



ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΔΙΑΧΕΙΡΙΣΗΣ ΤΟΞΙΚΩΝ ΚΑΙ ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΩΝ ΑΠΟΒΛΗΤΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Προσρόφηση Πετρελαιοκών Ρύπων σε Φυσικό και Τροποποιημένο Λιγνίτη»

Ποθουλάκη Δέσποινα

Εξεταστική επιτροπή:
Ευάγγελος Γιδαράκος, (επιβλέπων καθηγητής)
Γεώργιος Καρατζάς
Αλέξανδρος Κατσαούνης

Χανιά, 2009

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με την ολοκλήρωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω κάποιους ανθρώπους των οποίων η συμβολή ήταν καθοριστικής σημασίας για την έκβαση της.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση του θέματος και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με το αντικείμενο αυτό. Καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας μου υπήρξε πάντα πρόθυμος να βοηθήσει σε οποιαδήποτε περίπτωση χρειαζόταν .

Επίσης, θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτωρ Μαρία Αϊβαλιώτη, που με την πολύτιμη εμπειρία και καθοδήγηση της, βοήθησε καθοριστικά στην εκπόνηση της παρούσας εργασίας. Χωρίς τη δική της συνεχή μέριμνα η έκβαση της εργασίας αυτής θα ήταν αδύνατη.

Επιπροσθέτως, οφείλω να ευχαριστήσω τον μεταπτυχιακό φοιτητή Παπούλια Παναγιώτη, ο οποίος βοήθησε με μεγάλη προθυμία στην πραγματοποίηση του συνόλου των πειραμάτων.

Ακόμα, θα ήθελα ευχαριστήσω τα μέλη της εξεταστικής επιτροπής, τον κ. Καρατζά Γεώργιο πρόεδρο του τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος και τον κ. Αλέξανδρο Κατσαούνης, Λέκτορα του Τμήματος Μηχανικών Περιβάλλοντος.

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

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της ικανότητας του λιγνίτη ως προς την απομάκρυνση των πετρελαϊκών ρύπων BTEX (Benzene, Toluene, Ethylbenzene, Xylenes), MTBE (Methyl tert-Butyl Ether) και TAME (tert-Amyl Methyl Ether) από υδατικό διάλυμα, με απώτερο στόχο την χρησιμοποίησή του ως πληρωτικό υλικό σε εφαρμογές διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων. Στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας χρησιμοποιήθηκε φυσικός ακατέργαστος λιγνίτης, ο οποίος αναλύθηκε ορυκτολογικά και χημικά και εξετάστηκε ως προς κάποια φυσικά χαρακτηριστικά του (ειδική επιφάνεια, κατανομή του πορώδους, pH, υγρασία, τέφρα, θερμογόνο δύναμη). Επίσης δημιουργήθηκαν τρία ακόμα δείγματα θερμικά τροποποιημένου λιγνίτη στους 250°, 550° και 750° C, ώστε να εξεταστεί η επίδραση της θερμικής επεξεργασίας στην απόδοση της προσρόφησης. Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν σημαντική αύξηση της προσροφητικής ικανότητας των θερμικά τροποποιημένων δειγμάτων λιγνίτη σε σχέση με τον ακατέργαστο.

Τα πειράματα κινητικής της προσρόφησης των εξεταζόμενων ρύπων έδειξαν πως ο βέλτιστος χρόνος επίτευξης της ισορροπίας είναι οι 3 ώρες. Επιπροσθέτως, τα πειραματικά δεδομένα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους σε ένα από τα εξής κινητικά μοντέλα: ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και δια-σωματιδιακό μοντέλο διάχυσης. Αποδείχτηκε πως η κινητική της προσρόφησης ακολουθεί το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης. Επίσης, μελετήθηκε η επίδραση της συνύπαρξης των τριών ρύπων καθώς και της ανταγωνιστικής συμπεριφοράς που τυχόν παρουσιάζεται μεταξύ τους. Διαπιστώθηκε ότι η προσρόφηση του MTBE, καθώς και του TAME ανά γραμμάριο λιγνίτη παρουσιάζει μείωση όταν στο διάλυμα συνυπάρχουν και τα συστατικά BTEX. Ωστόσο τα BTEX δεν παρουσιάζει σημαντικές μεταβολές.

Τα πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης έδειξαν ότι η αύξηση της δόσης του προσροφητικού επηρεάζει θετικά την προσρόφηση των ρύπων από το υδατικό διάλυμα. Πραγματοποιήθηκε διερεύνηση της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα εξής μοντέλα ισόθερμων της προσρόφησης: Freundlich, Langmuir και Linear. Το μοντέλο που προσομοιάζει καλύτερα σαν σύνολο τα αποτελέσματα, διαπιστώθηκε πως είναι το μοντέλο Freundlich.

ABSTRACT

The purpose of this study is to evaluate the efficiency of lignite being used as an adsorbent, in order to adsorb such petroleum pollutants as MTBE (methyl tert-butyl ether) , BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, m-, p-xylene, o-xylene) and TAME (tert-amyl butyl ether) from aqueous solution, so as to be applied as a filling material in permeable reactive barriers. Therefore, natural raw lignite was used for the experimental procedure. A sample of lignite was analysed minerally and chemically and was also examined towards some of its natural characteristic, such as surface area, distribution of the pores, pH, humidity, ash and thermogenic power. Moreover, three more samples of thermally treated lignite at 250° , 550° and 750° C, were used, in order to assume the influence of thermal treatment on its adsorption capacity. Experimental data proved significant increase of the adsorption capacity of thermally treated samples compared to the raw sample.

The kinetic experiments of the adsorption of BTEX, MTBE and TAME, showcased that the required time for the achievement of equilibrium is 3 hours. Additionally, the experimental data were examined so as to discover in which kinetic model – from the following – they adapted more accurately: pseudo-first order, pseudo-second order or intraparticle diffusion model. It turned out that the kinetic of the adsorption follows the pseudo-second order model. Besides, the impact of coexistence of the three pollutants and the possible competitive behaviour among them was studied. It was proven that the adsorption capacity for MTBE as well as for TAME was decreased in the case of the ternary solution compared to the case of single-pollutant solution. On the contrary, BTEX did not show significant change.

The equilibrium experiments of the adsorption displayed a positive effect of increasing the adsorbent's dose in the adsorption of the pollutants from the aqueous solution. Furthermore, the experimental data were examined in order to discover in which isotherm model – from the following – they adapted more accurately: Freundlich, Langmuir and Linear. The model that resembles better the results in their entirety was realized to be the Freundlich.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1. Εισαγωγή	1
2. Περιγραφή Ρύπων	3
2.1 BTEX	3
2.1.1 Βενζόλιο	3
2.1.2 Τολουόλιο	5
2.1.3 Αιθυλο-βενζόλιο	7
2.1.4 Ξυλόλια ή Ξυλένια	8
2.2 MTBE	11
2.3 TAME	12
2.4 Δυνατότητα Προσρόφησης Ρύπων	14
3. Προσρόφηση	19
3.1 Τύποι Προσροφητικών Μέσων	19
3.2 Χαρακτηριστικά Προσροφητικών Μέσων	19
3.3 Βασικές Αρχές της Προσρόφησης	19
3.4 Ανάπτυξη των Ισόθερμων Προσρόφησης	21
3.4.1 Η Ισόθερμη του Freundlich	22
3.4.2 Η Ισόθερμη του Langmuir	23
3.4.3 Γραμμική Προσρόφηση	24
3.5 Προσρόφηση Μιγμάτων	25
3.6 Κινητική της προσρόφησης	25
4. Λιγνίτης	27
4.1 Γενικές πληροφορίες γαιανθράκων	27
4.2 Κατηγορίες γαιανθράκων- λιγνίτης	28
4.3 Χημική σύσταση γαιανθράκων	29
4.4 Ειδικές δοκιμές	30
4.5 Χρήσεις	30
4.6 Γεωλογία Ελληνικού Λιγνίτη-Δυναμικό Ελλάδος	31
4.7 Δυνατότητα χρήσης του λιγνίτη ως προσροφητικό μέσο	35
5. Πειραματικό μέρος	47
5.1 Ρύποι	47
5.2 Προσροφητικό υλικό	47
5.2.1 Προετοιμασία προσροφητικού υλικού	47
5.2.2 Αναλύσεις ειδικής επιφάνειας	48
5.2.3 Κατανομή εσωτερικών πόρων	50
5.2.4 Χημική ανάλυση	52
5.2.5 Ορυκτολογική ανάλυση	53
5.2.6 Στοιχειακή ανάλυση	53
5.2.7 Προσδιορισμός PH	53
5.2.8 Προσδιορισμός φυσικής υγρασίας	54
5.2.9 Προσδιορισμός τέφρας	54
5.2.10 Προσδιορισμός θερμογόνου δύναμης	54

5.3 Πειραματική διαδικασία	54
5.3.1 Πειράματα κινητικής της προσρόφησης	55
5.3.2 Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης	55
5.3.3 Δειγματοληψία	57
5.3.4 Χημική ανάλυση	57
5.3.4.1 Μικροεκχύλιση Στερεής φάσης (SPME)	58
6. Αποτελέσματα και Σχολιασμός	60
6.1 Αποτελέσματα της Κινητικής της Προσρόφησης	61
6.1.1 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα Lraw	61
6.1.2 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα L250	70
6.1.3 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα L550	79
6.1.4 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα L750	88
6.1.5 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Κινητικής της Προσρόφησης	97
6.1.6 Προσρόφηση κάθε ρύπου για το Lraw και το L750	100
6.2 Αποτελέσματα των Πειραμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης	105
6.2.1 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για το δείγμα Lraw	105
6.2.2 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για το δείγμα L750	114
6.2.3 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης	122
7. Συμπεράσματα και Προτάσεις	123
7.1 Συμπεράσματα	123
7.2 Προτάσεις	124
8. Βιβλιογραφία	125
8.1 Ελληνική βιβλιογραφία	125
8.2 Ξένη βιβλιογραφία	125
8.3 Διαδίκτυο	129
9. Παράρτημα	
9.1 Αέρια χρωματογραφία	
9.1.1 Αρχή αέριας χρωματογραφίας	
9.1.2 Βασικές έννοιες	
9.1.3 Ποιοτική και ποσοτική ανάλυση	

1. Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, με την ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνικών ανάλυσης μεγάλης ακρίβειας στον τομέα της περιβαλλοντικής μηχανικής, έχουν συγκεντρωθεί σημαντικά στοιχεία σχετικά με την ποιότητα του περιβάλλοντος στο οποίο ζούμε, καθώς η ανίχνευση ουσιών σε πάρα πολύ μικρές συγκεντρώσεις είναι πλέον δυνατή. Η κοινωνία μας παράγει και χρησιμοποιεί ένα μεγάλο αριθμό οργανικών χημικών ενώσεων, οι οποίες συνεχώς αυξάνονται. Λόγω της διαδεδομένης χρήσης τους και παρά τους αυστηρούς κανονισμούς που υπάρχουν και συνεχώς αυξάνονται, ένα μεγάλο μέρος αυτών των χημικών ουσιών απελευθερώνεται στο έδαφος και στο υπόγειο νερό. Πολλές από τις ουσίες αυτές είναι τοξικές για τον άνθρωπο και παραμένουν στους υδάτινους αποδέκτες αλλά και στο έδαφος για πάρα πολλά χρόνια.

Η ρύπανση του εδάφους και του υπόγειου νερού από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες είναι ένα πολύ συχνό φαινόμενο, ειδικά σε περιοχές που έχουν εγκατασταθεί διυλιστήρια ή μονάδες αποθήκευσης πετρελαϊκών προϊόντων. Τα τελευταία χρόνια έχει εμπεδωθεί ότι πρόσθετα βενζίνης, όπως το MTBE και το BTEX απαντώνται συχνά στο παγκόσμιο περιβάλλον. Μάλιστα η συχνότητα ανίχνευσης του MTBE συναγωνίζεται άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), που παράγονται και χρησιμοποιούνται σε μεγαλύτερο βάθος χρόνου, ενώ παράλληλα το μίγμα των BTEX βρίσκεται στις πρώτες 10 θέσεις των πιο συχνά εμφανιζόμενων ρύπων παγκοσμίως. Επίσης ένα λιγότερο γνωστό πρόσθετο βενζίνης, το οποίο όμως έχει αρχίσει να χρησιμοποιείται σε μεγάλο βαθμό τα τελευταία χρόνια, το TAME, έχει κάνει ήδη αισθητή την παρουσία του στο παγκόσμιο περιβάλλον και αναμένεται να αποτελέσει εξίσου σημαντικό παράγοντα ρύπανσης μελλοντικά. Η παρουσία των παραπάνω ρύπων στα υδάτινα σώματα, που χρησιμοποιούνται ως δεξαμενές πόσιμου νερού (ποταμοί, λίμνες ή υπόγεια νερά), έχει ξυπνήσει την ανησυχία για τις πιθανές επιπτώσεις στους τελικούς χρήστες και στην υδρόβια ζωή.

Η απομάκρυνση BTEX και MTBE από τα υπόγεια νερά έχει μελετηθεί ευρέως, ωστόσο το TAME λόγω της μικρότερης συχνότητας εμφάνισης του δεν έχει φτάσει σε ικανοποιητικά επίπεδα μελέτης. Διάφορες διεργασίες έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς, συμπεριλαμβανομένης της βιοεξυγίανσης- βιοαποδόμησης, της εξάτμισης, της οξειδωσης, καθώς επίσης και της προσρόφησης.

Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία που μπορεί να εφαρμοστεί είτε in-situ (με χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων) είτε ex-situ. Τα διαπερατά αντιδρώντα φράγματα αποτελούν μια αναπτυσσόμενη τεχνολογία εξυγίανσης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδροφορέων. Τα συστήματα, που βασίζονται σε διαπερατά φράγματα, επιτρέπουν στο υπό εξυγίανση νερό να περάσει διαμέσου συγκεκριμένων υλικών που μπορούν και μειώνουν τη συγκέντρωση των ρύπων,

μέσω διαφόρων μηχανισμών συμπεριλαμβανομένης της προσρόφησης. Τα περισσότερα προσροφητικά υλικά, που χρησιμοποιούνται, είναι υλικά με μεγάλο πορώδες και μεγάλη εξωτερική ειδική επιφάνεια, όπως οι ενεργοί άνθρακες και διάφορα συνθετικά υλικά.

Στην πράξη έχει αποδειχθεί πως οι ποσότητες προσροφητικού υλικού, που απαιτούνται για την πλήρωση των φραγμάτων, είναι πολύ μεγάλες με αποτέλεσμα το έργο πολλές φορές να είναι ασύμφορο οικονομικά. Ο ενεργός άνθρακας είναι ίσως το πιο ευρέως χρησιμοποιημένο προσροφητικό για τις οργανικές ενώσεις, όμως παράλληλα αποτελεί ένα σχετικά ακριβό υλικό και επίσης παρουσιάζει ένα υψηλό κόστος αναγέννησης/επανενεργοποίησης. Επομένως, η έρευνα έχει στραφεί στην εύρεση νέων, κατά προτίμηση φυσικών, άφθονων και φθηνών υλικών για την αντικατάστασή του. Ένα από αυτά τα φυσικά υλικά, το οποίο θα μπορούσε ενδεχομένως να αποτελέσει ικανοποιητικό υποκατάστατο είναι ο λιγνίτης.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι να καθοριστεί η ικανότητα του λιγνίτη ως προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση πετρελαϊκών ρύπων (BTX, MTBE, TAME), από υδατικό διάλυμα, μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου.

2. Περιγραφή Ρύπων

Κατά τη διάρκεια της προηγούμενης δεκαετίας, έγινε σταδιακά εμφανέστερο ότι πρόσθετα της βενζίνης, όπως το MTBE και τα BTEX είναι σχεδόν πανταχού παρόντα στο παγκόσμιο περιβάλλον. Μάλιστα η συχνότητα ανίχνευσης του MTBE συναγωνίζεται άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), που παράγονται και χρησιμοποιούνται εδώ και πολύ περισσότερο καιρό, (Ζαμπετάκης Α.Λ., Μανιός Β.Θ., Καρατζάς Γ., 2005). Από τους 40 πιο διαδεδομένους οργανικούς ρύπους, το μίγμα των BTEX βρίσκεται στις πρώτες 10 θέσεις των πιο συχνά εμφανιζόμενων παγκοσμίως (Βαμβασάκης Ι., 2007). Επίσης το TAME έχει κάνει ήδη αισθητή την παρουσία του και αναμένεται να αποτελέσει εξίσου σημαντικό παράγοντα ρύπανσης. Η παρουσία τους στα υδάτινα σώματα, που χρησιμοποιούνται ως δεξαμενές πόσιμου νερού (ποταμοί, λίμνες ή υπόγεια νερά) έχει ξυπνήσει την ανησυχία για τις πιθανές πηγές τους, την σταθερότητά τους και τις πιθανές δυσμενείς επιπτώσεις (αισθητικές ή τοξικές) στους τελικούς χρήστες και στην υδρόβια ζωή.

2.1 BTEX

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

2.1.1 Βενζόλιο (Benzene)

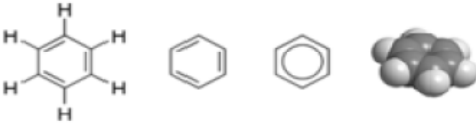
Το βενζόλιο ανήκει στους οργανικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, είναι διάφανο και εύφλεκτο υγρό ενώ έχει χαρακτηριστική οσμή και είναι καρκινογόνο. Το βενζόλιο έχει πάψει να χρησιμοποιείται ως πρόσθετο της βενζίνης και του αργού πετρελαίου, ωστόσο έχει βρει εφαρμογές στην παραγωγή φαρμάκων, πλαστικών και χρωμάτων. (www.wikipedia.org)

Η χρήση του ως aftershave -εξαιτίας του ευχάριστου αρώματός του- και ως συστατικό του πρώτου καφέ χωρίς καφεΐνη, μετά το 1920, σταμάτησε άμεσα λόγω των προφανών παρενεργειών του. Στη συνέχεια χρησιμοποιήθηκε ως πρόσθετο της βενζίνης για την αύξηση του αριθμού των οκτανίων. Ωστόσο η αυξημένη πιθανότητα να μεταφερθεί μέσω του καυσίμου στο υπόγειο νερό, οδήγησε τις Ηνωμένες Πολιτείες, καθώς και την Ευρωπαϊκή Ένωση στη θέσπιση αυστηρότερων νόμων, μειώνοντας τη συγκέντρωση βενζολίου στη βενζίνη στο 1%.

Η πλέον διαδεδομένη χρήση του αφορά στην παραγωγή άλλων χημικών, όπως το στυρένιο, που χρησιμοποιείται στην παραγωγή πλαστικών και άλλων πολυμερών, φαινολών για κόλλες και ρητίνες, καθώς και κυκλοεξανίου, το οποίο χρησιμοποιείται στην παραγωγή νάιλον. Άλλες,

λιγότερο διαδεδομένες χρήσεις του περιλαμβάνουν την παραγωγή ελαστικών, λιπαντικών, χρωμάτων, απορρυπαντικών, φαρμάκων, εκρηκτικών, εντομοκτόνων, καθώς και του καπνού.

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες του βενζολίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 1):

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

Πίνακας 1: Σημαντικές ιδιότητες βενζολίου ,www.wikipedia.org

Η εισπνοή πολύ μεγάλων ποσοτήτων βενζολίου μπορεί να προκαλέσει θάνατο, ενώ σε μικρότερες ποσότητες προκαλεί ζαλάδες, πονοκεφάλους και ταχυκαρδίες. Η κατανάλωση τροφών, που περιέχουν μεγάλες ποσότητες βενζολίου, μπορεί να προκαλέσει εμετούς, υπνηλία και

ενδεχομένως θάνατο. Η χειρότερη επίπτωση εξαιτίας της συνεχούς έκθεσης σε βενζόλιο είναι στο αίμα, αφού μπορεί να προκαλέσει μείωση ερυθρών αιμοσφαιρίων, καθώς επίσης να καταστρέψει το μυελό των οστών και να εξασθενίσει το ανοσοποιητικό σύστημα. Έχουν επίσης καταγραφεί περιπτώσεις διαταραχής του γυναικείου κύκλου, ενώ δεν είναι ακόμα γνωστό αν επηρεάζει τη γονιμότητα ή την εγκυμοσύνη. Πειράματα σε ζώα όμως έδειξαν νεογνά μικρού βάρους καθυστερημένη ανάπτυξη του σκελετού και καταστροφή του μυελού των οστών. Το Υπουργείο Υγείας των Η.Π.Α. κατηγοριοποιεί το βενζόλιο ως καρκινογενές για τον άνθρωπο, αφού η συνεχής έκθεση σε υψηλά επίπεδα στον αέρα μπορεί να προκαλέσει οξεία μυελώδη λευχαιμία. Το μέγιστο επιτρεπτό όριο βενζολίου στο πόσιμο νερό, σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US. Environmental Protection Agency - E.P.A.), είναι 5 $\mu\text{g/L}$, ενώ για τον εισπνεόμενο αέρα το όριο είναι 0,5 ppm για 8ωρη παραμονή στο χώρο, για 40 ώρες την εβδομάδα.

2.1.2 Τολουόλιο

Το τολουόλιο (Toluene), γνωστό και ως μεθυλο-βενζόλιο είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, με χαρακτηριστική οσμή και αδιάλυτο στο νερό. Το τολουόλιο χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης στη βιομηχανία (www.wikipedia.org).

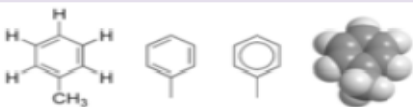
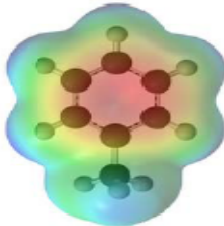
Το όνομά του εμπνεύστηκε ο Jons Jakob Berzelius από το δέντρο που απομονώθηκε η συγκεκριμένη ουσία για πρώτη φορά. Το τολουόλιο αντιδρά ως απλός αρωματικός υδρογονάνθρακας, ως ηλεκτρονιόφιλος αρωματικός υποκαταστάτης. Η μεθυλομάδα είναι περίπου 25 φορές πιο δραστική από το απλό βενζόλιο. Σε περίπτωση θέρμανσής του προκύπτει το δι-νιτρο-τολουόλιο και τελικά το τριο-νιτρο-τολουόλιο (TNT) που αποτελεί εκρηκτική ύλη.

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

Η εισπνοή μικρών ποσοτήτων ατμών τολουολίου μπορεί να μην αποδεικνύεται τοξική, όμως σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί ναυτίες, ενώ συχνή και διαρκής εισπνοή του για μεγάλα χρονικά διαστήματα μπορεί να προκαλέσει μη αναστρέψιμες εγκεφαλικές βλάβες. Το τολουόλιο δεν εισέρχεται στο ανθρώπινο σώμα μόνο μέσω της εισπνοής, αλλά και μέσω της επαφής του ανθρώπου με το έδαφος. Η πολύ μικρή διαλυτότητα του τολουολίου στο νερό επηρεάζει και το μεταβολισμό του στο ανθρώπινο σώμα, αφού δεν μπορεί να εξαχθεί από αυτό μέσω των ούρων ή

των κοπράνων. Έτσι, κατά το μεταβολισμό του, 95% οξειδώνεται σε βενζοϊκή αλκοόλη, ενώ το υπόλοιπο 5% είναι υπεύθυνο για τις σοβαρές βλάβες των κυττάρων. Το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις τολουολίου για το πόσιμο νερό σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US. Environmental Protection Agency - E.P.A.), είναι 0.8 mg/l.

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες του συγκεντρώνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2):

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

Πίνακας 2: Σημαντικές ιδιότητες τολουολίου ,(www.wikipedia.org)

2.1.3 Αιθυλο-βενζόλιο

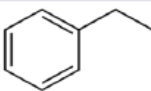
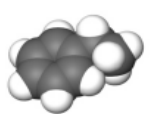
Το αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl benzene), είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, διάφανος, σχετικά αδιάλυτος στο νερό με χαρακτηριστική οσμή, ενώ χρησιμοποιείται κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία. (www.wikipedia.org)

Το αιθυλο-βενζόλιο είναι ένα εύφλεκτο και εκρηκτικό υγρό. Οι ατμοί του είναι βαρύτεροι από τον αέρα, ενώ σε υγρή μορφή, επιπλέει στην επιφάνεια του νερού και μπορεί να προκαλέσει ανάφλεξη και φωτιά. Κατά την έκρηξη μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς καθώς και τοξικά αέρια, ενώ μπορεί να αντιδράσει και με οξειδωτικά υλικά. Είναι διαλυτό στο οινόπνευμα και στους αιθέρες. Εξατμίζεται σε θερμοκρασία δωματίου και καίγεται εύκολα, καθώς επίσης μεταφέρεται εύκολα στον αέρα από το νερό και το έδαφος, ενώ βρίσκεται κυρίως σαν ατμός στον αέρα.

Το αιθυλο-βενζόλιο βρίσκει κυρίως χρήση στην παραγωγή στυρενίου και συνθετικών πολυμερών, καθώς επίσης και σαν διαλύτης, σαν συστατικό της ασφάλτου, συνθετικών ελαστικών, καυσίμων, χρωμάτων, μελανιών και καπνού. Επιπλέον, αποτελεί συστατικό άλλων χημικών, όπως η ακετοφαινόλη, το δι-αιθυλο-βενζόλιο, τα θειικά οξέα του αιθυλο-βενζολίου, όπως και άλφα-μεθυλο-βενζοϊκή αλκοόλη.

Η έκθεση σε αιθυλο-βενζόλιο μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό στα μάτια, το συκώτι και το αναπνευστικό σύστημα. Σε μεγάλες συγκεντρώσεις προκαλούνται ζαλάδες και λιποθυμίες, ενώ σε ακόμη υψηλότερα επίπεδα μπορεί να προκληθεί θάνατος. Καθώς εισπνέεται αέρας που περιέχει αιθυλο-βενζόλιο, αυτό εισέρχεται στο σώμα μέσω των πνευμόνων, ενώ το ίδιο συμβαίνει και μέσω του στομαχίου κατά την κατάποση φαγητού. Στην υγρή φάση, μπορεί να εισέλθει στον οργανισμό μέσω του δέρματος. Το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις αιθυλο-βενζολίου για το πόσιμο νερό σύμφωνα με την Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (US. Environmental Protection Agency - E.P.A.), είναι 0.3 mg/l.

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες του αιθυλο-βενζολίου παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 3):

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

Πίνακας 3: Σημαντικές ιδιότητες αιθυλοβενζολίου ,(www.wikipedia.org)

2.1.4 Ξυλόλια ή Ξυλένια

Με τον όρο ξυλόλια ή ξυλένια (xylenes) περιγράφεται μια ομάδα τριών συστατικών της βενζίνης, η οποία περιλαμβάνει τα όρθο- (ο), μέτα- (m), πάρα- (p) ισομερή του δι-μεθυλο-βενζολίου. Τα γράμματα ο, m, p συμβολίζουν αντίστοιχα το άτομο άνθρακα του μορίου του βενζολίου, στο οποίο συνδέεται το κάθε μεθύλιο (www.wikipedia.org).

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

Τα ξυλόλια είναι διαφανή και εύφλεκτα υγρά με χαρακτηριστική οσμή, τα οποία εμφανίζονται στο πετρέλαιο και στο κάρβουνο, ενώ σχηματίζονται και κατά τη διάρκεια πυρκαγιών σε δάση. Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 4 που ακολουθεί, οι χημικές ιδιότητες από ισομερές σε ισομερές διαφέρουν ελάχιστα.

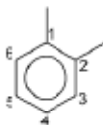
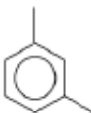
Οι χημικές βιομηχανίες παράγουν ξυλόλια από πετρέλαιο, αφού αποτελούν ένα από τα 30 πρώτα σε παραγωγή χημικά στις Η.Π.Α. και χρησιμοποιούνται ως διαλύτες σε βιομηχανίες εκτύπωσης, ελαστικών και δερμάτων. Πιο συγκεκριμένα, το πάρα-ξυλόλιο συμβάλει στην παραγωγή τετραθαλικού οξέος, το οποίο χρησιμοποιείται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

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

Το ξυλόλιο επηρεάζει κυρίως τον εγκέφαλο, αφού για μικρές περιόδους έκθεσης (έως και 14 μέρες) σε μεγάλο επίπεδο προκαλούνται πονοκέφαλοι, αδυναμία των μυών, ζαλάδες και χάσιμο ισορροπίας. Επίσης είναι υπεύθυνο για ερεθισμούς σε δέρμα, μάτια και αναπνευστικό σύστημα. Πιο συγκεκριμένα φαίνεται να προκαλεί δυσκολία στην αναπνοή, μειωμένες αντιδράσεις, κενά μνήμης, πόνους στο στομάχι και σε πολύ υψηλά επίπεδα τον θάνατο.

Εκτός από την απευθείας έκθεση σε αυτό, ο άνθρωπος μπορεί να επηρεαστεί ερχόμενος σε επαφή με ρυπασμένο -λόγω διαρροών πετρελαϊκών προϊόντων- έδαφος και κατ' επέκταση με ρυπασμένο νερό. Το όριο που έχει θεσπιστεί για συγκεντρώσεις ξυλολίου για το πόσιμο νερό είναι 0.6 mg/l.

Οι πιο σημαντικές ιδιότητες των ξυλενίων συγκεντρώνονται στον ακόλουθο πίνακα (Πίνακας 4):

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

Πίνακας 4: Σημαντικές ιδιότητες ξυλενίων ,www.wikipedia.org

2.2 MTBE

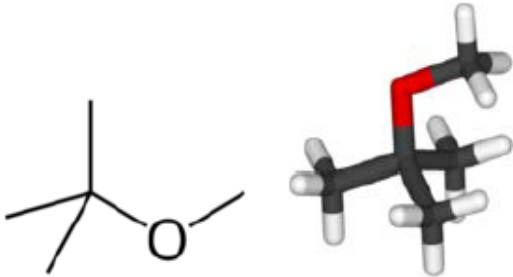
Ο MTBE (Methyl Tert-Butyl Ether) αποτελεί ένα ευδιάλυτο χημικό συστατικό, το οποίο παράγεται από τη χημική αντίδραση της μεθανόλης και του ισοβουτυλενίου και χρησιμοποιείται κυρίως σαν πρόσθετο οξυγόνου καυσίμων μηχανών εσωτερικής καύσης. Στην οργανική χημεία συναντάται ως φτηνός διαλύτης με ιδιότητες παραπλήσιες του δι-αιθυλ-αιθέρα, αλλά με υψηλότερο σημείο βρασμού και μικρότερη διαλυτότητα στο νερό.(www.wikipedia.org)

Το MTBE χρησιμοποιήθηκε στις Η.Π.Α. ως πρόσθετο στη βενζίνη από το 1979, όταν και αντικατέστησε τον τετρααιθυλικό μόλυβδο, προκειμένου να προσθέσει επιπλέον οκτάνια και να αποτραπούν ζημιές στους κινητήρες. Το 1992 άρχισε να χρησιμοποιείται εντατικότερα, όμως το 1999 για πρώτη φορά απαγορεύτηκε εξαιτίας κατηγοριών για προκλήσεις προβλημάτων υγείας. Η πρώτη παρατήρηση υψηλών συγκεντρώσεων MTBE έγινε το 1995 στην Santa Monica και στον έλεγχο που ακολούθησε βρέθηκαν δεκάδες χιλιάδων περιοχές επιβαρυμένες από το ρύπο αυτό.

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

Ο κύριος περιβαλλοντικός κίνδυνος από MTBE είναι ότι δίνει στο νερό μια δυσάρεστη γεύση ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις και μπορεί έτσι εύκολα να καταστήσει μεγάλες ποσότητες υπόγειων υδάτων μη-πόσιμες. Το MTBE εισέρχεται συχνά στους υδροφορείς, λόγω διαρροής από υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης βενζίνης. Παρόλο που τώρα, οι υπόγειες δεξαμενές αποθήκευσης είναι πολύ καλύτερα κατασκευασμένες απ' ό,τι στη δεκαετία του '80, οι τυχαίες απελευθερώσεις-διαρροές πραγματοποιούνται ακόμα, λόγω του πολύ μεγάλου αριθμού υπόγειων δεξαμενών αποθήκευσης βενζίνης. Η υψηλή διαλυτότητα (Πίνακας 5) και η εμμονή του MTBE αποτελούν αιτία ώστε να κυκλοφορεί πιο γρήγορα και πιο μακριά από πολλά άλλα συστατικά της βενζίνης, όταν κυκλοφορεί στον υδροφόρο ορίζοντα.

Η Αμερικάνικη Υπηρεσία Προστασίας του Περιβάλλοντος, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι, τα διαθέσιμα στοιχεία δεν επαρκούν για την ποσοτικοποίηση των κινδύνων για την υγεία του MTBE, σε χαμηλά επίπεδα έκθεσης και σε πόσιμο νερό, αλλά ότι τα στοιχεία οδηγούν στο συμπέρασμα ότι το MTBE είναι ένα πιθανό καρκινογόνο για τον άνθρωπο, σε υψηλές δόσεις.

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

Πίνακας 5: Σημαντικές ιδιότητες MTBE ,(www.wikipedea.org)

2.3 TAME

Ο TAME (tert -Amyl Methyl Ether) αποτελεί μια άχρωμη πτητική ουσία, χαμηλού ιξώδους, η οποία βρίσκεται σε υγρή κατάσταση σε θερμοκρασία δωματίου και έχει χαρακτηριστική οσμή αιθέρα. Το σημείο βρασμού της είναι 86° C και το σημείο τήξης -80° C. Το TAME είναι μια εύφλεκτη ουσία και μπορεί να σχηματίσει εκρηκτικό μίγμα με τον αέρα. Είναι ελαφρώς διαλυτή

στο νερό και σημαντικά ευδιάλυτη στους αιθέρες και την αλκοόλη καθώς και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, συμπεριλαμβανομένων των υδρογονανθράκων. Το TAME είναι ένας αιθέρας που περιέχει ένα άτομο οξυγόνου συνδεδεμένο με δύο άτομα άνθρακα εκ των οποίων το ένα αποτελεί μέρος ενός μεθυλίου και το δεύτερο αποτελεί το κεντρικό άτομο μιας τετραμυλομάδας. Ο TAME μπορεί να παρασκευαστεί μέσω της αντίδρασης ισοαμυλενίων με μικτή αλυσίδα C5, παρουσία ενός όξινου καταλύτη. Οι μεγαλύτερες ποσότητες που παράγονται ανά τον κόσμο χρησιμοποιούνται ως πρόσθετο της βενζίνης με στόχο την αύξηση του αριθμού των οκτανίων, την αντικατάσταση του μολύβδου και την αύξηση του περιεχόμενου οξυγόνου στη βενζίνη. Είναι γνωστό ότι ο TAME στα καύσιμα προκαλεί μείωση των πτητικών οργανικών ενώσεων εκτός από την φορμαλδεΐδη. Επιπλέον ο TAME χρησιμοποιείται ως διαλύτης σε τεχνικές χρωματογραφίας ενώ χρησιμοποιείται και ως μέσο απομάκρυνσης της παραφίνης είτε μόνο του, είτε σε συνδυασμό με άλλους διαλύτες (www.chemicaland21.com).

Χημικός τύπος	$C_2H_5C(CH_3)_2OCH_3$
Μοριακό βάρος	102,18 g/mol
Εμφάνιση	Άχρωμο υγρό
Σημείο τήξης	-80°C
Σημείο βρασμού	86°C
Ειδικό βάρος	0,764
Διαλυτότητα στο νερό	12 g / L (20°C)
Σημείο ανάφλεξης	-11°C

Πίνακας 5: Σημαντικές ιδιότητες TAME ,(www.chemicaland21.com)

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

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

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

Σε κάποιες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί για το TAME έχει διερευνηθεί η δυνατότητα χημικής αποικοδόμησης του με οζονοποίηση, η προσρόφηση καθώς και η βιοαποικοδόμηση του σε αερόβιες συνθήκες. Ωστόσο οι μελέτες αυτές είναι μεμονωμένες και δεν είναι εφικτό να δοθεί για την ώρα μια πλήρης και αντιπροσωπευτική εικόνα για την αντιμετώπιση περιπτώσεων ρύπανσης από TAME.

2.4 Δυνατότητες προσρόφησης ρύπων

Η αφαίρεση **BTEX** από τα υπόγεια νερά έχει μελετηθεί ευρέως και διάφορες διεργασίες έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς, συμπεριλαμβανομένης της βιοαποδόμησης, της εξάτμισης, της οξειδωσης, καθώς επίσης και της προσρόφησης. Στην πράξη, η εφαρμογή αυτών των διεργασιών απομάκρυνσης των ρύπων, σε μεγάλη κλίμακα, παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα αλλά και κάποια μειονεκτήματα. Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί το γεγονός πως διάφορες μελέτες υποδεικνύουν την ανταγωνιστική συμπεριφορά των επιμέρους συστατικών BTEX κατά την προσπάθεια ανάκτησής του από το νερό (Jo, Rene, Kim και Park, 2007).

Αξίζει να σημειωθούν κάποιες μελέτες που είχαν ως στόχο την αντιμετώπιση περιπτώσεων ρύπανσης με BTEX, όπως για παράδειγμα η διερεύνηση της χρήσης βιολογικού φίλτρου με *Raecilomyces variotti* (Ines Garcia-Pena, Irmene Ortiz, Sergio Hernandez και Sergio Revah , 2008), η χρήση του οξειδωμένου λιγνίτη (oxyhumolite) (Vesela L., Nemecek J., Siglova M. και Kubal M.) και η διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας υπολειμμάτων φυτικής προέλευσης όπως μίσχος

βαμβακιού, κουκούτσι ροδάκινου, κέλυφος αμυγδάλου και κουκούτσι ελιάς (A.A.M. Daifullah και B.S. Girgis, 2002).

Η αντιμετώπιση της ρύπανσης υπογείων υδάτων από **MTBE** έχει αποδειχθεί αρκετά δύσκολη εξαιτίας της υδρόφιλης φύσης του ρύπου, της χαμηλής σταθεράς του Henry και της μικρής συγγένειας με τα κοινά προσροφητικά. Η φυσική βιοαποδόμηση του ρύπου επιφέρει αποτελέσματα μόνο κάτω από συγκεκριμένες συνθήκες (pH 5,5 και πλούσιο οργανικά έδαφος). Μία μεγάλη γκάμα τεχνικών εξυγίανσης έχουν εφαρμοστεί όπως π.χ. η εκχύση με αέρα (air stripping), η οξείδωση, η χρήση μεμβρανών και η φυτοεξυγίανση. Ωστόσο, για την επιτυχή εφαρμογή των διεργασιών αυτών είναι απαραίτητο να γίνει μία οικονομική ανάλυση και μία ανάλογη μελέτη εφαρμοσιμότητας και λειτουργικότητας της κάθε μεθόδου στο εκάστοτε πεδίο (Stefan, 2006).

Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία, που μπορεί να εφαρμοστεί, είτε in-situ (με χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων), είτε ex-situ. Είναι σχετικά απλή (έναντι άλλων) και μπορεί να επιτύχει αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις απομάκρυνσης.

Ο ενεργός άνθρακας είναι ίσως το πιο ευρέως χρησιμοποιημένο προσροφητικό για τις οργανικές ενώσεις. Ωστόσο είναι ένα σχετικά ακριβό υλικό και έχει επίσης υψηλό κόστος αναγέννησης/επανενεργοποίησης. Επομένως, η έρευνα έχει στραφεί στην εύρεση νέων, κατά προτίμηση φυσικών, άφθονων και φτηνών υλικών για την αντικατάστασή του.

Στην προσπάθεια αυτή της αντικατάστασης του ενεργού άνθρακα και κατ' επέκταση στην προσπάθεια βελτίωσης της αντιμετώπισης των περιπτώσεων ρύπανσης του εδάφους ή των υπογείων νερών και στη συνέχεια του πόσιμου νερού από το MTBE -τόσο ως προς την απόδοση όσο και ως προς το κόστος- έχουν γίνει διάφορες μελέτες, ορισμένες από τις οποίες παρουσιάζονται παρακάτω:

✚ Το 2006, στη Μασαχουσέτη, οι A.Ozgun Yazardin και Robert W. Thompson πραγματοποίησαν πειράματα προσρόφησης καθαρού MTBE σε **πυριτικό ζεόλιθο, μοντερνίτη και ζεόλιθο-β**, με διαφορετικά φορτία Na⁺, σε θερμοκρασία δωματίου. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι παρόλο που τα τρία προσροφητικά μέσα είχαν παρόμοιο πορώδες, η διάταξη των πόρων του ζεόλιθου-β επέφερε σημαντική διαφοροποίηση στην ποσότητα του προσροφημένου MTBE. Παρατηρήθηκε επιπλέον ότι η ποσότητα του Na⁺ δεν διαδραμάτισε σπουδαίο ρόλο στην προσροφητική ικανότητα των τριών υλικών, εκτός από την περίπτωση πολύ χαμηλών πιέσεων στο ζεόλιθο β.

✚ Το 2006, οι Hsing-Lung Lien και Wei-Xian Zhang εξέτασαν την δυνατότητα απομάκρυνσης του MTBE που υπήρχε στο νερό, χρησιμοποιώντας το **Nafion** ως προσροφητικό μέσο, ένα στερεό οργανικό πολυμερές. Η προσρόφηση πραγματοποιήθηκε σε Batch αντιδραστήρα

και κατά τη διάρκεια του πειράματος εξακριβώθηκε μετατροπή του MtBE σε tert-butyl alcohol (TBA), ακετόνη, ισοβουτένιο και πιθανώς μεθανόλη. Η χημική σταθερότητα και η αδιαλυτότητα του Nafion στο νερό το ανάγουν σε υποσχόμενο προσροφητικό μέσο.

- ✚ Το 2002, στο Los Angeles, οι T.Shih , Medhi Wangraichitr και Mel Suffet αξιολόγησαν σπυρωτούς ενεργούς άνθρακες ως προς την προσροφητική τους ικανότητα, για την απομάκρυνση MTBE από υπόγεια και επιφανειακά νερά, πραγματοποιώντας πειράματα στήλης, μικρής κλίμακας. Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν για συγκεντρώσεις MTBE από 20 έως 2000μg/L ,με ή χωρίς την παρουσία άλλων ρύπων (TBA,BENZENE,TOLUENE,P-XYLENE). Τα αποτελέσματα στα οποία κατέληξαν περιλαμβάνουν την ανταγωνιστική συμπεριφορά του MTBE με τους άλλους ρύπους καθώς και με την οργανική ύλη του επιφανειακού νερού.
- ✚ Το 2007, στη Β.Καρολίνα, οι Alfred Rossner και Detlef Knappe μελέτησαν εναλλακτικά υλικά ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση του MTBE από το νερό. Συγκεκριμένα εξέτασαν τον **πυριτικό ζεόλιθο, το ανθρακικό ρετσίι και τον σπυρωτό ενεργό άνθρακα από κέλυφος καρύδας**. Πραγματοποίησαν πειράματα με υπερκάθαρο νερό και νερό ποταμών σε μικρής κλίμακας στήλες ώστε να εξετάσουν τις παραμέτρους που χαρακτηρίζουν την κινητική της προσρόφησης και την ισορροπία, καθώς και για να προσδιορίσουν την επίδραση της οργανικής ύλης. Ο πυριτικός ζεόλιθος και το ανθρακικό ρετσίι παρουσίασαν υψηλότερα επίπεδα προσρόφησης από σπυρωτό ενεργό άνθρακα. Συγκριτικά, σε ότι αφορά το χρόνο ζωής, την επίδραση από την οργανική ύλη καθώς και την ενέργεια που απαιτείται για την επανενεργοποίηση, ο πυριτικός ζεόλιθος εμφανίστηκε να υπερτερεί έναντι των υπολοίπων.
- ✚ Το 2005, στη Γερμανία, οι Erping Bi, Stefan B., Haderlein, Torsten C. Schmidt εξέτασαν την προσροφητική ικανότητα τεσσάρων συνθετικών μέσων για την απομάκρυνση MTBE και TBA. Η κατάταξη στην οποία κατέληξαν με βάση την απόδοση ήταν η εξής: **Ambersorb 563> Optipore L493> Amberlite XAD4> Amberlite XAD** , ενώ σε όλες τις περιπτώσεις η προσρόφηση του MTBE ήταν μεγαλύτερη σε σχέση με αυτήν του TBA. Παράλληλα αποδείχθηκε ότι το o-xylene λειτουργεί ανταγωνιστικά και κερδίζει έδαφος έναντι των παραπάνω ουσιών.
- ✚ Το 2005, στην Ταϊβάν, οι Hsu-Wen Hung, Tsai-Fuh Lin μελέτησαν δύο συνθετικά μέσα και ένα **ζεόλιθο** ως προσροφητές για το MTBE. Η ισόθερμη του Freundlich αποδείχθηκε να περιγράφει ικανοποιητικά την καμπύλη προσρόφησης σε όλες τις περιπτώσεις που χρησιμοποιήθηκε απιονισμένο νερό καθώς και φυσικό. Οι **Ambersorb 563 και 572** φάνηκαν να έχουν διπλάσια προσροφητική ικανότητα σε σχέση με το μοντερνίτη. Ωστόσο στις ρητίνες παρουσιάστηκε ανταγωνιστική συμπεριφορά της οργανικής ύλης και του MTBE, ενώ κάτι τέτοιο δεν συνέβη στην περίπτωση του μοντερνίτη.

- ✚ Το 2003, οι Sutherland J. , Adams C. και Kekobad J. ερεύνησαν την αντιμετώπιση του MTBE σε πέντε περιπτώσεις υπόγειων υδροφορέων με σημαντικές διαφοροποιήσεις στα ποιοτικά χαρακτηριστικά νερού. Εμφύσηση με αέρα, προσρόφηση σε ενεργό άνθρακα και O_3/H_2O_2 και UV/H_2O_2 οξείδωση ήταν οι μέθοδοι που εξετάστηκαν και συγκρίθηκαν σε μια μικρή πιλοτική κινητή μονάδα υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες. Η εμφύσηση με αέρα φάνηκε να απαιτεί το μικρότερο κόστος στις υψηλότερες ροές (3800L/min), ενώ στις μικρότερες ροές (38L/min) η οξείδωση εξασφάλισε το μικρότερο κόστος επεξεργασίας στις τέσσερις από τις πέντε περιπτώσεις-με ιδανικότερο pH ίσο με 7 έναντι του 9. Τέλος βασικό συμπέρασμα αποτέλεσε ότι ο ενεργός άνθρακας αποδείχθηκε η ακριβότερη μέθοδος επεξεργασίας στις περισσότερες περιπτώσεις.
- ✚ Το 2007 οι Jia Lu, Fang Xu και Weimin Cai , στην Κίνα χρησιμοποίησαν επιτυχώς **νανο-ζεολιθικά συνθετικά** για την απομάκρυνση MTBE από σύστημα ύδρευσης με προσρόφηση σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, με την ισόθερνη Langmuir να προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Αξίζει να σημειωθεί ότι η q_{max} που μετρήθηκε πειραματικά ήταν ίση με 92551 $\mu g/g$.
- ✚ Το 1999 στην Ιταλία, οι M. Annesisi, F.Gironi και B. Monticelli εξέτασαν την προσροφητική ικανότητα της **ρητίνης Amberlite** σε MTBE και TBA, υπό διάφορες συνθήκες, με τη διεξαγωγή πειραμάτων batch και στήλης. Τα πειραματικά δεδομένα προσομοιάστηκαν καλύτερα με την ισόθερμη Freundlich ενώ και σε αυτήν την περίπτωση εμφανίστηκε ανταγωνιστική συμπεριφορά μεταξύ των TBA και MTBE.
- ✚ Το 2005 ,στη Β.Καρολίνα, οι Patricia Quinlivan, Lei Li, Detlef Knappe, εξέτασαν την επίδραση που είχαν διάφορες **χημικές επεξεργασίες** όσον αφορά στην προσροφητική ικανότητα του **ενεργού άνθρακα** σε MTBE, TCE και οργανική ύλη. Οι επεξεργασίες στις οποίες υπεβλήθη ο ενεργός άνθρακας ήταν: πλύση με οξύ, οξείδωση, επεξεργασία με υδρογόνο και τέλος με αμμωνία. Τα συμπεράσματα στα οποία κατέληξαν είναι ότι η επεξεργασία του ενεργού άνθρακα δεν φάνηκε να επηρεάζει τα ποσοστά μείωσης της προσρόφησης των MTBE και TCE λόγω της ανταγωνιστικής συμπεριφοράς της οργανικής ύλης. Παράλληλα διαπιστώθηκε ότι οι υδρόφοβοι άνθρακες ήταν πιο αποτελεσματικοί για την προσρόφηση των MTBE και TCE από ότι οι υδρόφιλοι αφού στη δεύτερη περίπτωση παρενέβαινε η οργανική ύλη.
- ✚ Το 2005 οι H.-W. Hung, T.-F. Lin, C.Baus, F.Sacher και H-J Brauch διερεύνησαν την προσρόφηση MTBE σε τρεις ενεργούς άνθρακες προερχόμενους από **γαιάνθρακα**, ένα ενεργό άνθρακα από **κέλυφος καρύδας** και δύο **ζεόλιθους**. Ένα από τα συμπεράσματα της έρευνας αυτής ήταν ότι στην περίπτωση του ενός ζεόλιθου και συγκεκριμένα του μοντερνίτη εμφανίστηκε μια αρκετά αργή κινητική στο φυσικό νερό πιθανότατα εξαιτίας

της παρέμβασης της οργανικής ύλης στο πορώδες και στην παρεμπόδιση της προσρόφησης του MTBE.

- ✚ Το 2000, οι S.Davis και S.Powers μελέτησαν **συνθετικές ρητίνες, πορώδη άνθρακα από γραφίτη, διοξείδιο του πυριτίου (C18 silicas) και ακρυλικές ρητίνες**, ενώ για τις συγκρίσεις χρησιμοποιήθηκε ενεργός άνθρακας. Τα πειράματα έδειξαν πως οι ρητίνες και ο πορώδης άνθρακας από γραφίτη είναι πιο αποτελεσματικά από τον ενεργό άνθρακα, ωστόσο η εφαρμογή του άνθρακα από γραφίτη σε πόσιμο νερό δεν ενδείκνυται. Επίσης, οι συνθετικές ανθρακούχες ρητίνες εμφάνισαν τρεις έως πέντε φορές μεγαλύτερη προσροφητική ικανότητα έναντι του ενεργού άνθρακα, σε συγκέντρωση MTBE ίση με 1mg/L.
- ✚ Το 2000, ο Michael Anderson, στην Καλιφόρνια, επέλεξε **ζεόλιθους** με υψηλή αναλογία $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και απέδειξε ότι αποτελούν ικανά προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση των ρύπων MTBE και TCE από το νερό, με δυνατότητες που ξεπερνούν εκείνες του ενεργού άνθρακα. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι η περίπτωση του μοντερνίτη, ο οποίος σε συγκέντρωση MTBE ίση με 100μg/L προσρόφησε δεκαπλάσια ποσότητα ρύπου σε σχέση με τους ενεργούς άνθρακες που δοκιμάστηκαν. Επιπλέον τονίζεται στη μελέτη αυτή ότι οι αναλογίες $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ και το μέγεθος των πόρων του ζεόλιθου είναι οι κύριοι παράγοντες που ρυθμίζουν την προσροφητική ικανότητά του.
- ✚ Το 2005, οι L.Yu, C.Adams και D.Ludlow μελέτησαν την προσρόφηση αρκετών πρόσθετων καυσίμων σε δύο **ασφαλτούχους άνθρακες**: Calgon F400 και F600. Οι σχετικές προσροφητικές ικανότητες των ρύπων είχαν ως εξής: DIPE(diisopropyl ether)> TAME (tert-amyl methyl ether) > ETBE (ethyl tert-butyl ether) > MTBE > TBA (tert butyl alcohol) , EtOH (ethanol).
- ✚ Το 2007 οι Hornig, Northcott, Snape και Stevens μελέτησαν διάφορα προσροφητικά υλικά (**άμμο, ενεργό άνθρακα και τροποποιημένο ζεόλιθο**) για την απομάκρυνση υδρογονανθράκων από ρυπασμένα ύδατα σε ψυχρές περιοχές και κατέληξαν στο συμπέρασμα πως ο ενεργός άνθρακας έχει μεγάλη χημική συγγένεια με το τολουόλιο και το ξυλένιο με συνέπεια να τα προσροφά με μεγαλύτερη ευκολία από τα άλλα δύο υλικά.

3. Προσρόφηση (Adsorption)

Προσρόφηση ονομάζεται η διεργασία της συσσώρευσης συστατικών, που βρίσκονται σε υγρή ή αέρια φάση, πάνω σε μια κατάλληλη διεπιφάνεια. Η προσρόφηση αποτελεί δηλαδή μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται στην υγρή ή αέρια φάση μεταφέρεται στη στερεή φάση. Η προσροφούμενη ουσία (absorbate) είναι η ουσία που μεταφέρεται από την υγρή-αέρια φάση στη διεπιφάνεια. Το προσροφητικό μέσο (absorbent) είναι η στερεή, υγρή, ή αέρια φάση πάνω στην οποία συσσωρεύεται η προσροφούμενη ουσία. Παρακάτω παρουσιάζεται αναλυτικά η περίπτωση της προσρόφησης σε διεπιφάνεια υγρού-στερεού (Metcalf & Eddy, 2003).

3.1 Τύποι Προσροφητικών Μέσων

Οι βασικοί τύποι των προσροφητικών μέσων περιλαμβάνουν τον ενεργό άνθρακα, τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο. Ωστόσο τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο χρησιμοποιούνται σπάνια για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, λόγω του υψηλού τους κόστους.

3.2 Χαρακτηριστικά Προσροφητικών Μέσων

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των στερεών προσροφητικών μέσων είναι:

- α) ο εξαιρετικά μεγάλος λόγος της ειδικής επιφάνειας προς τον όγκο και
- β) η εκλεκτική συγγένεια για ορισμένα συστατικά στην υγρή φάση.

3.3 Βασικές Αρχές της Προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης πραγματοποιείται σε τέσσερα περίπου διακριτά στάδια:

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

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

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

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

Η προσρόφηση αφορά στην προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης, (Snoeyink and Summers, 1999). Η προσρόφηση μπορεί να λάβει χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους και υπομικροπόρους (submicropores), αλλά η ειδική επιφάνεια των μακρο- και μεσοπόρων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων και των υπομικροπόρων και το ποσοστό του υλικού, που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους, συνήθως θεωρείται αμελητέο (Metcalf & Eddy, 2003).

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν (Crittenden, 1999):

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

Η προσρόφηση μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες:

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

Για τα περισσότερα συστήματα, που συναντώνται στο νερό, η προσρόφηση προκαλείται από τον συνδυασμό των παραπάνω διεργασιών. Επειδή η διαφοροποίηση μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης είναι δύσκολη, ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τη κατακράτηση του οργανικού υλικού στο προσροφητικό μέσο.

Το φαινόμενο της προσρόφησης είναι αυθόρμητο και συνοδεύεται από έκλυση θερμότητας που ονομάζεται θερμότητα ρόφησης. Από θερμοδυναμική δηλαδή άποψη, η προσρόφηση αποτελεί εξώθερμο φαινόμενο και όπως είναι γνωστό, κάθε εξώθερμο φαινόμενο ευνοείται από την ελάττωση της θερμοκρασίας (Γιαννακουδάκης, 2000).

Επειδή η διεργασία της προσρόφησης λαμβάνει χώρα με μια σειρά σταδίων, το βραδύτερο στάδιο ορίζεται ως το ελέγχον στάδιο του ρυθμού προσρόφησης. Γενικά, αν η φυσική προσρόφηση είναι η κύρια διεργασία της προσρόφησης, το ελέγχον στάδιο του ρυθμού θα είναι ένα από τα στάδια μεταφοράς μέσω διάχυσης, δεδομένου ότι η ταχύτητα της φυσικής προσρόφησης είναι μεγάλη. Όταν η κύρια μέθοδος της προσρόφησης είναι η χημική προσρόφηση, έχει παρατηρηθεί ότι το ελέγχον στάδιο της ταχύτητας είναι η προσρόφηση (Metcalf & Eddy, 2003).

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

3.4 Ανάπτυξη των Ισόθερμων Προσρόφησης

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας, που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά, την συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας και τη θερμοκρασία. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας αποτελούν η διαλυτότητα, η μοριακή δομή, το μοριακό βάρος, η πολικότητα και ο βαθμός κορεσμού των υδρογονανθράκων. Γενικά, η ποσότητα της ουσίας που προσροφάται, προσδιορίζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε μια σταθερή θερμοκρασία και η τελική συνάρτηση καλείται ισόθερμη προσρόφησης (Metcalf & Eddy, 2003). Οι ισόθερμες προσρόφησης αναπτύσσονται τοποθετώντας διαφορετικές ποσότητες προσροφητικού υλικού σε έναν σταθερό όγκο υγρού, όπου υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα προσροφημένης ουσίας. Τυπικά χρησιμοποιούνται πάνω από δέκα δοχεία και απαιτείται σημαντικός χρόνος, έτσι ώστε τα δείγματα να φθάσουν σε ισορροπία. Στο τέλος της περιόδου δοκιμής προσδιορίζεται η προσροφημένη ουσία που

παρέμεινε στο υδατικό διάλυμα. Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την ισορροπία υπολογίζεται μέσω της εξίσωσης:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

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

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

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

V = ο όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα (L)

m = η μάζα του προσροφητικού μέσου (g)

Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο, που υπολογίστηκε από την παραπάνω εξίσωση, στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης όπως περιγράφεται παρακάτω.

