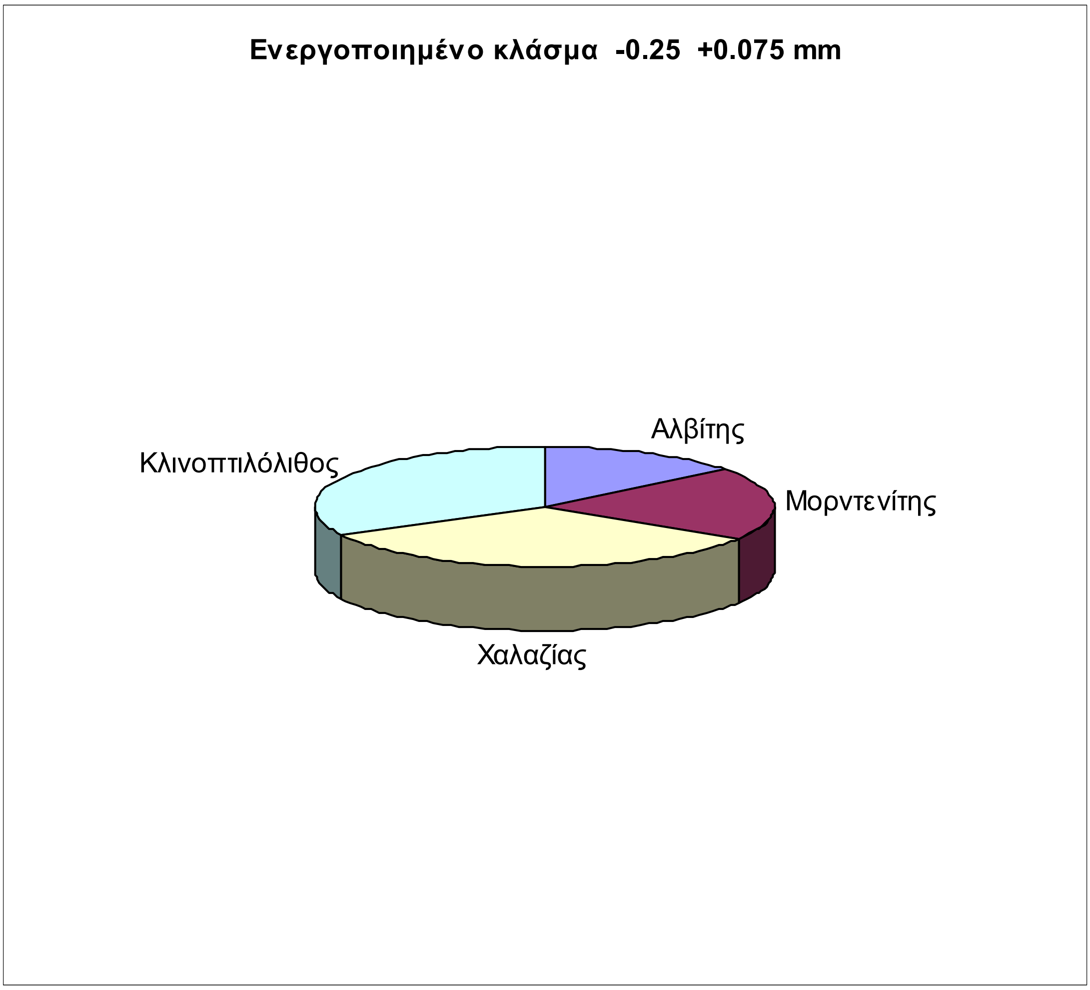


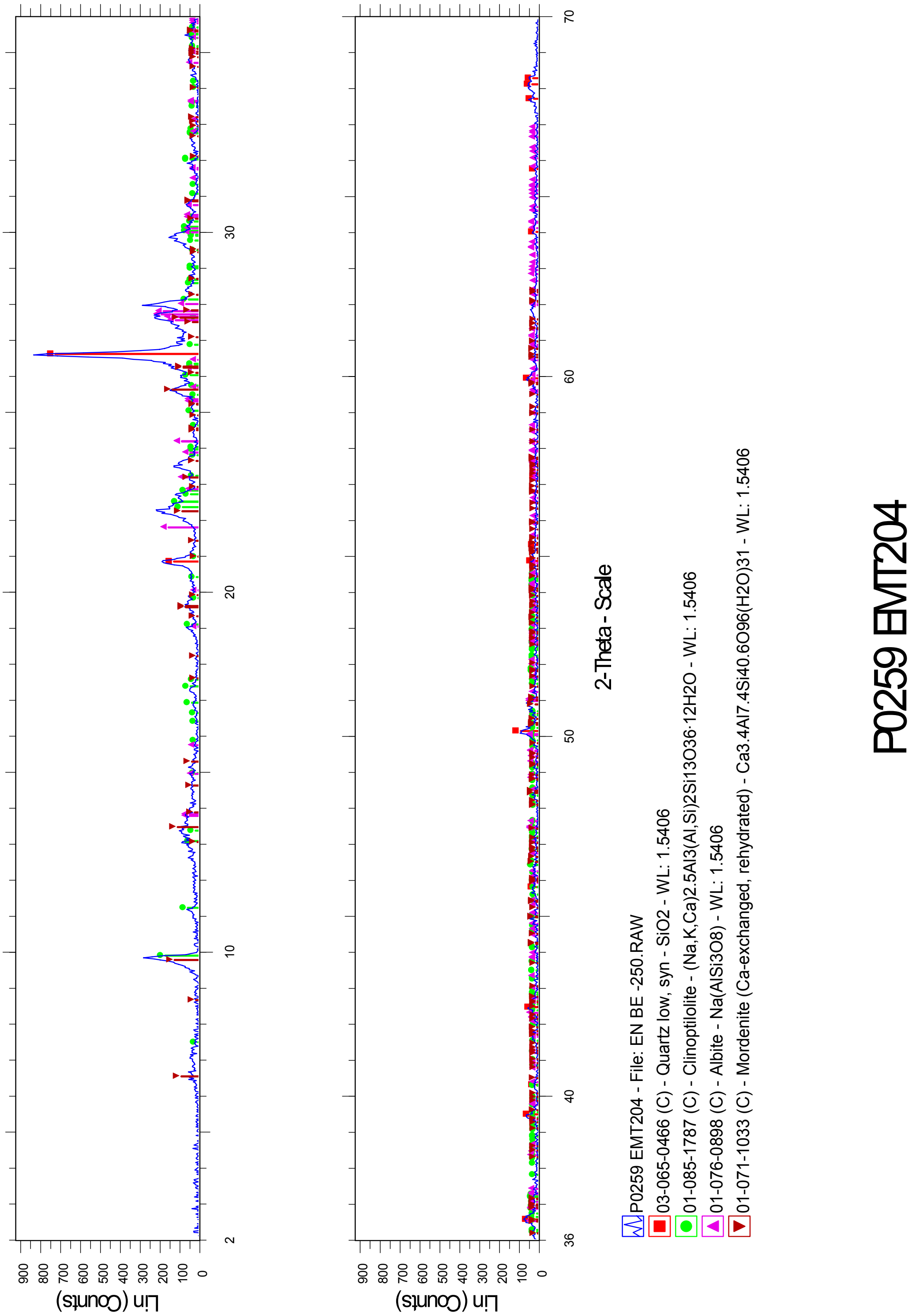
Σχήμα 6: Αποτελέσματα XRD του ζεολιθικού τόφφου της Βόρειας Ελλάδας στο μη ενεργοποιημένο κλάσμα -0.250 +0.075mm

► <u>Ενεργοποιημένο κλάσμα -0.25 +0.075 mm</u>

Πίνακας 4.16

Αλβίτης	14.61 +/- 2.40 %
Μορντενίτης	19.87 +/- 2.46 %
Χαλαζίας	32.04 +/- 2.07 %
Κλινοπτιλόλιθος	33.44 +/- 3.60 %



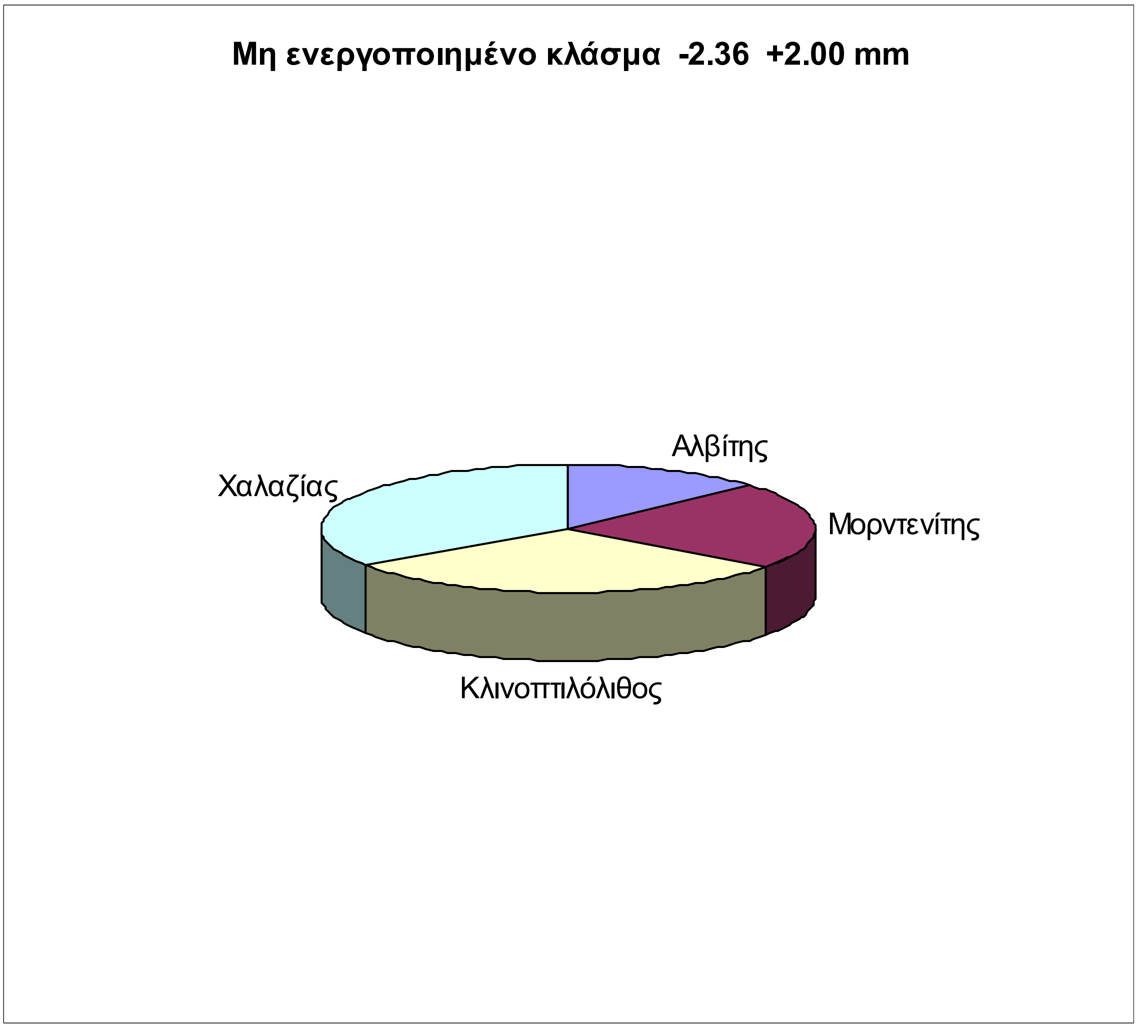


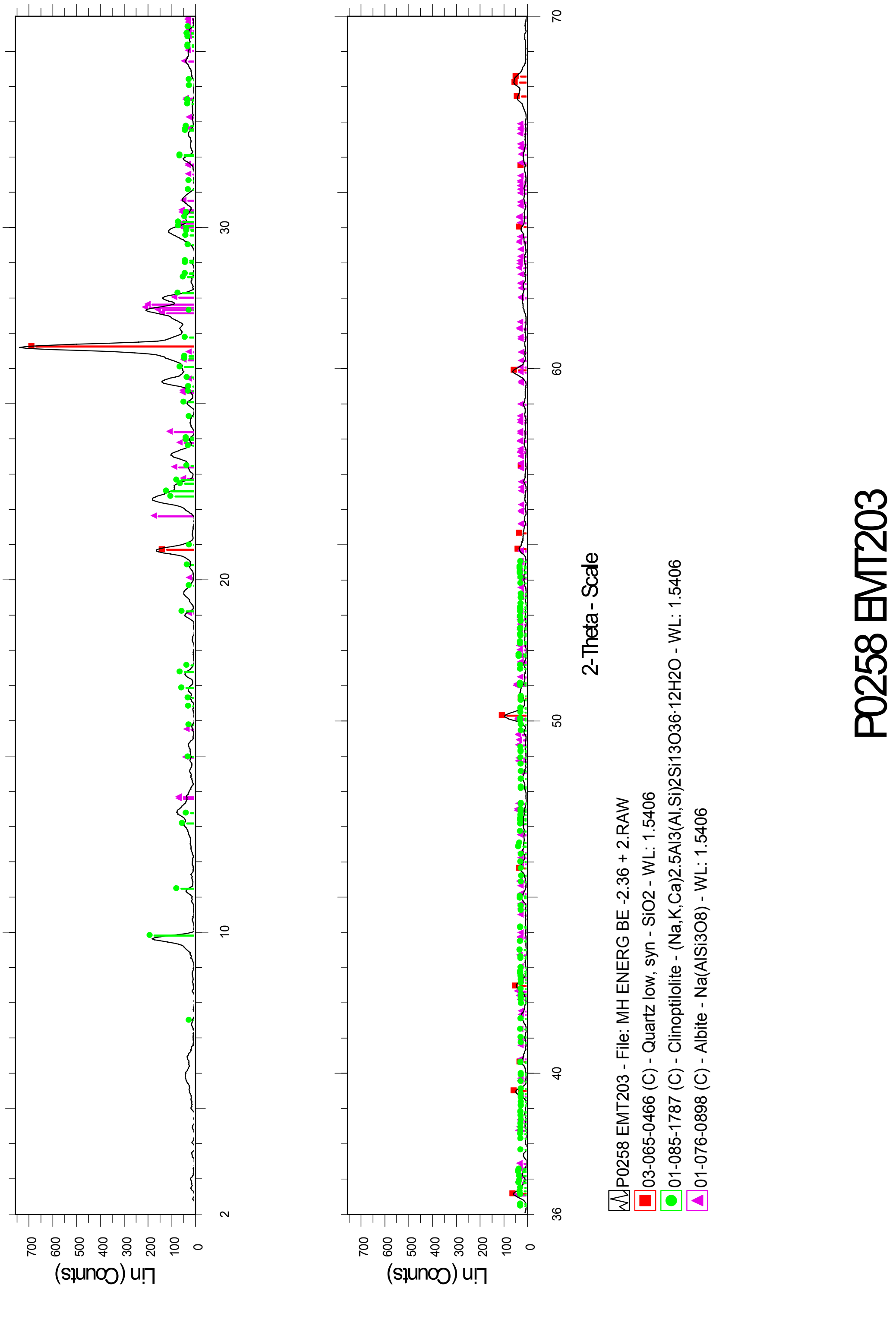
Σχήμα 7: Αποτελέσματα XRD του ζεολιθικού τόφφου της Βόρειας Ελλάδας στο ενεργοποιημένο κλάσμα -0.250 +0.075mm

► <u>Μη ενεργοποιημένο κλάσμα -2.36 +2.00 mm</u>

Πίνακας 4.17

Αλβίτης	12.96	+/-	2.31	%
Μορντενίτης	22.27	+/-	2.40	%
Κλινοπτιλόλιθος	30.13	+/-	3.30	%
Χαλαζίας	34.66	+/-	2.04	%



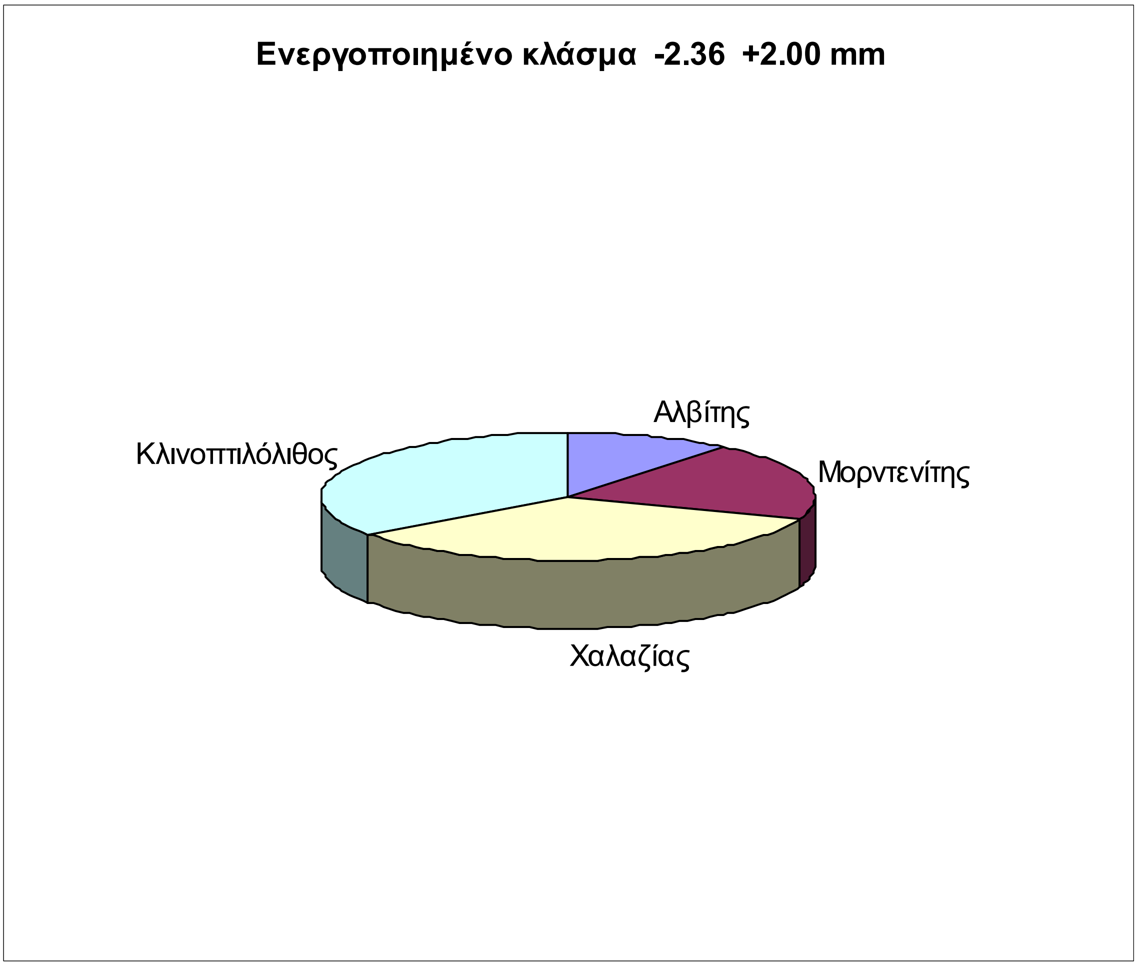


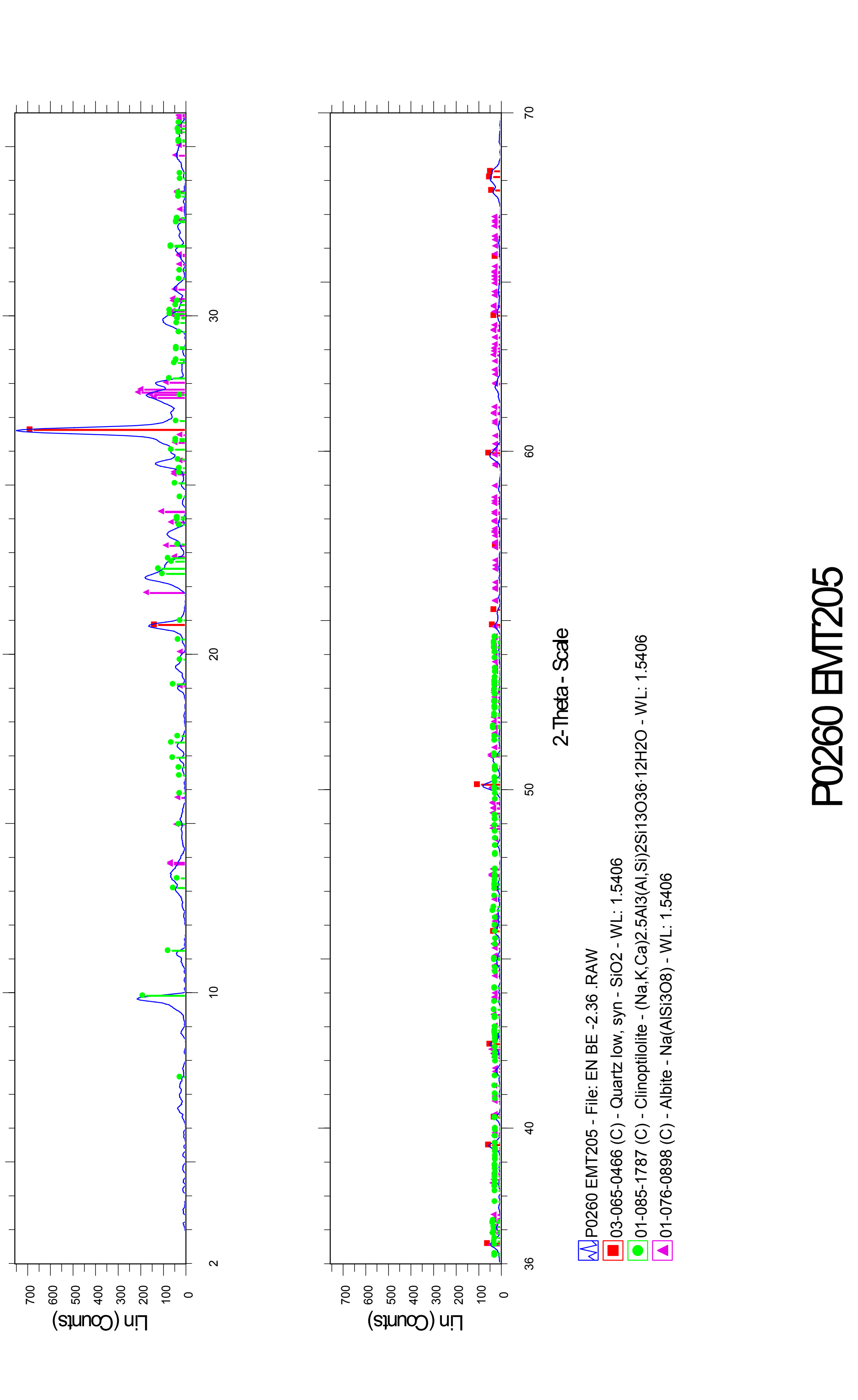
Σχήμα 8: Αποτελέσματα XRD του ζεολιθικού τόφφου της Βόρειας Ελλάδας στο μη ενεργοποιημένο κλάσμα -2.36 +2.00mm

► <u>Ενεργοποιημένο κλάσμα -2.36 +2.00 mm</u>

Πίνακας 4.18

Αλβίτης	10.79	+/-	2.07	%
Μορντενίτης	19.90	+/-	2.25	%
Χαλαζίας	34.40	+/-	2.10	%
Κλινοπτιλόλιθος	34.92	+/-	3.30	%





Σχήμα 9: Αποτελέσματα XRD του ζεολιθικού τόφφου της Βόρειας Ελλάδας στο ενεργοποιημένο κλάσμα -2.36 +2.00mm

Με βάση τα παραπάνω αποτελέσματα καταλήγουμε στα εξής συμπεράσματα:

1. Το κλάσμα -0.250 +0.075 mm του ζεολιθικού τόφφου της Κιμώλου περιέχει κυρίως μορντενίτη με ποσοστό 50.9% και χαλαζία, κλινοπτιλόλιθο,αλβίτη, δολομίτη και ασβεστίτη σε χαμηλότερα ποσοστά (πίνακας 4.11, σχήμα 2). Το ενεργοποιημένο κλάσμα της ίδιας κοκκομετρίας δε διαφέρει ούτε στη σύσταση ούτε στα ποσοστά των ορυκτών (πίνακας 4.12, σχήμα 3).

2. Το μη ενεργοποιημένο κλάσμα -2.36 +2.00 mm του ζεολιθικού τόφφου της Κιμώλου έχει την ίδια ορυκτολογική σύσταση με το κοκκομετρικό κλάσμα -0.250 +0.075 mm (πίνακας 4.13, σχήμα 4). Όμως αν και το αντίστοιχο ενεργοποιημένο έχει και αυτό τα ίδια ορυκτολογικά στοιχεία παρουσιάζει μικρότερα ποσοστά στα δολομίτη και ασβεστίτη από 24%, σύνολο και των δύο σε 15% (πίνακας 4.14, σχήμα 5).

3. Το κλάσμα -2.36 +2.00 mm της Κιμώλου σε αρχικό και ενεργοποιημένο δείγμα περιέχει ζεόλιθο, κλινοπτιλόλιθο και μορντενίτη, σε μεγαλύτερα ποσοστά 62.8% και 70.2% αντίστοιχα, σε σχέση με το κλάσμα του ίδιου τόφου του αρχικού και του ενεργοποιημένου υλικού που περιέχει τα ίδια ορυκτολογικά στοιχεία σε ποσοστό 57.9% και 58.3% αντίστοιχα. Για αυτό το λόγο και τα αποτελέσματα της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας που πραγματοποιήθηκε στα αρχικά και ενεργοποιημένα δείγματα είναι μεγαλύτερα στο κλάσμα -2.36 +2.00 mm.

4. Το κλάσμα -0.250 +0.075 mm του ζεολιθικού τόφφου της Βόρειας Ελλάδας περιέχει παρόμοια ποσοστά σε χαλαζία και κλινοπτιλόλιθο, μικρότερα ποσοστά αλβίτη και μορντενίτη και καθόλου ασβεστίτη και δολομίτη (πίνακας 4.10, σχήμα 6). Το ενεργοποιημένο κλάσμα παρουσιάζει την ίδια σύσταση και αντίστοιχα ποσοστά (πίνακας 4.11, σχήμα 7).

5. Το κλάσμα -2.36 +2.00 mm του ζεολιθικού τόφφου της Βόρειας Ελλάδας όσο και το ενεργοπιημένο έχουν όμοια σύσταση και ανάλογα ποσοστά με το κλάσμα -0.250 +0.075 mm (πίνακες 4.11, 4.12, σχήμα 8,9 αντίστοιχα).

6. Τα κοκκομετρικά κλάσματα ενεργοποιημένων και μη ενεργοποιημένων υλικών του ζεολιθικού τόφφου της Βόρειας Ελλάδας παρουσιάζουν παρόμοια ποσοστά ζεολίθων, κλινοπτιλόλιθου και μορντενίτη. Δηλαδή στο κλάσμα -0.250 +0.075 mm αρχικού υλικού και ενεργοπιημένου έχουμε ποσοστό 50.47% και 53.2% αντίστοιχα.

Όπως και στο κλάσμα -2.36 +2.00 mm έχουμε ποσοστά 56.93% και 54.82% αντίστοιχα.

7. Το διπλάσιο ποσοστό απώλειας πύρωσης του ζεολιθικού τόφφου της Κιμώλου σε σχέση με το ζεολιθικό τόφφο της Βόρειας Ελλάδας οφείλεται στην ύπαρξη ασβεστίτη και δολομίτη, τα οποία στους $950^{o}C$ διασπώνται σε CaO και CO_2 που διαφεύγει το αέριο.

8. Το γεγονός ότι ο ζεολιθικός τόφφος της Βόρειας Ελλάδας παρουσιάζει μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα σε όλα τα κλάσματα σε σύγκριση με ζεολιθικό τόφφο της Κιμώλου τόσο στα ενεργοποιημένα όσο και στα αρχικά δείγματα οφείλεται κυρίως ότι στην ορυκτολογική σύσταση του δεύτερου υπάρχουν ανθρακικά ορυκτά, τα οποία κυμαίνονται σε ποσοστό από 29.41%, στο μη ενεργοποιημένο κλάσμα -0.250 +0.075 mm έως 15% στο ενεργοποιημένο κλάσμα -2.36 +2.00 mm.

9. Εξαιτίας των μειωμένων τιμών των ανθρακικών ορυκτών και των μεγαλύτερων ποσοστών ζεολίθων που παρουσιάζονται στο κλάσμα -2.36 +2.00 mm του ζεολιθικού τόφφου της Κιμώλου σε σχέση με το κλάσμα -0.250 +0.075 mm του ίδιου τόφφου, οφείλεται η ανομοιόμορφη αύξηση της ειδικής επιφάνειας στα δύο κλάσματα. Δηλαδή, ενώ στο κλάσμα -0.250 +0.075 mm έχουμε αύξηση της τιμής από το αρχικό υλικό στο ενεργοποιημένο κατά 6.62 m^2/gr στο κλάσμα 2.36 +2.00 mm έχουμε αντίστοιχη αύξηση κατά 16.069 m^2/gr.

10. Η ύπαρξη μεγάλου ποσοστού χαλαζία, χωρίς καθόλου ανθρακικά ορυκτά έχει ως αποτέλεσμα μικρές τιμές ειδικής επιφάνειας τόσο των αρχικών υλικών όσο και των ενεργοποιημένων του ζεολιθικού τόφφου της Βόρειας Ελλάδας σε σύγκριση με το ζεολιθικό τόφφο της Κιμώλου σύμφωνα με τους παραπάνω πίνακες.

4.4.2. Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM)

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (Scanning Elecrton Microscope) (φωτ. 4.5.) επιτρέπει την παρατήρηση της επιφάνειας στερεών με υψηλή ευκρίνεια και σε συγκεκριμένα σημεία εστίασης, εξαιτίας της μεγάλης δυνατότητας του μηχανήματος ανακάλυψης των λεπτομερειών μετά από μεγέθυνση της εικόνας. Σε συνδυασμό με το φασματοφωτόμετρο EDS / WDS παρέχει στοιχειακή ανάλυση της εξεταζόμενης περιοχής σε βάθος (depth profiles).

Εάν το SEM είναι συνδεδεμένο με μικροαναλυτή, μπορεί να δώσει στοιχειακή μικροανάλυση των συστατικών στο σημείο εστίασης. Για την δημιουργία της εικόνας, δέσμη ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας (1-50 KeV) εστιάζεται στο δείγμα με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών. Ειδικά συστήματα επιτρέπουν την κίνηση της δέσμης αλλά και του δείγματος. Ο βομβαρδισμός με ηλεκτρόνια προκαλεί, εκτός από άλλα φαινόμενα, την διέγερση των ατόμων στη περιοχή εστίασης και την επακόλουθη εκπομπή δευτερογενών ηλεκτρονίων χαμηλής ενέργειας και ακτίνων-Χ που είναι χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο.

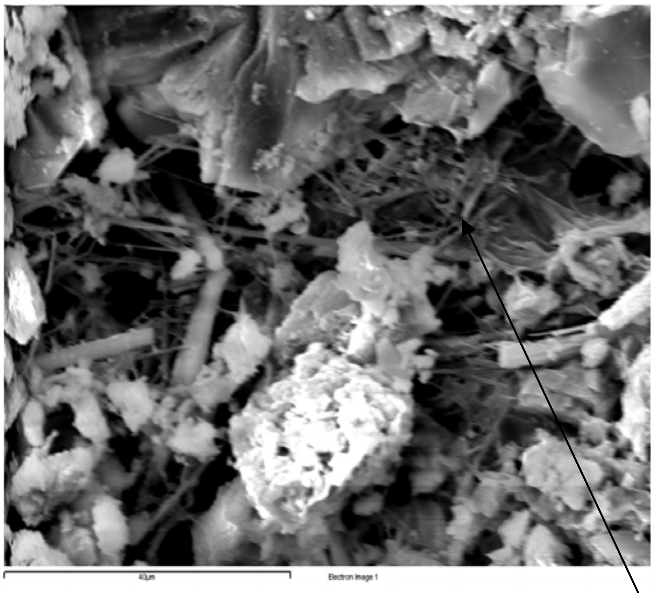
Συγκεκριμένα, ένα φασματοφωτόμετρο αναλύει την ένταση και το μήκος κύματος της εκπεμπόμενης ακτινοβολίας, επιτρέποντας την στοιχειακή ανάλυση στο εξεταζόμενο τμήμα. Τα δευτερογενή ηλεκτρόνια ενισχύονται και χρησιμοποιούνται για τη δημιουργία εικόνας με τρόπο παρόμοιο με τις τηλεοράσεις. Η παρατήρηση της μορφής των κρυστάλλων μπορεί να δώσει πολύτιμες πληροφορίες για την ταυτοποίηση των ορυκτών ιδιαίτερα των δευτερογενών ή και αυτών που υπάρχουν σε πολύ μικρή ποσότητα.

Φωτ. 4.6. Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης SEM

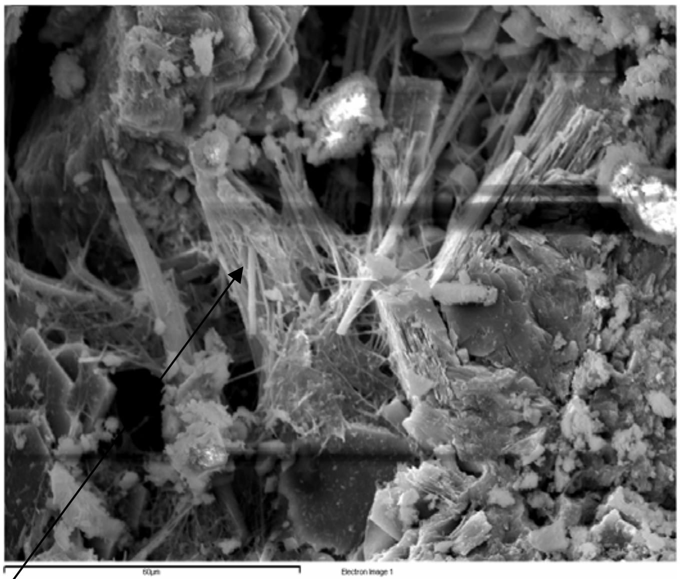
Τα αποτελέσματα ανάλυσης SEM παρουσιάζονται παρακάτω για τους ζεολιθικούς τόφφους της Βόρειας Ελλάδας και της Κιμώλου. Δεν κρίθηκε αναγκαίο να πραγματοποιηθούν αναλύσεις ξεχωριστά σε κάθε κλάσμα ούτε στα ενεργοποιημένα, εφόσον όπως είδαμε και από την περιθλασιμετρία ακτινών-Χ τα υλικά δεν παρουσιάζουν σχεδόν καμία αλλαγή στην ορυκτολογική τους σύνθεση.

► Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου

(α)

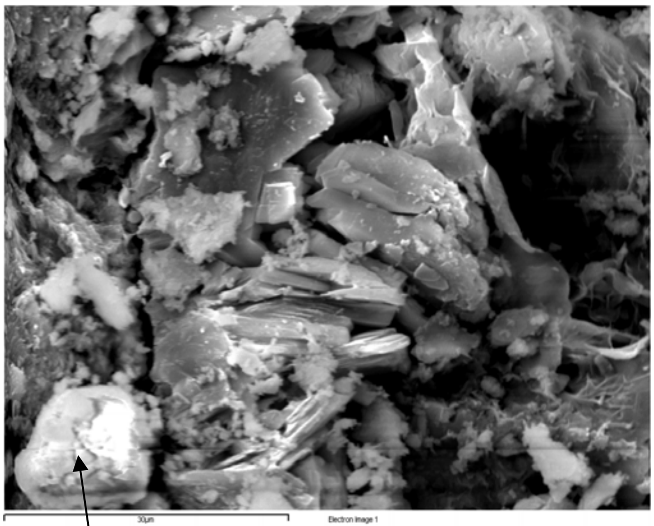


(β)

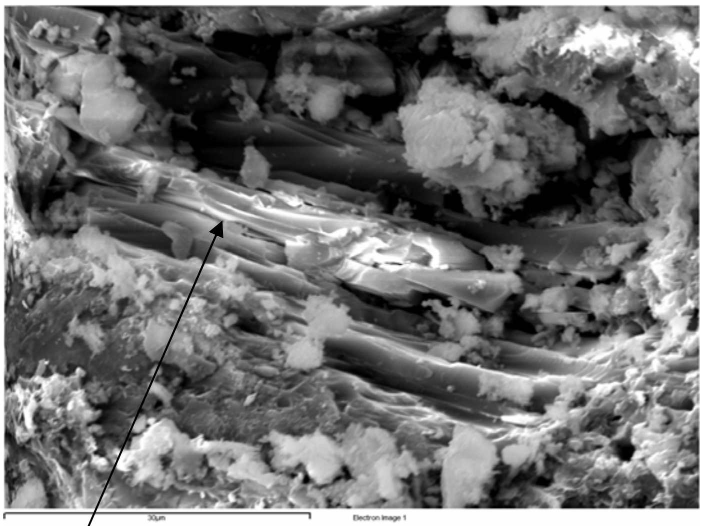


ινώδης μορφή μορντενίτη

(γ)



(δ)

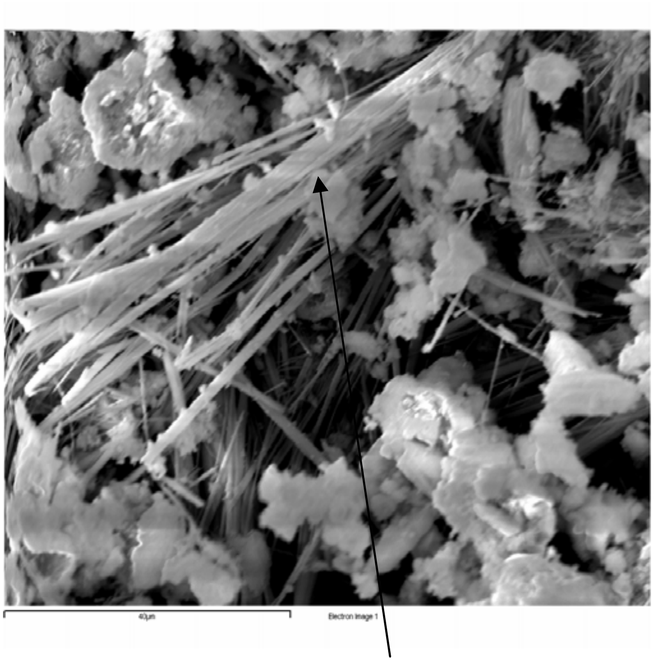


κόκκος αλβίτη

τραπεζοειδή μορφή κλινοπτιλόλιθου

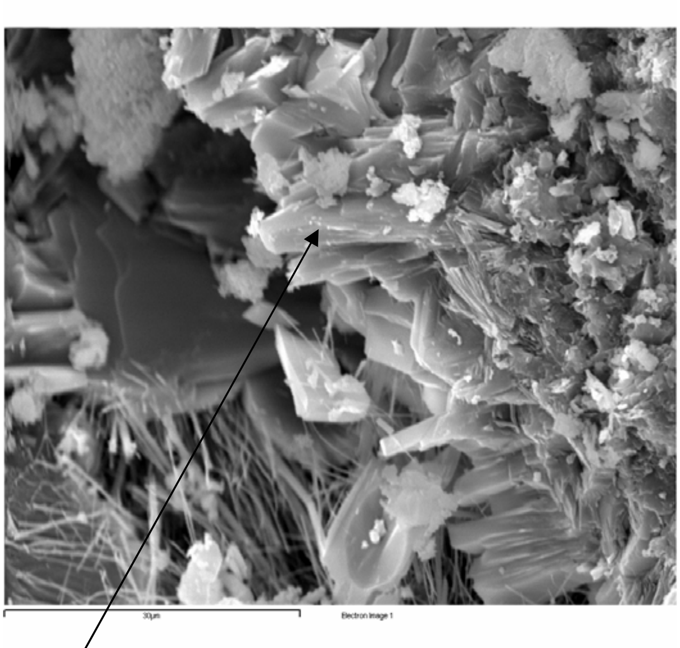
► **Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας**

(ε)



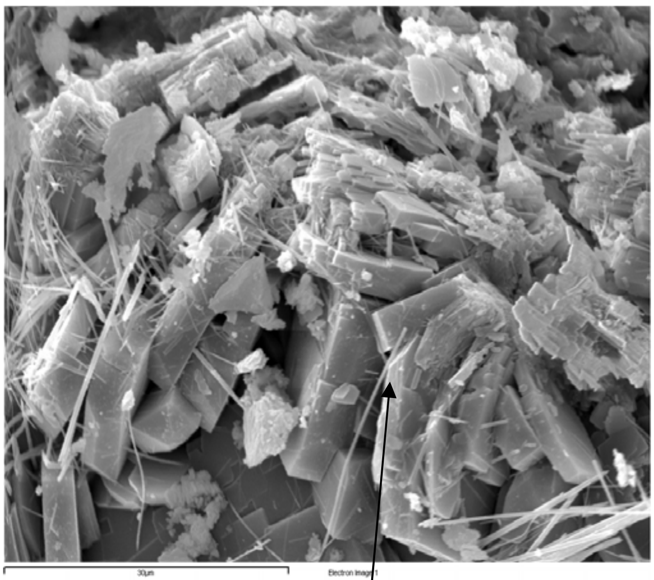
χαρακτηριστικές ίνες μορντενίτη

(στ)



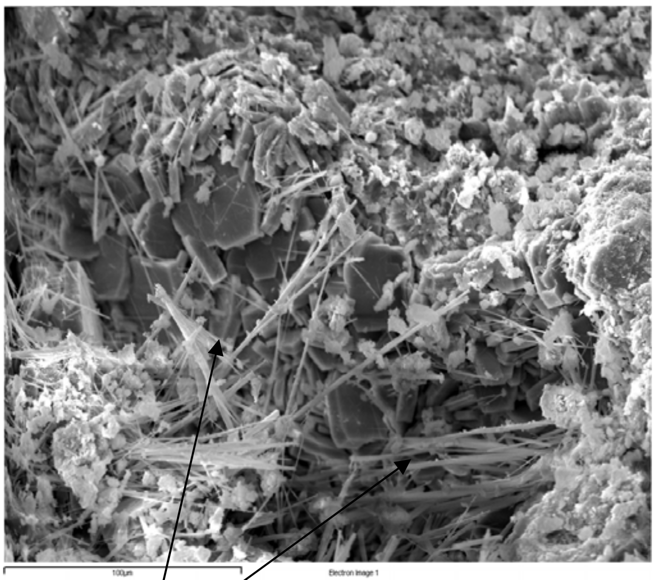
τραπεζοειδή μορφή κλινοπτιλόλιθου

(ζ)



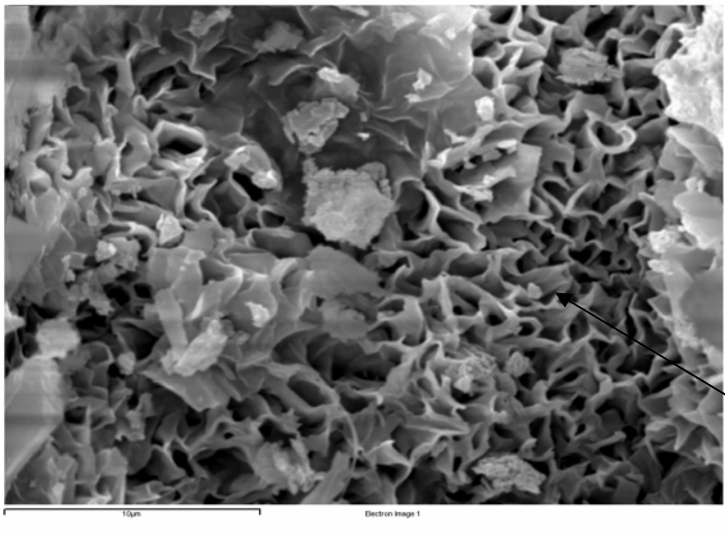
Πολυάριθμοι κρύσταλλοι κλινοπτιλολίθου

(η)



μορντενίτης

(ε)



Στις παραπάνω φωτογραφίες SEM επιβεβαιώνονται και με την χρήση της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας τα ορυκτολογικά αποτελέσματα της περιθλασιμετρίας των ακτίνων-Χ για τους ζεολιθικούς τόφφους της Κιμώλου και της Βόρειας Ελλάδας. Συγκεκριμένα στις εικόνες (α) , (β), (ε) και (η) παρατηρείται η ινώδης μορφή του μορντενίτη, στη (γ) είναι εμφανής κόκκος αλβίτη, στις εικόνες (δ), (στ) και (ζ) φαίνεται η τραπεζοειδή μορφή του κλινοπτιλόλιθου, ενώ στην (ε)παρουσιάζεται η ύπαρξη σμεκτίτη.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5.

ΠΑΡΑΜΕΤΡΟΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΥ ΝΕΡΟΥ

5.1. Αγωγιμότητα

Η αγωγιμότητα ορίζεται συνήθως και ως ηλεκτρική αγωγιμότητα (E.C), ειδική αγωγιμότητα , ή conductance. Η αγωγιμότητα είναι η συνισταμένη της αντίστασης σε Ohms ανάμεσα στις απέναντι επιφάνειες ενός κύβου πλευράς 1cm που περιέχει υγρό διάλυμα σε συγκεκριμένη θερμοκρασία (συνήθως 25 ^{o}C). Είναι άμεσα εξαρτώμενη από τη θερμοκρασία και οι μονάδες της είναι τα mhos. Εξαιτίας του μεγάλου μεγέθους των μονάδων αυτών συνήθως χρησιμοποιούμε υποπολλαπλάσια π.χ micromhos. Η διεθνής μονάδα αγωγιμότητας είναι το siemens το οποίο είναι ισοδύναμο του mhos. Η αγωγιμότητα είναι ένας καλός εκτιμητής του TDS διότι το TDS σε mg/l είναι ανάλογο της αγωγιμότητας σε micromhos:

TDS (mg/lt) = A • αγωγιμότητα (μmhos)

Όπου A = 0.54 – 0.96 (συνήθως 0.55 – 0.76)
Η αγωγιμότητα μπορεί επίσης να εκτιμηθεί και από το άθροισμα των κατιόντων εκφρασμένο σε meq/l.

Αγωγιμότητα (μmhos) = σύνολο κατιόντων (meq/lt) • 100

5.2. Ποσότητα ολικών διαλυμένων στερεών (TDS)

Το διαλυμένο στερεό περιεχόμενο ενός ύδατος αποκαλούμενο συχνά και ως TDS υπολογίζεται και από την πρόσθεση των μαζών των ιόντων με το SiO_2 .Το αποτέλεσμα αυτό ίσως διαφέρει από το χημικά καθορισμένο υπόλοιπο κατά την εξάτμιση το οποίο ορίζεται εξατμίζοντας έως ξήρανσης έναν γνωστό όγκο νερού σε συγκεκριμένη θερμοκρασία –συνήθως 109-108 ^{o}C, Σαν αποτέλεσμα αυτής της θέρμανσης, τα διανθρακικά άλατα μετατρέπονται σε ανθρακικά άλατα στη στερεά φάση. Στους 180 ^{o}C το CO_2 και το H_2O χάνονται. Τότε τα διανθρακικά άλατα μετατρέπονται πλήρως σε ανθρακικά κατά την αντίδραση :

$$2HCO_3^- \rightarrow CO_3^{2-} + CO_2 + H_2O$$

Σε θερμοκρασίες κάτω των 180 ^oC η αντίδραση αυτή είναι πιθανών να μην ολοκληρωθεί. Το ποσόν του ανθρακικού άλατος που σχηματίζεται είναι :

$$= \frac{(mg/lt)HCO_3^-}{M.Wt.HCO_3^-} * \frac{M.Wt.CO_3^{2-}}{2}$$

Το ποσό του H_2O και του CO_2 που χάνονται είναι :

$$= \frac{(mg/lt)HCO_3^-}{M.Wt.HCO_3^-} * \frac{M.Wt.H_2CO_3}{2}$$

Συνεπώς η αναλυτική μορφή του TDS ή το υπόλειμμα κατά την εξάτμιση (στους 180 ^oC) είναι:

= σύνολο ιόντων + SiO_2 - $\frac{(mg/lt)HCO_3^-}{M.Wt.HCO_3^-} * \frac{M.Wt.H_2CO_3}{2}$

= σύνολο ιόντων + SiO_2 - $\frac{(mg/lt)HCO_3^-}{61.016} * \frac{62.02}{2}$

= σύνολο ιόντων + SiO_2 - $(mg/lt)HCO_3^- * 0.5082$

Σε ύδατα με υψηλά ποσοστά ασβεστίου και οξειδίων το υπόλειμμα στους 180 ^oC είναι δυνατόν να ενυδατωθεί ελαφρώς, λόγω του σχηματισμού του $CaSO_4 \cdot \frac{1}{2} H_2O$ (ασβεστοκονίαμα του Paris) δίνοντας κατά συνέπεια υψηλά ποσοστά TDS. Ορισμένα ύδατα, κυρίως άλμες, παράγουν ένα ευδιάλυτο υπόλειμμα το οποίο είναι δύσκολο να ζυγιστεί ακριβώς δίνοντας κατά συνέπεια υψηλά αποτελέσματα.

5.3. Αλατότητα

Η αλατότητα είναι ένα μέτρο μέτρησης των ολικών διαλυμένων αλάτων σε ένα διάλυμα και χρησιμοποιείται για να περιγράψει θαλασσινά, φυσικά και βιομηχανικά νερά.

Όλα τα πηγαία νερά περιέχουν άλατα των οποίων η συγκέντρωση ποικίλει από 25 – 3.000.000 mg/lt. Η προέλευση και η συγκέντρωση του άλατος εξαρτάται από το περιβάλλον, τη διαδρομή και την πηγή άντλησης του νερού. Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις παρουσιάζονται σε υπόγεια νερά, ενώ οι χαμηλότερες σε επιφανειακά.

Οι τιμές της αλατότητας αντιστοιχίζονται σε τιμές διαλύματος KCl, δηλαδή ένδειξη αλατότητας ίση με 35 αντιστοιχεί σε θαλασσινό νερό με θερμοκρασία 15 ^oC και σε αγωγιμότητα που ισοδυναμεί σε διάλυμα KCl που περιέχει 32,4536 gr KCl σε 1 kg διαλύματος.

Οι μονάδες μέτρησης της αλατότητας είναι ‰ ή ppt (parts per thousands) ή mg/lt

5.4 Τρόπος προσδιορισμού των αλατότητα, αγωγημότητα και σύνολο διαλυμένων στεραιών

Για τη μέτρηση των αγωγημότητας,συνολου διαλυμένων στεραιών (TDS) και της αλατότητας χρησιμοποιούμε το ''CO 150 Conductivity Meter, Model 50150'' από την HACH COMPANY, του οποίου τα χαρακτηριστικά είναι:

1. Ψηφιακή ανάγνωση της ένδειξης του οργάνου.
2. Τέσσερις περιοχές μετρήσεων μέχρι 199.9 mS (199.900μS).
3. Ελάχιστη υποδιαίρεση 0.1 μS/cm.
4. Σχετική ακρίβεια μετρήσεων $\pm$0.5%.
5. Τροφοδοσία με μπαταρία 9V ή 220V ρεύμα.
6. Στεγανό για συνθήκες υψηλής υγρασίας, μέχρι 85%.
7. Έχει ακόμα τη δυνατότητα :
    - Αυτόματης μέτρησης και αντιστάθμισης της θερμοκρασίας από -10 έως 110^{o}C με ακρίβεια $\pm$1 ^{o}C και συντελεστή 2,1% ανά ^{o}C.
    - Αλατότητα από 0-80ppt με 0.1 ppt.
    - TDS (ολικά διαλυμένα στερεά) από 0-199.990 mg/lt.

8. Έχει έξοδο RS 232 για σύνδεση με εξωτερικό καταγραφικό και ηλεκτρονικό υπολογιστή δυνατότητα απομνημόνευσης 50 μετρήσεων.

9. Έχει επίσης τη δυνατότητα για μέτρηση σε χαμηλή περιοχή αγωγιμότητας από 0 έως 200 μS με ακρίβεια $\pm$0.5% (1 μS)

10. Οι μετρήσεις γίνονται μέσω κατάλληλου ηλεκτροδίου, το οποίο προστατεύεται με λαστιχένιο κάλυμα και για τη μέτρηση βυθίζεται σε ποτήρι ζέσεως που περιέχει το δείγμα.

5.5 PH

PH είναι ένα μέτρο μέτρησης της συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου $[H^+]$ ή πιο σωστά pH είναι ο αρνητικός δεκαδικός λογάριθμος των ιόντων υδρογόνου $[H^+]$, δηλαδή

$$pH = -\log_{lo}[H^+]$$

Σημειώνουμε ότι mmol/lt H^+ είναι κατά προσέγγιση ίσο με mg/lt H^+. Ακόμα ισχύει ότι $pH + p(OH) = 14$

Το pH αυξάνεται αν προσθέσουμε κάποια βάση ή αν αφαιρέσουμε CO_2 από ένα διάλυμα όπως γίνεται για παράδειγμα στη φωτοσυνθετική αφομοίωση. Υπάρχουν τρεις βασικές πηγές συγκέντρωσης ιόντων υδρογόνου $[H^+]$ στα φυσικά νερά:

α. Υδρόλυση:

$$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$$

β. Διαχωρισμός:

$$H_2CO_3 \rightarrow H^+ + HCO_3$$

γ. Οξείδωση:

$$2FeS_2 + 7.SO_2 + 7H_2O \rightarrow 2Fe(OH)_3 + 8H^+ + 4SO_4$$

Άλλες πηγές ιόντων υδρογόνου περιλαμβάνουν τα χουμικά και φουβλικά οξέα, τα ηφαιστειακά αέρια, την όξινη βροχή, και τα μικρής αλυσίδας οργανικά οξέα, τα οποία βρίσκονται σε άλμες πετρελαιοφόρων περιοχών.

Τα ιόντων υδρογόνου $[H^+]$ σε ένα υδατικό διάλυμα ελέγχονται από τις χημικές αντιδράσεις που παράγουν ή καταναλώνουν τα ιόντα υδρογόνου. Από τις σημαντικότερες είναι το σύνολο των αντιδράσεων που πραγματοποιούνται όταν διαλύεται το CO_2.στο νερό, δηλαδή:

$$CO_2(g) + H_2O(l) \rightarrow H_2CO_3(aq)$$

$$H_2C0_3\,(aq) \rightarrow H^+ + HCO_3^-$$

$$HCO_3^- \rightarrow H^+ + CO_3^{-2}$$

Αυτά καλούνται ρυθμιστικά διαλύματα. Εάν, όταν προστίθενται τα οξέα και οι βάσεις σε ένα τέτοιο διάλυμα, οι αλλαγές pH πολύ μικρές, τότε λέμε ότι το διάλυμα είναι ουδέτερο. Παραδείγματος χάριν, εάν προσθέτουμε τα ιόντα υδρογόνου σε ένα διάλυμα του ανθρακικού άλατος (carbonate), έχουμε

$$CO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HCO_3^{2-}$$

ή ένα άλλο ιονικό —διττανθρακικό άλας —διαμορφώνεται. Καταναλώνει τα προστιθέμενα ιόντα υδρογόνου έτσι ώστε το pH δεν μειώνεται όπως ειδάλλως. Αυτό είναι μια σημαντική έννοια κατά τον εξέταση της όξινης βροχής ή της όξινης αποξήρανσης ορυχείων

Όσον αφορά τον προσδιορισμό του pH του ύδατος πρέπει, εάν είναι δυνατόν, να γίνει επί τόπου. Εάν αυτό δεν είναι δυνατό, παραδείγματος χάριν όταν η πρόσβαση σε μια λίμνη ή έναν ποταμό είναι πολύ δύσκολη, η μέτρηση πρέπει να γίνει αμέσως αφότου έχει λήφθουν το δείγμα.

Υπάρχουν τρεις διαφορετικές μέθοδοι μέτρησης pH: έγγραφο δεικτών pH, υγροί χρωματομετρικοί δείκτες και ηλεκτρονικοί μετρητές.

1. Η χρήση του εγγράφου δεικτών pH είναι απλή και ανέξοδη, αλλά η μέθοδος δεν είναι πολύ ακριβής και απαιτεί μια υποκειμενική αξιολόγηση του χρώματος από το χρήστη.Οι υγροί χρωματομετρικοί δείκτες αλλάζουν το χρώμα σύμφωνα με το pH του ύδατος με το οποίο αναμιγνύονται. Το χρώμα που αναπτύσσεται μπορεί έπειτα να συγκριθεί με μια τυπωμένη κάρτα, με τα χρωματισμένα πρότυπα γυαλιού, ή με ένα σύνολο έτοιμων υγρών προτύπων.

2. Οι χρωματομετρικές μέθοδοι είναι εύλογα απλές και ακριβείς σε περίπου 0,2 μονάδες pH. Το κύριο μειονέκτημά τους είναι ότι τα πρότυπα για τη σύγκριση ή ένα

όργανο συγκριτών πρέπει να μεταφερθούν στο σταθμό δειγματοληψίας. Επιπλέον, τα φυσικά ή χημικά χαρακτηριστικά του ύδατος μπορούν να παρεμποδίσουν τον οδηγό μας που αναπτύσσεται από το δείκτη και να οδηγήσουν σε μια ανακριβή μέτρηση.

3. Η τρίτη μέθοδος, ηλεκτρομετρική μέτρηση pH, είναι ακριβής και απαλλαγμένη από ‘’ παρεμβολές ‘’. Σε μέγεθος τσέπης , με μπαταρίες, φορητούς μετρητές που δίνουν τις αναγνώσεις με μια ακρίβεια ± 0,05, οι μονάδες του pH είναι κατάλληλες για χρήση. Τα μεγαλύτερα, περιπλοκότερα πρότυπα του φορητού μετρητή μπορούν να επιτύχουν μια ακρίβεια των μονάδων ± 0,01 pH. Επισταμένη προσοχή πρέπει να ληφθεί κατά χειρισμό τέτοιου εξοπλισμού. Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιούνται για την ανάγκη μέτρησης πρέπει που αντικαθιστανται περιοδικά (π.χ. ετήσια).

5.5.1 μέτρηση του pH που χρησιμοποιεί τους δείκτες χρώματος

Για αυτή τη μέθοδο μέτρησης του pH απαιτούνται δίσκοι συγκριτών και χρώματος, και οι χρησιμοποιούμενοι κυμαινόμενοι δείκτες απαριθμούνται κατωτέρω.

Δείκτης	**σειρά pH**
Καθολικό	4.0 - 11.0
Bromocresol πράσινο	3.6 - 5.2
Μεθυλικό κόκκινο	4.4 - 6.0
Bromocresol πορφύρα	5.2 - 6.8
Bromothymol μπλε	6.0 - 7.6
Κόκκινο φαινολών	6.8 - 8.4
Μπλε Thymol	8.0 - 9.6
Phenolphthalein	8.6 - 10.2

5.5.2 μέτρηση του pH που χρησιμοποιεί έναν μετρητή pH

Υπάρχουν πολλά πρότυπα για τη μέτρηση του pH και δε μπορούν να περιγραφούν όλα. Τα κοινά χαρακτηριστικά γνωρίσματα είναι ένα αισθάμενο ηλεκτρόδιο και ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς (REF), τα οποία συνδέονται με ένα ηλεκτρονικό κύκλωμα που ενισχύει τις τάσεις που παράγονται όταν τα ηλεκτρόδια βυθίζονται σε ένα διάλυμα. Η ενισχυμένη τάση επιδεικνύεται σε έναν μετρητή που βαθμολογείται στις μονάδες pH. Τα ηλεκτρόδια αντίληψης και αναφοράς που σχεδιάζονται για τη χρήση τομέων συνδυάζονται συχνά σε ένα στοιχείο. Τα ηλεκτρονικά στοιχεία κυκλώματος σε έναν φορητό μετρητή τροφοδοτούνται από είτε τις μίας χρήσης είτε επαναφορτιζόμενες μπαταρίες, ανάλογα με το σχέδιο του μετρητή.

Το ηλεκτρόδιο αναφοράς καλύπτεται συνήθως με μια λαστιχένια θήκη που προστατεύει την άκρη από τη θραύση καθώς επίσης και αποτρέπει την κρυστάλλωση των διαλυμένων αλάτων στην άκρη. Μια εσωχή στο κέντρο του ηλεκτροδίου υπάρχει για την πλήρωση του σώματος του ηλεκτροδίου με το διάλυμα χλωριδίου καλίου (KCl). Όταν το ηλεκτρόδιο δεν είναι σε χρήση η εσωχή πρέπει να καλυφθεί με ένα λαστιχένιο καπάκιι που εφαρμόζει στο σώμα του ηλεκτροδίου.

Ένα ή περισσότερα ρυθμιστικά διαλύμματα είναι απαραίτητα για την τυποποίηση του μετρητή, τα οποία είτε παρέχονται έτοιμα από την αγορά είτε παρασκευάζονται σε αναλυτικό εργαστήριο.

Διαδικασία

- Προσδιορισμός του pH του δείγματος

1. Αποκαλύπτετε το ηλεκτρόδιο από το προστατευτικό λαστιχένιο καπάκι
2. Ξεπλένετε τα ηλεκτρόδια με απιονισμένο νερό.
3. Ρίχνω επαρκή ποσότητα του δείγματος σε ένα ποτήρι ζέσεως για να επιτρέψει στις άκρες των ηλεκτροδίων να βυθιστεί σε ένα βάθος περίπου 2 εκατ.. Τα ηλεκτρόδια πρέπει να είναι τουλάχιστον 1 εκατ. μακρυά από τις πλευρές και το κατώτατο σημείο της κούπας.
4. Μετρείται η θερμοκρασία της δειγματοληψίας ύδατος
5. Θέτουμε σε εφαρμογή το μετρητή του pH.
6. Εμφάνιση της τιμής του pH της δειγματοληψίας ύδατος στον πίνακα του μετρητή.

5.6. Τρόπος Μέτρησης ιόντων Ca^{+2} ,Mg^{+2}

Οι μετρήσεις όσον αφορά τη σκληρότητα του νερού που οφείλεται στο ασβέστιο και το μαγνήσιο πραγματοποιούνται με τη βοήθεια της συσκευή ‘’C100 Multiparameter Ion Specific Meter’’ της εταιρίας HANNA instruments.

ΑΡΧΗ ΛΕΙΤΟΥΡΓΙΑΣ :

Το χρώμα κάθε αντικειμένου που βλέπουμε καθορίζεται με μια διαδικασία απορρόφησης και εκποπμής της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας (φως) από τα μόριά του.

Η χρωματική ανάλυση είναι βασισμένη στην αρχή εκείνη όπου οι συγκεκριμένες ενώσεις αντιδρούν με άλλες για να διαμορφώσουν ένα χρώμα, η ένταση του οποίου είναι ανάλογη της συγκέντωσης της ουσίας που μετρείται.

Όταν μια ουσία εκτίθεται σε μια δέσμη ακτίνων έντασης I_0, ένα μέρος της ακτινοβολίας απορροφάται από τα μόρια της ουσίας, ενώ ένα άλλο μέρος της, έντασης I μικρότερης της αρχικής εκπέμπεται.

Η ποσότητα της ακτινοβολίας που απορροφάται δίνεται από τον νόμο των Lambert – Beer Low :

$$\log\frac{I_0}{I} = \varepsilon_\lambda \cdot c \cdot d$$

όπου $\log\frac{I_0}{I}$: απορροφητικότητα (A)

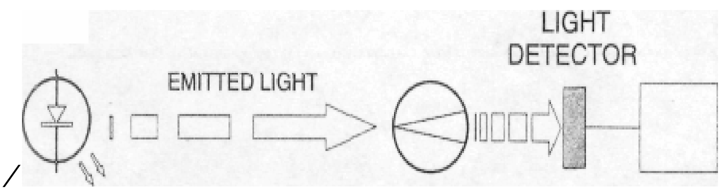
ε_λ :μοριακός συντελεστής εξάλειψης της ουσίας μήκους κύματος λ

c :μοριακή συγκέντωση της ουσίας

d :η οπτική απόσταση μέχρι το δείγμα

Επομένως η συγκέντρωση $''c''$ μπορεί να υπολογιστεί από την ένταση χρώματος της ουσίας που καθορίζεται από την εκπεμπόμενη ακτινοβολία I, δεδομένου ότι οι άλλοι παράγοντες είναι γνωστοί.

Παρακάτω παρουσιάζεται σχηματικά ο τρόπος λειτουργίας της συσκευής.



LED

Μια μονοχρωματική LED (Light Emitting Diode) εκπέμπει ακτινοβολία σε ένα μόνο μήκος κύματος παρέχοντας στο σύστημα ένταση I_o.Η οπτική απόσταση d μετρείται από τη διάμετρο της χρησιμοποιούμενης κυψελίδας (cubet) που περιέχει το δείγμα. Το φωτοηλεκτρικό κύτταρο συλλέγει την ακτινοβολία I που δεν απορροφάται από το δείγμα και το μετατρέπει σε ένα ηλεκτικό ρεύμα που παράγει δυναμικό στο εύρως των mV.Ο μικροεπεξεργαστής χρησιμοποιεί αυτό το δυναμικό για να μετατρέψει την εισερχόμενη τιμή στην επιθυμητή μονάδα μέτρησης και την εμφανίζει στην οθόνη.

Η διαδικασία μέτρηση γίνεται σε δύο φάσεις : καθορισμός του μετρητή σε μηδέν και της πραγματικής μέτρησης. Η κυψελίδα έχει ένα πολύ σημαντικό ρόλο επειδή είναι ένα οπτικό στοιχείο και απαιτεί ιδιαίτερη προσοχή. Είναι σημαντικό ότι και η μέτρηση και η βαθμονόμηση (μηδενισμός) πραγματοποιούνται με τη βοήθεια των κυψελίδων, είναι οπτικά ίδιες έτσι ώστε να παρέχουν τους ίδιους όρους μέτρησης. Απαραίτητο είναι η επιφάνεια των κυψελίδων να μην αγγιχτεί με γυμνά χέρια, να είναι καθαρή και λεία (χωρίς γρατσουνιές), προκειμένου να έχουμε ακριβή μετρήσεις.

1. Μέτρηση σκληρότητας συγκέντρωσης ιόντων μαγνησίου Mg^{+2}

- <u>Τεχνικά Χαρακτηριστικά</u>

– Εύρος : 0.00 μέχρι 2.00 mg/lt
– Ανάλυση : 0.01 mg/lt
– Ακρίβεια : $\pm$0.11 mg/lt $\pm$5% από το αναγραφόμενο αποτέλεσμα
– Τυπική απόκλιση EMC : $\pm$0.02 mg/lt
– Απόκλιση : —
– Πηγή φωτός : Δίοδος εκπομπής φωτός στα 555 nm
– Μέθοδος: Προσαρμογή της μεθόδου ‘’ Standard Methods for the Examination of Water and Watewater, 18^{th} edition, EDTA colometric method’’. Λόγω της αντίδρασης μεταξύ του Mg^{+2} και του αντιδραστηρίου το δείγμα έχει μια βιολετί απόχρωση.

- Απαιτούμενα Αντιδραστήρια:

Κωδικός	Περιγραφή	Προστιθέμενη Ποσότητα
HI 93719A-O	Δείκτης Ca, Mg	0.5 ml
HI 93719B-O	Αλκαλικό διάλυμα	0.5 ml
HI 93719C-O	Διάλυμα EDTA	1 σταγόνα
HI 93719D-O	Διάλυμα EGTA	1 σταγόνα

- Διαδικασία Μέτρησης:

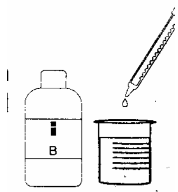
1. Χρησιμοποιώντας το σύμβολο που υπάρχει στην επιφάνεια της συσκευής διαλέγω το κατάλληλο πρόγραμμα για να μετρήσω Mg^{+2}.

2. Γεμίζω ένα ποτήρι ζέσεως των 50ml με το δείγμα νερού που έχω 

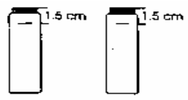
3. Σε αυτό προσθέτω 0.5 ml διάλυμα δείκτη ασβεστίου και μαγνησίου

(HI 93719A-O) και ανακατεύω καλά.

4. Κατόπιν προσθέτουμε 0.5 ml από το αλκαλικό διάλυμα (HI 93719B-O)

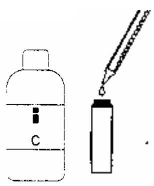


και επίσης ανακατεύω καλά.



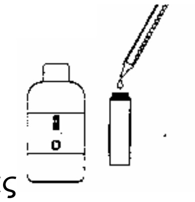
5.'Επειτα γεμίζω τα δύο κυψελίδων έως τη χαραγή

6. Στο ένα ρίχνω μια σταγόνα από το διάλειμμα EDTA (HI 93719C-O). Το κλείνω

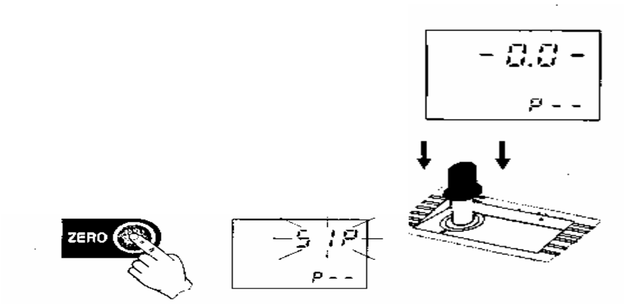


και ανακατεύω. Αυτό είναι το ''τυφλό'' μας.

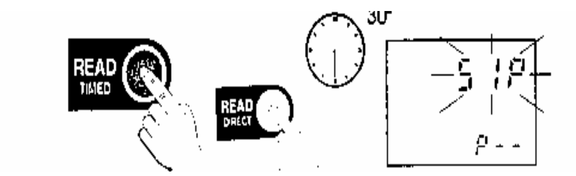
7. Στην άλλη κυψελίδα ρίχνω μια σταγόνα από το διάλειμμα EGTA (HI 93719D-O). Κλείνω το καπάκι και και ανακατεύω. Αυτό είναι το δείγμα μας



8. Μετά βάζω προσεκτικά το ''τυφλό'' στην εσοχή της συσκευής και πατάω να μηδενιστεί.



