

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Με το πέρας της διπλωματικής μου εργασίας, θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, καθώς η ολοκλήρωσή της θα ήταν αδύνατη χωρίς την εμπιστοσύνη, που μου επέδειξε αναθέτοντάς μου το συγκεκριμένο θέμα και βέβαια χωρίς την συνεχή καθοδήγησή του καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησής της.

Θα ήθελα, ακόμα, να ευχαριστήσω θερμά την υποψήφια διδάκτωρ Μαρία Αϊβαλιώτη για την αμέριστη βοήθεια και καθοδήγησή της στον σχεδιασμό και την πραγματοποίηση των πειραμάτων, που έλαβαν χώρα στο Εργαστήριο Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων.

Θερμότερες ευχαριστίες στον μεταπτυχιακό φοιτητή Παπούλια Παναγιώτη. Χωρίς τη πολύτιμη αρωγή του κατά τη διάρκεια διεξαγωγής των πειραμάτων, η ολοκλήρωση τους θα ήταν πολύ πιο δύσκολη.

Θα ήθελα, επιπρόσθετα, να ευχαριστήσω το προσωπικό των εγκαταστάσεων της ΔΕΗ στην περιοχή της Φλώρινας, για την παραχώρηση του δείγματος του λιγνίτη, που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία, καθώς και για την παροχή πολύτιμων στοιχείων.

Επίσης, θερμές ευχαριστίες στο προσωπικό των εξής εργαστηρίων του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων για την παραχώρηση των χώρων και του εξοπλισμού τους: Εργαστήριο Εμπλουτισμού Μεταλλευμάτων, Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας, Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας και Εργαστήριο Εξευγενισμού και Τεχνολογίας Στερεών Καυσίμων.

Νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω, επίσης, τους υπόλοιπους μεταπτυχιακούς και διδακτορικούς φοιτητές του Εργαστηρίου Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων για την άψογη συνεργασία μας και τη βοήθειά τους σε όποιο πρόβλημα παρουσιάστηκε.

Κλείνοντας, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την οικογένεια και τους συμφοιτητές μου για την ηθική υποστήριξή τους καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνησης της εργασίας.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η διερεύνηση της ικανότητας του λιγνίτη στην απομάκρυνση των πετρελαϊκών ρύπων BTEX και MtBE από υδατικό διάλυμα, με απώτερο στόχο την χρησιμοποίησή του ως πληρωτικό υλικό σε εφαρμογές διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων. Για τον σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε φυσικός ακατέργαστος λιγνίτης, ο οποίος αναλύθηκε ορυκτολογικά και χημικά και εξετάστηκε ως προς κάποια φυσικά χαρακτηριστικά του, όπως την ειδική επιφάνεια, την κατανομή του πορώδους, το pH, την υγρασία, την τέφρα και τη θερμογόνο δύναμη.

Τα πειράματα κινητικής της προσρόφησης των BTEX και MtBE έδειξαν πως ο βέλτιστος χρόνος επίτευξης της ισορροπίας είναι οι 9 ώρες. Επιπρόσθετα, τα πειραματικά δεδομένα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους σε ένα από τα εξής κινητικά μοντέλα: ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και intraparticle μοντέλο διάχυσης. Αποδείχτηκε πως η κινητική της προσρόφησης ακολουθεί το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης υπό τις εξής πειραματικές συνθήκες: δόση προσροφητικού ανά όγκο διαλύματος 1gr/40mL, συγκέντρωση 5mg/L. Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης. Προκειμένου να γίνει αυτό, τα πειράματα διεξήχθησαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες: 25⁰, 20⁰ και 15⁰ C αντίστοιχα. Διαπιστώθηκε πως η προσροφητική ικανότητα είναι αυξημένη στη χαμηλότερη θερμοκρασία.

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

Τέλος, πρέπει να τονιστεί η δυσκολία που παρουσιάστηκε σε όλα τα πειράματα ως προς την επιτυχή απομάκρυνση του MtBE. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεγάλη διαλυτότητα του ρύπου στο νερό, στην εξαιρετικά υδρόφιλη φύση του, στη μικρή έλξη προς τον οργανικό άνθρακα και στους υψηλούς ρυθμούς μεταφοράς στο νερό.

ABSTRACT

The purpose of this dissertation is to evaluate the efficiency of lignite being used as an adsorbent, in order to adsorb such petroleum pollutants as methyl tert-butyl ether (MtBE) and benzene, toluene, ethylbenzene, m-, p-xylene, o-xylene (BTEX) from aqueous solution, so as to be applied as a filling material in permeable reactive barriers. Therefore, natural raw lignite was used. Sample of lignite was analyzed minerally and chemically and was examined towards some of its natural characteristics, such as the surface area, the distribution of the pores, pH, humidity, ash and thermogenic power.

The kinetic experiments of the adsorption of BTEX and MtBE showcased that the required time for the achievement of equilibrium is 9 hours. Additionally, the experimental data were examined in order 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 under the given experimental conditions: dose of adsorbent/volume of the solution 1gr/40mL, concentration 5mg/L. Finally, the impact of temperature in the evolution of the adsorption phenomenon was studied. In order to do so, the experiments took place in three different temperatures: 25⁰, 20⁰ and 15⁰ C respectively. It was discovered that the adsorptive ability is increased in lower-temperature conditions.

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 Linear. However, in many cases, the other two models converged adequately with the experimental results as well.

Moreover, it should be emphasized that there was a great difficulty in achieving a satisfactory removal of MtBE in all the conducted experiments. This is mainly due to the fact that this pollutant has great solubility in water, a highly hydrophilic nature, low affinity for organic carbon and higher transport rates in water.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ 1

2 ΡΥΠΟΙ 3

2.1	Γενικά	3
2.2	BTEX.....	3
2.2.1	Βενζόλιο	4
2.2.2	Τολουόλιο.....	8
2.2.3	Αιθυλο-βενζόλιο	11
2.2.4	Ξυλόλιο ή Ξυλένιο.....	13
2.3	MtBE	16
2.4	Δυνατότητα Προσρόφησης των BTEX και MtBE	20

3 ΛΙΓΝΙΤΗΣ 25

3.1	Γαιάνθρακας.....	25
3.2	Τυρφοποίηση – Ενανθράκωση	25
3.3	Δομή των Γαιανθράκων	27
3.4	Λιγνίτης.....	28
3.5	Γεωλογία Ελληνικού Λιγνίτη	29
3.6	Ανθρακοπετρογραφική Ανάλυση.....	32
3.7	Χημική Σύσταση Γαιανθράκων.....	32
3.8	Ειδικές Δοκιμές	34
3.9	Χρήσεις.....	34
3.10	Δυναμικό Ελλάδας	36
3.11	Χρήση ως Προσροφητικό Υλικό.....	37

4 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ 62

4.1	Γενικά	62
4.2	Τύποι Προσροφητών	62
4.3	Χαρακτηριστικά Προσροφητών	62
4.4	Εφαρμογές Προσρόφησης.....	63

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

4.5	Τύποι Προσροφημάτων	63
4.6	Βασικές Αρχές Προσρόφησης.....	63
4.7	Εξισώσεις Ισόθερμης Προσρόφησης.....	65
4.7.1	Γραμμική ισόθερμη	66
4.7.2	Ισόθερμη Freundlich.....	68
4.7.3	Ισόθερμη Langmuir	69
4.8	Προσρόφηση Μιγμάτων.....	71
4.9	Κινητική της Προσρόφησης	72

5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 75

5.1	Ρύποι.....	75
5.2	Προσροφητικό Υλικό	75
5.2.1	Προετοιμασία Προσροφητικού Υλικού.....	75
5.2.2	Αναλύσεις Ειδικής Επιφάνειας	76
5.2.3	Κατανομή Εσωτερικών Πόρων	77
5.2.4	Χημική ανάλυση.....	79
5.2.5	Ορυκτολογική Ανάλυση	81
5.2.6	Στοιχειακή ανάλυση	81
5.2.7	Προσδιορισμός PH	81
5.2.8	Προσδιορισμός Φυσικής Υγρασίας	82
5.2.9	Προσδιορισμός Τέφρας	82
5.2.10	Προσδιορισμός Θερμογόνου Δύναμης	82
5.3	Πειραματική Διαδικασία	82
5.3.1	Πειράματα Κινητικής της Προσρόφησης	83
5.3.2	Πειράματα Ισορροπίας της Προσρόφησης	84
5.3.3	Δειγματοληψία.....	85
5.3.4	Χημική Ανάλυση	85
5.3.4.1	Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης (SPME).....	86

6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ 90

6.1	Αποτελέσματα της Κινητικής της Προσρόφησης.....	90
6.1.1	Κινητική της Προσρόφησης στους 250 C	90
6.1.2	Κινητική της Προσρόφησης στους 200 C	96
6.1.3	Κινητική της Προσρόφησης στους 150 C	101
6.1.4	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Κινητικής της Προσρόφησης.....	106
6.2	Αποτελέσματα των Ισόθερμων της Προσρόφησης	110
6.2.1	Ισορροπία της Προσρόφησης στους 250 C	110
6.2.2	Ισορροπία της Προσρόφησης στους 200 C	116
6.2.3	Ισορροπία της Προσρόφησης στους 150 C	121
6.2.4	Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης.....	126
6.3	Σύγκριση των Αποτελεσμάτων με τα Αντίστοιχα Βιβλιογραφικά	128

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ 130

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

7.1	Συμπεράσματα.....	130
7.2	Προτάσεις.....	131
8	ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	133
8.1	Ελληνική Βιβλιογραφία.....	133
8.2	Ξένη Βιβλιογραφία.....	134
8.3	Διαδίκτυο.....	138
9	ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	139
9.1	Αέρια Χρωματογραφία.....	139
9.1.1	Αρχή Αέριας Χρωματογραφίας.....	139
9.1.2	Βασικές έννοιες	140
9.1.3	Ποιοτική και Ποσοτική Ανάλυση.....	143

1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η εναρμόνιση του ανθρώπου με το περιβάλλον τείνει να γίνει επιβεβλημένη. Ένα παλιό Αμερικάνικο γνωμικό λέει πως: «Μόνο όταν το τελευταίο δέντρο κοπεί, όταν το τελευταίο ποτάμι δηλητηριαστεί, όταν το τελευταίο ψάρι ψαρευτεί, θα καταλάβουμε πως τα λεφτά δε μπορούν να φαγωθούν ». Μετά από 10000 χρόνια αγροτικής εποχής και εξαιτίας της απότομης αύξησης του πληθυσμού, ο άνθρωπος πέρασε τα τελευταία 200 χρόνια στην βιομηχανική περίοδο. Η μετάβαση επηρέασε και συνεχίζει να μεταβάλλει την αναλογία μεταξύ των διαθέσιμων πόρων και των αναγκών. Η επιστημονική κοινότητα έχει βρεθεί αντιμέτωπη με μια σειρά νέων προκλήσεων, όπως π.χ. την έρευνα και εφαρμογή νέων λύσεων για να διατηρηθεί σε μία ισορροπία αυτή η εύθραυστη αναλογία, ενώ παράλληλα να ικανοποιούνται οι διαφορετικές απαιτήσεις της κοινωνίας. Μία πολύ σοβαρή επίπτωση της βιομηχανικής επανάστασης είναι η δραματική υποβάθμιση του περιβάλλοντος.

Η διεργασία της ρόφησης είναι στενά συνδεδεμένη με την περιβαλλοντική προστασία και τη διαχείριση των υδάτινων πόρων. Βοηθάει στην καλύτερη κατανόηση των φυσικών διεργασιών, που λαμβάνουν χώρα μεταξύ της στερεάς και της υγρής φάσης και παρέχει συγκεκριμένα εργαλεία για την εκτίμηση τέτοιων διεργασιών, ώστε να αξιοποιηθούν σε τεχνολογίες καθαρισμού.

Ένα σημαντικό πεδίο εφαρμογής της μεθόδου της ρόφησης αποτελεί η εξυγίανση ρυπασμένων υδάτων. Αναλογικά με τις ιδιότητες και τις πηγές προέλευσής τους, τα βιομηχανικά προϊόντα αποτελούν ένα σημαντικό πρόβλημα. Υπέργειοι και υπόγειοι χώροι αποθήκευσης πετρελαϊκών προϊόντων, καθώς και συστήματα μεταφοράς αυτών, αποτελούν πιθανές απειλές για την ανθρώπινη υγεία και το περιβάλλον.

Ακόμα, χρησιμοποιούνται και εφαρμογές μεγάλης κλίμακας, όπως π.χ. τα Διαπερατά Ενεργά Φράγματα (**P**ermeable **R**eactive **B**arriers – PRBs), που 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, καθώς αυτοί προσροφώνται στην επιφάνειά τους.

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

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. Το γεγονός αυτό αποτελεί και τον περιοριστικό παράγοντα της συγκεκριμένης τεχνολογίας.

Έτσι, κρίνεται αναγκαία η αναζήτηση νέων προσροφητικών υλικών, κατά προτίμηση φυσικών, που θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν τον ακριβό ενεργό άνθρακα.

Στόχος της παρούσας διπλωματικής εργασίας με τίτλο «Προσρόφηση Πετρελαϊκών Ρύπων σε Λιγνίτη» είναι η διερεύνηση της ικανότητας του λιγνίτη, ενός οικονομικού φυσικού υλικού, στην προσρόφηση των πετρελαϊκών υδρογονανθράκων BTEX και MtBE.

2 ΡΥΠΟΙ

2.1 Γενικά

Σήμερα, οι υδρογονάνθρακες, που προέρχονται από διαρροές δεξαμενών ή από ανεξέλεγκτη διάθεση απορριμμάτων, αποτελούν μία από τις κυριότερες πηγές ρύπανσης του εδάφους και των υπογείων και επιφανειακών υδάτων. Οι διαρροές οφείλονται κυρίως σε πρόκληση οπών, είτε λόγω ατυχημάτων, είτε λόγω διάβρωσης και παλαιότητας του υλικού.

Οι υδρογονάνθρακες, που προέρχονται από πετρελαιοειδή, ανήκουν στην κατηγορία των υγρών μη υδατώδους φάσης (**NON AQUEOUS PHASE LIQUIDS – NAPLs**), τα οποία δε διαλύονται εντός του υπογείου νερού. Οι βασικοί τύποι NAPLs είναι:

- LNAPLs, με ειδική βαρύτητα μικρότερη αυτής του ύδατος (επιπλέοντα)
- DNAPLs, με ειδική βαρύτητα μεγαλύτερη αυτής του ύδατος

Η βενζίνη, το diesel, η κηροζίνη και γενικά όλοι οι τύποι καυσίμων αποτελούνται από υδρογονάνθρακες, οι οποίοι είναι ελαφρύτεροι του νερού και ανήκουν στα LNAPL's, ενώ περιέχουν σε αρκετά μεγάλο ποσοστό τη συστάδα ενώσεων, που είναι γνωστή ως BTEX.

Εκτός από τα BTEX και άλλα πρόσθετα συστατικά της βενζίνης, όπως ο τοξικός αρωματικός υδρογονάνθρακας MtBE, είναι υπεύθυνα για τη ρύπανση εδαφών και υδάτων. Ιδιαίτερα τα πρώτα έχουν αποδειχθεί πως αποτελούν εξαιρετικά διαδεδομένους ρύπους σε παγκόσμια κλίμακα. Συνεπώς, κρίνεται αναγκαία η λήψη κατάλληλων μέτρων περιορισμού τους με απώτερο στόχο την προστασία του περιβάλλοντος.

2.2 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, σχετικά αδιάλυτες στο νερό και παρουσιάζουν μεγάλη κινητικότητα.

2.2.1 Βενζόλιο

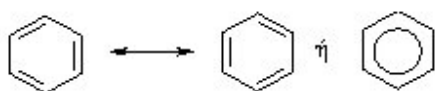
Το βενζόλιο (Benzene) είναι καρκινογόνο, ανήκει στους οργανικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, είναι διάφανο και εύφλεκτο υγρό, ενώ έχει χαρακτηριστική οσμή. Το βενζόλιο δεν χρησιμοποιείται πλέον ως πρόσθετο της βενζίνης και του αργού πετρελαίου, προστίθεται όμως στην παραγωγή φαρμάκων, πλαστικών και χρωμάτων. Στον Πίνακα 1 αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες του βενζολίου (wikipedia.org).

Ιστορία

Το βενζόλιο ανακαλύφθηκε το 1825 από τον Άγγλο χημικό Michael Faraday κατά τη συμπίεση του φωταερίου. Το 1833 παρασκευάστηκε από τον Γερμανό χημικό E. Mitcherlich, με απόσταξη βενζοϊκού ασβεστίου και το 1845 οι Hofmann και Mansfield το απομόνωσαν από την πίσσα των λιθανθράκων.

Δομή

Ο συντακτικός τύπος του βενζολίου αποτελούσε μυστήριο για πολλά χρόνια μετά την ανακάλυψή του, με αποτέλεσμα πολλοί κορυφαίοι χημικοί να ασχοληθούν με τη διερεύνησή του και πολλοί τύποι να προταθούν, με σκοπό την εξήγηση του αρωματικού χαρακτήρα του. Από αυτούς, ο σημαντικότερος τύπος που προτάθηκε από τον Γερμανό χημικό F.A. Kekule το 1865 είναι:



Εικόνα 1. Σημαντικότερος συντακτικός τύπος για το βενζόλιο (wikipedia.org)

Σήμερα, δεχόμαστε ότι το βενζόλιο είναι μεσομερής μορφή των δομών Kekule. Τα έξι άτομα άνθρακα ενώνονται μεταξύ τους με ένα σ-δεσμό, σχηματίζουν μεταξύ τους γωνίες 120° και βρίσκονται όλα στο ίδιο επίπεδο. Τα υπολειπόμενα έξι p τροχιακά, ένα από κάθε άτομο άνθρακα, έχουν τους άξονες παράλληλους και μπορούν να αλληλεπιδράσουν και να σχηματίσουν τρεις π-δεσμούς. Αυτοί οι δεσμοί δεν είναι εντοπισμένοι μόνο μεταξύ δύο γειτονικών ατόμων άνθρακα, αλλά κατανέμονται συμμετρικά μεταξύ όλων των ατόμων άνθρακα. Μετρήσεις με ακτίνες X έδειξαν ότι το μήκος των

δεσμών C-C δεν είναι εναλλασσόμενο του γνωστού μήκους του απλού και του διπλού δεσμού (1,54Å και 1,33Å, αντίστοιχα), αλλά όλοι οι άλλοι δεσμοί είναι του αυτού μήκους (1,39Å). Από τα παραπάνω, συμπεραίνεται και αποδεικνύεται πειραματικά ότι το βενζόλιο δεν είναι κυκλοεξατρίενιο.

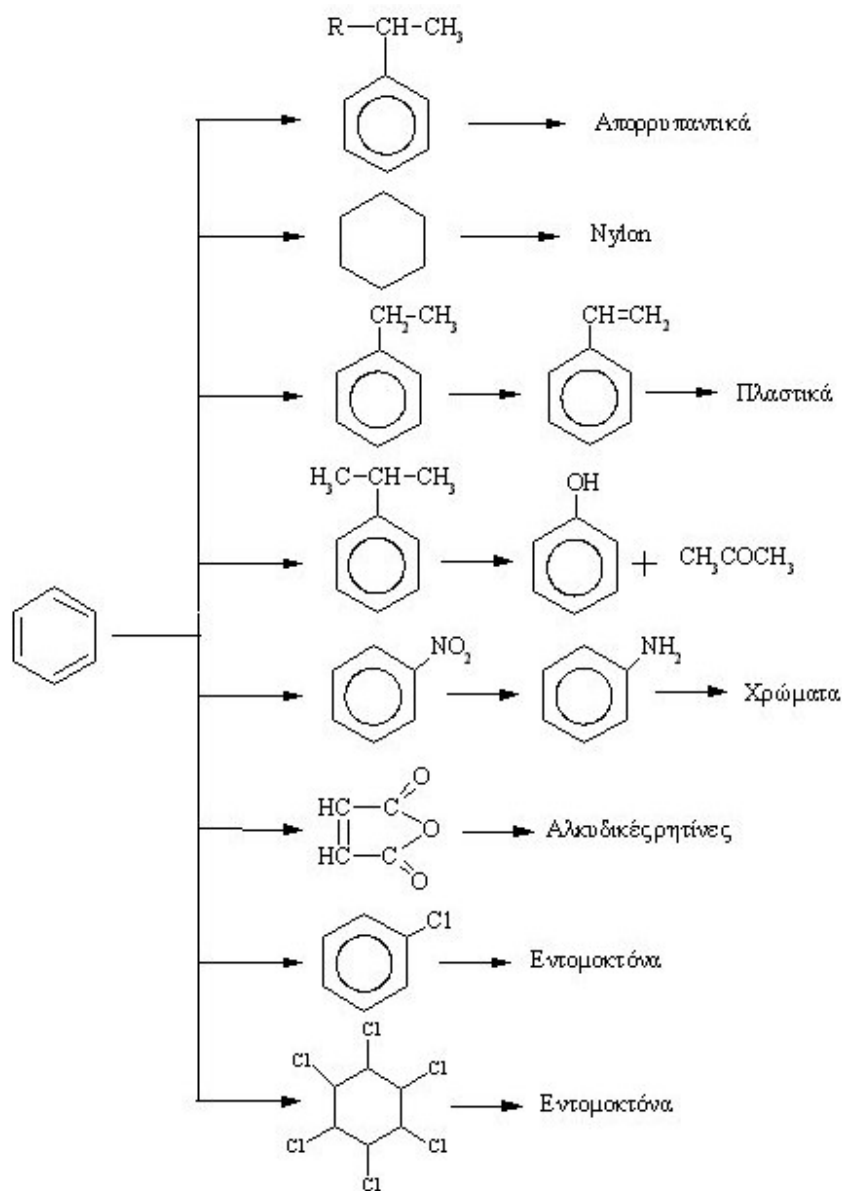
Ιδιότητες

Είναι υγρό άχρωμο, με ιδιάζουσα γλυκιά μυρωδιά, πολύ εύφλεκτο και πτητικό. Διαλύεται ελάχιστα στο νερό και καίγεται με ζωηρή φλόγα και καπνό. Αναμιγνύεται εύκολα σε οποιαδήποτε αναλογία με τον αιθέρα και το οινόπνευμα. Παρόλο που εμφανίζει μηδενική διπολική ροπή, διαλύει πολλές οργανικές ενώσεις, όπως λίπη, λάδια, καουτσούκ και ανόργανες ουσίες, όπως θείο, φώσφορο και ιώδιο. Οι ατμοί με τον ατμοσφαιρικό αέρα αποτελούν εκρηκτικό μίγμα. Είναι ανθεκτικό στα οξειδωτικά μέσα και δεν σχηματίζει παράγωγα με τα αλογόνα στοιχεία, όταν όμως εισπνέεται σε μεγάλες ποσότητες προκαλεί αναισθησία ή ακόμη και θάνατο.