3.4.1 Η Ισόθερμη του Freundlich

Οι εξισώσεις οι οποίες χρησιμοποιούνται συνήθως για να περιγράψουν τα πειραματικά δεδομένα ισόθερμων προσρόφησης έχουν αναπτυχθεί από τους Freundlich, Langmuir και από τους Brunauer, Emmet and Teller (ισόθερμη BET) (Shaw, 1966). Από αυτές τις τρεις εξισώσεις, η ισόθερμη του Freundlich χρησιμοποιείται πιο συχνά για να περιγράψει τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης σε ενεργό άνθρακα. Η ισόθερμη Freundlich προέκυψε εμπειρικά το 1912 και ορίζεται ως εξής:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n}$$

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

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

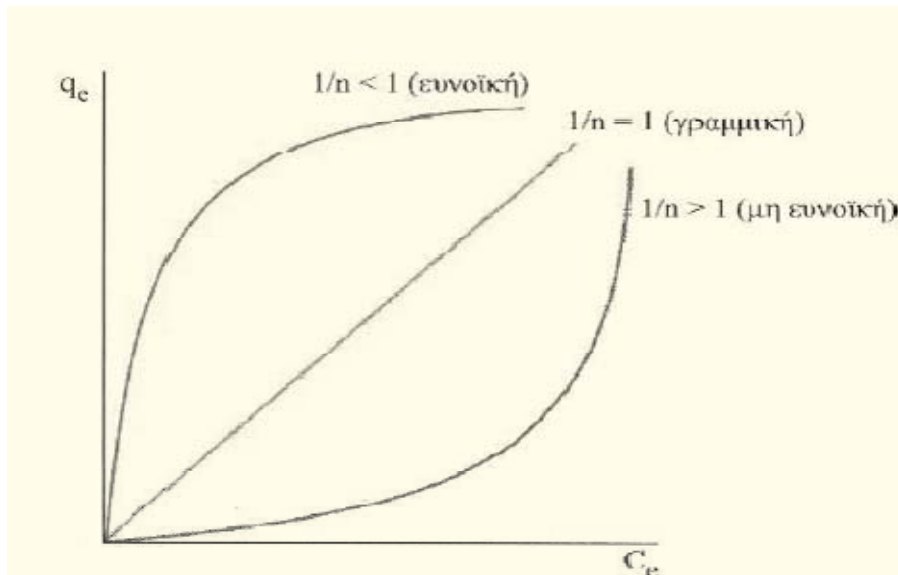
C_e = η συγκέντρωση ισορροπίας της προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση μετά την προσρόφηση, (mg/L)

$1/n$ = η παράμετρος έντασης του Freundlich

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

- Αν $1/n \rightarrow 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή

- Αν $1/n = 1$, η ισόθερμη είναι γραμμική
- Αν $1/n < 1$, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν $1/n > 1$, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή



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

$$\log\left(\frac{x}{m}\right) = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e$$

Η διασπορά των τιμών του παράγοντα χωρητικότητας Freundlich είναι εξαιρετικά μεγάλη για τις διαφορετικές ενώσεις (π.χ. 14000 για το PCB έως $6.8 \cdot 10^{-5}$ για την N-διμεθυλονιτροζαμίνη). Λόγω του εύρους της διασποράς, ο παράγοντας χωρητικότητας του Freundlich πρέπει να προσδιορίζεται για κάθε νέα ένωση (Metcalf & Eddy, 2003).

3.4.2 Η Ισόθερμη του Langmuir

Η ισόθερμη του Langmuir προέκυψε από θεωρητική προσέγγιση και ορίζεται ως:

$$\frac{x}{m} = \frac{abC_e}{1+bC_e}$$

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

a, b = εμπειρικές σταθερές

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

Η ισόθερμη του Langmuir αναπτύχθηκε υποθέτοντας ότι:

1) υπάρχει πρόσβαση σε έναν σταθερό αριθμό θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και όλες οι θέσεις έχουν την ίδια ενέργεια και

2) η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή.

Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός της προσρόφησης των μορίων πάνω στην επιφάνεια είναι ίδιος με τον ρυθμό της εκρόφησης των μορίων από την επιφάνεια. Η ταχύτητα με την οποία προχωρά η προσρόφηση είναι ανάλογη της ωθούσας δύναμης, η οποία είναι η διαφορά ανάμεσα στην ποσότητα που προσροφήθηκε σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση και στην ποσότητα, που μπορεί να προσροφηθεί σε αυτή τη συγκέντρωση. Στη συγκέντρωση ισορροπίας η διαφορά αυτή είναι μηδενική, (Metcalf & Eddy, 2003).

Η συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με την εξίσωση Langmuir δεν σημαίνει ότι οι προηγούμενες υποθέσεις ισχύουν για το συγκεκριμένο σύστημα, που μελετάται, διότι οι αποκλίσεις από τις υποθέσεις μπορεί να αλληλοαναιρούνται. Οι σταθερές της ισόθερμης Langmuir μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του $C_e/(x/m)$ ως προς C_e χρησιμοποιώντας την

$$x/m = \frac{abC_e}{1+bC_e}$$

με τη μορφή

$$\frac{C_e}{(x/m)} = \frac{1}{ab} + \frac{1}{a} C_e$$

3.4.3 Η Γραμμική Προσρόφηση

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

$$\frac{x}{m} = K_d C_e$$

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

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

C_e = η συγκέντρωση ισορροπίας της

Είναι λοιπόν σαφές, ότι η γραμμική ισόθερμη δεν είναι τίποτα άλλο από μια υποπερίπτωση της ισόθερμης Freundlich, όπου η παράμετρος έντασης του Freundlich $1/n = 1$, αφού από την

$x/m = K_f C_e^{1/n}$ για $1/n = 1$ έχουμε:

$$\frac{x}{m} = K_f C_e^{1/n} \rightarrow \frac{x}{m} = K_d C_e$$

3.5 Προσρόφηση Μιγμάτων

Κατά την εφαρμογή της προσρόφησης στην επεξεργασία των υγρών αποβλήτων λαμβάνει πάντα χώρα προσρόφηση μιγμάτων οργανικών ενώσεων. Τυπικά, παρουσιάζεται μείωση στη χωρητικότητα προσρόφησης για οποιαδήποτε ένωση σε διάλυμα πολλών συστατικών, αλλά η ολική χωρητικότητα προσρόφησης του προσροφητικού μέσου μπορεί να είναι μεγαλύτερη από την χωρητικότητα προσρόφησης για μία ένωση. Ο βαθμός της παρεμπόδισης, λόγω των ανταγωνιστικών ενώσεων, σχετίζεται με το μέγεθος των μορίων που προσροφούνται, τη συγγένεια προσρόφησης και τις ανοιγμένες συγκεντρώσεις τους (Metcalf & Eddy, 2003).

3.6 Κινητική της προσρόφησης

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

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V$$

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

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

m: η μάζα του ξηρού προσροφητικού (kg)

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

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

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t)$$

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

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

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

Ενσωματώνοντας στην προηγούμενη εξίσωση τις οριακές συνθήκες $t = 0$ σε $t = t$ και $q_t = 0$ σε $q_t = q_t$ παίρνουμε (Shawabkeh and Tununji, 2003, Al-Qodah et al., 2007, Daifullah and Girgis, 2003)

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t$$

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

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

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

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

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

Ενσωματώνοντας στην προηγούμενη εξίσωση τις οριακές συνθήκες $t = 0$ σε $t = t$ και $q_t = 0$ σε $q_t = q_t$ παίρνουμε (Al-Qodah et al., 2007, Tsai et al., 2005, 2006):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 t$$

η οποία μπορεί να επαναδιατυπωθεί για να έχει γραμμική μορφή:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 K_2} + \frac{1}{q_e} t$$

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

Τέλος, το τρίτο κινητικό μοντέλο που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι το 'intraparticle μοντέλο διάχυσης', το οποίο μπορεί να εκφραστεί με την ακόλουθη εξίσωση (Al-Ghouti et al., 2005, Al-Qodah et al., 2007):

$$q_t = x_i + K_p t^{1/2}$$

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

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

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

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

4. Λιγνίτης

4.1 Γενικές πληροφορίες γαιανθράκων

Ο όρος **γαιάνθρακες** αναφέρεται σε έναν μεγάλο αριθμό στερεών οργανικών ορυκτών με πολύ διαφορετική σύσταση και ιδιότητες. Αποτελούν μία από τις σημαντικότερες πηγές άνθρακα στον κόσμο και βασική πηγή ενέργειας. Απαντούν σε στρωματοειδείς αποθέσεις, συχνά σε μεγάλα βάθη και έχουν χρώμα μαύρο ή γενικά σκούρο. Οι γαιάνθρακες είναι προϊόντα μερικής αποσύνθεσης ενταφιασμένης βλάστησης κάτω από αναερόβιες συνθήκες. Η αρχική φυτική ύλη συσσωρεύεται και αποτίθεται σε ιζηματογενείς λεκάνες, όπου με την επίδραση βραδέων βιοχημικών και γεωχημικών διεργασιών μετατρέπεται σταδιακά σε γαιάνθρακα. Η μετατροπή της και ο εμπλουτισμός της σε άνθρακα ονομάζεται **ενανθράκωση**. Στο μικροσκόπιο έχουν παρατηρηθεί τα **Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά (Ο.Δ.Π.Σ.)**, γνωστά και ως 'macerals', που συνθέτουν τους γαιάνθρακες και είναι τμήματα φυτών (Θεοδωρίκας-Στέργιος Σ., 2000), (Παπανικολάου Κ., 2003).

Οι γαιάνθρακες διακρίνονται με βάση το περιβάλλον που σχηματίζονται σε χουμικούς και σαπροπηλικούς. Οι **χουμικοί** άνθρακες σχηματίζονται σε ηπειρωτικό περιβάλλον και είναι στρωματοποιημένοι. Διέρχονται από το στάδιο της τυρφοποίησης των φυτών στους χώρους που αναπτύχθηκαν και το κύριο οργανικό συστατικό τους είναι ένα στιλπνό υλικό, ορατό με γυμνό μάτι, που έχει χρώμα καφέ έως μαύρο και προέρχεται από την χουμοποίηση των ξυλωδών ιστών. Στους γαιάνθρακες χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης το υλικό αυτό ονομάζεται χουμινίτης, ενώ στους υψηλότερου βαθμού βιτουμενούχους λιθάνθρακες και τον ανθρακίτη ονομάζεται βιτρινίτης. Οι **σαπροπηλικοί** άνθρακες είναι σπανιότεροι, δεν είναι στρωματοποιημένοι και σχηματίζονται από λεπτόκοκκη οργανική ύλη σε ήρεμο περιβάλλον ρηχών υδάτων ελλείψει οξυγόνου (θαλάσσιο περιβάλλον κοντά σε ακτές, κλειστές λίμνες, λιμνοθάλασσες, μικρά έλη). Συνήθως δεν περνούν από το στάδιο της τυρφοποίησης, ακολουθούν ωστόσο τις ίδιες διαγενετικές μεταβολές. Περιέχουν αλλόχθονο οργανικό και ανόργανο υλικό που μεταφέρεται μέχρι την ιζηματογενή λεκάνη. Διακρίνονται μακροσκοπικά σε δύο κατηγορίες, τους 'boghead coals' (υψηλά ποσοστά υπολειμμάτων φυκιών) και τους 'cannel coals' (συμπαγείς με υψηλή περιεκτικότητα σε σπόρους). (Παπανικολάου Κ., 2003)

Η εξέλιξη των κοιτασμάτων των ορυκτών καυσίμων μέσα στις λεκάνες ιζηματογένεσης διακρίνει τους γαιάνθρακες ανάλογα με τον βαθμό ενανθράκωσης (rank) ως εξής:

Τύρφη → Λιγνίτες → Λιθάνθρακες → Ανθρακίτης → Γραφίτης

Η διαδικασία της τυρφοποίησης είναι καθαρά βιοχημική και αποτελείται από τα

εξής δύο στάδια (Παπανικολάου Κ. 2003):

1) το πρώτο στάδιο χαρακτηρίζεται από γρήγορη οξείδωση στην επιφάνεια ή αμέσως κάτω από αυτήν.

2) το δεύτερο στάδιο χαρακτηρίζεται από βραδύτερες μεταβολές κάτω από αναγωγικές συνθήκες. Ο βαθμός της αποσύνθεσης και χουμοποίησης του νεκρού φυτικού υλικού είναι συνάρτηση του ρυθμού της οξείδωσης. Το συσσωρευμένο φυτικό υλικό αποτελείται από ιστούς των οποίων τα κυριότερα δομικά συστατικά είναι η κυτταρίνη και η λιγνίνη. Σε αυτά συναντάμε και πρωτεΐνες, αζωτούχες ενώσεις, έλαια, κηρούς, ρητίνες και τανίνη. Η ταχύτητα της καταβύθισης, το ύψος του στρώματος του νερού και το κλίμα ελέγχουν την διάρκεια και τις συνθήκες της πρώτης φάσης, καθώς επίσης και την σύσταση της οργανικής ύλης που είναι διαθέσιμη για τις επακόλουθες διεργασίες ενανθράκωσης.

Η ενανθράκωση (coalification ή carbonification) είναι μία συνεχής διαδικασία η οποία ακολουθεί την τυρφοποίηση και είναι κατά βάθος **γεωχημική**. Περιλαμβάνει δε ένα σύνολο φυσικοχημικών αλλαγών που οδηγούν στον σχηματισμό γαιανθράκων διαφόρων βαθμών (rank). Οι παράγοντες που ελέγχουν την μετατροπή της τύρφης σε ανθρακίτη εξακολουθούν να είναι οι ίδιοι, ωστόσο τον πρώτο λόγο έχουν πλέον η θερμοκρασία, η πίεση και ο χρόνος. Οι πιο σημαντικές αλλαγές που παρατηρούνται κατά τη διάρκειά της ενανθράκωσης είναι η μείωση της περιεκτικότητας των γαιανθράκων σε νερό και πτητικά συστατικά, η αύξηση της πυκνότητάς τους, η ελάττωση του πορώδους τους, η αύξηση της θερμαντικής τους ικανότητας ή θερμογόνου δύναμης και η αύξηση της ανακλαστικότητας του βιτρινίτη που περιέχουν. Κατά την ωρίμανση οι γαιάνθρακες συμπυκνώνονται, πολυμερίζονται, αρωματοποιούνται και χάνουν δραστικές ομάδες που περιέχουν O, S και N και συνδέονται με τη μοριακή δομή τους. Το καθαρό αποτέλεσμα όλων των παραπάνω μεταβολών είναι ένας συνεχής εμπλουτισμός των γαιανθράκων σε άνθρακα (Δ. Κατσιμίχα, Α.Κανάκη, 2006)

4.2 Κατηγορίες γαιανθράκων - λιγνίτης

Όπως αναφέρθηκε η ωρίμανση των γαιανθράκων τους διακρίνει σε τέσσερις κύριες κατηγορίες: **τύρφη, λιγνίτης, λιθάνθρακας και ανθρακίτης** (Παπανικολάου Κ., 2003).

Οι λιγνίτες ανήκουν στους γαιάνθρακες με μικρό σχετικά βαθμό ενανθράκωσης. Στον όρο αυτό δεν αποδίδονται πάντα από όλους τους επιστήμονες οι ίδιες φυσικοχημικές ιδιότητες. Οι ίδιοι οι λιγνίτες εξάλλου ποικίλλουν από κοίτασμα σε κοίτασμα και οι ποιοτικές αποκλίσεις θεωρούνται φυσιολογικές ακόμα και μέσα στο ίδιο το κοίτασμα. Οι λιγνίτες διακρίνονται στους **μαλακούς** (γαιώδεις) και στους **σκληρούς** (συμπαγείς, αλαμπείς ή στιλπνούς). Οι μεν πρώτοι έχουν χρώμα σκούρο καστανό έως καστανόμαυρο, αποσαθρώνονται εύκολα, είναι λεπτοστρωματώδεις, φυλλώδεις και σπάνια συμπαγείς. Συχνά διακρίνονται σε αυτούς φυτικά λείψανα και ανόργανη

ύλη (χαλαζίας, ασβεστίτης, γύψος, άστριοι, μαρμαρυγίας κ.α.). Οι σκληροί λιγνίτες έχουν συναφείς χρωματισμούς, είναι συμπαγείς και σπάνια παρατηρούνται σε αυτούς φυτικά υπολείμματα ή κάποια στρώση. Στην Ελλάδα, υπάρχουν σημαντικότερα αποθέματα ενός άλλου τύπου λιγνίτη γνωστού ως **ξυλίτης**. Ο ξυλώδης τύπος αποτελείται κατά πλειοψηφία από συστατικά δέντρων (κορμοί, κλαδιά, ρίζες, φύλλα) και μερικές φορές φέρει ποσότητες ανόργανης ύλης. Ο ξυλίτης είναι σκληρός, συχνά ινώδης και για την κοπή του χρησιμοποιείται πριόνι. Τα λιγνιτικά αποθέματα της Ελλάδος εντοπίζονται στην Μεγαλόπολη, Πτολεμαΐδα, Αμύνταιο, Φλώρινα, Κομνηνά, Κοζάνη, Ελασσόνα, Δράμα.

4.3 Χημική σύσταση γαιανθράκων

Οι διάφοροι αναλυτικοί προσδιορισμοί έχουν ως στόχο αφενός την προσεγγιστική ή άμεση ανάλυση και αφετέρου την στοιχειακή. Στην **προσεγγιστική ή άμεση ανάλυση** γαιανθράκων περιλαμβάνονται οι προσδιορισμοί του ποσοστού υγρασίας, πτητικών, τέφρας και μόνιμου άνθρακα ενός δείγματος. Στην **στοιχειακή ανάλυση** προσδιορίζονται τα κατεχοχόν χημικά συστατικά των γαιανθράκων, δηλαδή ηπεριεκτικότητα τους σε άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και θείο (Χατζηστάμου Β, 2005).

Τα βασικά συστατικά του λιγνίτη είναι:

- Η οργανική καύσιμη ύλη: αποτελείται από τα πτητικά συστατικά και το μόνιμο άνθρακα. Η σύσταση και η δομή της εξαρτώνται από τη σύσταση των φυτόκλαστων (Macelars).
- Η υγρασία: πρόκειται για βασικό συστατικό των λιγνιτών και γενικά όλων των γαιανθράκων χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης. Η υγρασία απαντάται σε τέσσερις μορφές:
 - i) Επιφανειακή υγρασία
 - ii) Προσροφημένη υγρασία
 - iii) Υγρασία που συνδέεται με τα οργανικά συστατικά του λιγνίτη
 - iv) Κρυσταλλική υγρασία
- Η τέφρα: σε αυτή περιέχονται όλα τα ανόργανα συστατικά των φυτικών υπολειμμάτων (πρωτογενής ή συγενετική τέφρα), καθώς και τα ανόργανα που προήλθαν από εξωτερικούς παράγοντες και εναποτέθηκαν μαζί με τα φυτικά υπολείμματα ή εισχώρησαν σε αυτά διαμέσω κάποιων ρηγμάτων (δευτερογενής ή επιγενετική τέφρα).

Τα κύρια συστατικά από τα οποία αποτελείται ο λιγνίτης είναι ο άνθρακας, το υδρογόνο και το οξυγόνο, ενώ τα δευτερεύοντα είναι: θείο, άζωτο, πυρίτιο, αργίλιο, σίδηρος, κάλιο, νάτριο, μαγνήσιο, χαλκός, ασβέστιο και τιτάνιο. Η σύνδεση των χημικών στοιχείων γίνεται με ποικίλους τρόπους, σχηματίζοντας οργανικές και ανόργανες ενώσεις. Το οργανικό τμήμα αποτελείται από πολυμερή των C,H,O με μικρά ποσά S και N. Το ανόργανο τμήμα αποτελείται από ενώσεις των υπόλοιπων στοιχείων, είτε μεταξύ τους, είτε με τον C και το O.

Οι οργανικές ομάδες, που κύρια επικρατούν, είναι αυτές που περιέχουν οξυγόνο. Ειδικότερα περιέχονται φαινόλες, αλκοόλες, αιθέρες, καρβοξυλικά οξέα και καρβονύλια (Χατζηστάμου Β, 2005).

4.4 Ειδικές δοκιμές

Στις ειδικές δοκιμές των γαιανθράκων περιλαμβάνονται οι εξής προσδιορισμοί (Παπανικολάου Κ. 2003):

- θερμογόνος δύναμη
- δείκτης ελεύθερης διόγκωσης, δείκτης συσσωμάτωσης
- ορυκτολογική σύσταση (αργιλοπυριτικά-ανθρακικά-θειικά ορυκτά, σουλφίδια)
- πυκνότητα, πορώδες
- ειδική επιφάνεια
- μικροσκληρότητα

Όσον αφορά στη θερμογόνο δύναμη, η οποία αποτελεί και καθοριστικό παράγοντα για τη χρήση του λιγνίτη ως μέσο για την παραγωγή ενέργειας, αυτή διαφέρει σημαντικά από κοίτασμα σε κοίτασμα. Χαρακτηριστικά παραδείγματα είναι οι τιμές που καταγράφονται στα ελληνικά κοιτάσματα με μικρότερη αυτή των Ιωαννίνων, 930 kcal/kg , και υψηλότερη του Μοσχοπόταμου, 3580 kcal/kg. Μέσες τιμές θερμογόνου δύναμης εμφανίζονται στην Πτολεμαίδα και τη Φλώρινα με 1400 kcal/kg και 2300 kcal/kg, αντίστοιχα (Papanicolaou, Kotis, Foscolos, Goodarzi, 2004)

4.5 Χρήσεις

Οι κατεργασίες που υφίστανται οι γαιάνθρακες για την παραγωγή πρώτων υλών και ενέργειας είναι οι ακόλουθες (Παπανικολάου Κ. ,2003):

1. Αεριοποίηση
2. Υγροποίηση
3. Απανθράκωση

Οι παραπάνω διεργασίες δίνουν διάφορα χρήσιμα προϊόντα: αρωματικό αργό πετρέλαιο, κωκ, μίγμα βαρέων υγρών υδρογονανθράκων ή πίσσα, μίγμα αέριων υδρογονανθράκων και μπρικήττες. Τα προϊόντα αυτά ανήκουν στις εξωηλεκτρικές χρήσεις των γαιανθράκων, έναν όρο που περιλαμβάνει πλείστες εφαρμογές.

Ως γνωστόν, μία από τις πιο κοινές και διαδεδομένες χρήσεις των γαιανθράκων, ιδιαίτερα στην Ελλάδα, είναι η καύση τους στους Ατμοηλεκτρικούς Σταθμούς της χώρας για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας. Σε αυτούς τους σταθμούς καταλήγουν οι «υψηλής αξίας» λιγνίτες που πληρούν τις ελάχιστες απαιτούμενες προδιαγραφές, δηλαδή μία ικανοποιητική θερμαντική ικανότητα (θερμογόνο δύναμη) και μία μικρή περιεκτικότητα σε ανόργανα ορυκτά (τέφρα).

Στην περίπτωση όμως των λιγνιτών με μικρή θερμογόνο δύναμη εμφανίζονται άλλες δυνατότητες αξιοποίησης, οι εξωηλεκτρικές χρήσεις, οι οποίες φαίνεται να διαδραματίζουν τελικά έναν πολύ σπουδαίο ρόλο στην σύγχρονη πραγματικότητα. Ορισμένες από τις εφαρμογές αυτές είναι οι εξής (Α. Κανάκη, Δ. Κατσιμίχα, 2006):

- Μεταλλουργία (καύσιμη ύλη στις υψικαμίνους και τους θερμοκλιβάνους, αναγωγικό μέσο, συλλίπασμα)
- Καύσιμα (υγροί και αέριοι υδρογονάνθρακες)
- Χημική βιομηχανία (λιπάσματα, πλαστικά, πολυμερή, χρώματα, διαλύτες)
- Βιομηχανία υλικών υψηλής τεχνολογίας (ανθρακονήματα, καρβίδια του πυριτίου)
- Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων
- Φαρμακοβιομηχανία
- Προσρόφηση τοξικών αερίων / μετάλλων
- Βιολογικοί καθαρισμοί
- Πολφοί γεωτρήσεων
- Εδαφοβελτιωτικά

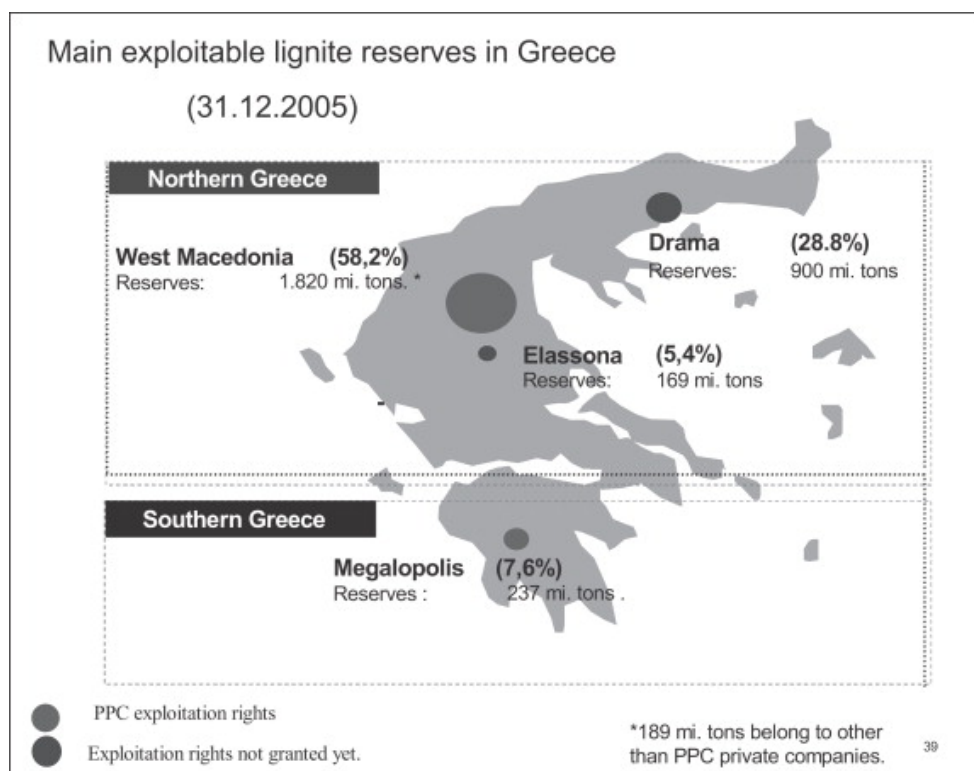
4.6 Γεωλογία Ελληνικού Λιγνίτη- Δυναμικό Ελλάδος

Η ηλικία του ελληνικού λιγνίτη σχετίζεται με την γεωλογική ιστορία και την παλαιογραφική εξέλιξη της Ελλάδας. Κατά την Καινοζωϊκή περίοδο και συγκεκριμένα στο τέλος της Νεόκαινου περιόδου, οι επικρατούσες συνθήκες ήταν ευνοϊκές για την ανάπτυξη λιγνίτη. Τα σημαντικότερα από τα αποθέματα λιγνίτη σχηματίστηκαν σε κοιλάδες ανάμεσα σε οροσειρές όπως στην Πτολεμαΐδα, τη Δράμα και τη Μεγαλόπολη, ενώ μικρά κοιτάσματα τελματοδελταϊκού λιγνίτη δημιουργήθηκαν σε άλλες περιοχές (Ορεστιάδα, Πύργος, Ολυμπία κ.ά.) Από τα περίπου 43 κοιτάσματα λιγνίτη της Ελλάδας, το 75% σχηματίστηκε κατά την Νεόκαινη περίοδο (Φλώρινα, Πτολεμαΐδα, Αμύνταιο, Ελασσόνα και άλλες) (Κουκούζας, Φώσκολος, Κότης, 1997). Από ένα τέτοιο κοιτάσμα, αυτό της Αχλάδας στην περιοχή της Φλώρινας προέρχεται και ο λιγνίτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

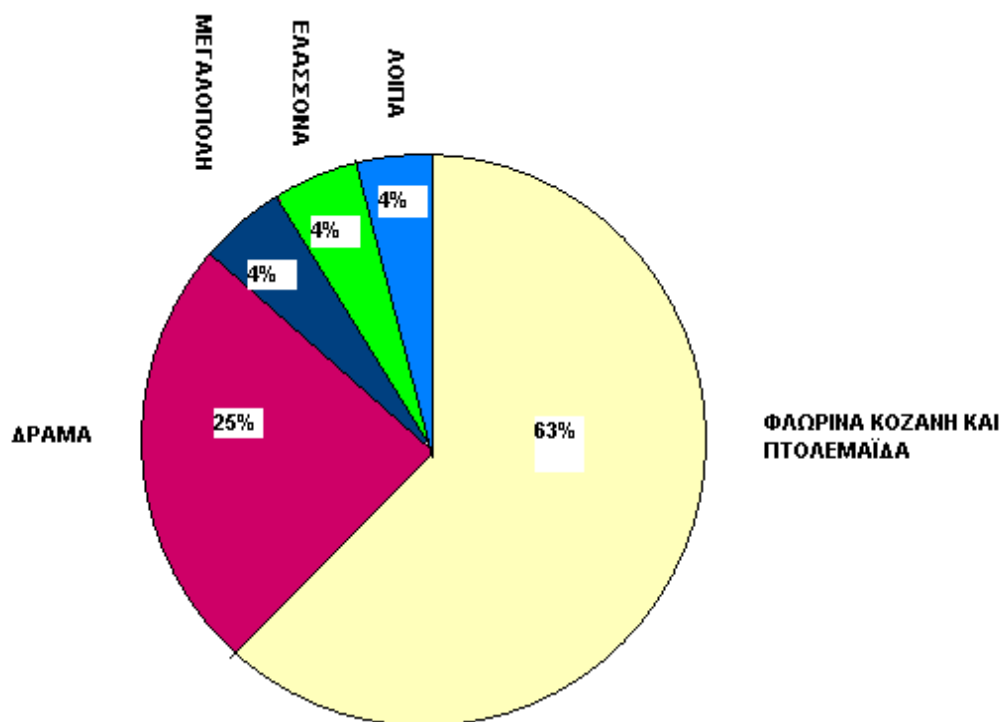
Σήμερα οι ενεργειακές ανάγκες που καλύπτονται από τον άνθρακα ανάγονται στο 38% σε παγκόσμια κλίμακα και περίπου στο 30% στην Ευρώπη των 25. Το 2005 ο λιγνίτης στην εγχώρια αγορά συνέβαλλε σε ποσοστό 60,5% στην παραγωγή ενέργειας και 30% στην κατανάλωση ενέργειας. Το γεγονός αυτό τον καθιστά το πιο σημαντικό ιθαγενές καύσιμο. Στην Ελλάδα εξορύσσονται 70 Mt ετησίως, με αποτέλεσμα η χώρα μας να είναι η δεύτερη λιγνιτοπαραγωγός χώρα στην Ευρώπη και τέταρτη στον κόσμο. Περίπου το 97% του λιγνίτη που χρησιμοποιείται για παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας εξορύσσεται από την Δημόσια Επιχείρηση Ηλεκτρισμού (ΔΕΗ)

(Κανουρίδης Κ., 2007). Μέχρι το 2023, προβλέπεται ότι 3.842 εκ. τόνοι εκμεταλλεύσιμου λιγνίτη θα επαρκούν για την κάλυψη του 70 % των ενεργειακών αναγκών, αφήνοντας τουλάχιστον απόθεμα 1.500 εκ. τόνων. Συγκεκριμένα το Ι.Γ.Μ.Ε. έχει προσδιορίσει 6,7 δις. τόνους λιγνίτη γεωλογικά επιβεβαιωμένων αποθεμάτων, εκ των οποίων τα 3,85 δις. τόνοι είναι άμεσα εκμεταλλεύσιμοι, οι 1.6 δις. τόνοι αποτελούν τα δυνατά αποθέματα και τα 2,3 δις. τόνοι είναι πιθανά αποθέματα. Σε αυτά πρέπει να προστεθούν και 4,3 δις. m³ τύρφης στους Φιλίππους της Ανατολικής Μακεδονίας, οι οποίοι ισοδυναμούν θερμοδυναμικά με 1,7 δις. τόνους λιγνίτη τύπου Πτολεμαΐδας.

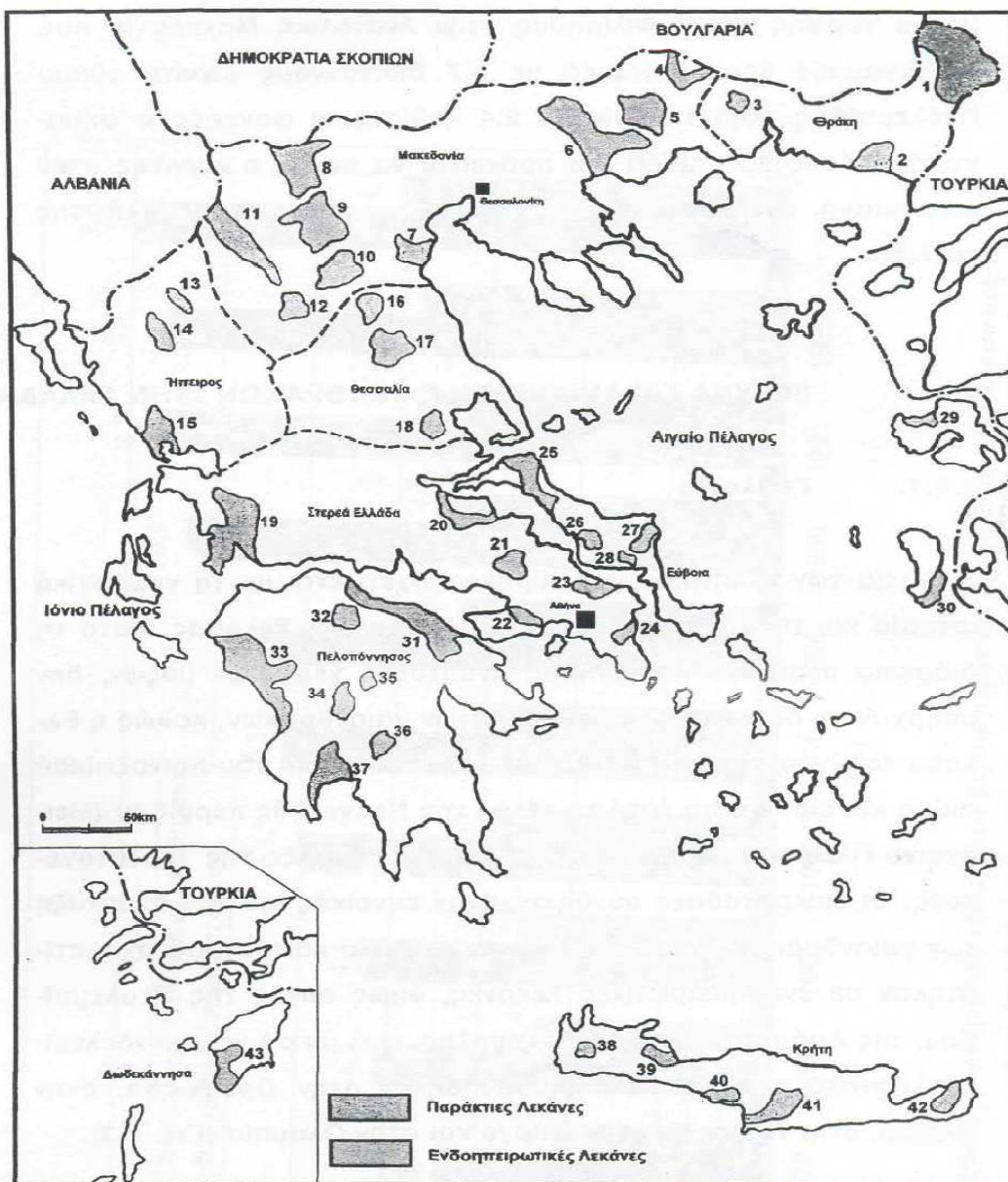
Η εκμετάλλευση του λιγνίτη για την παραγωγή ενέργεια επιτάσσεται να συνεχιστεί, αφού αποτελεί το πλέον άφθονο και γηγενές καύσιμο στην Ευρώπη (Eurostat, 2002).



Σχήμα 1: Κύρια εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα λιγνίτη στην Ελλάδα (Κανουρίδης Κ., 2007)



Σχήμα 2: Σχηματική αναπαράσταση των απολήψιμων αποθεμάτων (Χατζηστάμου Β., 2005)



Εικόνα 6. Χάρτης της Ελλάδας όπου παρουσιάζονται οι θέσεις των λιγνιτοφόρων λεκανών

1.Ορεσιτιάδα, 2.Αλεξανδρούπολη, 3.Κοτύλη, 4.Παρανέστι, 5.Δράμα, 6.Σέρρες, 7.Μοσχοπόταμος, 8.Φλώρινα, 9.Πτολεμαΐδα, 10.Κοζάνη, 11.Μεσοελληνική Μολάσση, 12.Γρεβενά 13.Φλύσχης Ιονίου, 14.Ιωάννινα, 15.Πρέβεζα, 16.Ελασσόνα, 17.Λάρισα, 18.Αλμυρός, 19.Αιτωλοακαρνανία, 20.Λοκρίδα, 21.Κωπαΐδα, 22.Μέγαρα, 23. Ορωπός, 24.Ραφήνα, 25.Ιστιαία, 26.Παλιούρα, 27.Κύμη, 28.Αλιβέρι, 29.Λέσβος, 30.Χίος, 31.Κόρινθος, 32.Καλάβρυτα, 33.Πύργος-Ολυμπία, 34.Μεγαλόπολη, 35.Ασέα, 36.Πέλανα, 37.Μεσσηνία, 38.Κάνδανος, 39.Χανιά, 40.Πλακιάς, 41.Ηράκλειο, 42.Λασιθή, 43.Ρόδος

Σχήμα 3:Λιγνιτοφόρες λεκάνες της Ελλάδας (Παπανικολάου, Παρασκευόπουλος, 2001)

4.7 Δυνατότητα χρήσης του λιγνίτη ως προσροφητικό μέσο

Όσον αφορά στη χρήση του λιγνίτη ως προσροφητικό μέσο, είτε σε ακατέργαστη μορφή είτε σε τροποποιημένη, αξίζει να αναφερθούν ορισμένες ερευνητικές εργασίες που έχουν πραγματοποιηθεί ανά τον κόσμο.

- ✚ Το 2006, στο Izmir Institute of Technology της Τουρκίας μελετήθηκαν η δυνατότητα και οι μηχανισμοί προσρόφησης της **φαινόλης** σε ακατέργαστο λιγνίτη, προερχόμενο από τη Soma της Τουρκίας. Πιο συγκεκριμένα οι H. Polat, M. Molva και M. Polat απέδειξαν ότι η φαινόλη μπορεί να προσροφηθεί πλήρως σε ικανοποιητικό χρόνο αντίδρασης, πραγματοποιώντας κινητικά batch τεστ. Επιπροσθέτως, όσον αφορά στους μηχανισμούς της προσρόφησης κατέληξαν ότι ευθύνεται ο δεσμός υδρογόνου του φαινολικού-OH με το οξυγόνο του λιγνίτη. Αξιοσημείωτο συμπέρασμα της συγκεκριμένης εργασίας είναι ότι η προσροφητική ικανότητα της επιφάνειας του λιγνίτη ανέρχεται στα $1,3 \text{ mg/m}^2$ έναντι της κατά πολύ μικρότερης τιμής $0,05\text{-}0,3 \text{ mg/m}^2$ που αντιστοιχεί στον ενεργό άνθρακα.
- ✚ Το 2006, στο Pennsylvania State University, οι Dinesh Mohan και Subhash Chander ερεύνουν τη δυνατότητα προσρόφησης **μεταλλικών ιόντων** (σιδηρούχα, μαγγάνιο, ψευδάργυρος) από όξινα λύματα ορυχείου σε λιγνίτη. Εξέτασαν διαφορετικές τιμές pH και διαπίστωσαν ότι με την άνοδο του επιτυγχάνονται καλύτερα επίπεδα προσρόφησης. Οι μέγιστες τιμές που κατέγραψαν στους 25° είναι $34,22$, $25,84$, $11,9 \text{ mg/g}$ για το Fe(II), Mn(II), Fe(III) αντίστοιχα. Είναι σημαντικό να αναφερθεί επίσης ότι είναι δυνατή η ανάκτηση των ιόντων, γεγονός που επιτρέπει την επαναχρησιμοποίηση του λιγνίτη.
- ✚ Το 2008, στην Τσεχία, οι Martina Havelcova, Jiri Mizera, Ivana Sykorova, Miloslav Pekar εξέτασαν τη δυνατότητα προσρόφησης **μεταλλικών ιόντων** (Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Cd^{2+}) σε λιγνίτη , προερχόμενο από την Ανατολική Μοραβία, καθώς και σε στερεές χουμικές ουσίες που προέκυψαν από αυτόν. Μελετήθηκαν διαφορετικές τιμές για τις παραμέτρους του χρόνου επαφής, του pH, και της συγκέντρωσης του ρύπου. Οι τιμές στις οποίες κατέληξαν όσον αφορά την προσρόφηση ήταν της τάξης των mmol/g, ειδικά για τα Pb^{2+} , Cd^{2+} και θεωρήθηκαν αρκετά ενθαρρυντικές δεδομένου ότι ο λιγνίτης αποτελεί φθινό υλικό.
- ✚ Το 2006, στην Τουρκία, οι Pehlivan E. Και Arslan G. πραγματοποίησαν πειράματα προσρόφησης **μεταλλικών ιόντων** (Pb^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) σε δύο τύπους λιγνίτη συναρτήσει του χρόνου επαφής, του pH, της θερμοκρασίας και της συγκέντρωσης των ιόντων. Τα ποσοστά απομάκρυνσης των κατιόντων έφτασαν το 60% και το 67% τη στιγμή που το αντίστοιχο ποσοστό του ενεργού άνθρακα ήταν μόλις 30%, εκτός της περίπτωση του Pb^{2+} που ήταν 90%. Το βέλτιστο εύρος για το pH ήταν 3,8-5,5 ενώ οι ισόθερμες προσρόφησης μετρήθηκαν στους 20°C και χρησιμοποιήθηκε η ισόθερμη του Langmuir.

- ✚ Οι ίδιοι ερευνητές, το ίδιο έτος μελέτησαν την απομάκρυνση του **χρωμίου (VI)** από υδατικό διάλυμα χρησιμοποιώντας λιγνίτη χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης ως προσροφητικό υλικό σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Η προσρόφηση εξετάστηκε ως συνάρτηση του χρόνου επαφής, της θερμοκρασίας, του pH και της ποσότητας του προσροφητικού. Αποδείχτηκε πως η προσρόφηση είναι εξαρτημένη σε μεγάλο βαθμό από το pH και παρουσιάζει τα βέλτιστα αποτελέσματα για τιμές του pH από 2 μέχρι 3,2. Τα πειράματα έδειξαν πως η προσρόφηση ακολουθεί το μοντέλο του Freundlich και η ισορροπία επέρχεται έπειτα από 80 λεπτά. Η θερμοκρασία φαίνεται να επηρεάζει την διεργασία αντιστρόφως ανάλογα αφού με την αύξηση της μειώνεται η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας. Αντιθέτως, διαπιστώθηκε πως η αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού συνεπάγεται αύξηση της ποσότητας του ρύπου που προσροφάται.
- ✚ Επίσης , το ίδιο έτος, μελέτησαν την απομάκρυνση **τοξικών μετάλλων** από υδατικά διαλύματα μέσω της προσρόφησης τους από χουμικό οξύ, ένα άφθονο και σχετικά φθηνό υλικό. Εξετάστηκε η επίδραση παραμέτρων όπως χρόνος επαφής, pH, αρχική συγκέντρωση μετάλλων, θερμοκρασία και ποσότητα προσροφητικού. Το χουμικό οξύ παρασκευάστηκε από λιγνίτη με αλκαλική εκχύλιση, ιζηματοποίηση και οξινή καθίζηση. Η ισορροπία της προσρόφησης επιτεύχθηκε στα 60 λεπτά για το Cr^{3+} ενώ η ισόθερμη Langmuir χαρακτηρίζει τα πειραματικά δεδομένα. Η μέγιστη προσροφητική ικανότητα εμφανίστηκε στο pH 4,1. Περισσότερο από 84% του Cr^{3+} απομακρύνθηκε από το HA_2 , 54% από το HA_3 και 51% από το HA_1 ενώ 50% από τον ενεργό άνθρακα.
- ✚ Τέλος σε μια ακόμα μελέτη τους σύγκριναν την προσροφητική ικανότητα χουμικών οξέων προερχόμενων από τρία ορυχεία της Ανατολίας, λιγνιτών χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης και ενός χουμικού οξέος εμπορίου. Ως ρύποι χρησιμοποιήθηκαν **Zn^{2+} και Cd^{2+}** και αποδείχθηκε ότι η προσρόφησή τους εξαρτάται σημαντικά από το pH, την προέλευση των λιγνιτών και τη φύση του μεταλλικού ιόντος. Τα δεδομένα στα οποία κατέληξαν όσον αφορά στην προσροφημένη ουσία (για το βέλτιστο pH=5,7) ήταν οι εξής τιμές: 3,05 -5,22 mg Zn^{2+} /g λιγνίτη και 5,23-7,26 mg Zn^{2+} /g χουμικού οξέος ενώ αντίστοιχα για το Cd^{2+} 5,77-10,12 mg/g λιγνίτη και 12,68-16,83 mg/g χουμικού οξέος. Τα αποτελέσματα που έδωσε το εμπορικό χουμικό οξύ ήταν 10,64 mg/g για το Zn^{2+} και 17,92 mg/g για το Cd^{2+} . Σύμφωνα λοιπόν με τους ερευνητές η μέθοδος θα μπορούσε να αποδειχθεί αρκετά αποτελεσματική, ειδικά στην περίπτωση χαμηλών συγκεντρώσεων ρύπων στο νερό, όπου άλλες μέθοδοι θα αποδεικνύονταν είτε αντιοικονομικές είτε πολύπλοκες, ενώ κρίνεται επίσης κατάλληλη και στην περίπτωση υγρών λυμάτων (λόγω του μεγάλου εύρους pH).
- ✚ Το 2003 οι Miluse Jochova, Miroslav Puncchar, Jan Horacek, Karel Stamberg, Dusan Voralka στην Τσεχία χρησιμοποίησαν εμπλουτισμένο με ασβέστιο λιγνίτη για την απομάκρυνση **βαρέων μετάλλων** από λύματα, μέσω της ιονανταλλαγής. Προσδιόρισαν

πειραματικά τις εξής παραμέτρους: εμπλουτισμός σε ασβέστιο, συντελεστές προτίμησης για τα ιόντα Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Fe(II) καθώς και ο ρυθμός ροής σε πειράματα στήλης. Η κινητική της προσρόφησης αποδείχθηκε σχετικά αργή ωστόσο η μέθοδος κρίθηκε αρκετά αποτελεσματική, ιδιαίτερα στην περίπτωση χαμηλής συγκέντρωσης ρύπου στο νερό, όπου άλλες μέθοδοι θα αποτελούσαν ακριβή ή και περίπλοκη επιλογή.

- ✚ Το 2003 οι Karaca S., Gurses A. και Bayrak R. μελέτησαν τις ισόθερμες προσρόφησης του **methylene blue** χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό ακατέργαστο και θερμικά τροποποιημένο (700° C) λιγνίτη σε θερμοκρασία 20° C. Ο ακατέργαστος λιγνίτης παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα, ενώ με την αύξηση της θερμοκρασίας κατά την επεξεργασία του λιγνίτη παρατηρήθηκε μείωση της προσροφητικής ικανότητας. Τα πειραματικά δεδομένα τέθηκαν σε επεξεργασία με τις εξισώσεις των ισόθερμων Freundlich, Langmuir, BET, Halsey, Harkins-Jura, Smith και Henderson και διαπιστώθηκε ότι η ισόθερμη Freundlich προσεγγίζει ικανοποιητικά τα αποτελέσματα, κυρίως στην περίπτωση του ακατέργαστου λιγνίτη.
- ✚ Το 2003 οι Hanzlik J., Jehlicka J., Sebek On., Weishauptova Z. και Machovic V. συνέκριναν την προσροφητική ικανότητα διαφόρων οργανικών υλικών (π.χ. ξύλο ελάτου, φλούδα ανανά, τύρφη, λιγνίτης, ανθρακίτης) χρησιμοποιώντας ως προσροφούμενες ουσίες το **ασήμι Ag(I), το κάδμιο Cd(II) και τον χαλκό Cu(II)**. Κατέληξαν στο συμπέρασμα πως το κάθε υλικό διαφέρει στο ποια ουσία θα προσροφήσει και πως η προσρόφηση κάθε μετάλλου εξαρτάται από την παρουσία των άλλων. Πιο συγκεκριμένα, όταν η προσροφούμενη ουσία αποτελείται από μίγμα μετάλλων η διαδικασία αποδείχθηκε πιο αποτελεσματική.
- ✚ Το 2005 οι Vesela L., Nemecek J., Siglova M. και Kubal M. εξέτασαν την προσροφητική ικανότητα του οξειδωμένου λιγνίτη (oxyhumolite) για την απομάκρυνση οργανικών ρύπων (**BTEX, χλωροβενζόλιο, ναφθαλίνη, νιτρικά, φαινόλες, τριχλωροαιθυλένιο (TCE) και TPH (Total Petroleum Hydrocarbon)**) σε εγκαταστάσεις χημικού εργαστηρίου. Χρησιμοποιήθηκε η εφαρμογή των διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων και τα αποτελέσματα έδειξαν μεγάλη απομάκρυνση των ρύπων που κυμάνθηκε από 57,3% για τη ναφθαλίνη ως 99,9% για τα νιτρικά και το BTEX.
- ✚ Το 2005 ,στην Τουρκία, οι Onal Y., Akmil-Basar C., Eren D., Sarici-Odzemir C. και Depci T. χρησιμοποίησαν ενεργό άνθρακα προερχόμενο από λιγνίτη της περιοχής Tuncbilek για να προσροφήσουν **πράσινο μαλαχίτη** σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Ο ακατέργαστος λιγνίτης υπέστη χημική ενεργοποίηση με KOH. Μελετήθηκε η επιρροή του pH και της θερμοκρασίας και διαπιστώθηκε πως η ισόθερμη της προσρόφησης ακολουθεί τα μοντέλα Freundlich και Dubinin-Raduskevich με το πρώτο να δίνει καλύτερα αποτελέσματα. Τέλος, τα αποτελέσματα έδειξαν πως η κινητική της προσρόφησης του μαλαχίτη ακολουθεί το

μοντέλο της ψευδο-δεύτερης τάξης. Συμπερασματικά, η αύξηση του pH και η μείωση της θερμοκρασίας επηρεάζουν θετικά την πορεία της προσρόφησης.

✚ Το 2006, στο Πολυτεχνείο Κρήτης οι Κανάκη Α. και Κατσιμίχα Δ. στα πλαίσια της διπλωματικής τους εργασίας, μελέτησαν την προσροφητική ικανότητα ελληνικών λιγνιτών με σκοπό την απομάκρυνση βαρέων και εν δυνάμει **τοξικών μετάλλων** από υδατικά διαλύματα, που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν τέσσερα δείγματα λιγνίτη διαφορετικής προέλευσης και σύστασης οργανικής – ανόργανης ύλης και προσδιορίστηκε η δέσμευση των βαρέων μετάλλων Cu, Pb, Cd και Zn από αντίστοιχα υδατικά διαλύματα. Η συνολική πειραματική διαδικασία διαχωρίστηκε σε τρία μέρη. Στο πρώτο μελετήθηκε η προσρόφηση συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης, στο δεύτερο προσδιορίστηκε η επίδραση της διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος σε ιόντα μετάλλων, ενώ στο τρίτο μέρος εξετάστηκε η ταυτόχρονη παρουσία και των τεσσάρων στοιχείων στο ίδιο υδατικό διάλυμα. Μετά τα 10 έως 15 min επέρχεται ισορροπία και πλέον οι λιγνίτες μοιάζουν να μην προσροφούν άλλα ιόντα. Για αρχικές συγκεντρώσεις ιόντων από 10 ως 100 ppm δεν παρατηρείται κάποια διαφορά στην ικανότητα προσρόφησης. Τέλος, μόνο ο Cu φαίνεται να επηρεάζεται από την παρουσία των άλλων ιόντων.

✚ Το 2008, επίσης στο Πολυτεχνείο Κρήτης, οι Δ.Πεντάρη, Β.Περδικάτης, Δ.Κατσιμίχα, και Α.Κανάκη μελέτησαν λιγνίτες, με μικρή θερμογόνο δύναμη, οι οποίοι εντοπίζονται σε μερικά κοιτάσματα του ελλαδικού χώρου με διάφορες δυναμικότητες. Αποκλείοντας λοιπόν τη χρήση των συγκεκριμένων λιγνιτών ως καύσιμα για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας θεωρείται ως πλέον υποσχόμενη η χρήση τους στην επεξεργασία υγρών λυμάτων. Εξετάστηκε λοιπόν η προσροφητική ικανότητα του λιγνίτη από τέσσερα κοιτάσματα ως προς τα μεταλλικά ιόντα των Pb, Cd, Zn, Cu και αποδείχθηκε ότι η μέθοδος είναι αρκετά αποδοτική, με μεγαλύτερη προσρόφηση να παρατηρείται στην περίπτωση του Pb. Η ισορροπία εμφανίστηκε στα 45 λεπτά ενώ η εξίσωση του Langmuir φάνηκε να ταιριάζουν στα πειραματικά δεδομένα.

✚ Επιπροσθέτως οι Κ. Παπανικολάου, Ν. Πασαδάκης, Δ. Δήμου, Σ. Καλαϊτζίδης, Σ. Παπαζησίμου και Α.Ε. Φώσκολος μελέτησαν την προσρόφηση **NO, SO₂ και ελαφρών υδρογονανθράκων** σε ενεργοποιημένους (με πυρόλυση) ελληνικούς λιγνίτες. Τα πειράματα έδειξαν ότι με την πυρόλυση η ειδική επιφάνεια του λιγνίτη αυξήθηκε ουσιαστικά και μάλιστα όσο μεγαλύτερη ήταν η περιεκτικότητα του δείγματος σε άνθρακα τόσο περισσότερο αυξήθηκε η ειδική επιφάνεια του. Επίσης καταγράφηκε ανάλογη σχέση του προσροφημένου αέριου ρύπου με την ειδική επιφάνεια του λιγνίτη και αντιστρόφως ανάλογη με την αύξηση της θερμοκρασίας. Οι μέγιστες τιμές που καταγράφηκαν ήταν: NO=8,22 × 10⁻⁵ mol/g στους 35° C, SO₂=38,65 × 10⁻⁵ mol/g στους 60° C.

- ✚ Το 2002, οι Γ. Σκορδάς , Θ. Ορφανουδάκη, Ε. Κακαράς και Γ.Π. Σακελλαρόπουλος ανέπτυξαν μια μέθοδο για την παραγωγή ενεργού άνθρακα από ελληνικό λιγνίτη. Η μέθοδος περιλάμβανε τρία συνεχόμενα βήματα: dimineralisation (επεξεργασία με οξέα), ενεργοποίηση (πυρόλυση) και διασπορά θείου.
- ✚ Το 2008, στην Τουρκία, ο M.Ucugum εξέτασε την προσρόφηση ιόντων μολύβδου από υδατικό διάλυμα σε λιγνίτη καθώς και σε ένα νέο φθινό προσροφητικό μέσο, τα υπολείμματα εργοστασίου πλύσης λιγνίτη. Αρχικά μελετήθηκε η επίδραση της κατανομής του μεγέθους των πόρων του προσροφητικού μέσου στη διαδικασία της προσρόφησης και αφού δοκιμάστηκαν αρκετά δείγματα, αποδείχθηκε ότι η βέλτιστη προσροφητική ικανότητα για το λιγνίτη και τα υπολείμματα εμφανίστηκε στις διαμέτρους $d_{80} = 0,063\text{mm}$ και $d_{60} = 0,063\text{mm}$ αντίστοιχα. Σε επόμενο στάδιο πραγματοποιήθηκαν συγκρίσεις μεταξύ των δύο προσροφητικών μέσων, για τα παραπάνω μεγέθη, και διαπιστώθηκε ότι το δείγμα των υπολειμμάτων έδωσε τα καλύτερα αποτελέσματα ($9,3\text{mg}$ ιόντων Pb/g). Με περεταίρω μετρήσεις καθορίστηκαν οι βέλτιστες συνθήκες για τη διαδικασία της προσρόφησης ($\text{pH} = 9$, χρόνος επαφής 120 λεπτά και αρχική συγκέντρωση μεταλλικών ιόντων 300ppm) κάτω από τις οποίες καταγράφηκε τιμή προσρόφησης ίση με $29,92\text{mg}$ ιόντων Pb /g.
- ✚ Το 2006, στην Τσεχία, οι P. Janos, J.Sypecka, P.Milckovska, P.Kuran, V.Pilarova μελέτησαν λιγνίτη, ο οποίος είχε πρώτα εκτεθεί στον αέρα και οξειδωθεί (oxihumolite), ως προς την ικανότητα του να απομακρύνει **κατιόντα βαρέων μετάλλων** από το νερό. Η κινητική της προσρόφησης των μεταλλικών ιόντων σε διάταξη batch αξιολογήθηκε με μοντέλα ψευδο-πρώτης και ψευδοδεύτερης τάξης ενώ ως ρυθμορυθμιστικό βήμα εμφανίστηκε η διαμοριακή διάχυση.
- ✚ Το 2007, στην ίδια χώρα, οι P. Janos, V.Pilarova, V.Hula, P.Bradnova και J.Sedlbauer μελέτησαν την αναγωγή και την ακινητοποίηση του **εξαθενούς χρωμίου** μέσω της προσρόφησης του σε λιγνίτη και χουμικά οξέα. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης του Cr(VI) περιελάμβαναν αρχικά την αναγωγή του, από τις χουμικές ουσίες ή από τα ιόντα Fe(II), και στη συνέχεια τη δέσμευση του Cr(III) από τα χουμικά οξέα.
- ✚ Το 2007, στην Τουρκία , ο Fethiye Gode και Emel Moral πραγματοποίησαν πειράματα στήλης και μελέτησαν την προσρόφηση των **Cr(III) Cr(IV)** σε λιγνίτες από τις περιοχές Pumice και Yarikkaya, συνδυασμένους με τις ρητίνες Chelex-100 και Lewatit MP62. Η στήλη πληρώθηκε με συγκεκριμένες ποσότητες από κάθε υλικό και τα πειράματα διεξήχθησαν σε θερμοκρασία δωματίου και αρχική συγκέντρωση χρωμίου ίση με $1,0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$. Η μέγιστη τιμή προσρόφησης καταγράφηκε όταν ο ρυθμός ροής ήταν 5ml/min και ο όγκος των προσροφητών ήταν 25ml .
- ✚ Το 2003 οι Komnitsas K., Bartzas G. και Paspaliaris I. μελέτησαν την αποτελεσματικότητα της προερχόμενης από λιγνίτη στάχτης στην αφαίρεση **μεταλλικών ιόντων** (Fe, Zn, Mn, Ni,

Cd, Co, Al και Cu), που βρίσκονταν σε μεγάλη συγκέντρωση στα όξινα στραγγίσματα πεδίων απόρριψης αστικών απορριμμάτων και απορριμμάτων ορυχείων. Η αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης ανόργανων ουσιών με αυτή τη μέθοδο κρίθηκε υψηλή.