Βγάζω το ''τυφλό'' στη θέση του τοποθετώ το δείγμα μου, πατάμε το ''read timed'' όπου περιμένουμε 30sec και μετά εμφανίζεται στην οθόνη η ένδειξη σε mg/lt (ppm)σκληρότητα μαγνησίου ως $CaCO_3$.



2. Μέτρηση σκληρότητας συγκέντρωσης ιόντων ασβεστίου Ca^{+2}

- <u>Τεχνικά Χαρακτηριστικά</u>

– Εύρος : 0.00 μέχρι 2.00 mg/lt
– Ανάλυση : 0.01 mg/lt
– Ακρίβεια : $\pm$0.11 mg/lt $\pm$5% από το αναγραφόμενο αποτέλεσμα
– Τυπική απόκλιση EMC : $\pm$0.02 mg/lt

– Απόκλιση :   —

– Πηγή φωτός : Δίοδος εκπομπής φωτός στα 555 nm

– Μέθοδος: Προσαρμογή της μεθόδου '' Standard Methods for the Examination of Water and Watewater, 18^{th} edition, EDTA colometric method''. Λόγω της αντίδρασης μεταξύ του Ca^{+2} και του αντιδραστηρίου το δείγμα έχει μια κόκκινη απόχρωση.

- <u>Απαιτούμενα Αντιδραστήρια</u>:

<u>Κωδικός</u>	<u>Περιγραφή</u>	<u>Προστιθέμενη Ποσότητα</u>
HI 93720A-O	Δείκτης Ca, Mg	0.5 ml
HI 93720B-O	Αλκαλικό διάλυμα	0.5 ml
HI 93720C-O	Διάλυμα EGTA	1 σταγόνα

- <u>Διαδικασία Μέτρησης:</u>

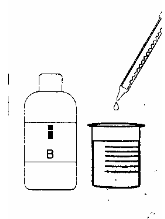
1. Χρησιμοποιώντας το σύμβολο που υπάρχει στην επιφάνεια της συσκευής διαλέγω το κατάλληλο πρόγραμμα για να μετρήσω Ca^{+2}.

2. Γεμίζω ένα ποτήρι ζέσεως των 50ml με το δείγμα νερού που έχω 

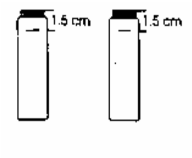
3. Σε αυτό προσθέτω 0.5 ml διάλυμμα δείκτη ασβεστίου (HI 93720A-O) και

ανακατεύω καλά.

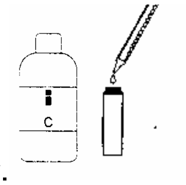
4. Κατόπιν προσθέτουμε 0.5 ml από το αλκαλικό διάλυμα (HI 93720B-O)



και επίσης ανακατεύω καλά.

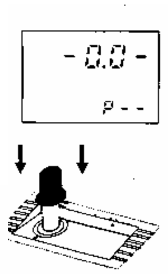
5.‘Επειτα γεμίζω τα δύο cubet έως τη χαραγή 

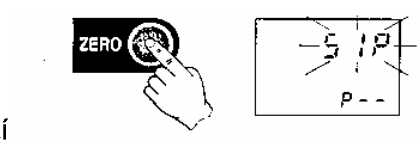
6. Στο ένα ρίχνω μια σταγόνα από το διάλυμμα EGTA (HI 93720C-O). Το κλείνω



και ανακατεύω. Αυτό είναι το ‘‘τυφλό’’ μας.

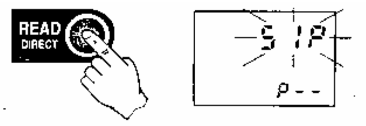
7. Μετά βάζω προσεκτικά το ‘‘τυφλό’’ στην εσωχή της συσκευής και πατάω να





μηδενιστεί

Βγάζω το ‘‘τυφλό’’ στη θέση του τοποθετώ το δείγμα μου, πατάμε το ‘‘read direct’’ όπου περιμένουμε λίγο και μετά εμφανίζεται στην οθόνη η ένδειξη σε



mg/lt (ppm) σκληρότητα μαγνησίου ως $CaCO_3$.

Αραίωση Δείγματος : Η συσκευή ‘‘C100 Multiparameter Ion Specific Meter’’ της εταιρίας HANNA instruments έχει κατασκευαστεί να προσδιορίζει χαμηλού επιπέδου σκληρότητα έτσι αν δοκιμάσουμε άλλου είδους δείγματα νερού μπορεί οι τιμές σκληρότητας να είναι πολύ μεγαλύτερες από το μετρήσημο εύρως. Το πρόβλημα αυτό παρουσιάστηκε με τα δείγματα της εργασίας μας, που όμως αντιμετωπίστηκε με αραίωση χρησιμοποιώντας απιονισμένο νερό για να αποφευχθεί οποιοδήποτε λάθος. Η διαδικασία που ακολουθήσαμε είναι η εξείς:

Παίρνω με πιπέτα ακριβείας 0.25 ml δείγματος, το αδειάζω σε ογκομετρική φιάλη των 500 ml, τη συμπληρώνω με απιονισμένο νερό έως τη χαραγή και ανακατεύω μέχρι να είμαστε σίγουροι ότι το διάλυμμά μας έχει ομογενοποιηθεί. Προσέχω οι συσκευές που χρησιμοποιώ να είναι καθαρές. Έπειτα συνεχίζω τη διαδικασία μέτρησης όπως παρουσιάστηκε παραπάνω.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Εργαστηριακές δοκιμές με στόχο την απομάκρυνση σκληρότητας

6.1 Εργαστηριακές δοκιμές τύπου batch

Χρησιμοποιώντας ζεολιθικούς τόφφους Βόρειας Ελλάδας και της νήσου Κιμώλου, συγκεκριμένης κοκκομετρίας, -2.36mm +2.00mm και -250μm +75μm, πραγματοποιήθηκαν πειράματα συνεχής ανάδευσης τύπου batch. Κατά τη διαδικασία του πειράματος παίρνουμε ένα ποτήρι ζέσεως των 800ml, τοποθετούμε 500ml του προς μέτρηση ύδατος, μια ορισμένη ποσότητα των υλικών μας και όλο το σύστημα τοποθετείται σε κατάλληλη συσκευή έτσι ώστε το διάλυμα να αναδεύεται συνεχώς με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα με 250rpm για 20 λεπτά. Το διάλυμα δε θερμαίνεται, βρίσκεται όμως σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (≈ 25 ^{o}C). Μετρήσεις των παραμέτρων αγωγιμότητα, αλατότητα, TDS, pH, ιόντα Ca^{+} και Mg^{+} παίρνονται αρχικά, αλλά και κατά τα χρονικά διαστήματα των 1, 5, 10, 15 και 20 λεπτών.

Η ίδια διαδικασία γίνεται ως έχει με συγκεκριμένο τύπο διαλύματος (στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκαν τρεις τύποι ύδατος 1) νερό γεώτρησης (Δ1) 2) θαλασσινό νερό αραιωμένο με απιονοσμένο σε αναλογία 1:4, δηλαδή 100ml θαλασσινό νερό και 400ml απιονισμένο νερό (Δ2) και 3) θαλασσινό νερό αραιωμένο με απιονοσμένο σε αναλογία 1:2 (Δ3), αλλάζοντας κάθε φορά την ποσότητα του υλικού (0.5gr, 1.0gr, 2.0 gr), την κοκκομετρία (-2.36 +2.00 mm, -250 +75μm) και το υλικό (ζεολιθικός τόφφος Βόρειας Ελλάδος , ζεολιθικός τόφφος Κιμώλου.

Ο παραγόμενος αριθμός των πειραμάτων είναι συνάρτηση των παραπάνω παραγόντων. Σχηματικά παρουσιάζεται παρακάτω:

	Μέγεθος Κλάσματος		Τύπος Νερού	Ποσότητα Υλικού		
				0.5gr		
				/		
			Νερό γεώτρησης	─1.0gr \	=R_1	= R_2
		Ενεργοποιημένο	/ ─θαλασσινό─R_1 νερό 1:2 \	2.0gr		
		⁄	θαλασσινό νερό 1:4	─ R_1		
	-2.36 +2.00	\				
	⁄ (mm)	Μη ενεργοποιημένο	─ R_2			
500 ml						
διαλύματος	\	Ενεργοποιημένο	─ R_2			
	250 + 75	⁄				
	(μm)	\				
		Μη ενεργοποιημένο	─ R_2			

Μερικά από αποτελέσματα των παραπάνω πειραμάτων (72 σε αριθμό) συγκεντρώνονται στους πίνακες, τα οποία όμως δεν είναι όλα επιτυχημένα, δηληδή :

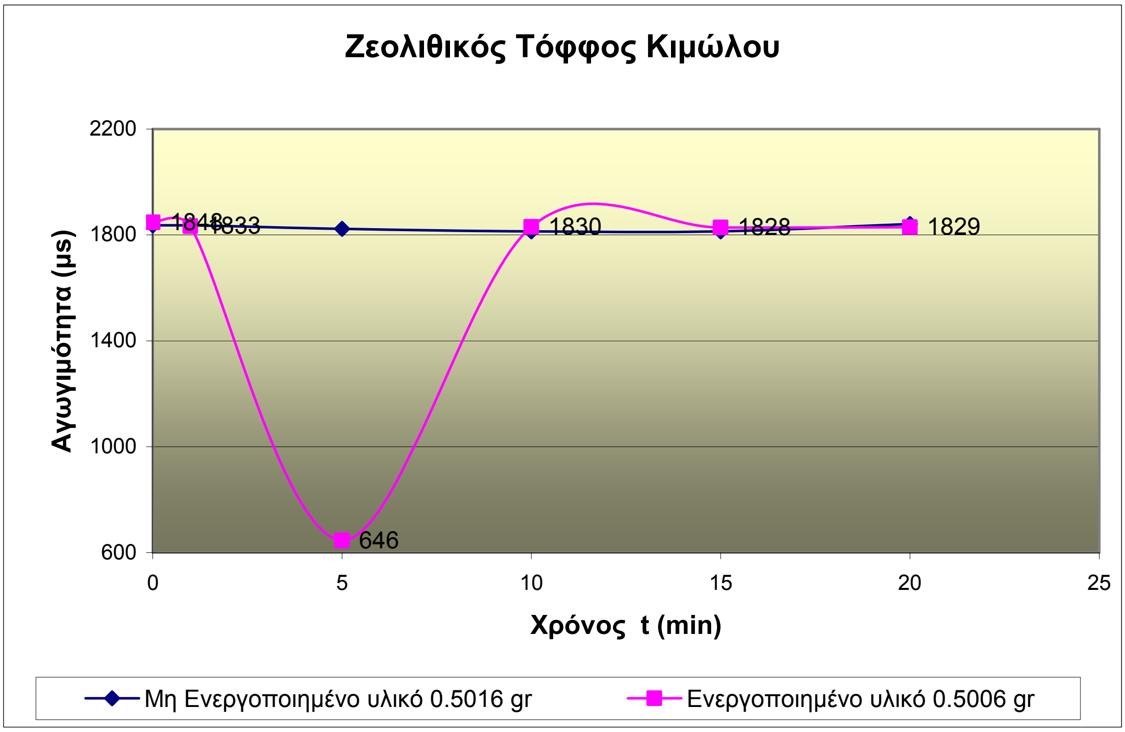
► <u>Ζεολιθικός Τόφφος Νήσου Κιμώλου</u>

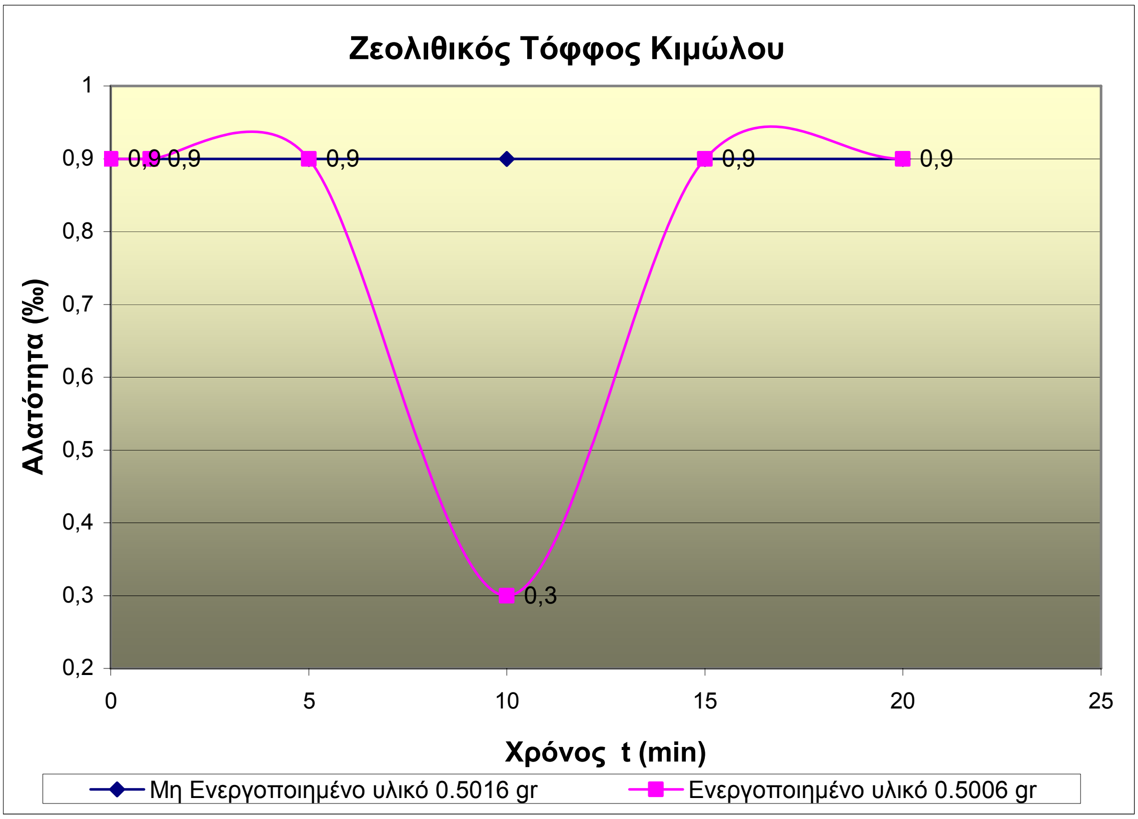
▪ **Για κοκκομετρία υλικού -0.250 +0.075 μm**

ΝΕΡΟ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ

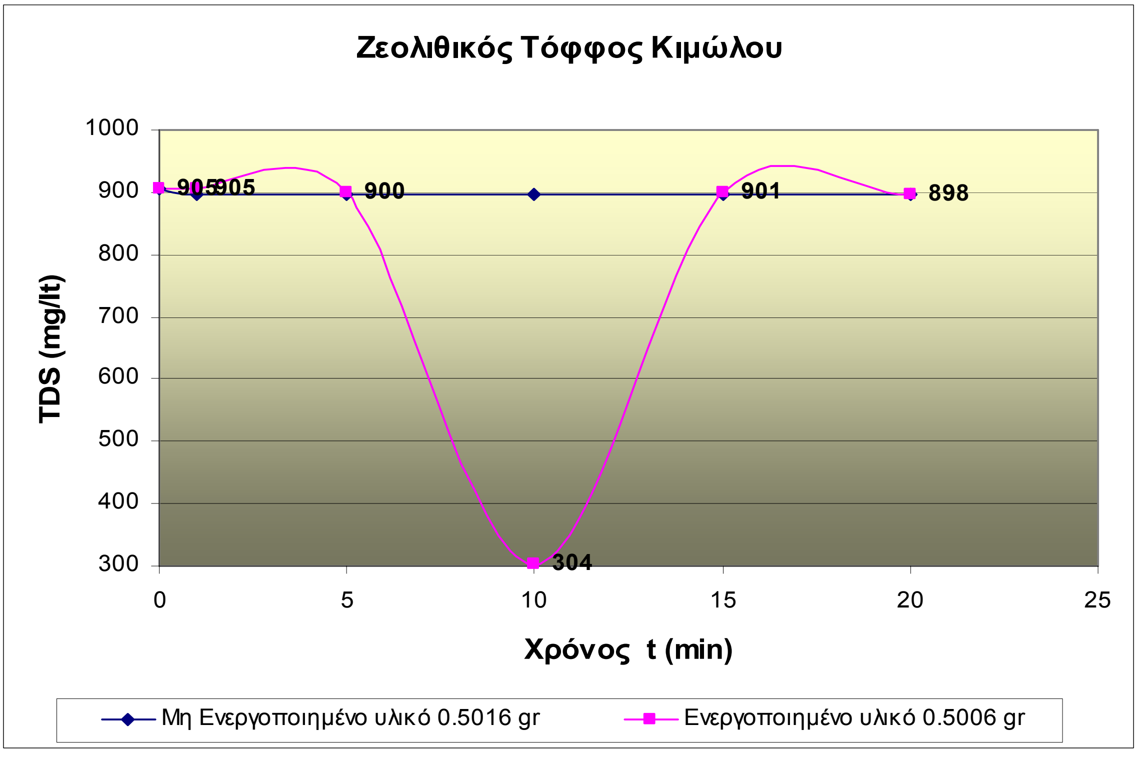
Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (μs)	1837	1848	1833	646	1830	1828
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.3	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	905	905	900	304	901	898
0.5006 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (μs)	1837	1837	1823	1813	1814	1841
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	905	898	898	896	896	896
0.5016 gr						





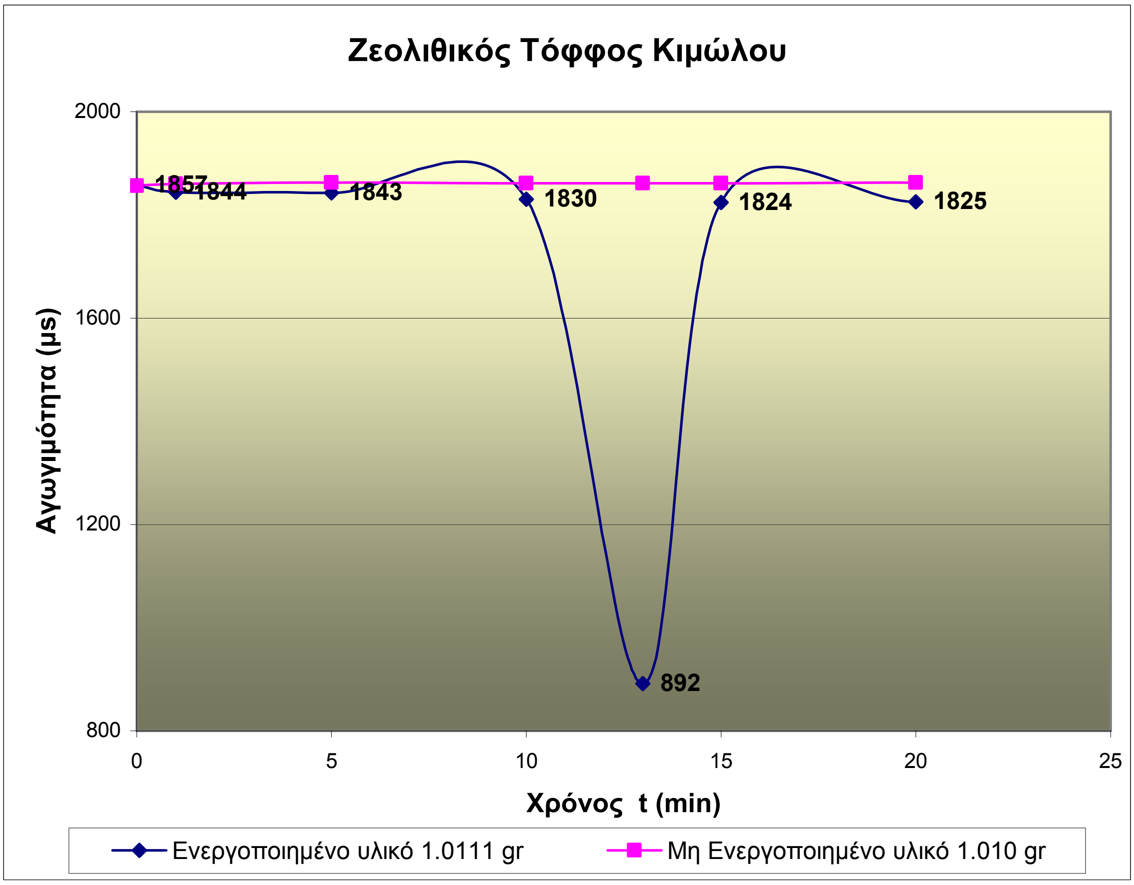
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Αλατότητα (‰)
1
0,9
0,8
0,7
0,6
0,5
0,4
0,3
0,2
0,9 0,9
0,9
0,9
0,9
0,3
0
5
10
15
20
25
Χρόνος t (min)
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 0.5016 gr
Ενεργοποιημένο υλικό 0.5006 gr

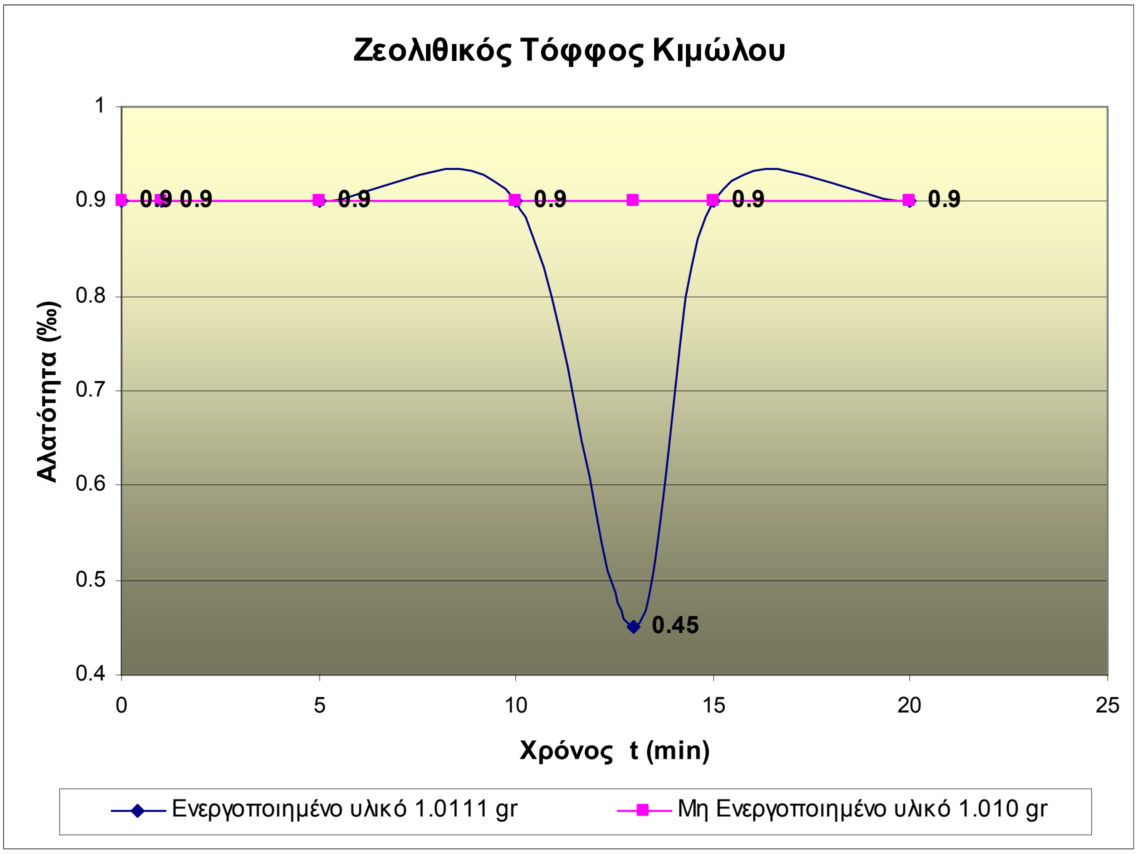


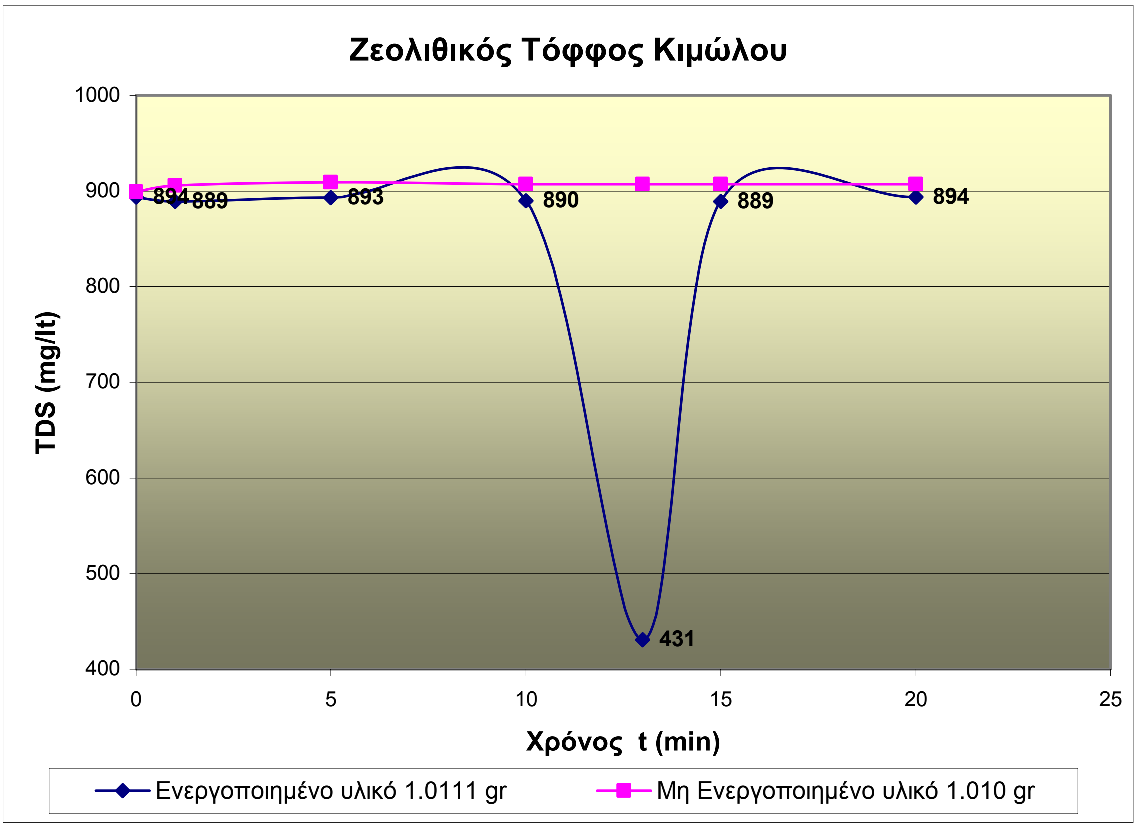
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
TDS (mg/lt)
1000
900
800
700
600
500
400
300
905905
900
901
898
304
0
5
10
15
20
25
Χρόνος t (min)
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 0.5016 gr
Ενεργοποιημένο υλικό 0.5006 gr

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	13 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1857	1844	1843	1830	892	1824	1825
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.45	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	894	889	893	890	431	889	894
1,0111 gr	**7.55**						**7.81**

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1856	1860	1862	1861	1861	1862
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	899	906	090	907	907	907
1.010 gr						

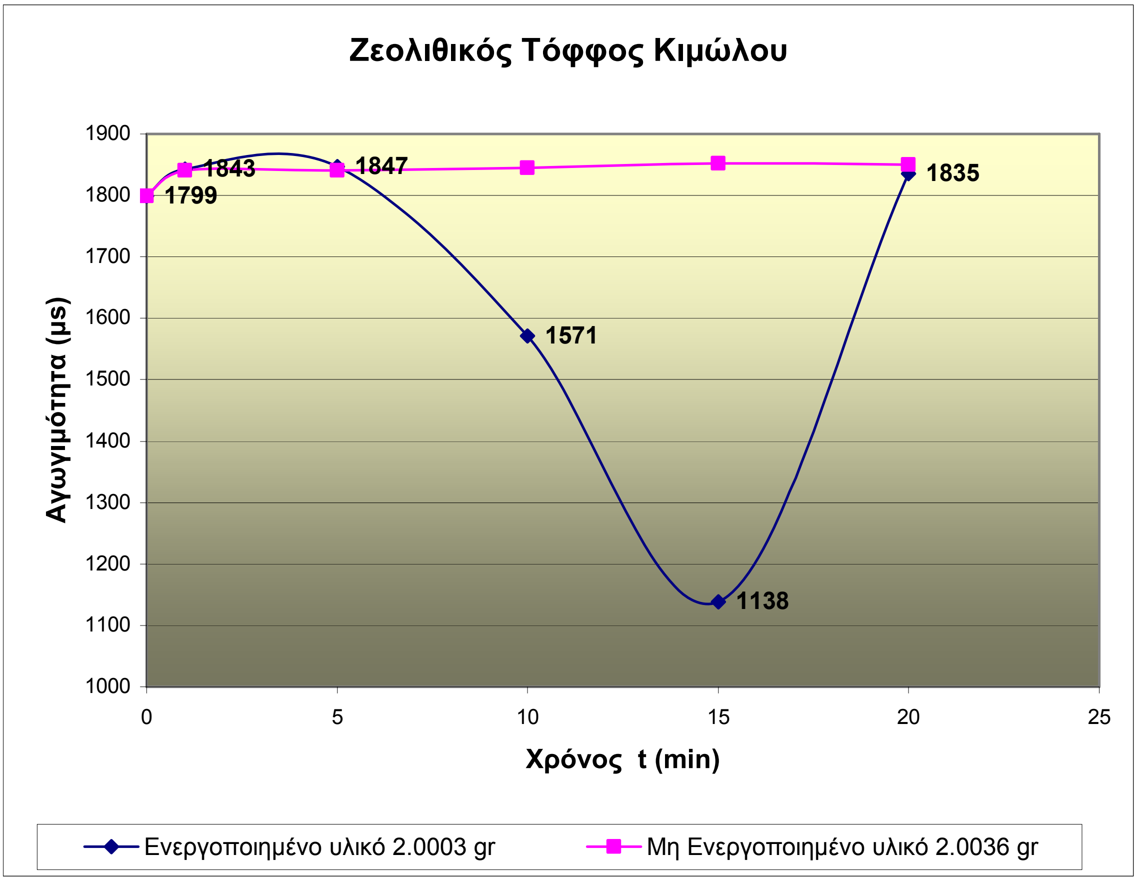


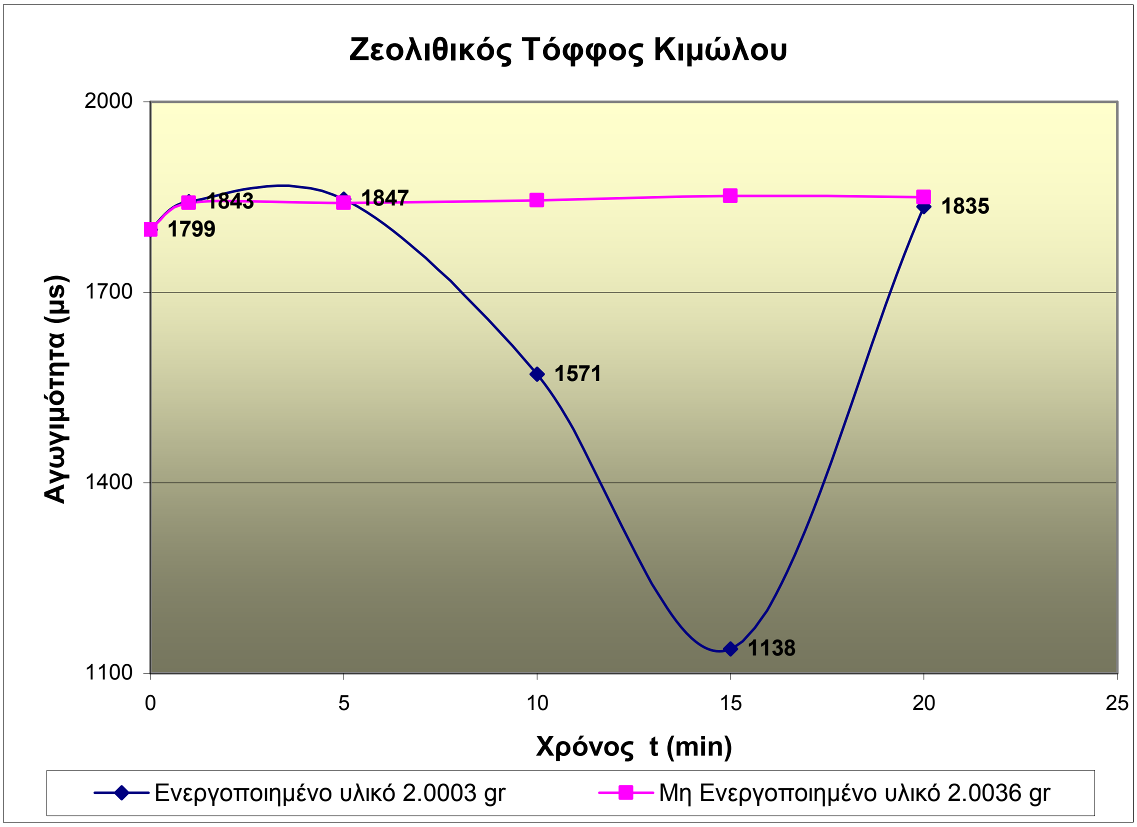

Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Αλατότητα (‰)
Χρόνος t (min)
0.9 0.9
0.9
0.9
0.9
0.9
0.45
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0
5
10
15
20
25
Ενεργοποιημένο υλικό 1.0111 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 1.010 gr


Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
TDS (mg/lt)
Χρόνος t (min)
894
889
893
890
889
894
431
1000
900
800
700
600
500
400
0
5
10
15
20
25
Ενεργοποιημένο υλικό 1.0111 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 1.010 gr