Χρήσεις

Η πιο σημαντική χρήση του βενζολίου σήμερα είναι ως ενδιάμεσο για την παραγωγή πολλών σημαντικών βιομηχανικών ενώσεων. Έτσι, χρησιμοποιείται για την παραγωγή του στυρενίου, της φαινόλης, του κυκλοεξανίου, της ανιλίνης διαφόρων αλκυλοβενζολίων και χλωροβενζολίων, του μηλεϊνικού ανυδρίτη, κ. ά. Αυτές οι ενώσεις, στη συνέχεια, εφοδιάζουν έναν μεγάλο αριθμό χημικών βιομηχανιών για την παραγωγή φαρμακευτικών προϊόντων, ειδικών χημικών, πλαστικών, ρητινών, χρωμάτων και εντομοκτόνων. Στην Εικόνα 2, παρουσιάζονται συνοπτικά τα σημαντικότερα βιομηχανικά παράγωγα του βενζολίου.

Επίσης το βενζόλιο μαζί με άλλους ελαφρείς αρωματικούς υδρογονάνθρακες, όπως το τολουόλιο και το ξυλένιο, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο στη βενζίνη για την αύξηση του αριθμού των οκτανίων. Είναι πολύ καλός διαλύτης, αλλά δεν χρησιμοποιείται πια σε σημαντικές ποσότητες, λόγω της τοξικότητάς του.



Εικόνα 2. Σημαντικότερα βιομηχανικά παράγωγα βενζολίου (wikipedia.org)

Κίνδυνοι για την υγεία

Το βενζόλιο είναι μία ιδιαίτερα τοξική χημική ένωση. Όταν εισπνέεται σε μεγάλες ποσότητες μπορεί να προκαλέσει ζαλάδες, ταχυκαρδία, πονοκεφάλους, σύγχυση και αναισθησία, ή, ακόμη, και το θάνατο. Επίσης, όταν βρίσκεται σε μεγάλες συγκεντρώσεις στα τρόφιμα, μπορεί να προκαλέσει ερεθισμό, ζαλάδα ταχυκαρδία, τάση για εμετό, σπασμούς και το θάνατο.

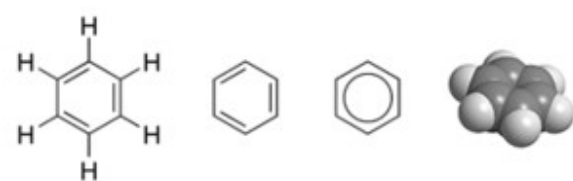
Μακροχρόνια έκθεση σε βενζόλιο έχει σημαντικές επιπτώσεις στη υγεία του ανθρώπου και κυρίως στο αίμα. Καταστρέφει το μυελό των οστών και μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση αναιμίας. Επίσης, μπορεί να προκαλέσει υπερβολική αιμορραγία και να μειώσει την ικανότητα του ανοσοποιητικού συστήματος, αυξάνοντας τις πιθανότητες μόλυνσης.

Το βενζόλιο θεωρείται καρκινογόνο για τον άνθρωπο, καθώς μακροχρόνια έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει την εμφάνιση λευχαιμίας.

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

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

Πίνακας 1. Βασικές Ιδιότητες Βενζολίου (wikipedia.org)

Βενζόλιο	
	
Γενικά	
Όνομα	Βενζόλιο
Συνώνυμα	Βενζένιο
Χημικός τύπος	C_6H_6
Μοριακό βάρος	78,11 g/mol
Εμφάνιση	Άχρωμο υγρό

Ιδιότητες	
Σημείο τήξης	5,5°C (278,65 K)
Σημείο βρασμού	80°C (353,15 K)
Ειδικό βάρος	0,884
Διαλυτότητα στο νερό	1,770 g / l (20°C)
Ιξώδες (mPa*s)	0,66 (20°C)
Ασφάλεια	
	
Προσδιορισμός κινδύνων	Πολύ Εύφλεκτο (F), Τοξικό (T)
Σημείο ανάφλεξης	-11°C (262,15 K)
Θερμοκρασία Αυτανάφλεξης	561°C (834,15 K)

2.2.2 Τολουόλιο

Το Τολουόλιο (Toluene), γνωστό και ως μεθυλο-βενζόλιο είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, σχεδόν αδιάλυτος στο νερό, με χαρακτηριστική οσμή. Χρησιμοποιείται κυρίως ως διαλύτης στη βιομηχανία. Στον Πίνακα 2 αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες του Τολουολίου (Βαμβασάκης Ι., 2007).

Ιστορία

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

Χημικές ιδιότητες

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

Χρήσεις

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

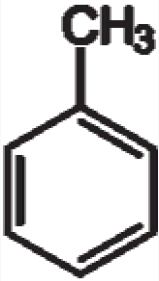
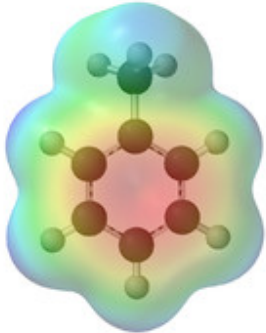
Τοξικότητα και μεταβολισμός

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

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

Το όριο που έχει θεσπιστεί από την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (E.P.A.)) για συγκεντρώσεις τολουολίου στο πόσιμο νερό είναι 0.8 mg/l.

Πίνακας 2. Βασικές Ιδιότητες Τολουόλιου (wikipedia.org)

Τολουόλιο	
	
Άλλα ονόματα	Phenylmethane toluol methylbenzene
Ιδιότητες	
Χημικός τύπος	C_7H_8 ($C_6H_5CH_3$)
Μοριακό βάρος	92.14 g/mol
Εμφάνιση	Άχρωμο υγρό
Πυκνότητα	0.8669 g/mL, liquid
Σημείο Τήξης	−93 °C
Σημείο Βρασμού	110.6 °C
Διαλυτότητα στο νερό	0.47 g/l (20-25°C)
Ιξώδες	0.590 στους 20°C
Κύριοι κίνδυνοι	Εύφλεκτο

NFPA 704	
Σημείο ανάφλεξης	4 °C/ 39.2 °F

2.2.3 Αιθυλο-βενζόλιο

Το Αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl benzene), είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, διάφανος, σχετικά αδιάλυτος στο νερό με χαρακτηριστική οσμή, ενώ χρησιμοποιείται κυρίως στην πετροχημική βιομηχανία. Στον Πίνακα 3 αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες του Αιθυλοβενζολίου (Βαμβασάκης Ι., 2007).

Ιστορία

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

Χημικές ιδιότητες

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

Χρήσεις

Το αιθυλο-βενζόλιο βρίσκει κυρίως χρήση στην παραγωγή στυρενίου και συνθετικών πολυμερών, καθώς επίσης και ως διαλύτης, ως συστατικό της

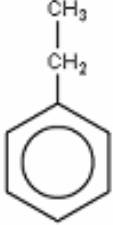
ασφάλτου, συνθετικών ελαστικών, καυσίμων, χρωμάτων, μελανιών και καπνού. Επιπλέον, αποτελεί συστατικό άλλων χημικών, όπως η ακετοφαινόλη, το δι-αιθυλο-βενζόλιο, τα θειικά οξέα του αιθυλο-βενζολίου, όπως και άλφα-μεθυλο-βενζοϊκή αλκοόλη.

Επιπτώσεις στην υγεία

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

Το όριο που έχει θεσπιστεί από την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (E.P.A.)) για συγκεντρώσεις αιθυλο-βενζολίου για το πόσιμο νερό είναι 0.3 mg/l.

Πίνακας 3. Βασικές Ιδιότητες Αιθυλο-βενζόλιου (wikipedia.org)

Αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl benzene)	
	
Γενικά	
Μοριακός τύπος	C ₈ H ₁₀
Μοριακό βάρος	106.16 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.867 g/cm ³
Διαλυτότητα	187 mg/l (25 °C)
Σημείο τήξεως	-95 °C
Σημείο βρασμού	136 °C
Ιξώδες	0.669 cP (20 °C)
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol - 25°C)	0.80
Τάση ατμών (mm Hg - 20°C)	9.5
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} - 20°C)	3.15
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
	
Σημείο ανάφλεξης	15-20 °C

2.2.4 Ξυλόλιο ή Ξυλένιο

Με τον όρο Ξυλόλιο ή Ξυλένιο 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. Στον Πίνακα 4 αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες των Ξυλένιων (Βαμβασάκης Ι., 2007).

Ονοματολογία

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

Χημικές ιδιότητες

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

Χρήσεις

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

Επιπτώσεις στην υγεία

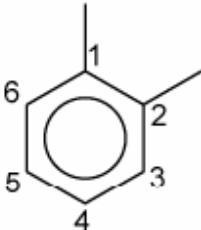
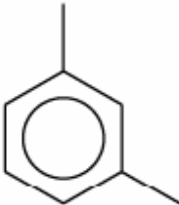
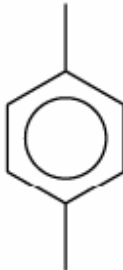
Το ξυλόλιο επηρεάζει κυρίως τον εγκέφαλο, αφού για μικρές περιόδους έκθεσης (έως και 14 μέρες) σε μεγάλο επίπεδο προκαλούνται πονοκέφαλοι, αδυναμία των μυών, ζαλάδες και απώλεια ισορροπίας, ενώ είναι επίσης υπεύθυνο για ερεθισμούς σε δέρμα, μάτια και αναπνευστικό σύστημα, δηλαδή δυσκολία στην αναπνοή, μειωμένες αντιδράσεις, κενά μνήμης, πόνοι στο στομάχι και σε πολύ υψηλά επίπεδα προκαλείται θάνατος.

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

Εκτός από την απευθείας έκθεση σε αυτό, ο άνθρωπος μπορεί να εκτεθεί ερχόμενος σε επαφή με ρυπασμένο – λόγω διαρροών πετρελαϊκών προϊόντων – έδαφος, οπότε εκτός της επαφής ανθρώπου – ξυλένιων μέσω του εδάφους εγκυμονεί ο κίνδυνος ρύπανσης εξαιτίας ρυπασμένου νερού.

Το όριο που έχει θεσπιστεί από την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (Environmental Protection Agency (E.P.A.)) για συγκεντρώσεις ξυλένιων στο πόσιμο νερό είναι 0.6 mg/l.

Πίνακας 4. Βασικές Ιδιότητες Ξυλένιου (wikipedia.org)

Ξυλένιο (Xylene)			
  			
1,2-dimethylbenzene (<i>ortho</i>-xylene) 1,3-dimethylbenzene (<i>meta</i>-xylene) 1,4-dimethylbenzene (<i>para</i>-xylene)			
Γενικά			
Μοριακός τύπος		C ₈ H ₁₀	
Μοριακό βάρος		106.16 g/mol	
Ιδιότητες			
	όρθο- ξυλόλιο	Μέτα- ξυλόλιο	πάρα-ξυλόλιο
Πυκνότητα	0.88 g/cm ³	0.86 g/cm ³	0.86 g/cm ³
Διαλυτότητα	175 mg/l	157 mg/l	198 mg/l
Σημείο τήξεως	-25 °C	-48 °C	13 °C
Σημείο βρασμού	144 °C	139 °C	138 °C
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol - 25°C)	0.50	-	0.71
Τάση ατμών (mm Hg – 20°C)	6.6	-	-

Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} – 20°C)	2.77	3.20	3.15
Επικινδυνότητα			
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο (F)		
	Επιβλαβές (Xn)		
N.F.P.A. 704			
Σημείο ανάφλεξης	32 °C	27 °C	27 °C

2.3 MtBE

Το MtBE (Methyl tert-Butyl Ether) αποτελεί ένα ευδιάλυτο χημικό συστατικό, το οποίο παράγεται από την χημική αντίδραση της μεθανόλης και του ισοβουτυλενίου και χρησιμοποιείται κυρίως ως πρόσθετο οξυγόνου καυσίμων μηχανών εσωτερικής καύσης. Στην οργανική χημεία συναντάται ως φτηνός διαλύτης με ιδιότητες παραπλήσιες του δι-αιθυλ-αιθέρα, αλλά με υψηλότερο σημείο βρασμού και μικρότερη διαλυτότητα στο νερό. Στον Πίνακα 5 αναγράφονται μερικές από τις βασικές ιδιότητες του MtBE (Βαμβασάκης I., 2007).

Ιστορία

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

Εναλλακτικές ουσίες

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

Η αιθανόλη είναι γνωστή ως ένα ασφαλές εναλλακτικό διάλυμα και αν και είναι το ίδιο μη-τοξική όσο το MtBE, είναι πολική, απομακρύνοντας έτσι τους μη-πολικούς υδρογονάνθρακες από τη βενζίνη, ένα πρόβλημα το οποίο το MtBE δεν προκαλεί.

Το 2003 στις Ηνωμένες Πολιτείες και πιο συγκεκριμένα στην Καλιφόρνια ξεκίνησε η πιλοτική αντικατάσταση του MtBE με αιθανόλη, παράδειγμα το οποίο ακολούθησαν και άλλες Πολιτείες.

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

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

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

Σημαντικές παράμετροι που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του MtBE

Σε σύγκριση με άλλα συστατικά καυσίμων όπως το BTEX, το MtBE παρουσιάζει μία σειρά δυσκολιών ως προς την απομάκρυνσή του από το εδαφικό νερό. Αυτές οι δυσκολίες βασίζονται στις ακόλουθες χημικές και φυσικές παραμέτρους, που επηρεάζουν τη συμπεριφορά του (Stefan, 2006):

- Υψηλή διαλυτότητα στο νερό

Η υδατική διαλυτότητα εκφράζει τη δυνατότητα ενός συστατικού να διαλύεται στο νερό. Για το MtBE είναι 25 φορές υψηλότερη από αυτή του βενζολίου (42,0000 mg/l και 1,700 mg/l, αντίστοιχα). Έτσι, η συγκέντρωση του MtBE στο υπόγειο νερό μπορεί να είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του BTEX.

- Μικρή προσρόφηση σε εδαφικά μόρια

Η προσρόφηση μπορεί, κάπως πιο αόριστα, να οριστεί ως η τάση των διαλυμένων στο υπόγειο νερό συστατικών να κατανέμονται πάνω στα εδαφικά μόρια. Ο βαθμός της προσρόφησης είναι ευθέως ανάλογος με τον ειδικό συντελεστή κατανομής του άνθρακα K_{oc} (συνήθως εκφράζεται ως λογάριθμος του K_{oc}). Η τιμή του $\log K_{oc}$ είναι αρκετά μικρότερη για το MtBE ($\log K_{oc} = 1.0 - 1.1$) από ότι για το βενζόλιο ($\log K_{oc} = 1.5 - 2.2$) υποδεικνύοντας την σχετικά μικρή έλξη του MtBE προς τον οργανικό άνθρακα και, συνεπώς την μικρή τάση να προσροφάται στο έδαφος.

- Βαθμός επιβράδυνσης

Ο ρυθμός επιβράδυνσης (Retardation rate, R) εκφράζεται ως ο λόγος του ρυθμού ροής του νερού προς τον ρυθμό ροής του ρύπου. Για το MtBE, το R είναι περίπου 1.0 και για το βενζόλιο, $R \sim 1.8$. Το αποτέλεσμα είναι πως το MtBE θα κινηθεί με ένα ρυθμό παρόμοιο με αυτό του νερού οδηγώντας σε υψηλότερους ρυθμούς μεταφοράς και μεγαλύτερα πλούμια από ότι το βενζόλιο.

- Υψηλή πίεση ατμών

Η πίεση ατμών μετράει την ικανότητα ενός συστατικού να περνάει από ελεύθερο υγρό προϊόν στη φάση των αερίων. Οι πιέσεις ατμών για το MtBE και το βενζόλιο είναι 245mm Hg και 95.2 mm Hg, αντίστοιχα (περίπου 3 φορές υψηλότερα για το MtBE). Αυτό, έχει ως αποτέλεσμα μια σχετικά πιο δυνατή τάση για το MtBE να εξατμίζεται από το ελεύθερο προϊόν από ότι το βενζόλιο.

- Χαμηλή σταθερά του Νόμου του Henry

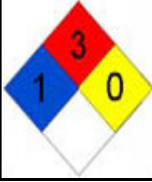
Η σταθερά του Νόμου του Henry περιγράφει το διαχωρισμό ενός συστατικού από την υδατοδιαλυτή φάση στην φάση ατμών. Το MtBE έχει μικρότερη τιμή από ότι το BTEX και αυτός είναι ο λόγος που σχετικά μικρή ποσότητα MtBE θα μεταπηδήσει στην αέρια φάση. Γι' αυτό, οι τεχνολογίες εξυγίανσης που περιλαμβάνουν μεταφορά του ρύπου στην αέρια φάση (air sparging – stripping) απαιτούν υψηλότερους λόγους αέρα προς νερό για την απομάκρυνση του MtBE από ότι για το BTEX (αέρας:νερό = 20:1 – 100:1 για το MtBE συγκριτικά με 10:1 – 20:1 για το BTEX).

Τοξικότητα και επιπτώσεις στην ανθρώπινη υγεία

Μία αναλυτική αξιολόγηση των επιπτώσεων του MtBE στην ανθρώπινη υγεία δημοσιεύτηκε από την UCTSR&TP (1998). Τα κυριότερα σημεία ανησυχίας αφορούν στις αισθήσεις της γεύσης και της όσφρησης, στο άσθμα, στο νευρικό σύστημα, στην ανάπτυξη, στην αναπαραγωγή και στη γενετοξικότητα και την καρκινογένεση.

Τα δεδομένα, που προέρχονται από ανθρώπους και ζώα, υποδεικνύουν πως το MtBE εμφανίζεται πολύ γρήγορα μετά την εισπνοή του στην κυκλοφορία του αίματος. Τα αποτελέσματα, που έχουν καταγραφεί, από την έκθεση σε MtBE περιλάμβαναν πονοκέφαλο, ναυτία ή εμετό, αίσθηση καψίματος στη μύτη ή το στόμα, βήχα, ζάλη, αποπροσανατολισμό και κλειστοφοβία, ερεθισμό στα μάτια ανάμεσα σε άλλα συμπτώματα. Παρ' όλα αυτά υπάρχουν πολύ λίγες καταγεγραμμένες περιπτώσεις και δεν μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα. Επιπρόσθετα, υπάρχουν περιορισμένα δεδομένα για τη νευροτοξική φύση του MtBE και δεν υπάρχουν έρευνες που να εξετάζουν τις επιπτώσεις στην ανάπτυξη ή την πιθανή καρκινογένεση από το MtBE (Stefan, 2006).

Πίνακας 5. Βασικές Ιδιότητες MtBE (wikipedia.org)

Methyl Tert-Butyl Ether (MTBE)	
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{O} - \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	
Γενικά	
Μοριακός τύπος	C ₅ H ₁₂ O
Μοριακό βάρος	88.15 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.7404 g/cm ³
Διαλυτότητα	42-54 g/l (20-25 °C)
Σημείο τήξεως	-109 °C
Σημείο βρασμού	55.2 °C
Σταθερά Henry (kPa·m ³ /mol - 25°C)	0,04053 (20°C)
Τάση ατμών (mm Hg - 20°C)	249 mm Hg (25°C)
Συντελεστής κατανομής οκτανόλης - νερού (log K _{ow} - 20°C)	1.059 (25°C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο (F)
N.F.P.A. 704	
Σημείο ανάφλεξης	-28 °C

2.4 Δυνατότητα Προσρόφησης των BTEX και MtBE

Διάφορες διεργασίες έχουν τεθεί σε εφαρμογή για τον καθαρισμό πεδίων από πετρελαϊκούς ρύπους και συγκεκριμένα από τα BTEX και MtBE. Μία

από αυτές είναι το air sparging με αρκετά σημαντικά αποτελέσματα (Γιδαράκος-Αϊβαλιώτη, 2005). Επίσης, τα διαπερατά αντιδρώντα φράγματα ή αλλιώς και βιο-φράγματα, κατασκευασμένα από υλικά που απελευθερώνουν οξυγόνο ή με απευθείας διοχέτευση οξυγόνου, έχουν αποδειχθεί αρκετά αποτελεσματικά (ITRC, 2005), (EPA, 1995). Επιπρόσθετα, έχουν εφαρμοστεί ως τεχνικές αποκατάστασης, ο εγκιβωτισμός των ρύπων (περιορισμός με καλύμματα ή περιμετρικά διαφράγματα) (La Grega et al., 1994), είτε πλήρως, είτε μερικώς, η υαλοποίηση εδάφους (το έδαφος θερμαίνεται έως και 1800° C και υαλοποιείται ακινητοποιώντας τους ρύπους) (Sharma & Reddy, 2004) και η απομάκρυνση του ρύπου και επεξεργασία στην επιφάνεια του εδάφους.

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 εκφύσηση 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).