- ✚ Το 1999 οι S. Karabulut, A. Karabakan, A.Denizli και Y.Yurum , στην Τουρκία, μελέτησαν την αφαίρεση **δισθενών ιόντων χαλκού** και ψευδάργυρου από υδατικά διαλύματα, μέσω της προσρόφησης τους σε χαμηλής θερμογόνου δύναμης λιγνίτες, με πειράματα διαλείποντος έργου. Τα καρβοξυλικά οξέα και τα φαινολικά υδροξύλια που βρίσκονται στην επιφάνεια του λιγνίτη ήταν η περιοχές όπου προσροφήθηκαν τα μεταλλικά ιόντα μέσω ιονανταλλαγής. Ο χρόνος στον οποίο εμφανίστηκε η ισορροπία ήταν 20 λεπτά, τα πειραματικά δεδομένα ακολούθησαν μια τυπική ισόθερμη Langmuir, ενώ το βέλτιστο pH ήταν 4. Μέγιστες τιμές προσρόφησης ήταν 1,62mg/g για τον χαλκό και 1,2 mg/g για τον ψευδάργυρο. Αξίζει τέλος να αναφερθεί ότι τα μεταλλικά ιόντα εκροφήθηκαν από το λιγνίτη κατά 80% με την προσθήκη 25mM EDTA με αποτέλεσμα να κρίνεται δυνατή η επαναχρησιμοποίηση του λιγνίτη για περισσότερες από τρεις φορές, χωρίς σημαντικές απώλειες.
- ✚ Το 2002, οι M.Dakily, M.Khamis, A.Manassra και M.Mer'eb, στην Ανατολική Ιερουσαλήμ, μελέτησαν τις δυνατότητες προσρόφησης φθινών και άφθονων υλικών όπως μαλλί, πριονίδι, πευκοβελόνες, κέλυφος αμυγδάλου, φύλλα κάκτου και λιθάνθρακας, ως προς το εξασθενές χρώμιο. Εξετάστηκαν οι επιδράσεις από τις διαφοροποιήσεις παραμέτρων όπως pH, αρχική συγκέντρωση ρύπου και χρόνος επαφής και παρατηρήθηκε πως η αντίδραση ήταν πρώτου βαθμού. Ως το πλέον αποδοτικό προσροφητικό μέσο αποδείχθηκε το μαλλί, το οποίο σε pH 2 και σε ποσότητα 16 g/L προσρόφησε 81% της αρχικής συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου (100ppm), σε δύο ώρες.
- ✚ Το 2004, οι Gode F. και Pehnival E. εξέτασαν την προσροφητική ικανότητα λιγνιτών, προερχόμενων από δύο περιοχές της Τουρκίας, **σε τρισθενή ιόντα χρωμίου**. Αξιολογήθηκαν οι επιπτώσεις από τις διαφοροποιήσεις του χρόνου επαφής και τις αρχικές συγκεντρώσεις λιγνίτη και χρωμίου. Τα ιόντα δημιούργησαν σύμπλοκες ενώσεις με τις καρβοξυλικές και φαινολικές ομάδες του λιγνίτη, μάλιστα με τις τελευταίες ακόμα και σε πολύ μικρό pH (<3). Ο χρόνος ισορροπίας ήταν στα 20 λεπτά και η μέγιστη τιμή που καταγράφηκε ήταν τα 0,26mmol/g, σε pH 4,5. Περισσότερο από το 90% του χρωμίου είχε προσροφηθεί σε μία ώρα.
- ✚ Το 2000, οι Arpa , Basylmaz , Bektas , Genc , Yurum μελέτησαν το λιγνίτη με χαμηλή θερμογόνο, από την περιοχή Beyrazari, ως προς τη δυνατότητα ανταλλαγής **κατιόντων υδραργύρου, καδμίου και μόλυβδου**. Το pH φάνηκε να διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην απόδοση της διεργασίας και η βέλτιστη τιμή του ήταν 4 για τον υδράργυρο και το κάδμιο, ενώ για το μόλυβδο ήταν 5. Η ισορροπία εμφανίστηκε σε 20 λεπτά. Οι μέγιστες

τιμές προσρόφησης ήταν 0,039mmol/g για τον υδράργυρο, 0,008 mmol/g για το κάδμιο και 0,041 mmol/g για το μόλυβδο.

- ✚ Το 2002 ο Karatepe Nilgun σε μελέτη του εξέτασε τη δυνατότητα προσρόφησης ενός μη ιονικού διαλύτη (polyoxyethylene sorbitan monooleate) σε λιγνίτη. Οι παράμετροι στις οποίες δόθηκε έμφαση είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος και το pH. Το συμπέρασμα που προέκυψε είναι πως η πορεία της προσρόφησης επηρεάστηκε από την υδρόφιλη φύση της επιφάνειας του λιγνίτη που οφείλεται στους αλιφατικούς υδρογονάνθρακες της σύστασής του ενώ ο χρόνος επίτευξης ισορροπίας εντοπίστηκε στις 3 ώρες. Επίσης, διαπιστώθηκε η ομαλότερη εξέλιξη της προσρόφησης σε όξινα και ουδέτερα διαλύματα και φάνηκε πως η προσρόφηση, όσον αφορά στους μη ιονικούς διαλύτες, επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα σε υψηλότερες θερμοκρασίες, καθώς τα μη ιονικά μόρια διαλύονται καλύτερα.
- ✚ Το 1995, στην Τουρκία, οι Gurses Ah., Bayrakceken S., Doymus K. και Gulaboglu M. εξέτασαν την περίπτωση απομάκρυνσης της ουσίας **cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)** από υδατικό διάλυμα με προσρόφηση σε λιγνίτη. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: φρέσκος, χημικά επεξεργασμένος καθώς και χημικά επεξεργασμένος και στη συνέχεια οξειδωμένος. Οι ισόθερμες προσρόφησης μετρήθηκαν πειραματικά στους 21° C και 45° C. Τα συμπεράσματα που εξήχθησαν ήταν πως η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την προσροφητική ικανότητα του λιγνίτη σε CTAB, ενώ η οξείδωση και η χημική επεξεργασία τη μειώνει.
- ✚ Το 2008, στη Βουλγαρία, οι P.Vassileva, P.Tzvetkova και R.Nickolov μελέτησαν την προσρόφηση **ιόντων αμμωνίου** από υδατικά διαλύματα σε τροποποιημένο με οξείδωση ενεργό άνθρακα, παρασκευασμένο από λιγνίτη. Πιο συγκεκριμένα, χρησιμοποιήθηκε λιγνίτης από το Chukurovo ο οποίος ενεργοποιήθηκε, με πυρόλυση με ατμό στους 923K, δημιουργώντας το πρώτο δείγμα ενεργού άνθρακα ενώ το δεύτερο δείγμα ήταν το Norit 1240 από το εμπόριο. Και τα δύο δείγματα τέλος υπέστησαν οξείδωση με νιτρικό οξύ και 30% υπεροξείδιο του υδρογόνου. Η ισορροπία εμφανίστηκε στις δύο ώρες ενώ τα δεδομένα ταίριαζαν στις εξισώσεις Langmuir και Freundlich. Η παράμετροι της διάταξης και της χημικής φύσης της επιφάνειας των ενεργών ανθράκων επηρεάστηκαν περισσότερο από την τροποποίηση με νιτρικό οξύ με αποτέλεσμα την αύξηση της ποσότητας των προσροφημένων ιόντων.
- ✚ Το 2006, στη Γαλλία, οι J.Starck, P.Burg, S.Muller, J.Bimer, G.Furdin, P.Fioux, C.Vix_Guterl, D.Begin, P.Faure και B.Azambre μελέτησαν την επίδραση της ορυκτοποίησης και της επεξεργασίας με οξύ στις προσροφητικές ιδιότητες ενός ενεργού άνθρακα, προερχόμενο από λιγνίτη της Πολωνίας. Αποδείχθηκε λοιπόν ότι το τροποποιημένο δείγμα έχει μεγαλύτερες δυνατότητες όσον αφορά στη χρήση του ως προσροφητικό μέσο και ενδείκνυται για την περίπτωση αέριων ρύπων.

- ✚ Το 2006 , στην Τουρκία, οι E.Pehlivan και F.Gode μελέτησαν την προσρόφηση δισθενών **μεταλλικών ιόντων** σε λιγνίτη, πραγματοποιώντας πειράματα batch συναρτήσει του pH, του χρόνου επαφής, της δόσης προσροφητικού και της αρχικής συγκέντρωσης μεταλλικών ιόντων στο διάλυμα. Οι μηχανισμοί απομάκρυνσης του ρύπου ήταν η ιονανταλλαγή και η δημιουργία δεσμών υδρογόνου με ποσοστό απομάκρυνσης 80%, σε pH 4-5.
- ✚ Το 2007, στην ίδια χώρα, οι G.Arslan, S.Cetin και E.Pehlivan εξέτασαν την προσρόφηση **Cu(II) και Ni(III)** σε χουμικά οξέα από τρεις διαφορετικούς λιγνίτες. Η ισορροπία επιτεύχθηκε στα 120 min, τα δεδομένα χαρακτηρίστηκαν από την ισόθερμη του Langmuir. Η μέγιστες τιμές που καταγράφηκαν ήταν 0,27mmol Cu(II) /g και 0,28 Ni(II)/g ενώ τα ποσοστά απομάκρυνσης ήταν 80% και 82% αντίστοιχα, για pH 4,1.
- ✚ Το 2007 , επίσης στην Τουρκία, οι Esra Tarlan και Gulnare Ahmetli μελέτησαν την προσρόφηση **Fe(II)** από υδατικά διαλύματα σε δύο φυσικά, πολυμερή, αδιάλυτα χουμικά οξέα προερχόμενα από λιγνίτες των περιοχών Beysehir και Ermenek, με χαμηλή θερμογόνο δύναμη. Τα πολυμερή δημιουργήθηκαν μετά από μια σειρά αντιδράσεων και στη συνέχεια δοκιμάστηκαν υπό διάφορες τιμές αρχικής συγκέντρωσης ιόντων και χρόνου επαφής σε πειράματα batch. Σε ουδέτερο pH λοιπόν εμφανίστηκαν ποσοστά απομάκρυνσης 86% και 81% με αντίστοιχες τιμές 59 mg/g και 57 mg/g.
- ✚ Το 2005, οι B.H. Yanik, S.Cetin και E.Pehlivan δοκίμασαν παραπροϊόντα εργοστασίου ζάχαρης της Τουρκίας και συγκεκριμένα τον πολτό από τα ζαχαρότευτλα και την ιπτάμενη τέφρα, από την καύση λιγνίτη για την παραγωγή ενέργειας, ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση **Cu²⁺ και Zn²⁺** από υδατικά διαλύματα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα batch, υπό διάφορες συνθήκες (pH, χρόνος επαφής, ποσότητα προσροφητικού, αρχική συγκέντρωση ιόντων) και ο χρόνος ισορροπίας ήταν τα 60 λεπτά, με τα ποσοστά απομάκρυνσης να κυμαίνονται μεταξύ 69 και 97%. Στην περίπτωση της τέφρας η μέγιστη τιμή προσρόφησης ήταν τα 7,84 mg/g σε pH=4. Αξίζει να αναφερθεί ότι δόση 8g/L ήταν ικανή να προσροφήσει πλήρως και τους δύο ρύπους.
- ✚ Το 2007, οι ερευνητές Jinying Yan, Donald W. Kirk, Charles Q. Jia και Xinan Liou, από το Τορόντο και την Κίνα, επικεντρώθηκαν στην απομάκρυνση του **φωσφορικού άλατος (PO₄³⁻)** από υγρά λύματα και εξέτασαν τη δυνατότητα προσρόφησης του από τέφρα λιγνίτη και ασφάλτου. Μελετήθηκαν λοιπόν οι ισόθερμες προσρόφησης καθώς και η αντιστρεψιμότητα των αντιδράσεων και αποδείχθηκε ότι οι τιμές τις οποίες έδινε η ιπτάμενη τέφρα έφταναν τα 30.000mg/kg, με την τέφρα του λιγνίτη να φαίνεται πιο αποδοτική. Η αντίδραση μάλιστα ήταν μη αντιστρέψιμη και το μοντέλο Langmuir ήταν επαρκώς αντιπροσωπευτικό των πειραματικών αποτελεσμάτων.
- ✚ Το 2005, στην Ινδία, οι Goel, Kadirvelu, Rajagopal και Garg πραγματοποίησαν πειράματα στήλης και διαλείποντος έργου ώστε να μελετήσουν την προσρόφηση **δισθενών ιόντων**

μολύβδου σε τροποποιημένο σπυρωτό ενεργό άνθρακα προερχόμενο από κέλυφος καρύδας. Τα πειράματα έδειξαν ότι ο τροποποιημένος ενεργός άνθρακας εμφάνισε μεγαλύτερη απόδοση σε σχέση με τον αρχικό ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι όσον αφορά στην επαναχρησιμοποίηση του δοκιμάστηκε το HNO_3 (0,5M) , το οποίο και παρουσίασε απόδοση 52%.

- ✚ Το 1993, οι N. Petrov, K. Gergova και S.Eser παρασκεύασαν ενεργό άνθρακα από λιγνίτη προερχόμενο από το Chukurovo της Βουλγαρίας, μέσω πυρόλυσης με ατμό στους 650°C . Σκοπός ήταν η μελέτη της επίδρασης των υδρατμών στην απόδοση και την σύνθεση των στερεών, υγρών και αέριων προϊόντων. Παρατηρήθηκε ότι η παρουσία υδρατμών κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης είχε ως αποτέλεσμα την απόσταξη προϊόντων με μικρό μοριακό βάρος ενώ παράλληλα αντιδρούσε με το λιγνίτη και τις πτητικές ενώσεις. Επιπλέον παρουσιάστηκε αυξημένη παραγωγή υγρών και αέριων προϊόντων και μειωμένη παραγωγή στερεών. Ο παραγόμενος ενεργός άνθρακας εμφάνισε μια πιο ανεπτυγμένη δομή των πόρων, μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια και υψηλότερη προσροφητική χωρητικότητα σε ιώδιο και κυανό του μεθυλενίου.
- ✚ Το 2008, στην Κίνα, οι B. Li, Z. Lei και Z. Huang εξέτασαν την επίδραση χημικών τροποποιήσεων στον ενεργό άνθρακα (με HNO_3 , HCl και HF) ως προς την προσρόφηση **αρωματικών ενώσεων** (φαινόλες, βενζόλιο κ.α.). τα αποτελέσματα έδειξαν ότι οι δομικές ιδιότητες αλλάζουν ελάχιστα όμως στην περίπτωση της τροποποίησης με HNO_3 η επιφανειακή οξύτητα εμφάνισε σημαντική αύξηση με επακόλουθη μείωση της προσροφητικής χωρητικότητας (και αύξηση της υδρόφιλης φύσης του).
- ✚ Το 2008, στο Ομάν, οι Jibril, Houache, Al-Maamari και Al-Rashidi χρησιμοποίησαν δείγματα λιγνοκυτταρίνης, κλαδιά από πολυετείς φοίνικες, τα οποία υπέβαλαν σε θερμική επεξεργασία ($400^\circ\text{--}600^\circ\text{C}$) καθώς και σε εμποτισμό με υδατικά διαλύματα φωσφορικού οξέος (85%) ή υδροξείδιο του καλίου (3wt%). Το δείγμα με τη μεγαλύτερη ειδική επιφάνεια ήταν αυτό που θερμάνθηκε στους 500°C και εμποτίστηκε με οξύ, αφού η τιμή που καταγράφηκε ήταν $1100\text{m}^2/\text{g}$, τη στιγμή που το αρχικό δείγμα είχε ειδική επιφάνεια $124\text{m}^2/\text{g}$.
- ✚ Το 2000, στην Ιαπωνία, οι K.Murakami, T.Yamada, K.Fuda και T.Matsunaga μελέτησαν την **προσρόφηση Co^{2+} και Mg^{2+}** σε θερμικά επεξεργασμένο λιγνίτη. Παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση του Co^{2+} από λιγνίτη τροποποιημένο στους 50°C ήταν $1,15\text{mmol/g}$ και περίπου ίδια με αυτήν που προέκυψε όταν το διάλυμα περιείχε και τα δύο μεταλλικά ιόντα. Δεν συνέβη όμως το ίδιο και στην περίπτωση του μαγνησίου αφού η τιμή του μειώθηκε στο 1/6. Ωστόσο με τη μείωση του pH ή την αύξηση της θερμοκρασίας τροποποίησης η επιλεκτικότητα αυτή σε Co^{2+} μειώθηκε.

✚ Το 1997, οι ίδιοι ερευνητές, μελέτησαν ένα Αυστραλιανό λιγνίτη και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι οι καρβοξυλομάδες μειώνονται κατά την θερμική επεξεργασία του λιγνίτη λόγω της θερμικής αποσύνθεσης, ενώ η ολική οξύτητα παραμένει σταθερή. Επιπροσθέτως στο ακατέργαστο δείγμα η ανταλλαγή κατιόντων, συγκεκριμένα του κοβαλτίου και του μαγνησίου, αυξάνεται με το pH. Ωστόσο στην περίπτωση του θερμικά τροποποιημένου δείγματος η ιονανταλλακτική ικανότητα μειώνεται.

Σε άλλες μελέτες που έχουν πραγματοποιηθεί έχει διερευνηθεί η προσρόφηση παλλαδίου από λιγνίτη, έχει εξεταστεί η ικανότητα του κοκ να αφαιρεί τις θεικές ενώσεις από τους χλωροφθοράνθρακες της βενζίνης με επιθυμητά αποτελέσματα, έχει παρασκευαστεί συνθετικός ζεόλιθος από ασβεστολιθική τέφρα λιγνίτη ο οποίος και εμφάνισε σημαντικές προσροφητικές ιδιότητες, ενώ έχει επίσης δοκιμαστεί η μετατροπή του στερεού λιγνίτη σε πετρέλαιο μέσω της βιολογικής αύξησης της διαλυτότητάς του με την προσρόφηση ενζύμων.

Στον παρακάτω πίνακα εμφανίζονται συνοπτικά οι μελέτες που αφορούν στη χρήση και την τροποποίηση του λιγνίτη ως προσροφητικό μέσο.

α/α	Αναφορά	Προέλευση λιγνίτη	Μορφή λιγνίτη	Ρύπος
1	H. Polat et al., 2006	Soma της Τουρκίας	Ακατέργαστος	Φαινόλη
2	D. Mohan et al., 2006	-	Ακατέργαστος	Fe(II), Mn(II), Fe(III)
3	M. Havelcova et al., 2008	Ανατολική Μοραβία, Τσεχία	Ακατέργαστος και χουμικές ουσίες προερχόμενες από αυτόν	Pb ²⁺ , Zn ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺
4	Pehlivan E. et al., 2006	Ανατολία		Pb ²⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺
5	Pehlivan E. et al., 2006	Ανατολία, Τουρκία	Χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης	Cr(VI)
6	Pehlivan E. et al., 2006	Ανατολία, Τουρκία	χουμικό οξύ από λιγνίτη	Cr ³⁺
7	Pehlivan E. et al., 2006	Ανατολία, Τουρκία	Χαμηλού βαθμού ενανθράκωσης	Zn ²⁺ και Cd ²⁺
8	M. Jochova et al., 2003	Τσεχία	Εμπλουτισμένος με ασβέστιο	Cu, Zn, Pb, Cd, Ni, Co, Fe(II)
9	Karaca S. et al, 2003	Τουρκία	Ακατέργαστος και θερμικά τροποποιημένος στους 700° C	methylene blue
10	Hanzlik J. et al., 2003	-	Ακατέργαστος	Ag(I), Cd(II), Cu(II)
11	Vesela L. et al., 2005	-	Οξειδωμένος λιγνίτης (oxihumolite)	BTEX, χλωροβενζόλιο, ναφθαλίνη, νιτρικά, φαινόλες, τριχλωροαιθυλένιο (TCE), TPH
12	Onal Y. et al., 2005	Tuncbilek, Τουρκία	Ενεργός άνθρακας από λιγνίτη	Πράσινος μαλαχίτης
13	Kanaki A. et al., 2008	Ελλάδα (μικρής θερμογόνου)	Ακατέργαστος	Cu, Pb, Cd και Zn
14	Papanikolaou et al., 2008	Ελλάδα	ενεργοποιημένος με πυρόλυση	NO, SO ₂ και ελαφρών υδρογονανθράκων
15	M. Ucurum	Τουρκία	Ακατέργαστος και υπολείμματα εργοστασίου πλύσης λιγνίτη	ιόντα μολύβδου
16	P. Janos et al., 2006	Τσεχία	oxihumolite	Κατιόντα βαρέων μετάλλων
17	P. Janos et al., 2008	Τσεχία	Ακατέργαστος και χουμικά οξέα	Cr(VI)
18	F. Gode et al., 2007	Pumice, Yarıkkaya Τουρκία		Cr(III) Cr(IV)
19	Komnitsas K. et al., 2003	Ελλάδα	στάχτη	Fe, Zn, Mn, Ni, Cd, Co, Al και Cu
20	S. Karabulut et al., 1999	Τουρκία	Ακατέργαστος (χαμηλής θερμογόνου)	Μεταλλικά ιόντα
21	F. Gode et al, 2004	Τουρκία	Ακατέργαστος	Cr(III)
22	Arpa et al., 2000	Beyazari, Τουρκία	Ακατέργαστος (χαμηλής θερμογόνου)	Κατιόντα Zn, Cd, Pb
23	Gurses Ah. et al, 1995	Τουρκία	Ακατέργαστος	cetyltrimethylammonium bromide (CTAB)
24	P. Vassileva et al, 2008	Chukurovo, Βουλγαρία	Οξειδωμένος ενεργός άνθρακας από λιγνίτη	Ιόντα αμμωνίου
25	E. Pehlivan et al, 2006	Τουρκία	Ακατέργαστος	Μεταλλικά ιόντα
26	G. Arslan et al, 2007	Τουρκία	Χουμικά οξέα από λιγνίτες	Cu(II), Ni(III)
27	E. Tarlan et al, 2007	Beyşehir και Ermenek, Τουρκία	Χουμικά οξέα από λιγνίτες	Fe(II)
28	B.H. Yanik et al, 2007	Τουρκία	Ιπτάμενη τέφρα από καύση λιγνίτη	Cu ²⁺ και Zn ²⁺
29	Jinying Yan et al, 2007	Κίνα	Τέφρα λιγνίτη και ασφάλτου	φωσφορικό άλας (PO ₄ ³⁻)
30	K. Murakami et al, 2000	Ιαπωνία	Θερμικά επεξεργασμένος λιγνίτης	Co ²⁺ , Mg ²⁺

5. Πειραματικό Μέρος

5.1 Ρύποι

Όπως προαναφέρθηκε, οι ρύποι, που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως προς τη δυνατότητα προσρόφησης τους σε λιγνίτη, ήταν οι εξής:

- Βενζόλιο (Benzene) (Riedel-de Haen, καθαρότητα: 99,7%)
- Τολουόλιο (Toluene) (Riedel-de Haen, καθαρότητα: 99,7%)
- Αιθυλοβενζόλιο (Ethylbenzene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- p-ξυλόλιο (p-xylene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- m-ξυλόλιο (m-xylene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- o-ξυλόλιο (o-xylene) (Fluka, καθαρότητα: 99%)
- μεθυλο-τριτο-βουτυλαιθέρας (MTBE) (Riedel-de Haen, καθαρότητα: 99%)
- tert-amyl-methyl-ether (TAME) (Supelco, καθαρότητα: 99%)

Οι παραπάνω ρύποι, και συγκεκριμένα τα MTBE και BTEX, επιλέχθηκαν ως τυπικοί πετρελαϊκοί ρύποι, εξαιτίας της μεγάλης συχνότητας εμφάνισής τους σε ρυπασμένα πεδία καθώς και της διαφοροποίησης των ιδιοτήτων τους – όπως η διαλυτότητα και η πτητικότητα – και κατ' επέκταση της συμπεριφοράς τους στα υπόγεια ύδατα. Το TAME, αν και δεν παρουσίασε μεγάλη συχνότητα εμφάνισης στο παρελθόν, έχει κάνει αισθητή την παρουσία του τα τελευταία χρόνια και αναμένεται να αποτελέσει εξίσου σημαντικό παράγοντα ρύπανσης μελλοντικά.

5.2 Προσροφητικό Υλικό

5.2.1 Προετοιμασία Προσροφητικού Υλικού

Ο λιγνίτης που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή της πειραματικής διαδικασίας προέρχεται από το λιγνιτικό κοίτασμα της περιοχής της Αχλάδας στο νομό Φλώρινας και συγκεκριμένα από τα λιγνιτικά πεδία της ΔΕΗ που βρίσκονται εκεί. Το λιγνιτικό κοίτασμα της Αχλάδας αποτελείται από αλληπάλληλα στρώματα γαιώδους και ξυλιτικού τύπου λιγνίτη, εναλλασσόμενα με ενδιάμεσα στρώματα αργίλου και ιλύος.

Ο λιγνίτης κονιοποιήθηκε με χρήση διαφόρων τύπων μύλων στο Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων και στο Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων του

Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Στη συνέχεια το κλάσμα με διάμετρο σωματιδίων μικρότερη των 125 μm διαχωρίστηκε με κατάλληλο κόσκινο.

Στη συνέχεια, μέρος του δείγματος υποβλήθηκε σε θερμική τροποποίηση σε συγκεκριμένες θερμοκρασίες για 2 ώρες.

Πιο συγκεκριμένα, τα δείγματα του λιγνίτη τα οποία εξετάστηκαν, στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως προς την προσροφητική τους ικανότητα ήταν:

1. ακατέργαστος λιγνίτης (L_{raw}),
2. θερμικά τροποποιημένος στους 250° C (L₂₅₀) ,
3. θερμικά τροποποιημένος στους 550° C (L₅₅₀) καθώς και
4. θερμικά τροποποιημένος στους 750° C (L₇₅₀).

Μια μικρή ποσότητα της τάξης των 12-14 gr διατέθηκε για αναλύσεις ειδικής επιφάνειας, πορώδους και λοιπών χαρακτηριστικών του προσροφητικού υλικού.

5.2.2 Αναλύσεις Ειδικής Επιφάνειας

Ο όρος *ειδική επιφάνεια* υλικού, προσδιορίζει την ελεύθερη επιφάνεια ενός υλικού, η οποία είναι δυνατόν να έλθει σε επαφή με αέριο ή υγρό στοιχείο. Μετράται συνήθως σε m²/gr υλικού. Η μέτρηση της ειδικής επιφανείας γίνεται συνήθως με την μέθοδο BET (Brunauer-Emmett-Teller). Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Συνήθως γίνεται μέτρηση του ποσού του αζώτου, το οποίο σε κατάσταση ισορροπίας είναι προσροφημένο στην στερεή επιφάνεια. Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στο κανονικό σημείο βρασμού του αζώτου (-195,8° C) και σε μια περιοχή πιέσεων κοντά στην ατμοσφαιρική, ενώ απαιτείται η εκ των προτέρων απαερίωση του δείγματος στους 300° C σε κενό. Κάτω από αυτές τις συνθήκες είναι δυνατό να προσροφηθούν αρκετά στρώματα μορίων τα οποία επικάθονται το ένα πάνω στο άλλο. Προκειμένου να υπολογιστεί το εμβαδόν της επιφανείας πρέπει να μετρηθεί το ποσό του αερίου που μπορεί να προσροφηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στην στερεή επιφάνεια (V_m). Αυτό μπορεί να υπολογιστεί μέσω της γραφικής απεικόνισης της γραμμικής μορφής της εξίσωσης BET:

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

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

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

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

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

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

$$S_{BET} = V_m n_a a_m / m V_L \quad \text{όπου}$$

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

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

m : είναι το βάρος του δείγματος και

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

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

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

Σύμφωνα με τα αποτελέσματα, η ειδική επιφάνεια του χρησιμοποιούμενου λιγνίτη έχει τιμή $11,40 \text{ m}^2/\text{gr}$. Δυστυχώς λόγω βλάβης του απαιτούμενου οργάνου δεν ήταν δυνατή η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας των θερμικά τροποποιημένων δειγμάτων λιγνίτη.

5.2.3 Κατανομή Εσωτερικών Πόρων

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

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

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

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

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

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

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

Όγκος μικροπόρων (cc/gr)	0,000872
--------------------------	----------

Όγκος μεσοπόρων (cc/gr)	0,0147
Επιφάνεια μικροπόρων (m^2/gr)	2,38
Εξωτερική επιφάνεια (επιφάνεια μεσοπόρων) (m^2/gr)	9,02
Ολική ειδική επιφάνεια S_{BET} (m^2/gr)	11,40
Ολικός όγκος πόρων (cc/gr)	0,02
Μέση διάμετρος πόρων ($\text{\AA}$)	54,78

Πίνακας 6: Ειδική επιφάνεια και κατανομή εσωτερικών πόρων του λιγνίτη

Ποσοστό συμμετοχής όγκου μικροπόρων στον ολικό όγκο πόρων (%)	5,59
Ποσοστό συμμετοχής όγκου μεσοπόρων στον ολικό όγκο πόρων (%)	94,41
Ποσοστό συμμετοχής επιφάνειας μικροπόρων στην ολική επιφάνεια πόρων (%)	20,86
Ποσοστό συμμετοχής επιφάνειας μεσοπόρων στην ολική επιφάνεια πόρων (%)	79,14

Πίνακας 7: Ποσοστά συμμετοχής μικροπόρων και μεσοπόρων στον ολικό όγκο πόρων και στην ολική επιφάνεια πόρων.

Στον Πίνακα 7 φαίνεται η συμμετοχή των μικροπόρων και των μεσοπόρων στον ολικό όγκο και στην ολική επιφάνεια πόρων. Όσον αφορά στην επιφάνεια είναι εμφανές πως οι μικροπόροι συνεισφέρουν σε μεγάλο βαθμό στην ολική επιφάνεια, ενώ αντίθετα η συνεισφορά τους στον ολικό όγκο είναι πολύ μικρότερη.

5.2.4 Χημική ανάλυση

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

SiO₂ (%)	55,58
Al₂O₃ (%)	13,47
Fe₂O₃ (%)	12,06
CaO (%)	5,10
K₂O (%)	4,46
MgO (%)	3,24
SO₃ (%)	2,55
Na₂O (%)	1,52
TiO₂ (%)	1,42
P₂O₅ (%)	0,18
MnO (%)	0,09
Rb (%)	0,05
Cl (%)	0,04
SrO (%)	0,04
ZnO (%)	0,04
ZrO₂ (%)	0,03
Cu (%)	0,02
Cr (%)	0,02
PbO (%)	0,02
Ni (%)	0,01
BaO (%)	0,01

V (%)	0,01
Nb (%)	0
Mo (%)	0

Πίνακας 8: Χημική σύσταση του λιγνίτη που χρησιμοποιήθηκε

5.2.5 Ορυκτολογική Ανάλυση

Η ορυκτολογική ανάλυση του λιγνίτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων-χ (x-Ray Diffraction – xRD). Τα αποτελέσματα έδειξαν πως τα κύρια ορυκτά του υπό εξέταση υλικού είναι ο μοσχοβίτης, ο καολινίτης, ο γύψος, ο χαλαζίας και ο μουλίτης.

5.2.6 Στοιχειακή ανάλυση

Η στοιχειακή ανάλυση πραγματοποιήθηκε στις εγκαταστάσεις της ΔΕΗ - από όπου και προήλθε το δείγμα του λιγνίτη - για τέσσερις διαφορετικούς μήνες με πολύ μικρές αποκλίσεις στα ποσοστά μεταξύ των μηνών. Τα αποτελέσματα που παρουσιάζονται στην παρούσα διπλωματική εργασία προέκυψαν από τον υπολογισμό του μέσου όρου για κάθε στοιχείο.

C (%)	32,39
H (%)	3,03
N (%)	0,58
S (%)	1,26
O (%)	14,32

Πίνακας 9: Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

5.2.7 Προσδιορισμός pH

Η μέτρηση του pH έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων βάσει της πρότυπης μεθόδου D 4972-01. Χρησιμοποιήθηκε ποτενσιόμετρο εφοδιασμένο με ένα σύστημα ευαίσθητου ηλεκτροδίου. Η διαδικασία έχει ως εξής: ζυγίστηκε δείγμα λιγνίτη μάζας περίπου 10gr και τοποθετήθηκε σε ειδικό κλειστό δοχείο μαζί με 30mL απιονισμένου νερού γνωστού pH. Το δοχείο αναδεύτηκε για 20min. μετά το πέρας της ανάδευσης μετρήθηκε το pH και προέκυψε πως η τιμή του διαλύματος του λιγνίτη είναι 5,72 σε θερμοκρασία 20,3⁰ C.

5.2.8 Προσδιορισμός Φυσικής Υγρασίας

Δείγμα λιγνίτη, καθορισμένης αρχικής μάζας, ζυγίστηκε μετά από ξήρανση στους 105° C για περίπου 20 ώρες και προέκυψε πως περιλαμβάνει υγρασία σε ποσοστό 12,50%.

5.2.9 Προσδιορισμός Τέφρας

Δείγμα λιγνίτη, καθορισμένης αρχικής μάζας, ζυγίστηκε μετά από καύση στους 900° C για περίπου 3 ώρες και προέκυψε πως το 74,12% της αρχικής μάζας μετατράπηκε σε τέφρα.

5.2.10 Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης

Για τον υπολογισμό της θερμογόνου δύναμης του δείγματος έγινε χρήση του θερμιδόμετρου Leco AC-350 και η μέτρηση έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Τοξικών & Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης.

Χρησιμοποιήθηκε δείγμα λιγνίτη, καθορισμένης αρχικής μάζας, απουσία υγρασίας και προέκυψε πως η θερμογόνος δύναμή του προσροφητικού υλικού λαμβάνει την τιμή 3220,4 cal/gr.

5.3 Πειραματική Διαδικασία

Σκοπός των πειραμάτων που διεξήχθησαν κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, ήταν να διαπιστωθεί η ικανότητα προσρόφησης των προαναφερθέντων πετρελαϊκών ρύπων (BTX, MTBE και TAME) από τον λιγνίτη. Συγκεκριμένα, διερευνήθηκε κατά πόσο είναι δυνατή η απομάκρυνσή τους από υδατικά διαλύματα μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch).

Με τα συγκεκριμένα πειράματα, πέρα από την εξέταση της προσροφητικής ικανότητας του λιγνίτη, κατέστη δυνατό να εκτιμηθούν και άλλες παράμετροι όπως ο χρόνος επίτευξης ισορροπίας, η ιδανική ποσότητα προσροφητικού, η μέγιστη προσροφημένη ουσία για καθορισμένη συγκέντρωση προσροφητικού, η επίδραση της θερμικής τροποποίησης του προσροφητικού μέσου όσον αφορά στην προσρόφηση.

Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα με χρήση ενός μόνο ρύπου, ούτως ώστε να εξαχθούν συμπεράσματα για την ανταγωνιστική συμπεριφορά που πιθανώς υπάρχει μεταξύ τους και γενικότερα για την απόδοση της προσρόφησης κάθε ρύπου μεμονωμένα.

Τα πειράματα που έλαβαν χώρα χωρίζονται σε δύο κατηγορίες:

- Πειράματα κινητικής της προσρόφησης
- Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης

Για κάθε έναν από τους ρύπους επιλέχθηκε αρχική συγκέντρωση 5 mg/L ή 5 ppm. Προκειμένου να δημιουργηθούν τα υδατικά διαλύματα, μικροποσότητες της τάξης των μL των καθαρών ουσιών διαλύονται αρχικά σε 10 mL μεθανόλης, η οποία συμβάλλει στην καλύτερη διάλυση των οργανικών ουσιών. Η μεταφορά των ρύπων στην ογκομετρική κωνική φιάλη των 10 mL πραγματοποιήθηκε με τη χρήση μικροσυριγγών. Έπειτα, ποσότητες του διαλύματος (mL) συλλέγονταν με τη βοήθεια μικροσυριγγών και εναποτίθεντο σε ογκομετρική κωνική φιάλη των 100 mL, για την πλήρωση της οποίας χρησιμοποιούταν υπερκάρθαρο νερό.

Καθώς οι ρύποι, με την αντιμετώπιση των οποίων ασχολείται η συγκεκριμένη εργασία, είναι πτητικοί υδρογονάνθρακες, κρίνεται απαραίτητο να σημειωθεί η δεδομένη απώλεια μέρους της ποσότητάς τους εξαιτίας της εξάτμισης κατά τη διάρκεια παρασκευής των διαλυμάτων και, κατά συνέπεια, η αδυναμία επίτευξης σταθερής συγκέντρωσης.

5.3.1 Πειράματα Κινητικής της Προσρόφησης

Στόχο των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης αποτελεί η εκτίμηση του χρόνου ισορροπίας της προσρόφησης με παράλληλη διερεύνηση της προσροφητικής ικανότητας των τεσσάρων δειγμάτων του λιγνίτη. Επιπρόσθετα, δίνεται η δυνατότητα να προσδιοριστεί το κινητικό μοντέλο, που ακολουθεί η προσρόφηση.

Πραγματοποιήθηκαν επίσης πειράματα με χρήση ενός μόνο ρύπου κάθε φορά, στους 20° C, για τα δείγματα Lraw, L750. Σκοπός των συγκεκριμένων πειραμάτων ήταν η διερεύνηση της επίδρασης της συνύπαρξης των τριών ρύπων σε ένα διάλυμα καθώς και της ενδεχόμενη ανταγωνιστικής συμπεριφοράς που παρουσιάζεται μεταξύ τους.

Πέρα από τα πειράματα που παρουσιάζονται, πραγματοποιήθηκε και μία σειρά επαναληπτικών πειραμάτων για καλύτερη επισκόπηση των αποτελεσμάτων και αποφυγή λαθών. Η μάζα του λιγνίτη, η αρχική συγκέντρωση και ο όγκος του διαλύματος διατηρήθηκαν σταθερά.

Η προσρόφηση έλαβε χώρα σε γυάλινα δοχεία χωρητικότητας 40 mL. Σε καθένα από αυτά τοποθετήθηκε 1gr λιγνίτη καθώς και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Τα μπουκαλάκια πληρώθηκαν μέχρι το χείλος με το υδατικό διάλυμα και κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά καπάκια τους. Κατόπιν, τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στην εκάστοτε θερμοκρασία, παραμένοντας εκεί για προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, από 0,25 έως 11 ώρες.

5.3.2 Πειράματα Ισορροπίας της Προσρόφησης

Στα πειράματα ισορροπίας, ο κύριος στόχος είναι ο καθορισμός της βέλτιστης δυνατής δόσης του προσροφητικού υλικού για την απομάκρυνση των ρύπων από το υδατικό διάλυμα, της μέγιστης ποσότητας που μπορεί να προσροφηθεί ανά καθορισμένη ποσότητα προσροφητικού υλικού και

τέλος, ο προσδιορισμός του μοντέλου ισόθερμης προσρόφησης που ακολουθεί η πειραματική διαδικασία. Επίσης, όπως και στην προηγούμενη κατηγορία πειραμάτων μπορεί να εξεταστεί η θερμοκρασία στην οποία έχουμε καλύτερα αποτελέσματα.

Πραγματοποιήθηκαν πειράματα ισορροπίας, στους 20° C, για τα δείγματα Lraw και L750 καθώς και μία σειρά επαναληπτικών πειραμάτων για καλύτερη επισκόπηση των αποτελεσμάτων και αποφυγή λαθών. Ο όγκος του διαλύματος, η αρχική συγκέντρωση και ο χρόνος παραμονής στον αναδευτήρα διατηρήθηκαν σταθερά.

Η προσρόφηση έλαβε χώρα σε μικρά γυάλινα δοχεία χωρητικότητας 40 mL. Σε κάθε πείραμα τοποθετήθηκαν 0,005 , 0,025 , 0,05, 0,1 , 0,5 , 1, και 1,25 gr λιγνίτη σε επτά δοχεία και ένα μαγνητάκι ανάδευσης σε κάθε ένα από αυτά. Τα δοχεία πληρώθηκαν μέχρι το χείλος με το υδατικό διάλυμα και κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά τους καπάκια. Κατόπιν, τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες, οι οποίοι τοποθετήθηκαν σε θερμοστατικό θάλαμο στην εκάστοτε θερμοκρασία, παραμένοντας εκεί για προκαθορισμένο χρονικό διάστημα, 3 ωρών.



Εικόνα 1: Δοχεία στα οποία έλαβε χώρα η προσρόφηση

5.3.3 Δειγματοληψία

Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης των δειγμάτων, αυτά απομακρύνονταν από τους μαγνητικούς αναδευτήρες και τον θερμοστατικό θάλαμο και αφήνονταν σε ηρεμία για περίπου 10

λεπτά, ώστε να καθιζάνει το στερεό υλικό. Στη συνέχεια με τη βοήθεια σύριγγας, λαμβανόταν μέρος της υπερκείμενης υγρής φάσης από το κάθε δείγμα-μπουκάλι και μέσω διήθησης με χρήση φίλτρου 0.45 μ m, συλλέγονταν 2 ml στα ειδικά δειγματοληπτικά φιαλίδια. Τα δειγματοληπτικά φιαλίδια, αφού γέμιζαν πλήρως, κλείνονταν αεροστεγώς με τα ειδικά καπάκια και φυλάσσονταν σε ψυγείο μέχρι την ανάλυσή τους, η οποία και πραγματοποιούνταν εντός 5 ημερών.

5.3.4 Χημική Ανάλυση

Οι αναλύσεις των συλλεγμένων δειγμάτων πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Χρησιμοποιήθηκε αέριος χρωματογράφος (GCMS-QP2010 Plus) με ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών και έγινε εφαρμογή της μεθόδου μικροεκχύλισης στερεής φάσης – SPME. Περισσότερα στοιχεία για τη μέθοδο της αέριας χρωματογραφίας παρατίθενται στο Παράρτημα.



Εικόνα 2: Αέριος χρωματογράφος (GCMS-QP2010 Plus)

5.3.4.1 Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης (SPME)

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των BTEX, MTBE και TAME σε υδατικά διαλύματα, με χρήση της ίνας Supelco (SPME fiber assembly 65 μm /Divinylbenzene PDMS/DVB)

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

Υπάρχουν τρεις τρόποι εφαρμογής της SPME:

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

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ο δεύτερος τρόπος.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία έχει ως εξής:

- Προετοιμασία δείγματος για ανάλυση BTEX – MTBE –TAME
 1. ζύγιση 3gr χλωριούχου νατρίου (NaCl)
 2. τοποθέτηση αυτών σε δοχείο 22ml
 - - - - -
 1. ξέπλυμα κωνικής φιάλης 10ml με υπερκάθαρο νερό
 2. πλήρωση κωνικής φιάλης 10ml με υπερκάθαρο νερό λίγο πιο κάτω από την χαραγή
 3. προσθήκη 10 μL δείγματος – ανάδευση (αραίωση 1:1000)
 4. προσθήκη 1 μL εσωτερικού προτύπου (Toluene-d8 – 10ppm)
 5. συμπλήρωση κωνικής φιάλης με υπερκάθαρο νερό ως την χαραγή
 6. μεταφορά περιεχομένου κωνικής φιάλης στο δοχείο των 22ml

- Ανάλυση δείγματος νερού για BTEX-MTBE-TAME
 1. έλεγχος θερμοκρασίας νερού ($20^{\circ}\text{C} \pm 0,5$)
 2. επιλογή μέγιστων στροφών ανάδευσης (1400)
 3. τοποθέτηση δοχείου δείγματος (22ml) στον μαγνητικό αναδευτήρα για 1 λεπτό, προκειμένου να διαλυθεί το χλωριούχο νάτριο
 4. εισαγωγή ίνας στο δοχείο (22ml) για 19 λεπτά
 5. εισαγωγή ίνας στο GC. Παραμονή για 2 λεπτά



Εικόνα 3: Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία της προετοιμασίας του δείγματος για ανάλυση BTEX-MTBE-TAME

Η λήψη και η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων έγινε με τη βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή, συνδεδεμένου με τον ανιχνευτή και έχοντας εγκατεστημένο σε αυτόν κατάλληλο λογισμικό. Οι συνθήκες ανάλυσης του αέριου χρωματογράφου (GC-MS) ήταν οι εξής:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 230°C
- Θερμοκρασία πηγής ιόντων: 300°C
- Θερμοκρασία interface: 280°C
- Αρχική θερμοκρασία: 40°C (1 min)
- Ρυθμός ανόδου: 5°C/min έως 60°C (0,5 min)

- Ρυθμός ανόδου: 30° C/min έως 270° C (2 min)
- Τελική θερμοκρασία: 270° C
- Χρόνος παραμονής ίνας στον εισαγωγέα: 2 min
- Αρχικά splitless και split στα 5 min (1/50)

6. Αποτελέσματα και Σχολιασμός

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

6.1 Αποτελέσματα της Κινητικής της Προσρόφησης

Τα τέσσερα δείγματα λιγνίτη (Lraw, L250, L550, L750) εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα προσρόφησης των BTEX, MTBE και TAME σε συνδυασμό και μεμονωμένα, από υδατικό διάλυμα. Στην περίπτωση των δειγμάτων Lraw, L250 χρησιμοποιήθηκε 1 gr λιγνίτη και διάλυμα 10ppm ως προς τον κάθε ρύπο, ενώ για τα δείγματα L550, L750 χρησιμοποιήθηκε 0,05 gr λιγνίτη και διάλυμα 50ppm ως προς τον κάθε ρύπο

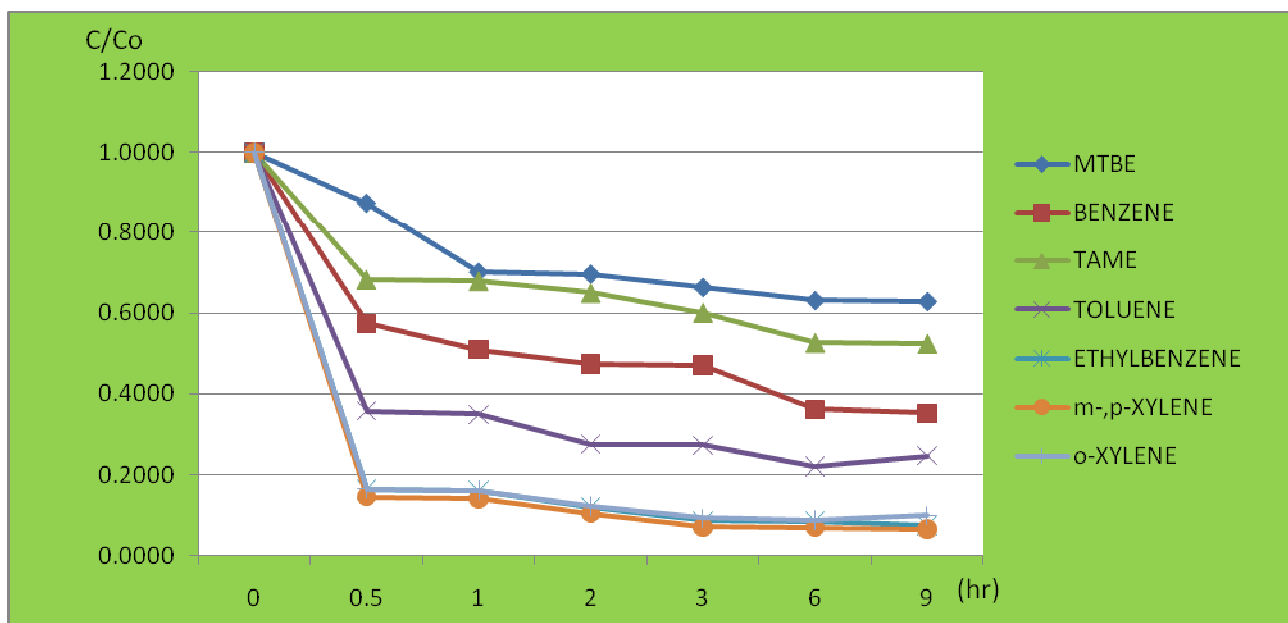
6.1.1 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα Lraw

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

Χρόνος ανάδευσης t (hr)	MTBE	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	6,2745	4,8579	5,7040	3,7749	2,9306	5,9367	3,2998
0,5	5,4850	2,7870	3,8979	1,3506	0,4798	0,8674	0,5439
1	4,4009	2,4784	2,8776	1,3186	0,4724	0,8419	0,5347
2	4,3686	2,2991	3,7106	1,0408	0,3528	0,6237	0,4075
3	4,1607	2,2866	3,4314	1,0303	0,2536	0,4185	0,3070
6	3,9578	1,7581	3,0081	0,8359	0,2525	0,4143	0,2923
9	3,9423	1,7133	2,9952	0,9346	0,2225	0,3853	0,3275

Πίνακας 10: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για το δείγμα Lraw.

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



Γράφημα 1: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση C/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα Lraw.

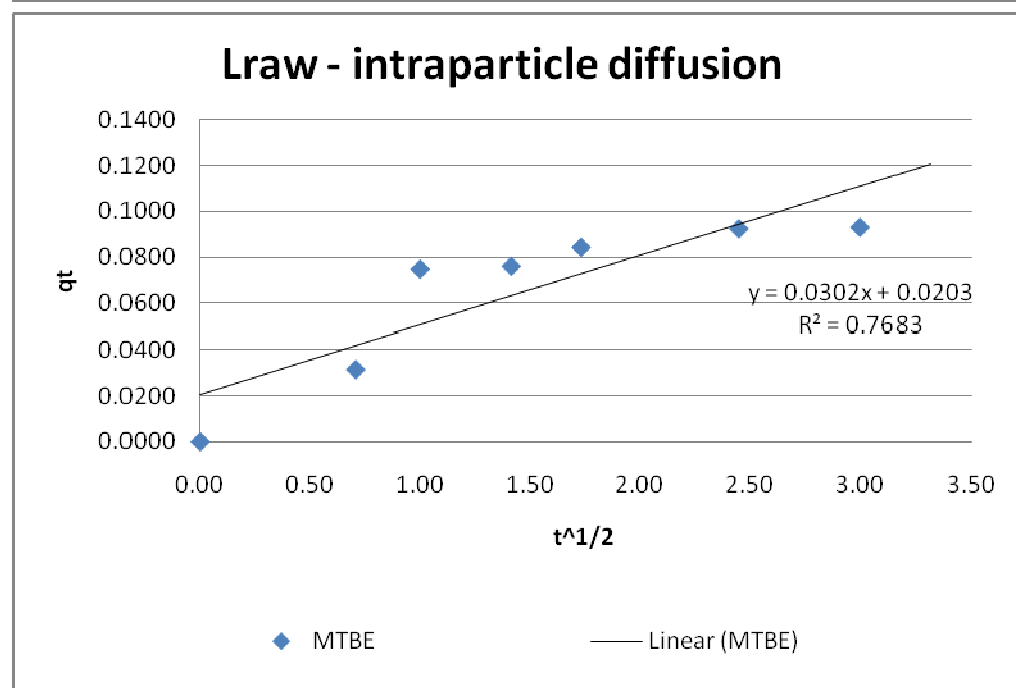
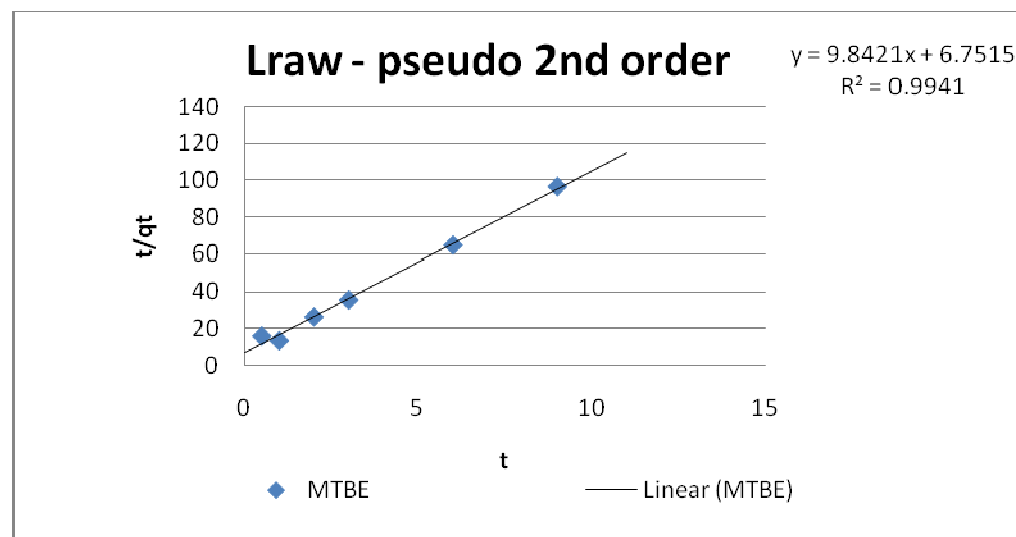
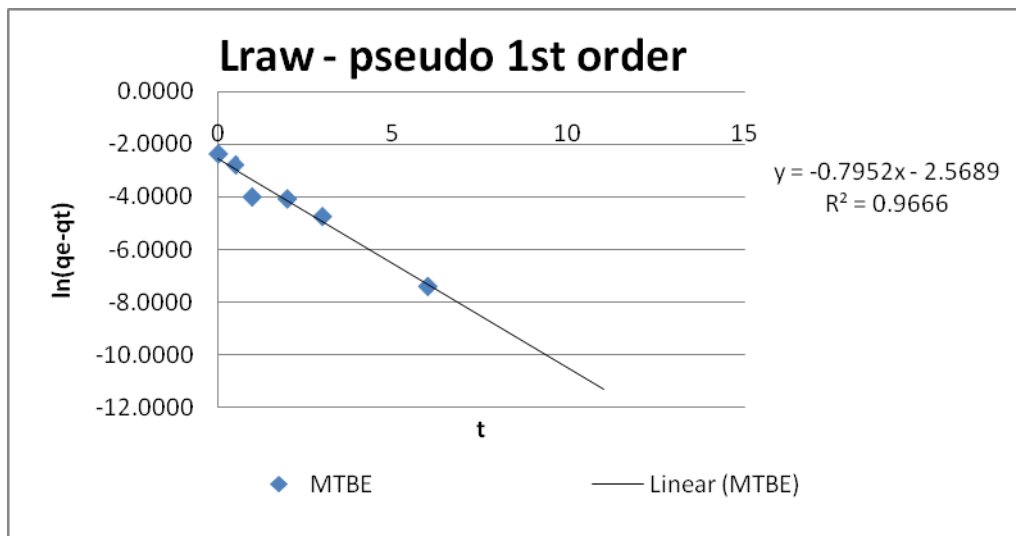
Επίσης υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε ρύπου $(C_0 - C_t)/C_0 \cdot 100\%$ από το υδατικό διάλυμα.

Time (hr)	MTBE	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	12,58268	42,62953	64,22157	64,22157	83,62793	85,38919	83,51718
1	29,86055	48,98207	65,06927	65,06927	83,88043	85,81872	83,79599
2	30,37533	52,67297	72,42841	72,42841	87,96151	89,49416	87,65077
3	33,68874	52,93028	72,70656	72,70656	91,34648	92,95063	90,69641
6	36,92246	63,80946	77,85637	77,85637	91,38402	93,02138	91,14189
9	37,1695	64,73167	75,24173	75,24173	92,4077	93,50986	90,07516

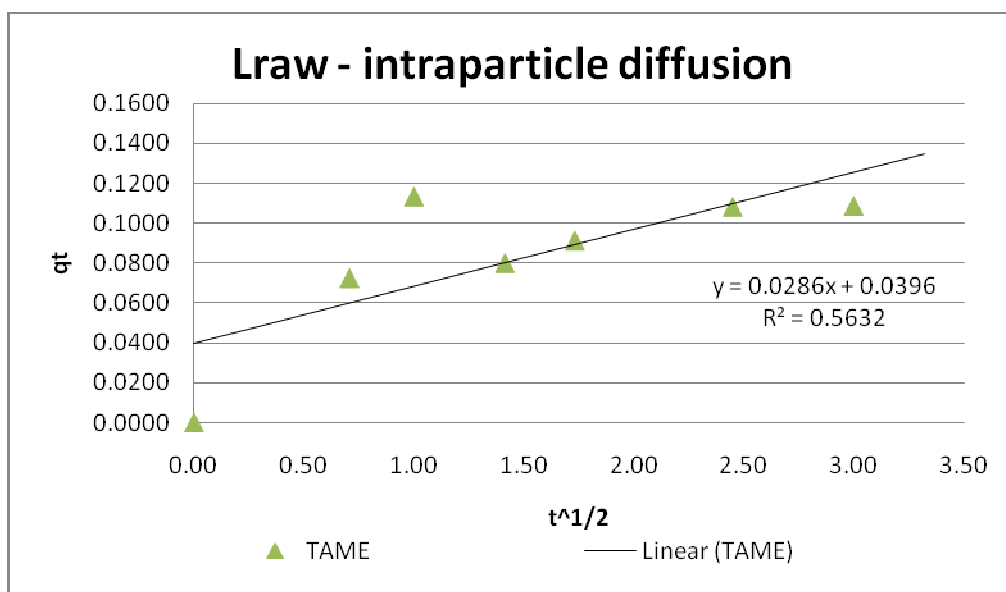
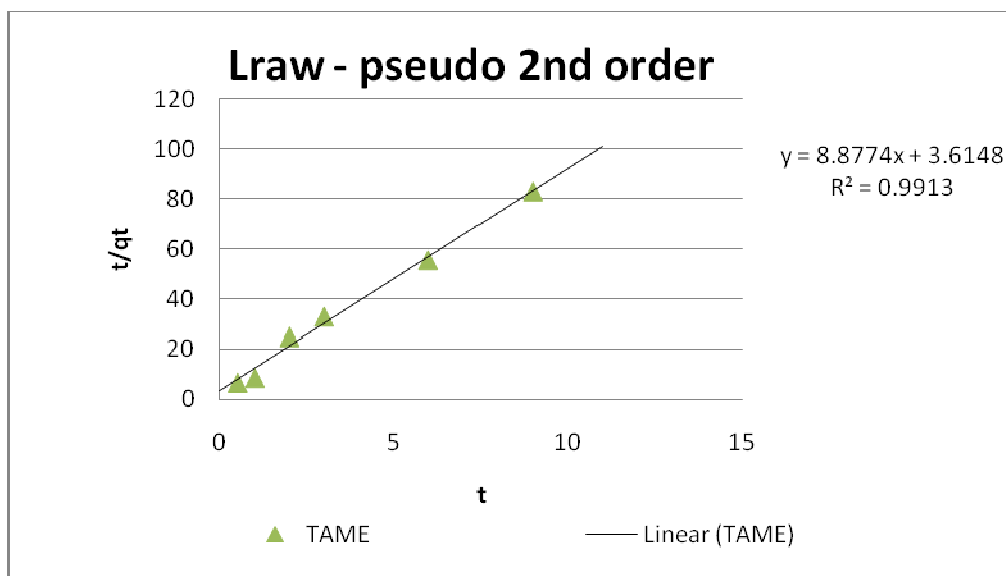
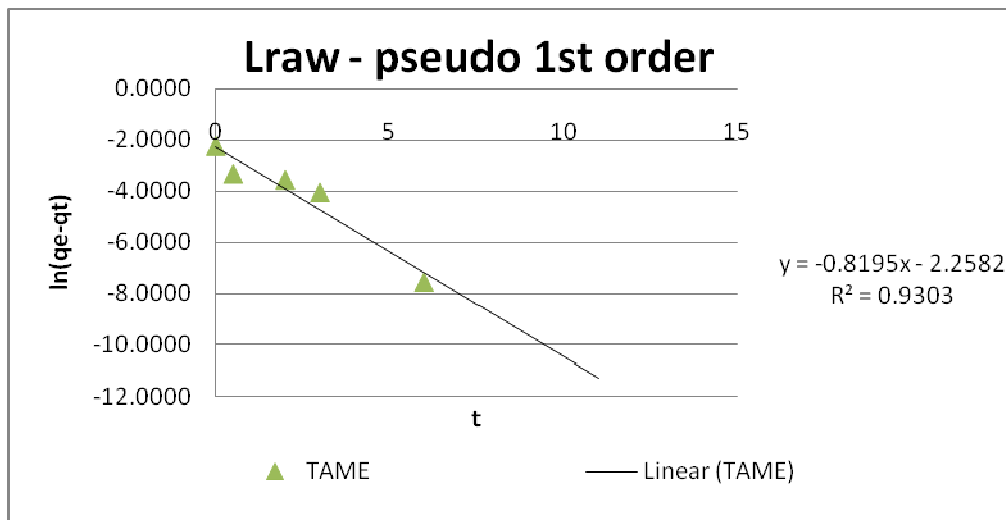
Πίνακας 11: Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα Lraw.