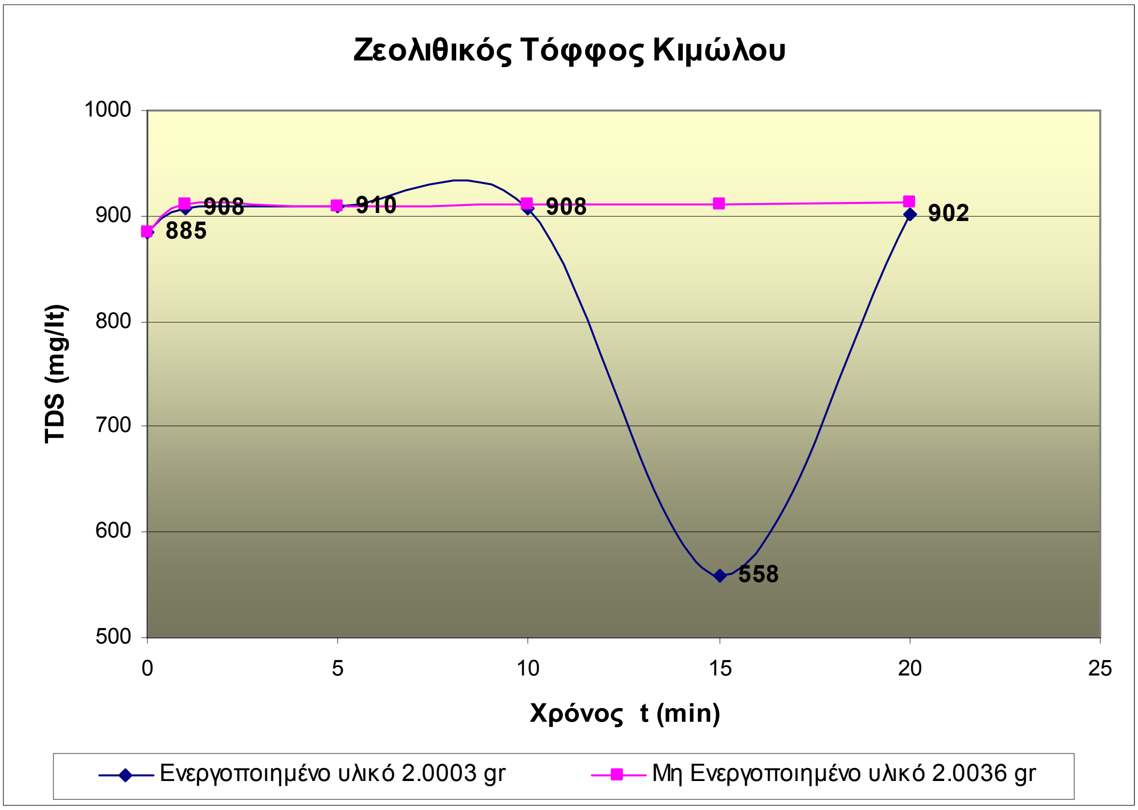
Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1799	1843	1847	1571	1138	1835
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.6	0.9
TDS (mg/lt)	885	908	910	908	558	902
2.0003 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1799	1841	1841	1845	1852	1850
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	885	911	909	911	911	912
2.0036 gr						





Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Αγωγιμότητα (μs)
2000
1700
1400
1100
1799
1843
1847
1571
1138
1835
0
5
10
15
20
25
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 2.0003 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 2.0036 gr



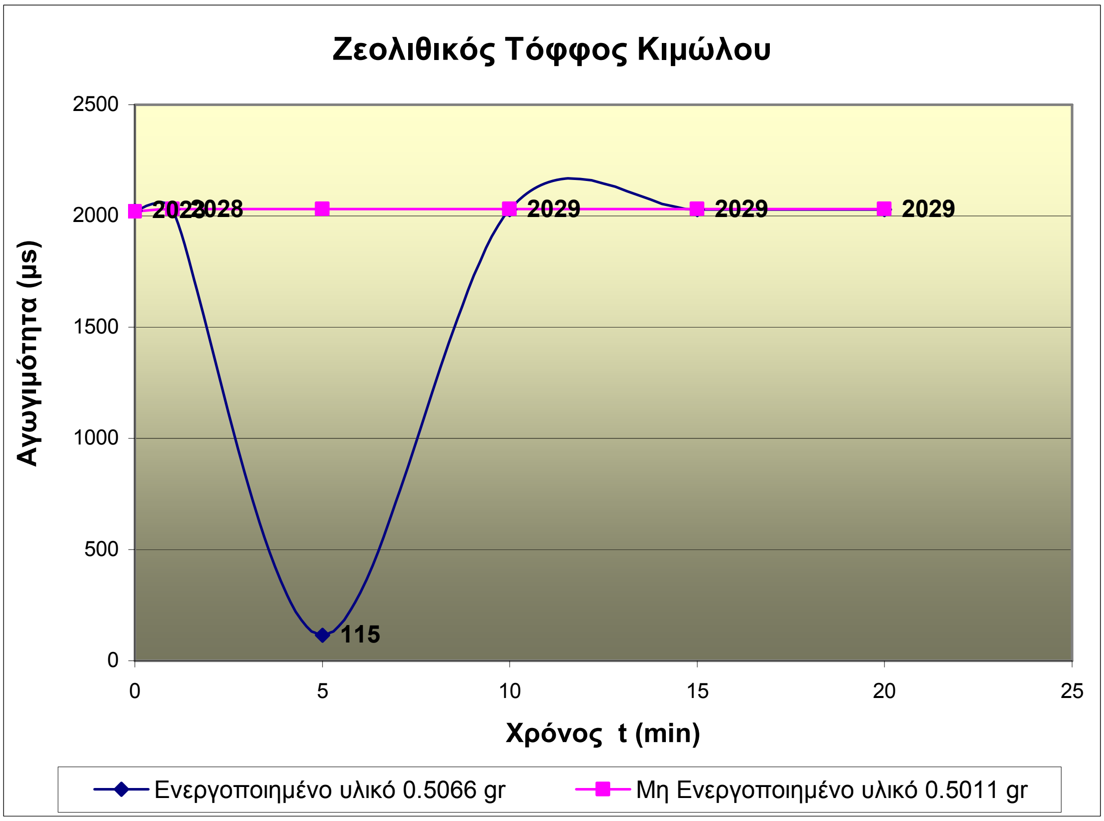
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
TDS (mg/lt)
1000
900
800
700
600
500
885
908
910
908
558
902
0
5
10
15
20
25
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 2.0003 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 2.0036 gr

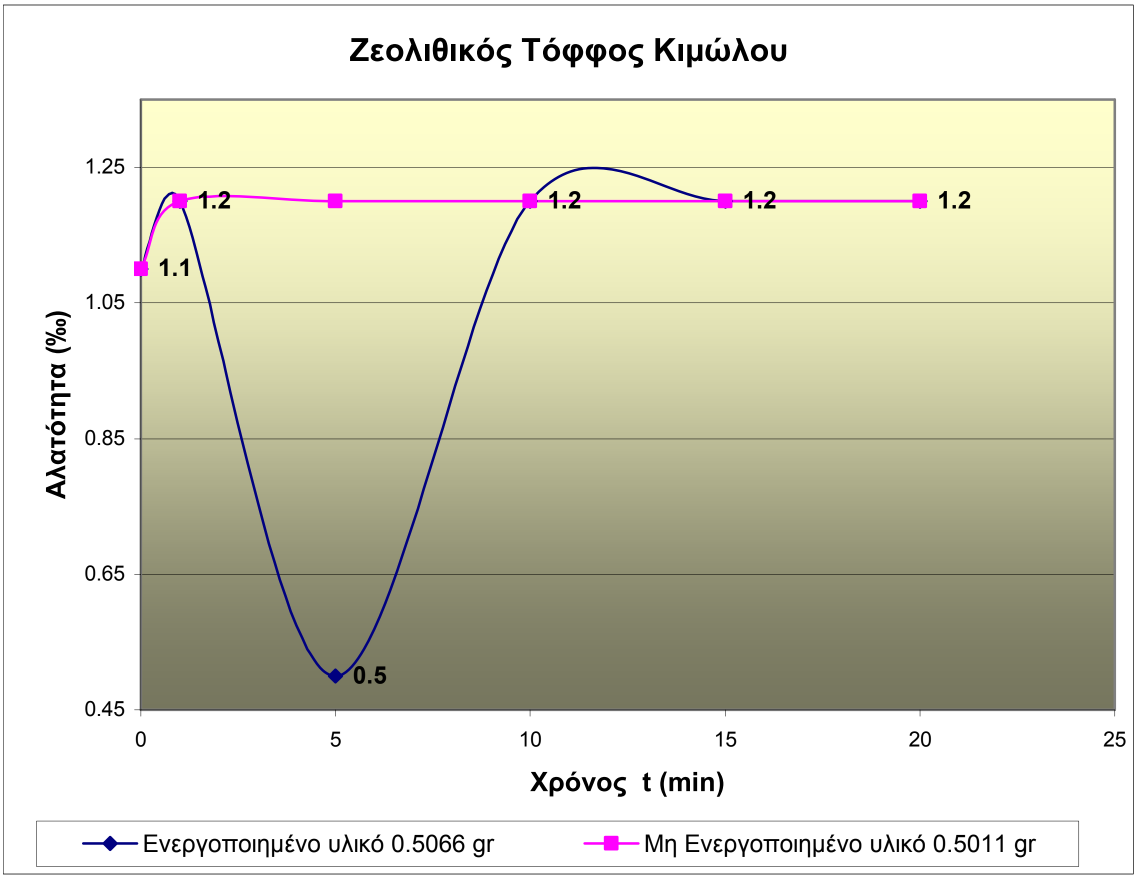
▪ Για κοκκομετρία υλικού - 2.36 + 2.00 mm

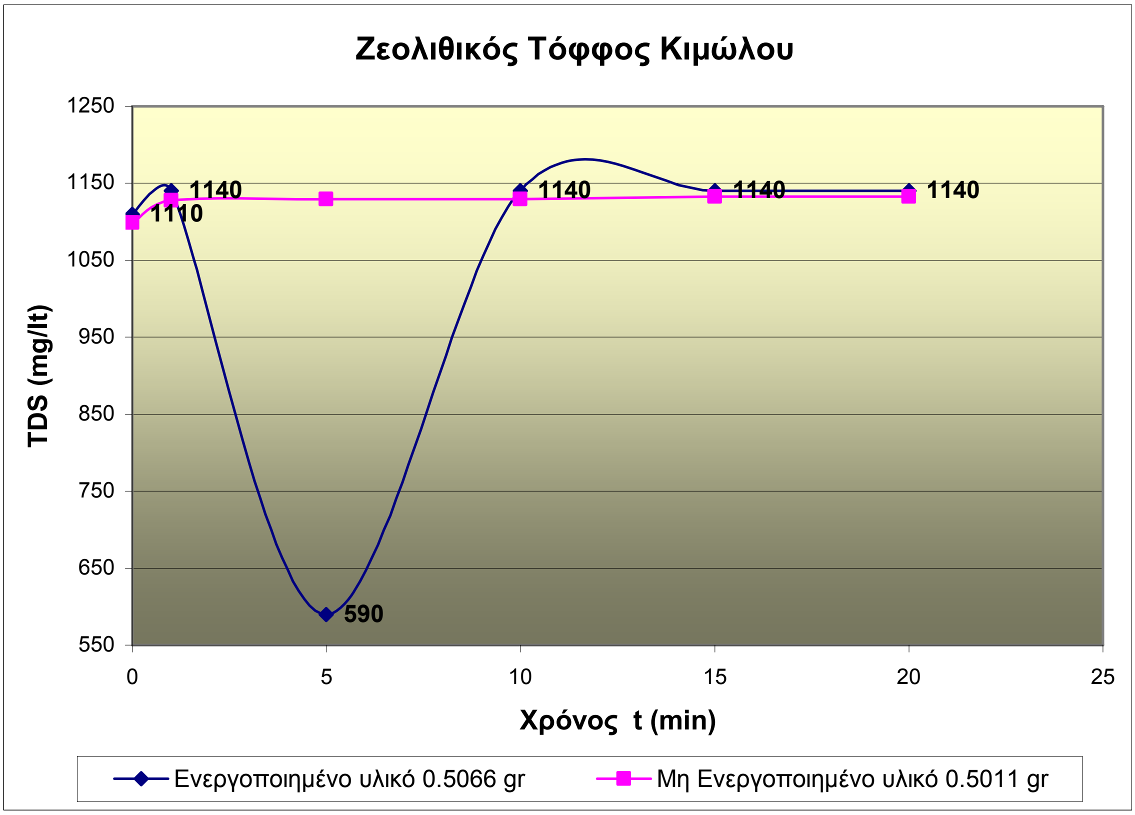
ΝΕΡΟ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	2023	2028	1115	2029	2029	2029
Αλατότητα (‰)	1.1	1.2	0.5	1.2	1.2	1.2
TDS (mg/lt)	1110	1140	590	1140	1140	1140
0.5066 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	2019	2032	2032	2032	2031	2032
Αλατότητα (‰)	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TDS (mg/lt)	1099	1128	1130	1130	1133	1133
0.5011 gr						

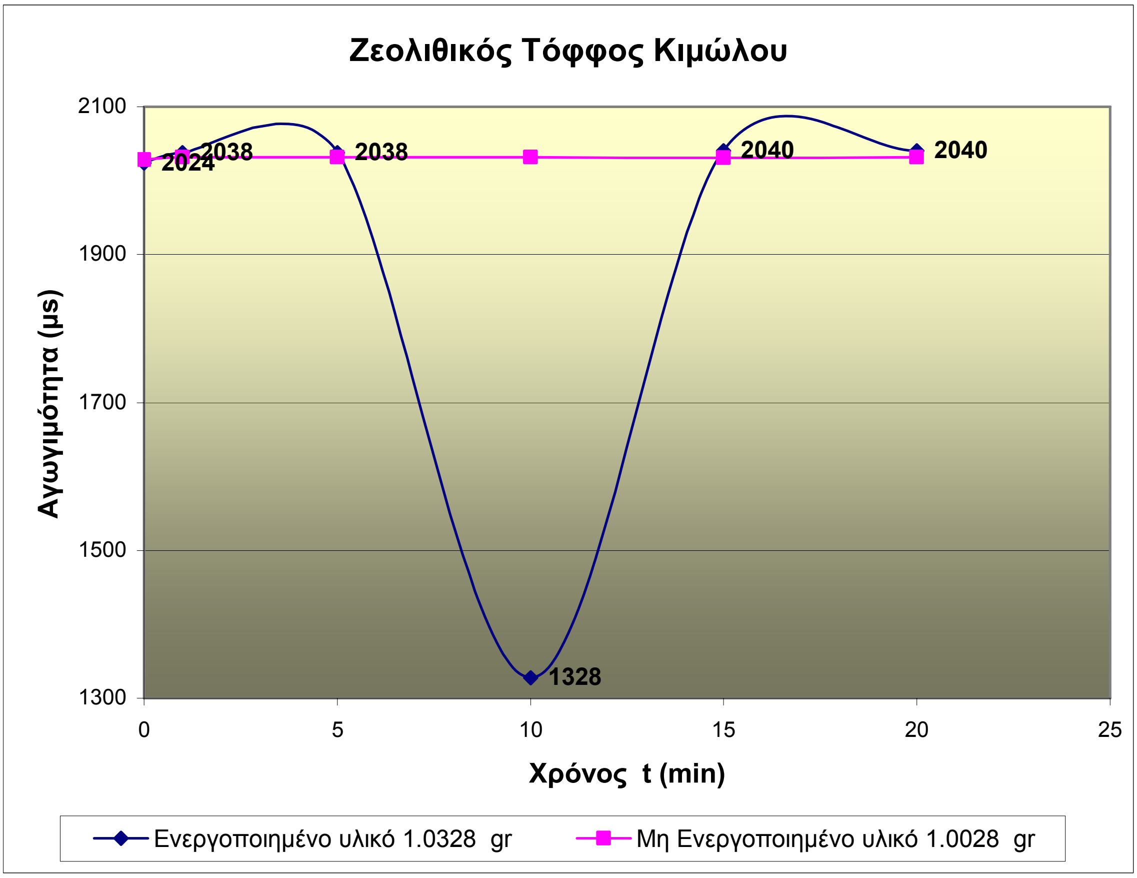


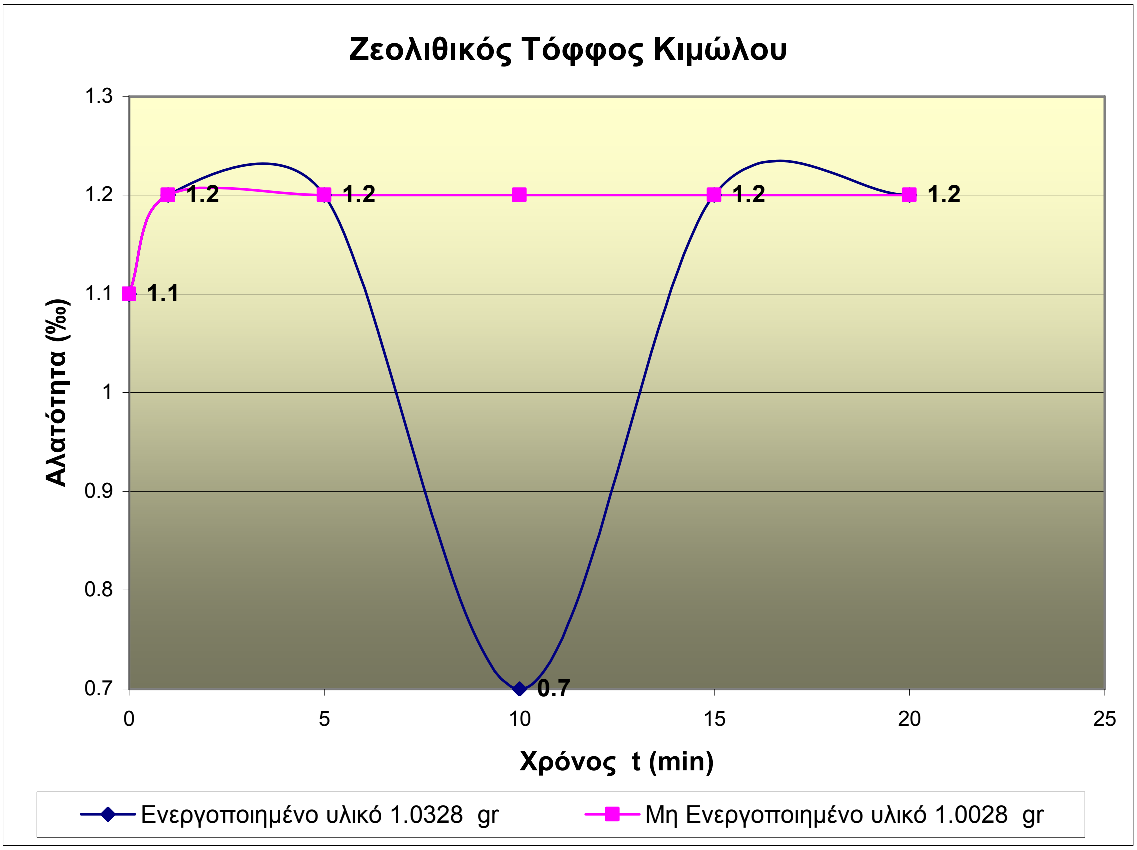

Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Αλατότητα (‰)
1.25
1.05
0.85
0.65
0.45
0
5
10
15
20
25
1.2
1.1
1.2
1.2
1.2
0.5
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 0.5066 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 0.5011 gr

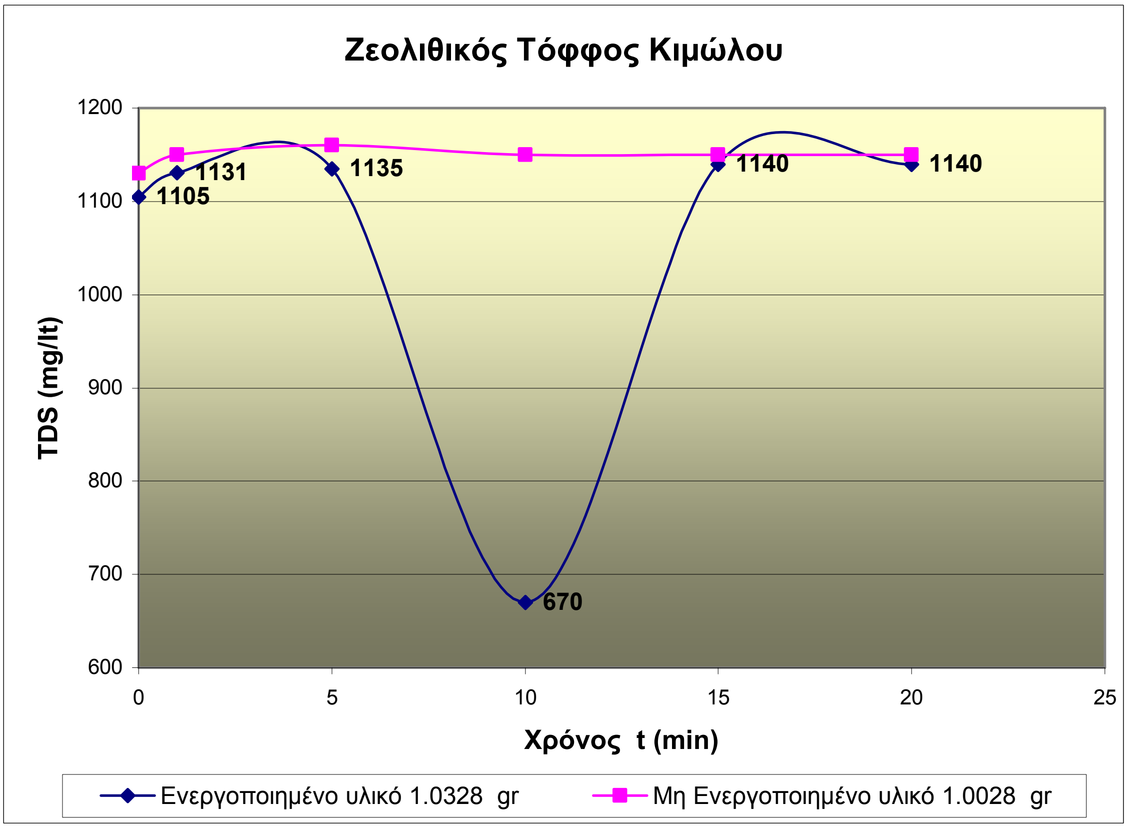

Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
TDS (mg/lt)
1250
1150
1050
950
850
750
650
550
0
5
10
15
20
25
1140
1110
1140
1140
1140
590
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 0.5066 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 0.5011 gr

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	2024	2038	2038	1328	2040	2040
Αλατότητα (‰)	1.1	1.2	1.2	0.7	1.2	1.2
TDS (mg/lt)	1105	1131	1135	670	1140	1140
1.0328 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	2028	2032	2032	2032	2031	2032
Αλατότητα (‰)	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TDS (mg/lt)	1130	1150	1160	1150	1150	1150
1.0028 gr						

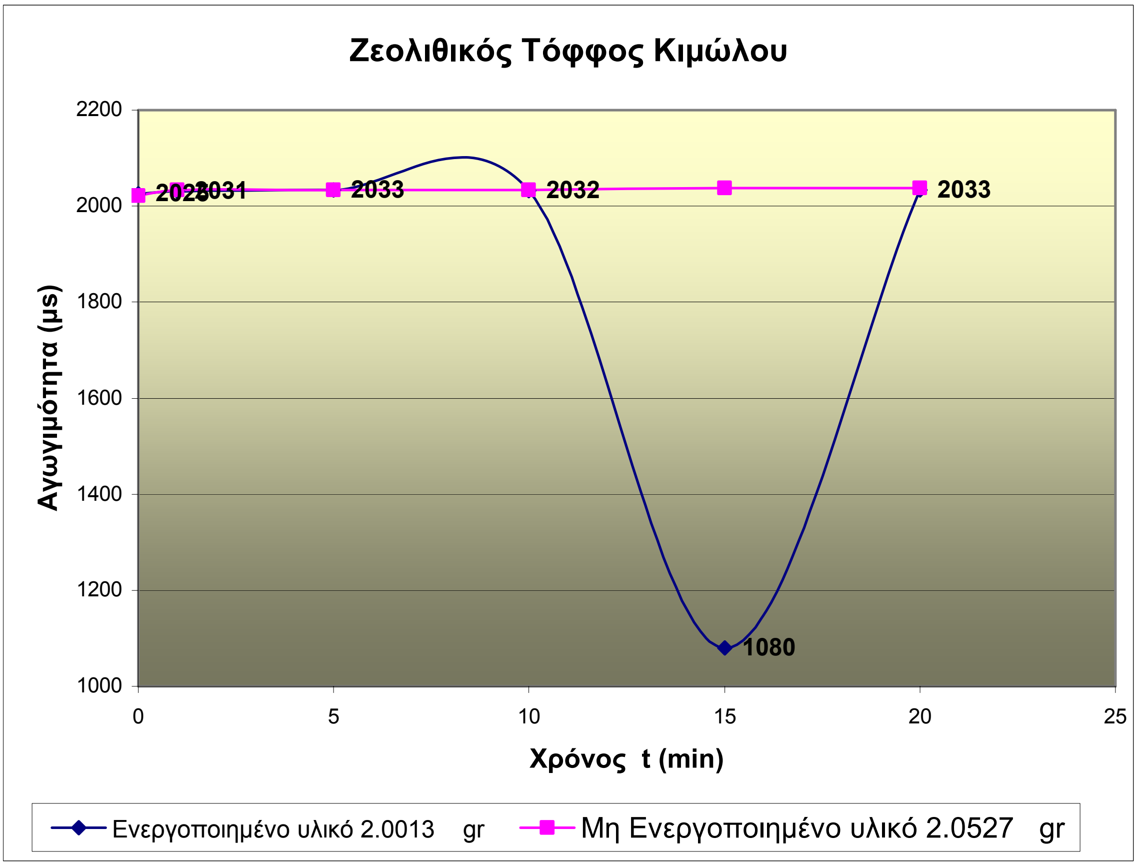


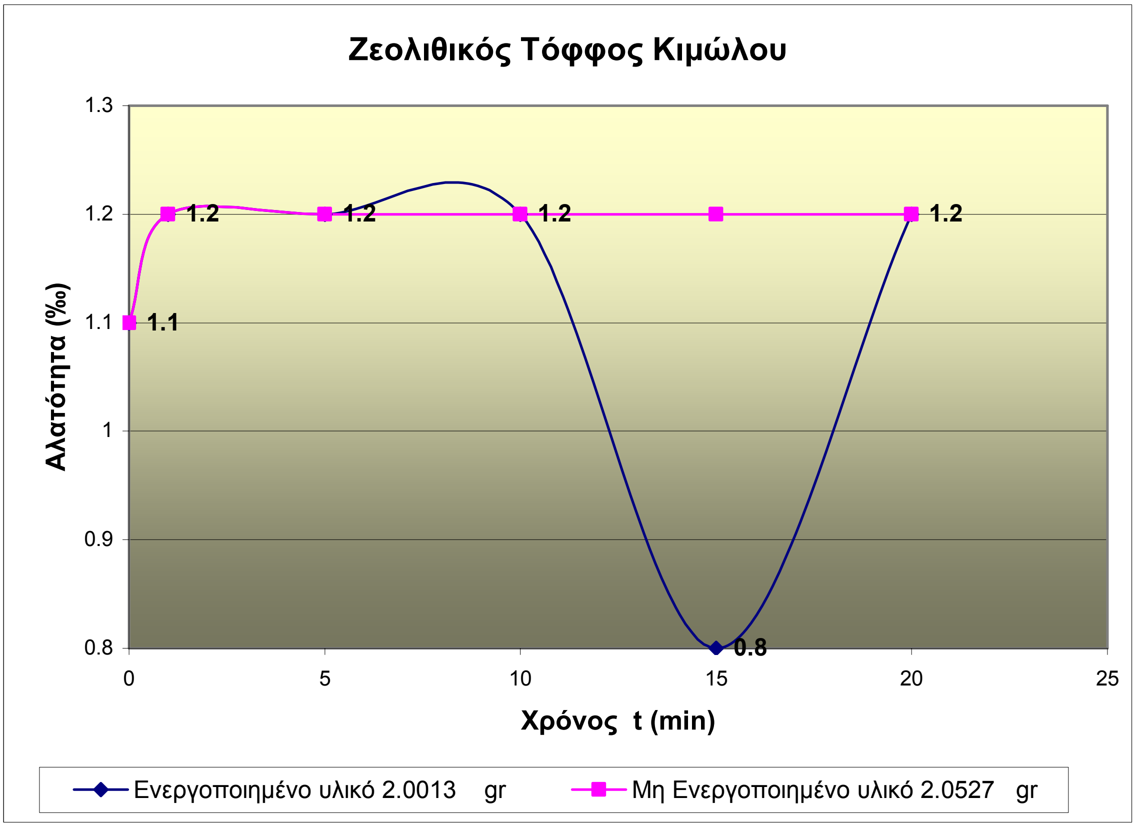

Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Αλατότητα (‰)
1.3
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0.7
0
5
10
15
20
25
1.1
1.2
1.2
0.7
1.2
1.2
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 1.0328 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 1.0028 gr

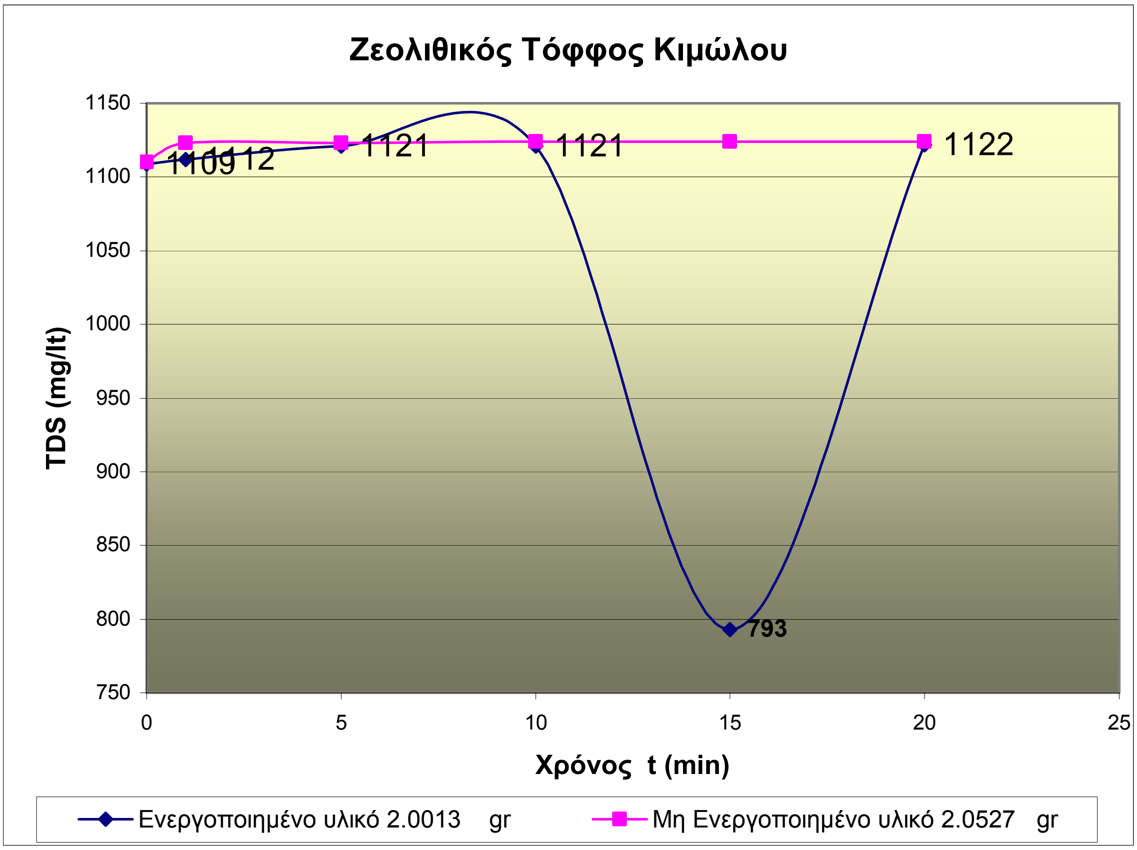

Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
TDS (mg/lt)
1200
1100
1000
900
800
700
600
0
5
10
15
20
25
1105
1131
1135
670
1140
1140
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 1.0328 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 1.0028 gr

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	2025	2031	2033	2032	1080	2033
Αλατότητα (‰)	1.1	1.2	1.2	1.2	0.8	1.2
TDS (mg/lt)	1109	1112	1121	1121	793	1122
2.0013 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	2022	2033	2034	2034	2037	2037
Αλατότητα (‰)	1.1	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2
TDS (mg/lt)	1110	1123	1123	1124	1124	1124
2.0527 gr						




Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Αλατότητα (‰)
1.3
1.2
1.1
1
0.9
0.8
0
5
10
15
20
25
1.2
1.2
1.2
1.2
1.1
0.8
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 2.0013 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 2.0527 gr


Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
TDS (mg/lt)
1150
1100
1050
1000
950
900
850
800
750
0
5
10
15
20
25
1109
1112
1121
1121
1122
793
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 2.0013 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 2.0527 gr

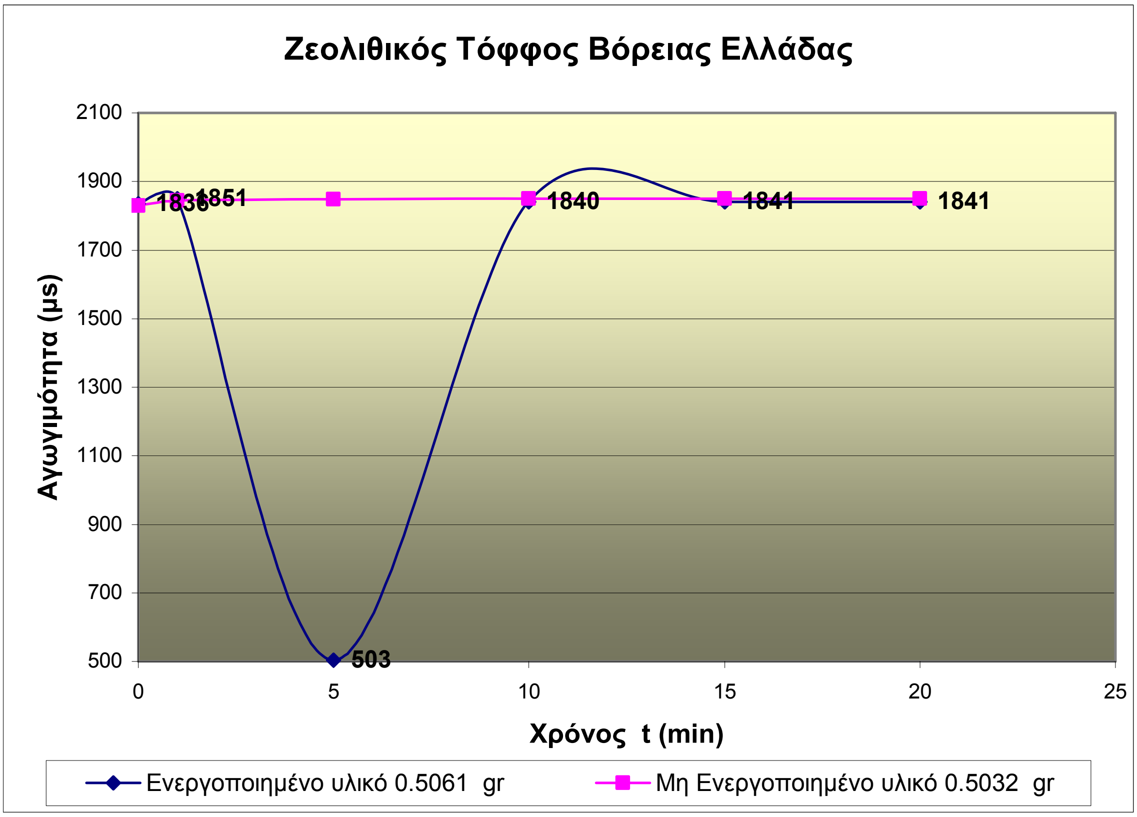
► <u>Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας</u>