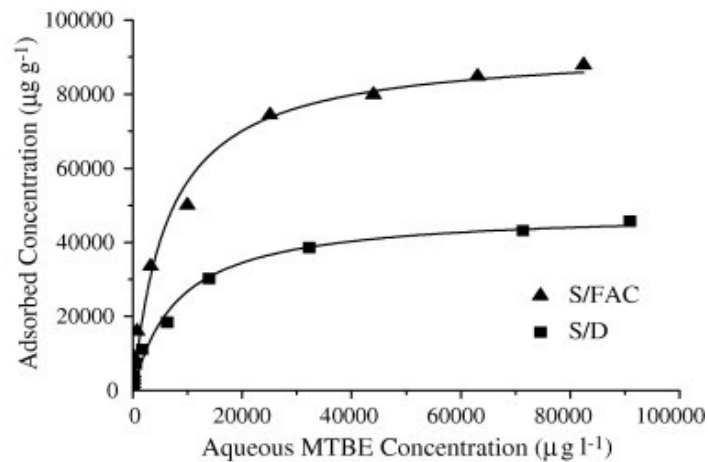
Είναι πολύ σημαντικό να αναφερθεί το γεγονός πως υπάρχουν μελέτες που υποδεικνύουν την ανταγωνιστική συμπεριφορά των επιμέρους συστατικών BTEX κατά την προσπάθεια ανάκτησής του από το νερό (Jo, Rene, Kim και Park, 2007).

Η προσρόφηση χρησιμοποιείται επίσης, σε μεγάλο βαθμό για την απομάκρυνση των BTEX και MtBE, είτε ως εφαρμογή στο πεδίο (in-situ) με την χρήση των PRBs, είτε ex-situ σε εργαστηριακές εφαρμογές.

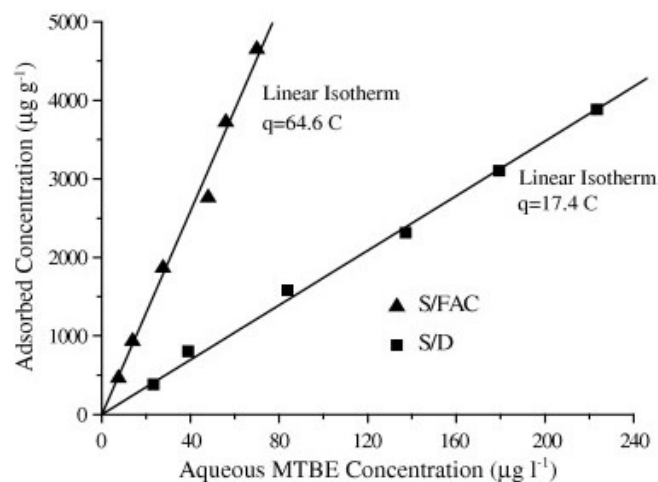
Μέχρι σήμερα έχουν πραγματοποιηθεί διάφορες μελέτες και εφαρμογές για την εκμετάλλευση υλικών ως προσροφητικά μέσα για την απομάκρυνση των BTEX και MtBE. Κάποιες από αυτές παρατίθενται παρακάτω:

➤ Οι Lu, Xu και Cai (2007) χρησιμοποίησαν επιτυχώς νανο-ζεολιθικά συνθετικά για την απομάκρυνση MtBE από σύστημα ύδρευσης με προσρόφηση σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου (Γράφημα 1,2).

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



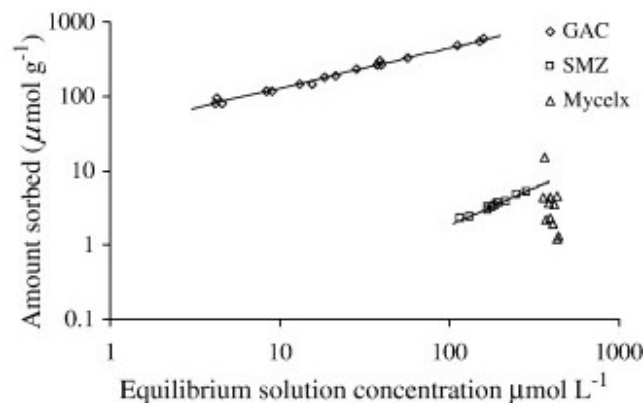
Γράφημα 1. Ισόθερμη της προσρόφησης MtBE από ζεολιθικά συνθετικά (Lu, Xu και Cai, 2007)



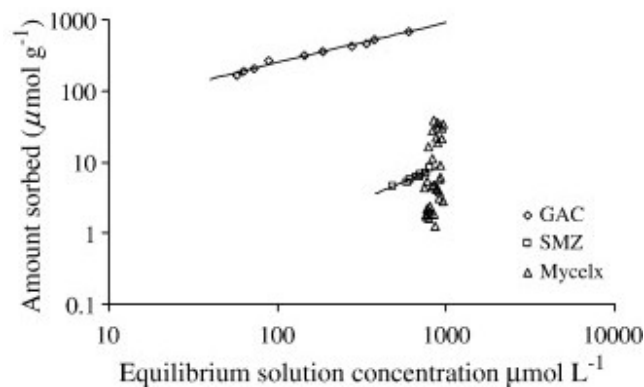
Γράφημα 2. Ισόθερμη της προσρόφησης MtBE από ζεολιθικά συνθετικά σε χαμηλές συγκεντρώσεις (Lu, Xu και Cai, 2007)

➤ Οι Hornig, Northcott, Snape και Stevens (2007) 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 (Γράφημα 3,4).

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



Γράφημα 3. Ισόθερμη της προσρόφησης του ο-ξυλένιου από ενεργό άνθρακα και άμμο (Hornig, Northcott, Snape και Stevens, 2007)



Γράφημα 4. Ισόθερμη της προσρόφησης του τολουόλιου από ενεργό άνθρακα και άμμο (Hornig, Northcott, Snape και Stevens, 2007)

➤ Οι Rossner και Knappe (2007) εξέτασαν την αποτελεσματικότητα τριών υλικών: του πυριτικού ζεόλιθου, του ανθρακικού ρετσινιού και του σπυρωτού ενεργού άνθρακα προερχόμενου από κέλυφος καρύδας όσον αφορά στις προσροφητικές τους ικανότητες για την απομάκρυνση του MtBE. Τα δύο πρώτα υλικά σε σύγκριση με το τρίτο παρουσίασαν πολύ καλύτερα αποτελέσματα.

➤ Οι Lien και Zhang (2006) χρησιμοποίησαν ένα στερεό οργανικό πολυμερές, το Nafion, για την απομάκρυνση MtBE από το νερό. 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.

➤ Οι Carillo-Carrion, Lucena, Cardenas και Valcarcel (2007) χρησιμοποίησαν νανοσωλήνες επιστρωμένους με άνθρακα για την εξαγωγή BTEX από ελαιόλαδο με καλά αποτελέσματα.

➤ Τέλος, πειράματα έδειξαν πως ζεόλιθος, πλούσιος σε πυρίτιο, είναι πολύ πιο αποδοτικός στην απομάκρυνση του MtBE σε σύγκριση με τον ευρέως διαδεδομένο ενεργό άνθρακα, ο οποίος, επιπρόσθετα είναι και ακριβότερος (Stefan, 2006).

3 ΛΙΓΝΙΤΗΣ

3.1 Γαιάνθρακας

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 (ρίζες, ιστοί, σπόροι κ.α.) (Παπανικολάου Κ., 2003)-(Θεοδωρίκας-Στέργιος Σ., 2000).

3.2 Τυρφοποίηση – Ενανθράκωση

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** (Παπανικολάου Κ., 2003) είναι καθαρά **βιοχημική** και αποτελείται από τα εξής δύο στάδια:

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 απαντώνται και πρωτεΐνες, αζωτούχες ενώσεις, έλαια, 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 (Κανάκη Α.-Κατσιμίχα Δ., 2006).

Η **ενανθράκωση** (coalification ή carbonification) (Παπανικολάου Κ., 2003) 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). Δεν είναι ένα άμεσα μετρήσιμο μέγεθος, αλλά προσδιορίζεται με τη βοήθεια συγκεκριμένων φυσικών και χημικών ιδιοτήτων του κάθε γαιάνθρακα, που κατά τη διάρκεια της ενανθράκωσης συνεχώς μεταβάλλονται (Παπανικολάου Κ., 2003). Αξίζει να αναφερθεί ότι ο τύπος του γαιάνθρακα διαφέρει ακόμα και μεταξύ γαιανθράκων του ίδιου βαθμού ενανθράκωσης, και εξαρτάται σημαντικά από το περιβάλλον απόθεσης, που και αυτό με τη σειρά του εξαρτάται από το κλίμα, τη βλάστηση, τη γεωμορφολογία και την τεκτονική (Πατσιούρα Α., 2004). 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 (Κανάκη Α.-Κατσιμίχα Δ., 2006).

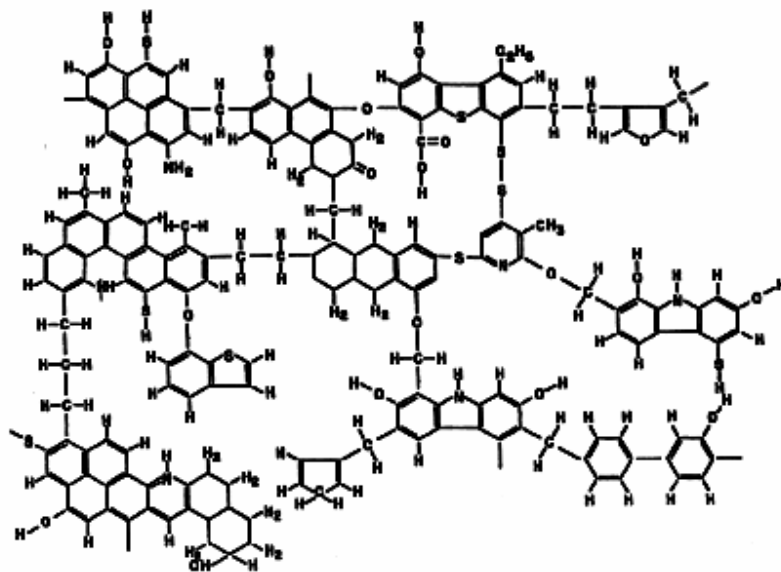
Ανάλογα με τον βαθμό ενανθράκωσης διακρίνονται οι διαφορετικές κατηγορίες γαιάνθρακα: *τύρφη*, *λιγνίτης*, *υποπισσούχοι γαιάνθρακες*, *πισσούχοι γαιάνθρακες* και *ανθρακίτης* (Εικόνα 3).



Εικόνα 3. Κατάταξη γαιανθράκων: Λιγνίτης, Υποπισσούχοι, Πισσούχοι, Ανθρακίτης (Πατσιούρα Α., 2004).

3.3 Δομή των Γαιανθράκων

Γαιάνθρακες διαφορετικών ηλικιών έχουν διαφορετική χημική σύσταση και συνεπώς διαφορετική δομή. Ακόμα και μέσα στην ίδια κατηγορία, π.χ. προκειμένου για λιγνίτη, ανθρακίτη κλπ., η δομή είναι δυνατόν να διαφέρει, ανάλογα με το περιβάλλον μέσα στο οποίο σχηματίστηκε. Οι γαιάνθρακες είναι στερεά, έχουν συνεπώς μεγάλο μοριακό βάρος, μεγαλύτερο από εκείνο του πετρελαίου και του φυσικού αερίου (Το φυσικό αέριο είναι κυρίως μεθάνιο, με ένα άτομο άνθρακα και τέσσερα άτομα υδρογόνου και μοριακό βάρος 16 gr ανά mole). Μια τυπική δομή φαίνεται στην Εικόνα 4, όπου τα εξάγωνα (και ενίοτε τα πεντάγωνα) αντιπροσωπεύουν έξη (ή πέντε) άτομα άνθρακα, που σχηματίζουν τον αρωματικό πυρήνα (Πατσιούρα Α., 2004).



Εικόνα 4. Τυπική δομή γαιανθράκων (Πατσιούρα Α., 2004).

3.4 Λιγνίτης

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.

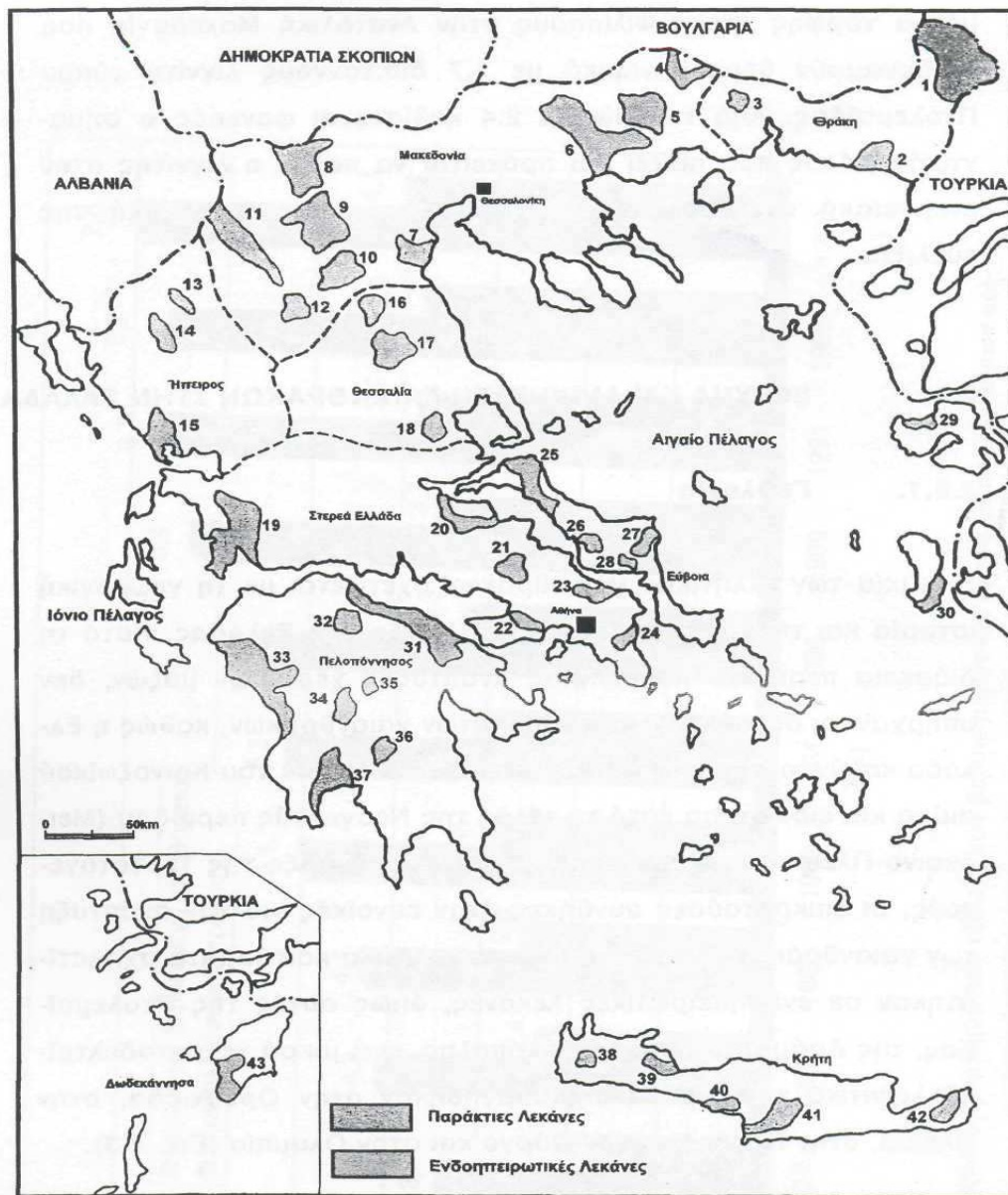
Οι λιγνίτες διακρίνονται στους **μαλακούς** (γαιώδεις) και στους **σκληρούς** (συμπαγείς, αλαμπείς ή στιλπνούς). Οι μεν πρώτοι έχουν χρώμα σκούρο καστανό έως καστανόμαυρο, αποσαθρώνονται εύκολα, είναι λεπτοστρωματώδεις, φυλλώδεις και σπάνια συμπαγείς. Συχνά διακρίνονται σε αυτούς φυτικά λείψανα και ανόργανη 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 (Παπανικολάου Κ., 2003).

3.5 Γεωλογία Ελληνικού Λιγνίτη

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.) (Kavouridis K., 2007).

Από τα περίπου 43 κοιτάσματα λιγνίτη της Ελλάδας, το 75% σχηματίστηκε κατά την Νεόκαινη περίοδο (Φλώρινα, Πτολεμαΐδα, Αμύνταιο, Ελασσόνα και άλλες). Από ένα τέτοιο κοίτασμα, αυτό της Αχλάδας στην περιοχή της Φλώρινας προέρχεται και ο λιγνίτης που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα διπλωματική εργασία.

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

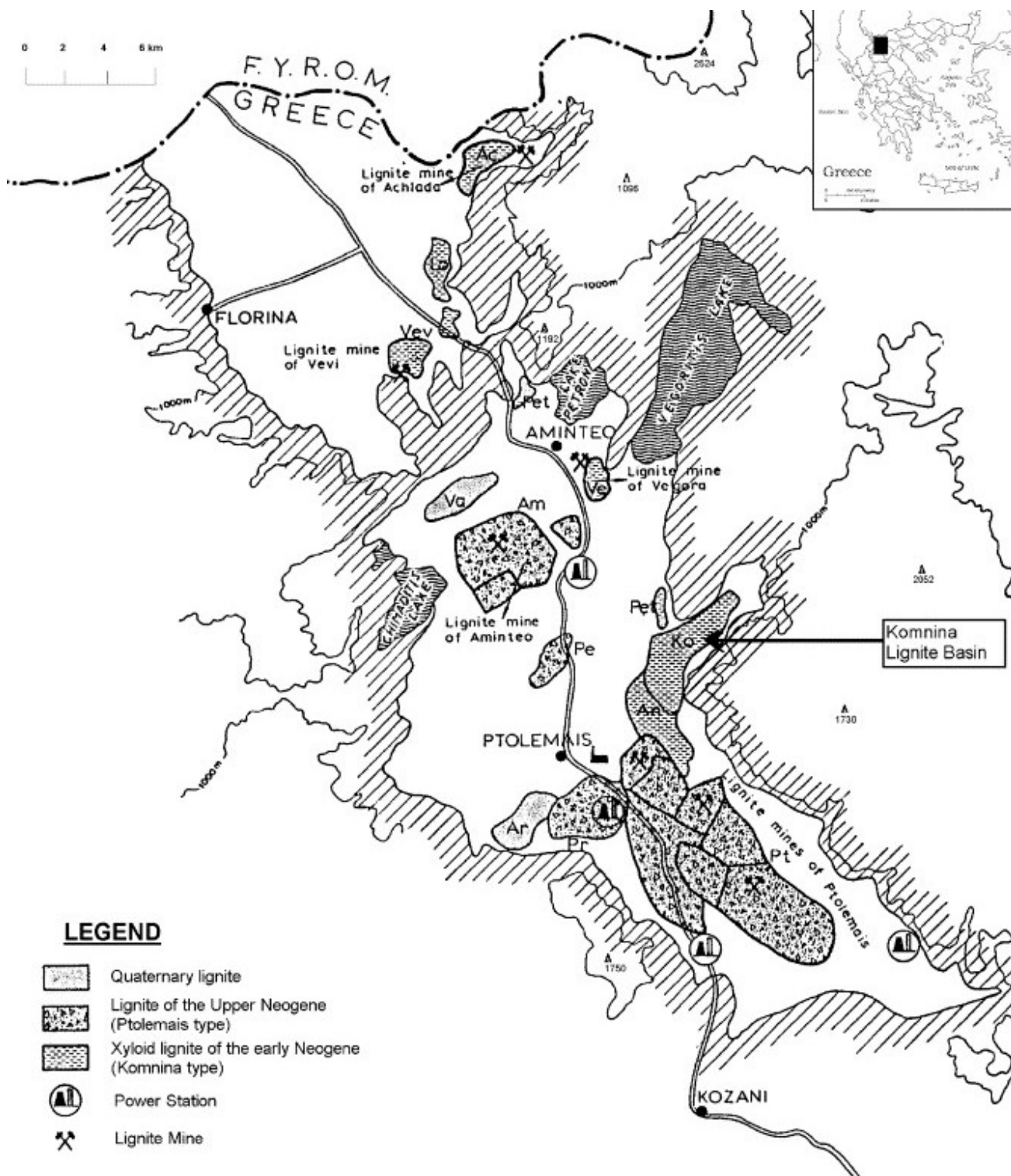


Εικόνα 4. Χάρτης της Ελλάδας όπου παρουσιάζονται οι θέσεις των λιγνιτοφόρων λεκανών

- 1.Ορεστιάδα, 2.Αλεξανδρούπολη, 3.Κοτύλη, 4.Παρανέστι, 5.Δράμα, 6.Σέρρες,
- 7.Μοσχοπόταμος, 8.Φλώρινα, 9.Πτολεμαίδα, 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.Μέγαρο, 23. Ορωπός,
- 24.Ραφήνα, 25.Ισθμία, 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.Λασιθί, 43.Ρόδος

Εικόνα 5. Λιγνιτοφόρες λεκάνες της Ελλάδας (Παπανικολάου, Παρασκευόπουλος, 2001)

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



Εικόνα 6. Χάρτης κοιτασμάτων λιγνίτη της Δυτικής Μακεδονίας. Η περιοχή της Αχλάδας διακρίνεται επάνω στο κέντρο (Κουκουζας Ν., 2006).

3.6 Ανθρακοπετρογραφική Ανάλυση

Οι αναλυτικές διαδικασίες της ανθρακοπετρογραφικής μελέτης ενός γαιάνθρακα διακρίνονται σε δύο είδη: τις μακροσκοπικές και τις μικροσκοπικές (Παπανικολάου Κ., 2003).

α) Παρατηρώντας **μακροσκοπικά** ένα δείγμα γαιάνθρακα, εντοπίζονται ταινίες πάχους 5 mm ή περισσότερο, οι οποίες καλούνται λιθότυποι. Κάθε λιθοτυπική ομάδα διαχωρίζεται ανάλογα με **i)** τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά της (χρώμα, στιλπνότητα, φωτεινότητα, θραυσμός, εγκλείσματα), **ii)** την προέλευση – γένεση (χουμική-σαπροπηλική) και **iii)** τα τεχνολογικά χαρακτηριστικά του γαιάνθρακα (μεταποιητικές διεργασίες, βιομηχανικές εφαρμογές). Οι τέσσερις **λιθοτυπικές ομάδες** είναι:

- ο θεμελιώδης λιγνίτης, matrix coal
- ο ξυλιτικός λιγνίτης, xylitic coal
- ο φουζιτικός λιγνίτης, fusitic coal
- και ο πλούσιος σε ανόργανα συστατικά λιγνίτης, mineral coal.