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

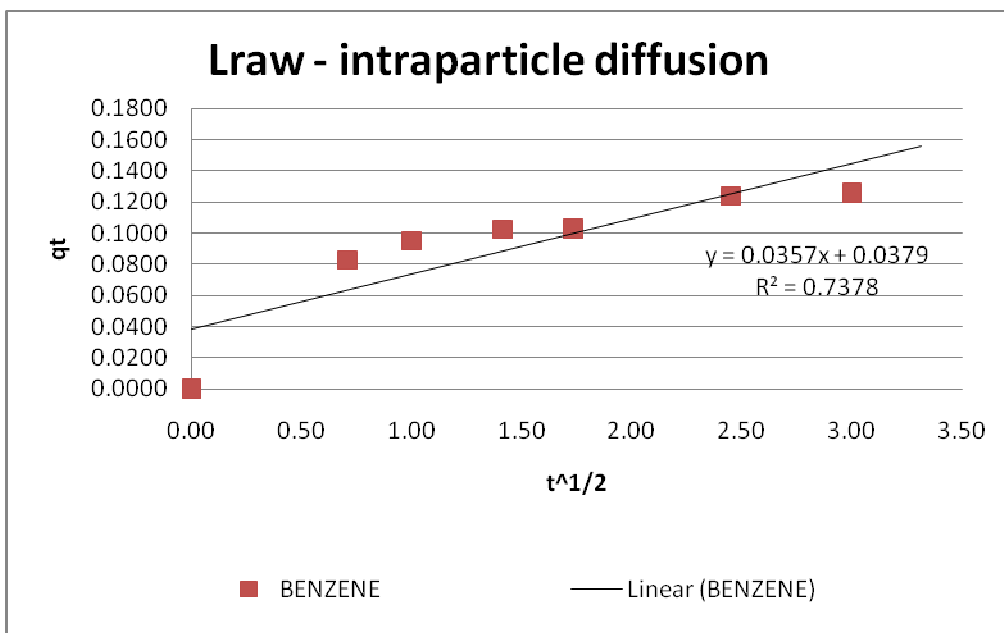
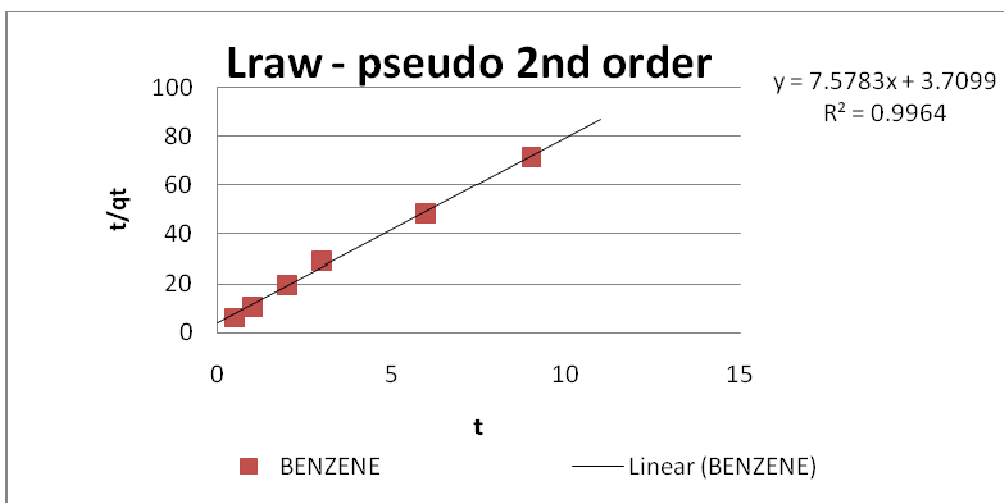
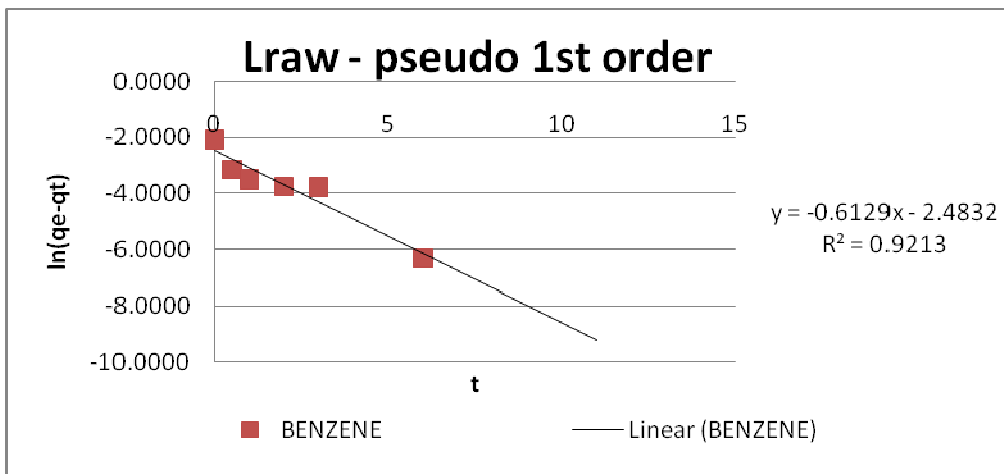
Για το **MTBE** προκύπτουν:

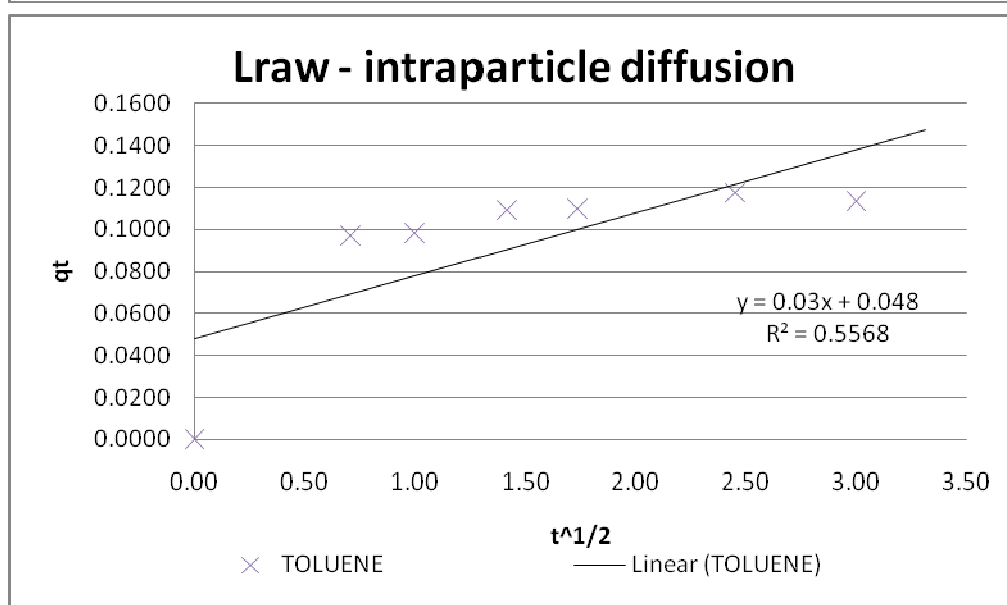
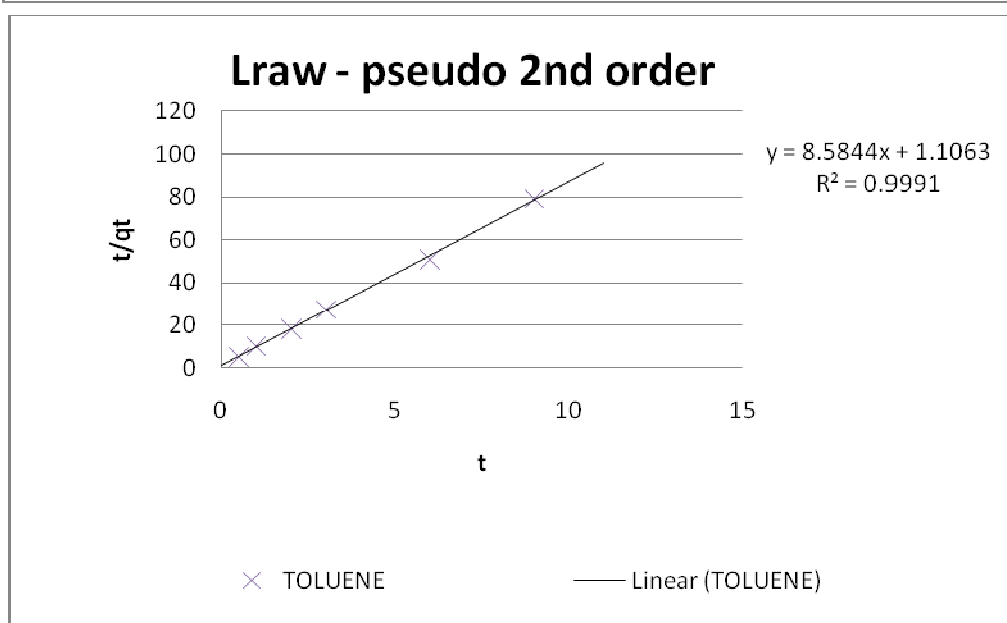
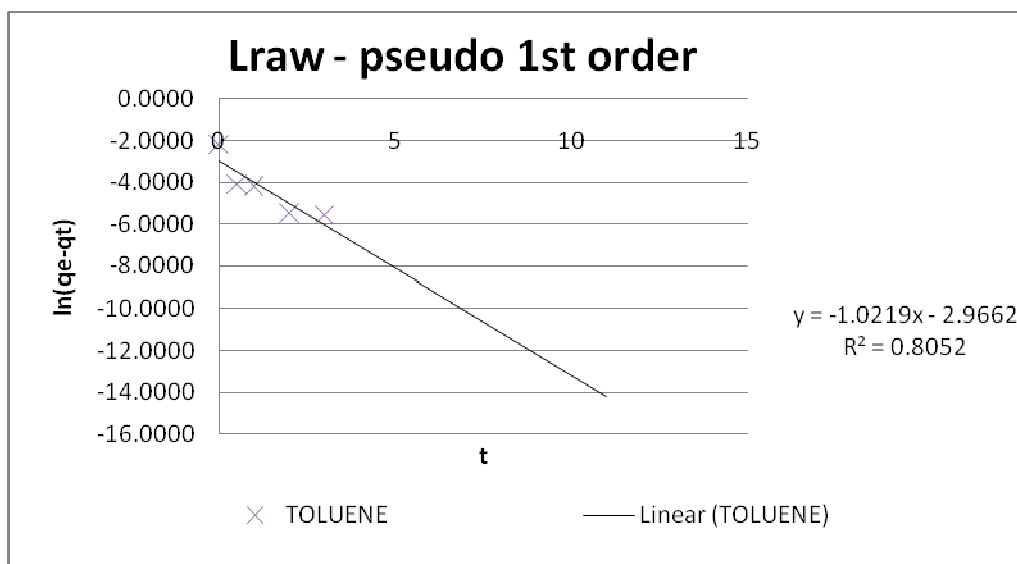


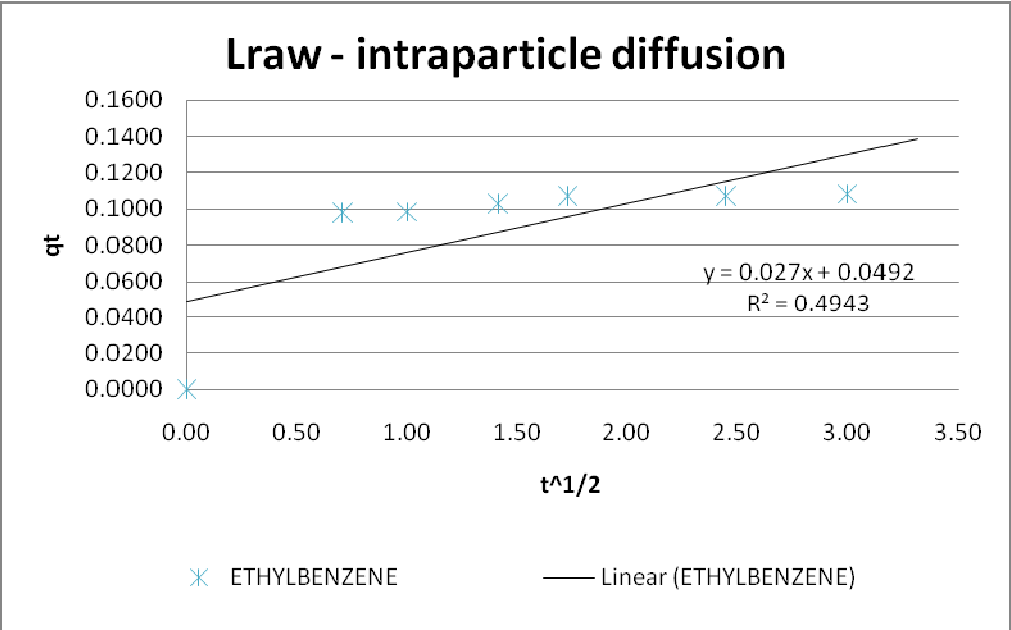
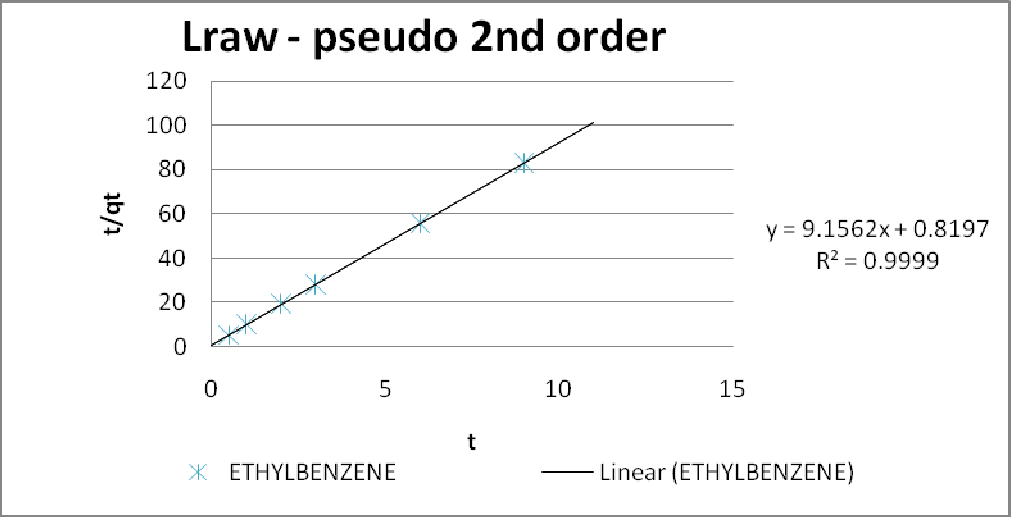
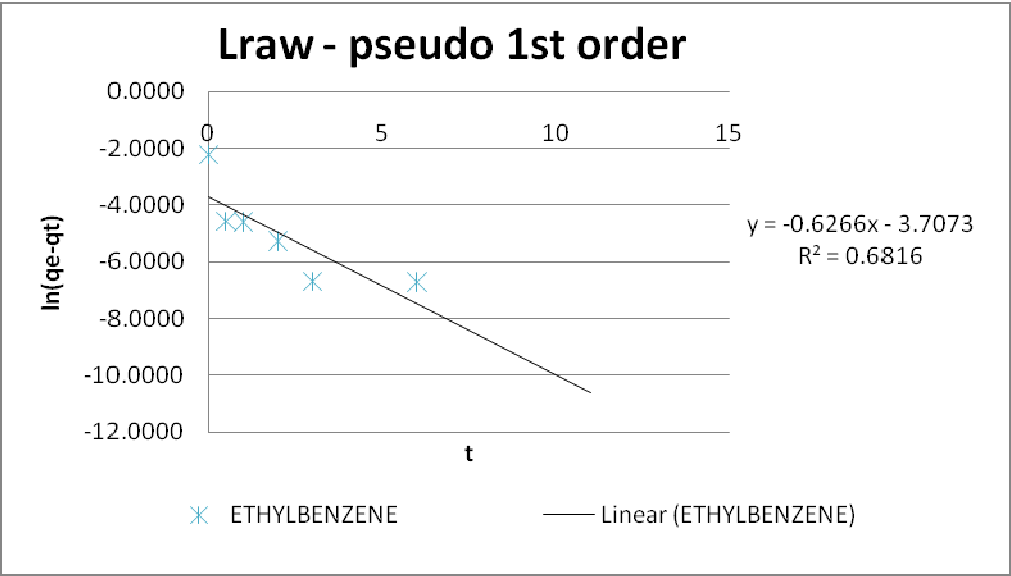
Για το **TAME** προκύπτουν:

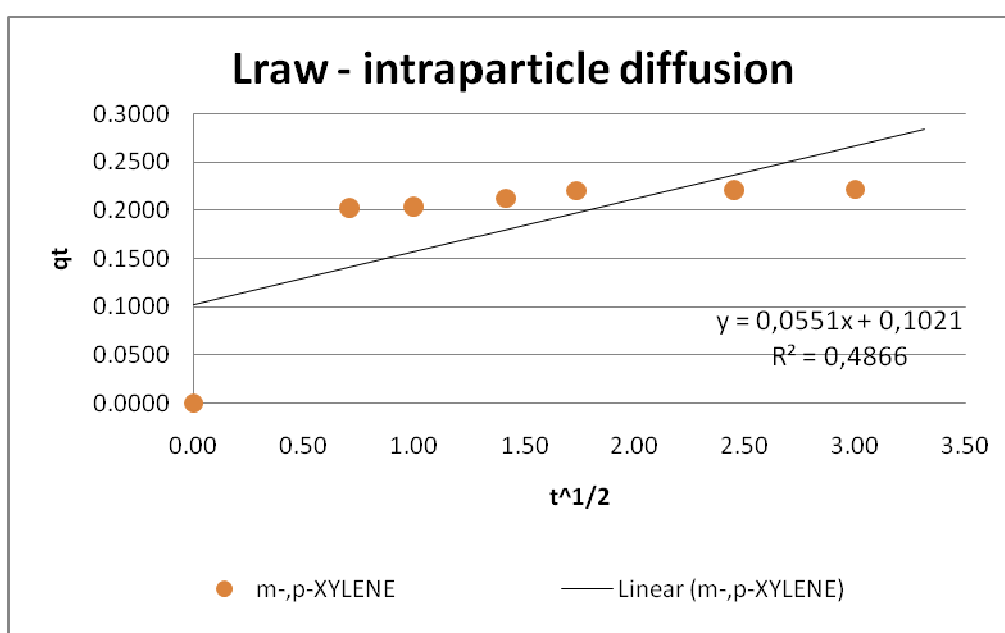
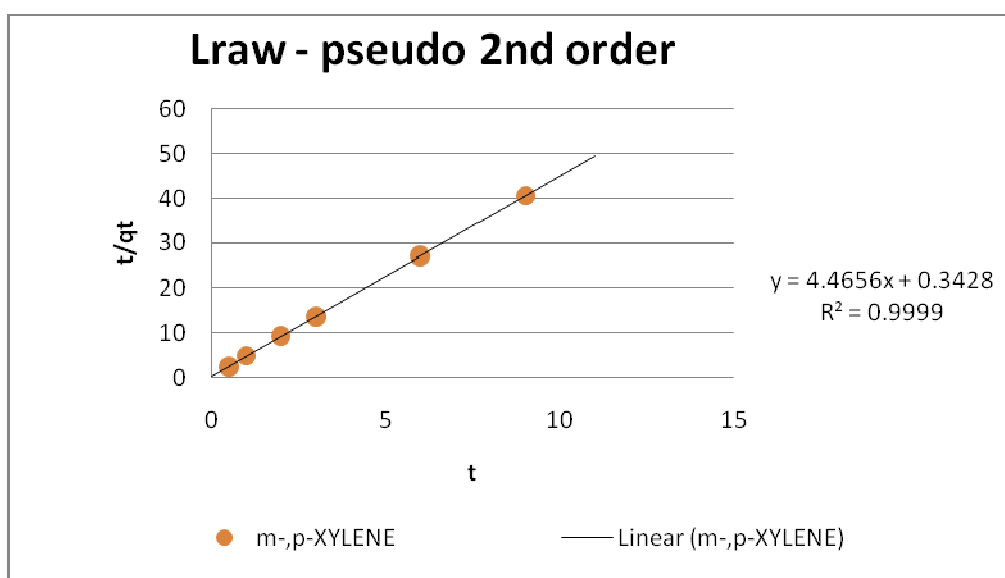
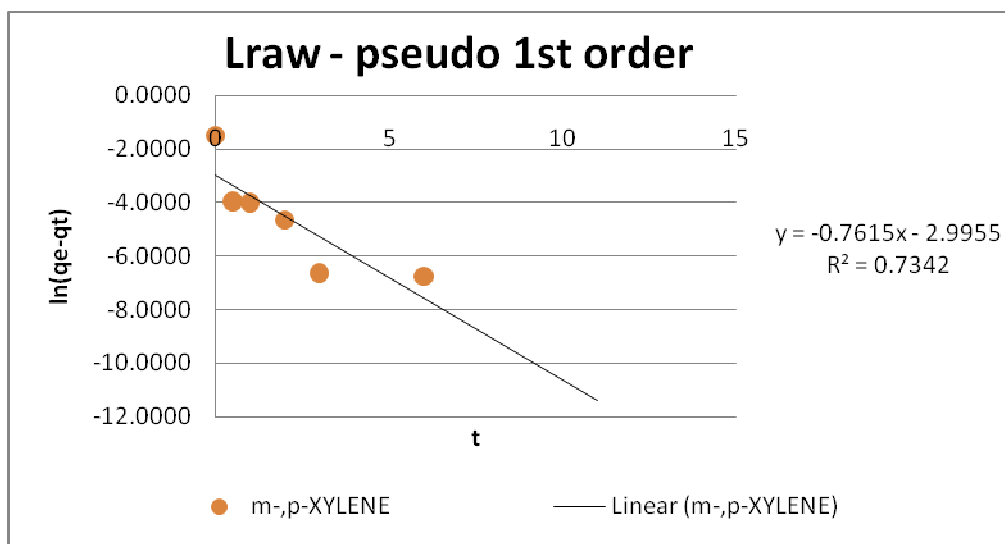


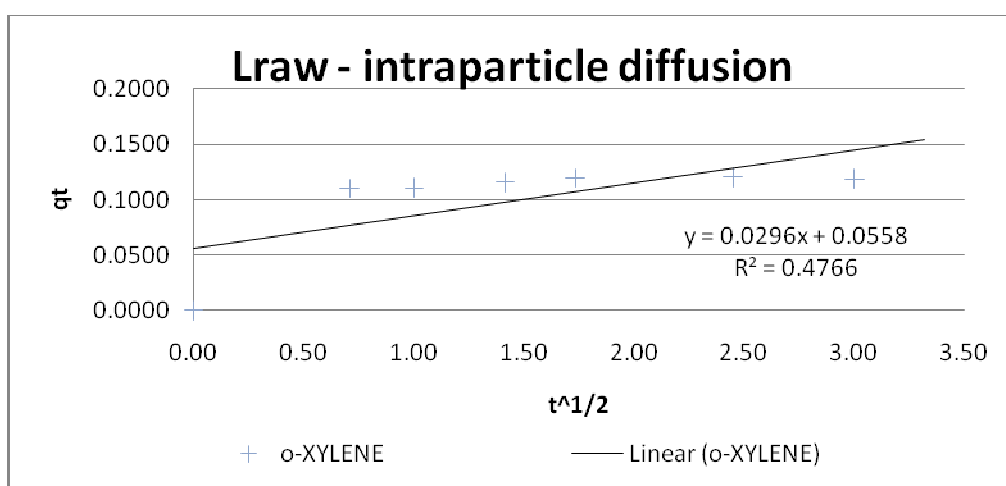
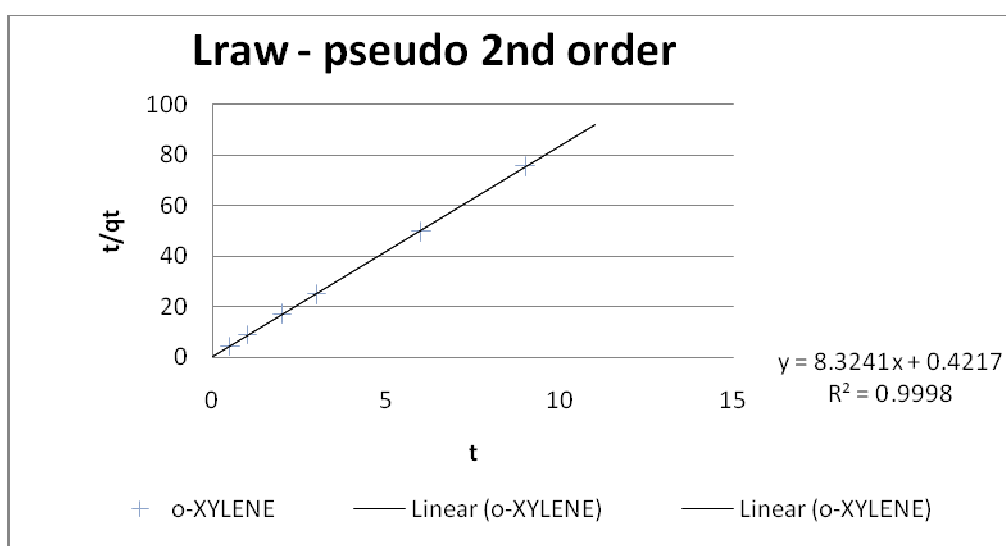
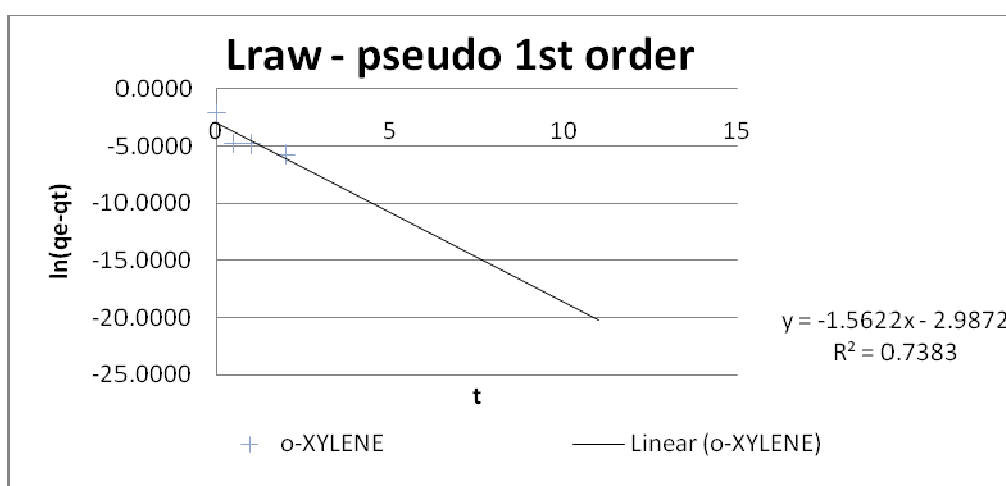
Για το BTEX προκύπτουν:











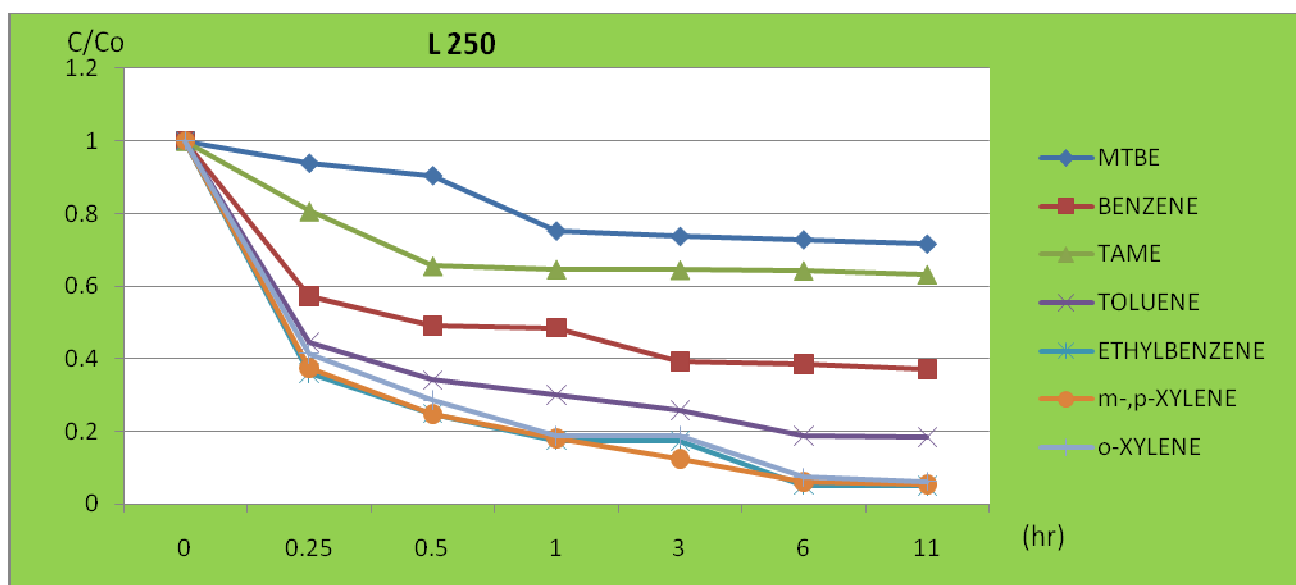
6.1.2 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα L250

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση των τριών ρύπων σε χρόνο t για το δείγμα λιγνίτη L250 παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Χρόνος ανάδευσης t (hr)	MTBE	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	6,5321	5,5929	5,7413	4,7449	3,8637	8,8711	4,3402
0,25	6,1333	3,1955	4,6310	2,1114	1,3950	3,3254	1,7991
0,5	5,9107	2,7507	3,7676	1,6197	0,9621	2,2035	1,2421
1	4,9148	2,7143	3,7156	1,4282	0,6758	1,6056	0,8196
3	4,8151	2,1920	3,7072	1,2291	0,6714	1,0998	0,8180
6	4,7569	2,1500	3,6963	0,8897	0,2008	0,5387	0,3206
11	4,6791	2,0768	3,6330	0,8762	0,1950	0,4762	0,2720

Πίνακας 12: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για το δείγμα L250.

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



Γράφημα 2: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση C_t/C_0 σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα L250.

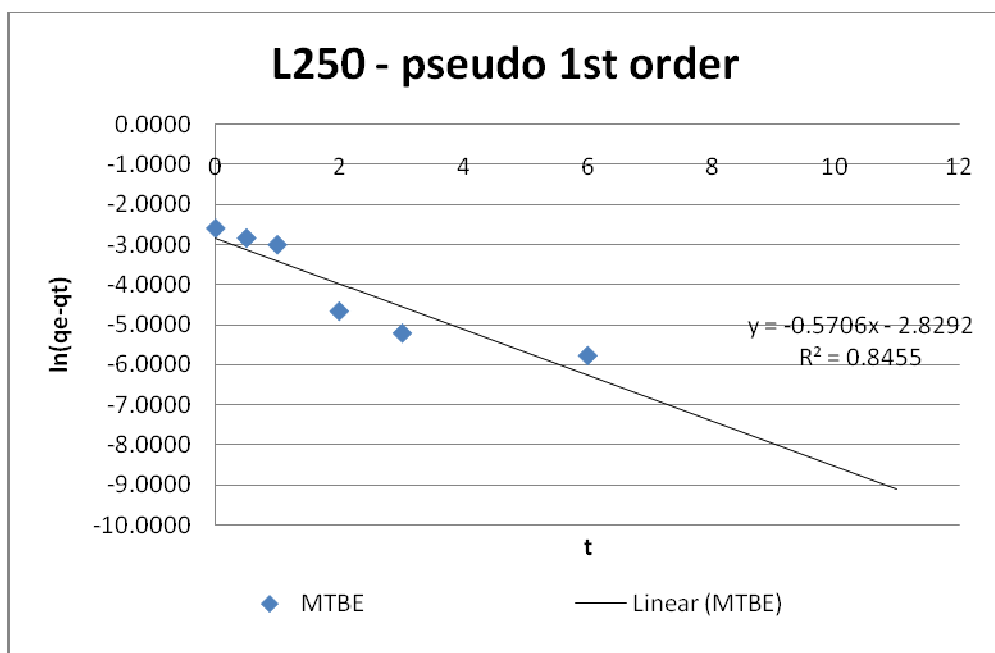
Επίσης υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε ρύπου $(C_0 - C_t)/C_0 \cdot 100\%$ από το υδατικό διάλυμα.

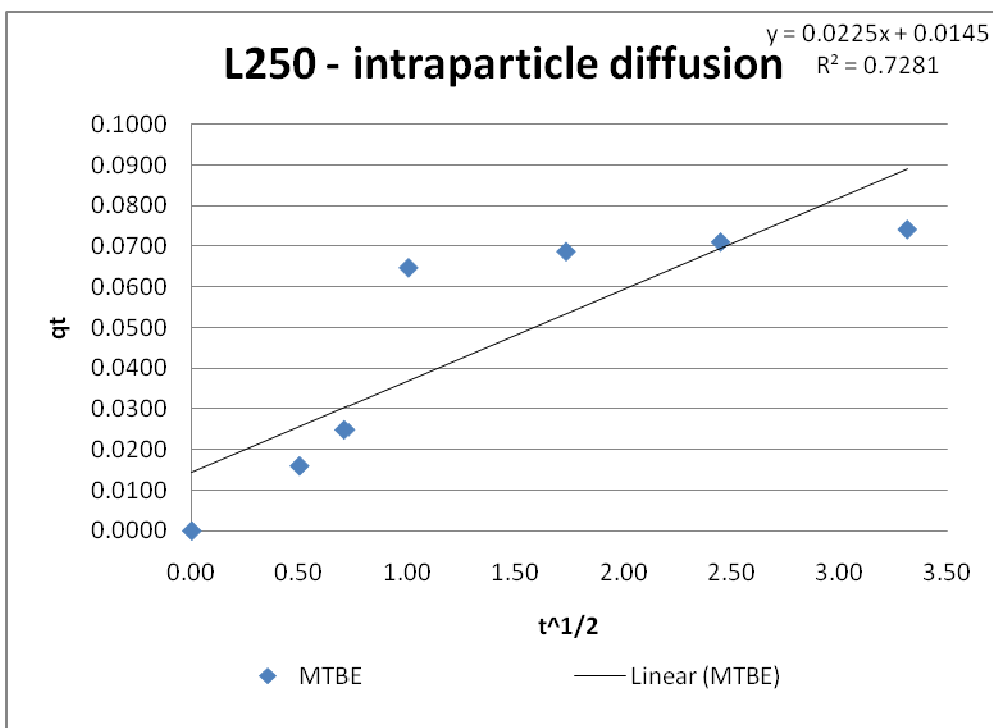
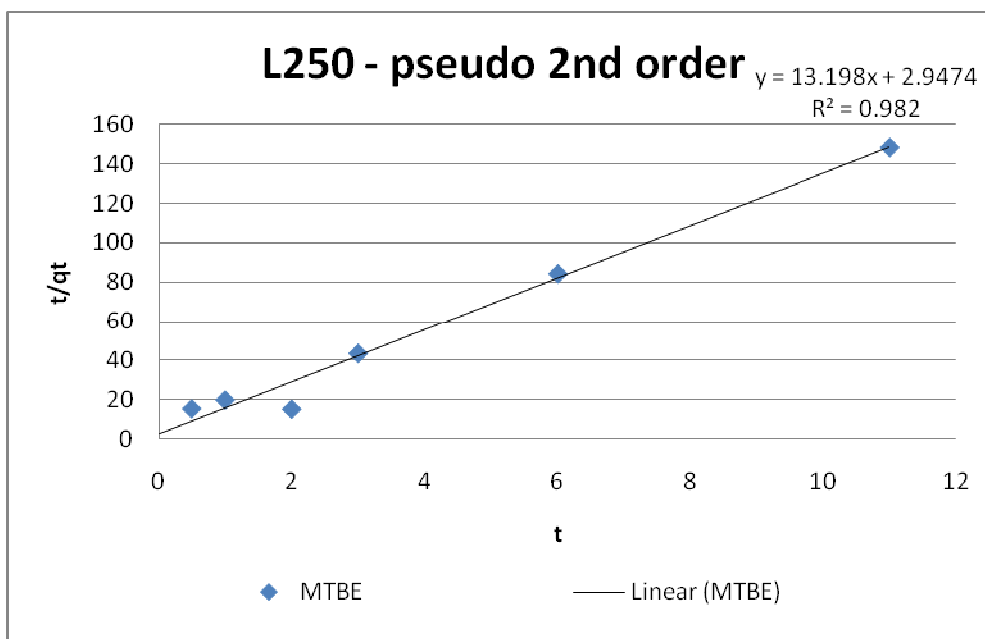
time(hr)	MTBE	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	0	0	0	0	0	0	0
0,5	6,105234	42,86506	19,33883	55,5017	63,89471	62,51423	58,54799
1	9,51302	50,818	34,37723	65,8644	75,099	75,16092	71,3815
2	24,75927	51,46883	35,28295	69,90031	82,50899	81,90078	81,11608
3	26,28557	60,80745	35,42926	74,0964	82,62287	87,60244	81,15294
6	27,17656	61,5584	35,61911	81,24934	94,80291	93,92747	92,61324
11	28,3676	62,86721	36,72165	81,53386	94,95302	94,63201	93,73301

Πίνακας 13: Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα L250.

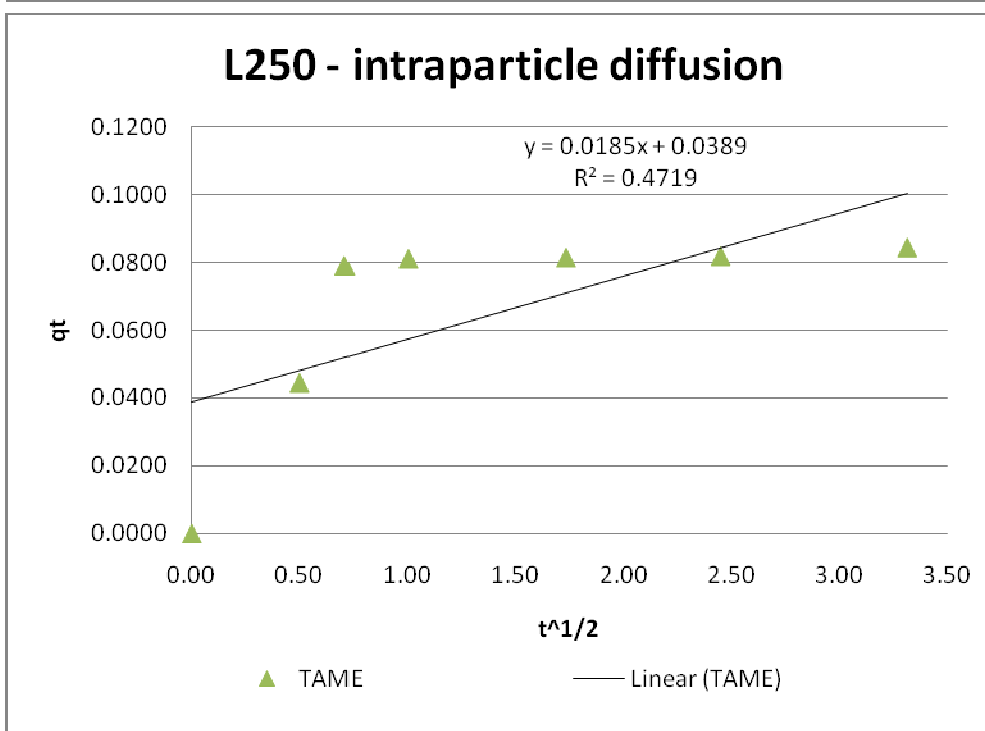
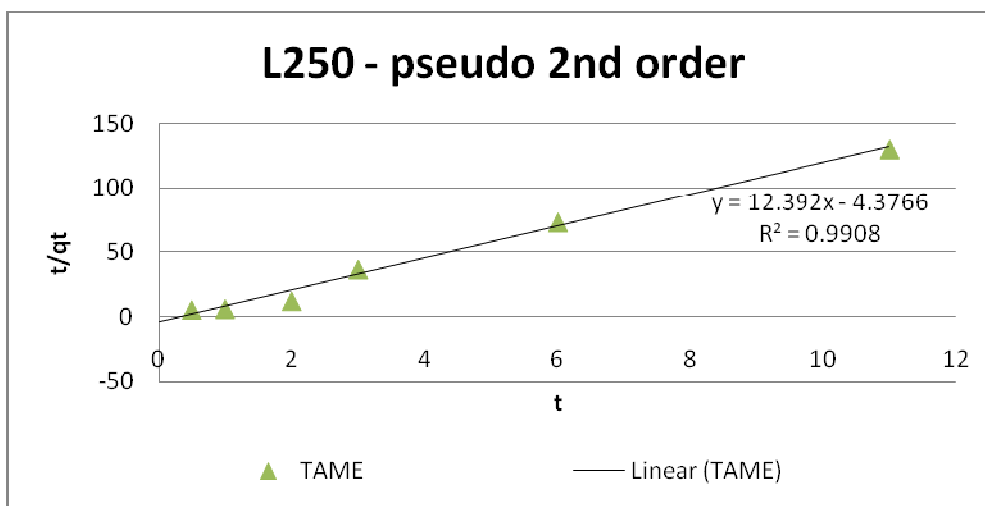
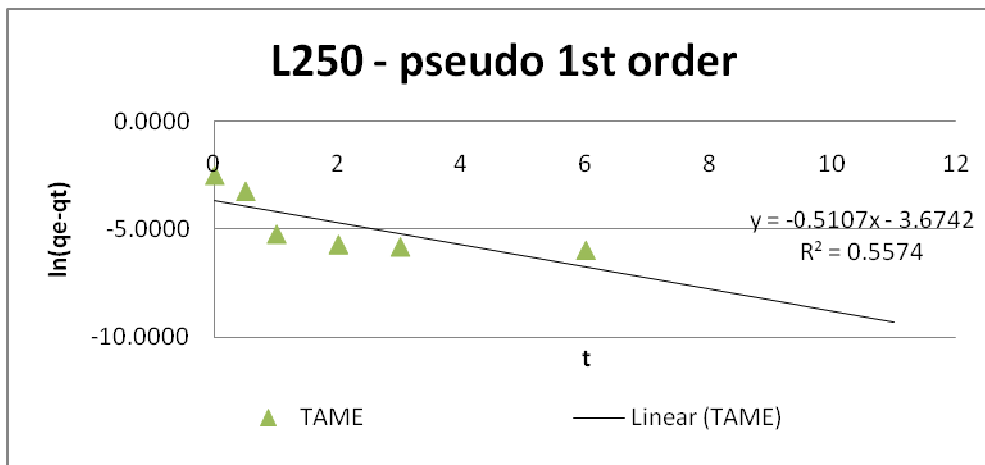
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το L250 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

Για το MTBE προκύπτουν:

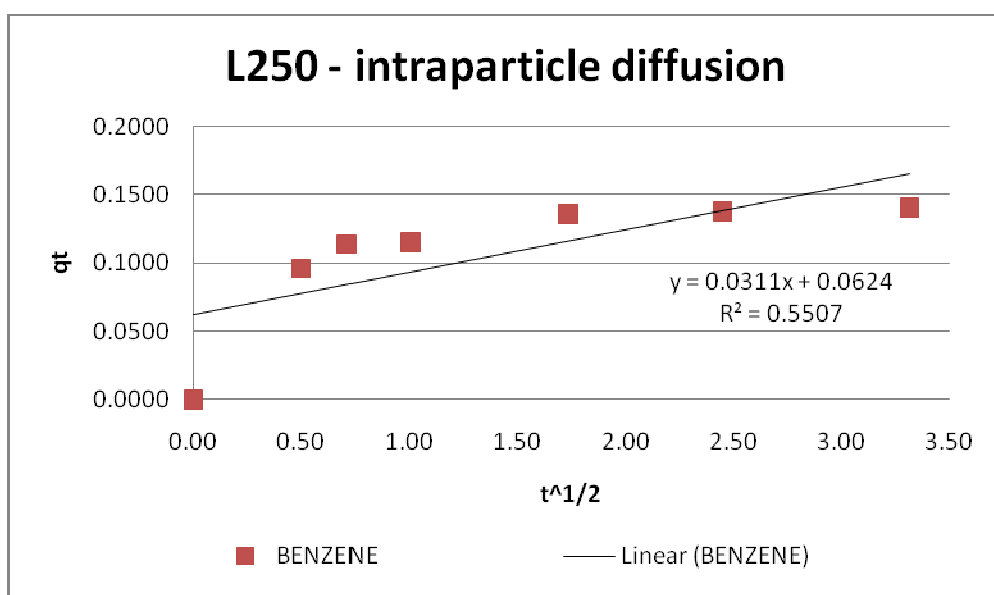
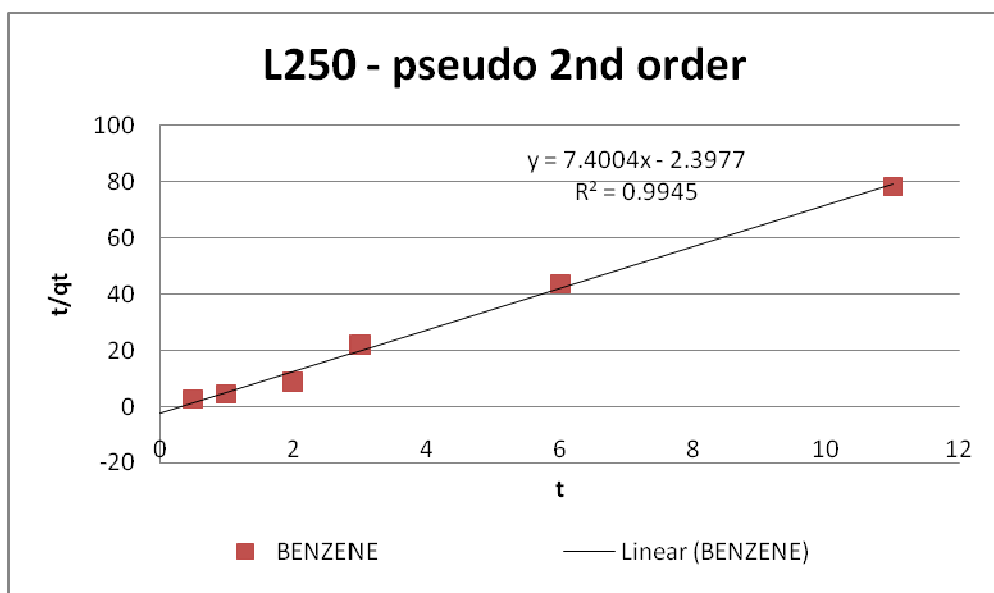
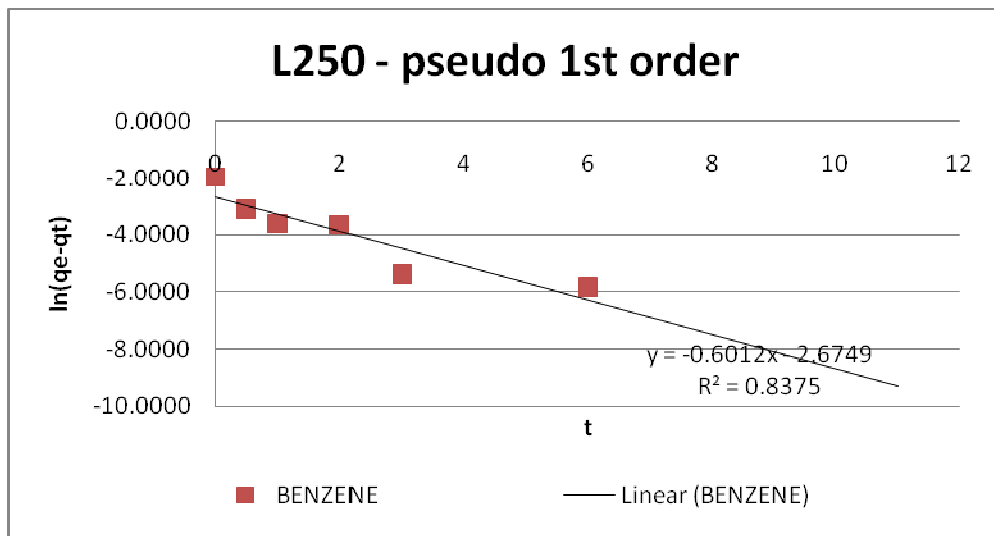




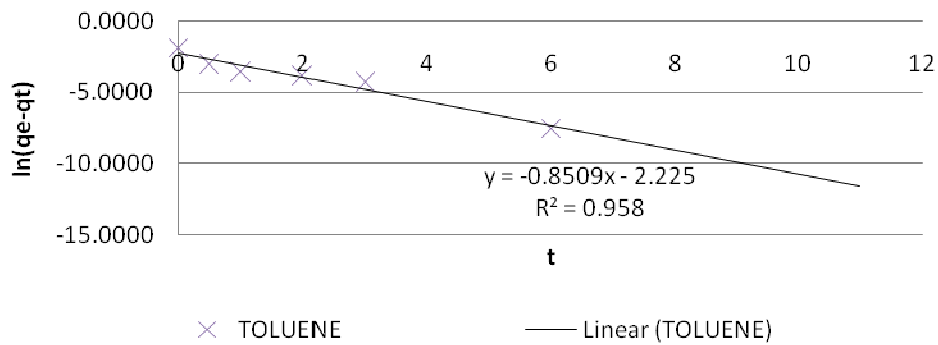
Για το TAME προκύπτουν:



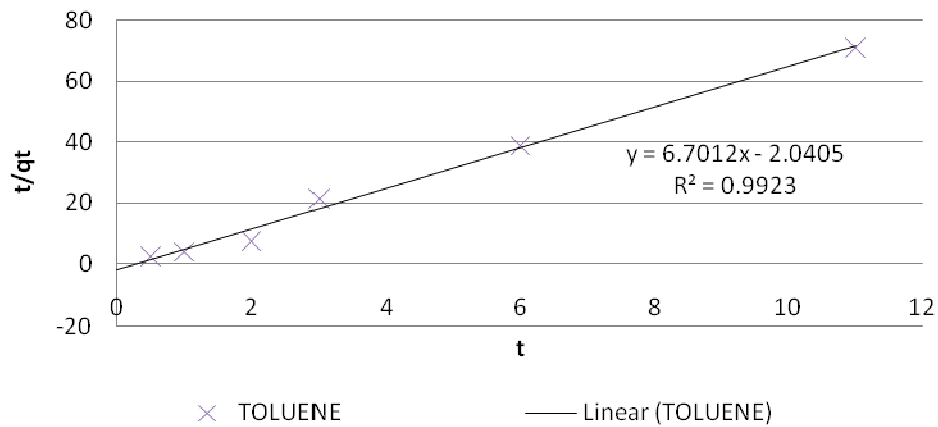
Για το ΒΤΕΧ προκύπτουν:



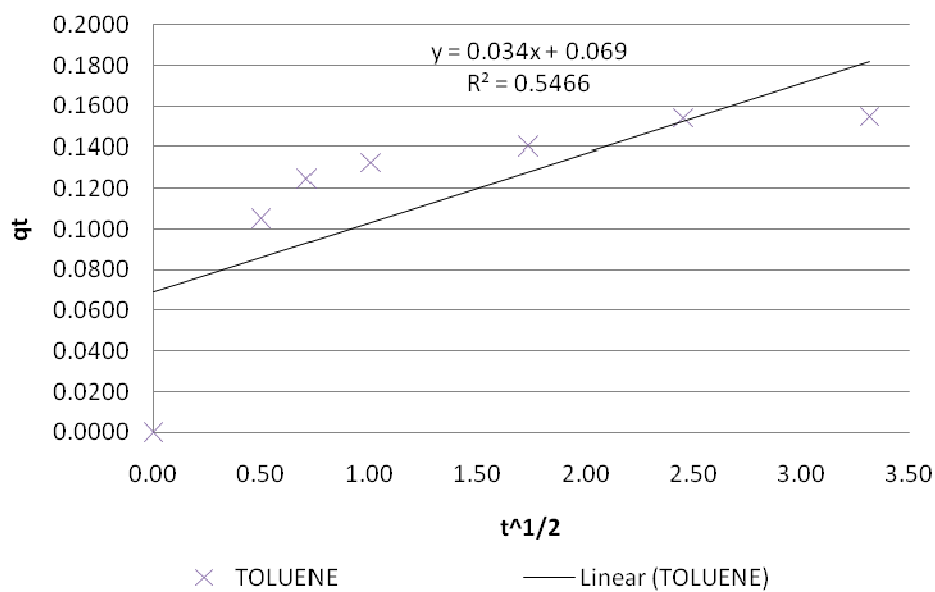
L250 - pseudo 1st order

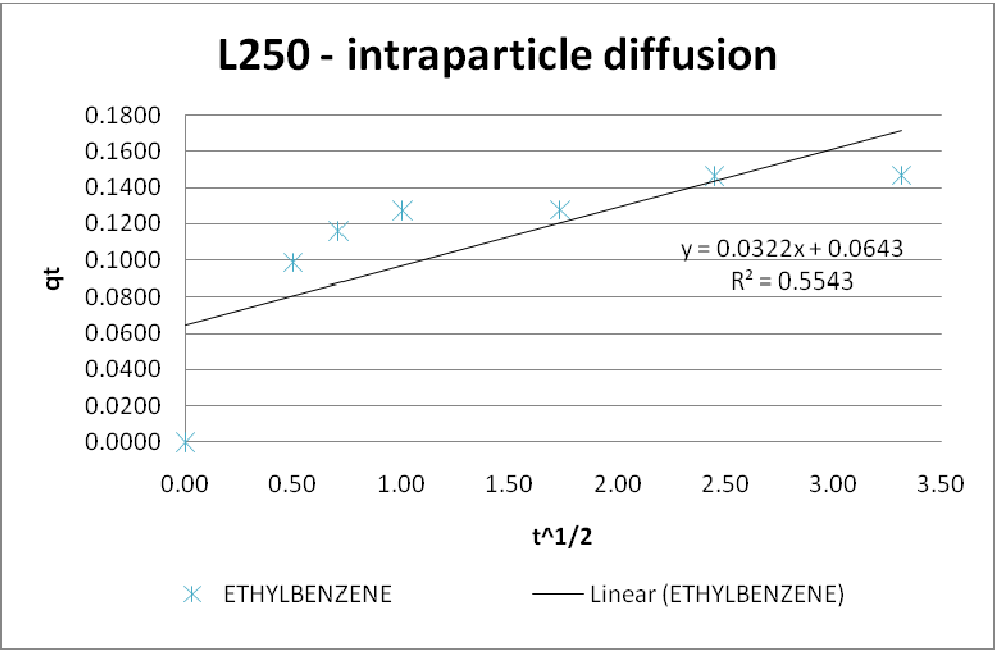
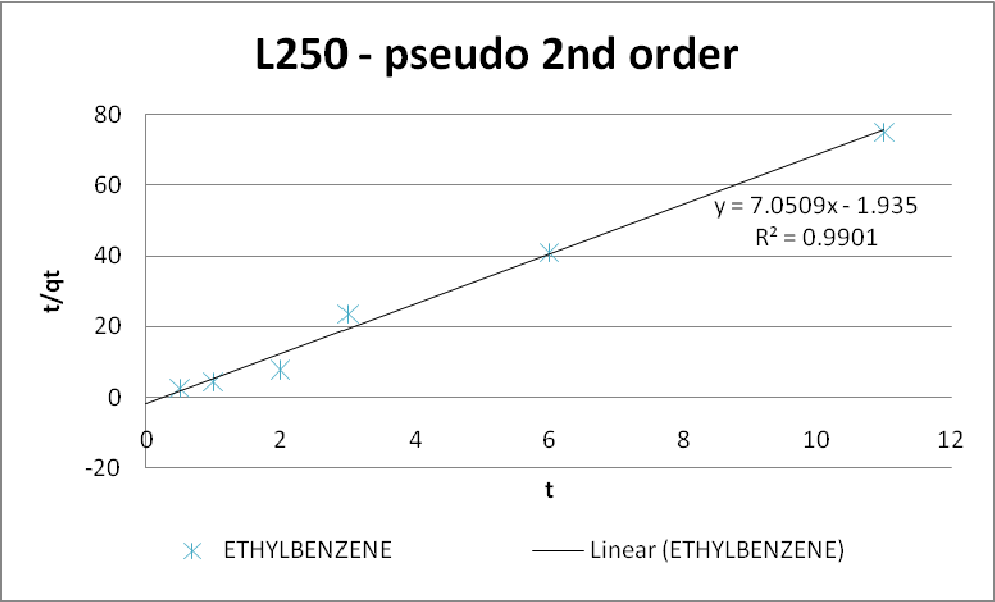
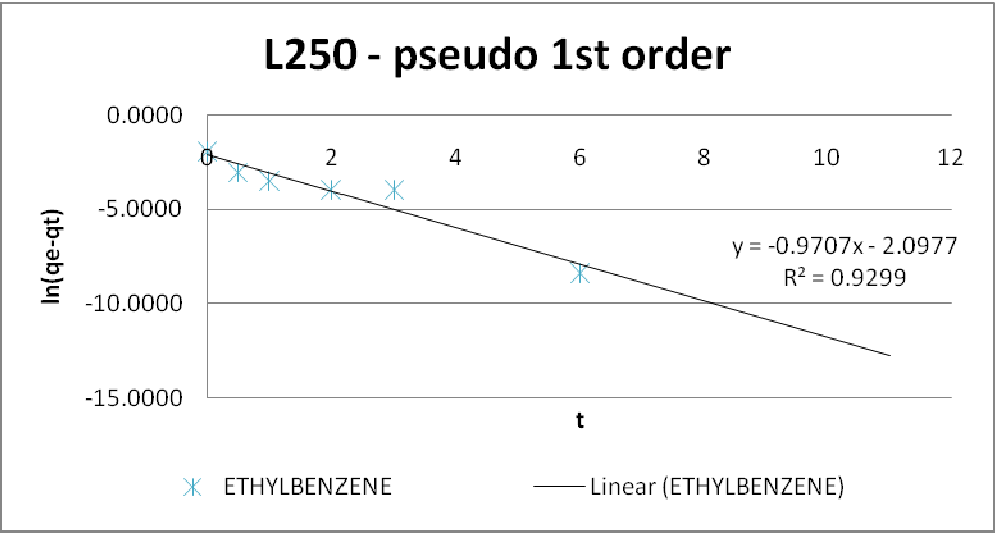