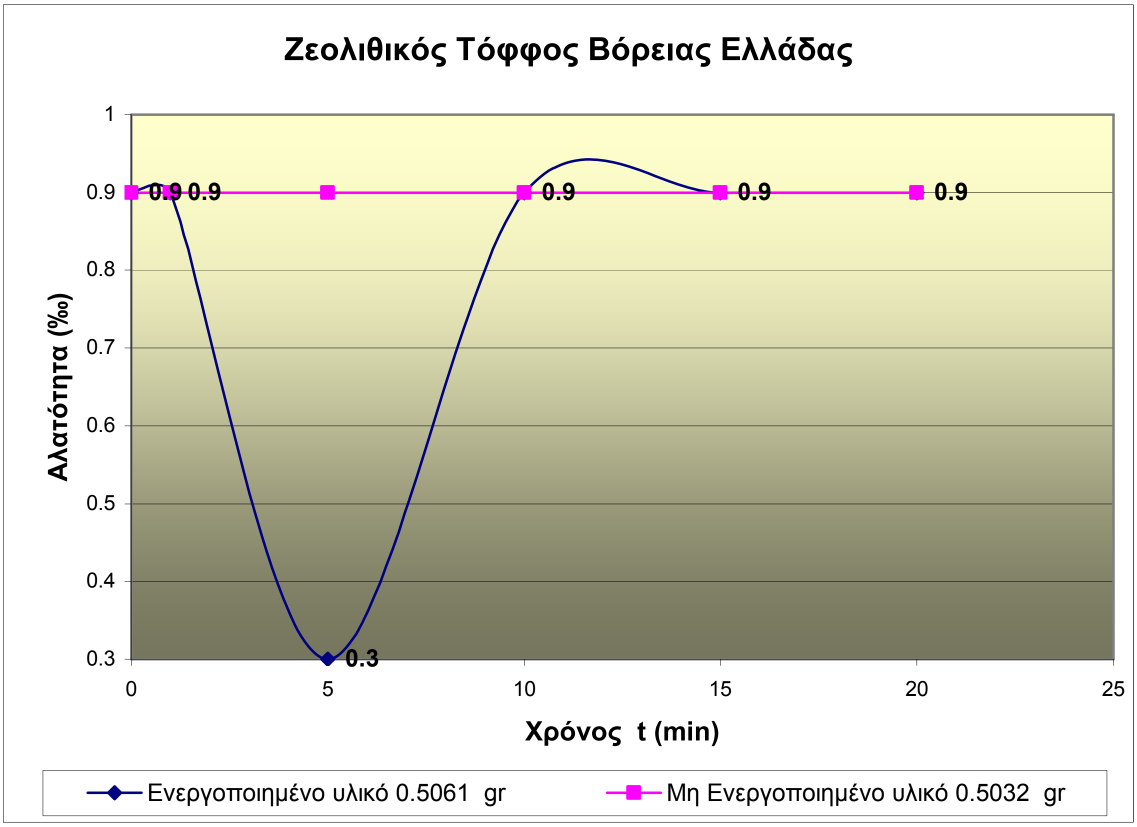
▪ **Για κοκκομετρία υλικού - 2.36 + 2.00 mm**

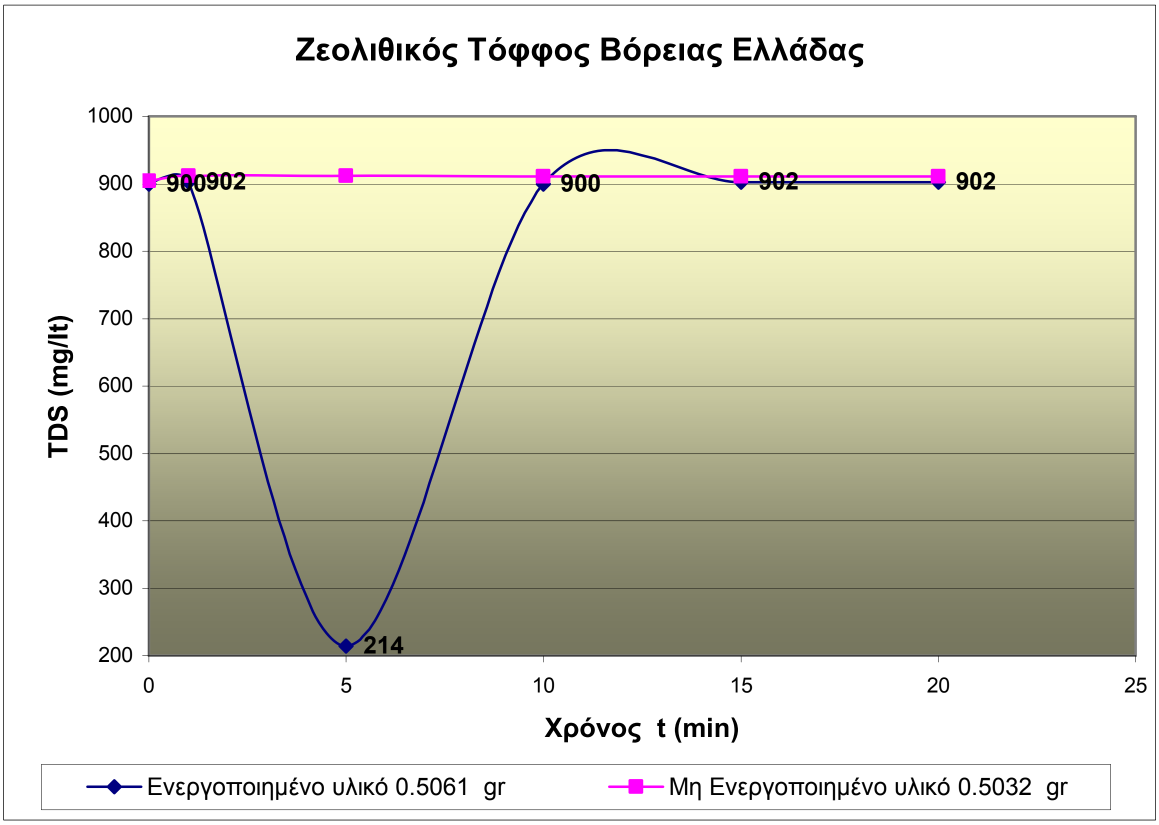
ΝΕΡΟ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1836	1851	503	1840	1841	1841
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.3	0.9	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	900	902	214	900	902	902
0.5061gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1830	1844	1848	1850	1850	1850
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	904	912	912	911	911	911
0.5032 gr						

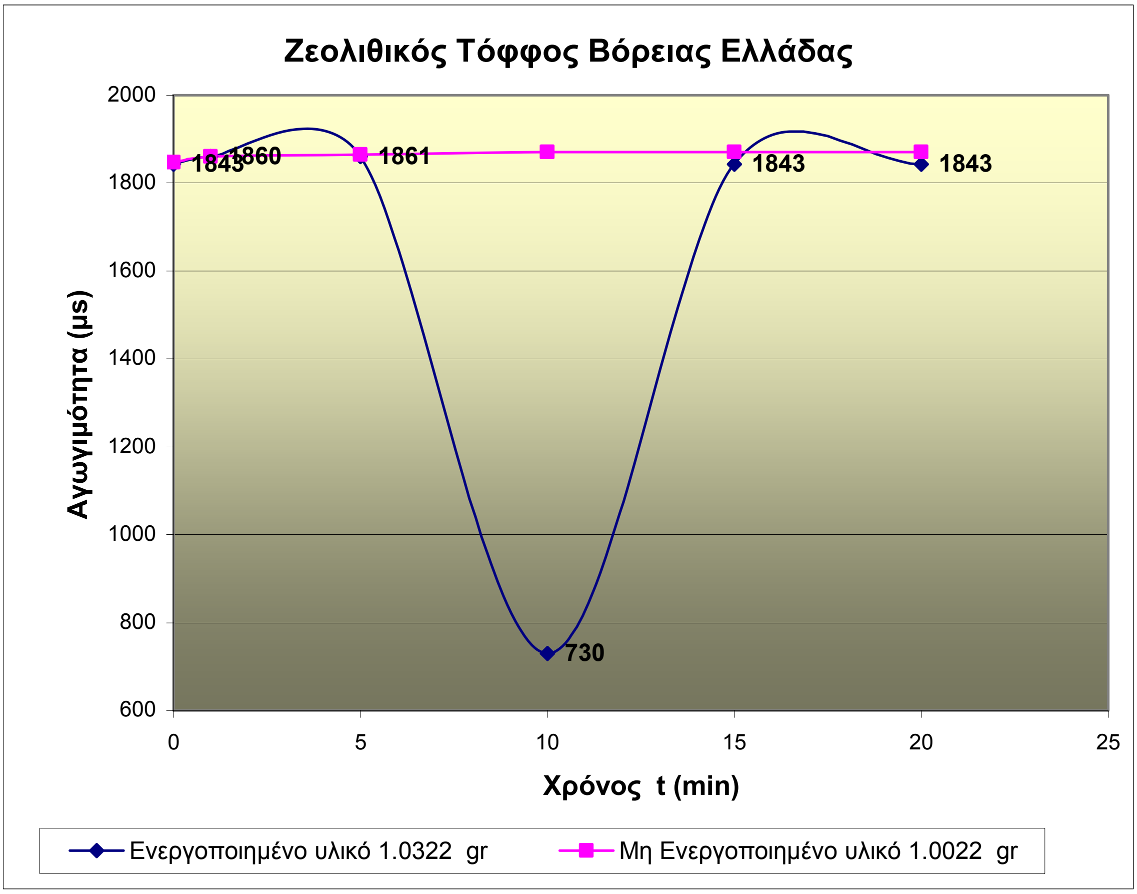


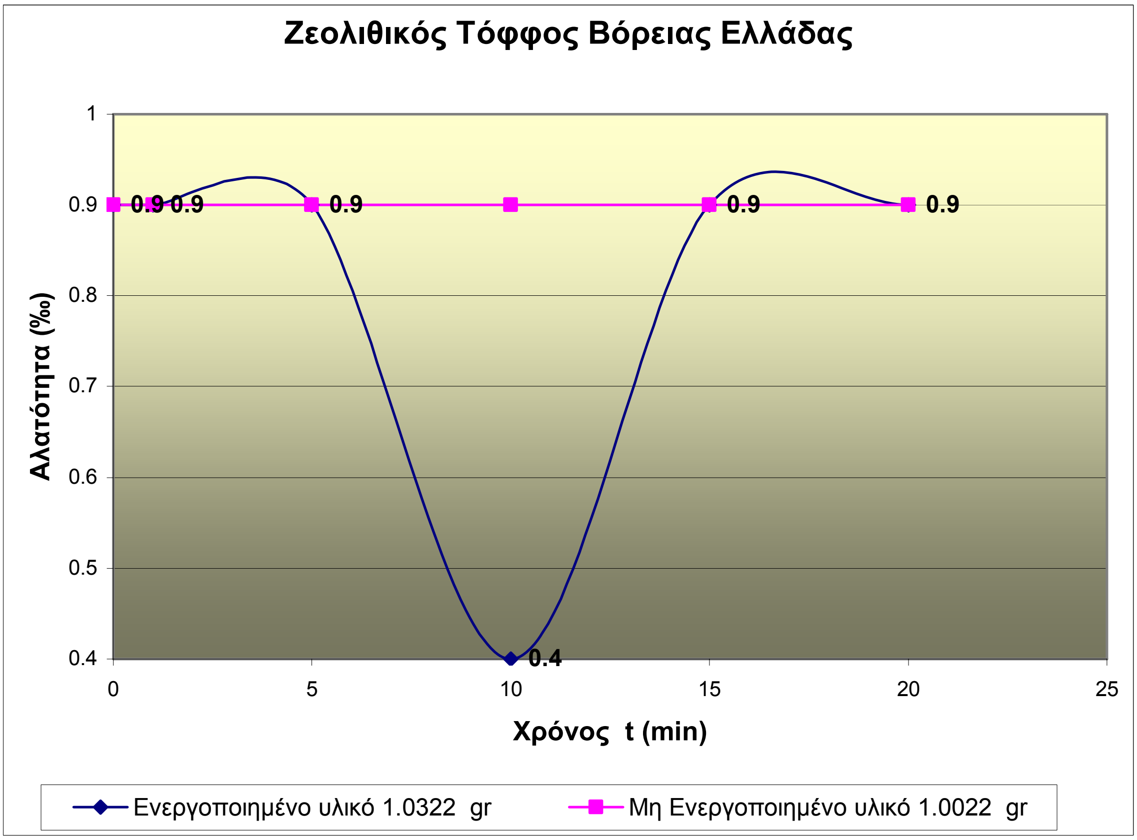

Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας
Αλατότητα (‰)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0.9 0.9
0.9
0.9
0.9
0.3
0
5
10
15
20
25
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 0.5061 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 0.5032 gr


Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας
TDS (mg/lt)
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
900902
900
902
902
214
0
5
10
15
20
25
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 0.5061 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 0.5032 gr

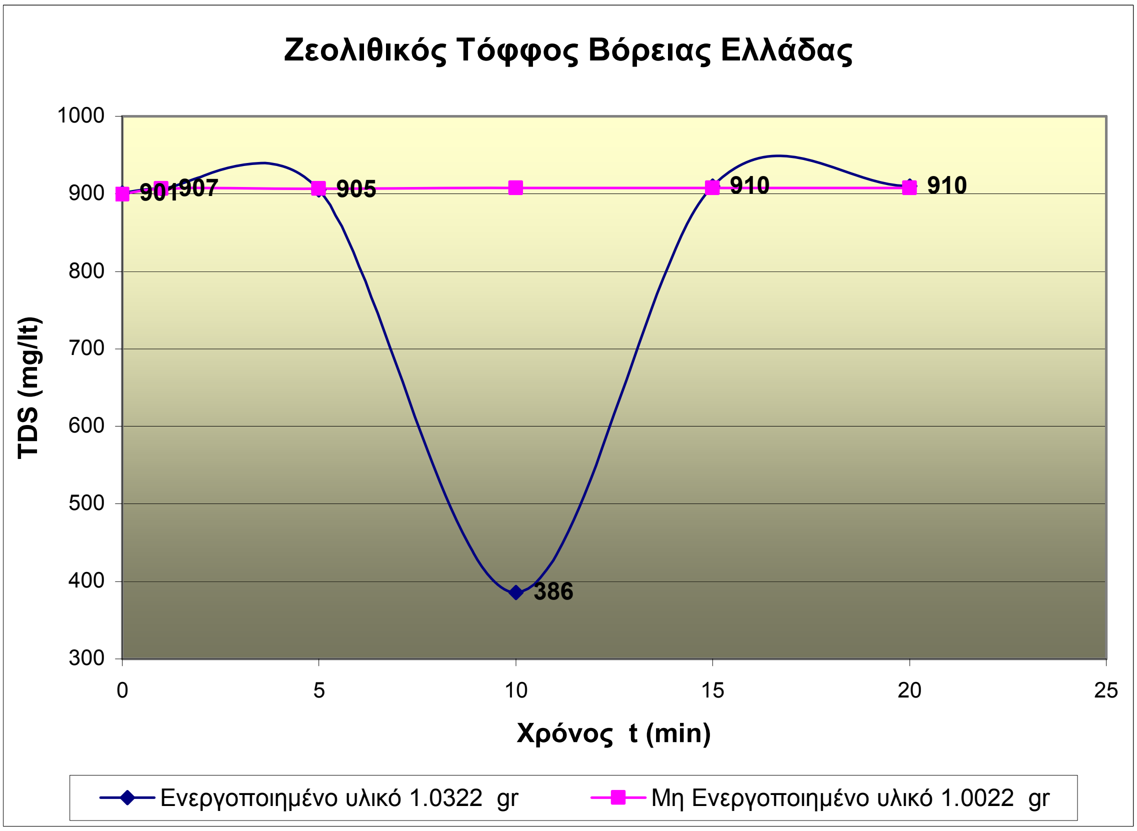
Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1843	1860	1861	730	1843	1843
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.4	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	901	907	905	386	910	910
1.0322 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1847	1860	1865	1870	1871	1871
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	899	907	907	908	908	908
1.0022 gr						





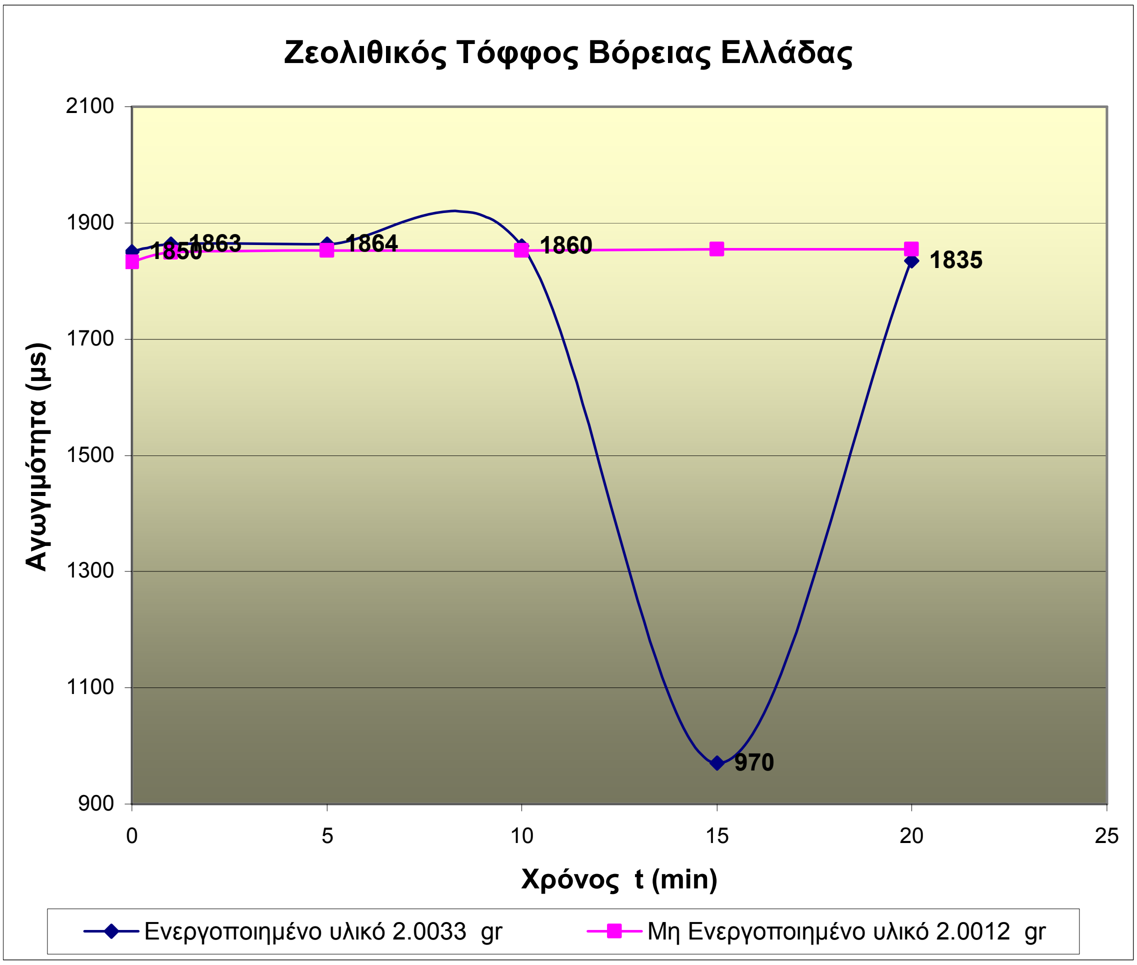
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας
Αλατότητα (‰)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.9
0.9
0.9
0.9
0.9
0.4
0
5
10
15
20
25
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 1.0322 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 1.0022 gr

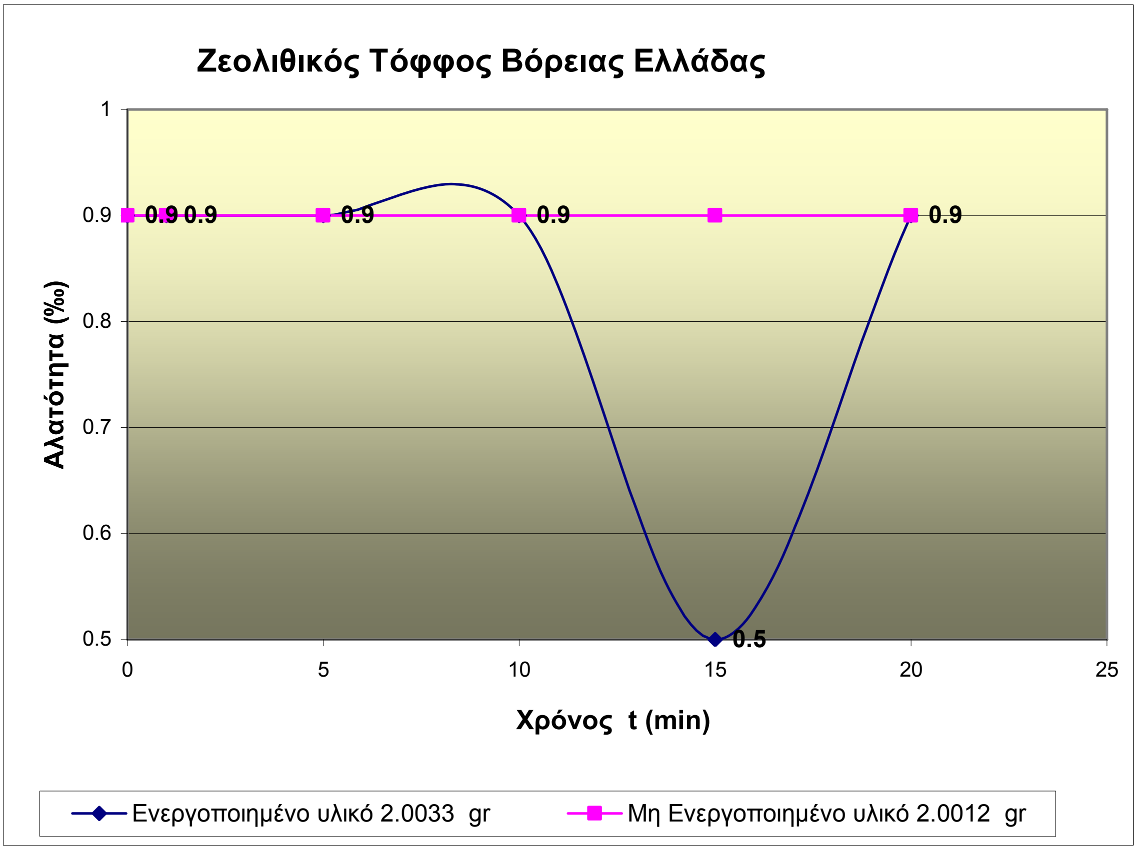


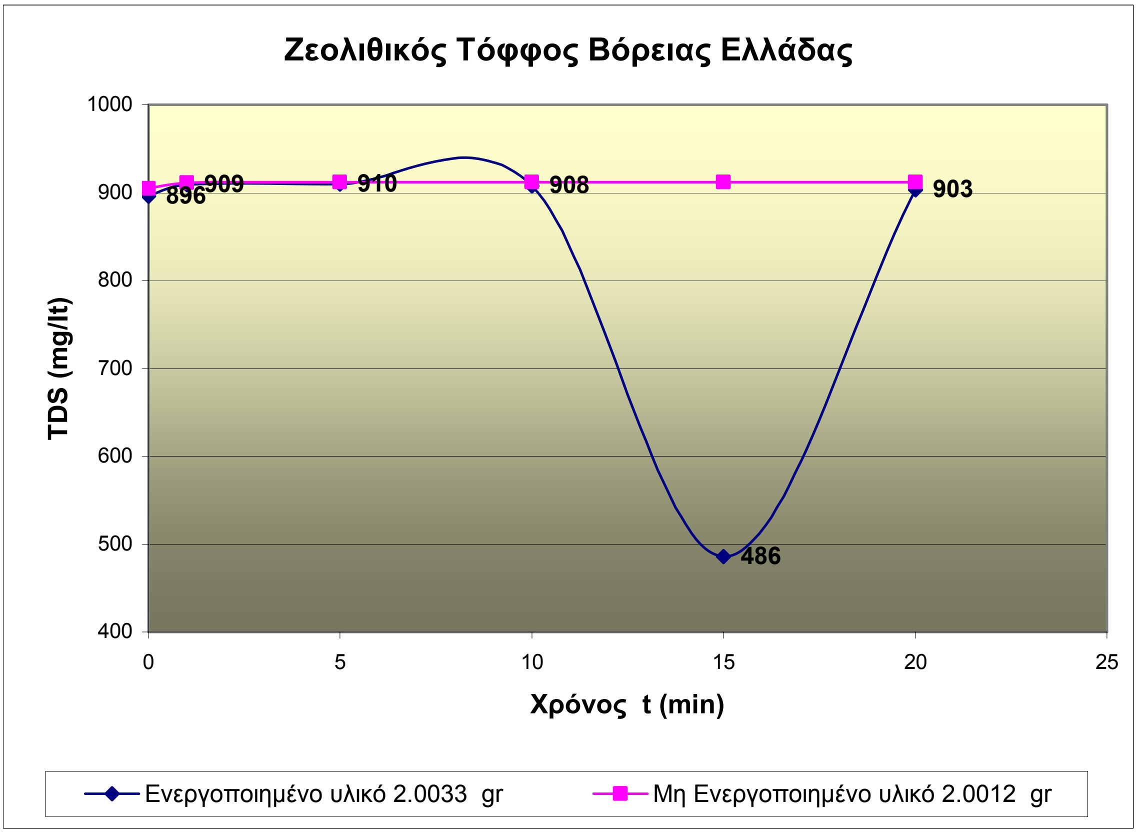
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας
TDS (mg/lt)
1000
900
800
700
600
500
400
300
901
907
905
910
910
386
0
5
10
15
20
25
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 1.0322 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 1.0022 gr

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1850	1863	1864	1860	970	1835
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.5	0.9
TDS (mg/lt)	896	909	910	908	486	903
2.0033 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1833	1849	1852	1852	1855	1855
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	905	911	912	912	912	912
2.0012 gr						




Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας
Αλατότητα (‰)
Χρόνος t (min)
0.9 0.9 0.9
0.9
0.9
0.9
0.5
Ενεργοποιημένο υλικό 2.0033 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 2.0012 gr

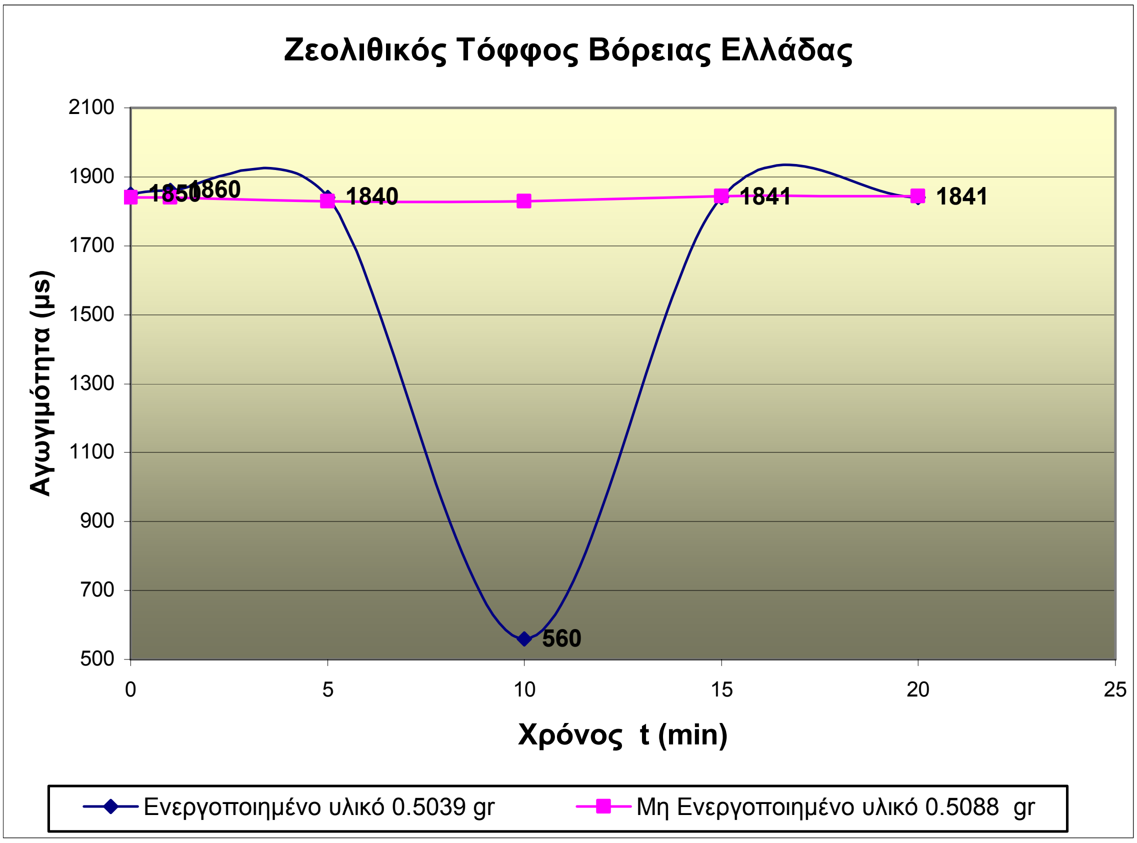

Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας
TDS (mg/lt)
Χρόνος t (min)
896
909
910
908
903
486
Ενεργοποιημένο υλικό 2.0033 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 2.0012 gr

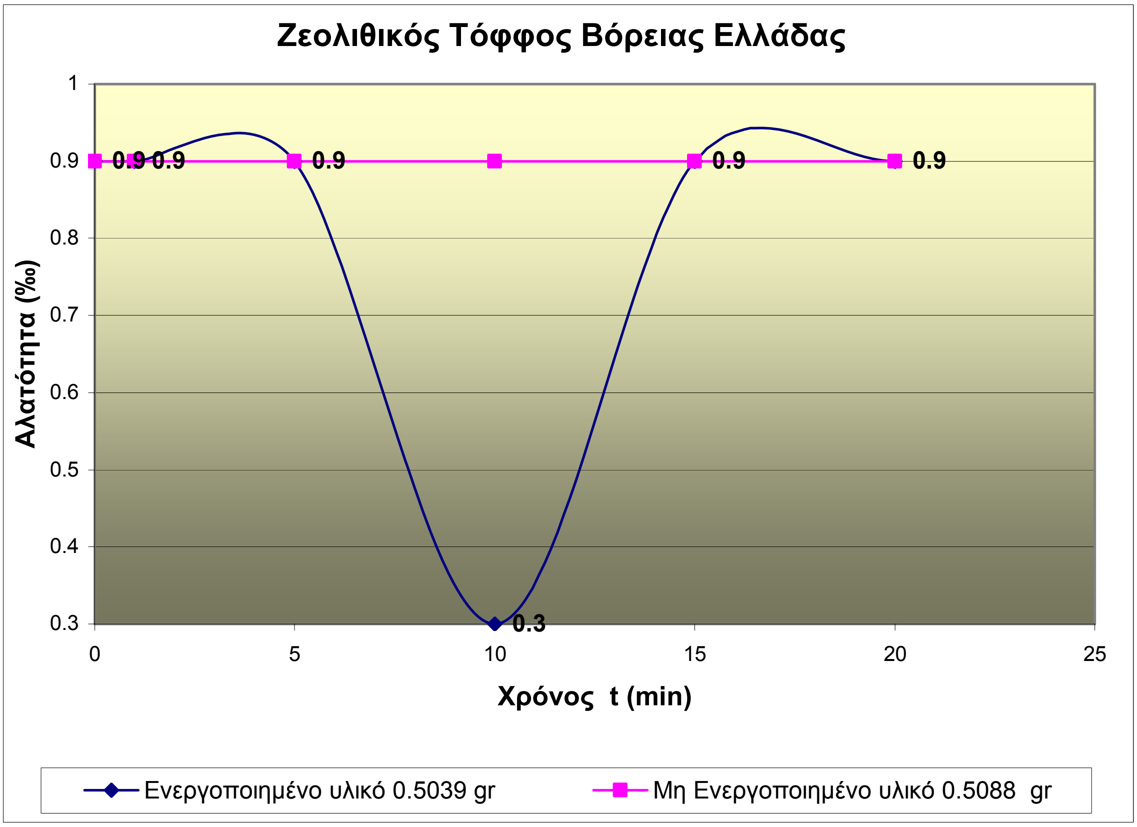
▪ Για κοκκομετρία υλικού - 0.250 + 0.075 mm

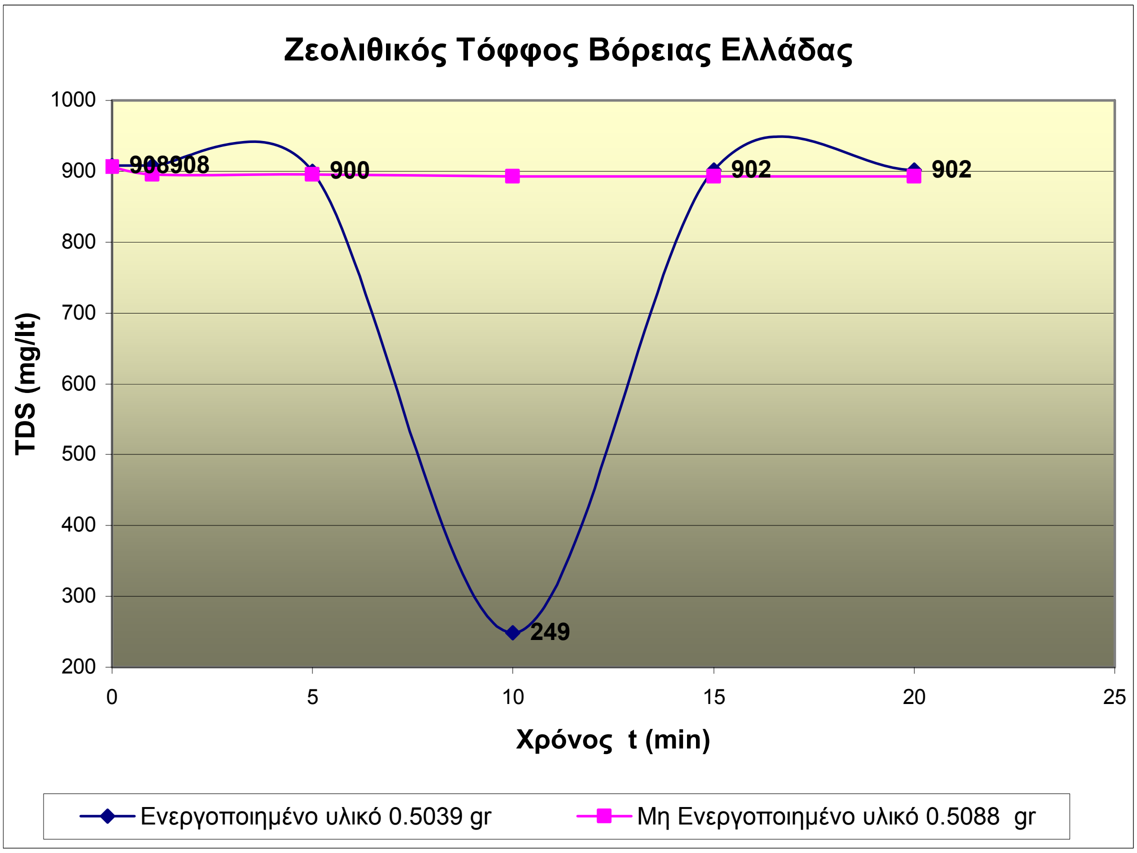
ΝΕΡΟ ΓΕΩΤΡΗΣΗΣ

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1850	1860	1840	560	1841	1841
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.3	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	908	908	900	249	902	902
0.5039 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1840	1841	1830	1830	1845	1845
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	906	895	895	893	893	893
0.5088 gr						