β) Με την **μικροσκοπική** παρατήρηση ταυτοποιήθηκαν τα **Οργανικά Δομικά Πετρογραφικά Συστατικά** (Ο.Δ.Π.Σ.) των γαιανθράκων που ορίζονται διεθνώς και ως **‘macerals’**. Ανάλογα με το ποσοστό συμμετοχής τους και τις μεταξύ τους σχέσεις, τα **‘macerals’** επηρεάζουν τις οπτικές, χημικές, φυσικές και τεχνολογικές ιδιότητες (εξανθράκωση, καύση, εξάερωση, υδρογόνωση – υγροποίηση, πυρόλυση) των γαιανθράκων. Τα **‘macerals’** κατανέμονται στις τρεις κύριες ομάδες:

- ομάδα βιτρινίτη / χουμινίτη
- ομάδα λειπτινίτη
- ομάδα ινερτινίτη.

3.7 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

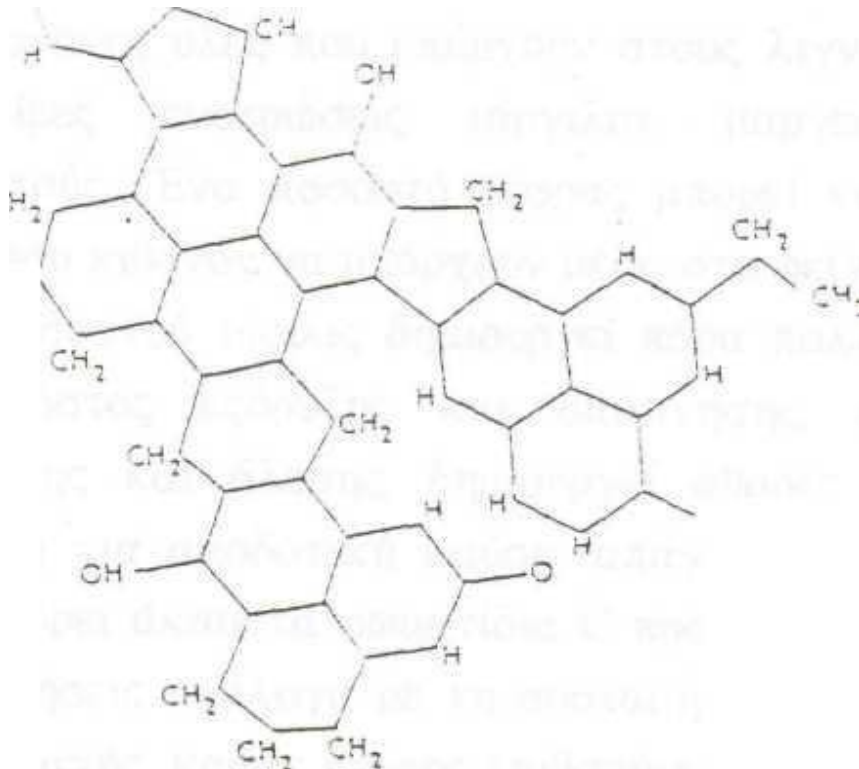
άνθρακα ενός δείγματος. Στην **στοιχειακή ανάλυση** προσδιορίζονται τα κατεξοχήν χημικά συστατικά των γαιανθράκων, δηλαδή η περιεκτικότητά τους σε άνθρακα, υδρογόνο, οξυγόνο, άζωτο και θείο (Παπανικολάου Κ., 2003).

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:
 - Επιφανειακή υγρασία
 - Προσροφημένη υγρασία
 - Υγρασία που συνδέεται με τα οργανικά συστατικά του λιγνίτη
 - 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 (Εικόνα 7), 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).



Εικόνα 7. Δομή λιγνίτη (Χατζηστάμου Β, 2005).

3.8 Ειδικές Δοκιμές

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

- θερμογόνο δύναμη
- ορυκτολογική σύσταση
- πυκνότητα, πορώδες
- ειδική επιφάνεια
- μικροσκληρότητα

3.9 Χρήσεις

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

- **Αεριοποίηση**
- **Υγροποίηση**
- **Απανθράκωση**

Οι παραπάνω διεργασίες δίνουν διάφορα χρήσιμα προϊόντα: αρωματικό αργό πετρέλαιο, κωκ, μίγμα βαρέων υγρών υδρογονανθράκων ή πίσσα, μίγμα αέριων υδρογονανθράκων και μπρικέττες. Τα προϊόντα αυτά ανήκουν στις **εξωηλεκτρικές χρήσεις των γαιανθράκων**, έναν όρο που περιλαμβάνει πολλές 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). Τι γίνεται όμως με τους «χαμηλής αξίας» λιγνίτες που κρίνονται ως ακατάλληλοι για παραγωγή ηλεκτρικού ρεύματος; Την απάντηση σε αυτό το ερώτημα έρχεται να δώσει ο όρος **εξωηλεκτρικές χρήσεις**. Μάλιστα, όπως εύκολα αντιλαμβάνεται κανείς, οι εξωηλεκτρικές εφαρμογές των γαιανθράκων διαδραματίζουν τελικά έναν πολύ σπουδαίο ρόλο στην σύγχρονη πραγματικότητα. Αρκεί να αναλογιστεί κανείς τον μερίδιό τους στην προστασία του περιβάλλοντος (παραγωγή φίλτρων ενεργού άνθρακα, καθαρισμός υδάτων κ.λ.π.) και όχι μόνο. Έτσι λοιπόν, ακόμα και εκείνοι οι λιγνίτες που χαρακτηρίζονται από μικρή θερμογόνο δύναμη μπορούν να χρησιμοποιηθούν με τέτοιο τρόπο και να καταταχθούν τελικά στο ίδιο επίπεδο με τους θεωρητικά «καλύτερους» λιγνίτες (Κανάκη Α.-Κατσιμίχα Δ., 2006).

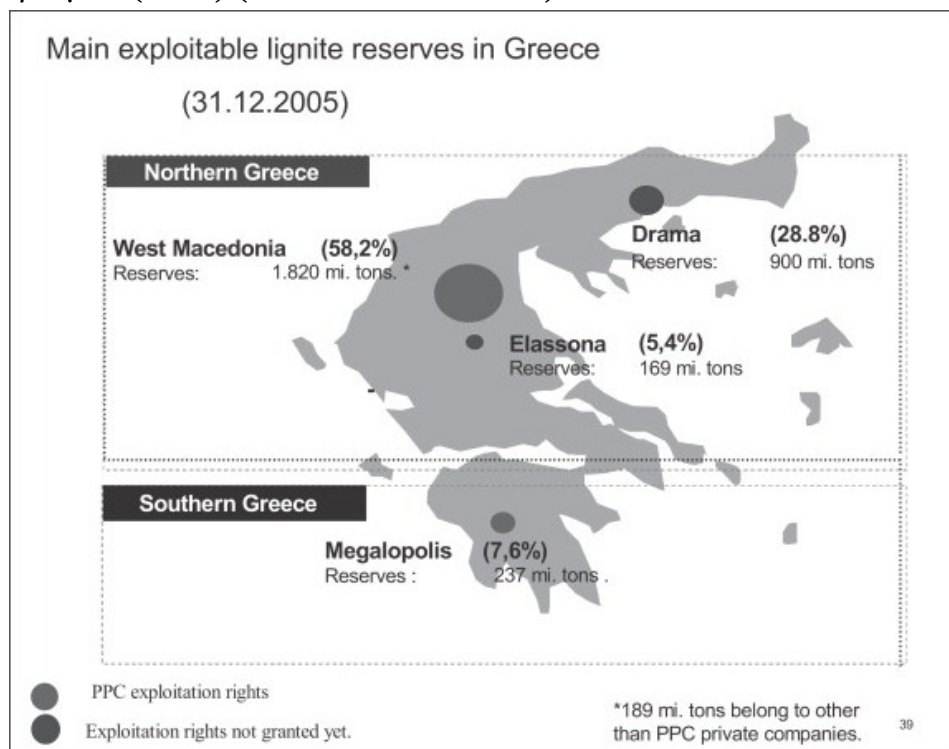
Κάποιες από τις εξωηλεκτρικές χρήσεις των γαιανθράκων είναι οι εξής (Κανάκη Α.-Κατσιμίχα Δ., 2006):

- Μεταλλουργία (καύσιμη ύλη στις υψικαμίνους και τους θερμοκλιβάνους, αναγωγικό μέσο, σιλίπασμα)
- Καύσιμα (υγροί και αέριοι υδρογονάνθρακες)
- Χημική βιομηχανία (λιπάσματα, πλαστικά, πολυμερή, χρώματα, διαλύτες)
- Βιομηχανία υλικών υψηλής τεχνολογίας (ανθρακονήματα, καρβίδια του πυριτίου)
- Εμπλουτισμός μεταλλευμάτων

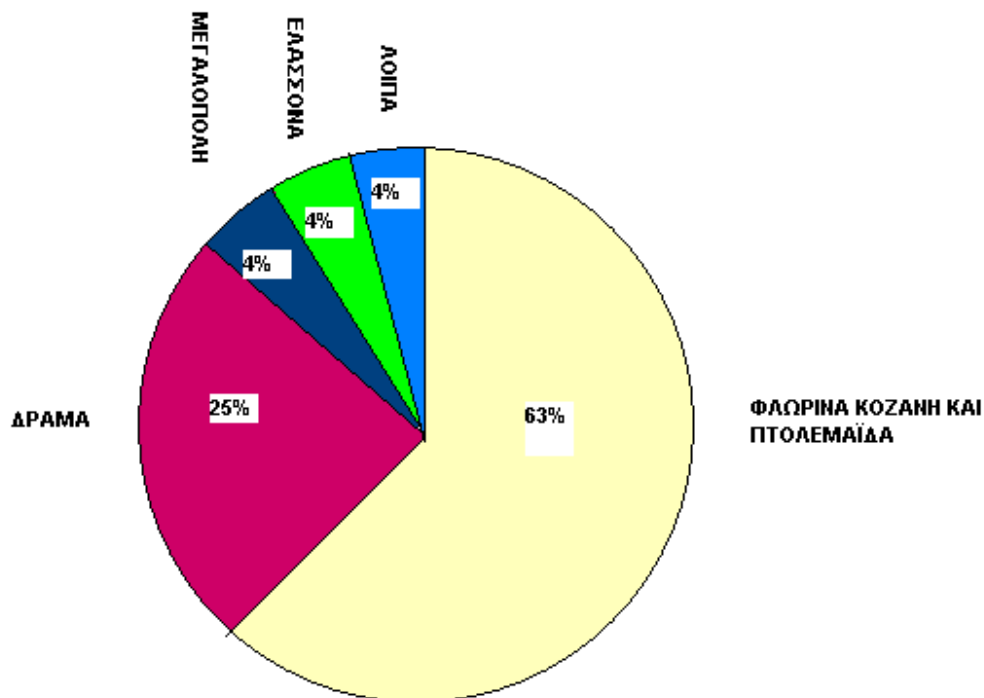
- Φαρμακοβιομηχανία
- Προσρόφηση τοξικών αερίων / μετάλλων
- Βιολογικοί καθαρισμοί
- Πολφοί γεωτρήσεων
- Εδαφοβελτιωτικά

3.10 Δυναμικό Ελλάδας

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) (Kavouridis K., 2007).



Εικόνα 8. Κύρια εκμεταλλεύσιμα κοιτάσματα λιγνίτη στην Ελλάδα (Kavouridis K., 2007)

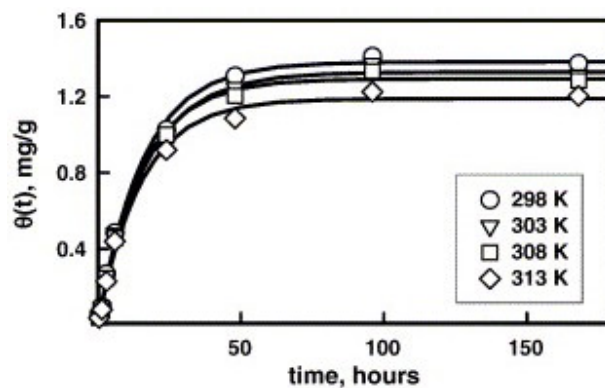


Γράφημα 5. Σχηματική αναπαράσταση των απολήξιμων αποθεμάτων (Χατζηστάμου Β., 2005)

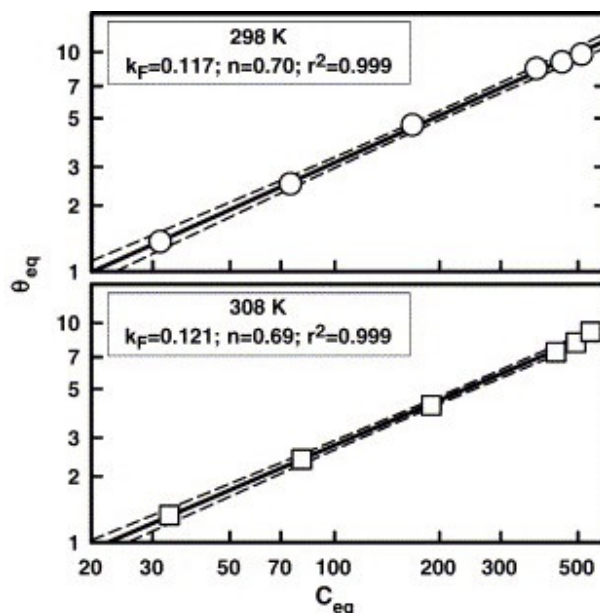
3.11 Χρήση ως Προσροφητικό Υλικό

➤ Οι H. Polat, M. Molva και M. Polat (2006) μελέτησαν τη δυνατότητα χρήσης ακατέργαστου λιγνίτη από τη Soma της Τουρκίας ως μέσο για την απομάκρυνση φαινόλης από υπόγεια ύδατα. Κινητικά batch τεστ έδειξαν πως η φαινόλη μπορεί να αφαιρεθεί εντελώς, δεδομένου ενός συγκεκριμένου χρόνου αντίδρασης. Επίσης, μελέτησαν τους μηχανισμούς με τους οποίους πραγματοποιείται η προσρόφηση καταλήγοντας στο συμπέρασμα πως ευθύνεται ο δεσμός υδρογόνου του φαινολικού –OH με το οξυγόνο. Τέλος, διερεύνησαν τη προσροφητική ικανότητα του λιγνίτη συμπεραίνοντας πως αυτή είναι μεγαλύτερη στην επιφάνεια του λιγνίτη ($1,3 \text{ mg/m}^2$) και μάλιστα πολύ μεγαλύτερη από το πιο συνηθισμένο προσροφητικό υλικό: τον ενεργό άνθρακα ($0,05\text{-}0,3 \text{ mg/m}^2$). Από το Γράφημα 6 που παρατίθεται παρακάτω, συμπεραίνεται πως τα βέλτιστα αποτελέσματα επιτυγχάνονται, όσο μειώνεται η θερμοκρασία, χωρίς αυτό να σημαίνει πως στις μεγαλύτερες θερμοκρασίες δεν απομακρύνεται επιτυχώς ο ρύπος. Ακόμα, φαίνεται πως η ισόθερμη Freundlich προσομοιάζει σε πολύ μεγάλο βαθμό τα πειραματικά αποτελέσματα (Γράφημα 7).

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



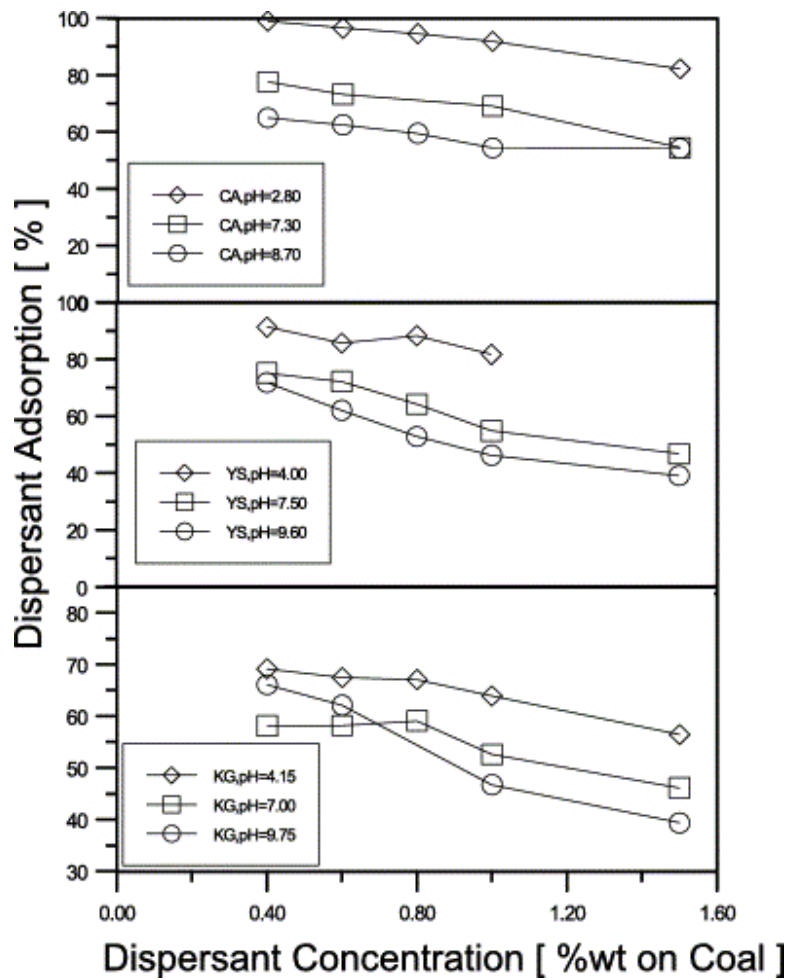
Γράφημα 6. Επίδραση της θερμοκρασίας στην προσρόφηση της φαινόλης στον λιγνίτη (H. Polat, M. Molva και M. Polat, 2006)



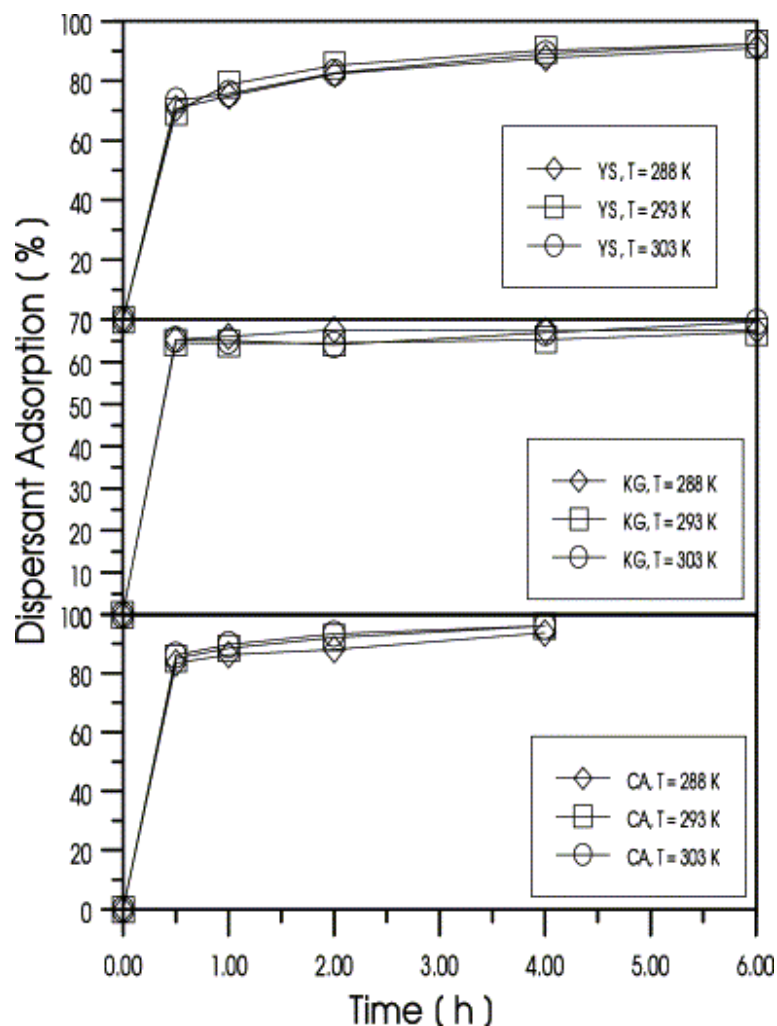
Γράφημα 7. Εφαρμογή της ισόθερμης Freundlich στα δεδομένα της προσρόφησης σε δύο θερμοκρασίες (H. Polat, M. Molva και M. Polat, 2006)

➤ Οι Yavuz R. και Kucukbayrak S. (2000) μελέτησαν την προσροφητική συμπεριφορά του Pellubur B69, ενός μίγματος φορμαλδεΰδης με άλας θειϊκού οξέος ναφθαλίνης, που κυκλοφορεί στο εμπόριο. Ως προσροφητικό μέσο χρησιμοποίησαν λιγνίτη διαφόρων τύπων παρουσία Texaron N25, ενός τύπου θειϊκού άλατος. Τα αποτελέσματα έδειξαν πως οι χαμηλές τιμές του pH ενισχύουν την προσρόφηση (Γράφημα 8), ενώ οι αλλαγές στη θερμοκρασία έδειξαν να μην την επηρεάζουν (Γράφημα 9).