L250 - pseudo 2nd order

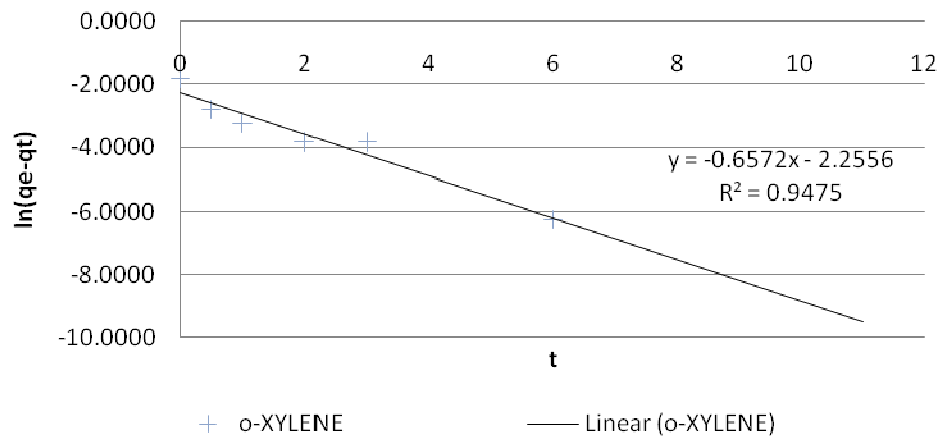


L250 - intraparticle diffusion

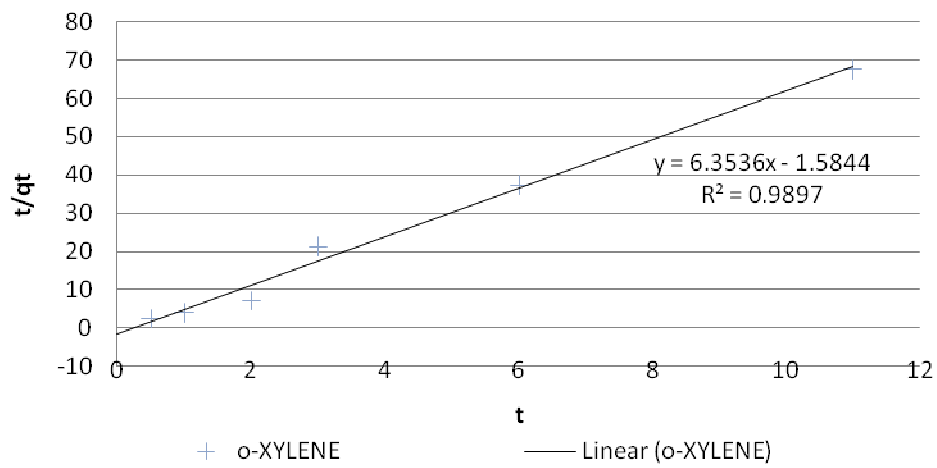




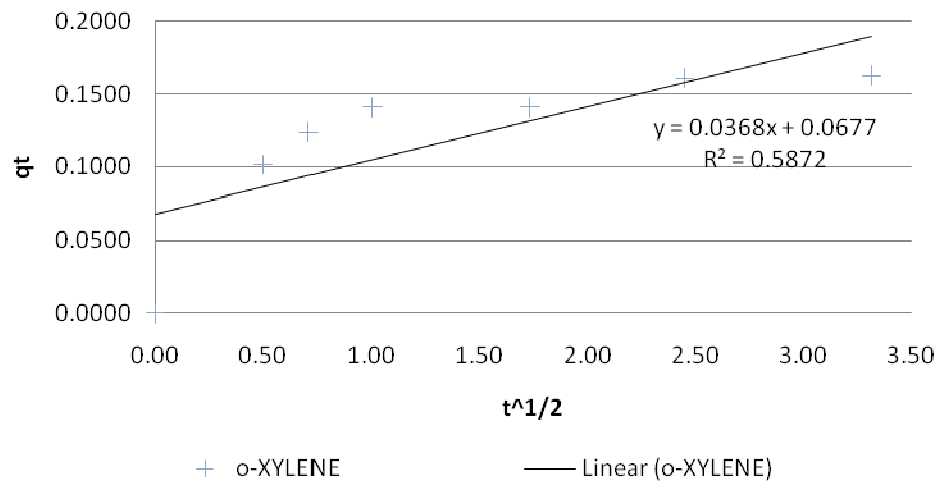
L250 - pseudo 1st order



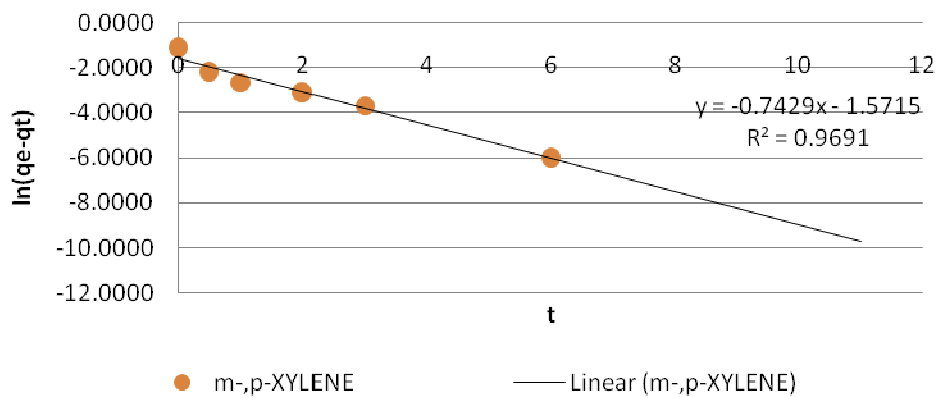
L250 - pseudo 2nd order



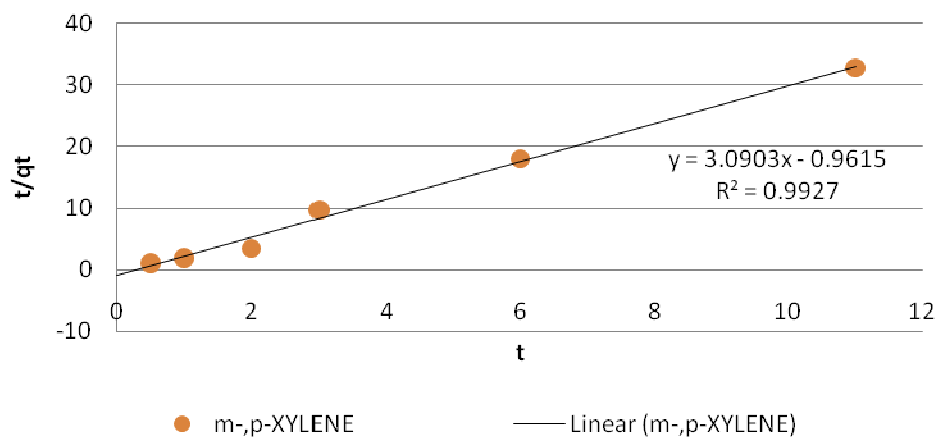
L250 - intraparticle diffusion

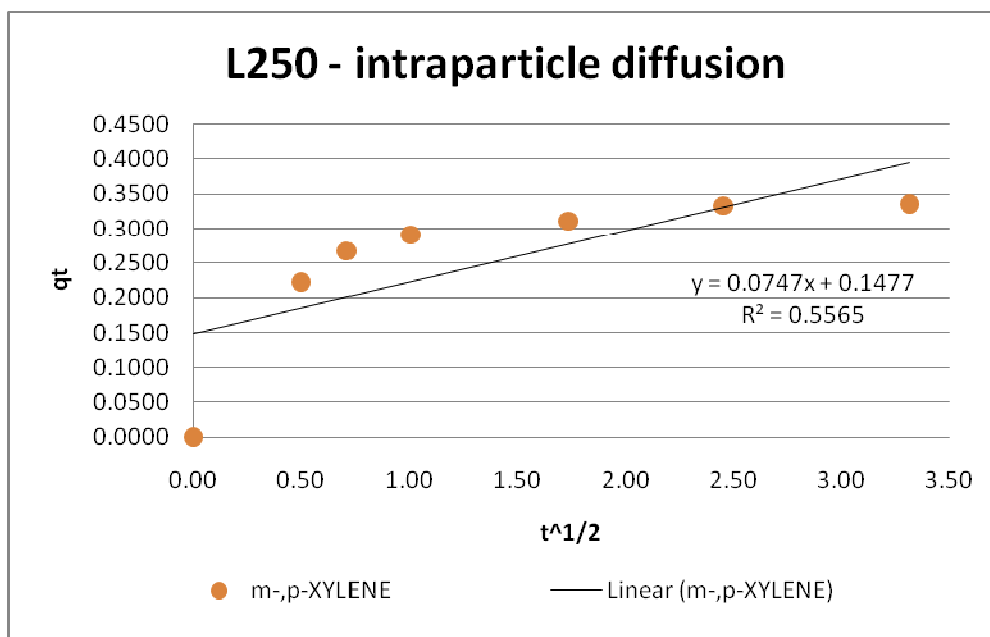


L250 - pseudo 1st order



L250 - pseudo 2nd order





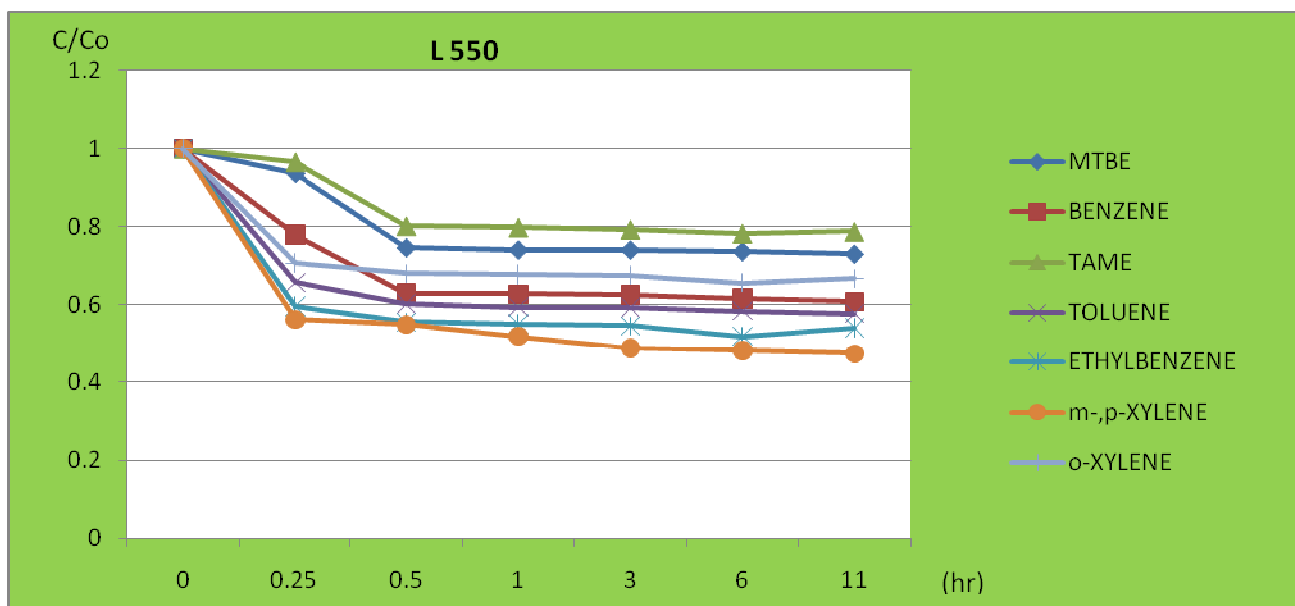
6.1.3 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα L550

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση των τριών ρύπων σε χρόνο t για το δείγμα λιγνίτη L550 παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Χρόνος ανάδευσης t (hr)	MTBE	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	8,4250	6,0070	6,0270	4,6960	3,7250	8,6840	4,6170
0,25	7,8880	4,6780	5,8210	3,0840	2,2190	4,8820	3,2620
0,5	6,2780	3,7730	4,8370	2,8260	2,0690	4,7640	3,1370
1	6,2310	3,7690	4,8140	2,7880	2,0500	4,5040	3,1320
3	6,2300	3,7530	4,7840	2,7860	2,0330	4,2340	3,1190
6	6,1980	3,6980	4,7210	2,7440	1,9330	4,1760	3,0300
11	6,1410	3,6530	4,7490	2,7130	2,0110	4,1110	3,0780

Πίνακας 14: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για το δείγμα L550.

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



Γράφημα 3: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση C/Co σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα L550.

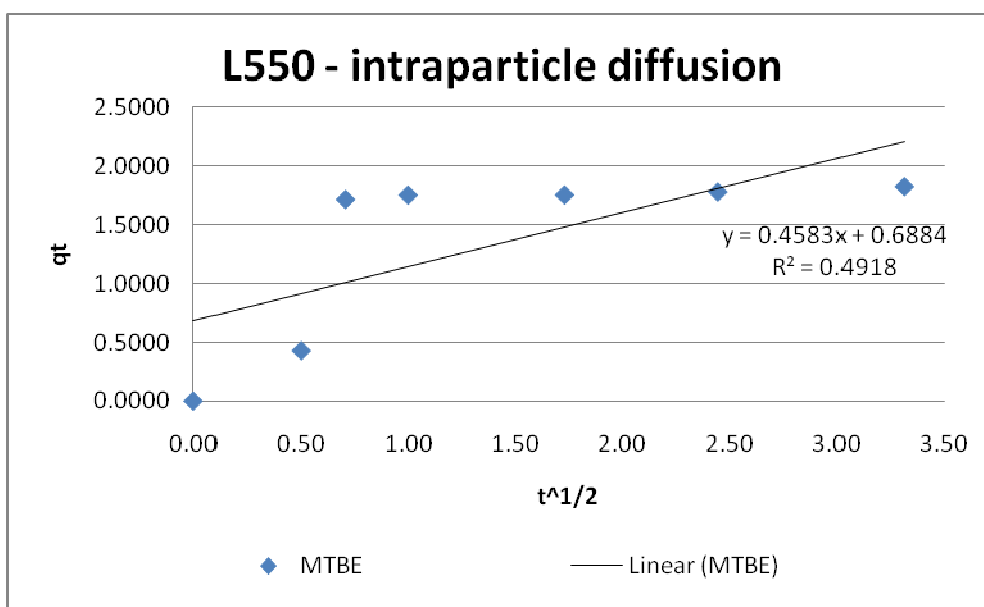
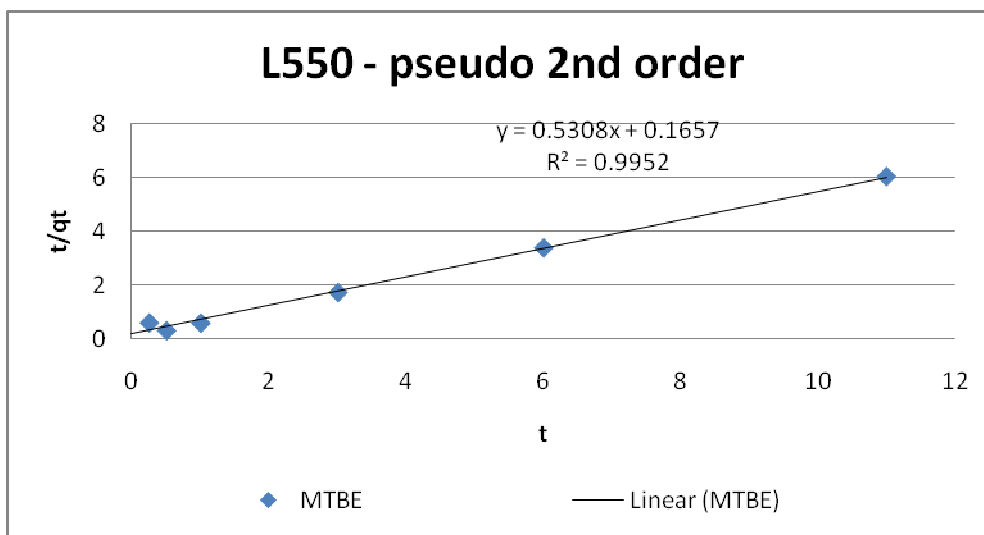
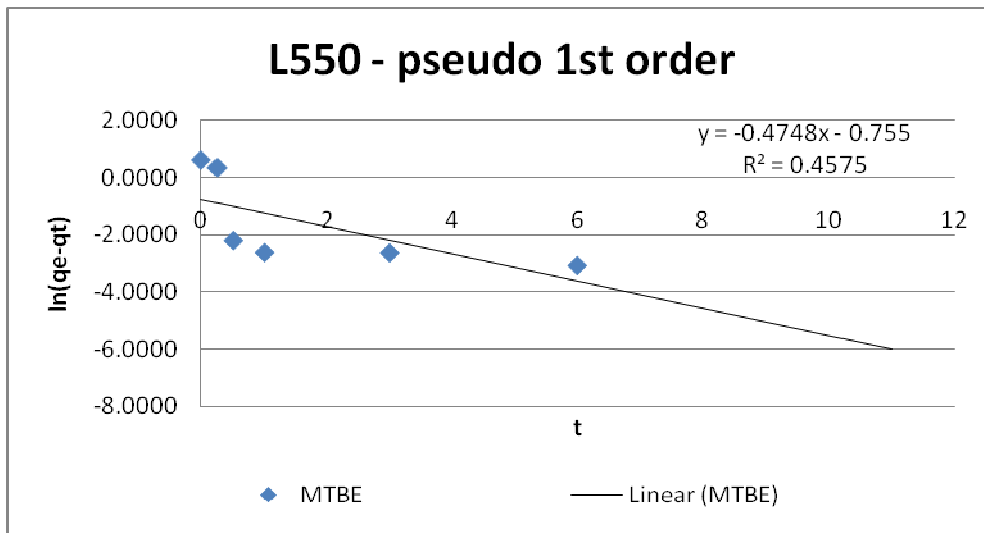
Επίσης υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε ρύπου $(C_0 - C_t)/C_0 \cdot 100\%$ από το υδατικό διάλυμα.

time(hr)	MTBE	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,25	6,3739	22,1242	3,4180	34,3271	40,4295	43,7817	29,3481
0,5	25,4837	37,1899	19,7445	39,8211	44,4564	45,1405	32,0554
1	26,0415	37,2565	20,1261	40,6303	44,9664	48,1345	32,1637
3	26,0534	37,5229	20,6239	40,6729	45,4228	51,2437	32,4453
6	26,4332	38,4385	21,6692	41,5673	48,1074	51,9116	34,3730
11	27,1098	39,1876	21,2046	42,2274	46,0134	52,6601	33,3333

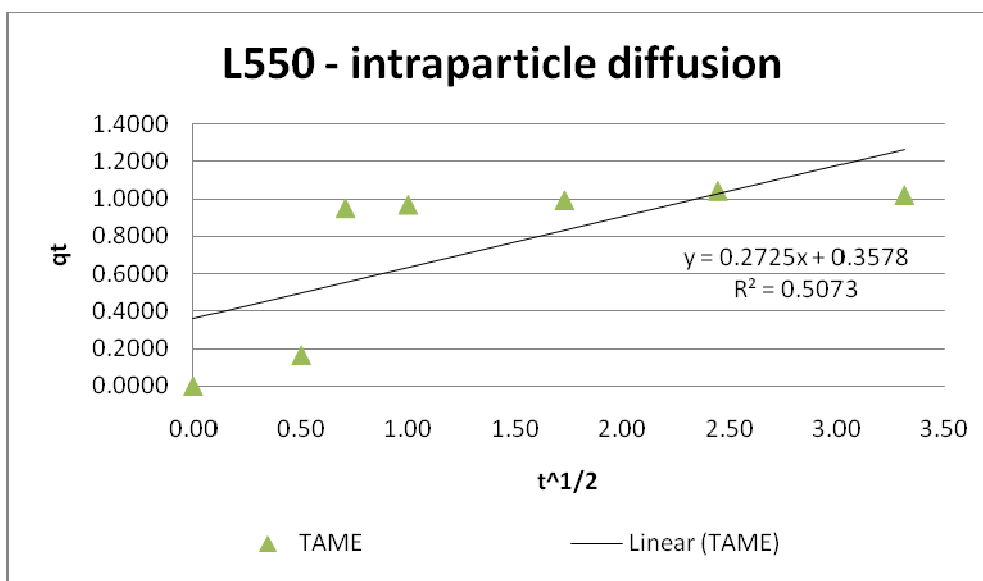
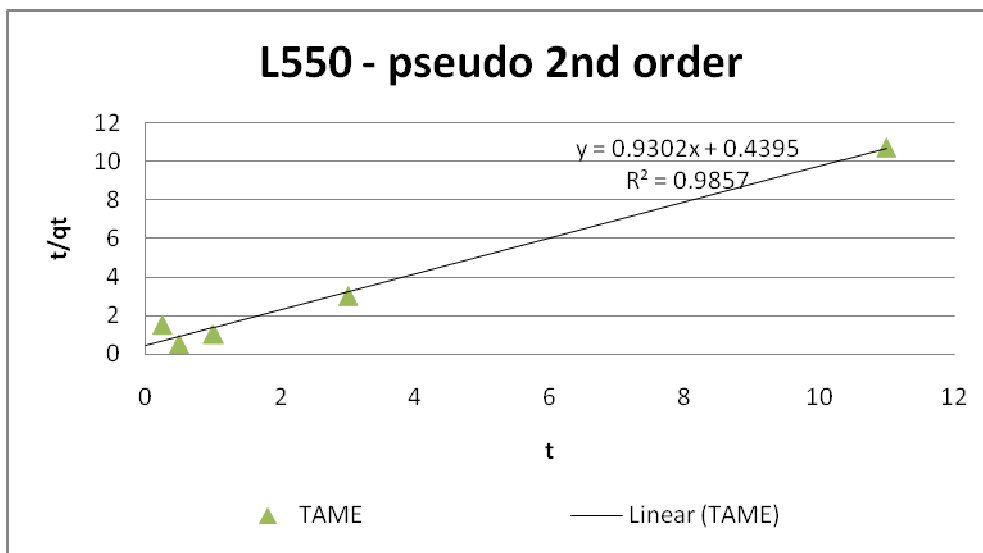
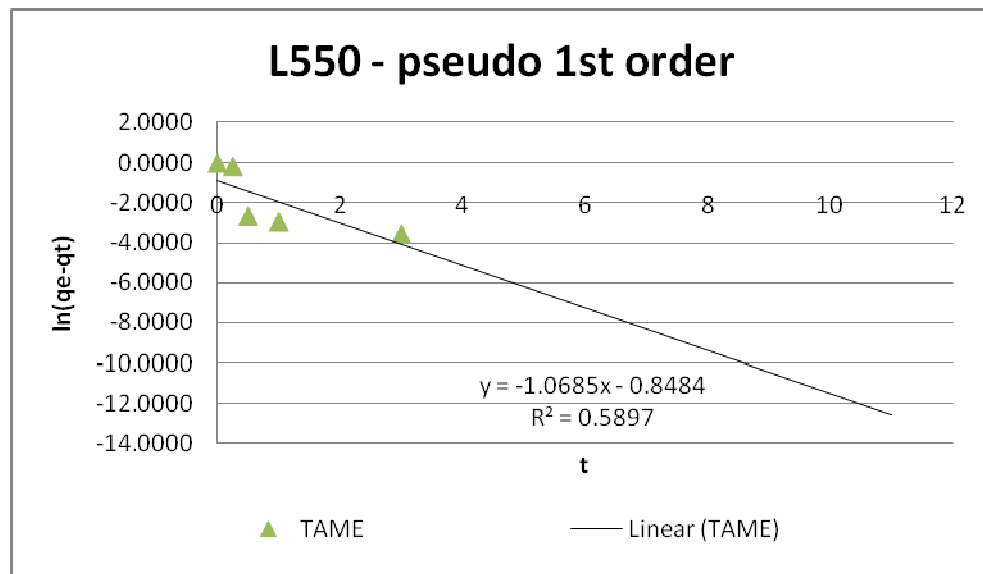
Πίνακας 15: Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα L550.

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το L550 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

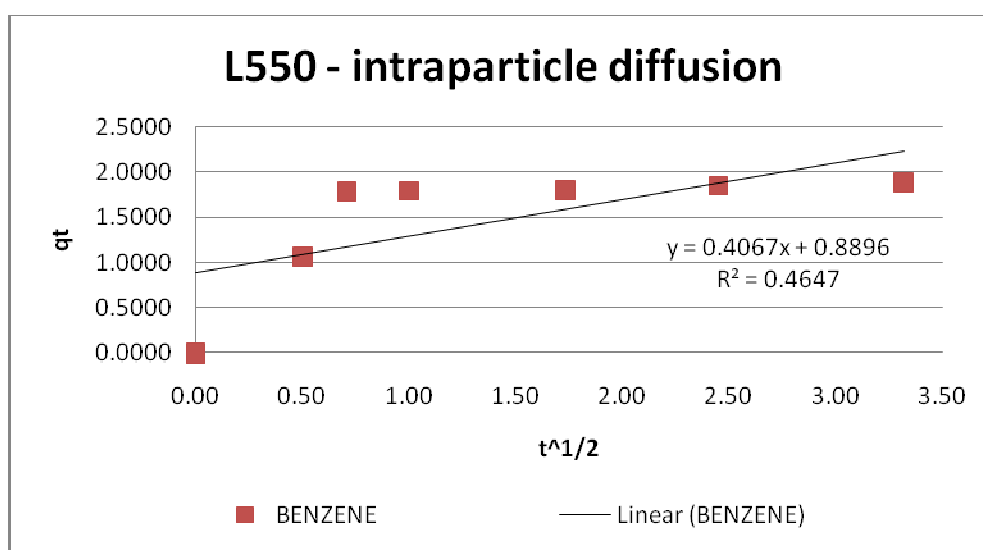
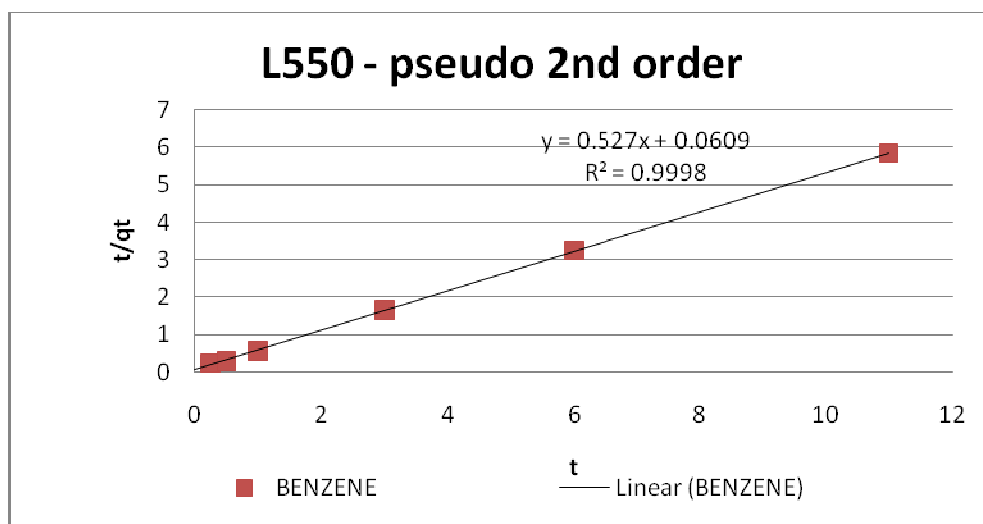
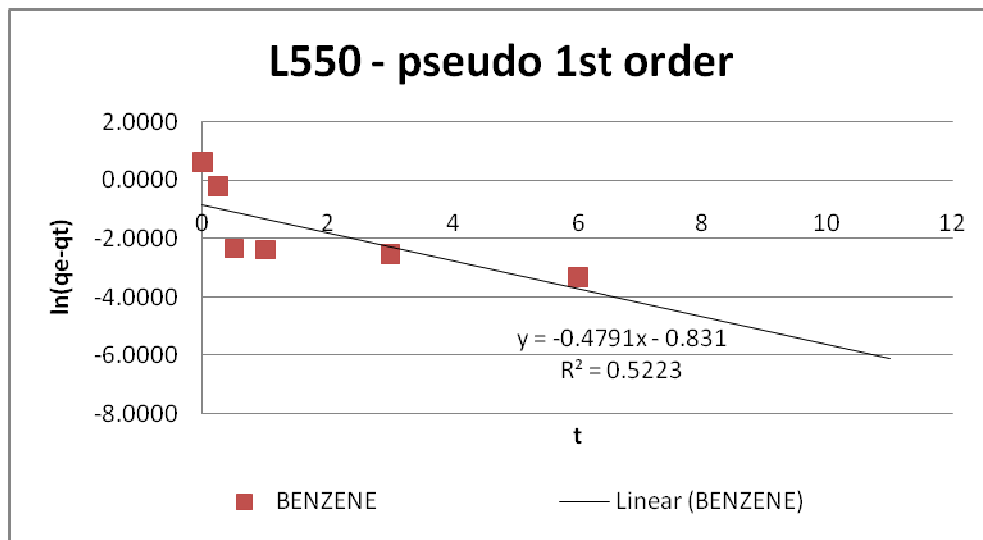
Για το MTBE προκύπτουν:



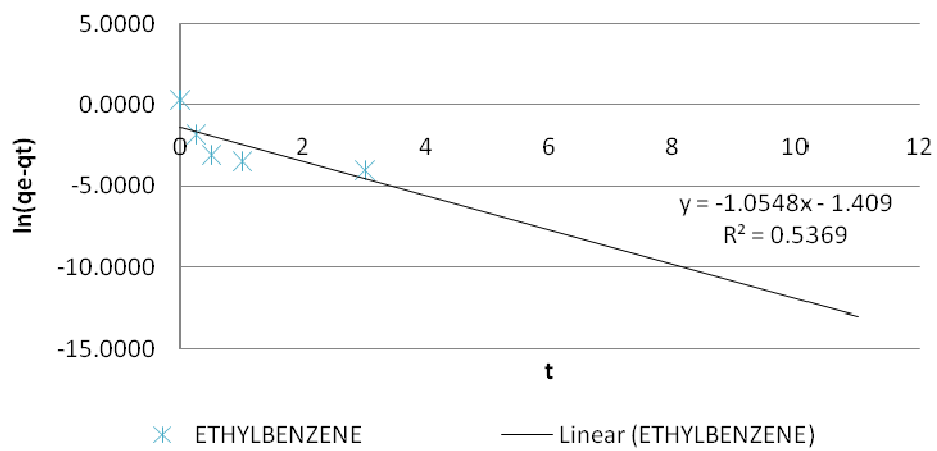
Για το TAME προκύπτουν:



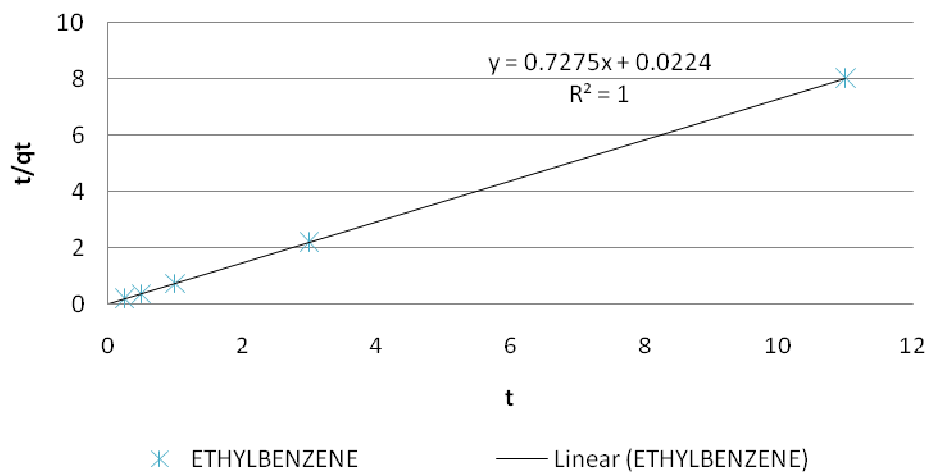
Για το BTEX προκύπτουν:



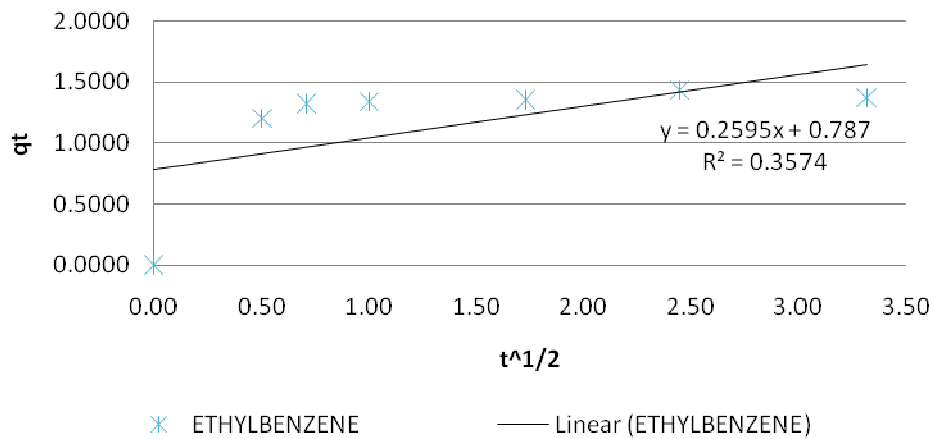
L550 - pseudo 1st order



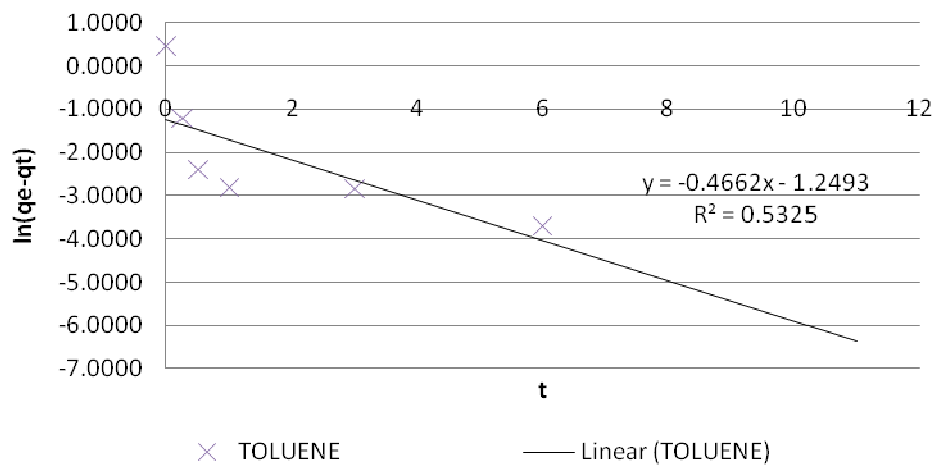
L550 - pseudo 2nd order



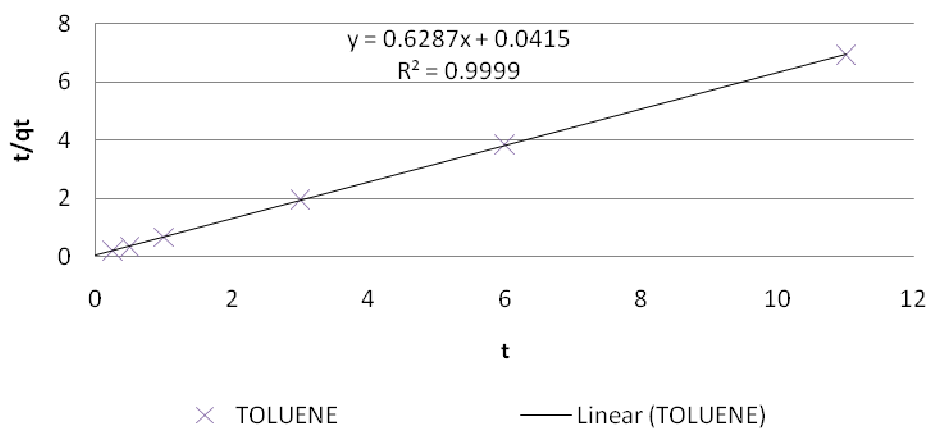
L550 - intraparticle diffusion

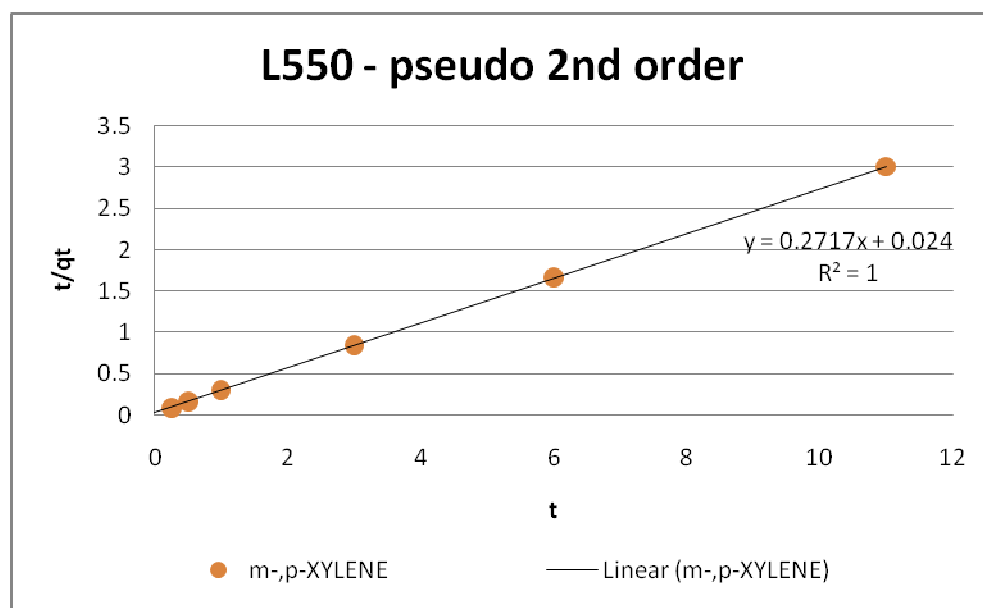
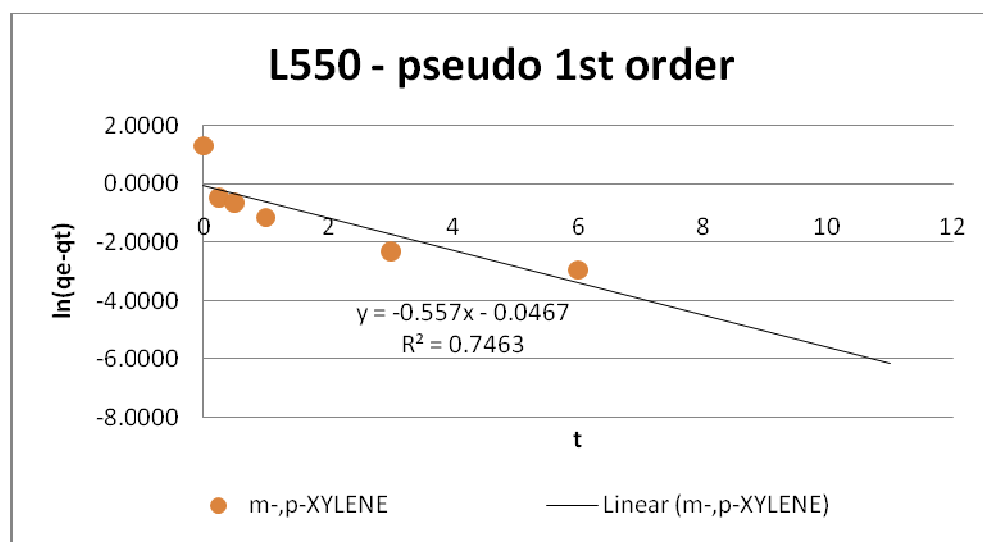
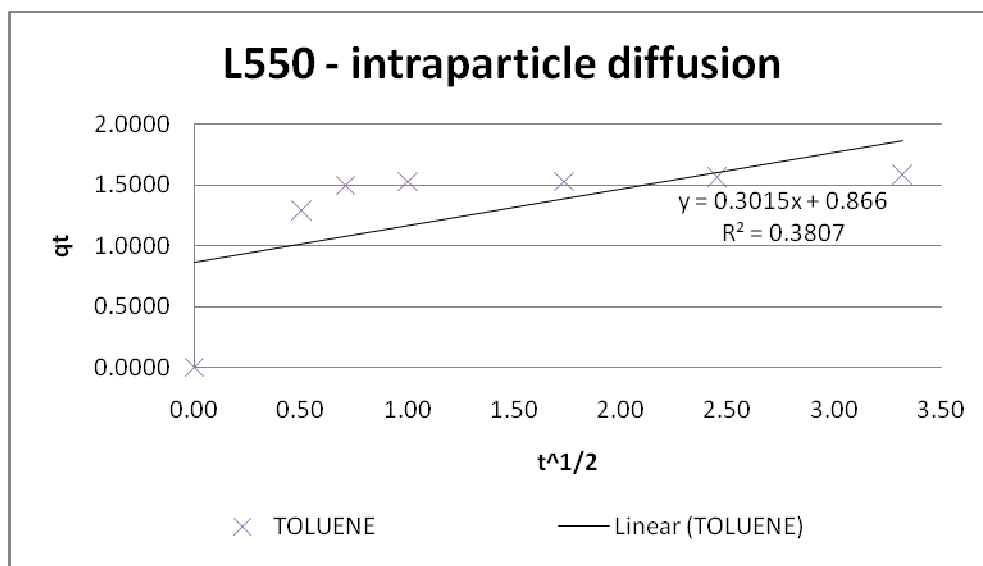


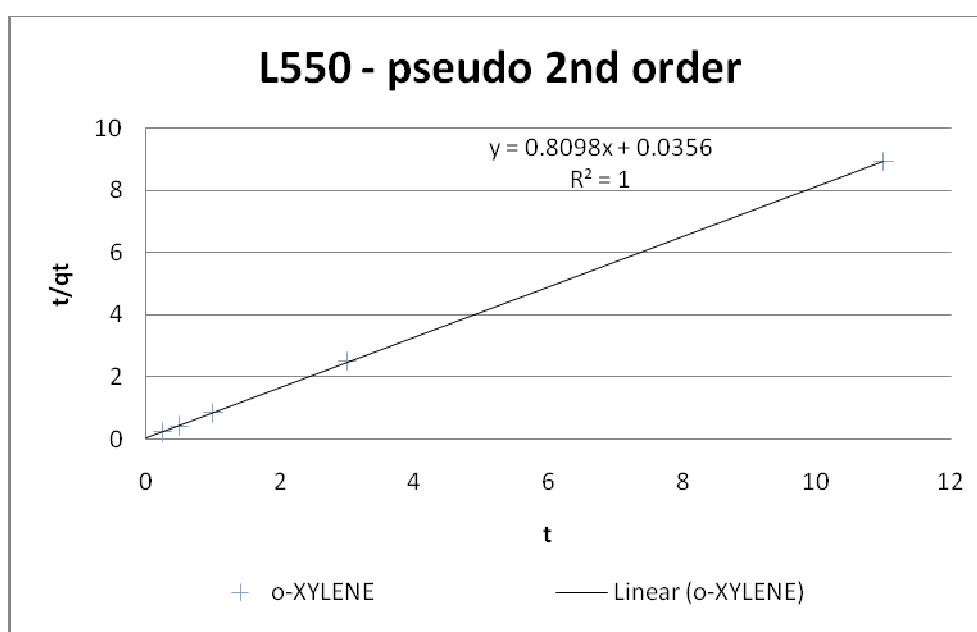
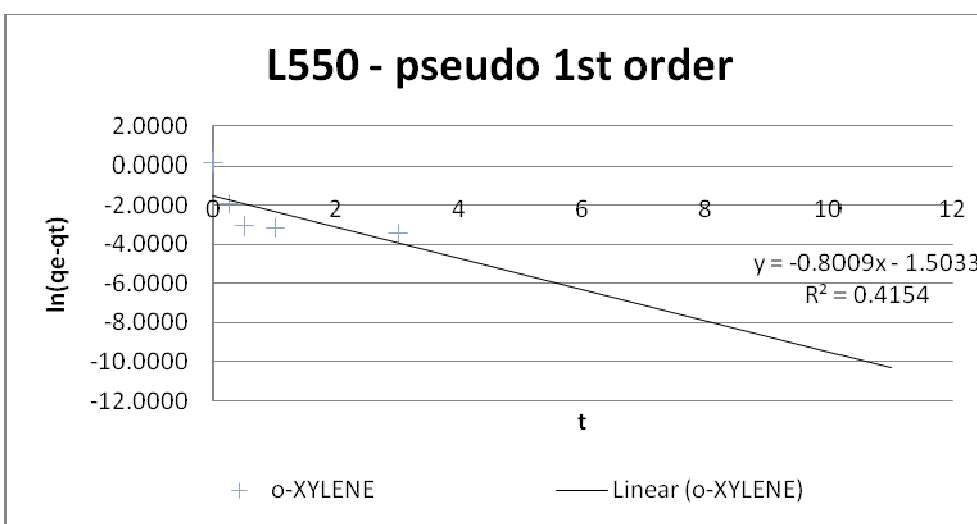
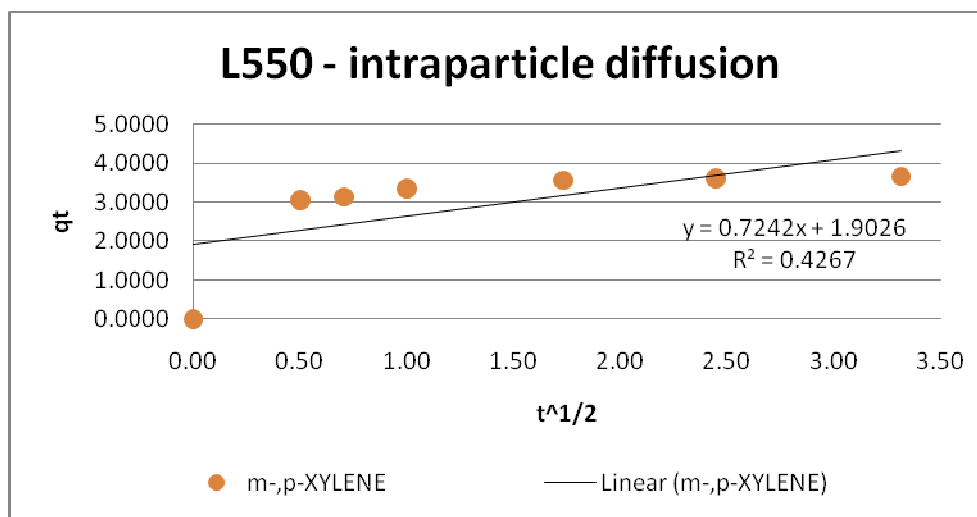
L550 - pseudo 1st order

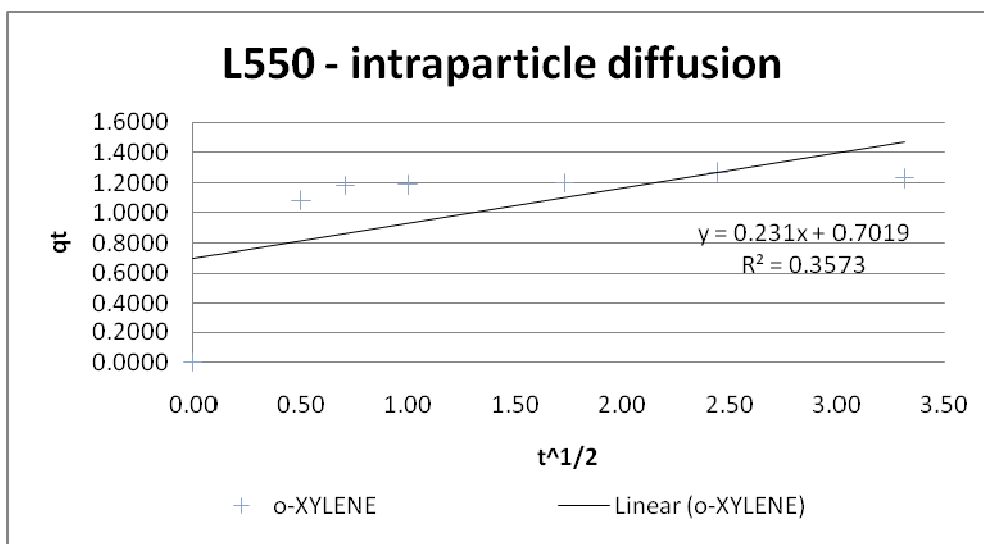


L550 - pseudo 2nd order









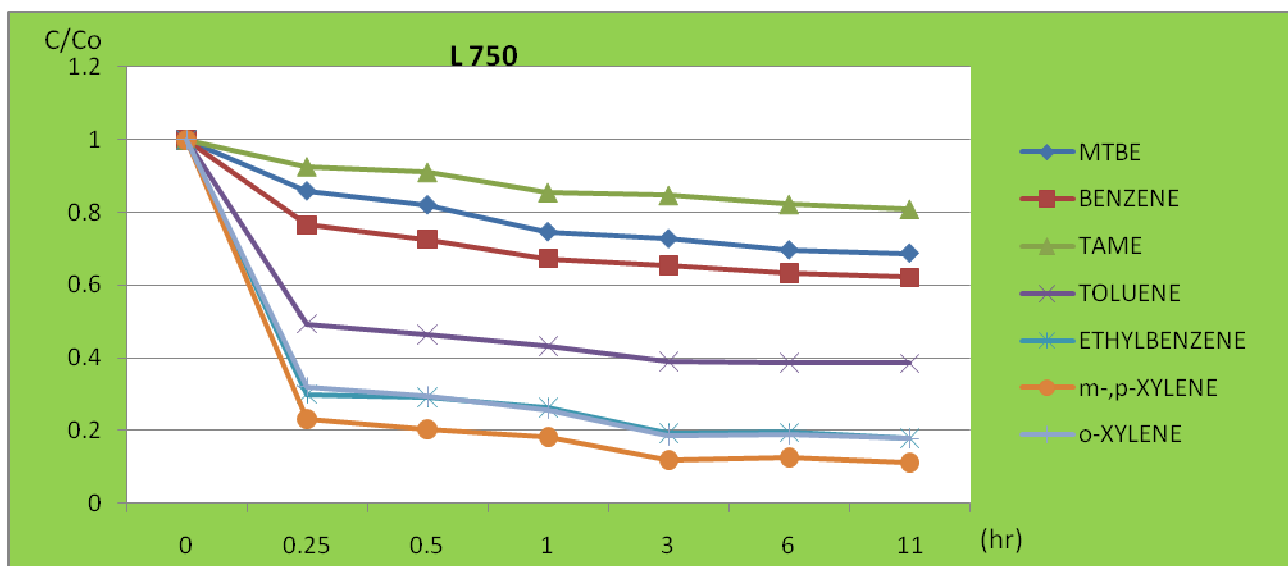
6.1.3 Κινητική της Προσρόφησης για το δείγμα L750

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση των τριών ρύπων σε χρόνο t για το δείγμα λιγνίτη L750 παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα:

Χρόνος ανάδευσης t (hr)	MTBE	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	8,4250	6,0070	6,0270	4,6960	3,7250	8,6840	4,6170
0,25	7,2324	4,5980	5,5810	2,3180	1,1160	2,0110	1,4800
0,5	6,9093	4,3590	5,4880	2,1780	1,0880	1,7680	1,3640
1	6,2820	4,0400	5,1530	2,0290	0,9790	1,5880	1,1880
3	6,1218	3,9240	5,1040	1,8270	0,7150	1,0330	0,8600
6	5,8608	3,8010	4,9550	1,8160	0,7240	1,0870	0,8670
11	5,7861	3,7290	4,8750	1,8060	0,6670	0,9760	0,8160

Πίνακας 16: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση για το δείγμα L750.

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



Γράφημα 4: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση C/Co σε συνάρτηση με το χρόνο ανάδευσης t (hr) για το δείγμα L750.