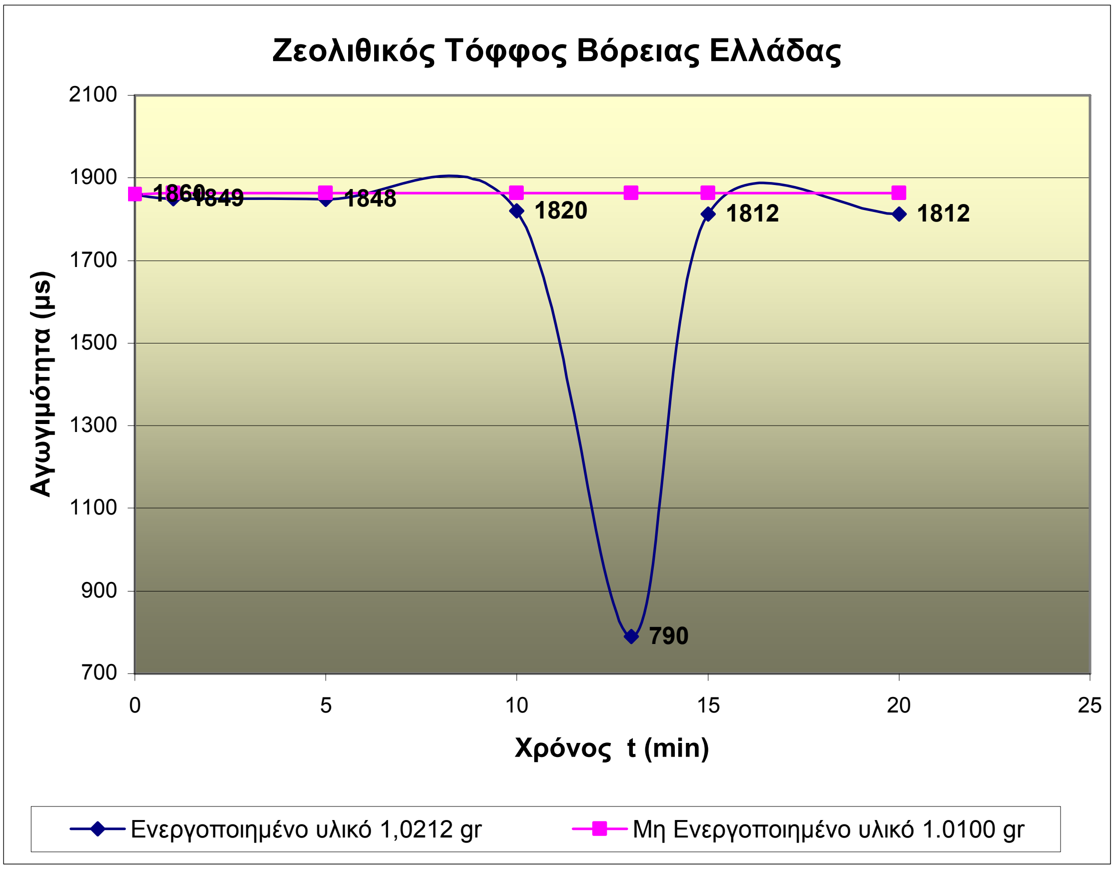


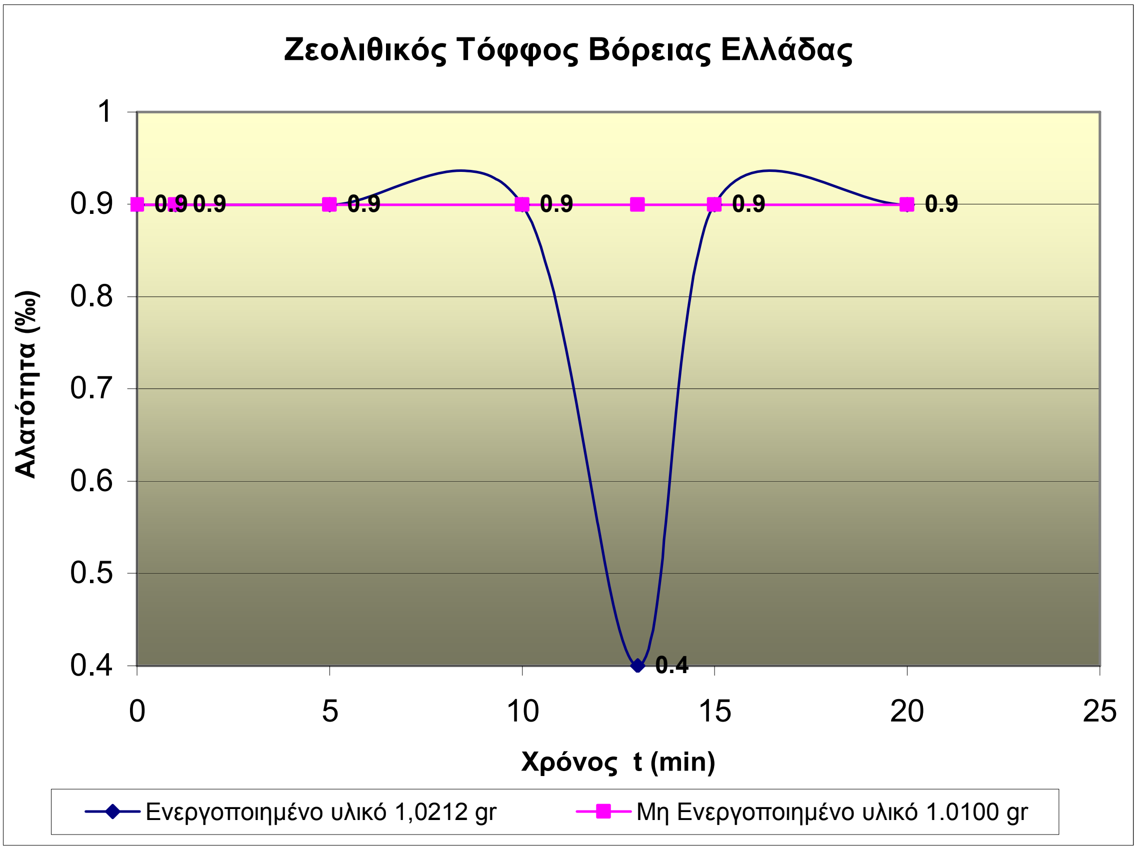

Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας
Αλατότητα (‰)
1
0.9
0.8
0.7
0.6
0.5
0.4
0.3
0
5
10
15
20
25
0.9
0.9
0.9
0.3
0.9
0.9
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 0.5039 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 0.5088 gr

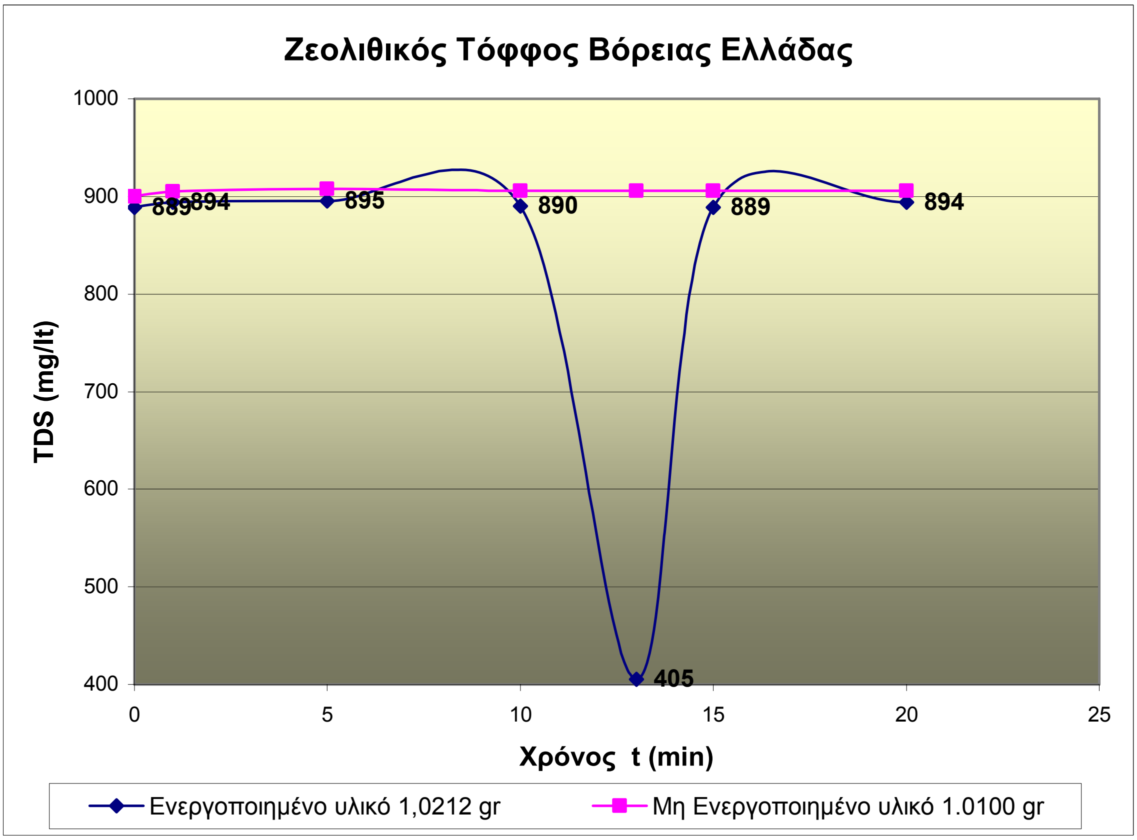

Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας
TDS (mg/lt)
1000
900
800
700
600
500
400
300
200
0
5
10
15
20
25
908
908
900
249
902
902
Χρόνος t (min)
Ενεργοποιημένο υλικό 0.5039 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 0.5088 gr

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	13 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1860	1849	1848	1820	790	1812	1812
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.4	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	889	894	895	890	405	889	894
1,0212 gr							

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1860	1864	1864	1863	1863	1864
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	900	905	908	906	906	906
1.0100 gr						

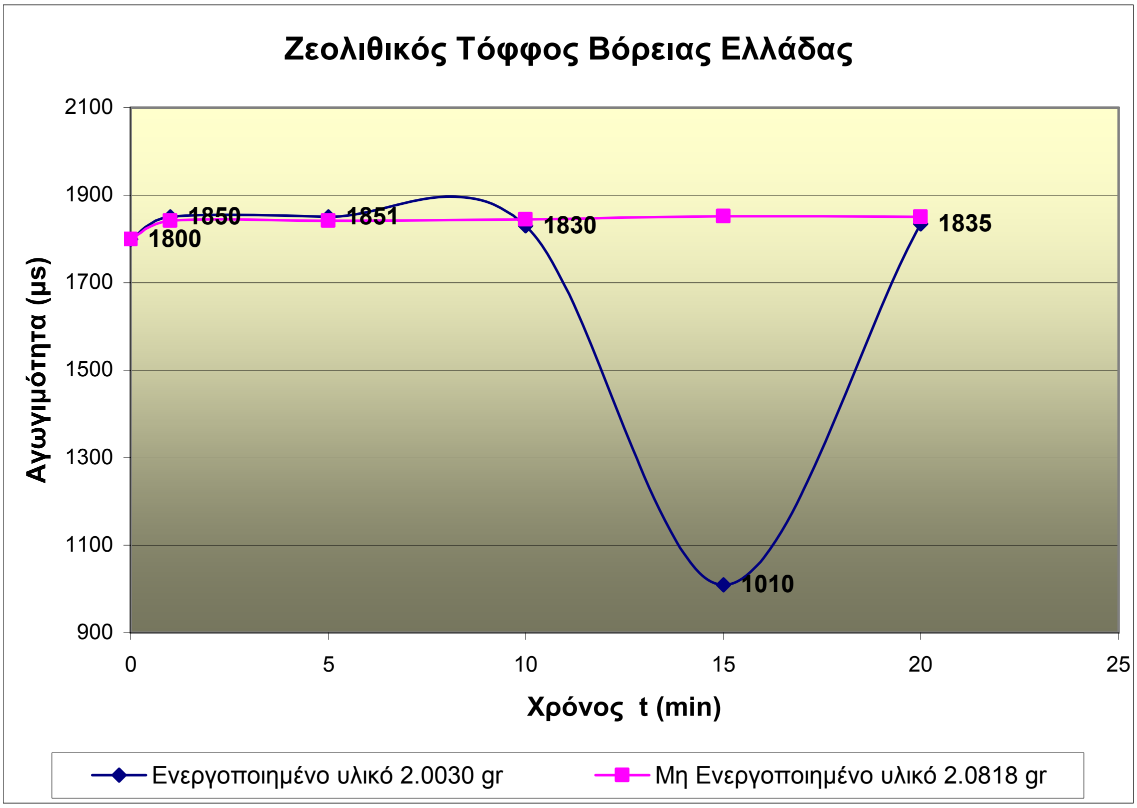


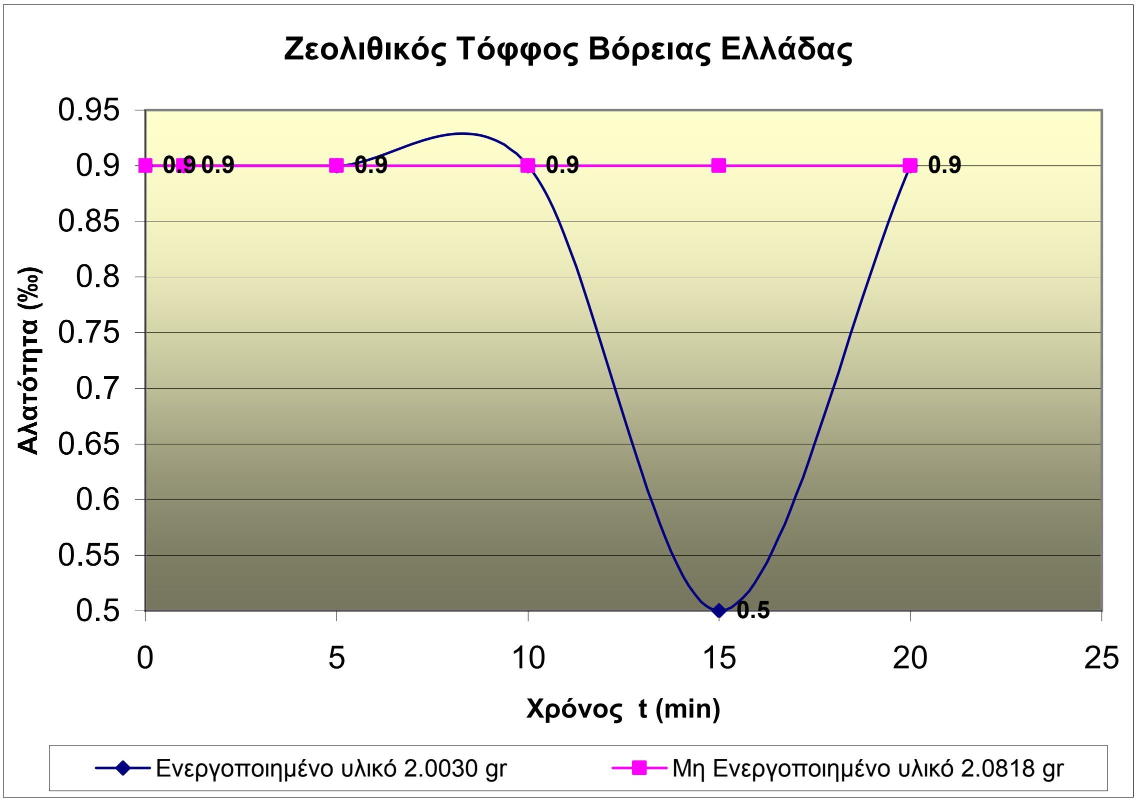

Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας
Αλατότητα (‰)
Χρόνος t (min)
0.9
0.4
1
0.8
0.7
0.6
0.5
0
5
10
15
20
25
Ενεργοποιημένο υλικό 1,0212 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 1.0100 gr

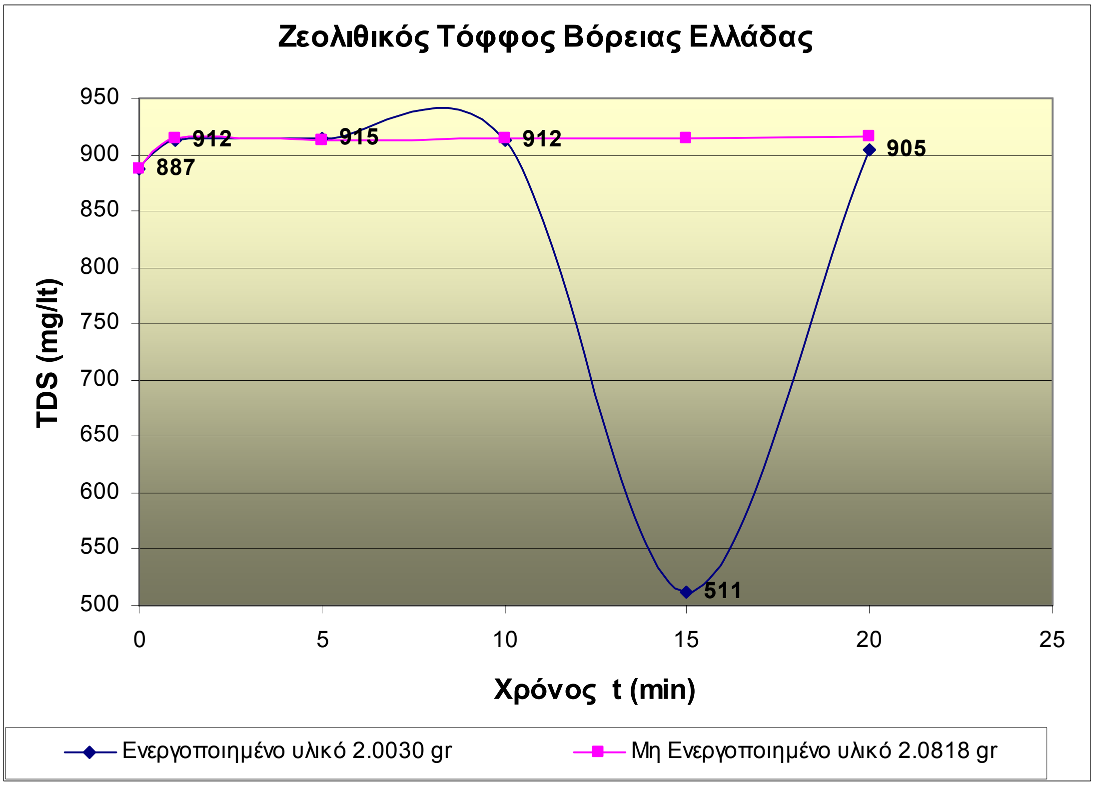

Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας
TDS (mg/lt)
Χρόνος t (min)
889
894
895
890
889
894
405
1000
900
800
700
600
500
400
0
5
10
15
20
25
Ενεργοποιημένο υλικό 1,0212 gr
Μη Ενεργοποιημένο υλικό 1.0100 gr

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1800	1850	1851	1830	1010	1835
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.5	0.9
TDS (mg/lt)	887	912	915	912	511	905
2.0030 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (μs)	1800	1841	1841	1845	1852	1850
Αλατότητα (‰)	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9	0.9
TDS (mg/lt)	887	915	913	915	915	917
2.0818 gr						







<u>Σημείωση</u>: Σε όλα τα πειράματα η θερμοκρασία ήταν σταθερή στους $29^{o}C$ και το PH από αρχική τιμή 7.5 κατέληξε σε τελική τιμή 7.6

Από τα παραπάνω αποτελέσματα διαπιστώνουμε ότι το μεγαλύτερο ποσοστό μείωσης των τιμών και για τους δύο ζεολιθικούς τόφφους στα κλάσματα -0.250 +0.075 μm και -2.36 +2.00 mm παρουσιάζεται στο ζεολιθικό τόφο της Βόρειας Ελλάδας για το κοκκομετρικό κλάσμα -2.36 +2.00 mm. Δηλαδή η αγωγιμότητα ελαττώθηκε κατά 72.82%, από αρχική τιμή 1851μs σε 503μs, η αλατότητα ελαττώθηκε κατά 66.67%, από αρχική τιμή 0.9‰ σε 0.3‰ και το σύνολο των διαλυμένων στερεών μειώθηκε κατά 76.27%, από αρχική τιμή 902mg/lt σε 214mg/lt.

6.2 Εργαστηριακές στήλες

Τελειώνοντας τους ελέγχους των δύο υλικών μας να απομακρύνουν από το νερό κυρίως τα ιόντα Mg^{+2} , Ca^{+2} και δεσμεύοντας τα στην κρυσταλλική τους δομή, χρησιμοποιήσαμε τέσσερις γυάλινες διατάξεις 22cm ύψος και 3.5 cm διάμετρο, οι οποίες κατασκευάσθηκαν ειδικά για αυτά τα πειράματα.

Φωτο 6.1 Διάταξη εργαστηριακής στήλης

Κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκαν συγκεκριμένα κλάσματα -2.36 +2.00 mm , -250 +75 μm και τα αντίστοιχα ενεργοποιημένα αυτών, τόσο για το ζεολιθο της Βόρειας Ελλάδας όσο και της Κιμώλου. Το καθένα από τα οχτώ γυάλινα σκεύη πληρώθηκε μόνο με ένα είδος κλάσματος και υλικού και το διερχόμενο νερό γεώτρησης που ήταν 200 ml κυκλοφορούσε συνεχώς πραγματοποιώντας ένα αριθμό περασμάτων.

Αρχικά τοποθετήσαμε την ίδια ποσότητα , 30 gr, για το λεπτόκοκκο και χονδρόκοκκο υλικό. Στο κλάσμα -2.36 +2.00 mm δεν αντιμετωπίστηκε πρόβλημα στη ροή του νερού κατά την έξοδο από το στόμιο, όμως στο κλάσμα -250 +75 μm το νερό κατάφερε μόνο να διαβρέξει τους κόκκους των υλικών χωρίς καμία ένδειξη ροής ακόμα και μετά από 24 ώρες παραμονής των 200ml νερού γεώτρησης μέσα στη στήλη. Κατόπιν ως έναλλακτική λύση τοποθετήσαμε 10gr υλικών και αυτή τη φορά η διαδικασία του πειράματος διεξήχθει κανονικά.

Μετά από κάθε πέρασμα της ποσότητας των 200ml από καθένα από τα οχτώ γυάλινα σκεύη συλλέγεται μια μικρή αλλά ικανή ποσότητα δείγματος νερού, για να μπρέσουν να γίνουν οι μετρήσεις των παραμέτρων, αγωγιμότητα, αλατότητα, ολικών διαλυμένων στερεών, pH, ιόντα Mg^{+2} και Ca^{+2}.

Τα αποτελέσματα των μετρήσεων παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες:

- **<u>Κλασμα -2.36 +2.00 mm</u>**

Πίνακας 6.1
ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΚΙΜΩΛΟΥ

	Αγωγιμότητα (μs)	Αλατότητα ($^{o}/_{oo}$)	TDS (mg/lt)	PH	Ca^{+2} (mg/lt)	Mg^{+2} (mg/lt)
Αρχικά	1230	0.6	590	7.5	1080	360
1^{o} πέρασμα	1245	0.6	605	7.5	1045	360
2^{o} πέρασμα	1003	0.5	513	7.5	925	330
3^{o} πέρασμα	732	0.4	402	7.55	785	270
4^{o} πέρασμα	615	0.4	367	7.55	665	210
5^{o} πέρασμα	571	0.3	352	7.6	600	180
6^{o} πέρασμα	571	0.3	350	7.6	600	180
7^{o} πέρασμα	570	0.3	350	7.6	600	180

Πίνακας 6.2

ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

	Αγωγιμότητα (μs)	**Αλατότητα ($^{o}/_{oo}$)**	**TDS (mg/lt)**	**PH**	**Ca^{+2} (mg/lt)**	**Mg^{+2} (mg/lt)**
Αρχικά	1250	0.6	615	7.55	1080	360
1° πέρασμα	1263	0.6	625	7.55	1045	330
2° πέρασμα	1012	0.5	502	7.55	920	260
3° πέρασμα	723	0.4	395	7.6	775	190
4° πέρασμα	605	0.3	368	7.6	650	170
5° πέρασμα	555	0.3	343	7.6	580	160
6° πέρασμα	554	0.3	342	7.65	580	160
7° πέρασμα	550	0.3	340	7.65	580	160

- **Κλασμα -250 +75 μm**

Πίνακας 6.3

ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΚΙΜΩΛΟΥ

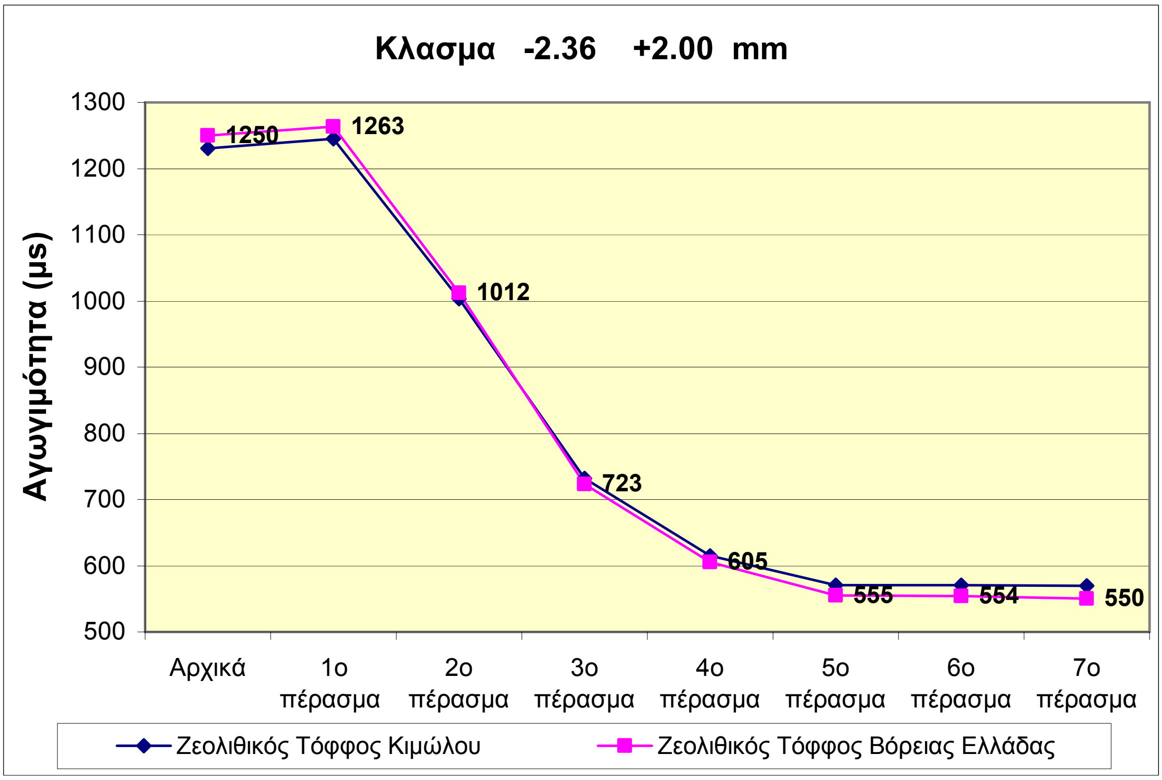
	Αγωγιμότητα (μs)	**Αλατότητα ($^{o}/_{oo}$)**	**TDS (mg/lt)**	**PH**	**Ca^{+} (mg/lt)**	**Mg^{+} (mg/lt)**
Αρχικά	1239	0.6	590	7.5	1080	360
1° πέρασμα	1251	0.6	601	7.5	1060	350
2° πέρασμα	1070	0.5	560	7.5	1000	340
3° πέρασμα	950	0.5	470	7.55	920	310
4° πέρασμα	900	0.4	462	7.55	900	290
5° πέρασμα	873	0.4	450	7.6	880	280
6° πέρασμα	870	0.4	450	7.6	880	280
7° πέρασμα	870	0.4	450	7.6	880	280

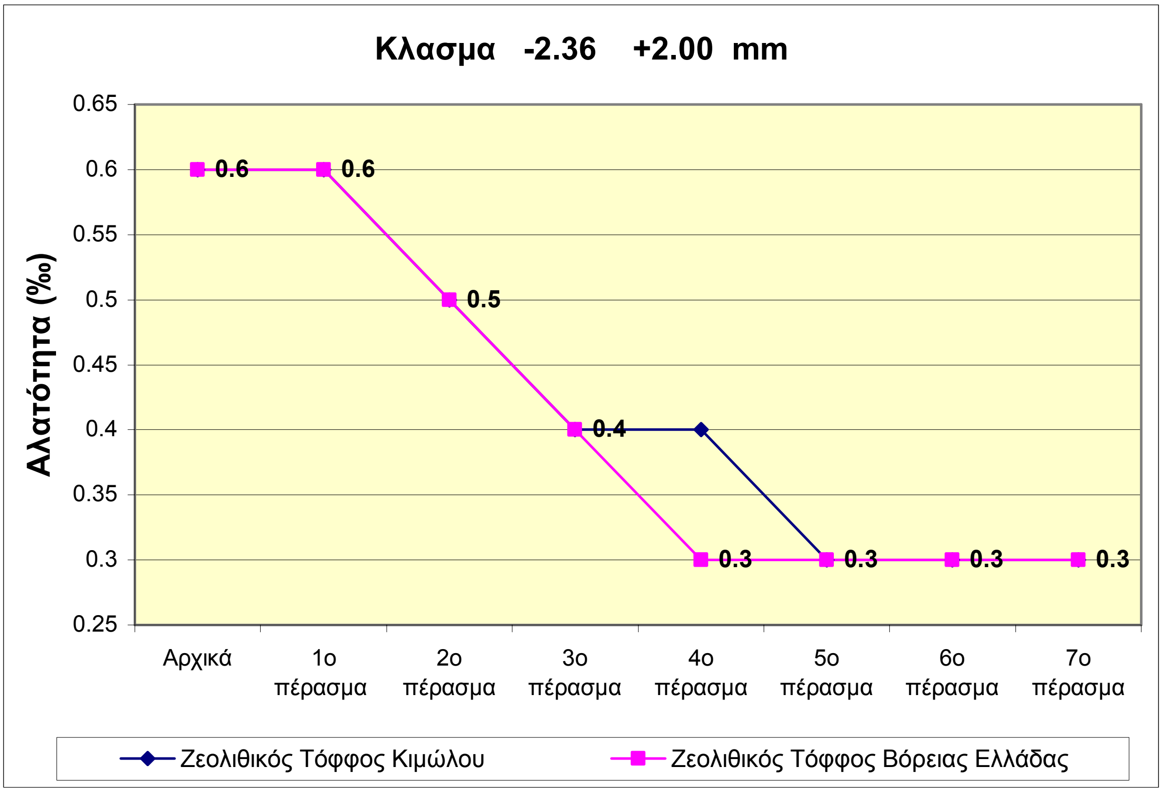
Πίνακας 6.4

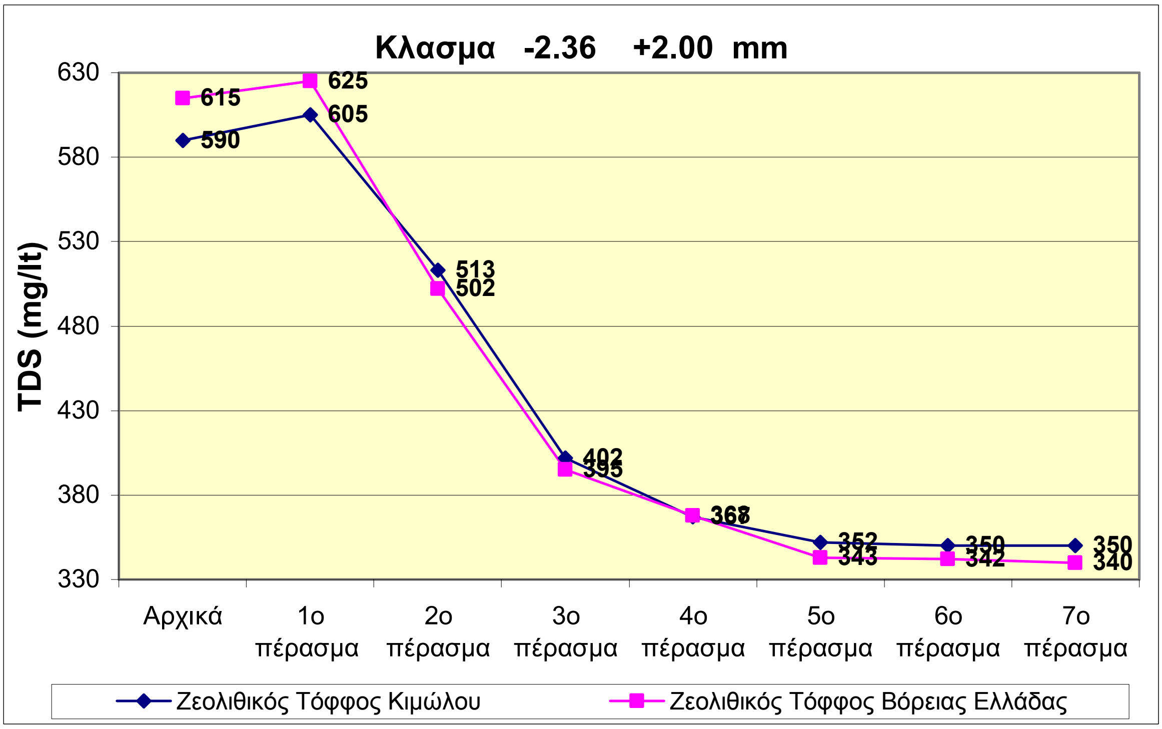
ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