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



Γράφημα 8. Επίρροή του pH στην προσρόφηση του Pellubur B69 (Yavuz R. και Kucukbayrak S., 2000)

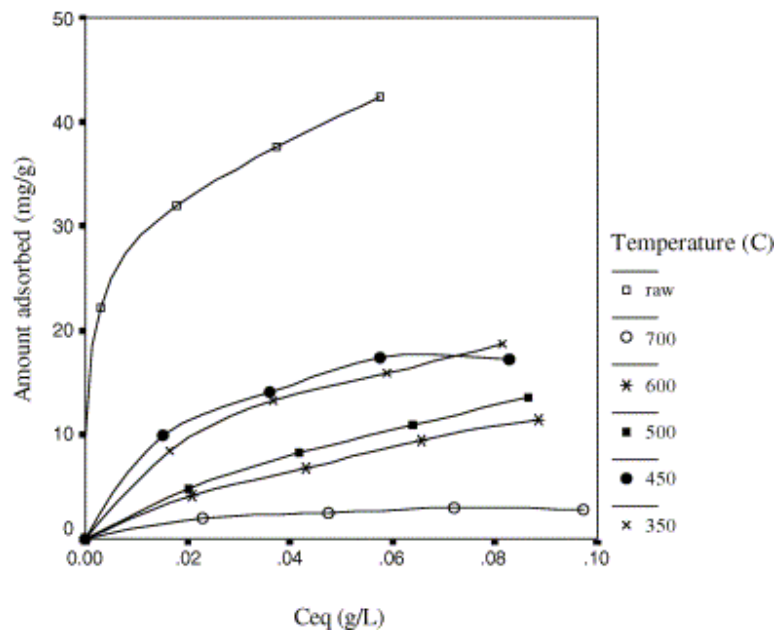


Γράφημα 9. Επιρροή της θερμοκρασίας στην προσρόφηση του Pellubur B69 (Yavuz R. και Kucukbayrak S., 2000)

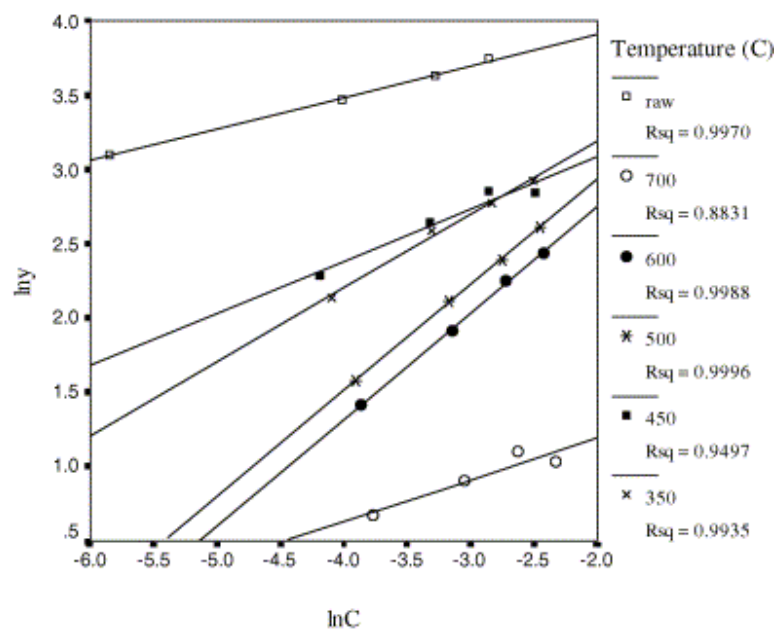
➤ Οι Karaca S., Gurses A. και Bayrak R. (2003) μελέτησαν τις ισόθερμες προσρόφησης της χρωστικής κυανό του μεθυλενίου (methylene blue) χρησιμοποιώντας ως προσροφητικό μέσο ακατέργαστο και τροποποιημένο με πυρόλυση (700°C) λιγνίτη σε θερμοκρασία 20°C . Ο ακατέργαστος λιγνίτης παρουσίασε καλύτερα αποτελέσματα όσον αφορά στην προσροφητική ικανότητα, ενώ όσο αυξανόταν η θερμοκρασία πυρόλυσης παρατηρήθηκε μείωση της προσροφητικής ικανότητας (Γράφημα 10). Τα πειραματικά δεδομένα τέθηκαν σε επεξεργασία με τις εξισώσεις των ισόθερμων Freundlich, Langmuir, BET, Halsey, Harkins-Jura, Smith και Henderson ώστε να διαπιστωθεί ποια ισόθερμη ακολουθούν (Γράφημα 11-17). Η ισόθερμη που προσεγγίζει πιο ικανοποιητικά τα

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

αποτελέσματα, τουλάχιστον όσον αφορά στον ακατέργαστο λιγνίτη, φαίνεται πως είναι η Freundlich (Γράφημα 11).

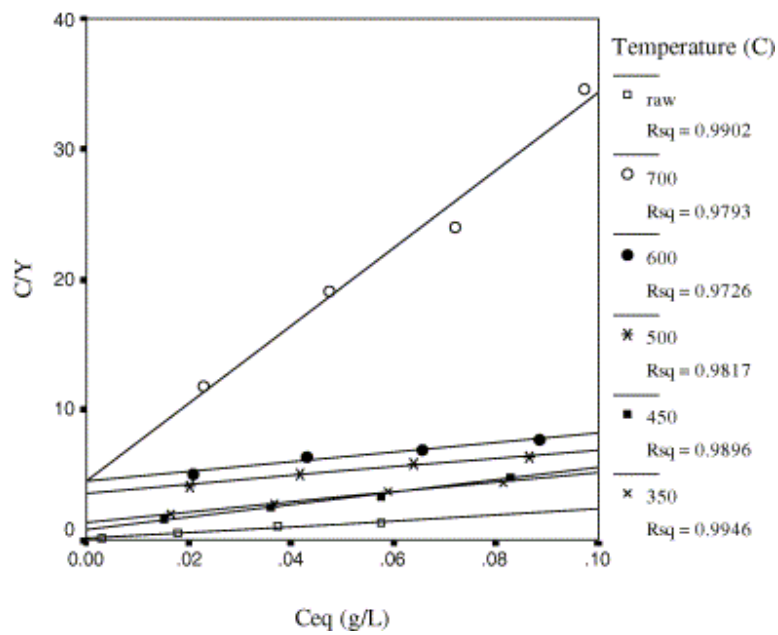


Γράφημα 10. Ισόθερμες προσρόφησης σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Karaca S., Gurses A. και Bayrak R., 2003)

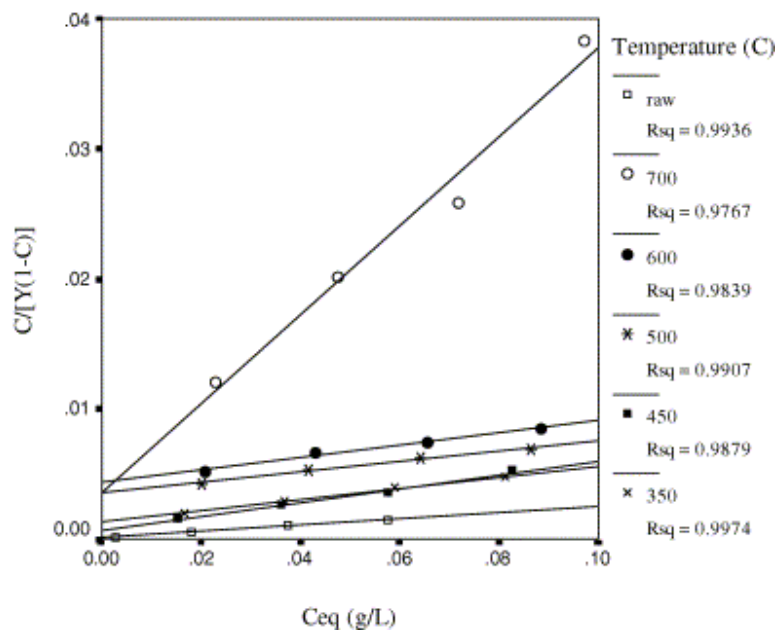


Γράφημα 11. Ισόθερμη Freundlich (Karaca S., Gurses A. και Bayrak R., 2003)

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

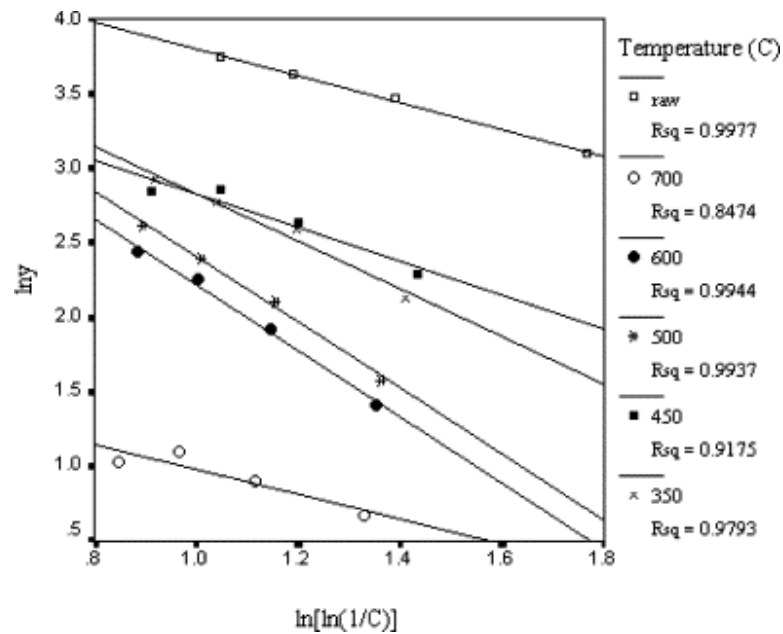


Γράφημα 12. Ισόθερμη Langmuir (Karaca S., Gurses A. και Bayrak R., 2003)

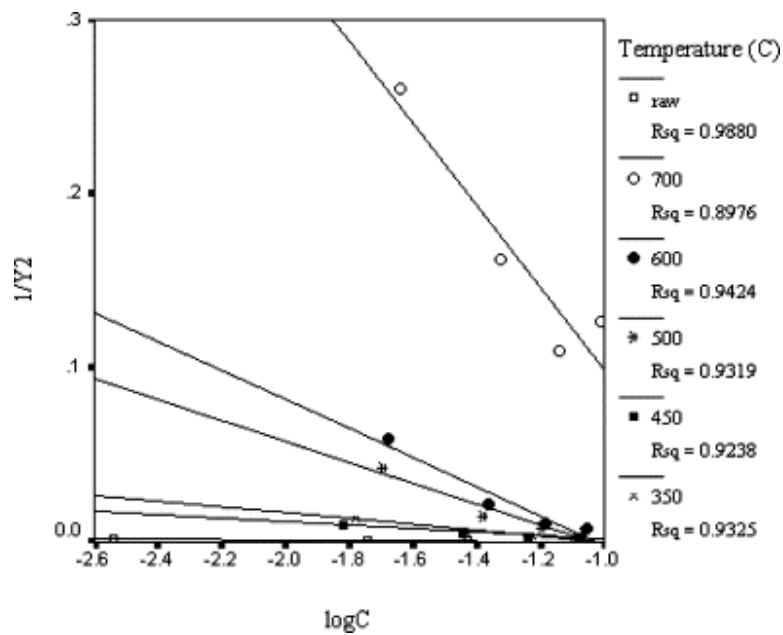


Γράφημα 13. Ισόθερμη BET (Karaca S., Gurses A. και Bayrak R., 2003)

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

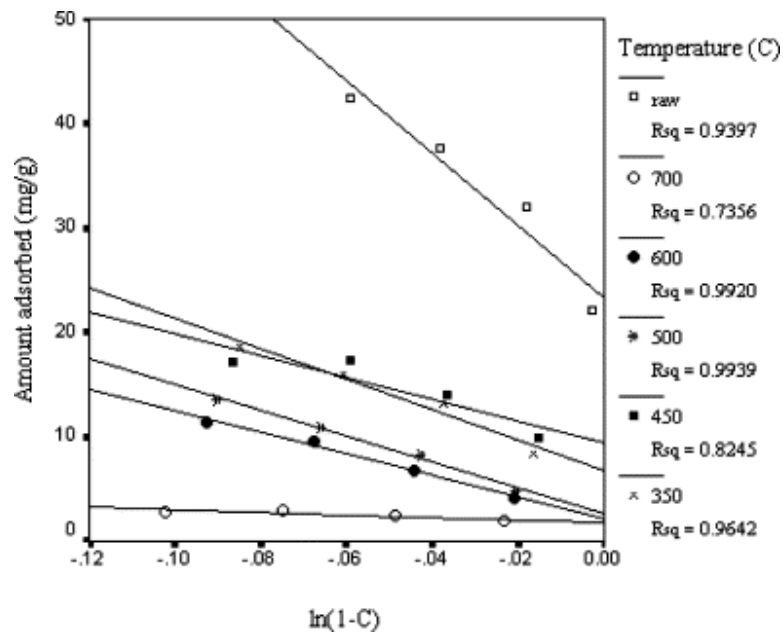


Γράφημα 14. Ισόθερμη Halsey (Karaca S., Gurses A. και Bayrak R., 2003)

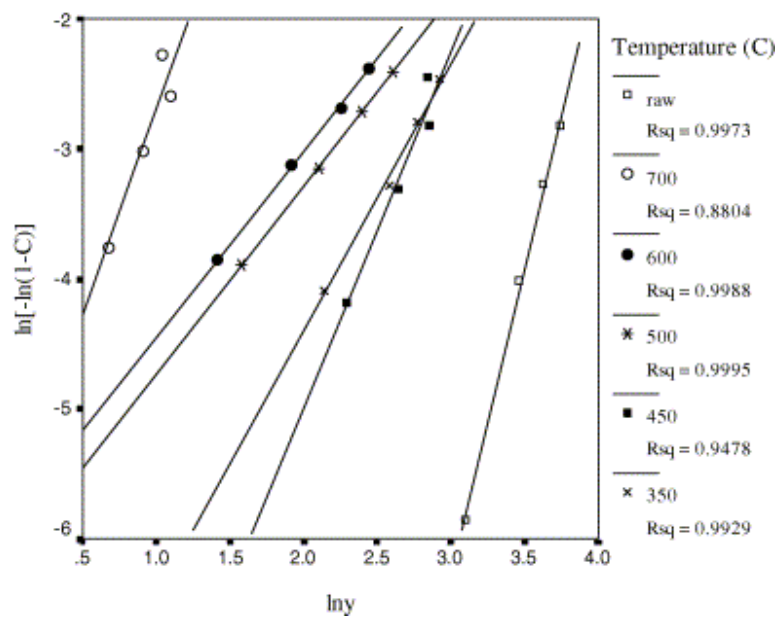


Γράφημα 15. Ισόθερμη Harkins-Jura (Karaca S., Gurses A. και Bayrak R., 2003)

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



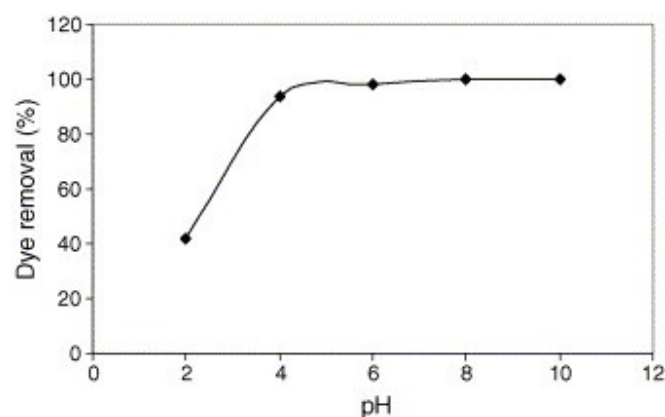
Γράφημα 16. Ισόθερμη Smith (Karaca S., Gurses A. και Bayrak R., 2003)



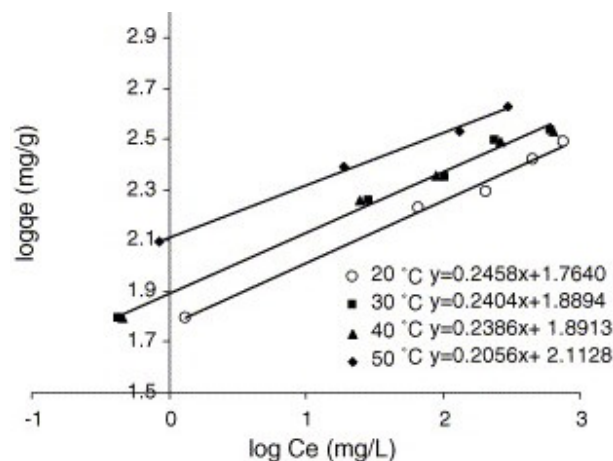
Γράφημα 17. Ισόθερμη Henderson (Karaca S., Gurses A. και Bayrak R., 2003)

➤ Οι Onal Y., Akmil-Basar C., Eren D., Sarici-Odzemir C. και Depci T. (2005) χρησιμοποίησαν ενεργό άνθρακα προερχόμενο από λιγνίτη της περιοχής Tuncbilek της Τουρκίας για να προσροφήσουν πράσινο μαλαχίτη

σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου. Ο ακατέργαστος λιγνίτης υπέστη χημική ενεργοποίηση με ΚΟΗ. Μελετήθηκε η επιρροή του pH (Γράφημα 18) και της θερμοκρασίας (Γράφημα 19-21) και διαπιστώθηκε πως η ισόθερμη της προσρόφησης ακολουθεί τα μοντέλα Freundlich (Γράφημα 19) και Dubinin-Raduskevich (Γράφημα 20) 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 (Γράφημα 21). Συμπερασματικά, η αύξηση του pH και η μείωση της θερμοκρασίας επηρεάζουν θετικά την πορεία της προσρόφησης.

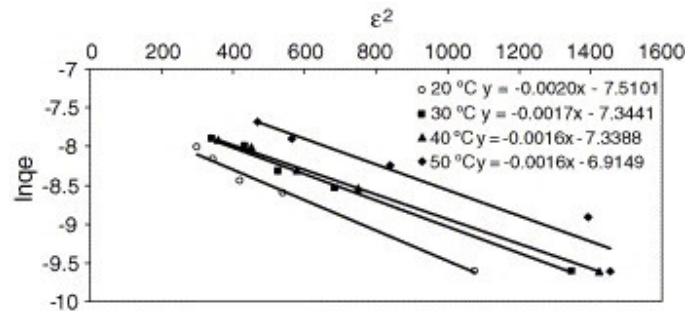


Γράφημα 18. Επιρροή pH στην προσρόφηση (Onal Y., Akmil-Basar C., Eren D., Sarici-Odzemir C. και Depci T., 2005)

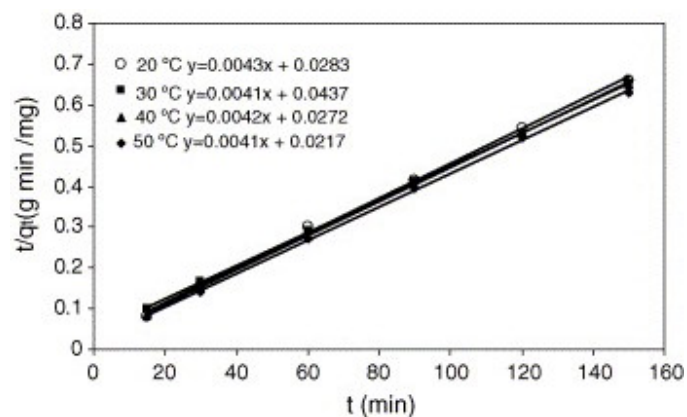


Γράφημα 19. Ισόθερμες Freundlich σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Onal Y., Akmil-Basar C., Eren D., Sarici-Odzemir C. και Depci T., 2005)

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



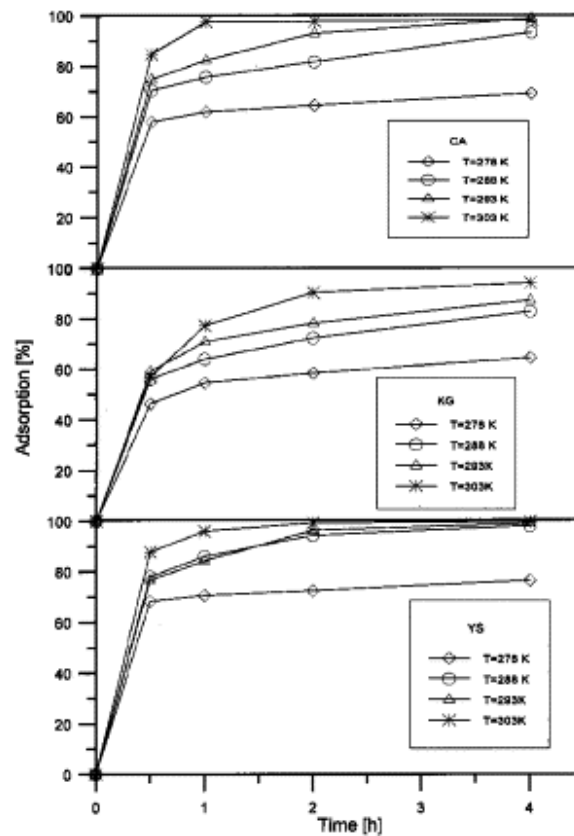
Γράφημα 20. Ισοθερμες Dubinin-Raduskevich σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Onal Y., Akmil-Basar C., Eren D., Sarici-Odzemir C. και Depci T., 2005)



Γράφημα 21. Κινητική προσρόφησης βάσει της ψευδο-δεύτερης τάξης σε διαφορετικές θερμοκρασίες (Onal Y., Akmil-Basar C., Eren D., Sarici-Odzemir C. και Depci T., 2005)

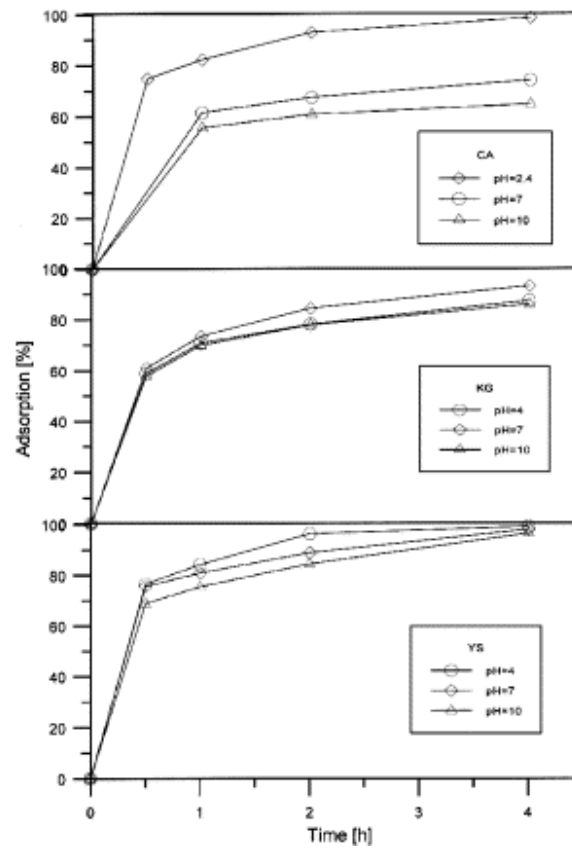
➤ Σε μια άλλη μελέτη εξετάστηκε η δυνατότητα προσρόφησης ενός μη ιονικού διαλύτη (polyoxyethylene sorbitan monooleate) σε λιγνίτη. Οι παράμετροι στις οποίες δόθηκε έμφαση είναι η θερμοκρασία, ο χρόνος και το pH. Το συμπέρασμα που προέκυψε είναι πως η πορεία της προσρόφησης επηρεάστηκε από την υδρόφιλη φύση της επιφάνειας του λιγνίτη που οφείλεται στους αλιφατικούς υδρογονάνθρακες της σύστασής του. Επιπρόσθετα, συμπεραίνεται πως ο χρόνος επίτευξης ισορροπίας εντοπίζεται γύρω στις 3 ώρες (Γράφημα 22-23). Επίσης, διαπιστώθηκε η ομαλότερη εξέλιξη της προσρόφησης σε όξινα και ουδέτερα διαλύματα (Γράφημα 23) και, τέλος, φάνηκε πως η προσρόφηση, όσον αφορά στους μη ιονικούς διαλύτες, επιφέρει καλύτερα αποτελέσματα σε υψηλότερες θερμοκρασίες (Γράφημα 22), καθώς τα μη ιονικά μόρια διαλύονται καλύτερα (Karatepe N., 2002).