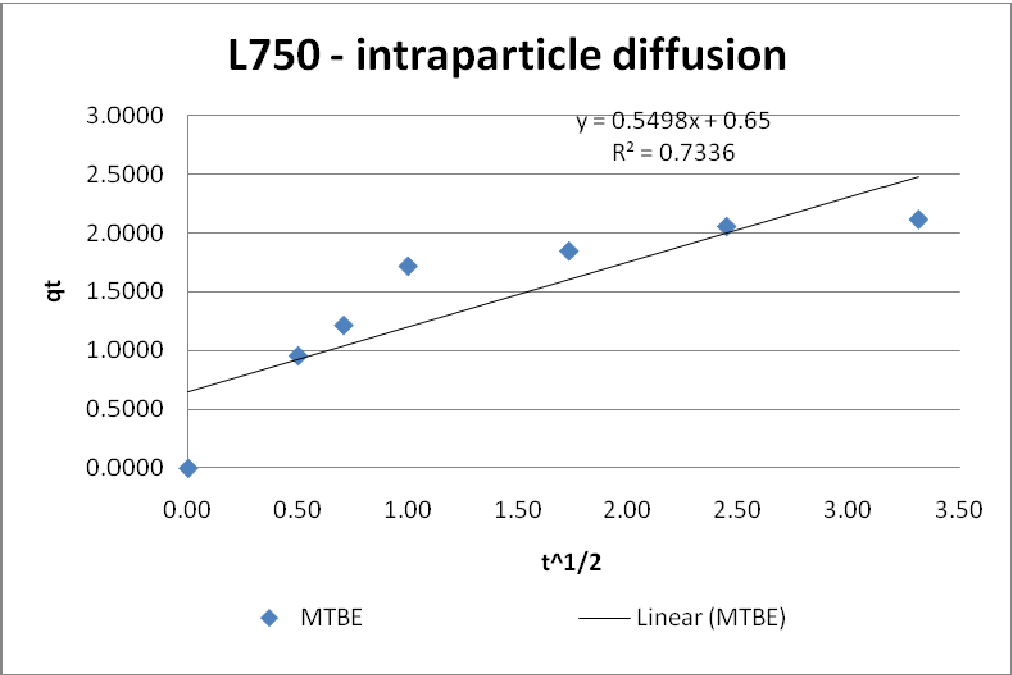
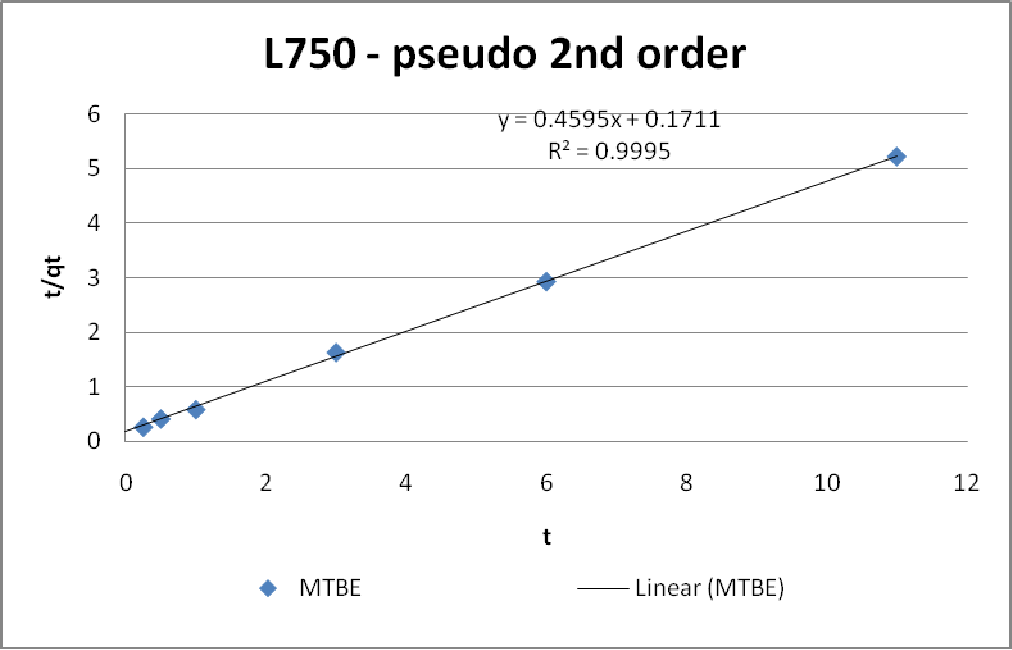
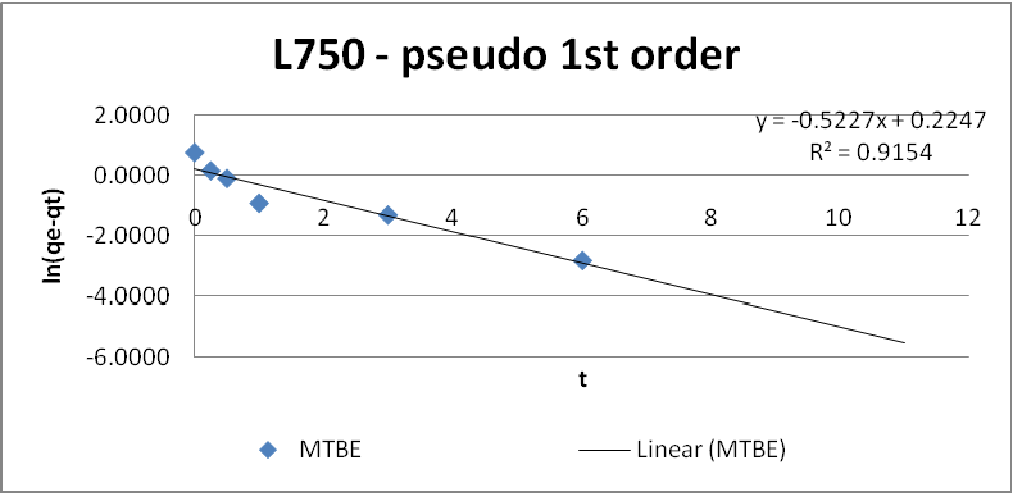
Επίσης υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση κάθε ρύπου $(Co-Ct)/Co \cdot 100\%$ από το υδατικό διάλυμα.

time(hr)	MTBE	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
0,25	14,1555	23,4560	7,4000	50,6388	70,0403	76,8425	67,9446
0,5	17,9905	27,4347	8,9431	53,6201	70,7919	79,6407	70,4570
1	25,4362	32,7451	14,5014	56,7930	73,7181	81,7135	74,2690
3	27,3377	34,6762	15,3144	61,0945	80,8054	88,1046	81,3732
6	30,4356	36,7238	17,7866	61,3288	80,5638	87,4827	81,2216
11	31,3223	37,9224	19,1140	61,5417	82,0940	88,7609	82,3262

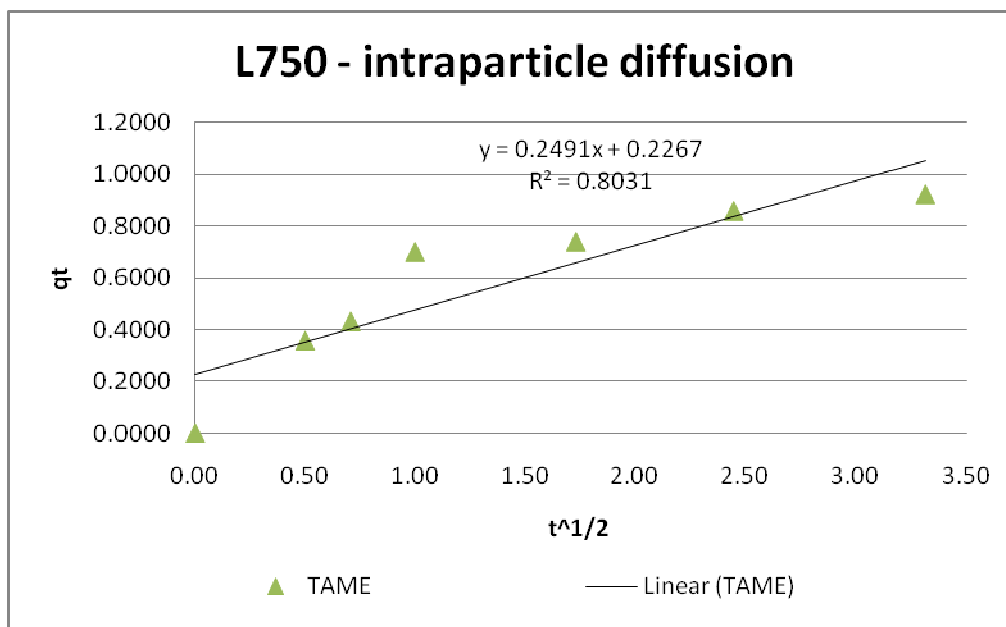
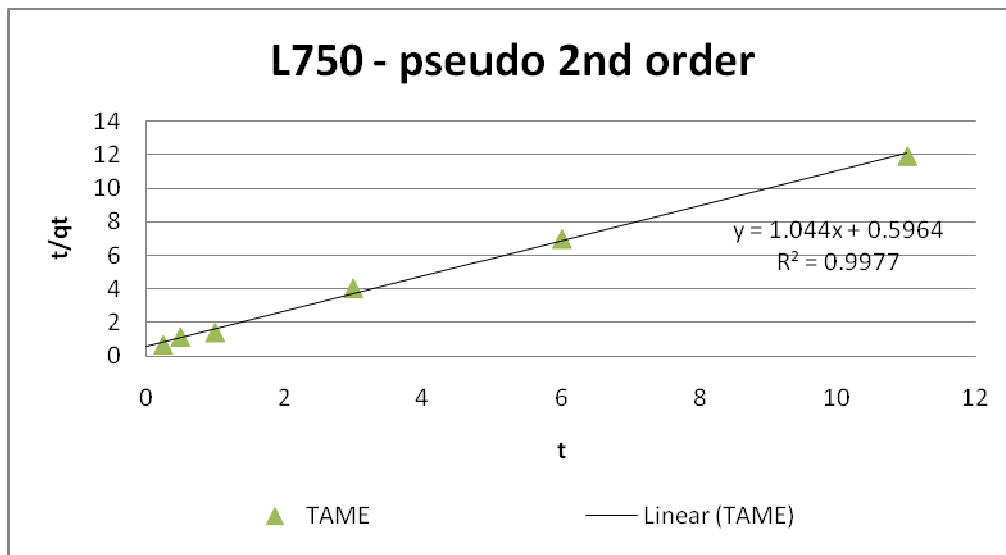
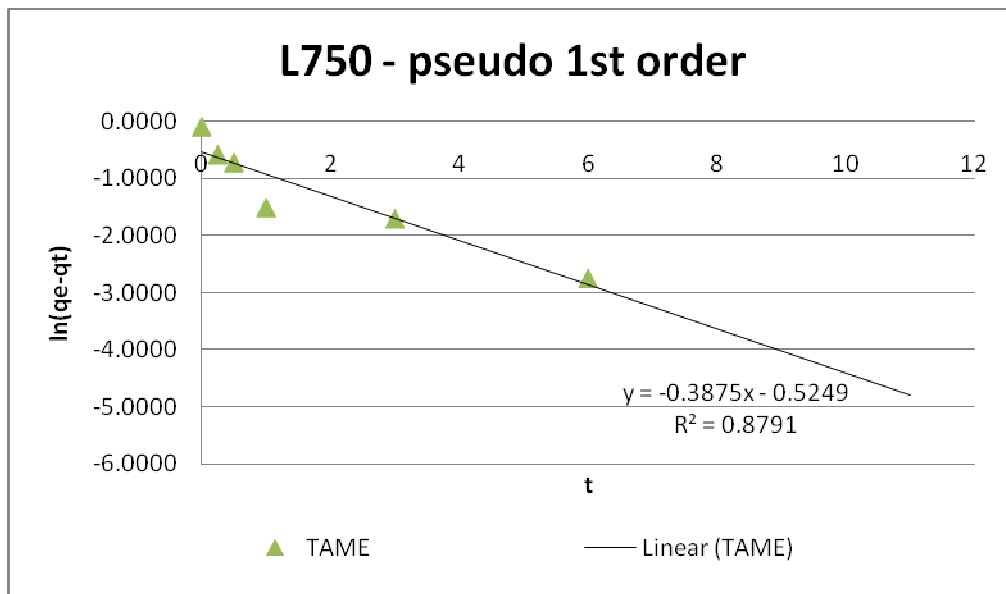
Πίνακας 17: Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα για το δείγμα L750.

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το L750 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα κινητικά μοντέλα.

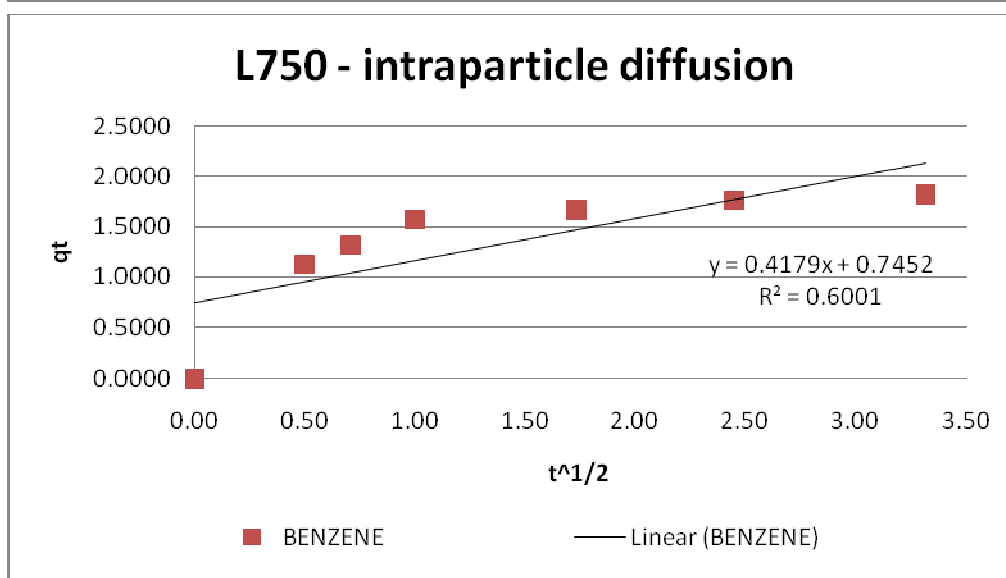
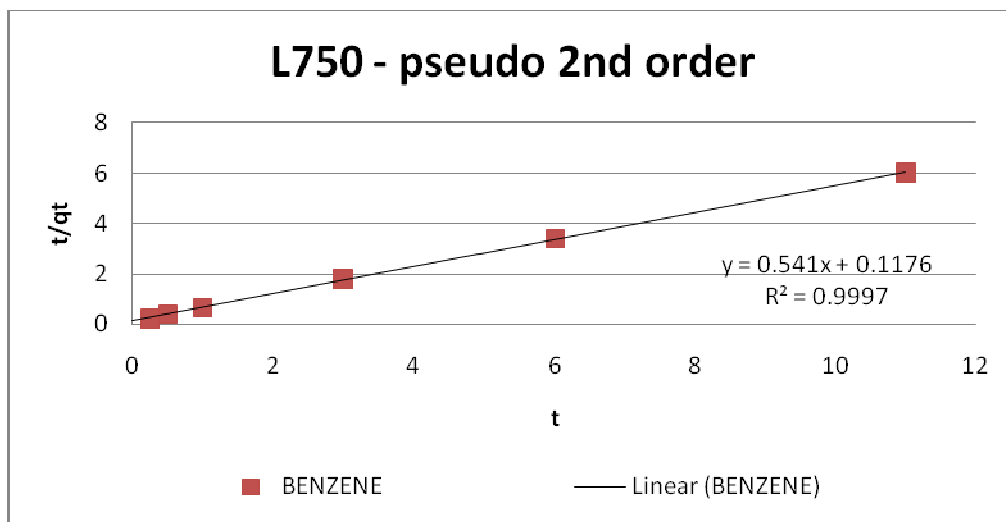
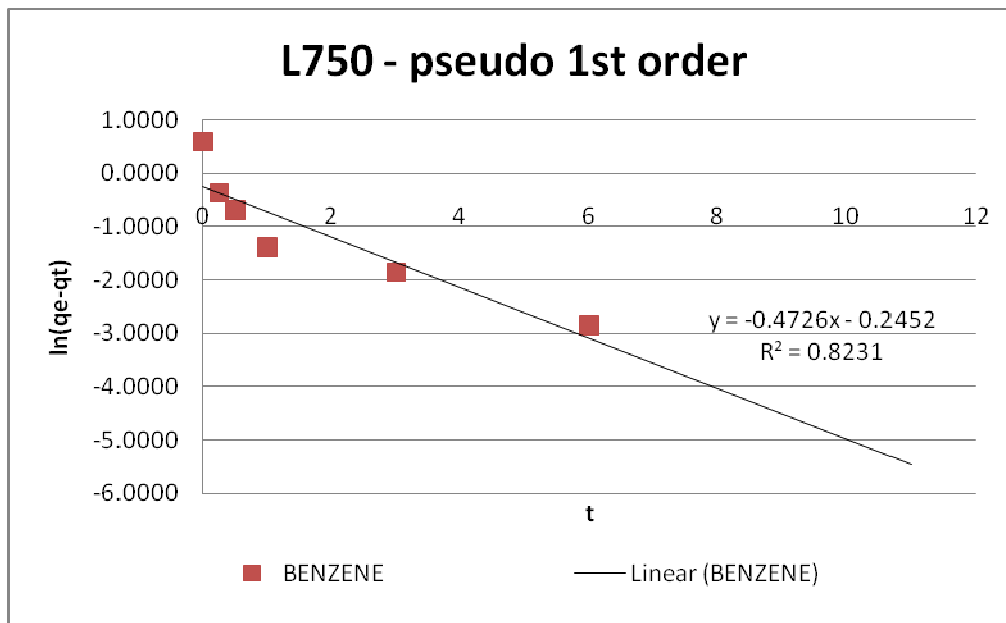
Για το MTBE προκύπτουν:



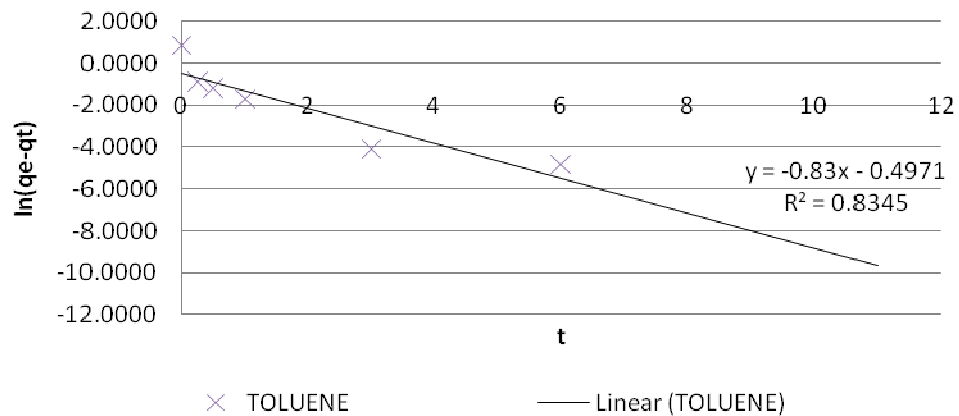
Για το TAME προκύπτουν:



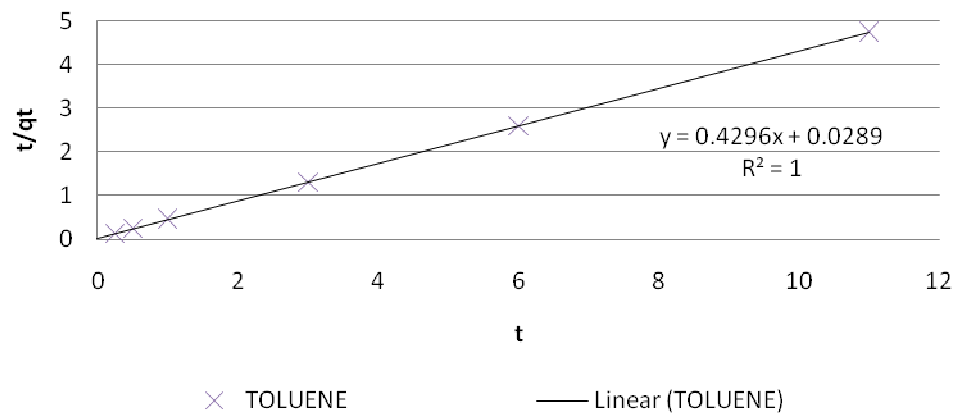
Για το BTEX προκύπτουν:



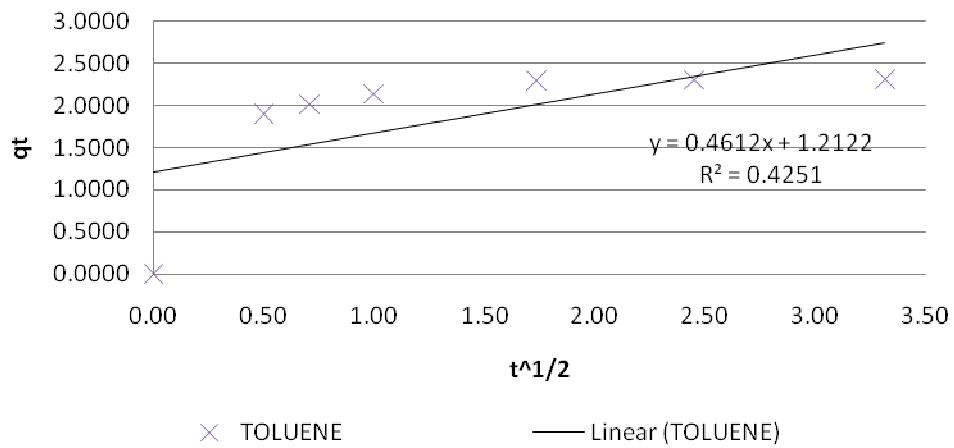
L750 - pseudo 1st order



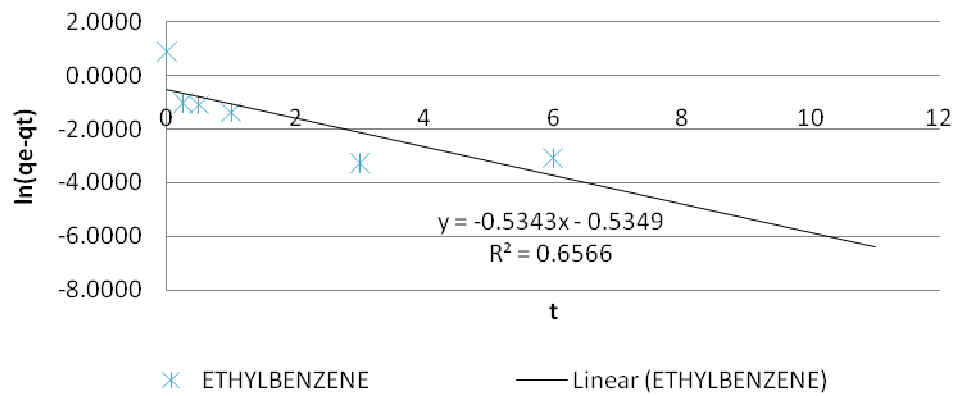
L750 - pseudo 2nd order



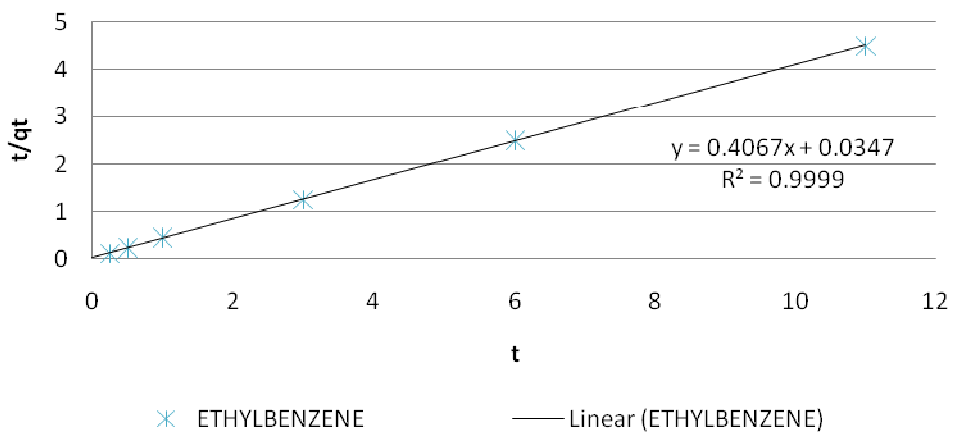
L750 - intraparticle diffusion

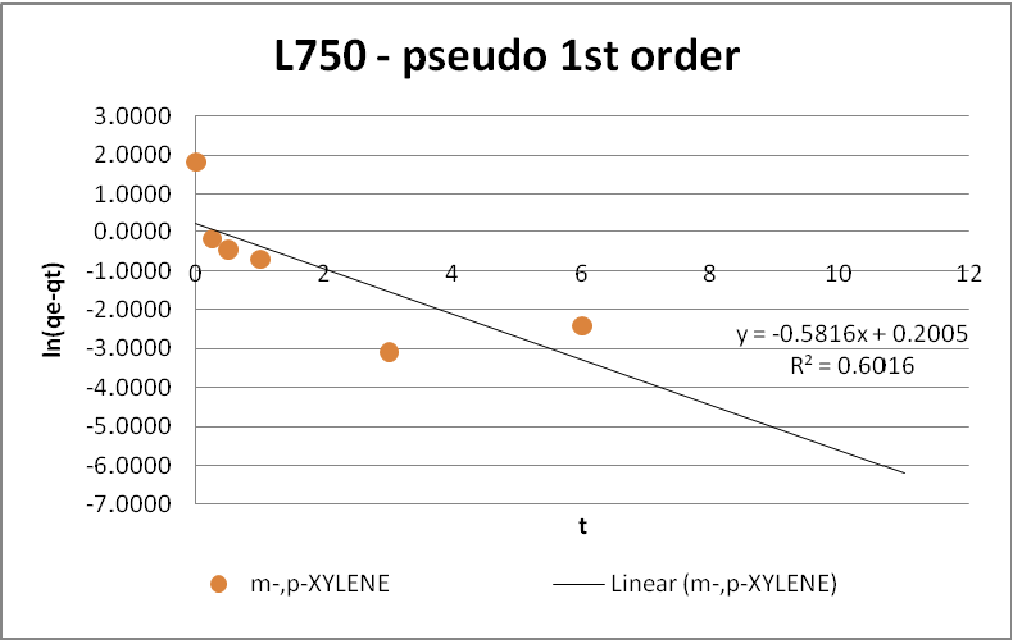
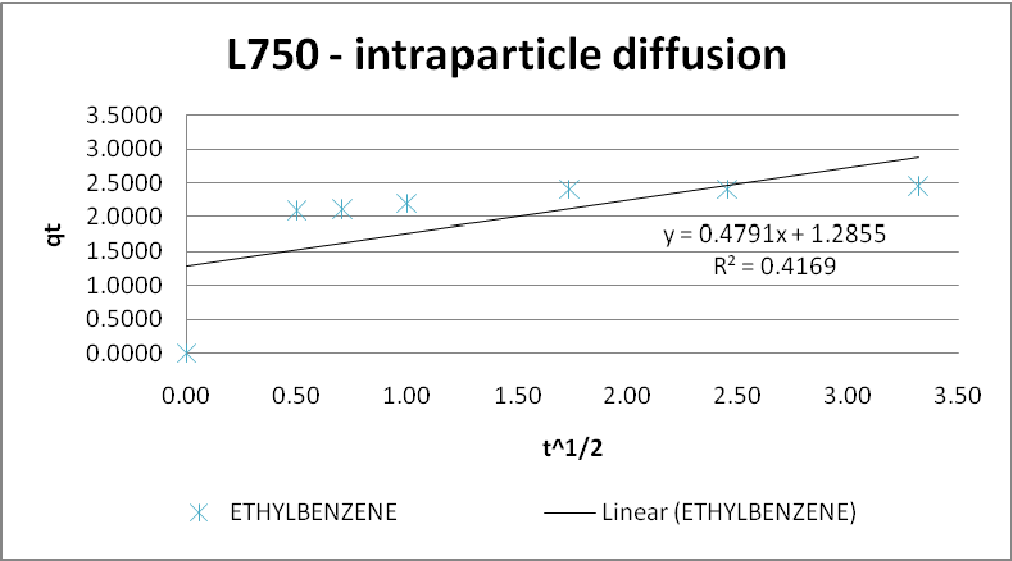


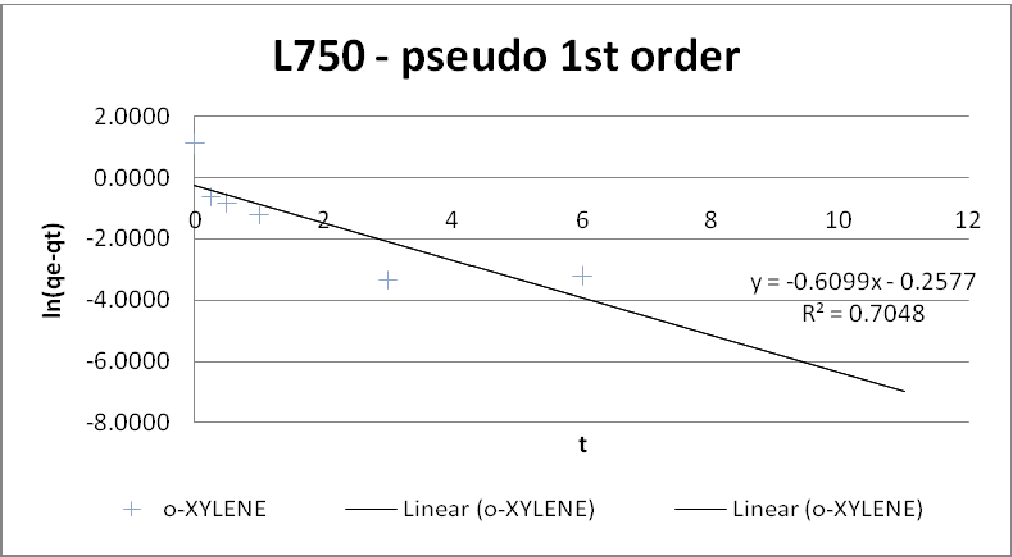
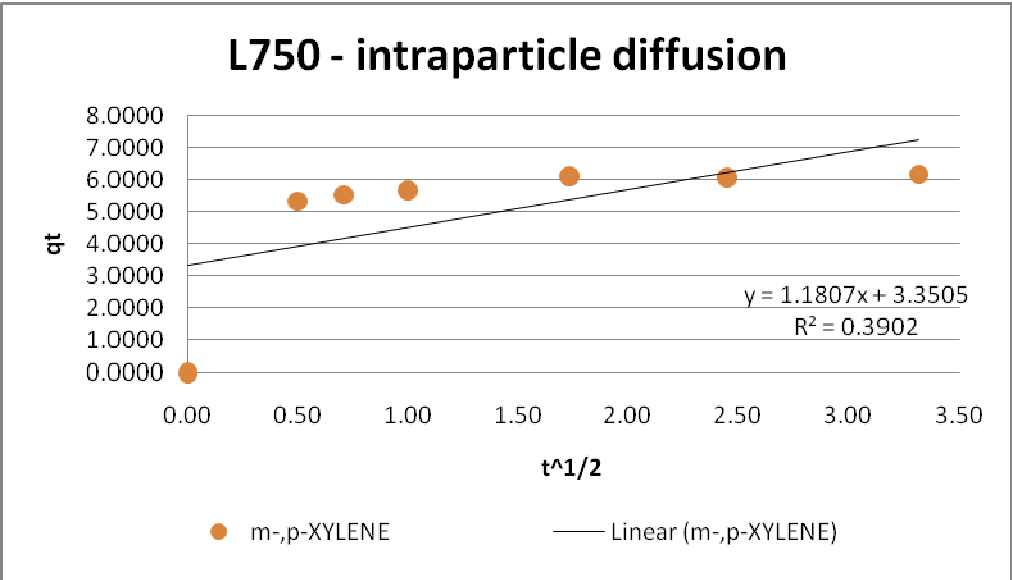
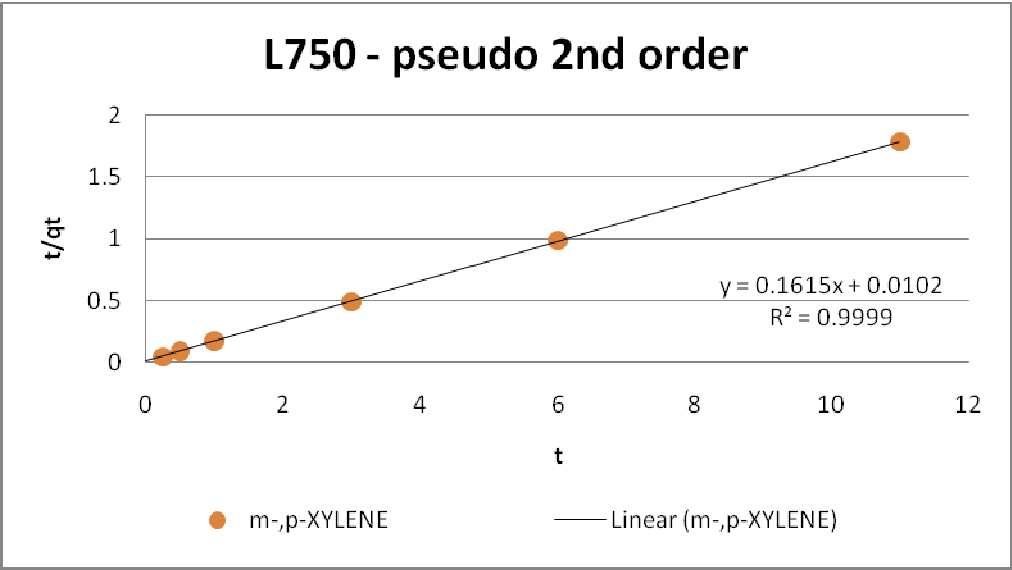
L750 - pseudo 1st order

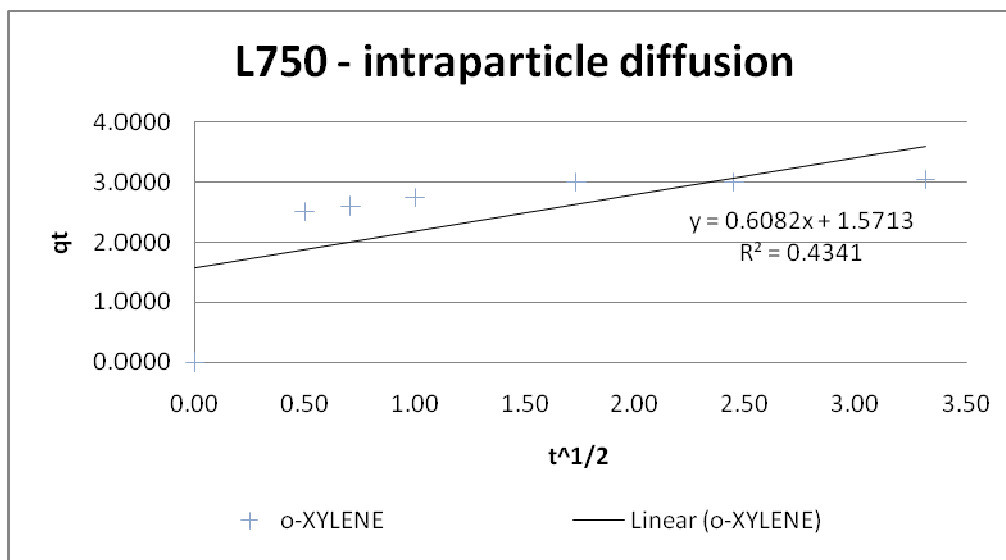
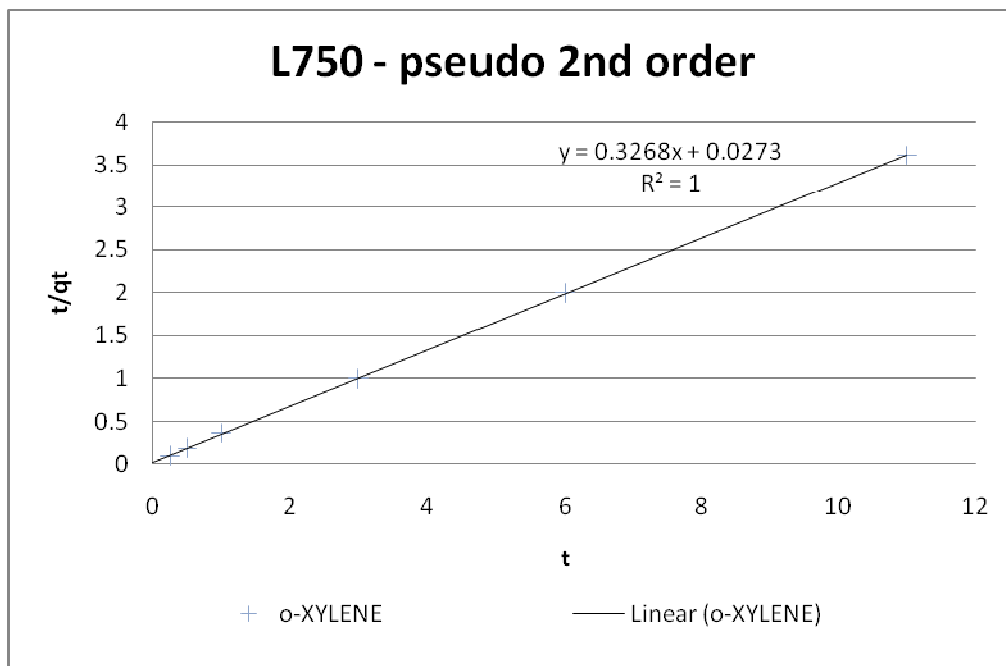


L750 - pseudo 2nd order







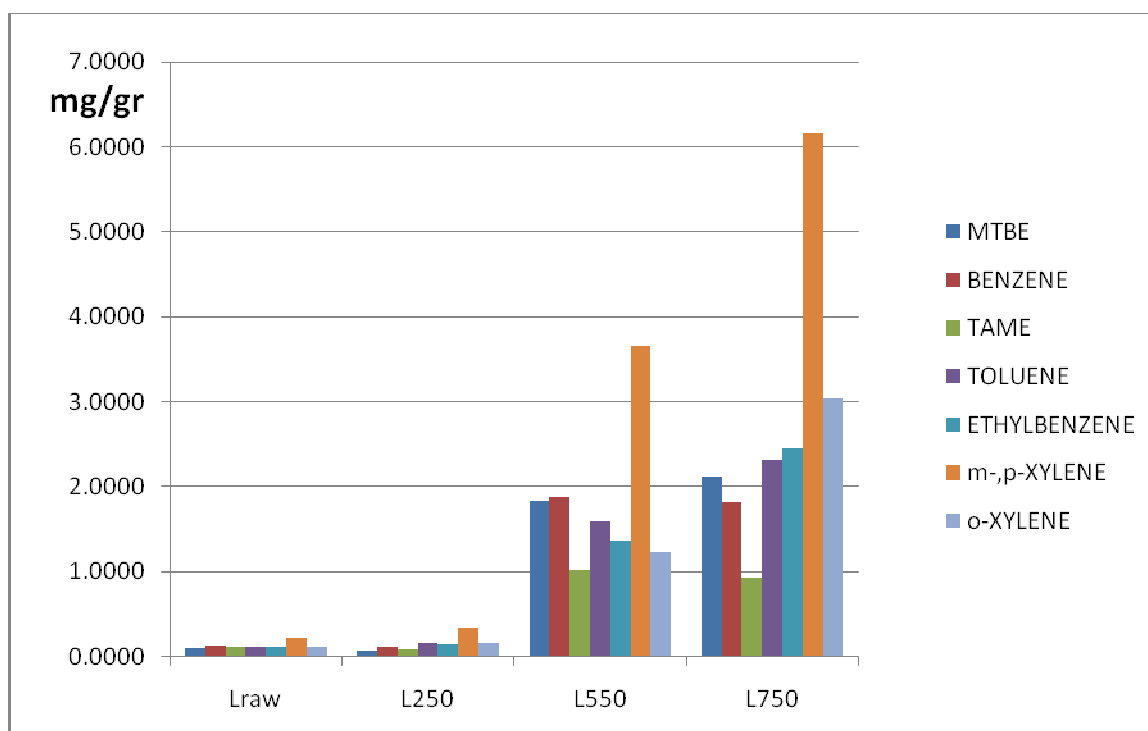


6.1.5 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Κινητικής της Προσρόφησης

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης για τα δείγματα του λιγνίτη Lraw, L250, L550, L750 παρατηρείτε ότι για χρόνους ανάδευσης μεγαλύτερους των 3 ωρών δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ρύπων. Το γεγονός αυτό δείχνει ότι έχει επέλθει η ισορροπία της προσρόφησης, με αποτέλεσμα η περαιτέρω πρόσληψη μορίων στην επιφάνεια των προσροφητικών υλικών να συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων και έτσι η συγκέντρωση των ρύπων στην υγρή φάση να είναι σταθερή. Καταλήγουμε επομένως στο συμπέρασμα ότι ο βέλτιστος χρόνος ώστε να επέλθει ισορροπία είναι 3 ώρες.

Όσον αφορά στην ποσότητα προσρόφησης ανά γραμμάριο προσροφητικού, ο παρακάτω πίνακας και το γράφημα δίνουν μια σαφή εικόνα.

	Lraw (mg/gr)	L250 (mg/gr)	L550 (mg/gr)	L750 (mg/gr)
MTBE	0,0930	0,0741	1,8272	2,1111
BENZENE	0,1258	0,1146	1,8832	1,8224
TAME	0,1084	0,0843	1,0224	0,9216
TOLUENE	0,1136	0,1547	1,5864	2,312
ETHYLBENZENE	0,1083	0,1467	1,3712	2,4464
m-,p-XYLENE	0,2221	0,3358	3,6584	6,1644
o-XYLENE	0,1189	0,1627	1,2312	3,0408



Είναι προφανές λοιπόν πως η θερμική τροποποίηση του λιγνίτη αποφέρει σημαντική αύξηση της προσροφητικής του ικανότητας. Μάλιστα, όπως φαίνεται και από το διάγραμμα η προσροφημένη ποσότητα κάθε ρύπου ανά γραμμάριο λιγνίτη διπλασιάζεται ή τριπλασιάζεται μετά από την θερμική τροποποίησή του. Παράλληλα διαπιστώνεται ότι ανάλογα με την θερμοκρασία τροποποίησης εμφανίζεται μια ελαφρώς διαφοροποιημένη επιλεκτικότητα απέναντι σε κάθε ρύπο. Σταθερά όμως, μεγαλύτερη τιμή προσρόφησης παρουσιάζουν τα m-,p-ξυλένια για όλα τα δείγματα λιγνίτη ενώ ο ρύπος με την μικρότερη τιμή προσρόφησης φαίνεται να είναι το TAME για τα L550, L750 ενώ για τα δείγματα Lraw και L250 μικρότερη τιμή εμφάνισε το MTBE.

Γενικότερα η ικανότητα προσρόφησης των ρύπων για τα Lraw, L250 φαίνεται να ακολουθεί την εξής σειρά:

m-,p-XYLENE > ETHYLBENZENE > o-XYLENE > TOLUENE > BENZENE > TAME > MTBE

ενώ για το L550 προκύπτει:

m-,p-XYLENE > BENZENE > MTBE > TOLUENE > ETHYLBENZENE > o-XYLENE > TAME

και τέλος για το L750 προκύπτει:

m-,p-XYLENE > o-XYLENE > ETHYLBENZENE > TOLUENE > MTBE > BENZENE > TAME

Όπως παρατηρείται από τα διαγράμματα των κινητικών μοντέλων, η προσρόφηση του MTBE, TAME και BTEX στα προσροφητικά υλικά Lraw, L250, L550, L750, σε συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, φαίνεται να ακολουθεί με μεγαλύτερη ακρίβεια τον μηχανισμό του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης. Οι γραμμικές παλινδρομήσεις (ευθείες ελαχίστων τετραγώνων) των παραμέτρων της γραμμικοποιημένης εξίσωσης (t και t/q_t) του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης, που υπολογίστηκαν με βάση τα πειραματικά δεδομένα για κάθε προσροφούμενη ουσία και προσροφητικό υλικό, δίνουν συντελεστές συσχέτισης R^2 με τιμές που κυμαίνονται από 98 – 100%. Αυτό επιβεβαιώνει ότι υπάρχει μια πολύ καλή συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με το προτεινόμενο μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης σε αντίθεση με τα άλλα δύο μοντέλα. Τέλος, υπολογίστηκε ο συντελεστής K_2 της εξίσωσης του μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για κάθε ρύπο και κάθε προσροφητικό υλικό.

Lraw –pseudo second order model

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
MTBE	$y=9,8421x+6,7515$	0,9941	9,8421	6,7515	14,3474
TAME	$y=8,8774x+3,6148$	0,9913	8,8774	3,6148	21,8015
BENZENE	$y=7,5783x+3,7099$	0,9964	7,5783	3,7099	15,4803
TOLUENE	$y=8,5844x+1,1063$	0,9991	8,5844	1,1063	66,6111
ETHYLBENZENE	$y=9,1562x+0,8197$	0,9999	9,1562	0,8197	102,2764
m-,p-XYLENE	$y=4,4656x+0,3428$	0,9999	4,4656	0,3428	58,1726
o-XYLENE	$y=8,3241x+0,4217$	0,9998	8,3241	0,4217	164,3126

Πίνακας 18: Συντελεστής συσχέτισης R^2 και K_2 για το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης, για το δείγμα Lraw

L250 –pseudo second order model

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
MTBE	$y=13,1980x+2,9474$	0,9820	13,198	2,9474	59,0985
TAME	$y=12,3920x-4,3766$	0,9908	12,392	-4,3766	-35,0869
BENZENE	$y=7,4004x-2,3977$	0,9945	7,4004	-2,3977	-22,8410

TOLUENE	$y=6,7012x-2,0405$	0,9923	6,7012	-2,0405	-22,0073
ETHYLBENZENE	$y=7,0509x-1,9350$	0,9901	7,0509	-1,935	-25,6926
m-,p-XYLENE	$y=3,0903x-0,9615$	0,9927	3,0903	-0,9615	-9,93234
o-XYLENE	$y=6,3546x-1,5844$	0,9897	6,3546	-1,5844	-25,4865

Πίνακας 19: Συντελεστής συσχέτισης R^2 και K_2 για το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης, για το δείγμα L250.

L550 –pseudo second order model

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
MTBE	$y=0,5308x+0,1657$	0,9952	0,5308	0,1657	1,7003
TAME	$y=0,9302x+0,4395$	0,9857	0,9302	0,4395	1,9687
BENZENE	$y=0,5270x+0,0609$	0,9998	0,527	0,0609	4,5604
TOLUENE	$y=0,6287x+0,0415$	0,9999	0,6287	0,0415	9,5244
ETHYLBENZENE	$y=0,7275x+0,0224$	1	0,7275	0,0224	23,6275
m-,p-XYLENE	$y=0,2717x+0,0240$	1	0,2717	0,024	3,0758
o-XYLENE	$y=0,8098x+0,0356$	1	0,8098	0,0356	18,4206

Πίνακας 20: Συντελεστής συσχέτισης R^2 και K_2 για το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης, για το δείγμα L550.

L750 –pseudo second order model

		R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
MTBE	$y=0,4595x+0,1711$	0,9995	0,4595	0,1711	1,2340
TAME	$y=1,0440x+0,5964$	0,9977	1,044	0,5964	1,8275
BENZENE	$y=0,5410x+0,1176$	0,9997	0,541	0,1176	2,4887
TOLUENE	$y=0,4296x+0,0287$	1	0,4296	0,0287	6,4305
ETHYLBENZENE	$y=0,4067x+0,0347$	0,9999	0,4067	0,0347	4,7667
m-,p-XYLENE	$y=0,1615x+0,0102$	0,9999	0,1615	0,0102	2,5570
o-XYLENE	$y=0,3268x+0,0273$	1	0,3268	0,0273	3,9120

Πίνακας 21: Συντελεστής συσχέτισης R^2 και K_2 για το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης, για το δείγμα L750.

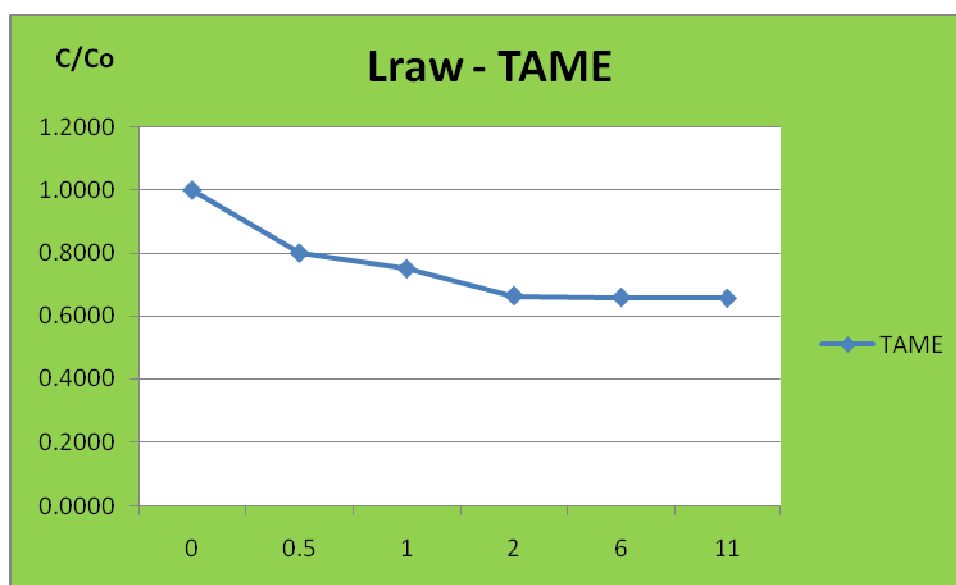
6.1.6 Προσρόφηση κάθε ρύπου για το Lraw και το L750.

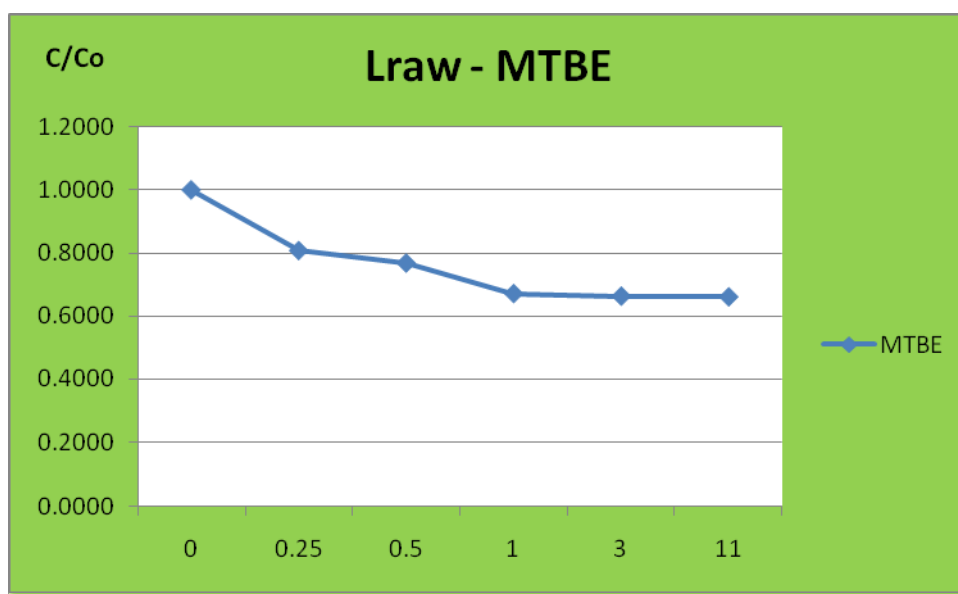
Επίσης πραγματοποιήθηκαν πειράματα όπου εξετάστηκε η προσρόφηση κάθε ρύπου ξεχωριστά, για τα δείγματα Lraw και L750. Οι αρχικές συγκεντρώσεις κάθε ρύπου ήταν 5ppm και η δόση του προσροφητικού μέσου ήταν 1 gr για το Lraw και 0,05gr για το L750 .

- Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων για κάθε ρύπο ξεχωριστά σε χρόνο ανάδευσης t για το δείγμα Lraw καθώς και η ποσοστιαία απομάκρυνσή τους εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα . Επίσης εμφανίζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα C/Co .

Χρόνος ανάδευσης t (hr)	TAME	Ποσοστιαία απομάκρυνση TAME	Χρόνος ανάδευσης t (hr)	MTBE	Ποσοστιαία απομάκρυνση MTBE
0	10,9232	0,0000	0	11,4300	0,0000
0,5	8,7305	20,0738	0,25	9,2293	19,2537
1	8,1877	25,0430	0,5	8,7788	23,1951
2	7,2494	33,6330	1	7,6721	32,8775
6	7,1933	34,1466	3	7,5803	33,6807
11	7,1619	34,4340	11	7,5523	33,9261

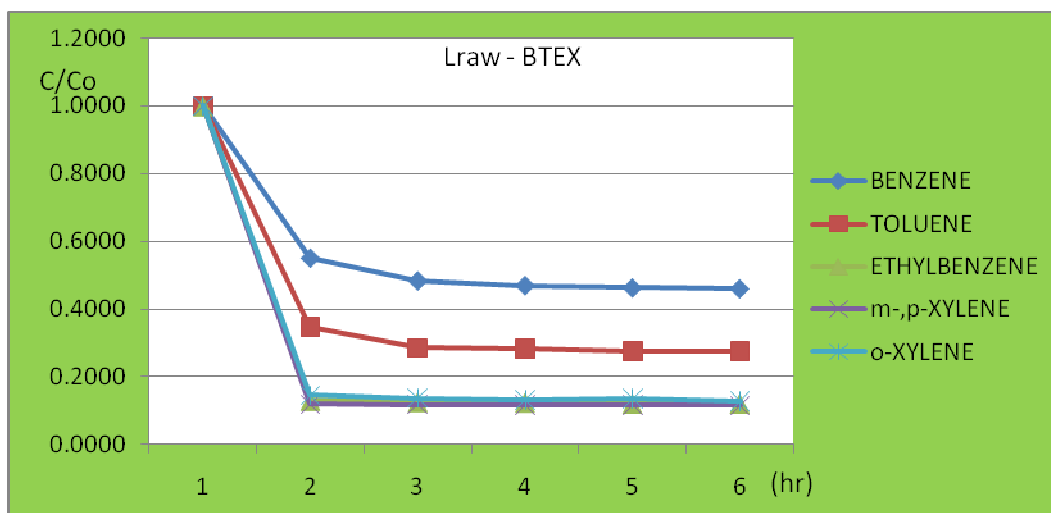
Πίνακας 22: Συγκέντρωση και ποσοστιαία απομάκρυνση για το MTBE και το TAME ,δείγμα Lraw.





Χρόνος ανάδευ- σης t (hr)	BENZENE		TOLUENE		ETHYLBENZENE		m-,p-XYLENE		o-XYLENE	
		% μείωση		% μείωση		% μείωση		% μείωση		% μείωση
0	5,7270	0	4,8800	0	5,0130	0	11,104	0	5,5920	0
0,5	3,1550	44,91	1,6980	65,20	0,6540	86,95	1,3190	88,12	0,8110	85,49
1	2,7693	51,64	1,3910	71,49	0,6330	87,37	1,3080	88,22	0,7660	86,30
3	2,6895	53,03	1,3820	71,68	0,6260	87,51	1,3040	88,25	0,7400	86,76
6	2,6496	53,73	1,3410	72,52	0,6090	87,85	1,2870	88,40	0,7570	86,46
11	2,6353	53,98	1,3410	72,52	0,6090	87,85	1,2780	88,49	0,7190	87,14

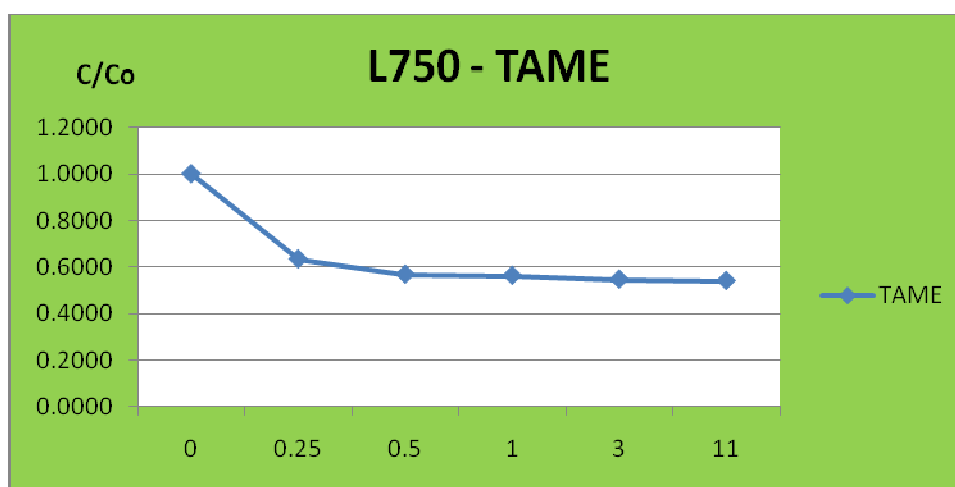
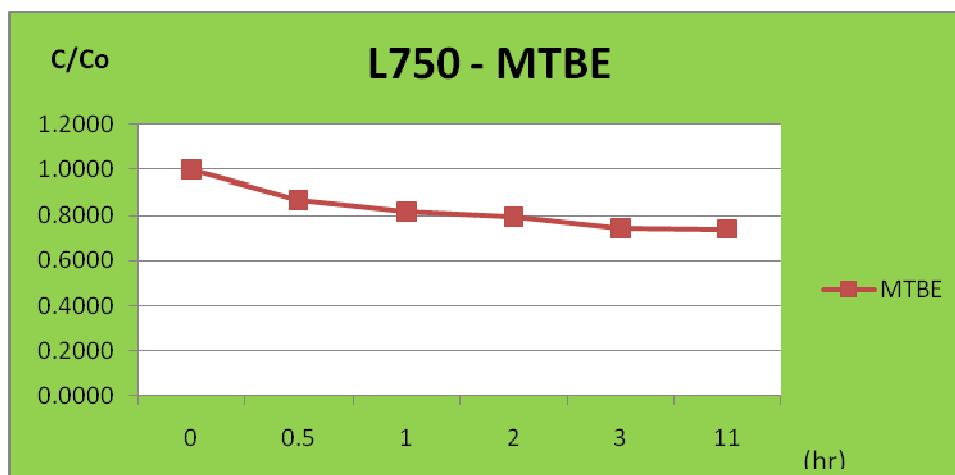
Πίνακας 23: Συγκέντρωση και ποσοστιαία απομάκρυνση για το BTEX ,δείγμα Lraw.



- Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων για κάθε ρύπο ξεχωριστά σε χρόνο ανάδευσης t για το δείγμα **L750** καθώς και η ποσοστιαία απομάκρυνσή τους εμφανίζονται στον παρακάτω πίνακα . Επίσης εμφανίζονται τα αντίστοιχα διαγράμματα C/C_0 .

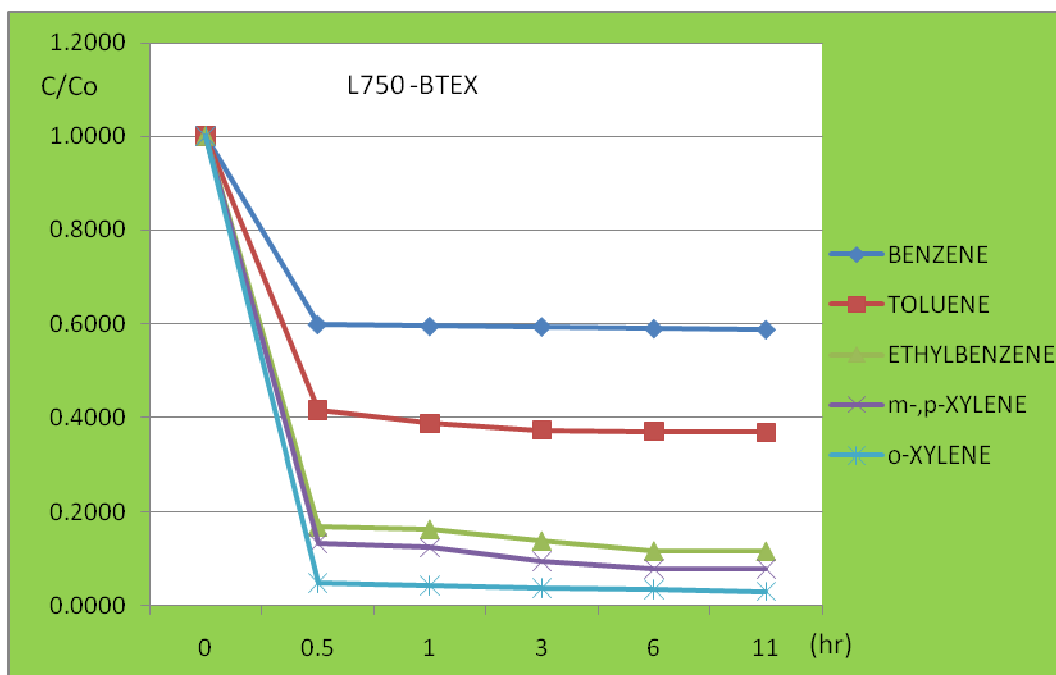
Χρόνος ανάδευσης t (hr)	TAME	Ποσοστιαία απομάκρυνση TAME	Χρόνος ανάδευσης t (hr)	MTBE	Ποσοστιαία απομάκρυνση MTBE
0	5,3070	0,0000	0	10,3580	0,0000
0,25	3,3608	36,6723	0,5	9,0045	13,0677
0,5	3,0120	43,2448	1	8,4585	18,3390
1	2,9856	43,7422	2	8,2373	20,4738
3	2,8984	45,3853	3	7,6877	25,7803
11	2,8664	45,9883	11	7,6613	26,0350

Πίνακας 24: Συγκέντρωση και ποσοστιαία απομάκρυνση για το MTBE και το TAME ,δείγμα L750.



Χρόνος ανάδευ- σης t (hr)	BENZENE		TOLUENE		ETHYLBENZENE		m-,p-XYLENE		o-XYLENE	
		% μείωση		% μείωση		% μείωση		% μείωση		% μείωση
0	5,3298	0	4,4436	0	3,6698	0	8,0808	0	3,8010	0
0,5	3,1903	40,14	1,8464	58,44	0,6204	83,09	1,0758	86,68	0,1865	95,09
1	3,1702	40,52	1,7176	61,34	0,6012	83,61	1,0032	87,58	0,1635	95,69
3	3,1644	40,62	1,6544	62,76	0,5099	86,10	0,7645	90,53	0,1452	96,17
6	3,1435	41,01	1,6416	63,05	0,4312	88,24	0,6419	92,05	0,1305	96,56
11	3,1327	41,22	1,6328	63,25	0,4390	88,30	0,6419	92,05	0,1169	96,92

Πίνακας 25: Συγκέντρωση και ποσοστιαία απομάκρυνση για το BTEX ,δείγμα Lraw.



Συγκρίνοντας τα πειραματικά δεδομένα που προκύπτουν για την προσρόφηση κάθε ρύπου ξεχωριστά φαίνεται ότι η θερμική επεξεργασία του λιγνίτη αυξάνει σημαντικά την απόδοση. Ενώ δηλαδή στην περίπτωση του MTBE η προσροφητική ικανότητα του ακατέργαστου λιγνίτη ισοδυναμεί με 0,155mg/gr, η αντίστοιχη τιμή για τον θερμικά τροποποιημένο στους 750° είναι 2,157mg/gr. Ανάλογη συμπεριφορά εμφανίζει και το TAME, το οποίο ενώ έχει τιμή προσρόφησης 0,150 mg/gr για το Lraw, φτάνει τα 1,952 mg/gr για το L750. Το ίδιο παρατηρείται και για το BTEX.