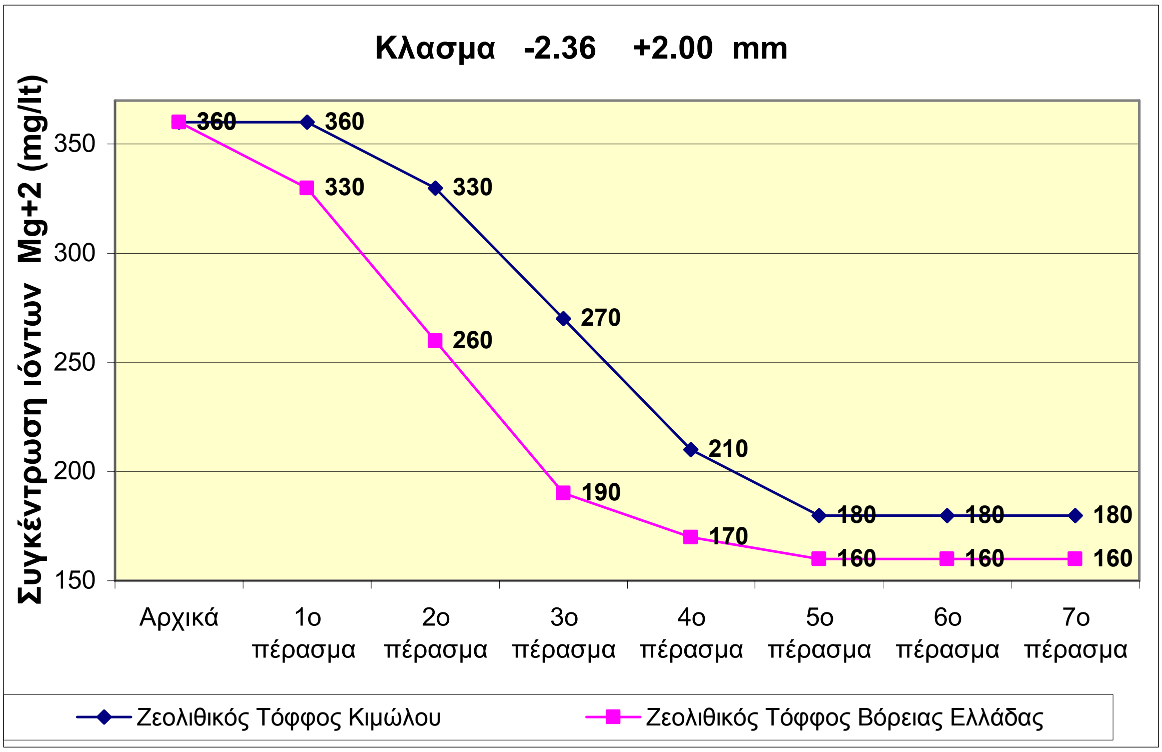
	Αγωγιμότητα (μs)	**Αλατότητα (°/οο)**	**TDS (mg/lt)**	**PH**	**Ca^+ (mg/lt)**	**Mg^+ (mg/lt)**
Αρχικά	1246	0.6	595	7.55	1080	360
1° πέρασμα	1251	0.6	603	7.55	1060	360
2° πέρασμα	1067	0.5	550	7.55	990	320
3° πέρασμα	940	0.5	467	7.6	900	300
4° πέρασμα	864	0.4	442	7.6	880	280
5° πέρασμα	853	0.4	431	7.6	860	260
6° πέρασμα	852	0.4	430	7.65	860	260
7° πέρασμα	850	0.4	430	7.65	860	260

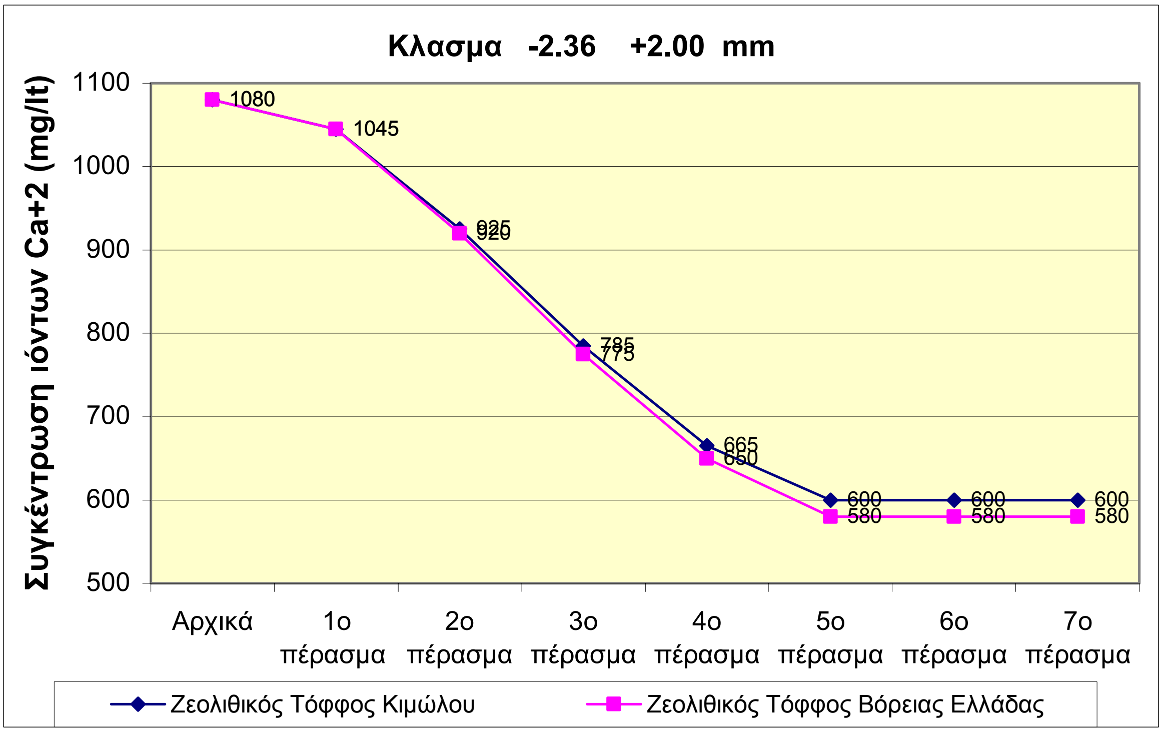
Σημείωση: Στα μη ενεργοποιημένα κλάσματα αν και αυξήσαμε την ποσότητα των ζεολιθικών τόφφων, σε σύγκριση με τις εργαστηριακές δοκιμές τύπου batch, δεν παρατηρήθηκε καμία αλλαγή στις τιμές.

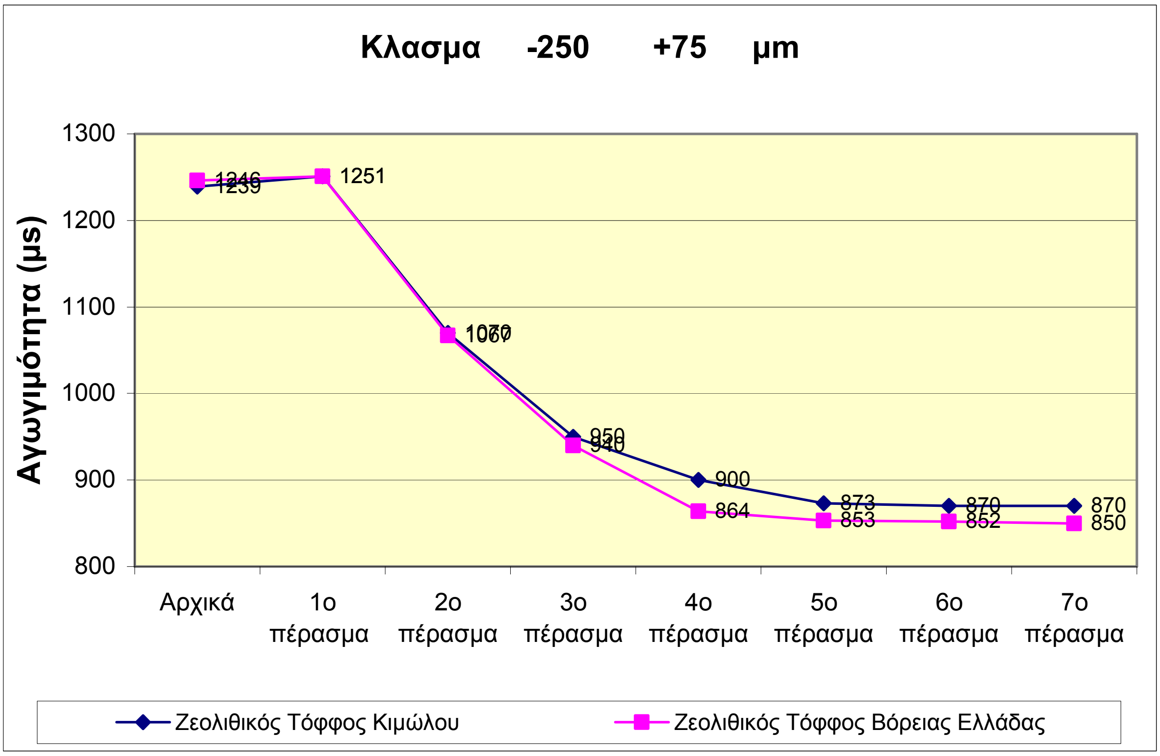


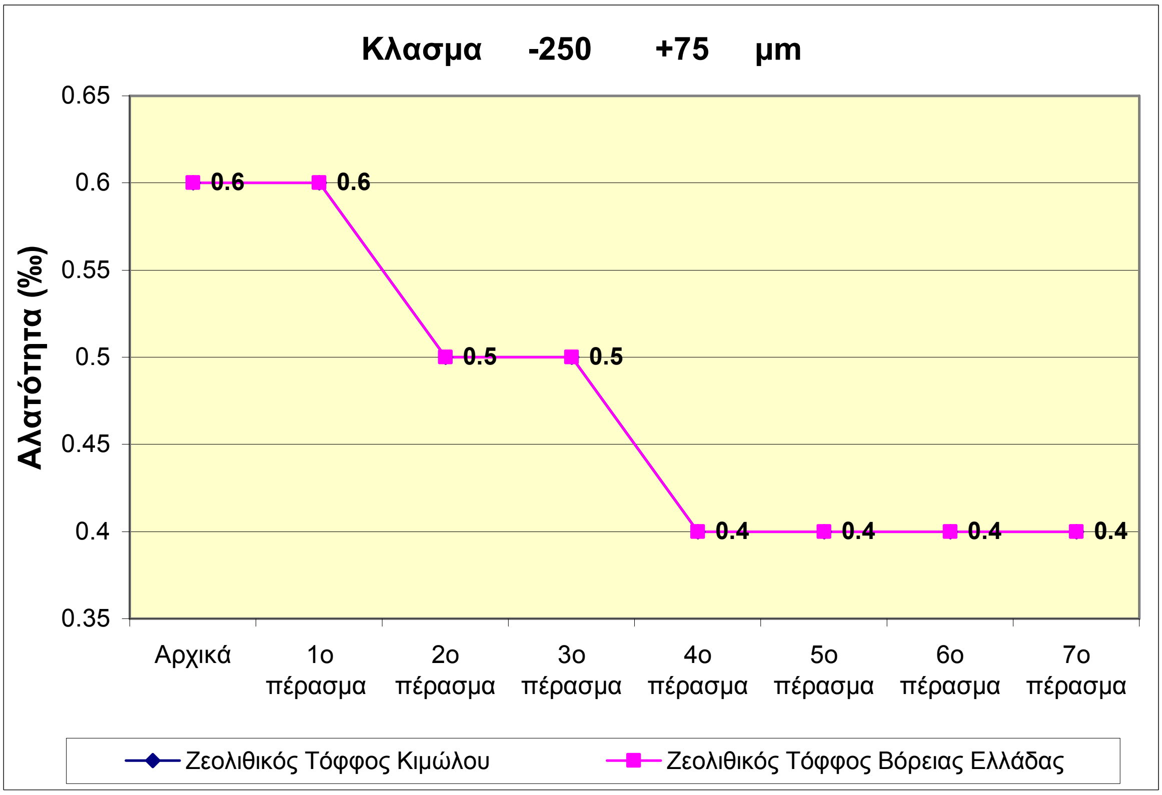

Κλασμα -2.36 +2.00 mm
Αλατότητα (‰)
0.65
0.6
0.55
0.5
0.45
0.4
0.35
0.3
0.25
0.6
0.6
0.5
0.4
0.3
0.3
0.3
0.3
Αρχικά
1ο πέρασμα
2ο πέρασμα
3ο πέρασμα
4ο πέρασμα
5ο πέρασμα
6ο πέρασμα
7ο πέρασμα
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας

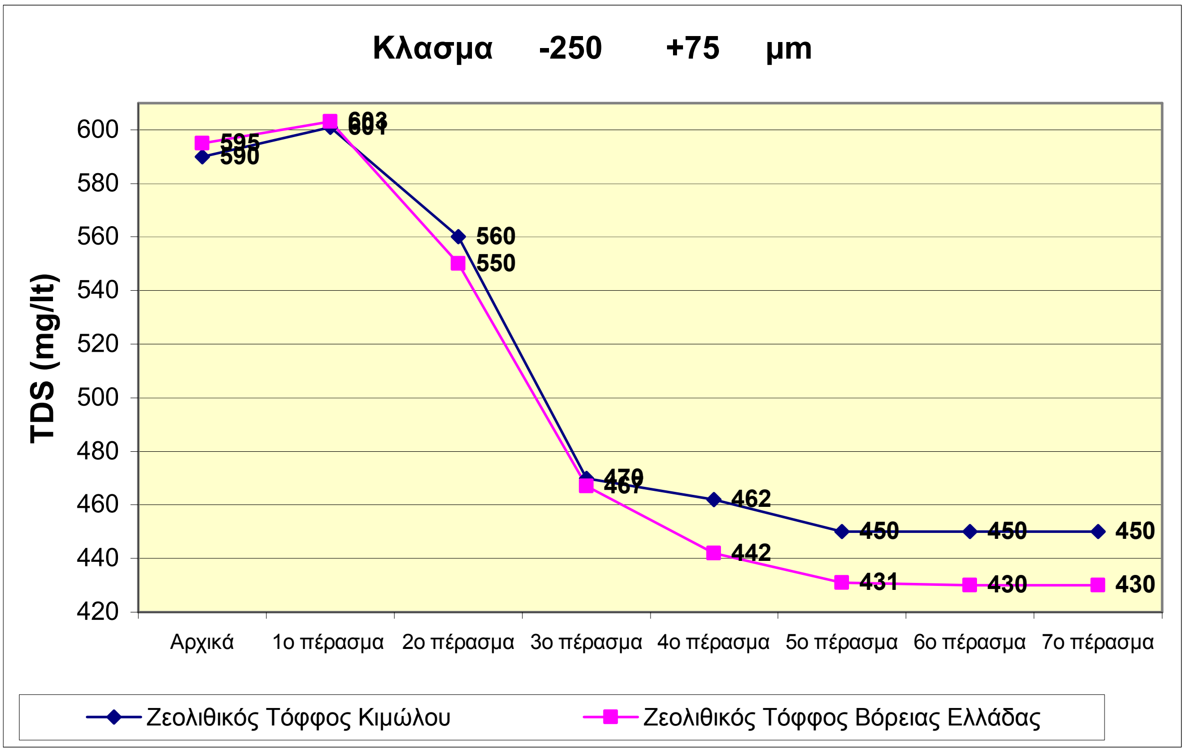

Κλασμα -2.36 +2.00 mm
TDS (mg/lt)
630
580
530
480
430
380
330
615
625
590
605
513
502
402
395
368
352
343
350
342
350
340
Αρχικά
1ο πέρασμα
2ο πέρασμα
3ο πέρασμα
4ο πέρασμα
5ο πέρασμα
6ο πέρασμα
7ο πέρασμα
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας

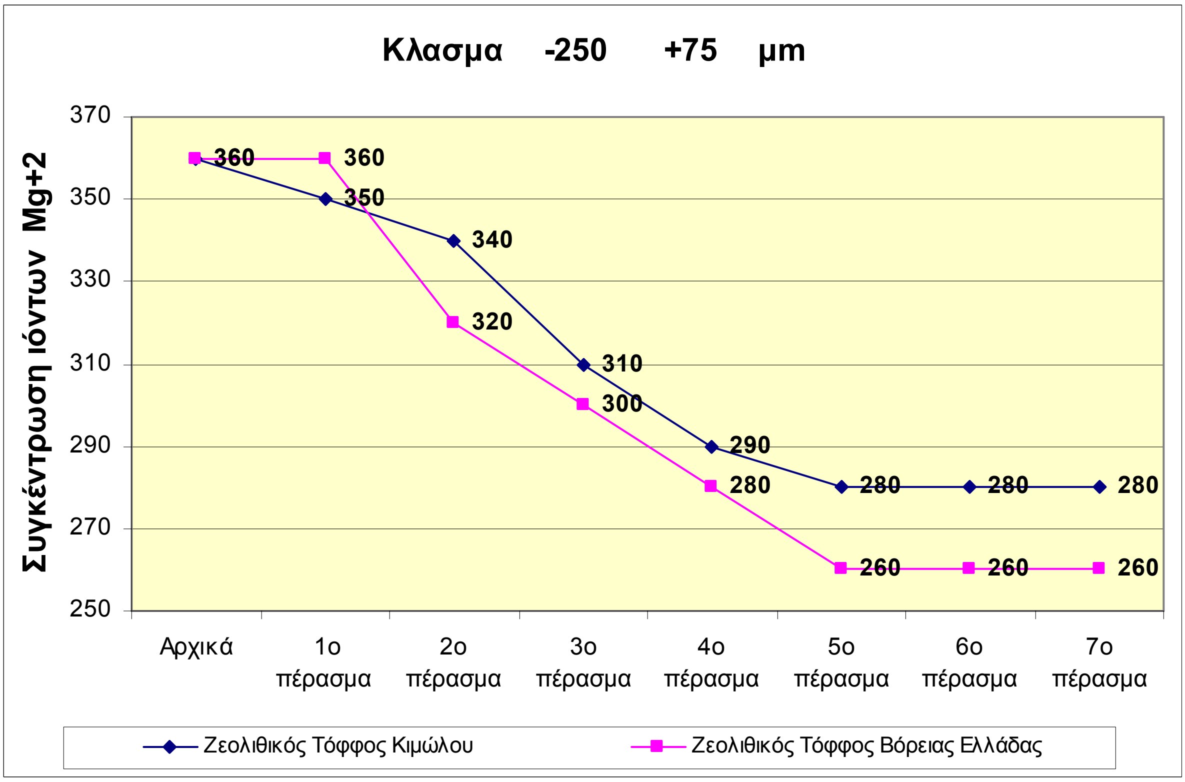

Κλασμα -2.36 +2.00 mm
Συγκέντρωση ιόντων Mg+2 (mg/lt)
350
300
250
200
150
360
360
330
330
270
260
210
190
180
180
180
170
160
160
160
Αρχικά
1ο πέρασμα
2ο πέρασμα
3ο πέρασμα
4ο πέρασμα
5ο πέρασμα
6ο πέρασμα
7ο πέρασμα
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας

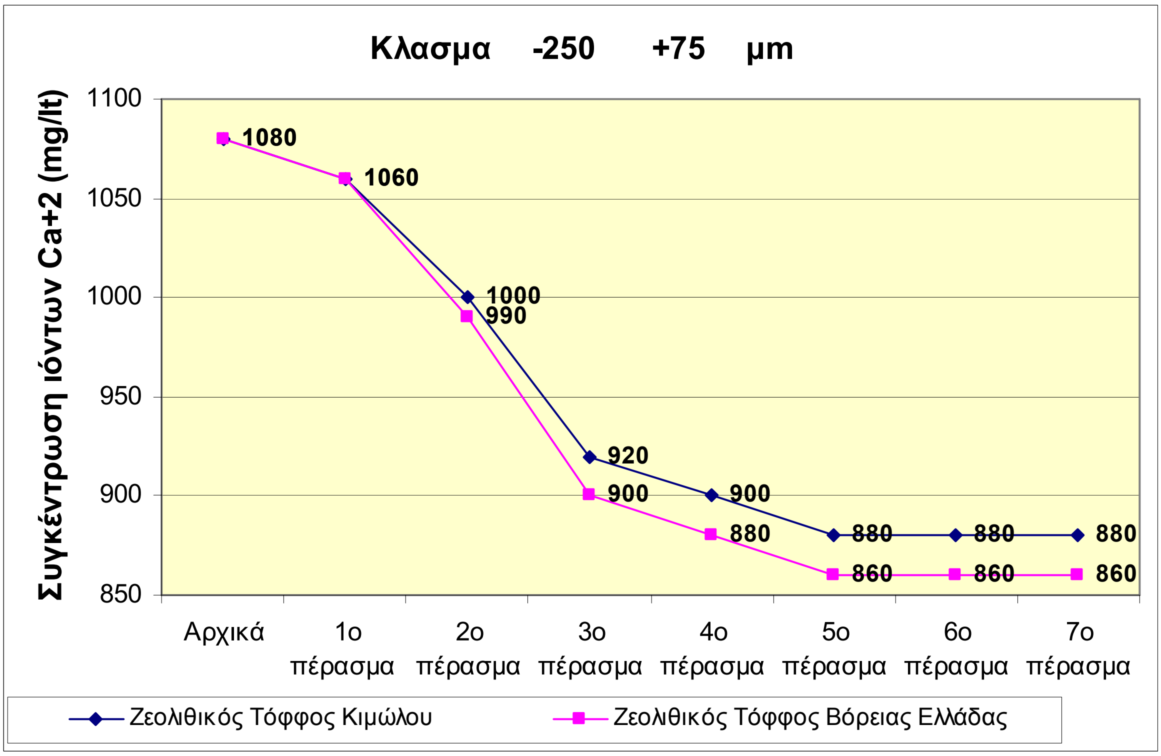

Κλασμα -2.36 +2.00 mm
Συγκέντρωση ιόντων Ca+2 (mg/lt)
1100
1000
900
800
700
600
500
1080
1045
925
920
785
775
665
650
600
580
600
580
600
580
Αρχικά
1ο πέρασμα
2ο πέρασμα
3ο πέρασμα
4ο πέρασμα
5ο πέρασμα
6ο πέρασμα
7ο πέρασμα
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας


Κλασμα -250 +75 μm
Αγωγιμότητα (μs)
1300
1200
1100
1000
900
800
1246
1239
1251
1070
1067
950
940
900
864
873
853
870
852
870
850
Αρχικά
1ο πέρασμα
2ο πέρασμα
3ο πέρασμα
4ο πέρασμα
5ο πέρασμα
6ο πέρασμα
7ο πέρασμα
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας


Κλασμα -250 +75 μm
Αλατότητα (‰)
0.65
0.6
0.55
0.5
0.45
0.4
0.35
0.6
0.6
0.5
0.5
0.4
0.4
0.4
0.4
Αρχικά
1ο πέρασμα
2ο πέρασμα
3ο πέρασμα
4ο πέρασμα
5ο πέρασμα
6ο πέρασμα
7ο πέρασμα
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας


Κλασμα -250 +75 μm
TDS (mg/lt)
600
580
560
540
520
500
480
460
440
420
595
590
603
601
560
550
470
467
462
442
450
431
450
430
450
430
Αρχικά
1ο πέρασμα
2ο πέρασμα
3ο πέρασμα
4ο πέρασμα
5ο πέρασμα
6ο πέρασμα
7ο πέρασμα
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας


Κλασμα -250 +75 μm
Συγκέντρωση ιόντων Mg+2
370
350
330
310
290
270
250
360
360
350
340
320
310
300
290
280
280
260
280
260
280
260
Αρχικά
1ο πέρασμα
2ο πέρασμα
3ο πέρασμα
4ο πέρασμα
5ο πέρασμα
6ο πέρασμα
7ο πέρασμα
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας



Παρατηρούμε ότι ο ζεολιθικός τόφφος της Βόρειας Ελλάδας έχει μεγαλύτερη ικανότητα μείωσης των τιμών αγωγημότητας, αλατότητας, σύνολο διαλυμένων στεραιών και απομάκρυνσης των ιόντων Mg^{+2} και Ca^{+2} σε σύγκριση με το ζεολιθικό τόφφο της Κιμώλου. Αυτό οφείλεται στις μεγαλύτερες τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των ενεργοποιημένων κλασμάτων -0.250 +0.075 mm, -2.36 +2.00 mm που παρουσιάζει ο πρώτος σε σχέση με το δεύτερο.

6.3. Πλήρωση στήλης

Για ένα μέρος των πειραμάτων αποσκλήρυνσης των νερών χρησιμοποιήθηκε κυλινδρική στήλη από PVC διαστάσεων 45x6 cm (φωτο 6.2), την οποία καθαρίζουμε προσεκτικά με απιονισμένο νερό έτσι ώστε να είμαστε σίγουροι ότι δε θα μολυνθεί το δείγμα με τυχόν ακαθαρσίες και υπολείμματα.

φωτο 6.2

Η πλήρωση της στήλης είναι ίδια και για τους δύο τύπους ζεολιθικών τόφφων των διαχωρισθέντων κλασμάτων αρχικά σε φθίνουσες αναλογίες προς το λεπτότερο από το πιο αδρομερές στο πιο λεπτόκοκκο και έπειτα σε αύξουσες αναλογίες προς το πιο αδρομερές από το χονδρόκοκκο στο πιο λεπτομερές.

Η κατάταξη των κοκκομετριων με τα αντίστοιχα βάρη, από τη βάση έως την κορυφή έχει ως εξής :

ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ mm		**ΒΑΡΟΣ σε gr**
+4.75		250
-4.75	+3.35	200
-3.35	+2.36	200
-2.36	+2.00	150
-2.00	+1.00	200
-2.36	+2.00	150
-3.35	+2.36	200
-4.75	+3.35	200
+4.75		250

Συγκεκριμένα για το ζεολιθικό τόφφο της Κιμώλου, όταν η στήλη πληρώθηκε με το υλικό αυτό καταλάμβανε μέρος της στήλης που ανερχόταν στα 30,5 cm, με την παρακάτω ιεράρχηση.

ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ mm		**ΥΨΟΣ (cm)**
+4.75		5
-4.75	+3.35	4
-3.35	+2.36	3
-2.36	+2.00	2
-2.00	+1.00	2,5
-2.36	+2.00	2
-3.35	+2.36	3
-4.75	+3.35	4
+4.75		5

Αντίστοιχα για το ζεολιθικό τόφφο της Βόρειας Ελλάδας το ύψος της στήλης που καταλαμβάνει το υλικό είναι 29,5 cm.

ΚΛΑΣΜΑΤΙΚΗ ΚΑΤΑΤΑΞΗ mm		**ΥΨΟΣ (cm)**
+4.75		5
-4.75	+3.35	4
-3.35	+2.36	3
-2.36	+2.00	1,5
-2.00	+1.00	2,5
-2.36	+2.00	1,5
-3.35	+2.36	3
-4.75	+3.35	4
+4.75		5

Η διαδικασία του πειράματος είναι η ίδια και για τα δύο δείγματα και έχει ως εξής: Αρχικά 10 lt νερό γεώτρησης (Δ1) με τιμές αγωγιμότητας 1837μς, αλατότητα 0,9 $^{o}/_{oo}$, TDS 905 mg/lt, pH 7.4, συγκέντρωση ιόντων Ca^{+2} 2020 mg/lt και συγκέντρωση ιόντων Mg^{+2} 720 mg/lt αραιώθηκε με 10 lt απιονισμένο νερό και χωρίσθηκε σε δύο ίσα μέρη. Κατόπιν παίρνουμε το ένα μέρος και με τη βοήθεια αντλίας συνεχόμενης ροής το νερό διέρχεται της στήλης διαμέσου του υλικού από πάνω προς τα κάτω.

Το διερχόμενο νερό (Δ1), το οποίο σχηματίζει κλειστό κύκλωμα με την αντλία και τη στήλη πραγματοποιεί 8 περάσματα. Κατά την ολοκλήρωση κάθε περάσματος λαμβάνεται προσεκτικά ένα μέρος του προς ανάλυση νερού για την πραγματοποίηση και σύγκριση των τιμών με τις αρχικές. Παρατηρούμε, όμως, ότι σε κάθε πέρασμα το νερό δυσκολεύεται ολοένα και περισσότερο να περάσει από το υλικό, όσπου το 8^{o} πέρασμα τελικά δεν ολοκληρώνεται.

Σημείωση : Όταν η στήλη πληρώθηκε με υλικό της Βόρειας Ελλάδας το νερό δεν έχει πρόβλημα κατά τη διέλευσή του.

Τα αποτελέσματα συγκεντρώνονται στους παρακάτω πίνακες:

Πίνακας 6.5

ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΚΙΜΩΛΟΥ

	Αγωγιμότητα (μs)	**Αλατότητα ($^{o}/_{oo}$)**	**TDS (mg/lt)**	**PH**	**Ca^{+} (mg/lt)**	**Mg^{+} (mg/lt)**
Αρχικά	1236	0.6	597	7.5	1080	360
1^{o} πέρασμα	1250	0.6	600	7.5	1060	360
2^{o} πέρασμα	1145	0.6	555	7.5	1020	340
3^{o} πέρασμα	1000	0.6	500	7.55	980	280
4^{o} πέρασμα	986	0.5	474	7.55	960	260
5^{o} πέρασμα	924	0.5	450	7.6	920	240
6^{o} πέρασμα	923	0.5	450	7.6	920	240
7^{o} πέρασμα	922	0.5	450	7.6	920	240

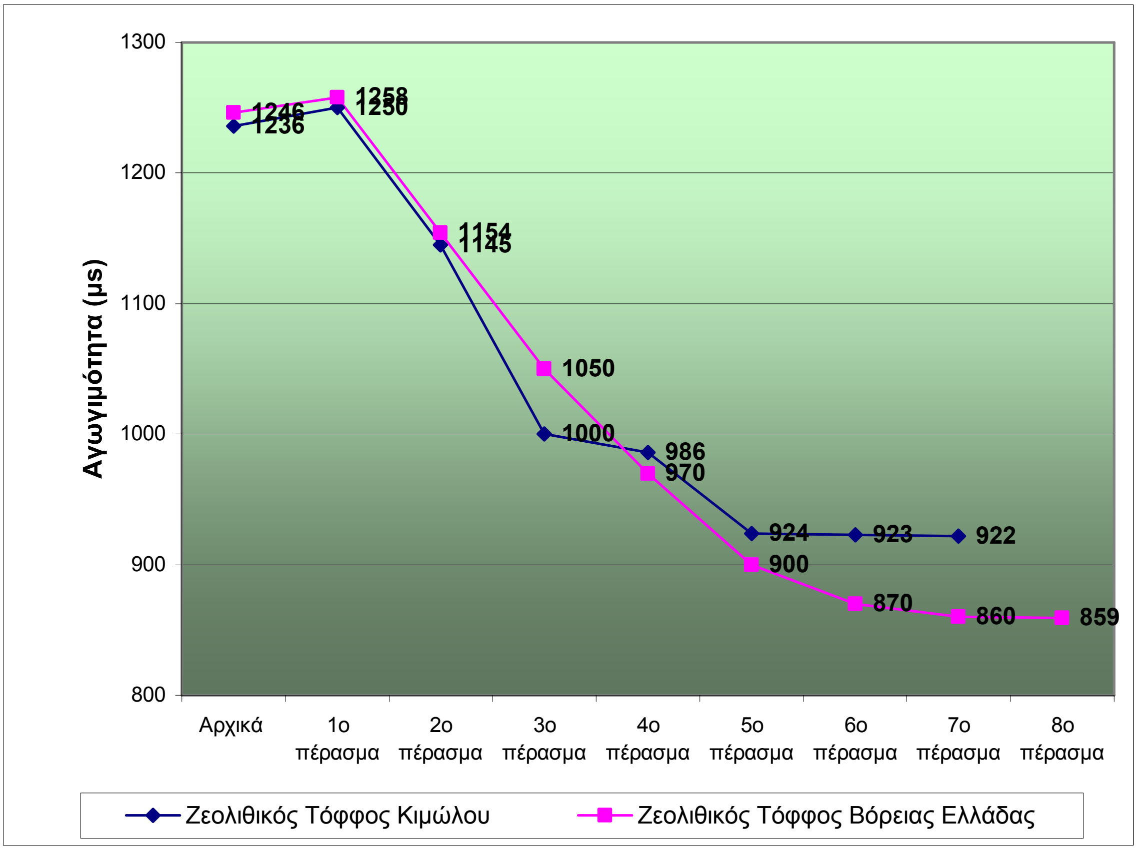
Πίνακας 6.5

ΖΕΟΛΙΘΙΚΟΣ ΤΟΦΦΟΣ ΒΟΡΕΙΑΣ ΕΛΛΑΔΑΣ

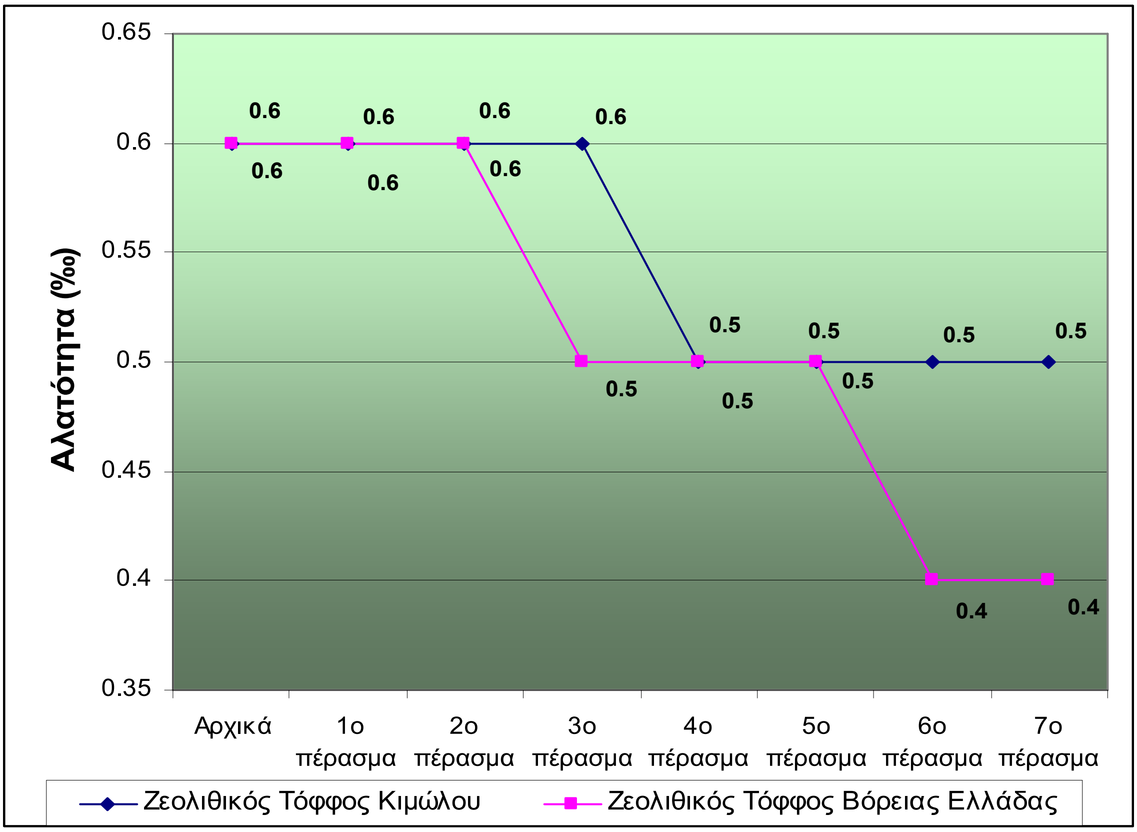
	Αγωγιμότητα (μs)	**Αλατότητα ($^{o}/_{oo}$)**	**TDS (mg/lt)**	**PH**	**Ca^{+} (mg/lt)**	**Mg^{+} (mg/lt)**
Αρχικά	1246	0.6	605	7.55	1100	380
1^{o} πέρασμα	1258	0.6	610	7.55	1100	380
2^{o} πέρασμα	1154	0.6	550	7.55	1080	340
3^{o} πέρασμα	1050	0.5	503	7.6	1020	280
4^{o} πέρασμα	970	0.5	450	7.6	960	260
5^{o} πέρασμα	900	0.5	420	7.6	920	240
6^{o} πέρασμα	870	0.4	410	7.65	880	220
7^{o} πέρασμα	860	0.4	409	7.65	880	220
8^{o} πέρασμα	859	0.4	409	7.65	880	220

Παρατηρούμε ομοίος με τις εργαστηριακές στήλες ότι ο ζεολιθικός τόφφος της Βόρειας Ελλάδας έχει μεγαλύτερη ικανότητα μείωσης των τιμών αγωγημότητας, αλατότητας, σύνολο διαλυμένων στεραιών και απομάκρυνσης των ιόντων Mg^{+2} και Ca^{+2} σε σύγκριση με το ζεολιθικό τόφφο της Κιμώλου. Αυτό οφείλεται στις μεγαλύτερες τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των ενεργοποιημένων κλασμάτων -0.250 +0.075 mm, -2.36 +2.00 mm που παρουσιάζει ο πρώτος σε σχέση με το δεύτερο.