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



Γράφημα 22. Αλλαγές στην προσροφητική συμπεριφορά με διαφορετικές θερμοκρασίες (Karatepe N., 2002)

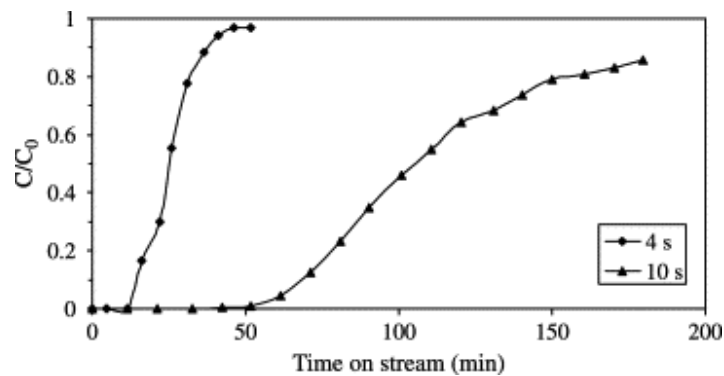
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



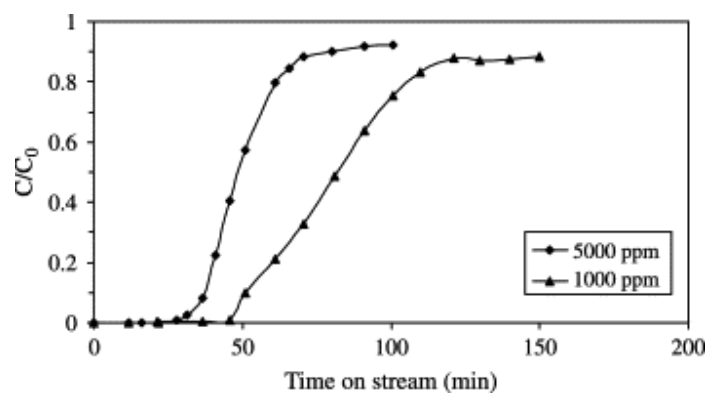
Γράφημα 23. Αλλαγές στην προσροφητική συμπεριφορά με διαφορετικές τιμές pH (Karatepe N., 2002)

➤ Οι Chattopadhyaya G., Macdonald D., Bakhshi N., Mohammadzadeh J. S. και Dalai A. (2005) μελέτησαν τα χαρακτηριστικά της προσρόφησης αέριου διοξειδίου του θείου (SO_2) σε κάρβουνο και ενεργό άνθρακα προερχόμενα από λιγνίτη από την ενεργειακή εταιρεία Saskatchewan στην περιοχή Regina του Καναδά. Βάσει των breakthrough καμπύλων αναδείχθηκε η σχέση της προσρόφησης με την θερμοκρασία, το μέγεθος των μορίων του προσροφητικού υλικού και τις συγκεντρώσεις του SO_2 . Αποδείχθηκε πως η προσρόφηση έχει μεγάλη συνάρτηση με το χρόνο και τη συγκέντρωση του SO_2 (Γράφημα 24-25), ενώ επηρεάζεται σε μικρότερο βαθμό από το μέγεθος των μορίων και ελάχιστα από τη θερμοκρασία (Γράφημα 26-27).

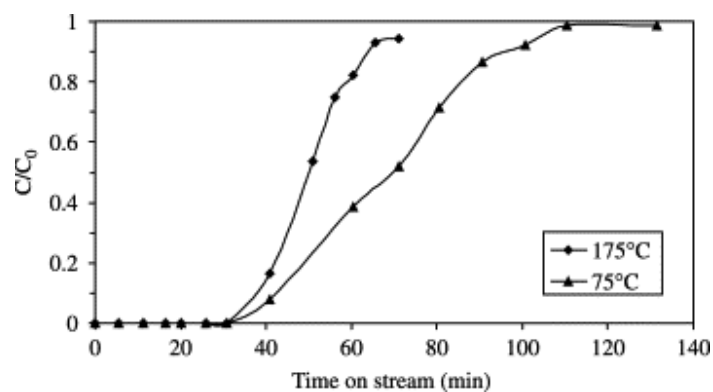
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



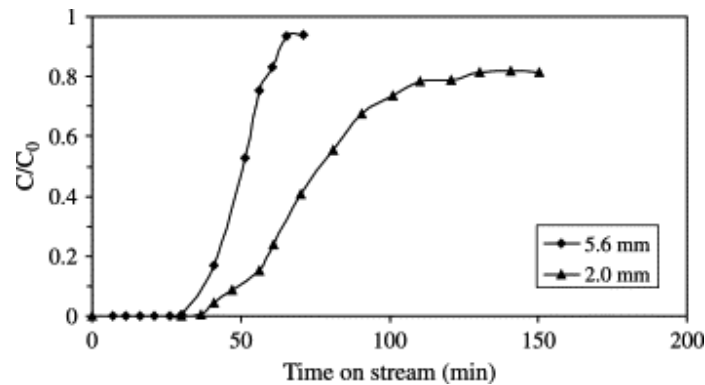
Γράφημα 24. Επίδραση του χρόνου παραμονής στο breakthrough προφίλ του SO₂ (Chattopadhyaya G., Macdonald D., Bakhshi N., Mohammadzadeh J. S. και Dalai A., 2005)



Γράφημα 25. Επίδραση της συγκέντρωσης του SO₂ στο breakthrough προφίλ (Chattopadhyaya G., Macdonald D., Bakhshi N., Mohammadzadeh J. S. και Dalai A., 2005)



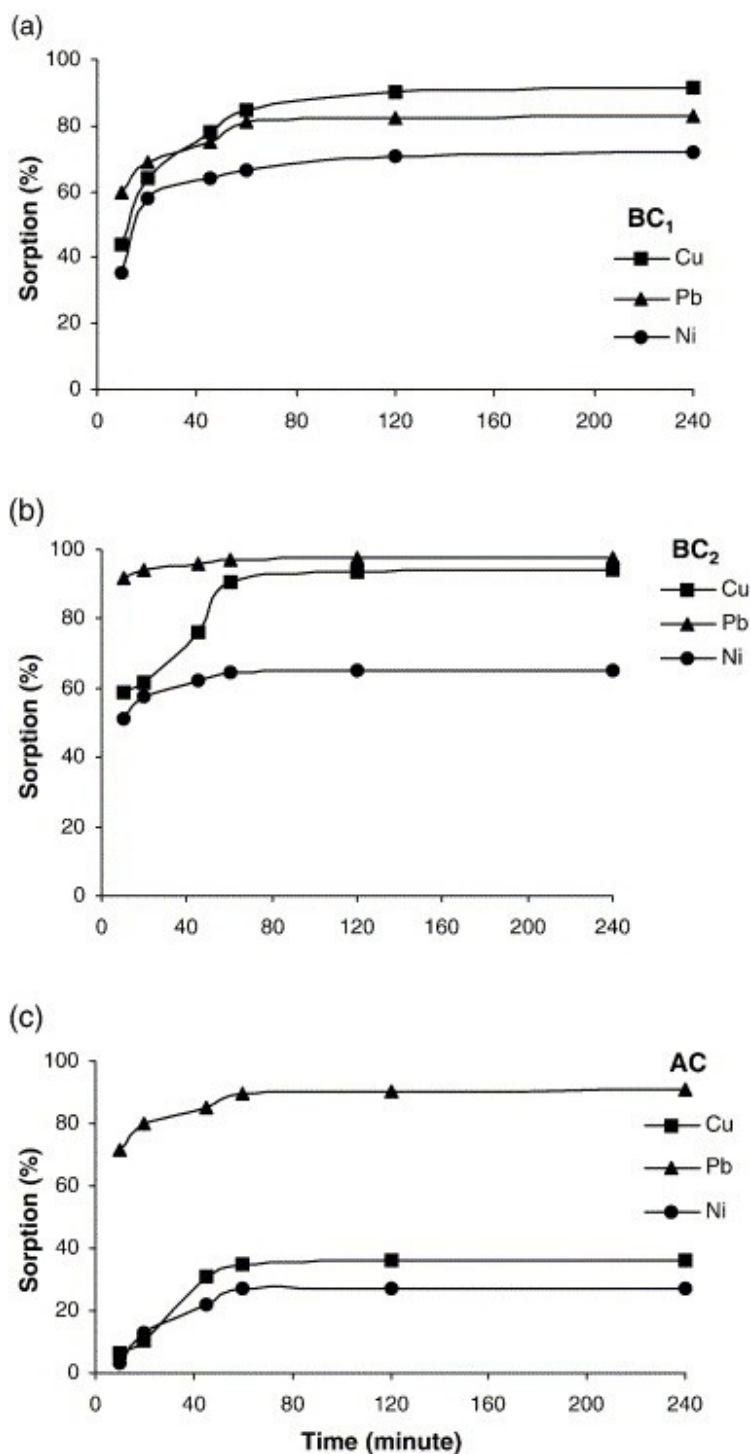
Γράφημα 26. Επίδραση της θερμοκρασίας στο breakthrough προφίλ του SO₂ (Chattopadhyaya G., Macdonald D., Bakhshi N., Mohammadzadeh J. S. και Dalai A., 2005)



Γράφημα 27. Επίδραση του μεγέθους των μορίων στο breakthrough προφίλ του SO₂ (Chattopadhyaya G., Macdonald D., Bakhshi N., Mohammadzadeh J. S. και Dalai A., 2005)

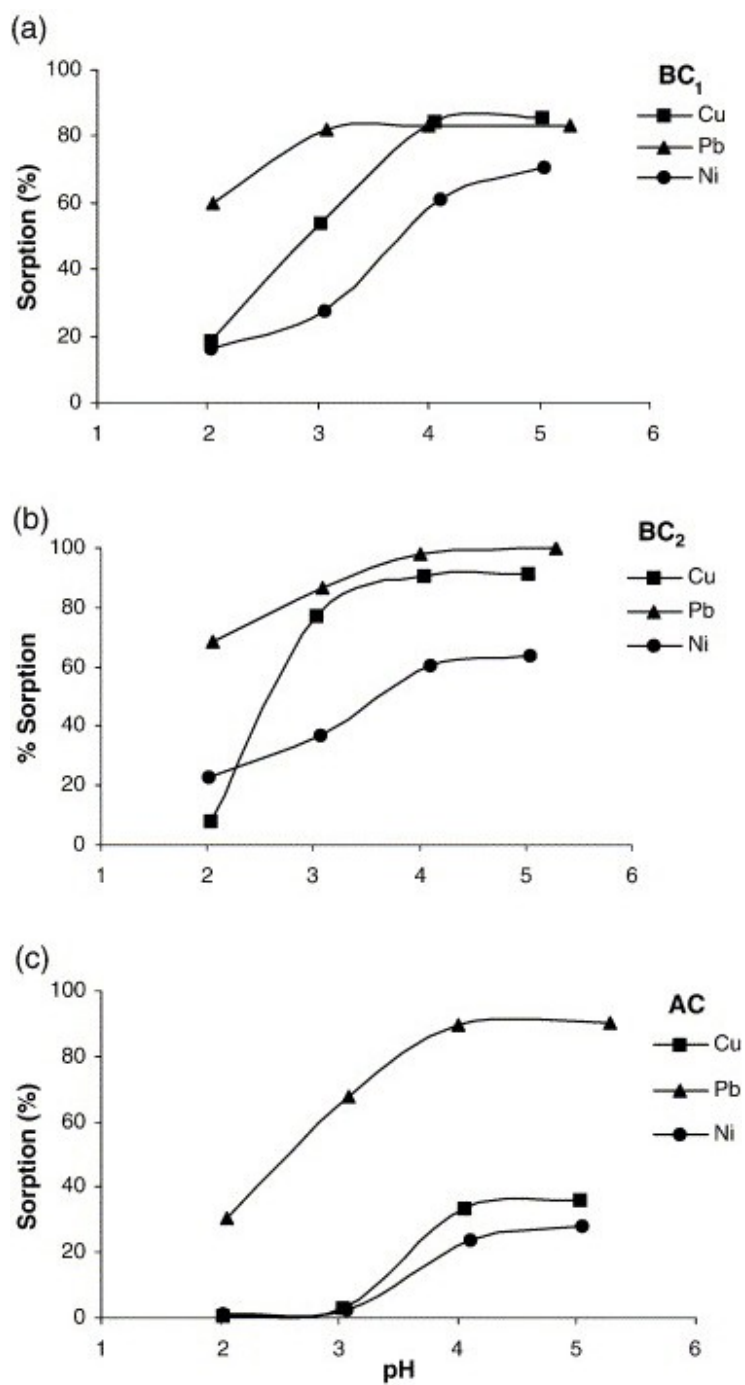
➤ Οι Pehlivan E. και Arslan G. (2006) μελέτησαν την προσρόφιση μεταλλικών ιόντων χαλκού (Cu²⁺), μόλυβδου (Pb²⁺) και νικέλιου (Ni²⁺) σε λιγνίτη ως συνάρτηση του pH, του χρόνου επαφής, της συγκέντρωσης των μετάλλων και της θερμοκρασίας. Η αφαίρεση των ιόντων επετεύχθη σε ποσοστό 60% και 67 % για τους δύο τύπους λιγνίτη αντίστοιχα, σε αντίθεση με τον ενεργό άνθρακα που κατάφερε να προσροφήσει μόνο το 30% των μετάλλων, με εξαίρεση το μόλυβδο που προσροφήθηκε κατά 90%. Οι βέλτιστες τιμές του pH αποδείχτηκε πως κυμαίνονταν μεταξύ 3,8-5,5 (Γράφημα 29). Οι ισόθερμες λήφθηκαν στους 20° C και χρησιμοποιήθηκε η ισόθερμη Langmuir για την περιγραφή των φαινομένων της ρόφησης. Η θερμοκρασία, φάνηκε να μην επηρεάζει ιδιαίτερα τα αποτελέσματα (Γράφημα 30). Η ισορροπία επιτυγχάνεται σε – κατά προσέγγιση – 60 min (Γράφημα 28).

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



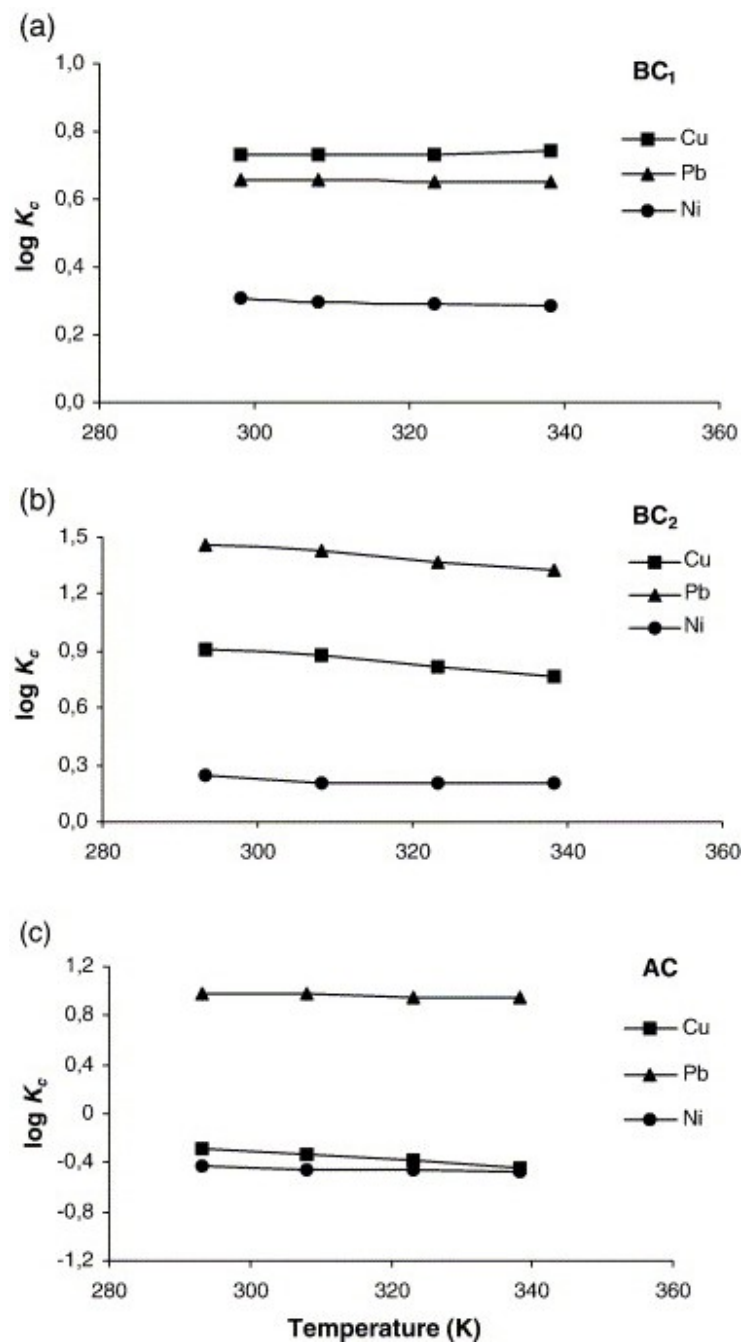
Γράφημα 28. Επίδραση του χρόνου επαφής στη ρόφηση των μετάλλων από τα δύο είδη λιγνίτη και τον ενεργό άνθρακα (Pehlivan E. και Arslan G., 2006)

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



Γράφημα 29. Επίδραση του pH στη ρόφηση των μετάλλων από τα δύο είδη λιγνίτη και τον ενεργό άνθρακα (Pehlivan E. και Arslan G., 2006)

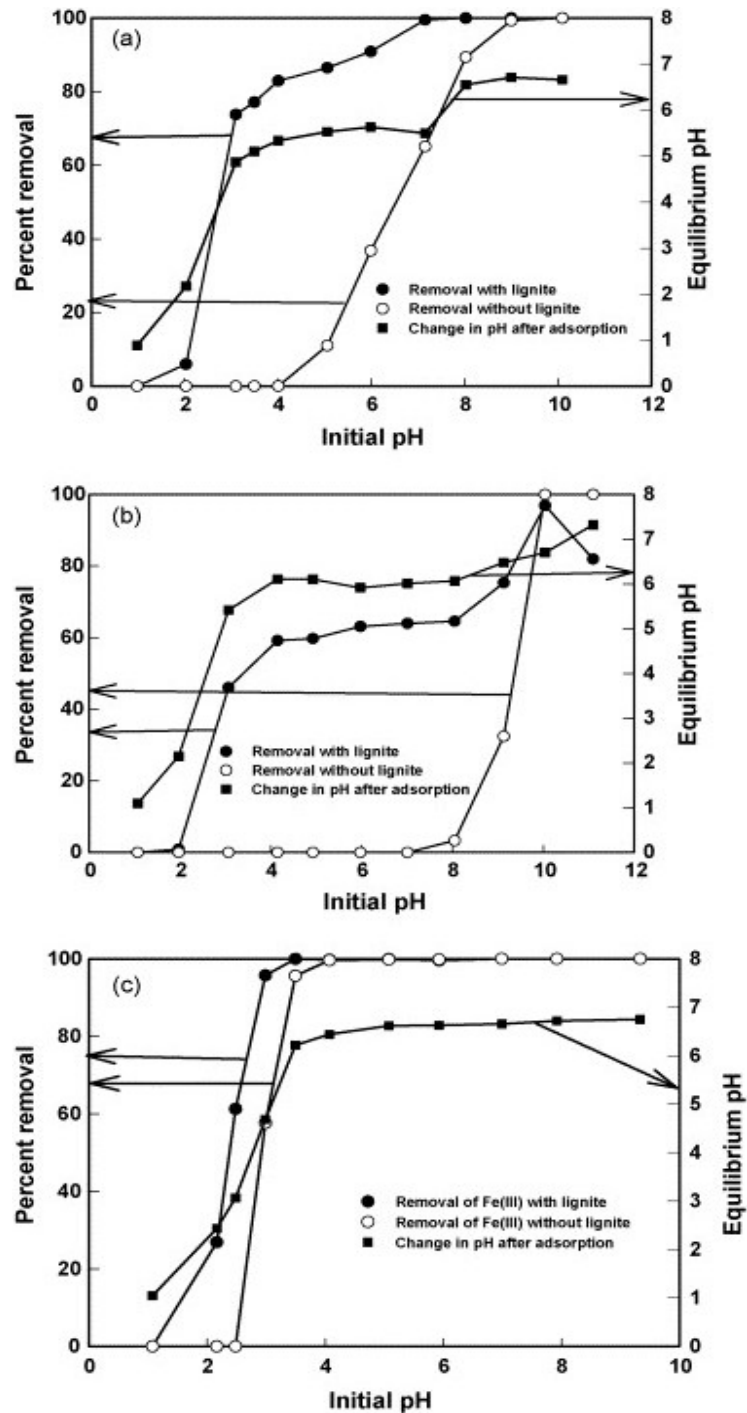
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