Όσον αφορά τη συνύπαρξη των ρύπων είναι προφανές από τα δεδομένα της παρούσας διπλωματικής εργασίας ότι επηρεάζεται σημαντικά η προσροφημένη ποσότητα για κάθε περίπτωση. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί το TAME, το οποίο εμφανίζει μείωση της προσροφημένης ποσότητας ανά γραμμάριο προσροφητικού, και για τα δύο δείγματα λιγνίτη, όταν συνυπάρχει με BTEX και TAME (από 0,150mg/gr σε 0,108 mg/gr για το Lraw και από 1,952 mg/gr σε 0,9216 για το L750). Αντίστοιχη μείωση των προσροφημένων ποσοτήτων παρουσιάζει το MTBE (από 0,155mg/gr σε 0,093 mg/gr για το Lraw και από 2,157 mg/gr σε 2,111 για το L750) , ενώ το BTEX φαίνεται να επηρεάζεται λιγότερο συγκριτικά με τους άλλους δύο ρύπους.

6.2 Αποτελέσματα των πειραμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης

Τα τέσσερα δείγματα λιγνίτη (Lraw, L250, L550, L750) εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα προσρόφησης των BTEX, MTBE και TAME από υδατικό διάλυμα συναρτήσει της δόσης λιγνίτη. Για κάθε ένα από τα πειράματα διατηρήθηκαν σταθερά: ο χρόνος ανάδευσης, ο όγκος του

διαλύματος, η θερμοκρασία (20° C) και η αρχική συγκέντρωση των ρύπων, ενώ μεταβαλλόταν η δόση προσροφητικού υλικού. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται ακολούθως.

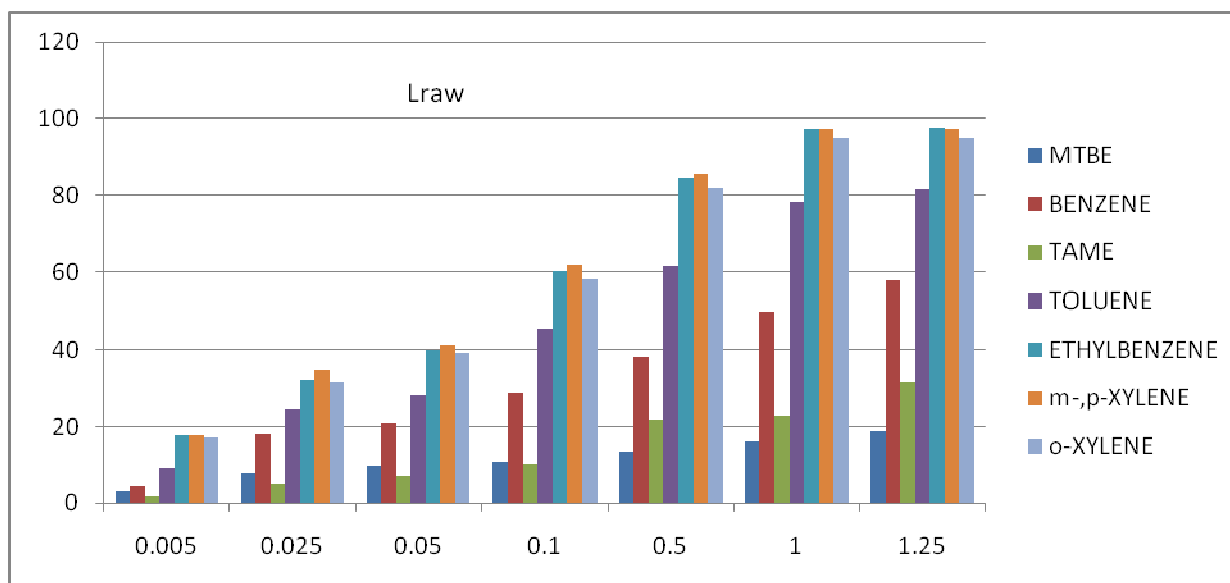
6.2.1 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για το δείγμα Lraw

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Δόση προσροφητικού υλικού (gr)	MTBE	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p- XYLENE	o- XYLENE
Co	7,4010	7,0090	5,9300	6,0420	5,1080	10,7860	5,6770
0,005	7,1580	6,7013	5,8227	5,4842	4,2034	8,8571	4,7023
0,025	6,8140	5,7460	5,6250	4,5610	3,4610	7,0190	3,8830
0,05	6,6700	5,5420	5,5000	4,3370	3,0660	6,3460	3,4480
0,1	6,6010	4,9887	5,3290	3,2810	2,0230	4,1251	2,3681
0,5	6,3970	4,3220	4,6310	2,3120	0,7870	1,5320	1,0330
1	6,2060	3,5100	4,5760	1,3130	0,1370	0,3000	0,2920
1,25	6,0130	2,9600	4,0540	1,1150	0,1220	0,2950	0,2800

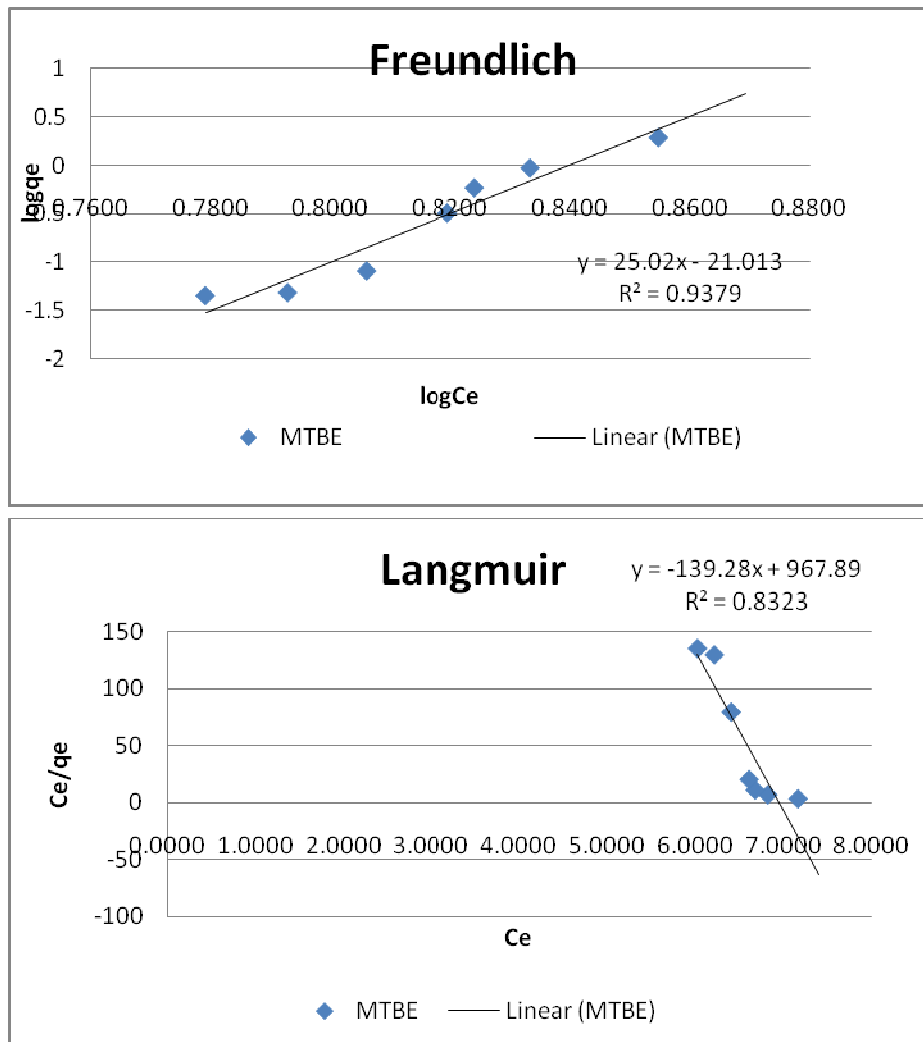
Πίνακας 26: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση του υδατικού διαλύματος συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα Lraw.

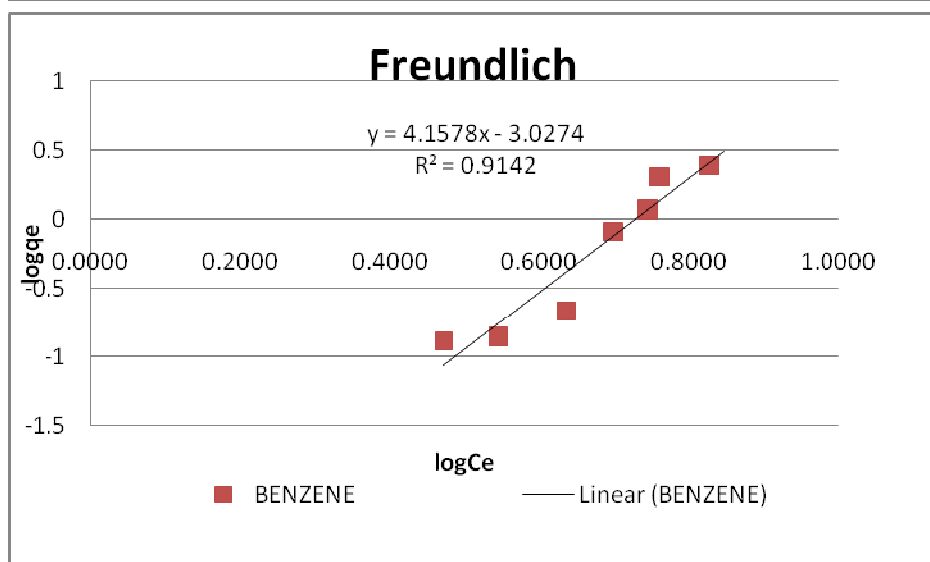
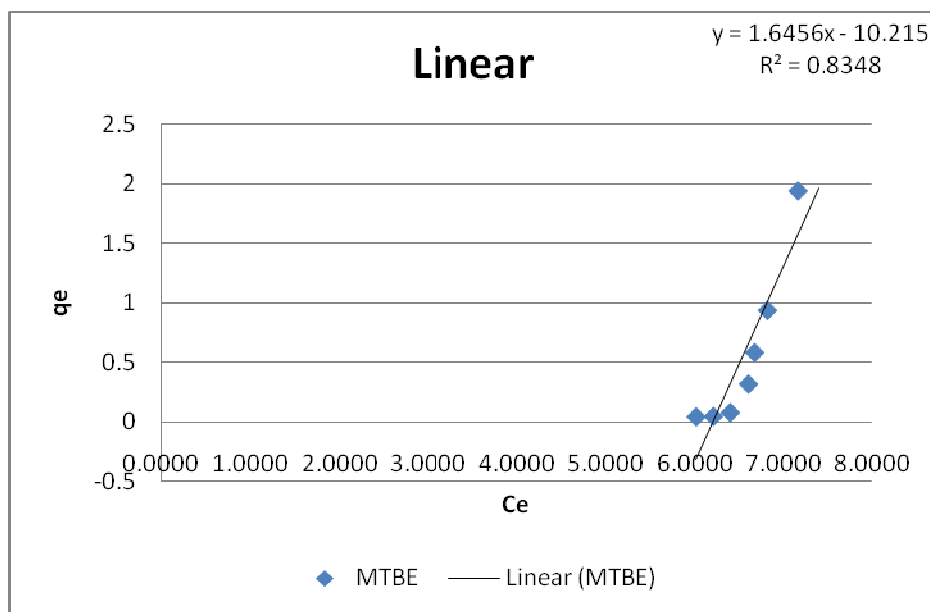
Στο παρακάτω γράφημα εμφανίζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού.

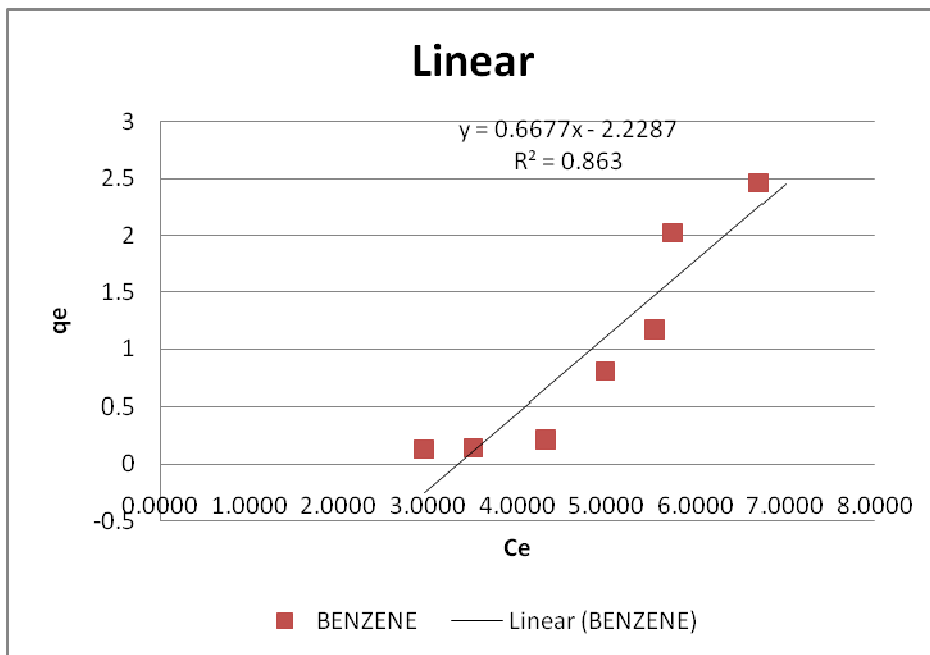
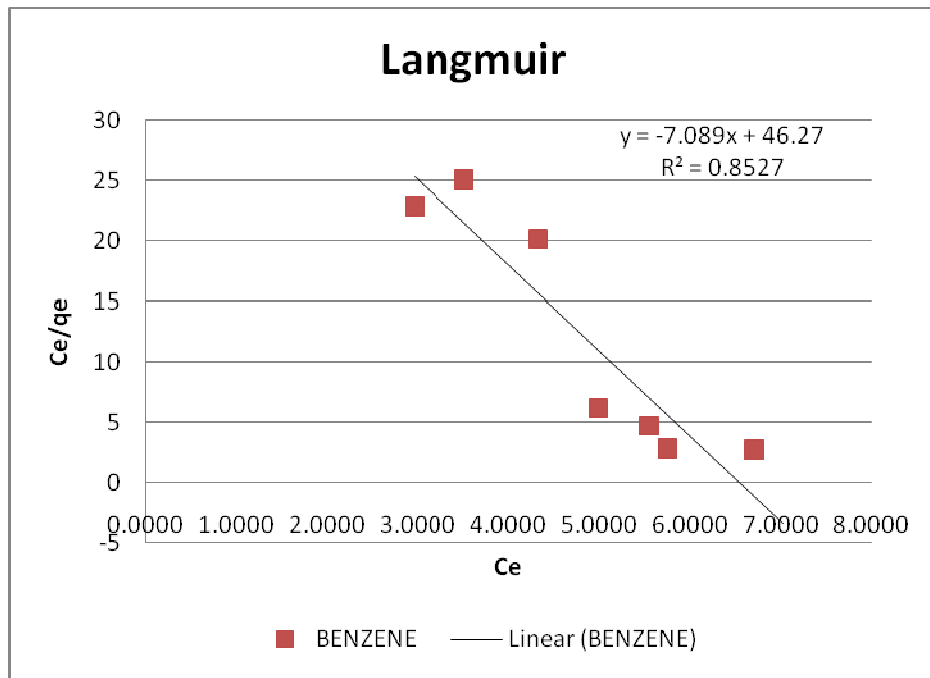


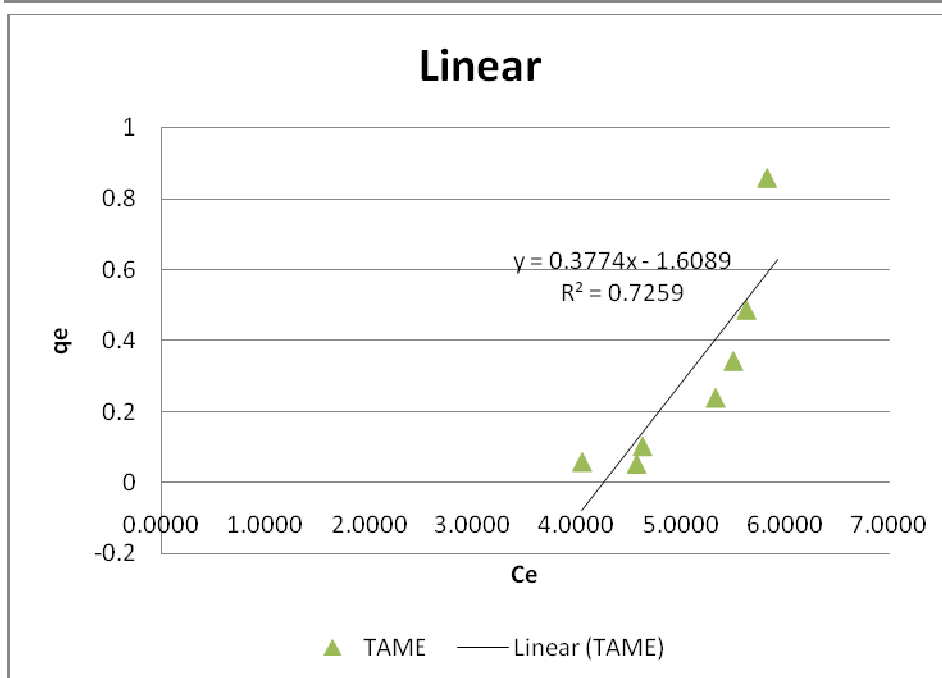
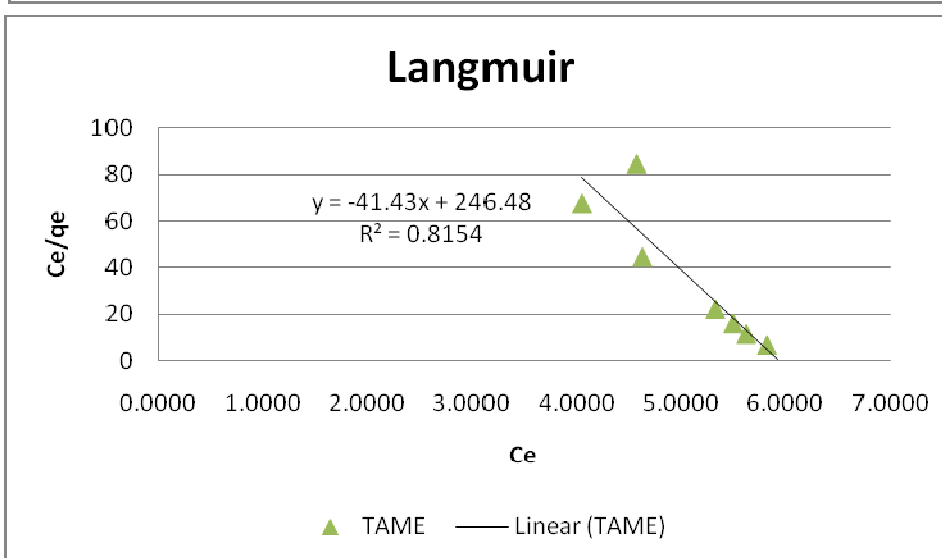
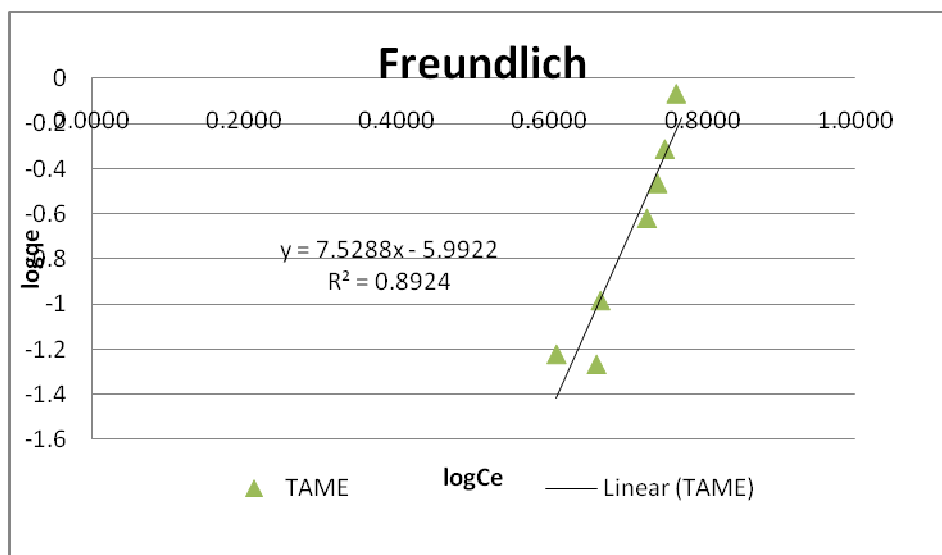
Γράφημα: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού (gr) για το δείγμα Lraw.

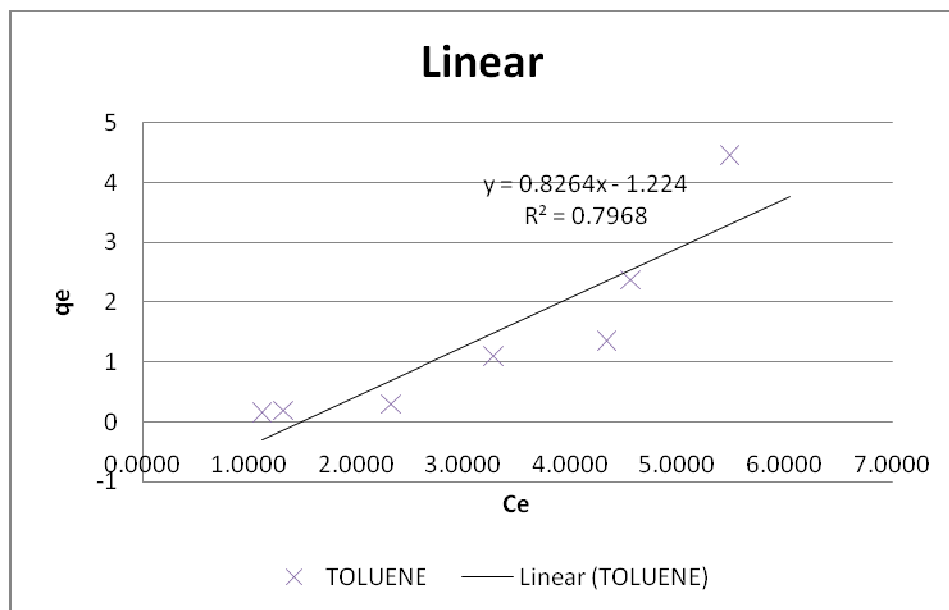
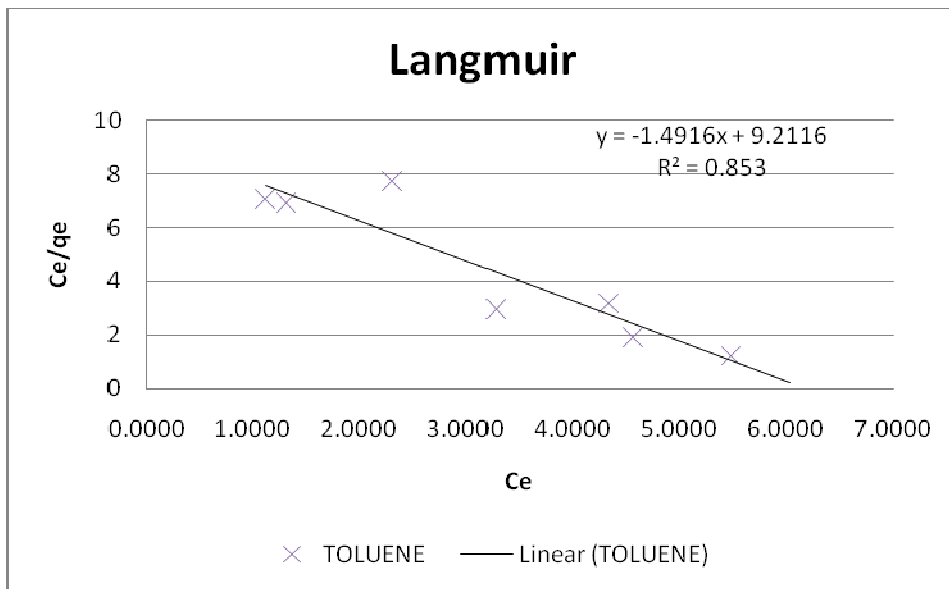
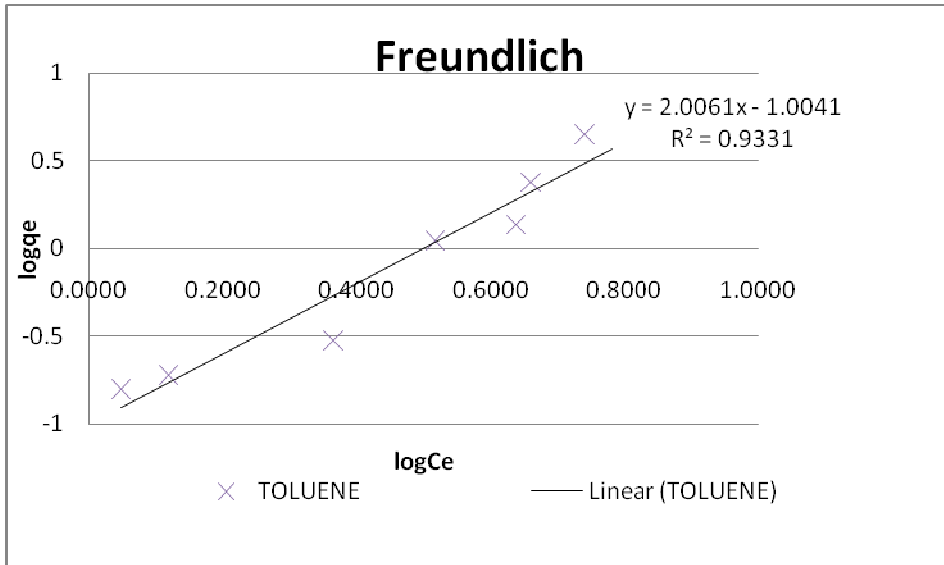
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το Lraw σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα μοντέλα ισόθερμων.

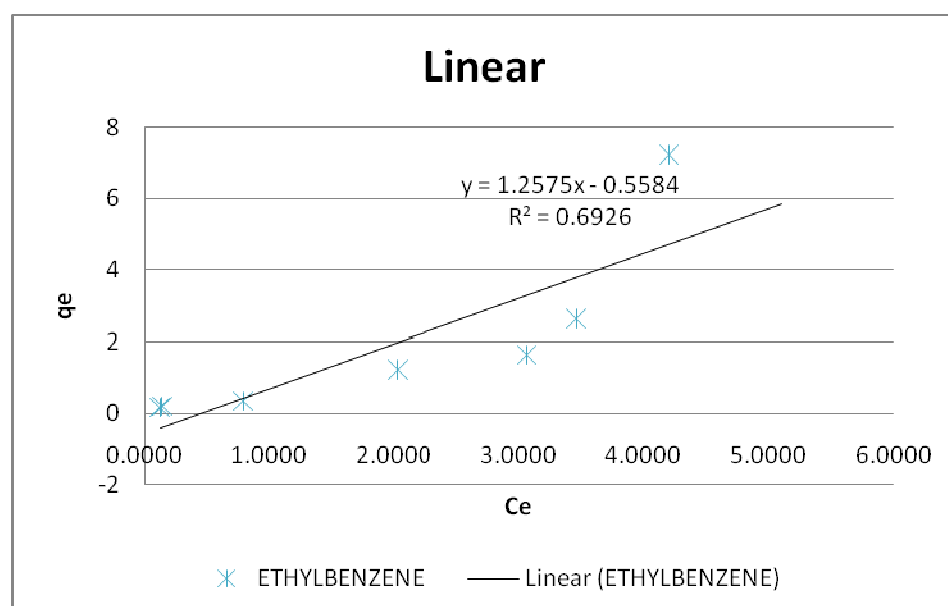
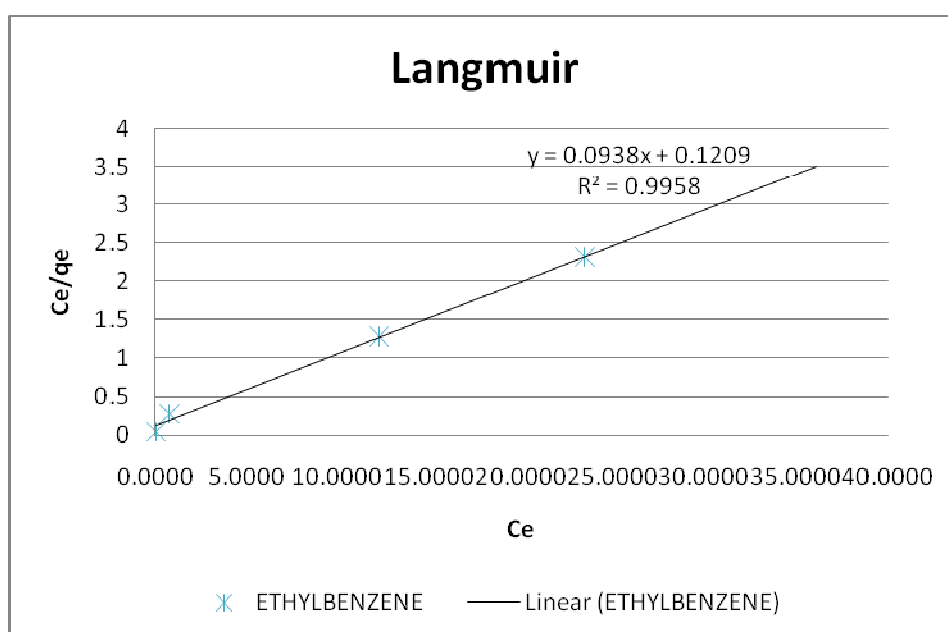
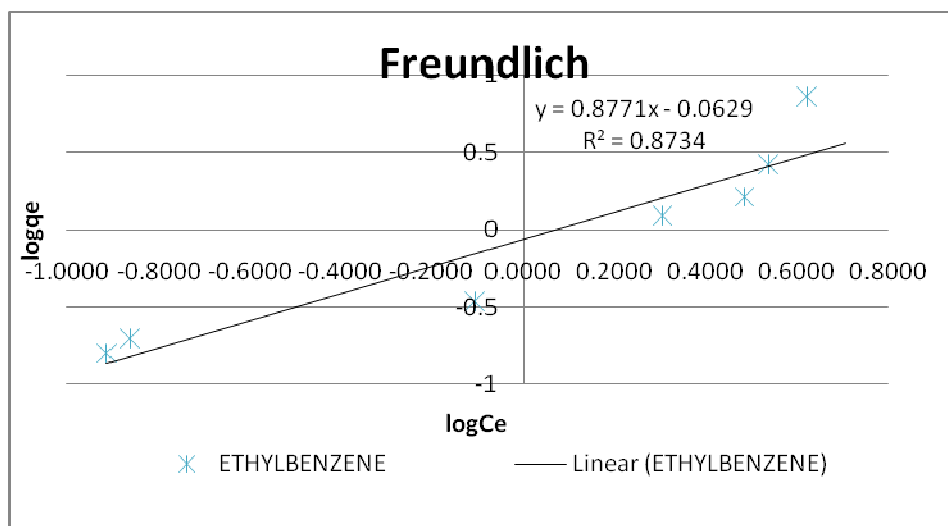


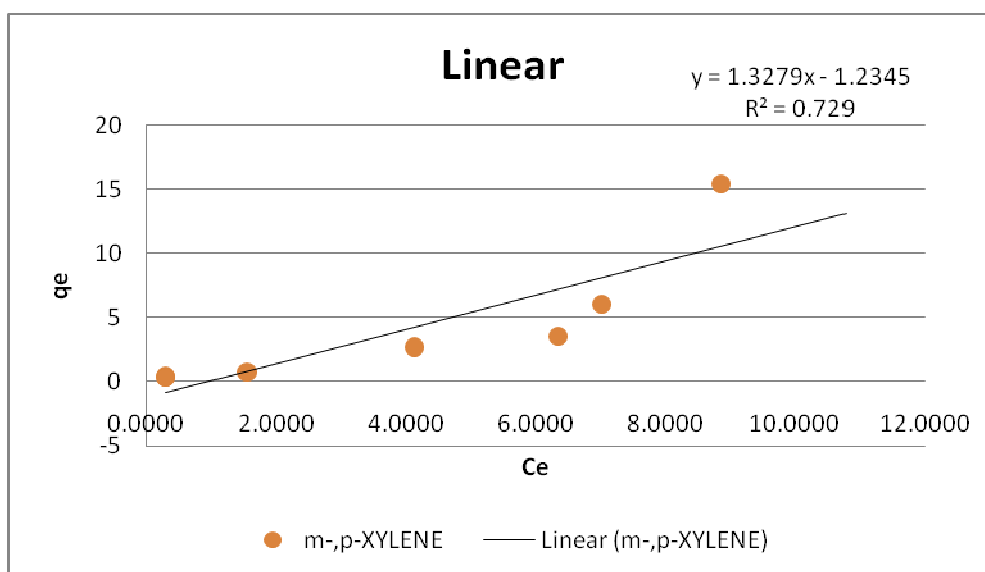
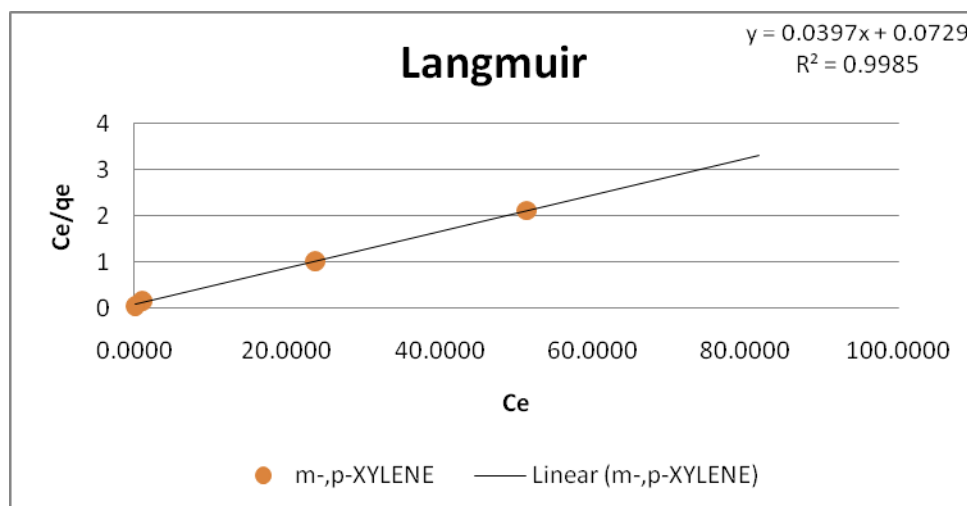
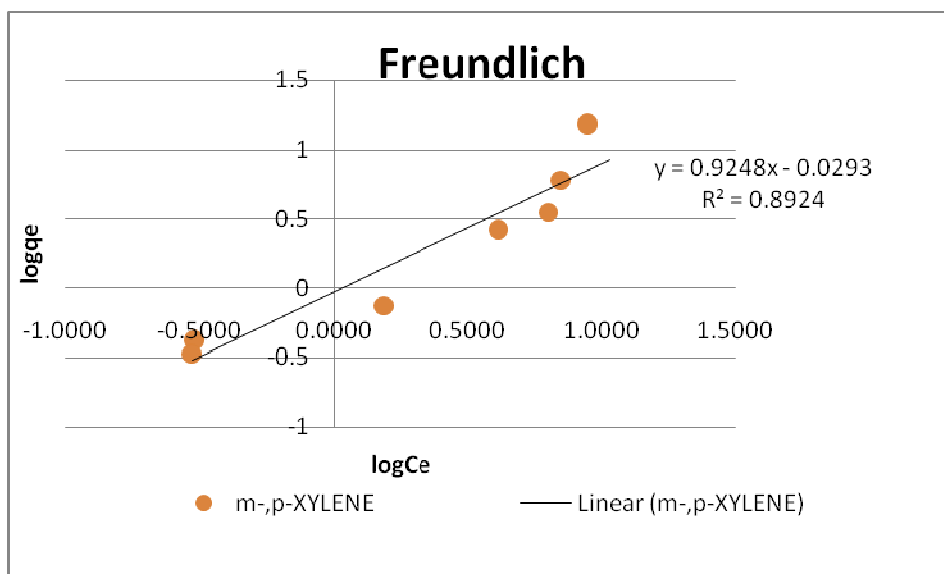


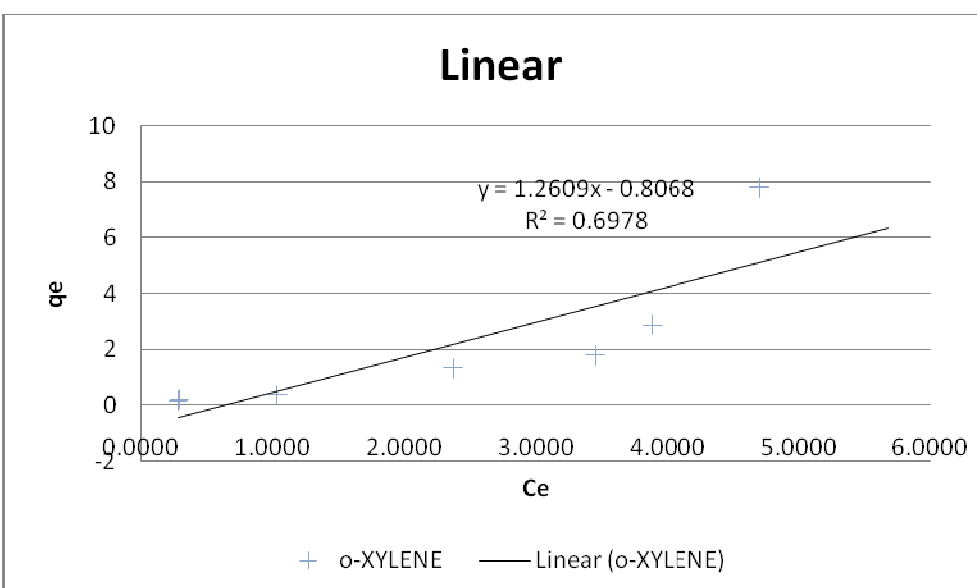
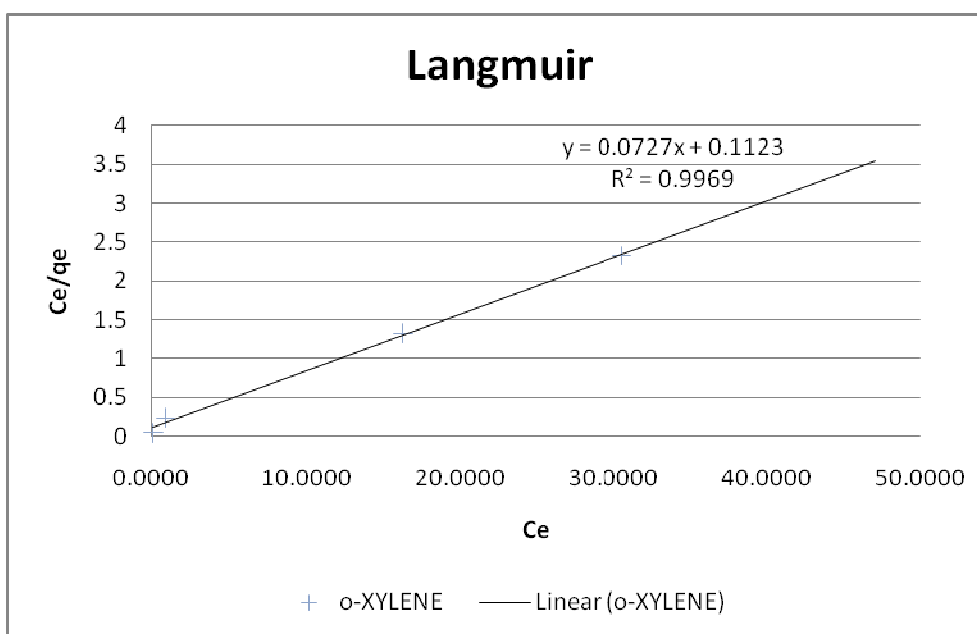
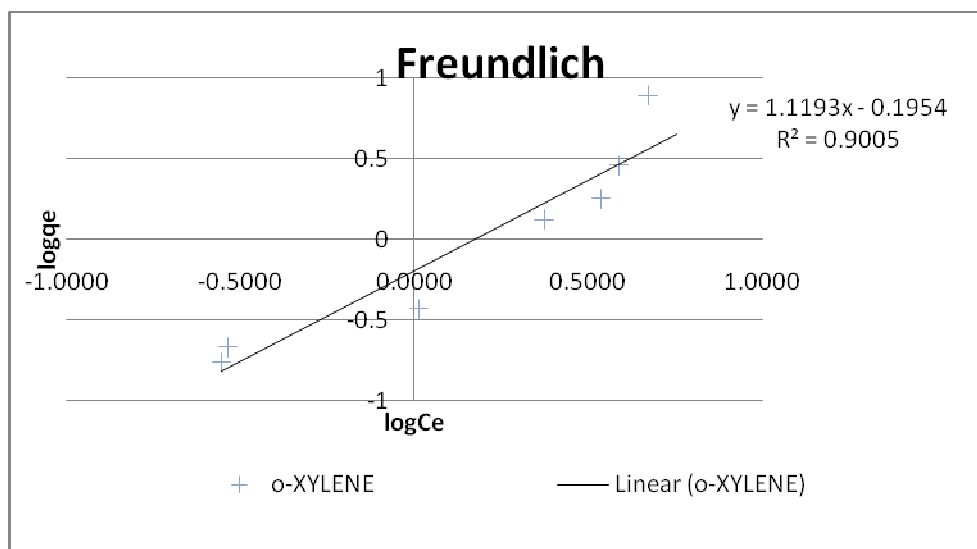












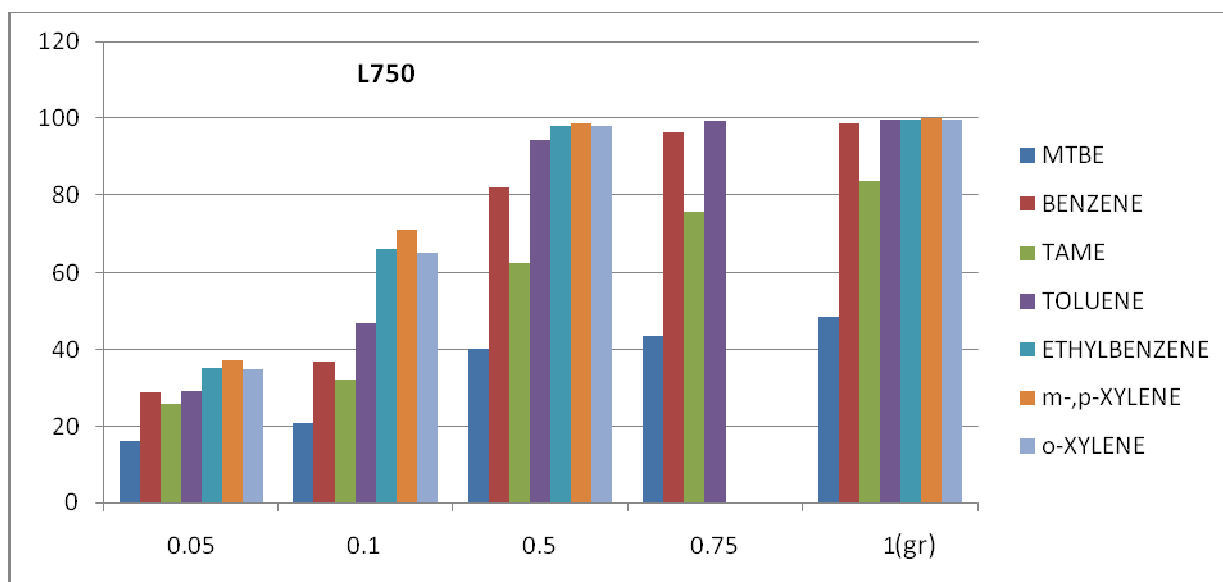
6.2.2 Πειράματα Ισορροπία της Προσρόφησης για το δείγμα L750

Τα αποτελέσματα των συγκεντρώσεων στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών σε συνάρτηση της δόσης προσροφητικού υλικού, παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Δόση προσροφητικό ύ υλικού (gr)	MTBE	BENZENE	TAME	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p- XYLENE	o- XYLENE
Co	102,6650	69,8930	81,1200	50,7510	36,1320	81,8360	47,0840
0,05	85,9300	49,7510	60,2820	35,9640	23,4460	51,3610	30,6070
0,1	81,1190	44,1280	55,0990	26,8760	12,2510	23,6430	16,3190
0,5	61,3900	12,5410	30,2210	2,9080	0,7710	1,0160	0,8820
0,75	57,8550	2,5890	19,7210	0,3210			
1	52,8480	1,0290	13,2150	0,1950	0,0630	0,1010	0,0850

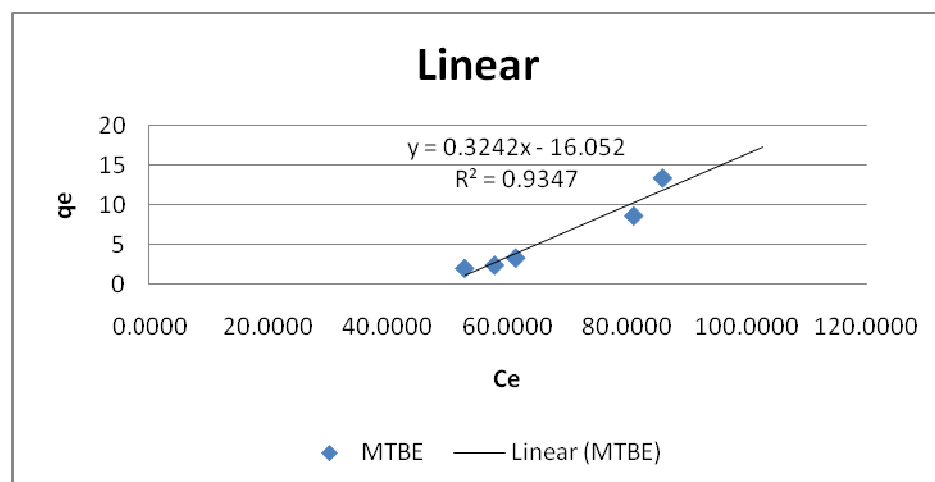
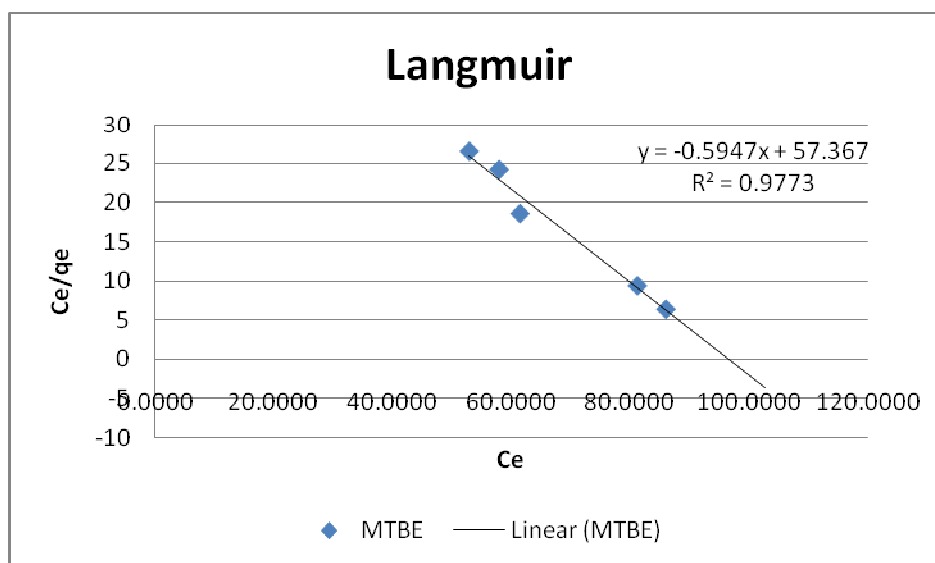
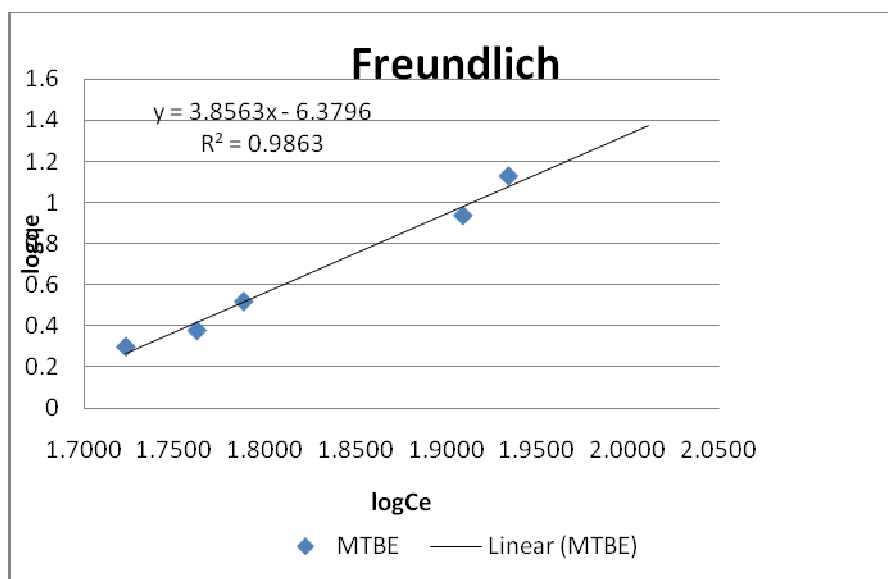
Πίνακας 13: Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση του υδατικού διαλύματος συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα L750.

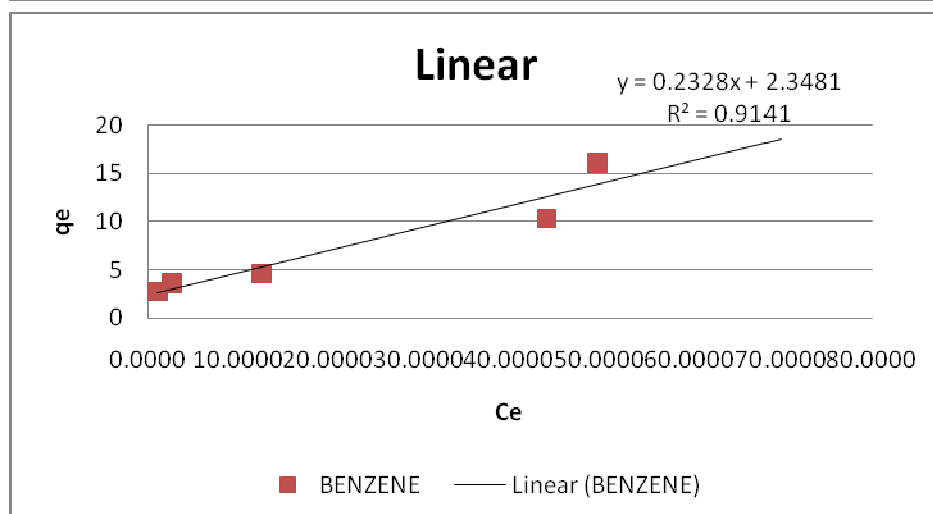
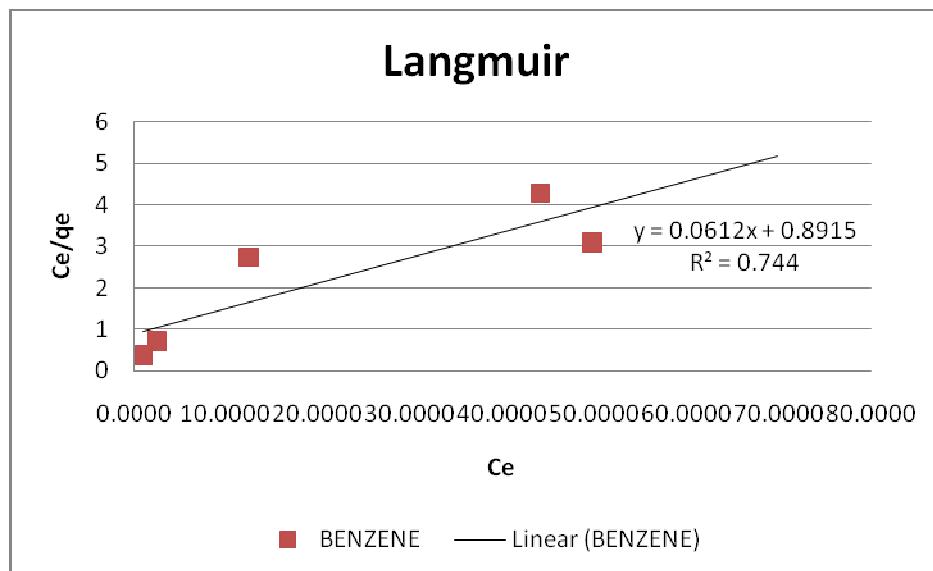
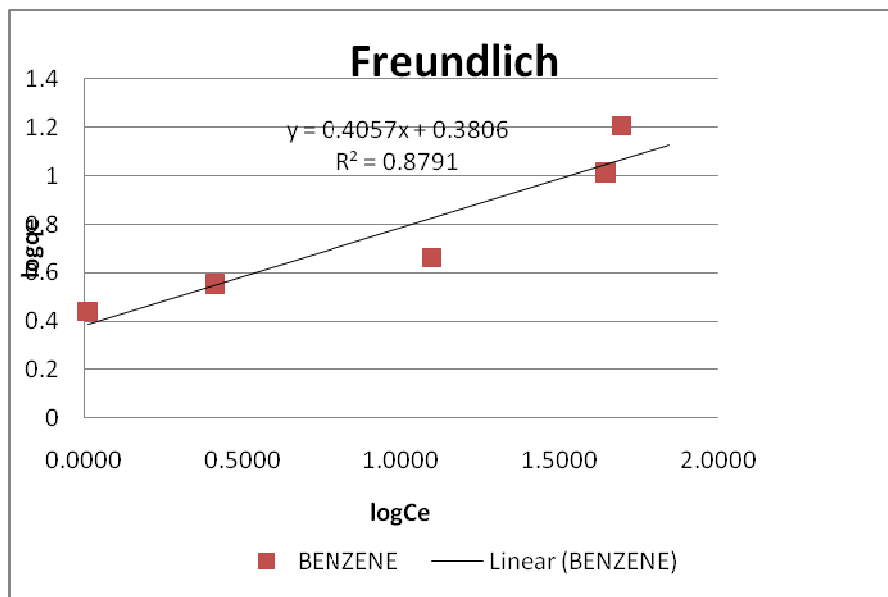
Στο παρακάτω γράφημα εμφανίζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού.