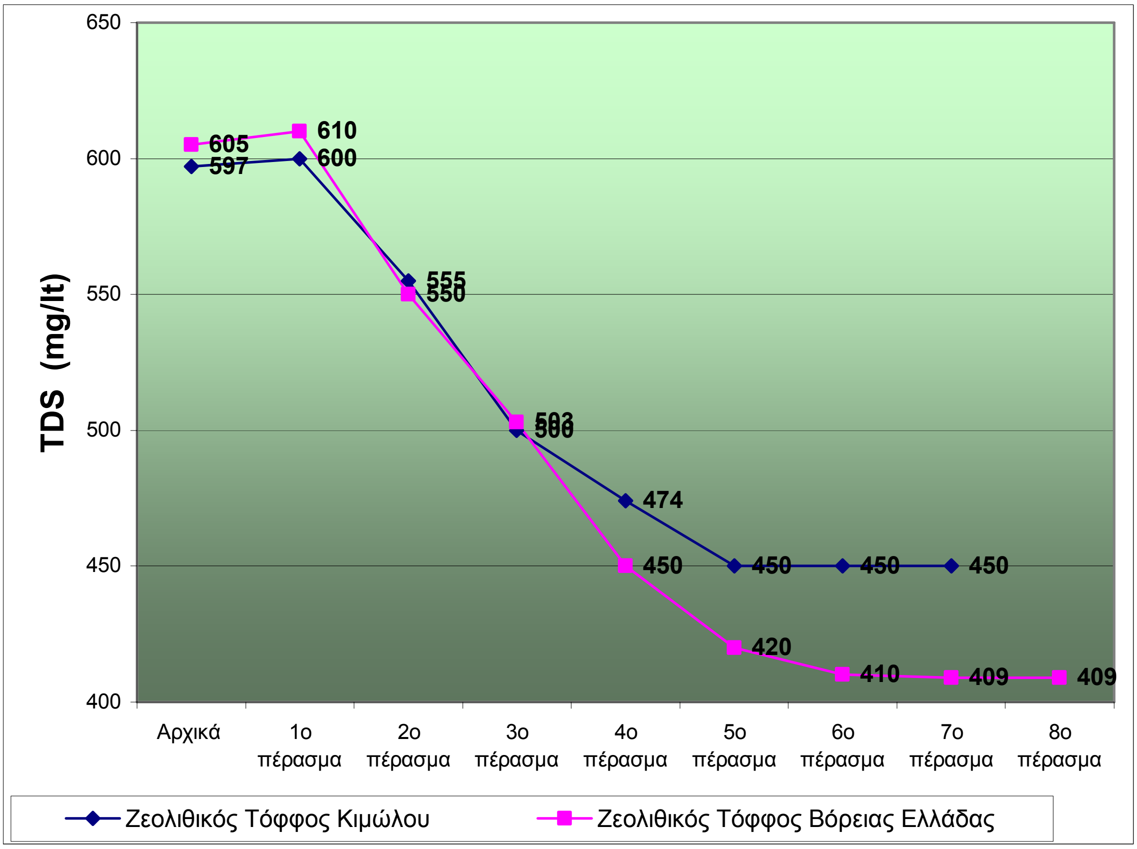
Σημείωση: Μετά την περάτωση της διαδικασίας και θέλοντας να ελέγξουμε περαιτέρω την ιοντοεναλλακτική ικανότητα των υλικών μας αντί για νερό γεώτρησης περάσαμε θαλασσινό νερό, το οποίο αραιώσαμε με απιονισμένο σε αναλογία 4:250 ml για να έχουμε παρόμοιες αρχικές τιμές (αγωγιμότητα → 1173 μs, αλατότητα → 0.6 $^{o}/_{oo}$, TDS →566 mg/lt) χωρίς όμως να έχουμε κανένα αποτέλεσμα, που σημαίνει ότι το υλικό κορέσθηκε.



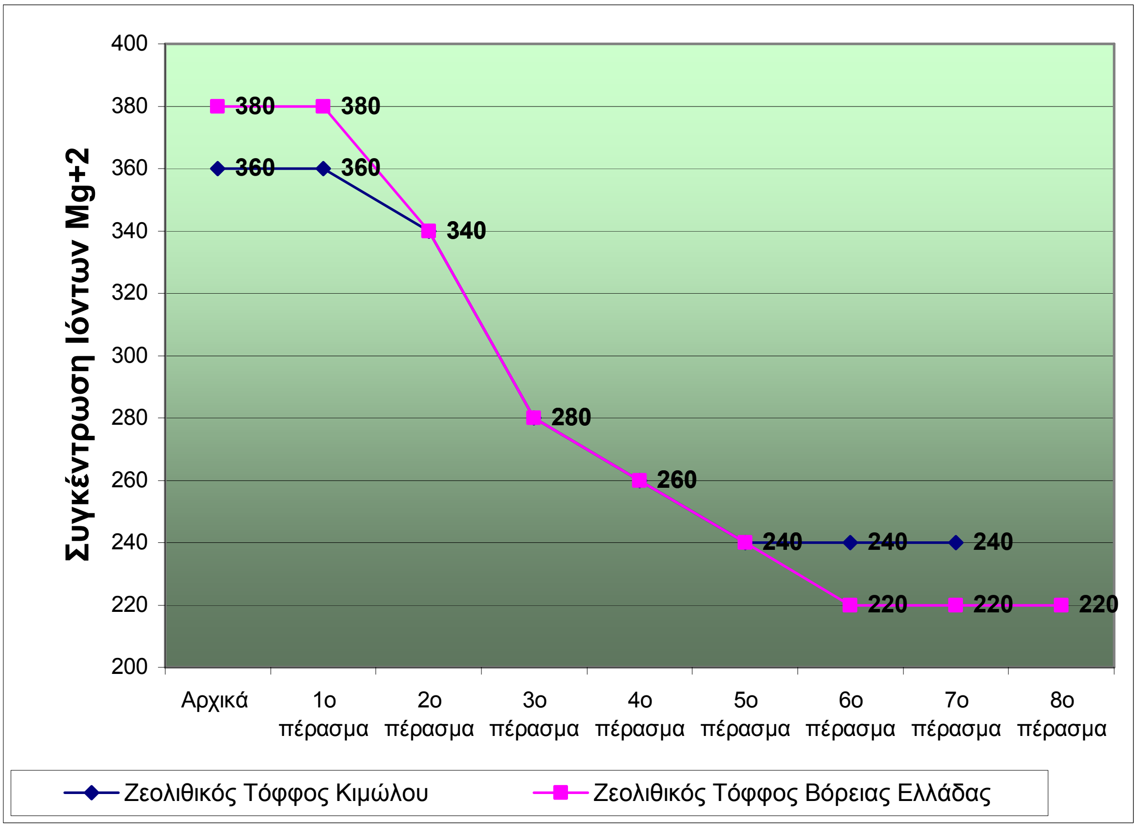
Αγωγιμότητα (μs)
1300
1200
1100
1000
900
800
1246
1236
1258
1250
1154
1145
1050
1000
986
970
924
923
922
900
870
860
859
Αρχικά
1ο πέρασμα
2ο πέρασμα
3ο πέρασμα
4ο πέρασμα
5ο πέρασμα
6ο πέρασμα
7ο πέρασμα
8ο πέρασμα
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας



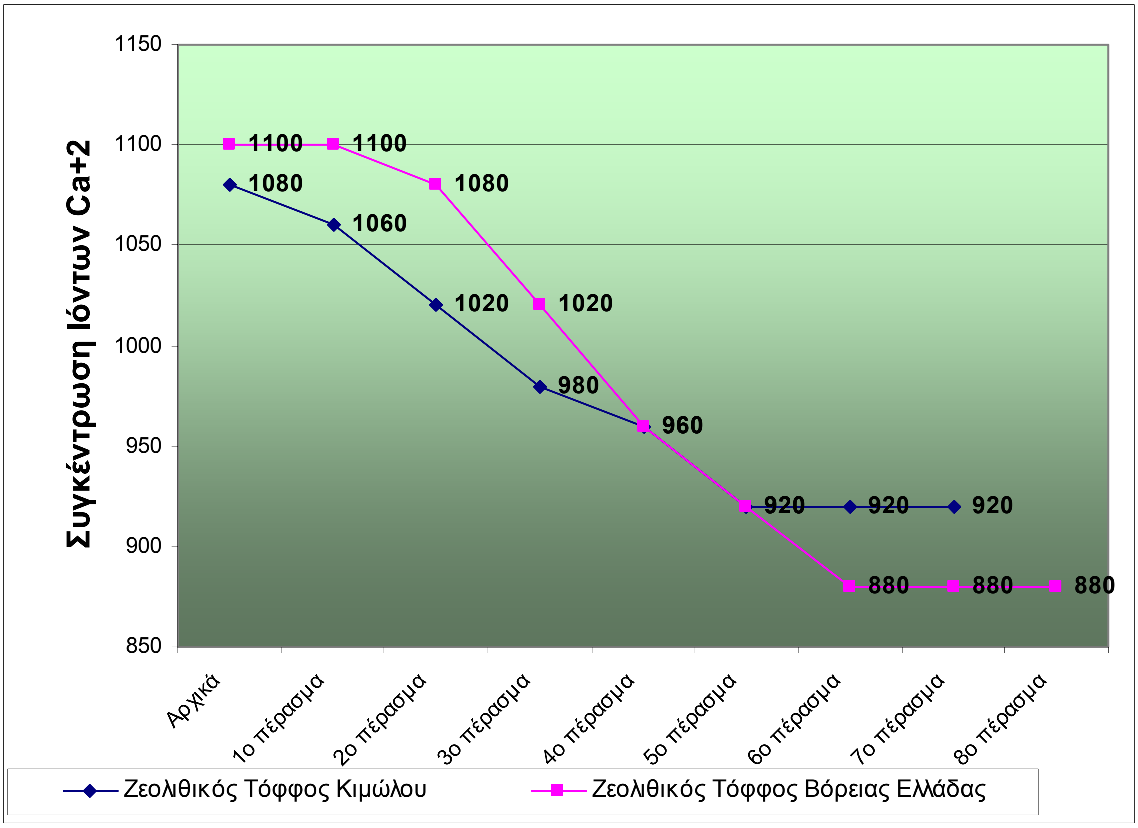
Αλατότητα (‰)
0.65
0.6
0.55
0.5
0.45
0.4
0.35
0.6
0.5
0.4
Αρχικά
1ο πέρασμα
2ο πέρασμα
3ο πέρασμα
4ο πέρασμα
5ο πέρασμα
6ο πέρασμα
7ο πέρασμα
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας



650
600
550
500
450
400
TDS (mg/lt)
605
597
610
600
555
550
503
500
474
450
450
450
450
420
410
409
409
Αρχικά
1ο πέρασμα
2ο πέρασμα
3ο πέρασμα
4ο πέρασμα
5ο πέρασμα
6ο πέρασμα
7ο πέρασμα
8ο πέρασμα
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας



400
380
360
340
320
300
280
260
240
220
200
Συγκέντρωση Ιόντων Mg+2
380
380
360
360
340
280
260
240
240
240
220
220
220
Αρχικά
1ο πέρασμα
2ο πέρασμα
3ο πέρασμα
4ο πέρασμα
5ο πέρασμα
6ο πέρασμα
7ο πέρασμα
8ο πέρασμα
Ζεολιθικός Τόφφος Κιμώλου
Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας



Παρατηρούμε ότι ο ζεολιθικός τόφφος της Βόρειας Ελλάδας έχει μεγαλύτερη ικανότητα μείωσης των τιμών αγωγημότητας, αλατότητας, σύνολο διαλυμένων στεραιών και απομάκρυνσης των ιόντων Mg^{+2} και Ca^{+2} σε σύγκριση με το ζεολιθικό τόφφο της Κιμώλου. Αυτό οφείλεται στις μεγαλύτερες τιμές ιοντοεναλλακτικής ικανότητας των ενεργοποιημένων κλασμάτων -0.250 +0.075 mm, -2.36 +2.00 mm που παρουσιάζει ο πρώτος σε σχέση με το δεύτερο.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7.

Συμπεράσματα

Σκοπός της εργασίας μας ήταν η αξιολόγηση ζεολιθικών τόφφων α) από την Κίμωλο και β) από τη Βόρεια Ελλάδα, για την αποσκλήρυνση νερών. Παράλληλα μελετήθηκαν η απώλεια υγρασίας, η απώλεια πύρωσης, η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του αρχικού και ενεργοποιημένου υλικού, η ειδική επιφάνεια και η ορυκτολογική σύσταση.

Με τον προσδιορισμό της απώλειας υγρασίας είδαμε ότι όλα τα κλάσματα και των δύο τόφφων είχαν παρόμοια ποσοστά, ενώ στον προσδιορισμό της απώλειας πύρωσης ο ζεολιθικός τόφφος της Κιμώλου είχε εμφανώς μεγαλύτερα τα ποσοστά από της Β. Ελλάδας.

Από την ιοντοεναλλακτική ικανότητα διαπιστώνουμε ότι:

- Το κοκκομετρικό κλάσμα -2.36 +2.00 mm έχει τη μεγαλύτερη τιμή
- Ο ζεολιθικός τόφφος της Β. Ελλάδας παρουσιάζει μεγαλύτερη ιοντοεναλλακτική ικανότητα σε κάθε κλάσμα σε σχέση με το ζεολθικό τόφφο της Κιμώλου

Με την ενεργοποίηση παρατηρούμε οτι:

- Οι τιμές της ιοντοεναλλακτικής ικανότητας αυξήθηκαν και στους δύο ζεολιθικούς τόφφους και μάλιστα στα αντίστοιχα κλάσματα έχουμε τα ίδια αυξητικά ποσοστά. Όμως, πάλι η ιοντοεναλλακτική ικανότητα του ζεολιθικού τόφφου της Β. Ελλάδας είναι μεγαλύτερη από αυτή της Κιμώλου.
- Η ειδική επιφάνεια των ενεργοποιημένων υλικών είναι μεγαλύτερη των αρχικών. Συγκεκριμένα οι τιμές σε κάθε κλάσμα της Κιμώλου είναι μεγαλύτερες από της Β. Ελλάδας λόγω της ορυκτολογική τους σύστασης.

Προσδιορίζοντας την ορυκτολογική σύσταση με:
α) τη μέθοδο της περιθλασιμετρίας ακτίνων-Χ , παρατηρούμε ότι τα κλάσματα σε κάθε ένα από τους ζεολιθικούς τόφφους έχουν την ίδια σύσταση, ενώ ματαξύ τους τα υλικά έχουν διαφορετική. Δηλαδή ο ζεολιθικός τόφφος της Κιμώλου περιέχει σε ποσοστά ζεολιθικά ορυκτά (μορντενίτη και κλινοπτιλόλιθο) 60% , ανθρακικά (ασβεστίτη και δολομίτη) 28%, πλαγιόκλαστα (αλβίτη) 9% ,χαλαζία 3%. Ενώ ο

ζεολιθικός τόφφος της Β. Ελλάδας περιέχει ζεολιθικά ορυκτά (μορντενίτη και κλινοπτιλόλιθο) 54%, χαλαζία 33% και πλαγιόκλαστα (αλβίτη) 13%.
β) τη βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας επιβεβαιώνουμε τα παραπάνω αποτελέσματα. Πρατηρούμε, όμως επιπλέον σμεκτίτη.

Από τα εργαστηριακά πειράματα βλέπουμε οτι:

- Νερά με πολύ υψηλές τιμές αγωγιμότητας, αλατότητας, σύνολο διαλυμένων στερεών, συγκεντρώσεις ιόντων Ca^{+2} και Mg^{+2}, όπως το θαλασσινό δεν κατάφεραν να βελτιωθούν ποιοτικά.
- Ο ζεολιθικός τόφφος της Β. Ελλάδας σε κάθε περίπτωση δίνει μεγαλύτερες πτώσεις τιμων στα μετρούμενα μεγεθη.
- Το κλάσμα -2.36 +2.00 mm σε όλες τις εργαστηριακές δοκιμές δίνει καλύτερα αποτελέσματα από το κλάσμα -0.25 +0.075 mm.
- Τα ενεργοποιημένα υλικά έστω και σε μικρή ποσότητα (0.5 gr, 1 gr ,2 gr, 30 gr) έχουν την ικανότητα να βελτιώνουν την ποιότητα του νερού, ενώ τα μη ενεργοποιημένα υλικά μόνο σε μεγάλες ποσότητες (2kg) είναι και αυτά ικανά, αλλα σε μικρότερη κλίμακα.
- Όταν στο σύστημα δίνεται ενέργεια, όπως γίνεται με τις εργαστηριακές δοκιμές τύπου batch με την περιστροφή του μαγνητικού αναδευτήρα, τα υλικά μας δρούν καλύτερα για την αποσκλήρυνση.
- Συγκριτικά τα αποτελέσματα των δοκιμών για την απομάκρυνση της σκληρότητας με αύξουσα σειρά είναι εργαστηριακές δοκιμές τύπου batch > εργαστηριακές στήλες > πλήρωση στήλης.

Άρα είναι ικανή η απομάκρυνση της σκληρότητας με τη χρησιμοποίηση ζεολιθικών τόφφων, αρκεί να γίνει η κατάλληλη επιλογή του υλικού, της ποσότητας, της διάταξης και αν κριθεί αναγκαίο η επεξεργασία του υλικού.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ελληνική βιβλιογραφία

Γ. Κωστάκης, 1988, Σημειώσεις του μαθήματος Γενική ορυκτολογία
Γ. Κωστάκης, 1994, Σημειώσεις του μαθήματος Εισαγωγή στην αξιολόγηση των βιομηχανικών ορυκτών
Ι. Μάραντος, 2004, Μελέτη εξαλλοιώσεων Τριτογενών ηφαιστιτών λεκάνης Φερών Ν. Έβρου με έμφαση στη γένεση των ζεολίθων και των πιθανών εφαρμογών τους, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης
Η. Σταμπολιάδης, 2001, Σημειώσεις του μαθήματος Μηχανική των τεμαχιδίων
Γ. Χρηστίδης, 2002, Σημειώσεις του μαθήματος Κοιτασματολογία βιομηχανικών ορυκτών και πετρωμάτων

Ξενόγλωσση Βιβλιογραφία

1. L.R.G. de Araujo, C.L.Jr. Cavalcante, K.M. Farias, I. Guedes, J.M. Sasaki, P.T.C. Freire, F.E.A. Melo, J. Mendes-Filho, 1999, Synthesis of Cubic Y Zeolite Using a Pulsed Microwave Heating System
2. R. M. Barrer,1982, Hydrothermal Chemistry of Zeolites
3. D. W. Breck, 1974, Zeolite Molecular Sieves: Structure, chemistry and use, John Wiley and Sons, Inc.
4. G.D. Christian, 1986, Analytical Chemistry, John Wiley and Sons
5. G.L. Gaines, H.C. Thomas, 1953, Adsorption studies on clay minerals II. A formulation of the thermodynamics of the exchange adsorption, J. Chem. Physics, 21
6. F. Helfferich, 1995, Ion exchange, Dover Publication inc. N.Y.
7. J. Weitkamp, L. Puppe, 1999, Catalysis and zeolites
8. M.I. Panaytova, 2000, , Kinetics and thermodynamics of copper ions removal from wastewater by use of zeolite, Waste Management 21 (2001) 671-676, Techical note, University of Mining and Geology, Department of Chemistry, 1100 Sofia, Bulgaria.
9. P.Sidheswaran, A.N. Bhat, 1997, Impact of zeolitic water content on exchange of calcium ions, Thermochimica Acta 298 (1997) 55-58, Hindustan Lever

Research Center, Chakala, Andheri (East) Mumbai 400099 India.
10. Kazuo Torii, Utilization Of Natural Zeolites In Japan, National Industrial Research Institute, Japan.
11. Smith, J.V. (1963), Structural classification of zeolites: Amer. Mineral. Soc. Special Paper 1, 281-290.
12. Kozac J., Oceans D. (1982): Determination of clinoptilolite content in zeolitic tuffites. Mineralia slovaca 14, 549-552.
13. Meier, W.M., (1985): The structural classification of zeolites. In 2nd International Conference on the occurrence, Properties and Utilization of Natural Zeolites 1985, Budapest. Eds D. Kallo and H.S. Sherry, p. 217-221.
14. Breger A., I., J.C. Chandler and P. Zubovic, 1970: An infrared study on water in heulandite and clinoptilolite. Amer. Mineral. 55, 825-840.
15. Flanigen, M. E., (1978): Crystal structure and chemistry of natural zeolites. In Reviews in Mineralogy Vol.4, Mineralogy and geology of Natural zeolites, ed. F.*A.* Mumpton, p. 19-52.
16. Gottardi G., and Galli, E., (1985): Natural zeolites. Sringer-Verlang 409 p.p.
17. Gottardi, G., and Alberti, A., (1985): The tetraedral framework of Natural zeolites: Silicon- Aluminum distribution. 2nd International Conference on the Occurence, Properties and Utilization of Natural Zeolites, 1985, Budapest. Eds D.Kallo and H.S. Sherry, p. 223-243.
18. Παπαδόπουλος, Π., (1980) : Γεωλογικός χάρτης της Ελλάδας. κλιμ. 1:50.000, ΙΓΜΕ.
19. Γ. Μαλεφάκης, Επιφανειακά και υπόγεια νερά
20. Jamie Bartram and Richard Ballance, Water Quality Monitoring, Apracticalguide to the desing and implementation of freshwater quality studies and monitoring programmes.
21. Meier, W.M., (1968): Zeolite structure: Molecular Sieves, Society of Chemical Industry, London, 10-27.
22. Meier, W.M., and Olson H.D. (1971): Zeolite frameworks. Adv. Chem. Ser. 101, Amer.Chem. Soc. Washington D.C., 155-170.
23. David Keith Todd: Ground Water Hydrology, second edition.
24. David L. Bish – Douglas W. Ming: Natural Zeolites, structure-properties-applications, Virginia Polytechnic Institute & State University Blacksburg, Virginia

Διαδίκτυο

1. UMIST-Centre for Microporous Materials
2. http://patft.uspto.gov
3. http://www.personal.utulsa.edu/ ~ geoffrey-price/zeolite/fau.htm
4. http://wwwsoc.nii.ac.jp /cssj2/ nendokagaku/abstract/ vol34_no4.html
5. http://www.zeolithe.com
6. http://www.mpi-muelheim.mpg.de/. ../zeolites_c2.html
7. http://www.moleculars universe.com/ Building_In_3D/bld7.htm
8. http://www.iza-structure .org
9. http://mch3w.ch.man.ac.uk/.../ transfer_html/node8.html
10. http://www.unb.ca/che/ che5134/catalysis.htm
11. http://www.zeoponix.com/ zeolite.htm

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

► Ζεολιθικός Τόφφος Νήσου Κιμώλου

▪ Για κοκκομετρία υλικού -0.250 +0.075 μm

ΥΦΑΛΜΥΡΟ ΝΕΡΟ (1:2)

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	16.22	15.88	17.00	17.07	17.17	17.16
Αλατότητα (‰)	9.9	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
TDS (mg/lt)	9220	9620	9640	9670	9680	9690
0.5003 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	16.80	17.00	17.12	17.12	17.15	17.15
Αλατότητα (‰)	9.9	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1
TDS (mg/lt)	9480	9610	9680	9710	9720	9725
0.50012 gr						

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	16.60	17.01	17.09	17.09	17.08	17.16
Αλατότητα (‰)	9.9	10.0	10.01	10.01	10.01	10.01
TDS (mg/lt)	9440	9620	9640	9680	9690	9710
1.0149 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	16.70	17.10	17.18	17.19	17.19	17.20
Αλατότητα (‰)	9.9	10.0	10.1	10.01	10.01	10.01
TDS (mg/lt)	9500	9710	9719	9731	9738	9738
1.0013 gr						

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	17.12	17.33	17.33	17.29	17.27	17.30
Αλατότητα (‰)	9.9	10.0	10.01	10.01	10.01	10.01
TDS (mg/lt)	9740	9800	9800	9750	9780	9800
2.0180 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	17.15	17.34	17.34	17.35	17.35	17.35

Αλατότητα (‰)	9.9	10.0	10.01	10.01	10.01	10.01
TDS (mg/lt)	9741	9801	9800	9801	9801	9802
2.0200 gr						

ΥΦΑΛΜΥΡΟ ΝΕΡΟ (1:4)

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.35	11.67	11.68	11.68	11.69	11.69
Αλατότητα (‰)	6.6	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
TDS (mg/lt)	6505	6531	6539	6540	6540	6540
0.5271 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.37	11.70	11.73	11.74	11.74	11.75
Αλατότητα (‰)	6.6	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7
TDS (mg/lt)	6517	6528	6537	6541	6545	6547
0.5332 gr						

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.42	11.74	11.75	11.80	11.80	11.81
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6527	6550	6555	6560	6563	6563
1.0872 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.38	11.65	1178	11.83	11.85	11.85
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6533	6558	6570	6571	6572	6572
1.0027 gr						

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.53	11.81	11.87	11.88	11.91	11.91
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.9	6.9	6.9	6.9
TDS (mg/lt)	6540	6590	6610	6612	6620	6625
2.0117 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.50	11.85	11.90	11.93	11.94	11.97
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.9	6.9	6.9	6.9
TDS (mg/lt)	6543	6701	6710	6712	6712	6712
2.0030 gr						

▪ **Για κοκκομετρία υλικού - 2.36 + 2.00 mm**

ΥΦΑΛΜΥΡΟ ΝΕΡΟ (1:2)

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	16.72	17.01	17.09	17.12	17.18	17.19
Αλατότητα (‰)	9.7	9.8	9.9	9.9	9.9	9.9
TDS (mg/lt)	9671	9736	9750	9759	9762	9763
0.5107 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	16.69	16.98	17.03	17.15	17.17	17.17
Αλατότητα (‰)	9.7	9.8	9.9	9.9	9.9	9.9
TDS (mg/lt)	9668	9889	9904	9910	9912	9912
0.5020 gr						

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	16.66	17.02	17.17	17.23	17.24	17.25
Αλατότητα (‰)	9.7	9.8	10.0	10.0	10.0	10.0
TDS (mg/lt)	9700	9900	9920	9929	9930	9931
1.0120 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	16.71	17.16	17.23	17.33	17.35	17.37
Αλατότητα (‰)	9.7	9.8	10.0	10.0	10.0	10.0
TDS (mg/lt)	9680	9910	9936	9950	9950	9951
1.0121 gr						

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	16.70	16.90	17.00	17.10	17.11	17.11
Αλατότητα (‰)	9.8	9.9	10.0	10.0	10.0	10.0
TDS (mg/lt)	9653	9991	9905	9910	9912	9912
2.0052 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	16.73	17.05	17.12	17.23	17.31	17.31
Αλατότητα (‰)	9.8	9.9	10.0	10.0	10.0	10.0

TDS (mg/lt)	9681	9921	9933	9940	9940	9940
2.0125 gr						

ΥΦΑΛΜΥΡΟ ΝΕΡΟ (1:4)

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	12.03	12.06	12.06	12.08	12.03	12.08
Αλατότητα (‰)	6.8	6.8	6.8	6.9	6.9	6.9
TDS (mg/lt)	6700	6710	6720	6720	6720	6750
0.5016 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.72	11.85	11.79	11.76	11.75	11.75
Αλατότητα (‰)	6.8	6.8	6.8	6.9	6.9	6.9
TDS (mg/lt)	6530	6570	6550	6550	6540	6540
0.5269 gr						

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.78	11.85	11.87	11.88	11.87	11.87
Αλατότητα (‰)	6.8	6.8	6.8	6.9	6.9	6.9
TDS (mg/lt)	5980	6000	6000	6020	6020	6020
1.0160 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.31	11.62	11.65	11.29	11.53	11.66
Αλατότητα (‰)	6.8	6.8	6.8	6.9	6.9	6.9
TDS (mg/lt)	6430	6450	6450	6450	6470	6460
1.0779 gr						

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.22	11.71	11.73	11.75	11.77	11.77
Αλατότητα (‰)	6.8	6.8	6.8	6.9	6.9	6.9
TDS (mg/lt)	6020	6132	6150	6201	6203	6207
2.0159 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.97	12.06	12.06	12.07	12.08	12.13
Αλατότητα (‰)	6.8	6.8	6.8	6.9	6.9	6.9
TDS (mg/lt)	6690	6720	6740	6750	6740	6780
2.0170 gr						

► <u>Ζεολιθικός Τόφφος Βόρειας Ελλάδας</u>

▪ Για κοκκομετρία υλικού - 2.36 + 2.00 mm

ΥΦΑΛΜΥΡΟ ΝΕΡΟ (1:2)

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	17.20	17.43	17.49	17.58	17.64	17.69
Αλατότητα (‰)	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
TDS (mg/lt)	9751	9770	9775	9779	9779	9779
0.5037 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	17.19	17.40	17.53	17.59	17.63	17.67
Αλατότητα (‰)	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
TDS (mg/lt)	9732	9766	9769	9773	9777	9777
0.5111 gr						

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	17.27	17.43	17.58	17.64	17.69	17.72
Αλατότητα (‰)	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
TDS (mg/lt)	9761	9772	9778	9782	9783	9783
1.1103 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	17.33	17.48	17.61	17.65	17.67	17.69
Αλατότητα (‰)	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
TDS (mg/lt)	9739	9753	9762	9767	9769	9769
1.0159 gr						

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	17.15	17.30	17.49	17.62	17.63	17.65
Αλατότητα (‰)	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
TDS (mg/lt)	9739	9748	9764	9764	9765	9765
2.0122 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	17.12	17.35	17.54	17.59	17.62	17.63
Αλατότητα (‰)	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1

TDS (mg/lt)	9742	9758	9761	9765	9768	9768
2.0027 gr						

ΥΦΑΛΜΥΡΟ ΝΕΡΟ (1:4)

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	12.06	12.10	12.10	12.13	12.13	12.14
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6710	6720	6730	6730	6730	6740
0.5016 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.72	11.85	11.79	11.76	11.75	11.75
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6530	6570	6550	6550	6540	6540
0.5069 gr						

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	10.80	10.85	10.88	10.90	10.90	10.90
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6688	6691	6692	6692	6692	6692
1.0160 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.35	11.80	11.83	11.60	11.80	11.85
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6650	6660	6660	6660	6670	6670
1.0779 gr						

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	11.59	11.68	11.72	11.80	11.91	11.92
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6673	6680	6701	6710	6710	6710
2.0317 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	12.06	12.06	12.06	12.07	12.08	12.10
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6690	6723	6744	6751	6762	6762
2.0170 gr						

▪ **Για κοκκομετρία υλικού - 0.250 + 0.075 mm**

ΥΦΑΛΜΥΡΟ ΝΕΡΟ (1:2)

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	17.22	17.42	17.43	17.38	17.35	17.40
Αλατότητα (‰)	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
TDS (mg/lt)	9740	9810	9810	9860	9870	9800
0.5018 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	17.14	17.27	17.26	17.31	17.31	17.31
Αλατότητα (‰)	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
TDS (mg/lt)	9720	9730	9740	9740	9740	9740
0.5009 gr						

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	17.17	17.36	17.41	17.42	17.48	17.49
Αλατότητα (‰)	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
TDS (mg/lt)	9750	9803	9817	9825	9850	9873
1.0136 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	17.21	17.40	17.56	17.60	17.61	17.63
Αλατότητα (‰)	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
TDS (mg/lt)	9743	9812	9840	9847	9851	9855
1.0105 gr						

Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	17.12	17.38	17.43	17.57	17.58	17.60
Αλατότητα (‰)	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
TDS (mg/lt)	9739	9768	9831	9835	9842	9842
2.0205 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	**Αρχικά**	**1 min**	**5 min**	**10 min**	**15 min**	**20 min**
Αγωγιμότητα (ms)	17.12	17.42	17.53	17.60	17.65	17.65
Αλατότητα (‰)	10.0	10.1	10.1	10.1	10.1	10.1
TDS (mg/lt)	9756	9771	9793	9830	9853	9853
2.0210 gr						

ΥΦΑΛΜΥΡΟ ΝΕΡΟ (1:4)

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	12.12	12.23	12.24	12.27	12.28	12.28
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6724	6735	6739	6745	6751	6751
0.5212 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	12.09	12.18	12.25	12.29	12.31	12.32
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6722	6733	6740	6748	6753	6753
0.5006 gr						

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	12.14	12.23	12.27	12.27	12.29	12.29
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6730	6741	6747	6750	6752	6752
1.0019 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	12.14	12.25	12.29	12.30	12.31	12.31
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6731	6745	6750	6750	6751	6751
1.0097 gr						

Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	12.15	12.23	12.29	12.31	12.32	12.32
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6733	6739	6744	6745	6749	6751
2.0036 gr						

Μη Ενεργοποιημένο	Αρχικά	1 min	5 min	10 min	15 min	20 min
Αγωγιμότητα (ms)	12.15	12.30	12.31	12.33	12.33	12.34
Αλατότητα (‰)	6.6	6.8	6.8	6.8	6.8	6.8
TDS (mg/lt)	6735	6741	6746	6749	6753	6755
2.0188 gr						