Γράφημα 30. Επίδραση της θερμοκρασίας στη ρόφηση των μετάλλων από τα δύο είδη λιγνίτη και τον ενεργό άνθρακα (Pehlivan E. και Arslan G., 2006)

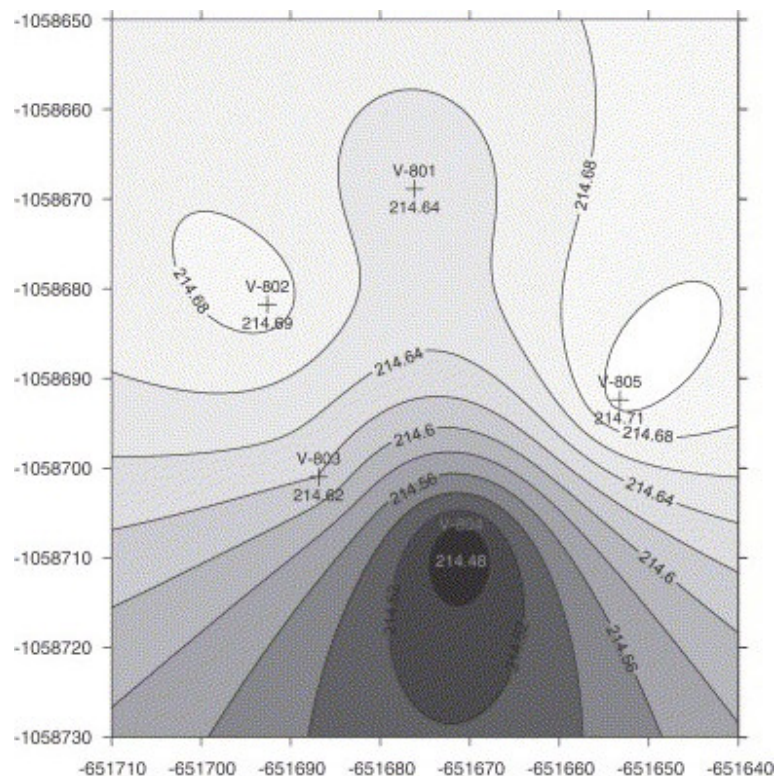
➤ Οι Mohan D. και Chander S. (2006) εξέτασαν τη δυνατότητα προσρόφησης μεταλλικών ιόντων (σιδηρούχα, μαγγάνιο, ψευδάργυρος και ασβέστιο) από όξινα ύδατα αποχετεύσεων ορυχείου σε λιγνίτη και αναζήτησαν τη βέλτιστη τιμή του pH στην οποία η απομάκρυνση επιτυγχάνεται καλύτερα και προέκυψε πως όσο αυξάνεται το pH αυξάνεται

και η προσροφητική ικανότητα (Γράφημα 31). Η ανάκτηση των ιόντων κρίθηκε επιτυχής καθιστώντας τον λιγνίτη ένα αποτελεσματικό και φθηνό (25\$/tn) σε σχέση με τον ενεργό άνθρακα (40\$/lb) προσροφητικό.



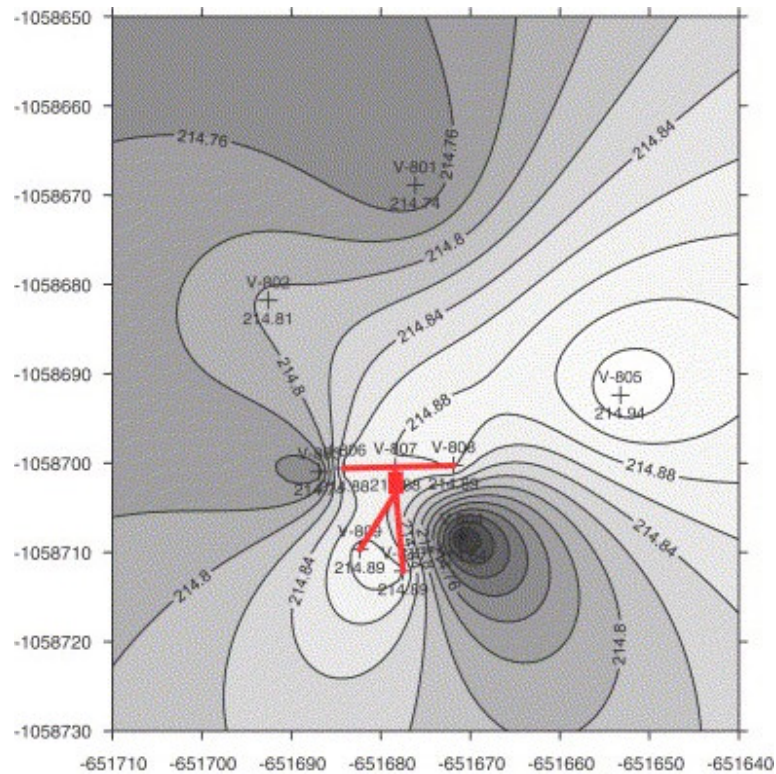
Γράφημα 31. Επίδραση του pH στην προσρόφηση των (a)Fe(II), (b)Mn(II) και (c)Fe(III) στον λιγνίτη (Mohan D. και Chander S., 2006)

➤ Οι Vesela L., Nemecek J., Siglova M. και Kubal M. (2005) 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 κυμαίνεται από 57,3% για τη ναφθαλίνη ως 99,9% για τα νιτρικά και το BTEX.

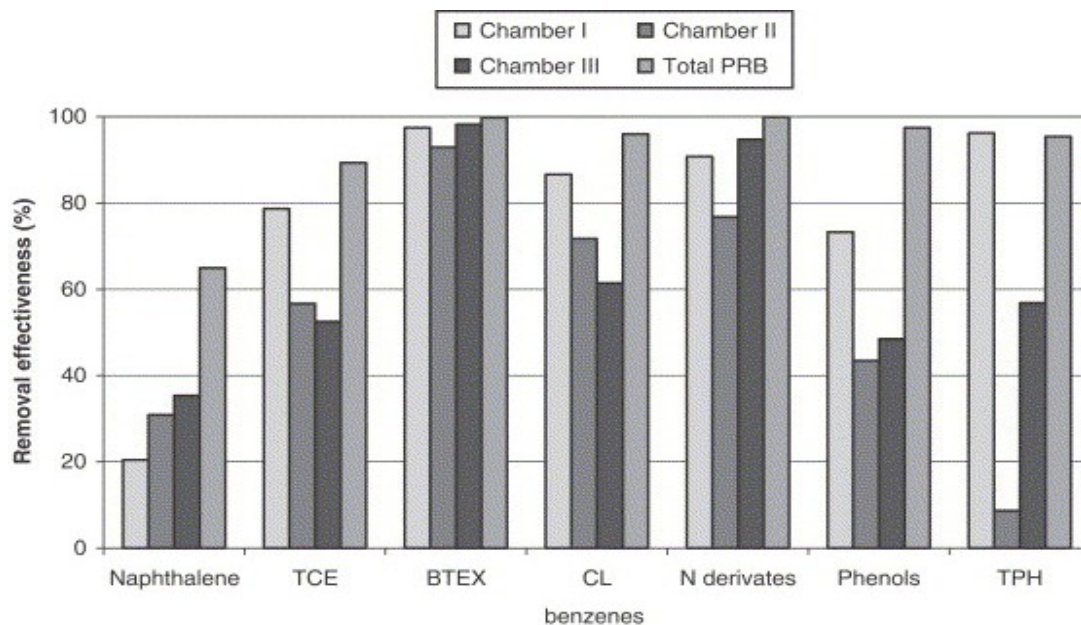


Γράφημα 40. Κατάσταση υπόγειου υδροφορέα πριν την εφαρμογή (Vesela L., Nemecek J., Siglova M. και Kubal M., 2005)

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



Γράφημα 41. Κατάσταση υπόγειου υδροφορέα μετά την εφαρμογή (Vesela L., Nemecek J., Siglova M. και Kubal M., 2005)



Γράφημα 42. Αποτελεσματικότητα απομάκρυνσης των οργανικών ουσιών στα επιμέρους τμήματα της κατασκευής και στο σύνολο της μονάδας PRB (Vesela L., Nemecek J., Siglova M. και Kubal M., 2005)

➤ Οι Hanzlik J., Jehlicka J., Sebek On., Weishauptova Z. και Machovic V. (2003) συνέκριναν την προσροφητική ικανότητα διαφόρων οργανικών υλικών (ανάμεσά τους και ο λιγνίτης) 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 αναλυτικά, όταν η προσροφούμενη ουσία αποτελείται από μίγμα μετάλλων η διαδικασία ήταν πιο αποτελεσματική.

Πίνακας 6. Η σειρά προτίμησης ρύπων των υλικών, που χρησιμοποιήθηκαν ως προσροφητικά (Hanzlik J., Jehlicka J., Sebek On., Weishauptova Z. και Machovic V., 2003)

	Cu>Cd>Ag	Cu>Ag>Cd	Ag>Cu>Cd
Spruce wood	+	—	—
Pine bark	—	+	—
Cork	—	+	—
Peat	—	+	—
Lignite	—	—	+
Leonardite	—	+	—
Fusinite	—	—	+
Bituminous coal	—	—	+
Anthracite	—	—	+
Multisorb™100	+	—	—
Coke	—	—	+
Activated carbon F-400	—	—	+

➤ Οι Saha A.K., Shahani M.J. και Altekar V.A. (1976) μελέτησαν την προσρόφηση του κοβαλτίου στο λιγνίτη με έμφαση στις παραμέτρους του pH, του μεγέθους των σωματιδίων του λιγνίτη, του χρόνου επαφής, της θερμοκρασίας και της αναλογίας προσροφητή/προσροφούμενης ουσίας. Όσον αφορά στο χρόνο, η προσρόφηση σημειώθηκε ταχύτατα τα πρώτα πέντε λεπτά και έφτασε σε ποσοστό 99,1% μέσα σε τριάντα λεπτά, πέραν των οποίων δεν υπήρξε σημαντική βελτίωση. Μικρότερο μέγεθος μορίων προσδίδει καλύτερα αποτελέσματα ενώ η βέλτιστη τιμή του pH κυμαίνεται από 10,5 και πάνω. Αποδείχθηκε πως η προσρόφηση λειτουργεί καλύτερα με μεγαλύτερο λόγο προσροφητή/προσροφούμενης ουσίας, της τάξης του 120, και σε θερμοκρασία 30° C.

➤ Η ίδια ερευνητική ομάδα (Saha A.K., Shahani M.J. και Altekar V.A., 1973) έκανε την αντίστοιχη μελέτη για την προσρόφηση του νικελίου. Όσον αφορά στο χρόνο, η προσρόφηση έφτασε σε ποσοστό πάνω από 90% μέσα σε ένα λεπτό και σε 98-99% στα επόμενα τριάντα πέραν των οποίων δεν υπήρξε σημαντική βελτίωση. Μικρότερο μέγεθος μορίων προσδίδει

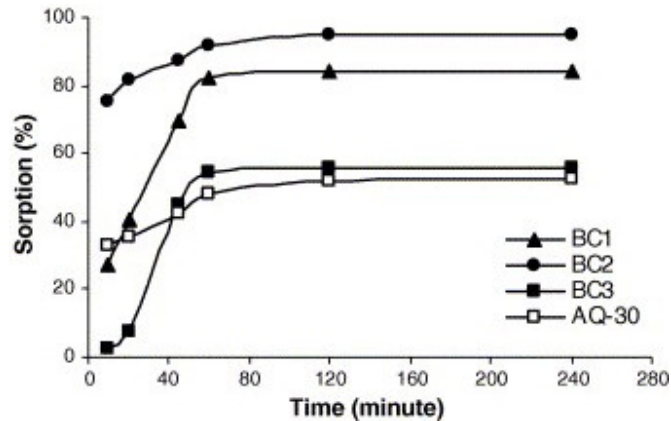
καλύτερα αποτελέσματα, ενώ η βέλτιστη τιμή του pH προέκυψε 12,6. Αποδείχθηκε πως η προσρόφηση λειτουργεί καλύτερα με μεγαλύτερο λόγο προσροφητή/προσροφούμενης ουσίας της τάξης του 26-7 g/g Ni και σε θερμοκρασία 25° C.

➤ Οι Gurses Ah., Bayrakceken S., Doymus K. και Gulaboglu M. (1994) εξέτασαν τη περίπτωση εξαγωγής από υδατικό διάλυμα της ουσίας cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) με προσρόφηση σε λιγνίτη. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν: φρέσκος, χημικά επεξεργασμένος για τη διαλυτοποίηση των ορυκτών και οξειδωμένος, αφού πρώτα επεξεργάστηκε χημικά όπως προηγουμένως. Οι ισόθερμες προσρόφησης μετρήθηκαν πειραματικά στους 21° C και 45° C και βρέθηκε πως η αύξηση της θερμοκρασίας αυξάνει την προσροφητική ικανότητα, ενώ η οξείδωση και η χημική επεξεργασία τη μειώνει.

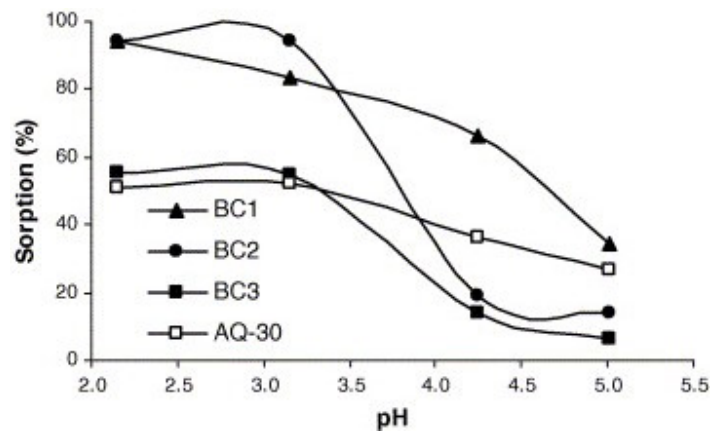
➤ Στην διπλωματική εργασία των Κανάκη Α.-Κατσιμίχα Δ., (2006) μελετήθηκε η προσροφητική ικανότητα ελληνικών λιγνιτών με σκοπό την απομάκρυνση βαρέων και εν δυνάμει τοξικών μετάλλων από υδατικά διαλύματα, που παρασκευάστηκαν στο εργαστήριο. Συγκεκριμένα, επιλέχθηκαν τέσσερα δείγματα λιγνίτη διαφορετικής 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 Πείραμα Α μελετήθηκε η προσρόφηση συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης, στο Πείραμα Β προσδιορίστηκε η επίδραση της διαφορετικής αρχικής συγκέντρωσης του διαλύματος σε ιόντα μετάλλων, ενώ στο Πείραμα Γ 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.

➤ Οι G. Arslan και Er. Pehlivan, (2006) 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 (Γράφημα 36). Τα πειράματα έδειξαν πως η προσρόφηση

ακολουθεί το μοντέλο του Freundlich και η ισορροπία επέρχεται έπειτα από 80 λεπτά (Γράφημα 35). Η θερμοκρασία φαίνεται να επηρεάζει την διεργασία ως εξής: όσο αυξάνεται, μειώνεται η ικανότητα προσρόφησης του ρύπου (Γράφημα 37). Τέλος, διαπιστώθηκε πως η ποσότητα του ρύπου που προσροφάται, αυξάνεται με την αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού (Γράφημα 38).

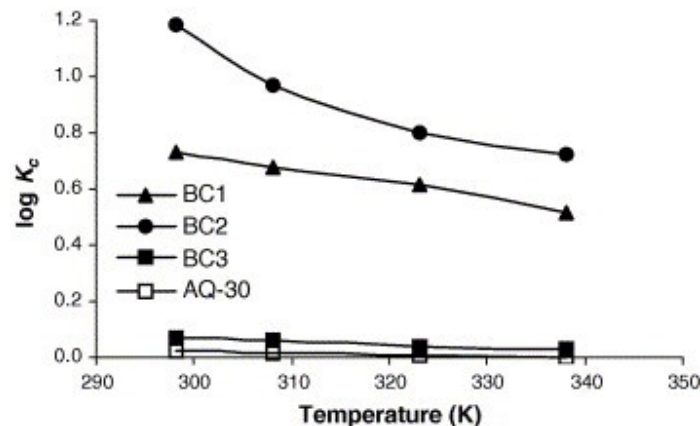


Γράφημα 35. Επίδραση του χρόνου επαφής στην πορεία της προσρόφησης για τους τέσσερις τύπους λιγνίτη (G. Arslan και Er. Pehlivan,, 2006)

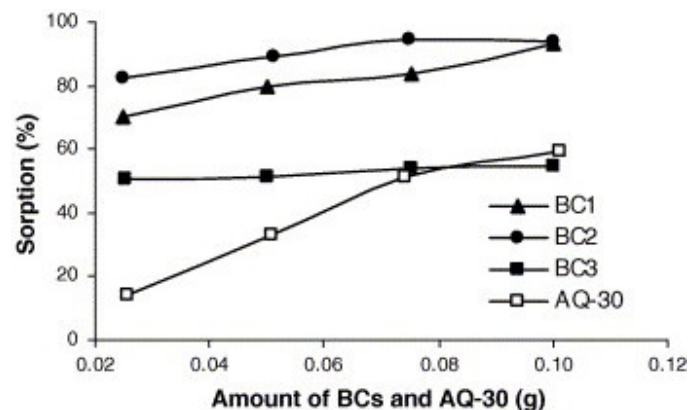


Γράφημα 36. Επίδραση του pH στην πορεία της προσρόφησης για τους τέσσερις τύπους λιγνίτη (G. Arslan και Er. Pehlivan,, 2006)

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



Γράφημα 37. Επίδραση της θερμοκρασίας στην πορεία της προσρόφησης συναρτήσει του λογαρίθμου της σταθεράς K_c για τους τέσσερις τύπους λιγνίτη (G. Arslan και Er. Pehlivan,, 2006)



Γράφημα 38. Επίδραση της ποσότητας του λιγνίτη στην πορεία της προσρόφησης για τους τέσσερις τύπους λιγνίτη (G. Arslan και Er. Pehlivan,, 2006)

➤ Σε μια άλλη μελέτη εξετάστηκε η δυνατότητα χρησιμοποίησης ενός μίγματος λιγνίτη και σιδήρου για τον καθαρισμό όξινων νερών προερχόμενων από το ορυχείο ουρανίου Königstein στη Σαξονία της Γερμανίας από μεταλλικά ιόντα σιδήρου, αλουμίνιου, ψευδάργυρου, ουράνιου και βαρέων μετάλλων με αρκετά ενθαρρυντικά αποτελέσματα (C. Klinger, Ul. Jenk και J. Schreyer).

➤ Οι Komnitsas K., Bartzas G. και Paspaliaris I. (2003) 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.

➤ Τέλος, ο λιγνίτης έχει χρησιμοποιηθεί και για την απομάκρυνση αρσενικού (U.S. Department of Energy, 1995).

Συμπερασματικά, ο λιγνίτης αποτελεί μία πολύ αποδοτική λύση στο πρόβλημα του υψηλού κόστους που παρουσιάζει το πιο διαδεδομένο προσροφητικό υλικό: ο ενεργός άνθρακας. Επιπρόσθετα, όπως διαπιστώθηκε από τις διάφορες μελέτες που παρατίθενται άνωθεν, παρουσιάζει σε αρκετές περιπτώσεις καλύτερα αποτελέσματα από τον ενεργό άνθρακα (H. Polat, M. Molina και M. Polat, 2006), όντας τροποποιημένος ή ακόμα και ακατέργαστος. Πράγματι, ο λιγνίτης χαρακτηρίζεται από υψηλό πορώδες, ικανοποιητική απορροφητικότητα και σχετικά μεγάλη συγγένεια-έλξη με τους οργανικούς ρύπους.

Όλοι αυτοί οι λόγοι τον καθιστούν ένα πολλά υποσχόμενο προσροφητικό υλικό και, ως εκ τούτου, η παρούσα διπλωματική εργασία διερευνά περαιτέρω την προσροφητική του ικανότητα.

4 ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

4.1 Γενικά

Η *προσρόφηση* (adsorption) μιας ουσίας γίνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης σε μια διεπιφάνεια υγρού-στερεού ή αέριου-στερεού. Η χημική ουσία που συγκεντρώνεται ή προσροφάται στη διεπιφάνεια, ονομάζεται *προσροφούμενη ουσία* (adsorbate) και το στερεό στην επιφάνεια του οποίου γίνεται η προσρόφηση προσροφητικό υλικό ή *προσροφητής* (adsorbent).

Η *απορρόφηση* (absorption) αντίθετα είναι μια διεργασία κατά την οποία τα μόρια ή άτομα από μια φάση διεισδύουν σχεδόν ομοιόμορφα ανάμεσα στα μόρια μιας άλλης φάσης, για να σχηματίσουν ένα διάλυμα με τη φάση αυτή.