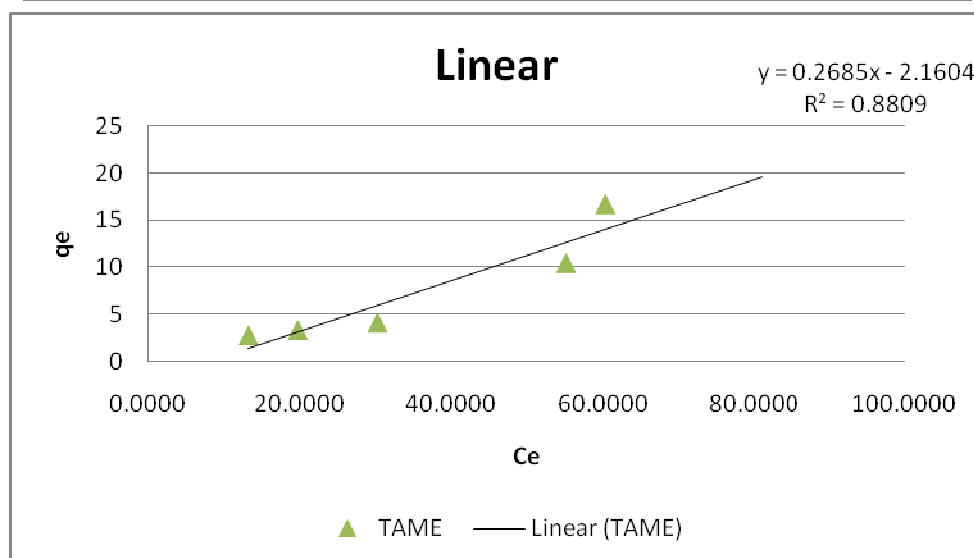
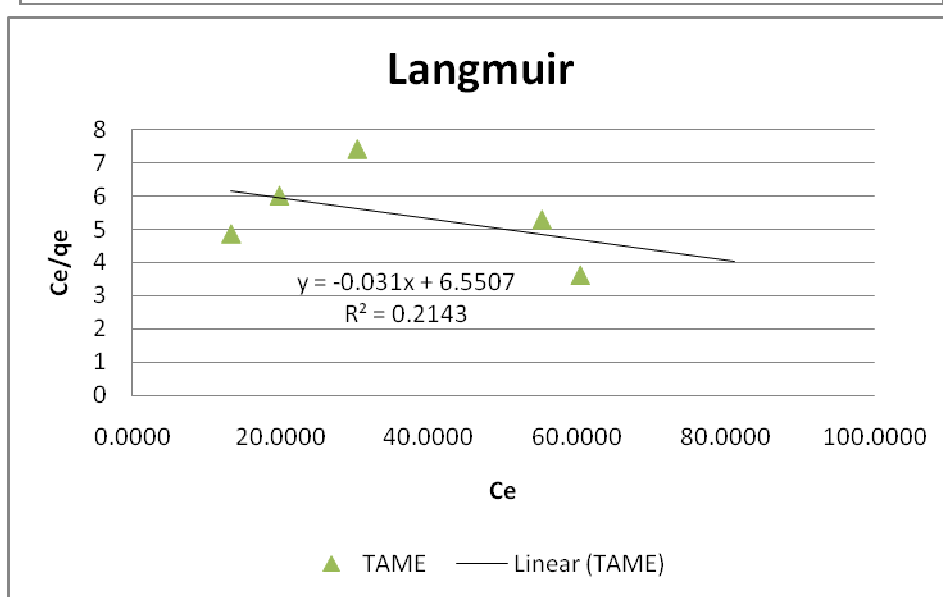
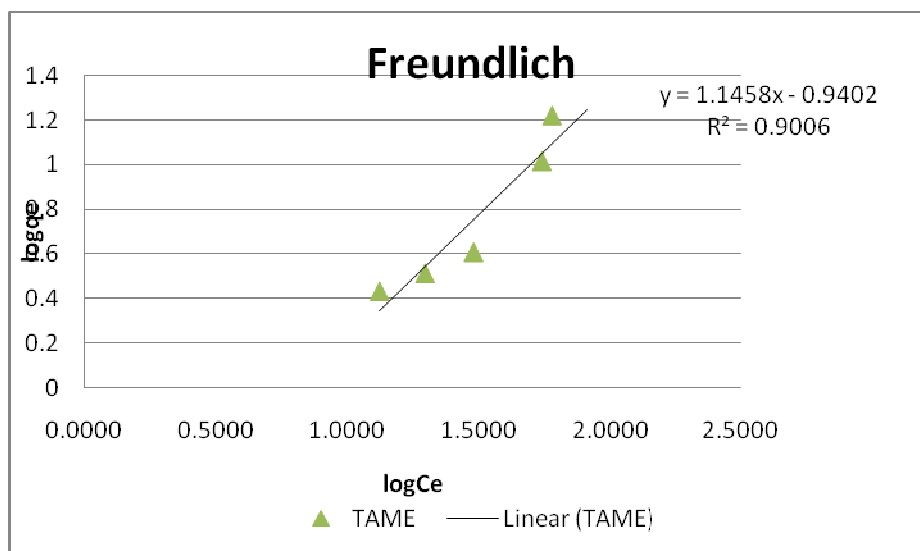


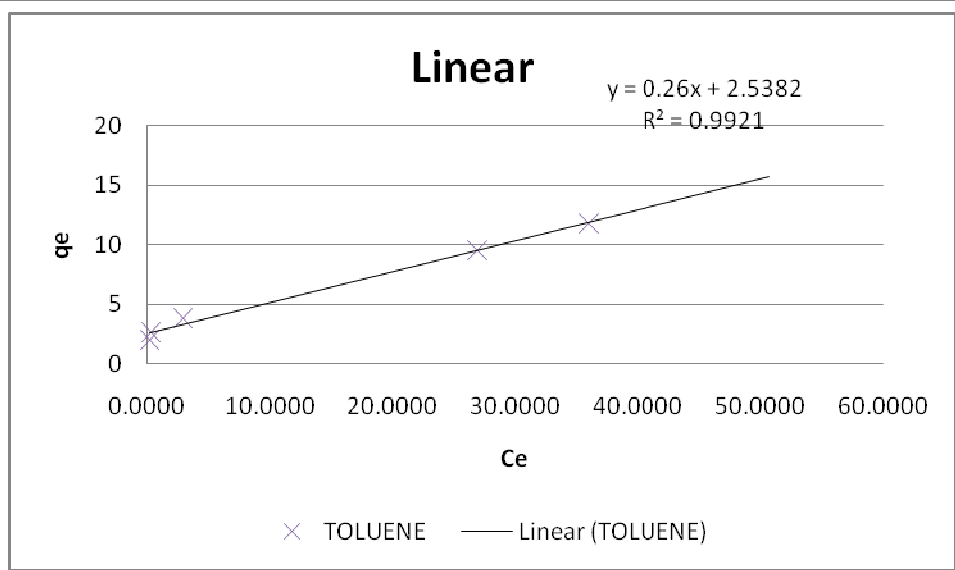
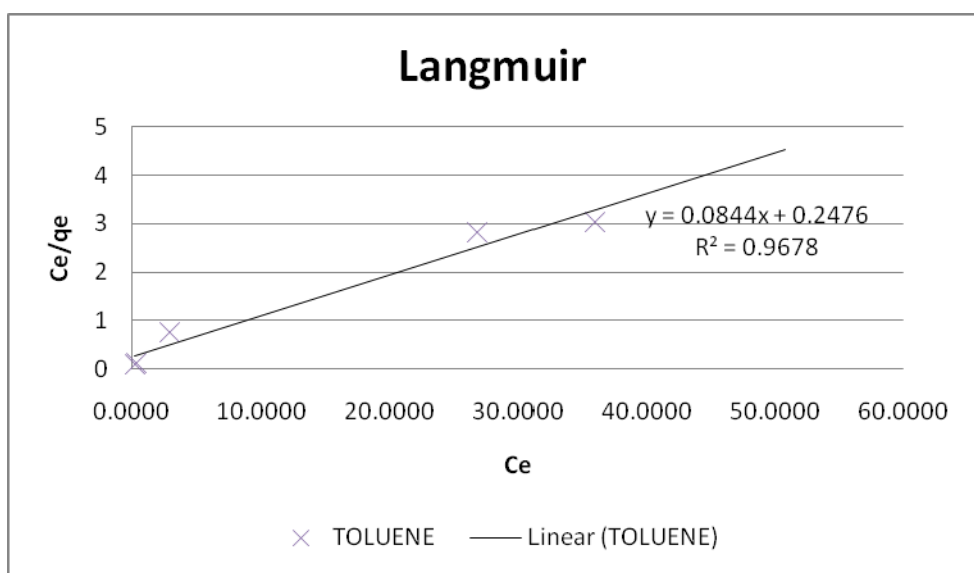
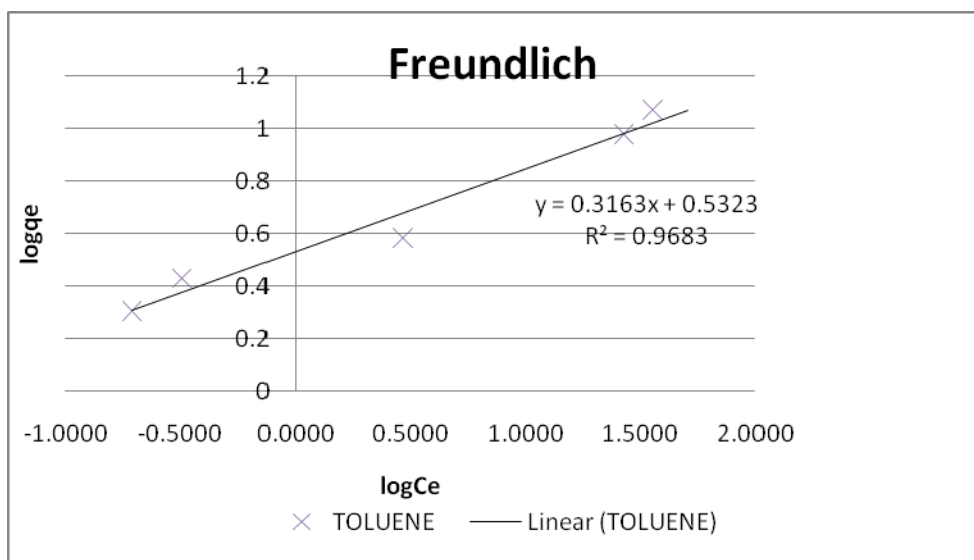
Γράφημα: Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης κάθε ουσίας συναρτήσει της δόσης προσροφητικού υλικού για το δείγμα L750.

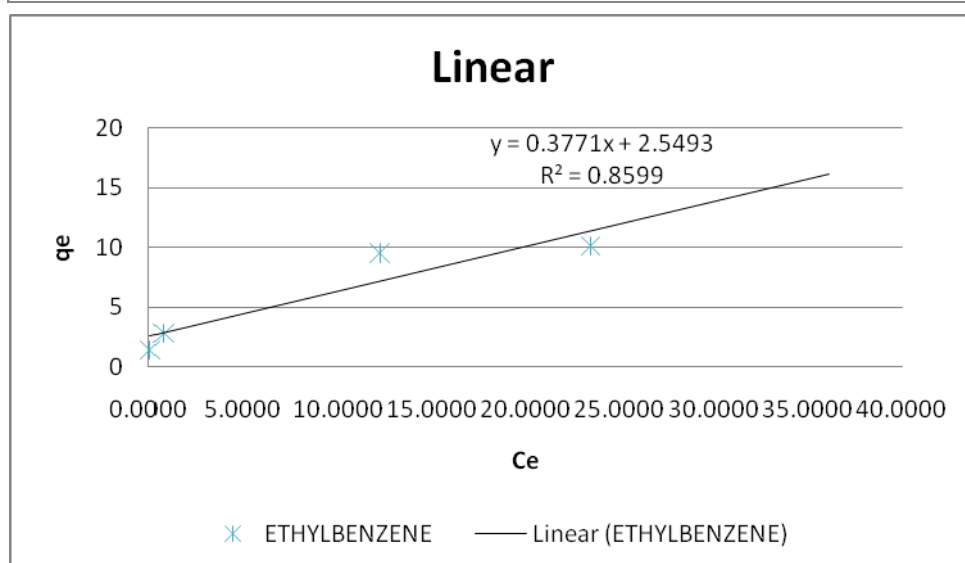
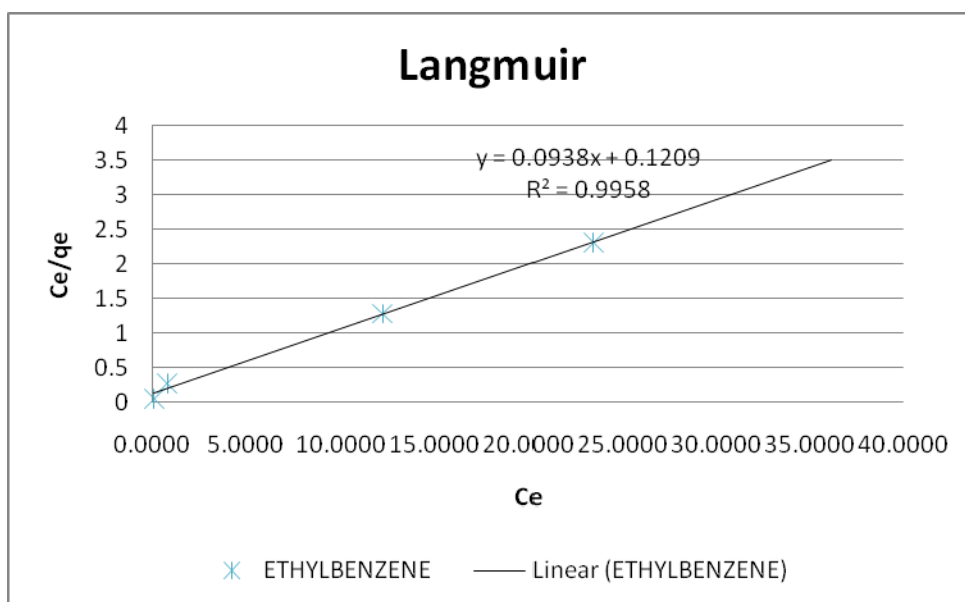
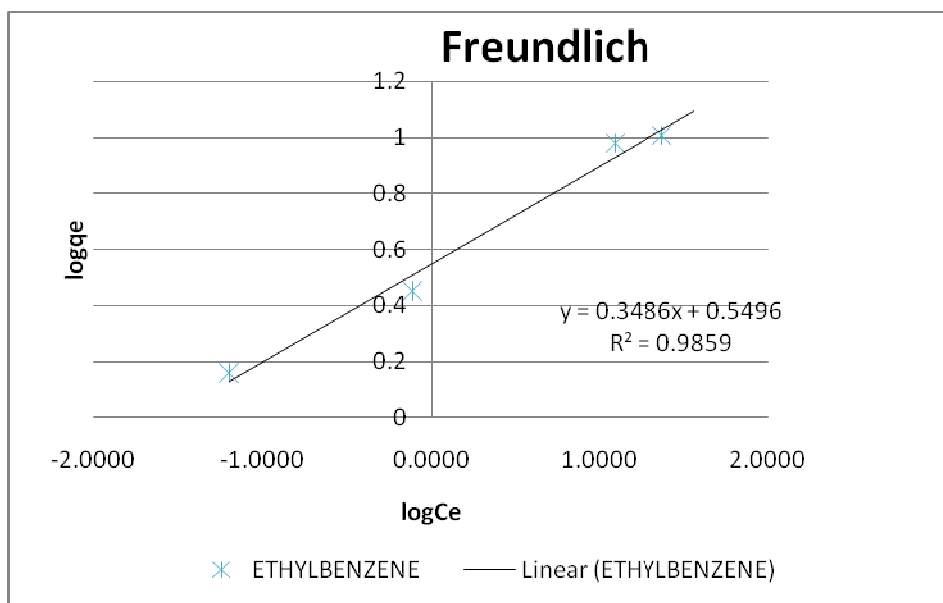
Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων για το L750 σε κάθε ένα από τα τρία προαναφερόμενα μοντέλα ισόθερμων.

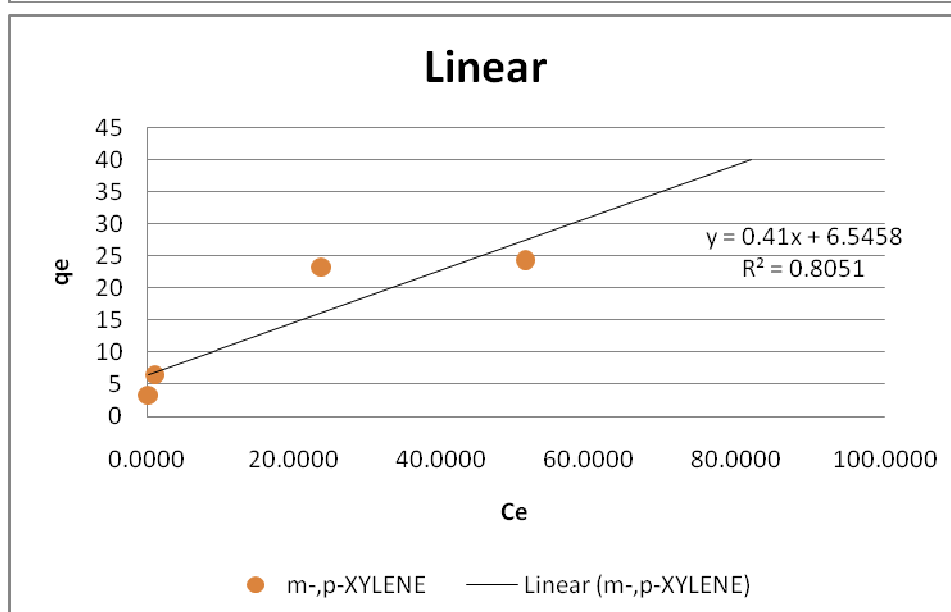
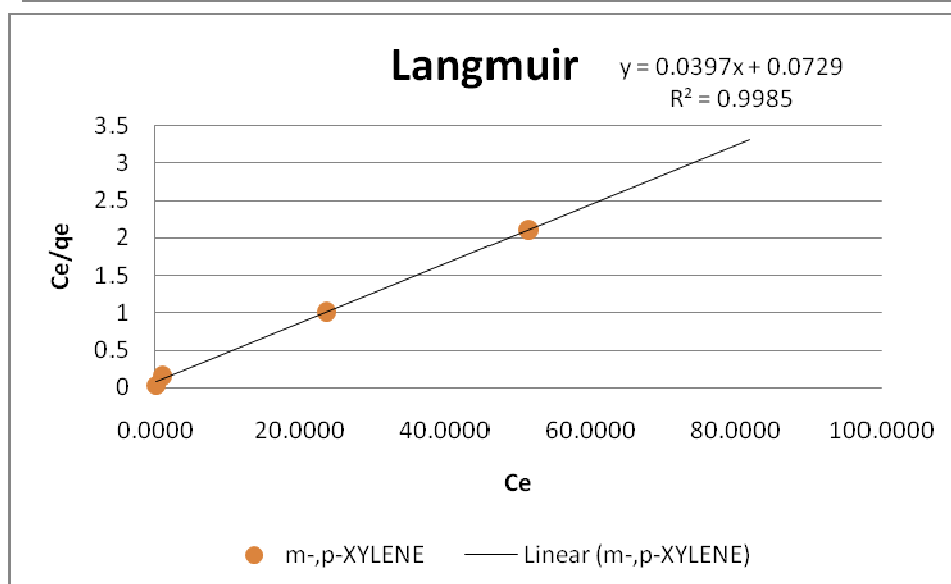
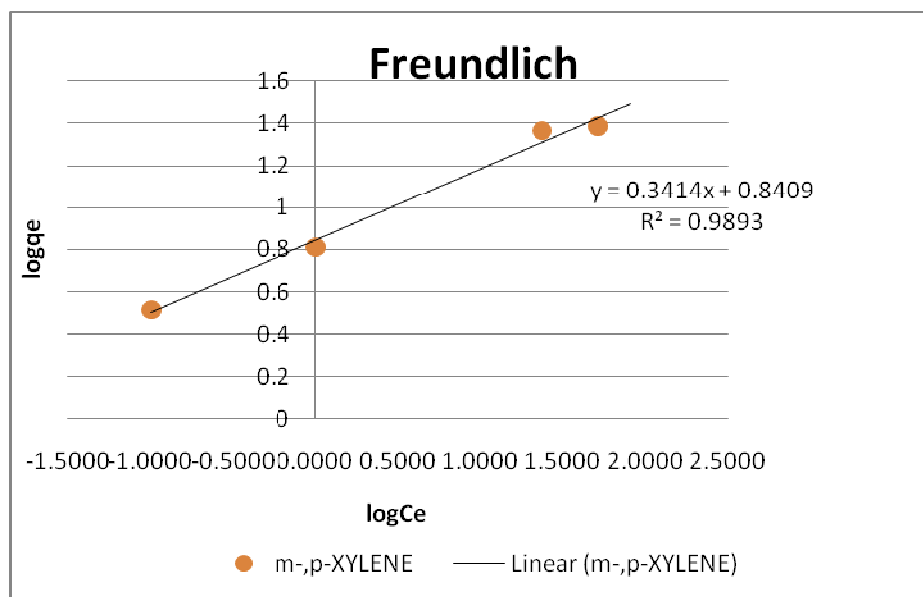


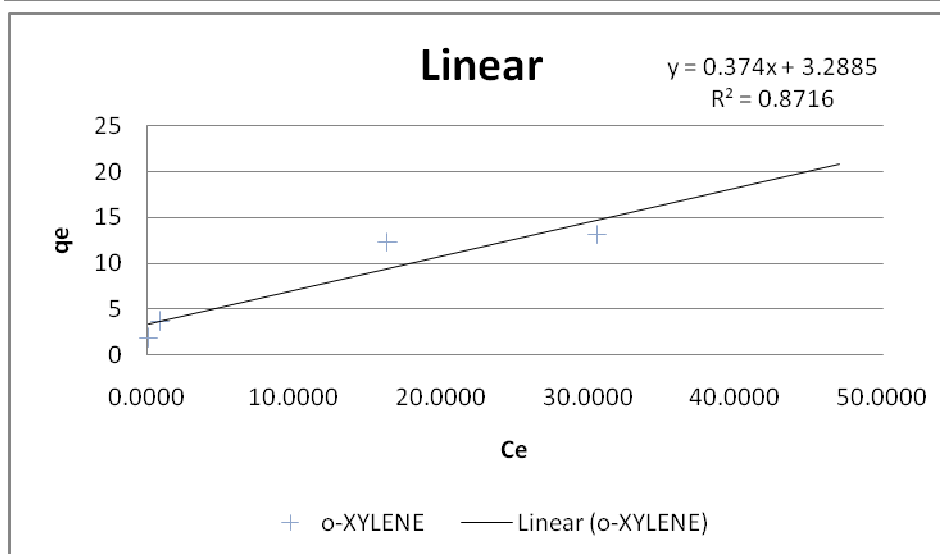
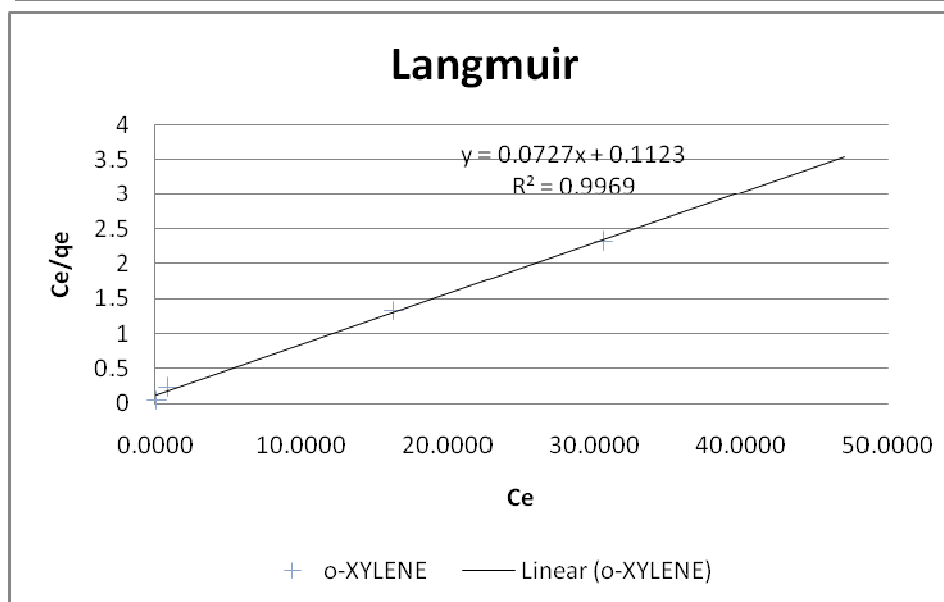
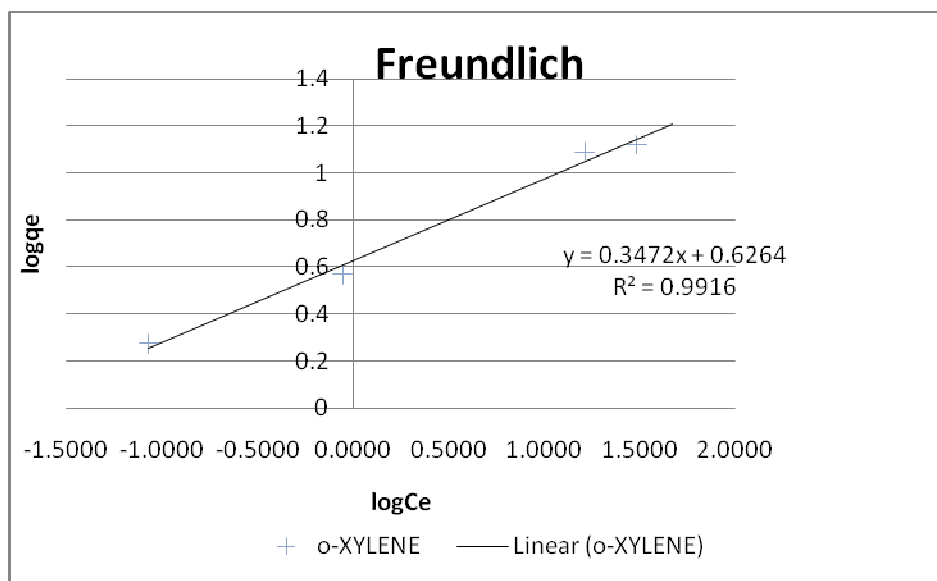












6.2.3 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης

Όπως παρατηρείται από τα γραφήματα των ισόθερμων, η προσρόφηση των ρύπων (BTX, TAME και MTBE) στα προσροφητικά υλικά (Lraw και L750), σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, φαίνεται να περιγράφεται με μεγαλύτερη ακρίβεια από την εξίσωση του Freundlich. Σε αρκετές περιπτώσεις και η εξίσωση του Langmuir δίνει ικανοποιητικούς συντελεστές R^2 . Με τη βοήθεια των ισόθερμων (γραφημάτων) υπολογίστηκαν οι συντελεστές των εξισώσεων Freundlich και Langmuir. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στους ακόλουθους πίνακες.

Lraw- Μοντέλο ισόθερμης Freundlich

		R^2	1/n	log(Kf)	Kf
MTBE	$y=25,02x-21,013$	0,9379	25,02	-21,013	9,70 E-22
BENZENE	$y=4,1578x-3,0274$	0,9142	4,1578	-3,0274	0,00093
TAME	$y=7,5288x-5,9922$	0,8924	7,5288	-5,9922	9,53 E-10
TOLUENE	$y=2,00061x-1,0041$	0,9331	2,00061	-1,0041	0,099
ETHYLBENZENE	$y=0,8771x-0,0629$	0,8734	0,8771	-0,0629	0,8651
m-,p-XYLENE	$y=0,9248x-0,0293$	0,8924	0,9248	-0,0293	0,9347
o-XYLENE	$y=1,1193x-0,1954$	0,9005	1,1193	-0,1954	0,6376

Πίνακας 27: Συντελεστές της εξίσωσης Freundlich για το Lraw.

L750 - Μοντέλο ισόθερμης Freundlich

		R^2	1/n	log(Kf)	Kf
MTBE	$y=3,8563x-6,3796$	0,9863	3,8563	-6,3796	4,17 E-7
BENZENE	$y=0,4057x+0,3806$	0,8791	0,40457	0,3806	2,402
TAME	$y=1,1458x-0,9402$	0,9006	1,1458	-0,9402	0,1147
TOLUENE	$y=0,3163x+0,5323$	0,9683	0,3163	0,5323	3,4064
ETHYLBENZENE	$y=0,3486x+0,5496$	0,9859	0,3486	0,5496	3,5448
m-,p-XYLENE	$y=0,3414x+0,8409$	0,9893	0,3414	0,8409	6,9326
o-XYLENE	$y=1,1193x-0,1954$	0,9005	1,1193	-0,1954	0,6376

Πίνακας 28: Συντελεστές της εξίσωσης Freundlich για το L750.

Από τα γραφήματα της ποσοστιαίας απομάκρυνσης των ρύπων (MTBE, TAME και BTEX) για τα δείγματα Lraw και L750 είναι φανερό ότι η αύξηση της δόσης του προσροφητικού συνεπάγεται ανάλογη αύξηση της προσροφημένης ουσίας. Αξίζει να αναφερθεί ότι το συμπέρασμα αυτό συνάδει και με τα βιβλιογραφικά δεδομένα. Παρατηρείται μάλιστα ότι η δόση που μπορεί να απομακρύνει έως και το 100% του BTEX και συγκεκριμένα των αιθυλοβενζόλιο, m-,p-ξυλόλιο και ο-ξυλόλιο, αντιστοιχεί σε 1gr για το Lraw και 0,5gr για το L750. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στις ιδιότητες των συγκεκριμένων ρύπων όπως μεγάλη υδροφοβικότητα, μικρό μοριακό βάρος και μικρή διαλυτότητα στο νερό. Σε αντίθεση, το MTBE και το TAME, διαθέτοντας όλες τις αντίθετες ιδιότητες, παρουσιάζουν μεγαλύτερη δυσκολία απομάκρυνσης παρά την αύξηση του προσροφητικού. Τα αντίστοιχα ποσοστά απομάκρυνσής τους για τις προαναφερόμενες δόσεις είναι 16% - 40% για το MTBE καθώς και 22% - 62% για το TAME, αντίστοιχα.

7. Συμπεράσματα και Προτάσεις

7.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η ικανότητα του λιγνίτη ως προς την απομάκρυνση των πετρελαϊκών ρύπων MTBE, BTEX και TAME από υδατικό διάλυμα. Ο λιγνίτης κονιοποιήθηκε και το κλάσμα με διάμετρο μικρότερη των 125 μm διαχωρίστηκε με κοσκίνιση. Δείγμα του λιγνίτη αναλύθηκε ορυκτολογικά και χημικά και εξετάστηκε ως προς κάποια φυσικά χαρακτηριστικά του, όπως η ειδική επιφάνεια, η κατανομή του πορώδους, το pH, η υγρασία, η τέφρα και η θερμογόνο δύναμη.

Τα πειράματα κινητικής της προσρόφησης των MTBE, BTEX και TAME έδειξαν πως ο βέλτιστος χρόνος επίτευξης της ισορροπίας είναι οι 3 ώρες. Επιπρόσθετα, τα πειραματικά δεδομένα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους σε ένα από τα εξής κινητικά μοντέλα:

- ψευδοπρώτης τάξης
- ψευδοδεύτερης τάξης
- intraparticle μοντέλο διάχυσης.

Αποδείχτηκε πως η κινητική της προσρόφησης ακολουθεί το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης. Επιπροσθέτως μελετήθηκε η επίδραση της συνύπαρξης των τριών ρύπων στην προσροφούμενη ποσότητα κάθε ρύπου ξεχωριστά. Για το σκοπό αυτό πραγματοποιήθηκαν πειράματα για κάθε ρύπο σε συγκέντρωση 5ppm για τα δείγματα Lraw και L750. Διαπιστώθηκε ότι η προσροφούμενη ποσότητα μειώνεται σημαντικά για το MTBE και το TAME στα δείγματα Lraw και L750, αντίστοιχα, ενώ το BTEX ήταν εκείνο που εμφάνισε μεγάλη ανταγωνιστική συμπεριφορά έναντι των άλλων δύο.

Τα πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης έδειξαν πως η αύξηση της δόσης του προσροφητικού επηρεάζει θετικά την ικανότητα προσρόφησης των ρύπων από το υδατικό διάλυμα. Επιπλέον, έγινε διερεύνηση της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στα εξής μοντέλα ισόθερμων της προσρόφησης: Freundlich, Langmuir και Linear. Το μοντέλο που προσομοιάζει καλύτερα σαν σύνολο τα αποτελέσματα, διαπιστώθηκε πως είναι το μοντέλο Freundlich. Εντούτοις, σε πολλές περιπτώσεις και το μοντέλο του Langmuir φάνηκε να συγκλίνει σε μεγάλο βαθμό με τα πειραματικά αποτελέσματα.

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

- Για τα πειράματα κινητικής της προσρόφησης – Lraw και L750
m,p – ξυλόλιο → ο - ξυλόλιο → αιθυλοβενζόλιο → τολουόλιο → βενζόλιο → TAME → MTBE
- Για τα πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης – δείγμα Lraw
m,p – ξυλόλιο → αιθυλοβενζόλιο → ο - ξυλόλιο → τολουόλιο → βενζόλιο → TAME → MTBE
- Για τα πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης – δείγμα L750
m,p – ξυλόλιο → ο - ξυλόλιο → αιθυλοβενζόλιο → τολουόλιο → βενζόλιο → TAME → MTBE

7.2 Προτάσεις

Στο μέλλον θα μπορούσε να εξεταστεί η περίπτωση διεξαγωγής πειραμάτων συνεχούς ροής, με χρήση λιγνίτη ως πληρωτικό υλικό σε στήλες, για τον καθαρισμό ρυπασμένων από πετρελαϊκούς ρύπους υδάτων.

Επιπρόσθετα, θα ήταν ωφέλιμο να διερευνηθεί η προσροφητική ικανότητα του λιγνίτη κατόπιν χημικής επεξεργασίας, πέρα από τη θερμική τροποποίηση που εξετάστηκε στην παρούσα μελέτη. Το δείγμα θα μπορούσε να υποστεί κάποια πλύση με οξύ και να καταστεί ακόμα πιο ικανό στην προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων.

Εναλλακτικά, θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί κάποιο πείραμα μελέτης της προσροφητικής ικανότητας του λιγνίτη σε συνδυασμό με την αλλαγή στο μέγεθος των κόκκων ή και την μεταβολή των συγκεντρώσεων των ρύπων.

Επίσης, θα πρέπει να μελετηθεί η εύρεση και χρησιμοποίηση προσροφητικών υλικών με μεγαλύτερη συγγένεια με τον ρύπο MTBE, ο οποίος παρουσιάζει τη μεγαλύτερη δυσκολία ανάκτησης από το νερό.

Τέλος θα ήταν ενδιαφέρον να διερευνηθεί η δυνατότητα χρήσης του λιγνίτη ως καύσιμο για την παραγωγή ηλεκτρικής ενέργειας αφού εξαντληθεί η διάρκεια ζωής του ως προσροφητικό μέσο.

8. Βιβλιογραφία

8.1 Ελληνική Βιβλιογραφία

Βαμβασάκης Ι., «Μελέτη Ρόφησης ΒΤΕΧ και ΜΤΒΕ σε Διατομική Γη», Διπλωματική εργασία, (Χανιά 2007)

Ζαμπετάκης Α.Λ., Μανιός Β.Θ & Καρατζάς Γεώργιος, «Καινοτομικές μέθοδοι Εξύπανσης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων. Η τεχνολογία της Φυτοεξύπανσης», Heleco '05, ΤΕΕ, Αθήνα, (3-6 Φεβρουαρίου 2005).

Κανάκη Α. & Κατσιμίχα Δ. «Προσρόφηση Βαρέων Τοξικών Μετάλλων σε Ελληνικούς Λιγνίτες», Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά (2006)

Παπανικολάου Κ. «Κοιτασματολογία Ενεργειακών Πόρων», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά (2003)

Χατζηστάμου Β. «Χρήση Ελληνικών Λιγνιτών για τη Ρύθμιση των Ρεολογικών Χαρακτηριστικών των Πολφών Γεωτρήσεων», Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά (2005)

Παπούλιας Π. «Προσρόφηση Πετρελαϊκών Ρύπων σε Φυσικό και Θερμικά Τροποποιημένο Διατομίτη», Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά (2008)

Αβραμίδης Χ. «Προσρόφηση Πετρελαϊκών Ρύπων σε Λιγνίτη», Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά (2008)

METCALF & EDDY «Μηχανική Υγρών Αποβλήτων: Επεξεργασία και Επαναχρησιμοποίηση», Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2003)

PESCOK, SHIELDS, CAIRNS, MCWILLIAM «Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση», 2η Έκδοση, Εκδόσεις Πνευματικός, Αθήνα (1980)

ΟΙΚΟΝΟΜΟΠΟΥΛΟΣ, Α., ΟΙΚΟΝΟΜΟΠΟΥΛΟΥ, Μ. «Ρύπανση και Έλεγχος Ρύπανσης Νερών», Πανεπιστημιακές Σημειώσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά (2005)

8.2 Ξένη Βιβλιογραφία

D. Pentari, V. Perdikatsis, D. Katsimicha, A. Kanaki « Sorption properties of low calorific value Greek lignites: Removal of lead, cadmium, zinc and copper ions from aqueous solutions», 2009

M. Uçurum, «A study of removal of Pb heavy metal ions from aqueous solution using lignite and a new cheap adsorbent (lignite washing plant tailings)», 2009

- Pavel Janoš, Václav Hu^o la, Petra Bradnová, Veřra Pilarřová, Josef ředlbauer « Reduction and immobilization of of hexavalent chromium with coal- and humate-based sorbents»,2009
- P. Vassileva, P. Tzvetkova, R. Nickolov « Removal of ammonium ions from aqueous solutions with coal-based activated carbons modified by oxidation», 2008
- C. Papanicolaou, N. Pasadakis, D. Dimou, S. Kalaitzidis, S. Papazisimou, A.E. Foscolos, « Adsorption of NO, SO₂ and light hydrocarbons on activated Greek brown coals»,2009
- Martina Havelcová, Jirří Mizeraa, Ivana Syř korová, Miloslav Pekar « Sorption of metal ions on lignite and the derived humic substances», 2009
- G. Arslan, E. Pehlivan «Uptake of Cr³⁺ from aqueous solution by lignite-based humic acids»,2008
- Konstantinos Kavouridis «Lignite industry in Greece within a world context: Mining, energy supply and environment»,2008
- Milusře Jochová, Miroslav Puncřochařř, Jan Horařcřek, Karel řř tamberg, Duřan Vopařlka «Removal of heavy metals from water by lignite-based sorbents», 2004
- E. Pehlivan, G. Arslan «Comparison of adsorption capacity of young brown coals and humic acids prepared from different coal mines in Anatolia», 2006
- E. Pehlivan, G. Arslan «Removal of metal ions using lignite in aqueous solution—Low cost biosorbents» , 2007
- Pavel Janořs, Jarmila Sypecká, Petra Mlřckovská, Pavel Kurářn, Vřera Pilařrovř « Removal of metal ions from aqueous solutions by sorption onto untreated low-rank coal (oxihumolite)» 2007
- Jinying Yan, Donald W. Kirk, Charles Q. Jia, Xinan Liu « Sorption of aqueous phosphorus onto bituminous and lignitous coal ashes»,2007
- Dinesh Mohana, Subhash Chander «Removal and recovery of metal ions from acid mine drainage using lignite—A low cost sorbent»,2006
- Julien Starck, Philippe Burg, Sebastien Muller, Jan Bimer, Guy Furdin, Philippe Fioux, Cathie Vix_Guterl, Dominique Begin, Pierre Faure, Bruno Azambre « The influence of demineralisation and ammoxidation on the adsorption properties of an activated carbon prepared from a Polish lignite»,2006
- H. Polat, M. Molva, M. Polat « Capacity and mechanism of phenol adsorption on lignite» , 2006
- Dinesh Mohan, Subhash Chander «Single, binary, and multicomponent sorption of iron and manganese on lignite», 2006
- E. Pehlivan, S. Cetin, B.H. Yanık « Equilibrium studies for the sorption of zinc and copper from aqueous solutions using sugar beet pulp and fly ash», 2006

- E. Pehlivan, F. Gode «Batch Sorption of Divalent Metal Ions onto Brown Coal» ,2006
- G. Arslan, S. Cetin, E. Pehlivan « Removal of Cu(II) and Ni(II) from Aqueous Solution by Lignite-based Humic Acids»,2007
- Y. Oñal, C. Akmil-Başar, C. . Sarıcı-Oñdemir «Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon», 2007
- Esra Tarlan, Gulnare Ahmetli «Fe(II) Adsorption onto Natural Polymers Derived from Low-Grade Lignites»,2007
- Gulsin Arslan, Erol Pehlivan «Batch removal of chromium(VI) from aqueous solution by Turkish brown coals» 2007
- Fethiye Gode, Emel Moral «Column study on the adsorption of Cr(III) and Cr(VI) using Pumice, Yarıkkaya brown coal, Chelex-100 and Lewatit MP 62»,2008
- M. Dakiky, M. Khamis, A. Manassra, M. Mer'eb « Selective adsorption of chromium(VI) in industrial wastewater using low-cost abundantly available adsorbents», 2002
- Polat H., Molva, M., Polat, M. «Capacity and Mechanism of Phenol Adsorption on Lignite», 2006
- Hanzlik J., Jehlika J., Sebek O., Weishauptova Z, Machovic V. «Multi-Component Adsorption of Ag (I), Cd(II) and Cu(II) by Natural Carbonaceous Materials», 2003
- Solmaz Karabulut, Abdu'lkerim Karabakan, Adil Denizli *, Yuda Yu'ru'm « Batch removal of copper(II) and zinc(II) from aqueous solutions with low-rank Turkish coals»,2000
- C. Koukouzas, A. E. Foscolos, T. Kotis « Research and Exploration of Coal in Greece: A View to the Future»,1997
- C. Papanicolaou, T. Kotis, A. Foscolos, F. Goodarzi « Coals of Greece: a review of properties, uses and future perspectives»,2004
- G. Skodras, Th. Orfanoudaki, E. Kakaras, G.P. Sakellariopoulos « Production of special activated carbon from lignite for environmental purposes», 2002
- Cigdem Arpa, Emel Başyılmaz, Sema Bektas, Oñmer Genc, Yuda Yu'ru'm « Cation exchange properties of low rank Turkish coals: removal of Hg, Cd and Pb from waste water», 2000
- K. Murakami, T. Yamada, K. Fuda, T. Matsunaga « Selectivity in cation exchange property of heat-treated brown coals»,2001
- Ahmet Gurses, Samih Bayrakçeken, Kemal Doymus, M. Sahin Gulaboglu «Adsorption of CTAB at lignite-aqueous solution interface»,1995

Ozgur Yazaydin and Robert W. Thompson «Molecular Simulation of the Adsorption of MTBE in Silicalite, Mordenite, and Zeolite Beta», 2006

Hsing-Lung Lien, Wei-Xian Zhang «Removal of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) with Nafion», 2006

Tom C. Shiha, Medhi Wangpaichitr, Mel Suffeta «Evaluation of granular activated carbon technology for the removal of methyl tertiary butyl ether (MTBE) from drinking water», 2002

MARIA CRISTINA ANNESINI, FAUSTO GIRONI and BARBARA MONTICELL «REMOVAL OF OXYGENATED POLLUTANTS FROM WASTEWATER BY POLYMERIC RESINS: DATA ON ADSORPTION EQUILIBRIUM AND KINETICS IN FIXED BEDS», 1999

Alfred Rossner, Detlef R.U. Knappe «MTBE adsorption on alternative adsorbents and packed bed adsorber performance», 2007

Erping Bi, Stefan B. Haderlein, Torsten C. Schmidt «Sorption of methyl *tert*-butyl ether (MTBE) and *tert*-butyl alcohol (TBA) to synthetic resins», 2005

Hsu-Wen Hung, Tsair-Fuh Lin «Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous resins and mordenite zeolite», 2005

J. Sutherland, C. Adams, J. Kekobad «Treatment of MTBE by air stripping, carbon adsorption, and advanced oxidation: technical and economic comparison for five groundwaters», 2003

M I C H A E L A N D E R S O N «Removal of MTBE and Other Organic Contaminants from Water by Sorption to High Silica Zeolites», 2000

D.R.U. Knappe and A.A. Rossner Campos «Effectiveness of high-silica zeolites for the adsorption of methyl tertiary-butyl ether from natural water», 2005

Jia Lu, Fang Xu, Weimin Cai «Adsorption of MTBE on nano zeolite composites of selective supports», 2007

Lei Li, Patricia A. Quinlivan, Detlef R.U. Knappe «Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution», 2002

L. Yu, C. Adams and D. Ludlow «Adsorption Isotherms for Methyl *Tert*-Butyl Ether and Other Fuel Oxygenates on Two Bituminous-Coal Activated Carbons», 2005

H.-W. HUNG, T.-F. LIN, C. BAUS, F. SACHER AND H.-J. BRAUCH «COMPETITIVE AND HINDERING EFFECTS OF NATURAL ORGANIC MATTER ON THE ADSORPTION OF MTBE ONTO ACTIVATED CARBONS AND ZEOLITES », 2005

Tom Shih, Medhi Wangpaichitr and Mel Suffet «Performance and Cost Evaluations of Synthetic Resin Technology for the Removal of Methyl *Tert*-Butyl Ether from Drinking Water», 2005

Patricia A. Quinlivan, Lei Li, Detlef R.U. Knappe «Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micropollutants and natural organic matter», 2005

Jyotsna Goel, Krishna Kadirvelu, Chitra Rajagopal, Vinod Kumar Garg « Removal of lead(II) by adsorption using treated granular activated carbon: Batch and column studies»,2005

Bingzheng Li, Zhiping Lei, Zhanggen Huang « Surface-Treated Activated Carbon for Removal of Aromatic Compounds from Water»,2009

Nartislav Petrov, Katia Gergova, Semih Eser « Effect of water vapour on the porous structure of activated carbon from lignite», 1994

S. Karaca, A. Gurses, R. Bayrak « Investigation of applicability of the various adsorption models of methylene blue adsorption onto lignite/water interface»,2005

8.2 Διαδίκτυο

www.wikipedia.org

www.epa.gov

www.Chemicalland.21

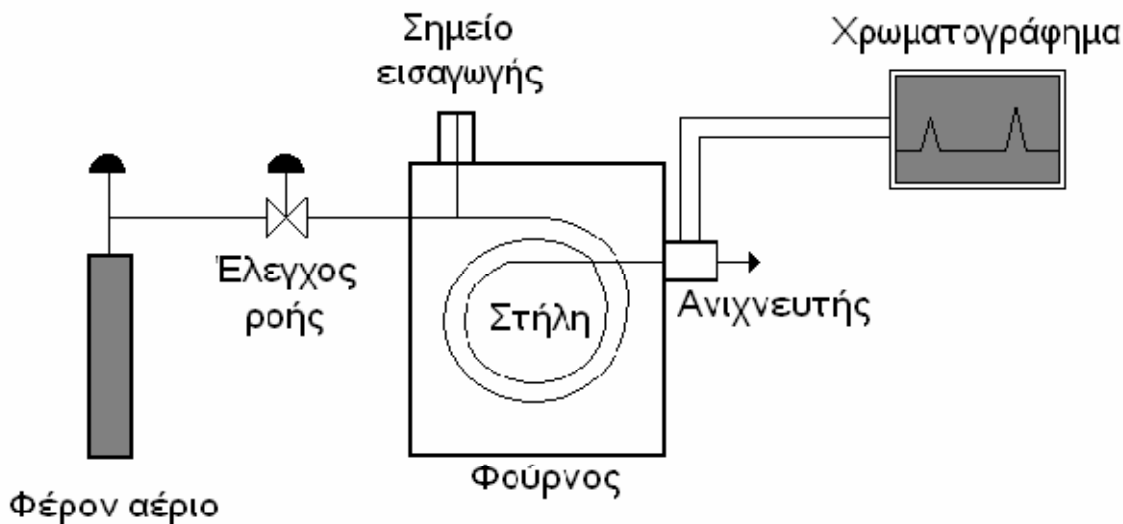
9. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

9.1 Αέρια Χρωματογραφία

9.1.1 Αρχή Αέριας Χρωματογραφίας

Η χρωματογραφία εκφράζει μια ποικιλία από διεργασίες, που όλες στηρίζονται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μίγματος μεταξύ δύο φάσεων. Η μία φάση παραμένει σταθερή στο σύστημα και λέγεται ακίνητη φάση (stationary phase), ενώ η άλλη λέγεται κινητή φάση (mobile phase) και διέρχεται μέσα ή επάνω από την επιφάνεια της σταθερής φάσης. Η κινητή φάση προκαλεί μετατόπιση των συστατικών ενός μείγματος σε διαφορετικές θέσεις μέσα στη χρωματογραφική στήλη, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους (Pecsok, Shields, Cairns και McWilliam, 1980).

Η αέρια χρωματογραφία- και κυρίως η αέρια-υγρή χρωματογραφία σχετίζεται με ένα δείγμα που εξατμίζεται και εισάγεται στη χρωματογραφική στήλη. Το δείγμα μετακινείται στη στήλη με τη βοήθεια μιας αδρανούς, αέριας, ευκίνητης φάσης. Η στήλη έχει μια υγρή σταθερή φάση, η οποία είναι ροφημένη στην επιφάνεια ενός αδρανούς στερεού. Τα συστατικά του δείγματος κατανέμονται μεταξύ της κινητής και της στατικής φάσης. Η συνεχής ρόφηση-εκρόφηση από την αέρια στη στερεή ή υγρή φάση μειώνει την ταχύτητα με την οποία κάθε συστατικό περνάει τη στήλη. Η μείωση της ταχύτητας κάθε ουσίας που περιλαμβάνεται στο δείγμα εξαρτάται από τις ιδιότητες της ουσίας, όπως η πτητικότητα, η πολικότητα και άλλες. Με αυτό τον τρόπο η κάθε ουσία περνάει με διαφορετική ταχύτητα μέσα από την στήλη διαχωρισμού διαχωριζόμενη από τις υπόλοιπες. Η στήλη είναι τοποθετημένη σε ένα θερμοστατούμενο θάλαμο και διατηρείται σε σταθερή θερμοκρασία που επιλέγεται ανάλογα με τη φύση και τα συστατικά του δείγματος (Οικονομόπουλος Α., Οικονομοπούλου Μ., 2005). Στην Εικόνα 13 παρουσιάζεται σχηματικά ένας αέριος χρωματογράφος.



Εικόνα . Σχηματική περιγραφή αέριου χρωματογράφου (pollutionissues.com)

9.1.2 Βασικές έννοιες

Φέρον αέριο

Το φέρον αέριο πρέπει να είναι χημικά αδρανές. Τα αέρια που συνήθως χρησιμοποιούνται είναι το ήλιο, υδρογόνο και το άζωτο. Η επιλογή του φέροντος αερίου εξαρτάται από το είδος του χρησιμοποιούμενου ανιχνευτή και τη φύση των συστατικών του μείγματος.

Στήλες

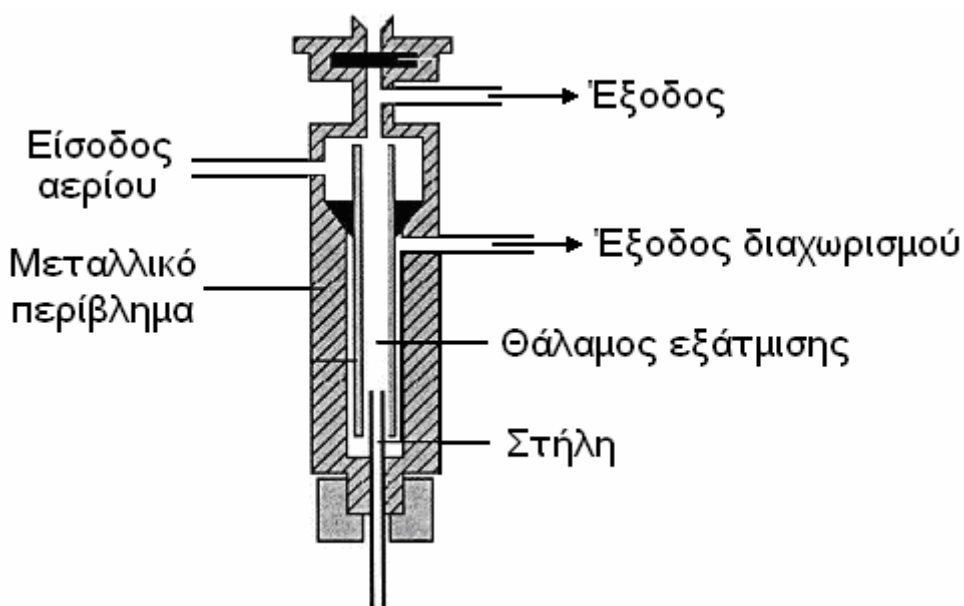
Υπάρχουν δύο γενικοί τύποι στηλών, οι στήλες με πληρωτικό υλικό (packed) και οι τριχοειδείς (capillary). Οι πρώτες είναι σωλήνες με εσωτερική διάμετρο 1.6 έως 6 mm και μήκος 1 έως 2 m, κατασκευασμένες από γυαλί, μέταλλο (ανοξείδωτο, χαλκό, αλουμίνιο) ή Teflon και γεμισμένες με πληρωτικό υλικό (ζεόλιθο, διατομική γη, silica gel, αλουμίνα, μοριακές sieves και ενεργό άνθρακα). Οι τριχοειδείς στήλες έχουν εσωτερική διάμετρο λίγων δεκάτων του μικρόμετρου, ενώ υπάρχουν δύο διαθέσιμοι τύποι:

- ✓ Οι στήλες ανοικτού σωλήνα με επικάλυψη τοιχωμάτων (WALL-COATED OPEN TUBULAR – W.C.O.T.)
- ✓ Οι στήλες ανοικτού σωλήνα με επικάλυψη υλικού στήριξης (SUPPORT COATED OPEN TUBULAR – S.C.O.T.).

Οι S.C.O.T. στήλες είναι συνήθως λιγότερο αποτελεσματικές από τις W.C.O.T., αλλά και οι δύο τύποι τριχοειδών στηλών είναι καλύτερες από αυτές με πληρωτικό υλικό. Τα όργανα που χρησιμοποιούν την πρώτη κατηγορία στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας – στερεάς φάσης (GSC) και αυτοί που χρησιμοποιούν το δεύτερο είδος στήλης χρωματογράφοι αέριας-υγρής φάσης (GLC).

Σύστημα εισαγωγής δείγματος

Για την καλύτερη απόδοση της στήλης, το δείγμα δε θα πρέπει να έχει μεγάλο όγκο και θα πρέπει να εισάγεται στη στήλη ως ατμός σε συγκεκριμένη χρονική στιγμή. Η αργή εισαγωγή μεγάλων δειγμάτων προκαλεί διεύρυνση των κορυφών και μειώνει την ποιότητα της ανάλυσης. Η συνηθισμένη μέθοδος είναι η χρήση μικροσύριγγας για την εισαγωγή του δείγματος, μέσω ενός πλαστικού διαφράγματος στο σημείο πριν από τη στήλη, όπου υπάρχει σημείο αεριοποίησης του δείγματος. Η θερμοκρασία σε αυτό είναι συνήθως 50 °C πάνω από το σημείο βρασμού του λιγότερο πτητικού συστατικού του δείγματος. Για τις πληρωμένες στήλες, η ποσότητα του δείγματος είναι από δέκατα του μικρόλιτρου έως και 20 μl. Οι τριχοειδείς στήλες, ωστόσο, απαιτούν ακόμα μικρότερη ποσότητα δείγματος, συνήθως 10^{-3} μl. Για τις τριχοειδείς στήλες χρησιμοποιείται η μέθοδος εισαγωγής split / splitless (με διαχωρισμό ή όχι), η οποία παρουσιάζεται και στην Εικόνα 14. Για μεγαλύτερη ακρίβεια αλλά και ευχέρεια στη χρήση, τα σύγχρονα όργανα αέριας χρωματογραφίας μπορούν να εφοδιαστούν και με αυτόματο δειγματολήπτη.



Εικόνα: Σύστημα εισαγωγής split/ splitless (cartage.org.lb)

Θερμοκρασία στήλης

Για ακριβείς μετρήσεις, η θερμοκρασία της στήλης πρέπει να ελέγχεται ως τα δέκατα του βαθμού. Η βέλτιστη θερμοκρασία της στήλης εξαρτάται από το σημείο βρασμού του δείγματος. Ως γενικός κανόνας ισχύει ότι μία θερμοκρασία λίγο μεγαλύτερη από το μέσο σημείο βρασμού του δείγματος δίνει χρόνο εξαγωγής από 2 έως 30 λεπτά. Οι μικρές θερμοκρασίες δίνουν καλή ανάλυση, αλλά αυξάνουν τους χρόνους εξαγωγής. Ο χρόνος που χρειάζεται μια ουσία να διατρέξει τη στήλη ελαττώνεται καθώς η θερμοκρασία αυξάνεται. Γι' αυτό το λόγο συνήθως χρησιμοποιούνται ανεβασμένες θερμοκρασίες που εξασφαλίζουν εξάτμιση ευρύτερου φάσματος ουσιών και μειώνουν το χρόνο της ανάλυσης. Αν ένα δείγμα έχει ευρεία περιοχή βρασμού, τότε είναι χρήσιμο ένα θερμοκρασιακό πρόγραμμα. Η θερμοκρασία της στήλης αυξάνεται (είτε συνεχόμενα, είτε βηματικά), καθώς προχωρά ο διαχωρισμός.

Ανιχνευτές

Στην αέρια χρωματογραφία μπορούν να χρησιμοποιηθούν διάφοροι τύποι ανιχνευτών που επιλέγονται ανάλογα με την εφαρμογή. Διαφορετικοί ανιχνευτές δίνουν διαφορετική επιλεκτικότητα. Ένας μη επιλεκτικός ανιχνευτής ανταποκρίνεται σε όλες τις ενώσεις, εκτός από το φέρον αέριο, ενώ ένας επιλεκτικός ανιχνευτής ανταποκρίνεται σε μια ομάδα ενώσεων, με μία κοινή φυσική ή χημική ιδιότητα, τη στιγμή που ένας εξειδικευμένος ανιχνευτής ανταποκρίνεται σε μια συγκεκριμένη χημική ένωση. Οι ανιχνευτές μπορούν εξάλλου να ομαδοποιηθούν σε ανιχνευτές συγκέντρωσης και ανιχνευτές ροής μάζας. Το σήμα ενός ανιχνευτή συγκέντρωσης σχετίζεται με τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στον ανιχνευτή και μειώνεται όταν γίνεται αραίωση με βοηθητικό αέριο. Το δείγμα συνήθως δεν καταστρέφεται στους ανιχνευτές αυτού του είδους. Οι ανιχνευτές μάζας συνήθως καταστρέφουν το δείγμα και το σήμα σχετίζεται με το ρυθμό με τον οποίο τα μόρια της διαλυμένης ουσίας εισέρχονται στον ανιχνευτή. Η απόκριση ενός τέτοιου ανιχνευτή δεν επηρεάζεται από το βοηθητικό αέριο.

Υπάρχουν διάφοροι τύποι ανιχνευτών, οι σημαντικότεροι από τους οποίους είναι οι εξής:

- Ιονισμού φλόγας (FID)
- Θερμικής αγωγιμότητας (TCD)
- Σύλληψης ηλεκτρονίων (ECD)
- Αζώτου – Φωσφόρου (NPD)
- Φωτομετρίας φλόγας (FPD)
- Φωτοϊονισμού (PID)

- Θαλάμου ηλεκτρολυτικής αγωγιμότητας
- Φασματομετρίας μαζών (MS)

Ο τελευταίος τύπος είναι και αυτός που χρησιμοποιήθηκε στις αναλύσεις της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς αποτελεί τον πλέον αξιόπιστο για τον προσδιορισμό οργανικών ουσιών. Η φασματομετρία μάζας είναι μια μέθοδος που περιλαμβάνει την παραγωγή ιόντων σε αέρια φάση από ένα δείγμα, και στη συνέχεια το διαχωρισμό τους σύμφωνα με το λόγο της μάζας προς το φορτίο τους (m/e) (Pecsok, Shields, Cairns και McWilliam, 1980).

9.1.3 Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση

Το σήμα του ανιχνευτή στο χρόνο παρουσιάζεται όπως το χρωματογράφημα της Εικόνας 15. Η ποιοτική ανάλυση επιτυγχάνεται με τη σύγκριση του έκλουσης (χρόνου εμφάνισης της κορυφής) μιας σειράς γνωστών ουσιών με το χρόνο έκλουσης της άγνωστης. Με την επιλογή της κατάλληλης στήλης και συνθηκών λειτουργίας ο χρόνος έκλουσης (υπό τις δεδομένες συνθήκες) είναι μοναδικός για κάθε ουσία και χρησιμοποιείται για την ταυτοποίηση της άγνωστης ουσίας (Οικονομόπουλος Α., Οικονομοπούλου Μ., 2005).

Η πρωταρχική εφαρμογή της αέριας χρωματογραφίας είναι η ποσοτική ανάλυση. Για τους περισσότερους ανιχνευτές η περιοχή κάτω από τη χρωματογραφική κορυφή είναι ανάλογη του ποσού του συστατικού του δείγματος στο ρεύμα του φέροντος αερίου. Έτσι, με ολοκλήρωση των κορυφών, που γίνεται αυτόματα σε πολλά σύγχρονα όργανα, είναι δυνατόν, μετά από βαθμονόμηση, που βασίζεται σε γνωστές ποσότητες της κάθε υπό ανάλυση ουσίας, να προσδιοριστεί και ποσοτικά η σύνθεση του δείγματος. Για ακριβή ποσοτική ανάλυση, ο αέριος χρωματογράφος πρέπει να ρυθμίζεται με γνωστές συγκεντρώσεις του προς εξέταση συστατικού.