Ο όρος *ρόφηση* (sorption), που περιλαμβάνει και τους δύο ορισμούς της προσρόφησης και της απορρόφησης, είναι ο γενικός όρος για τη διεργασία κατά την οποία ένα συστατικό κινείται από μία φάση για να συγκεντρωθεί σε μία άλλη (Λέκκας, 2005).

4.2 Τύποι Προσροφητών

Οι συνηθέστεροι προσροφητές είναι διάφορα οξείδια μετάλλων (π.χ. οξείδια αργιλίου και σιδήρου), ρητίνες, το έδαφος και ο ενεργός άνθρακας (activated active carbon), που είναι το πλέον χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό στην επεξεργασία νερού και υγρών αποβλήτων και μπορεί να παραχθεί από σχεδόν κάθε ανθρακούχο υλικό (ξύλο, λιγνίτη, διάφορα είδη ορυκτών ανθράκων, διάφορα κλάσματα πετρελαίου, γεωργικά παραπροϊόντα κ.ά.) (Διαμαντόπουλος, 2005).

4.3 Χαρακτηριστικά Προσροφητών

Η προσροφητική ικανότητα ενός υλικού σε σχέση με μια δεδομένη ένωση εξαρτάται (Λέκκας, 2005):

- Από την ανεπτυγμένη επιφάνεια του υλικού: φυσικά προσροφητικά υλικά, όπως άργιλος, ζεόλιθοι κλπ., έχουν μικρές ανεπτυγμένες επιφάνειες 50-200 m²/g και η προσροφητική ικανότητά τους είναι μικρή, παρά το γεγονός ότι παίζουν σημαντικό ρόλο στο φυσικό μας περιβάλλον. Βιομηχανικά προσροφητικά έχουν επιφάνειες τουλάχιστον 300 m²/g και ο καλής ποιότητας ενεργός άνθρακας μπορεί να έχει 1000-1500 m²/g.

- Από τη συγκέντρωση της οργανικής ουσίας στο διάλυμα.
- Από τα υδροδυναμικά χαρακτηριστικά της ανταλλαγής (σχετική ταχύτητα, συχνότητα επαφής).
- Από την ενέργεια του δεσμού, δηλαδή από την προτίμηση (συγγένεια) της επιφάνειας για την οργανική ένωση.

4.4 Εφαρμογές Προσρόφησης

Κάποιες από τις εφαρμογές της προσρόφησης είναι (Διαμαντόπουλος, 2005):

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

4.5 Τύποι Προσροφημάτων

Η προσρόφηση χρησιμοποιείται για την αφαίρεση χημικών ενώσεων από το νερό. Τέτοια είναι τα οργανικά παραπροϊόντα της απολύμανσης, τα συνθετικά οργανικά, τα φυτοφάρμακα και γενικώς τα διαλυμένα οργανικά, που είναι δυνατόν να υπάρχουν στο νερό (Λέκκας, 2005).

4.6 Βασικές Αρχές Προσρόφησης

Η προσρόφηση μορίων μπορεί να παρασταθεί με μία χημική αντίδραση (Λέκκας, 2005):



όπου,

A, το προσροφούμενη ουσία

B, ο προσροφητής

AB, η ένωση προσρόφησης

Οι διεργασίες της ρόφησης είναι δυνατόν να προκαλούνται είτε από το προσροφητικό υλικό ή από τον υφιστάμενο ρύπο. Στην πρώτη περίπτωση ανήκει η προσρόφηση ιδιαίτερα πολωμένων ή ιονισμένων ρύπων σε αργιλώδη εδάφη, ενώ στη δεύτερη ανήκει η προσρόφηση υδρόφοβων ουσιών σε εδαφικά σωματίδια. Διάφοροι μηχανισμοί μέσω των οποίων λαμβάνει χώρα η προσρόφηση είναι (Γιδαράκος-Αϊβαλιώτη, 2005):

- Η αλληλεπίδραση μεταξύ ιόντων και διπλής ηλεκτρικής στοιβάδας στην επιφάνεια φυσικών στερεών, που βρίσκονται σε υδατικά διαλύματα.
- Η ανταλλαγή ιόντων.
- Η αλληλεπίδραση ιόντος-διπόλου για την περίπτωση ιονισμένης στερεής επιφάνειας με μη ιονισμένη προσροφούμενη ουσία.
- Ο δεσμός υδρογόνου (δεν είναι ιδιαίτερα σημαντικός για υδρόφοβους ρύπους).
- Η υδρόφοβη αλληλεπίδραση μεταξύ προσροφητικού υλικού και προσροφούμενης ουσίας (αποτελεί το σημαντικότερο μηχανισμό για υδρόφοβους οργανικούς ρύπους του υπεδάφους).

Η προσρόφηση είναι δυνατόν να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες (Γιδαράκος-Αϊβαλιώτη, 2005):

- Προσρόφηση ανταλλαγής: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση ελκτικών ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ αυτής και των φορτισμένων σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.
- Φυσική προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην επίδραση δυνάμεων Van der Waals ή παρόμοιων δυνάμεων μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

- Χημική προσρόφηση: η συσσώρευση της χημικής ουσίας οφείλεται στην δημιουργία χημικών δεσμών μεταξύ αυτής και των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού.

Η διαφορά μεταξύ της φυσικής και της χημικής προσρόφησης δεν είναι σαφέστατα ξεκαθαρισμένη. Στην πρώτη είναι σχετικά ασαφές ποιο συστατικό προσροφάται και σε ποια θέση του προσροφητικού, οι δυνάμεις συγκράτησης και η ενέργεια είναι ασθενέστερες και η διεργασία είναι περισσότερο αντιστρεπτή. Στη χημειορρόφηση η έλξη μεταξύ προσροφημένης ουσίας και προσροφητικού υλικού πλησιάζει την έλξη των ομοιοπολικών δεσμών με μικρότερο μήκος και μεγαλύτερη ενέργεια δεσμού (Μήτρακας, 2001).

Η φυσική προσρόφηση παρατηρείται περισσότερο στις χαμηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια προσρόφησης, ενώ η χημική προσρόφηση παρατηρείται στις υψηλές θερμοκρασίες και χαρακτηρίζεται από υψηλές ενέργειες προσρόφησης.

Η διαλυτότητα μιας ουσίας είναι πολύ σημαντικός παράγων για την προσρόφησης της στην διεπιφάνεια υγρού στερεού. Εάν δεν έχει χημική συμβατότητα το διαλυμένο μόριο με το νερό, θα κινηθεί προς τη στερεά φάση. Επομένως οι υδρόφοβες ουσίες προσροφώνται ευκολότερα από τα υδατικά διαλύματα, σε αντίθεση με τις υδρόφιλες, που προσροφώνται δυσκολότερα.

Στην περίπτωση των μορίων, που έχουν μια υδρόφιλη ομάδα και μια υδρόφοβη, όπως γίνεται π.χ. με τα θειωμένα αλκυλοβενζόλια, παρατηρείται το φαινόμενο της προσρόφησης του υδρόφοβου τμήματος του μορίου, ενώ το υδρόφιλο εκτείνεται στο νερό (Λέκκας, 2005).

4.7 Εξισώσεις Ισόθερμης Προσρόφησης

Ανεξάρτητα από τη γνώση των ενώσεων που είναι δυνατό να προσροφηθούν, είναι χρήσιμο να πραγματοποιηθεί μια σειρά δοκιμών για να προσδιοριστεί η ικανότητα εφαρμογής της προσρόφησης στον καθαρισμό ύδατος προερχόμενου από συγκεκριμένη τοποθεσία. Η δοκιμή ισόθερμης προσρόφησης υγρής φάσης αποτελεί τη βασική πρωταρχική μέθοδο αξιολόγησης της προσρόφησης και αποτελέσματα ισόθερμων πειραμάτων είναι ευρέως διαθέσιμα ως πληροφορίες αναφοράς. Η ισόθερμη καμπύλη προσρόφησης προκύπτει από σειρά πειραμάτων στα οποία σταθερή ποσότητα δείγματος νερού έρχεται σε επαφή με μεταβαλλόμενες

ποσότητες άνθρακα. Ο άνθρακας κονιορτοποιείται για να μειωθεί ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία. Για νερά με ίχνη ρύπων είναι κρίσιμη η επίτευξη ισορροπίας ανάμεσα στη διαλυτή και στην προσροφημένη κατάσταση, επειδή μικρές διαφορές διευρύνουν τα λάθη στα τελικά συμπεράσματα.

Είναι αυτονόητο ότι το σπουδαιότερο χαρακτηριστικό ενός προσροφητικού υλικού είναι η ποσότητα προσροφημένης ουσίας που μπορεί να συγκρατήσει. Η ισορροπία σε σταθερή θερμοκρασία, η οποία συσχετίζει την ποσότητα του προσροφούμενου, μάζα ή γραμμομόρια ανά μονάδα βάρους προσροφητικού q_e και τη συγκέντρωση ισορροπίας C_e της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, καλείται *ισόθερμη προσρόφησης* (Μήτρακας, 2001).

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

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

Οι πλέον χρησιμοποιούμενες ισόθερμες είναι οι ισόθερμες Freundlich, Langmuir και η Γραμμική. Η πρώτη περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση σε απόσταση από την πηγή, όπου η συγκέντρωση του ρύπου είναι μειωμένη, η δεύτερη την προσρόφηση στην πηγή ή κοντά σε αυτή, όπου οι συγκεντρώσεις είναι υψηλές. Τέλος, η τρίτη είναι σχετικά απλή και ισχύει για ενώσεις διαλυμένες σε συγκέντρωση μικρότερη από το μισό της διαλυτότητάς τους.

4.7.1 Γραμμική ισόθερμη

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

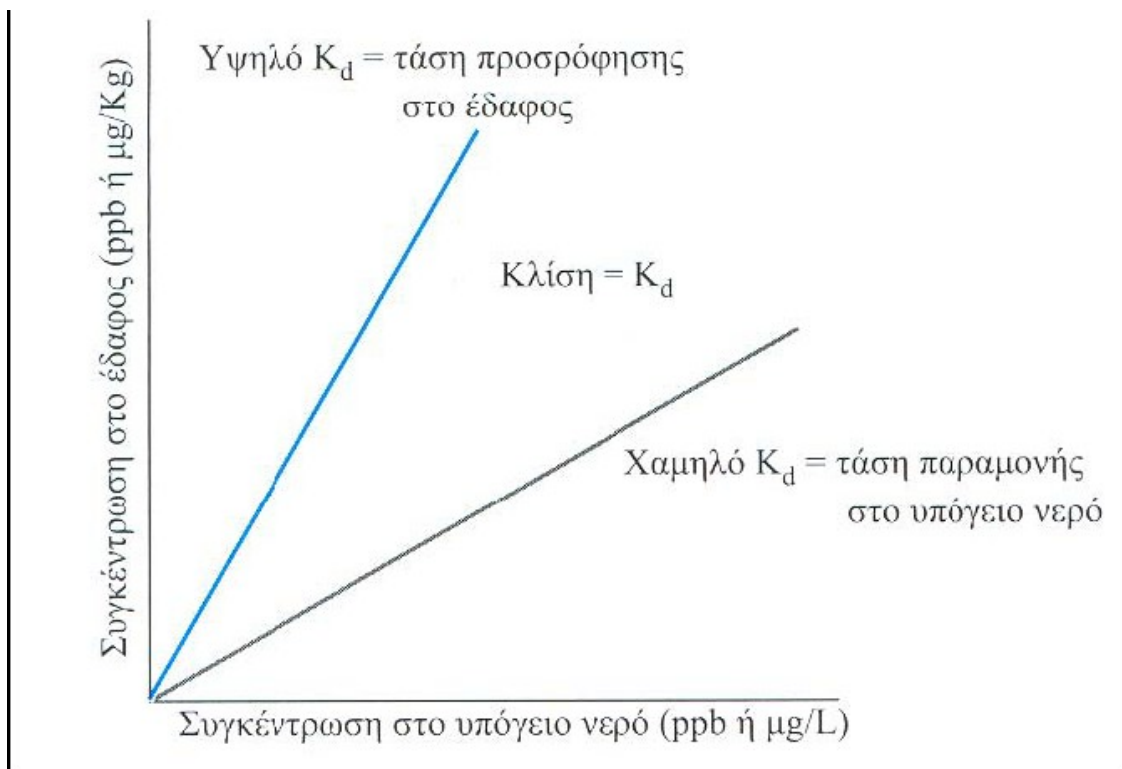
$$q_e = K_d \cdot C_e \quad [1]$$

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

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

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

Ο συντελεστής γραμμικής προσρόφησης K_d αντιστοιχεί στην κλίση της ευθείας που αποτελεί την γραφική παράσταση της γραμμικής ισόθερμης. Γραμμική ισόθερμη, λοιπόν, με έντονη κλίση δείχνει πως η εξεταζόμενη ουσία παρουσιάζει μεγάλη τάση προσρόφησης στο εκάστοτε προσροφητικό υλικό και έχει μεγάλη τιμή K_d , ενώ μικρή κλίση υποδηλώνει μικρό K_d και δείχνει ότι η ουσία έχει τάση να παραμένει στην διαλυμένη φάση (Γιδαράκος-Αϊβαλιώτη, 2005).



Γράφημα 39. Παράδειγμα κατανομής δύο διαφορετικών ουσιών στο υπέδαφος ανάλογα με την τιμή του συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d .

4.7.2 Ισόθερμη Freundlich

Η ισόθερμη Freundlich είναι η συχνότερα χρησιμοποιούμενη ισόθερμη σε εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος και δίνεται από την σχέση:

$$q_e = KC_e^{1/n} \quad [2]$$

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

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

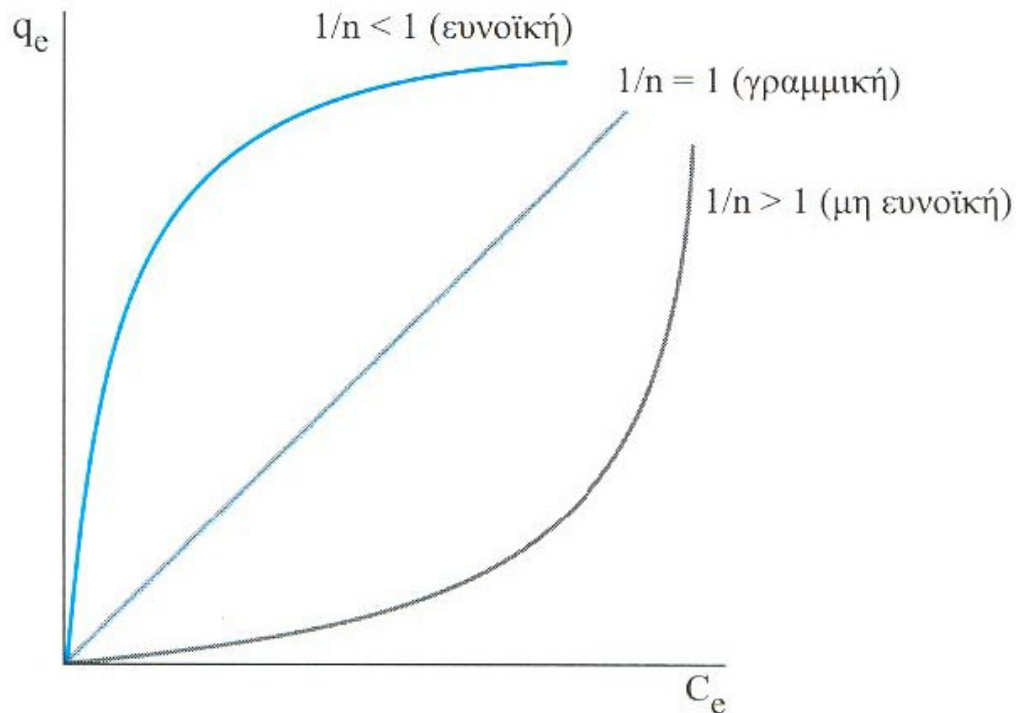
K_F = ο συντελεστής κατανομής της ισόθερμης Freundlich (αποτελεί ένδειξη της μέγιστης ποσότητας που δύναται να προσροφηθεί [(M/M)(M/L³)^{-1/n}]

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

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

- Αν 1/n → 0, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή
- Αν 1/n = 1, η ισόθερμη είναι γραμμική (στην περίπτωση αυτή το K ταυτίζεται με τον συντελεστή γραμμικής προσρόφησης K_d)
- Αν 1/n < 1, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή
- Αν 1/n > 1, η ισόθερμη είναι μη ευνοϊκή

Στις περισσότερες εφαρμογές μηχανικής περιβάλλοντος, που σχετίζονται με προβλήματα εξυγίανσης εδαφών και υπογείων υδάτων, η ισόθερμη είναι ευνοϊκή (1/n < 1) ή γραμμική (1/n = 1).



Γράφημα 40. Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την παράμετρο $1/n$

Η γραμμική μορφή της ισόθερμης Freundlich παράγεται με λογαρίθμηση της προηγούμενης εξίσωσης :

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad [3]$$

Οι όροι K και $1/n$ μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή της ευθείας των ελαχίστων τετραγώνων, που προκύπτει από πειραματικά δεδομένα προσρόφησης σε συνδυασμό με την παραπάνω εξίσωση (Γιδαράκος-Αϊβαλιώτη, 2005).

4.7.3 Ισόθερμη Langmuir

Το μοντέλο Langmuir περιγράφει την προσρόφηση μιας συγκεκριμένης ουσίας από την υγρή στη στερεή φάση. Συγκεκριμένα, η συγκέντρωση στο προσροφητικό υλικό αυξάνεται μέχρι και ένα συγκεκριμένο επίπεδο, όπου

και επέρχεται ο κορεσμός του. Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο είναι η ακόλουθη:

$$q_e = \frac{QbC_e}{1+bC_e} \quad [4]$$

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

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

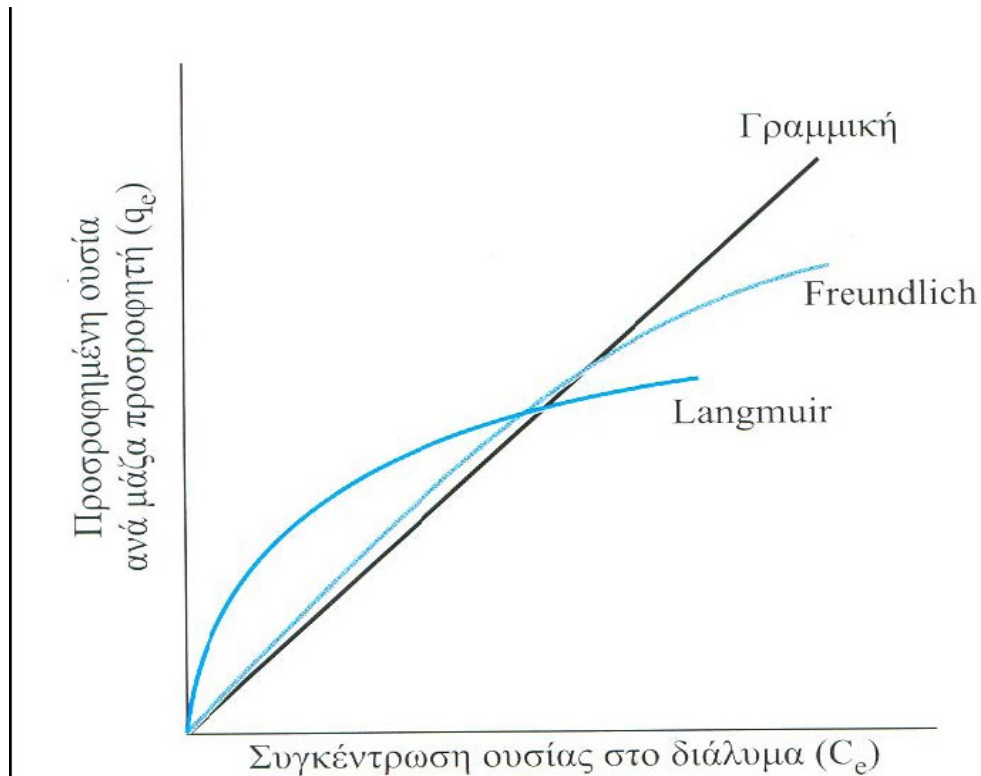
Q = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir [M/M]

b = παράμετρος της ισόθερμης Langmuir [L³/M]

Η εξίσωση που περιγράφει το μοντέλο Langmuir είναι δυνατό να γίνει γραμμική με αντιστροφή της προηγούμενης εξίσωσης και διαχωρισμό των μεταβλητών. Με τον τρόπο αυτό προκύπτει η εξής εξίσωση:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{bQ} + \frac{C_e}{Q} \quad [5]$$

Ο υπολογισμός των παραμέτρων b και Q επιτυγχάνεται με γραμμική παλινδρόμηση. Ο όρος $1/Q$ είναι η κλίση της ευθείας που προκύπτει, ενώ ο όρος $1/bQ$ είναι η τομή της ευθείας με τον άξονα y (Γιδαράκος-Αϊβαλιώτη, 2005).



Γράφημα 41. Συγκεντρωτικό γράφημα των τριών ισόθερμων

4.8 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 υλικού 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 ανηγμένες συγκεντρώσεις τους. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι οι ισόθερμες προσρόφησης, που μπορούν να προσδιοριστούν για ένα ετερογενές μίγμα ενώσεων, περιλαμβάνουν τον ολικό οργανικό άνθρακα (TOC), το διαλυτό οργανικό άνθρακα (DOC), το χημικά απαιτούμενο οξυγόνο (COD), τις διαλυτές αλογονομένες οργανικές ενώσεις (Dissolved Organic Halogen, DOH), την απορρόφηση της υπεριώδους ακτινοβολίας (UV) και τον φθορισμό (Snoeyink and Summers, 1999) (Metcalf & Eddy, 2003).

4.9 Κινητική της Προσρόφησης

Η απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων με προσρόφηση σε πορώδη προσροφητή ακολουθεί ορισμένα στάδια (Λέκκας, 2005):

- Μεταφορά των προσροφημένων μορίων από το διάλυμα στην επιφάνεια του προσροφητή
- Μεταφορά των προσροφημένων μορίων δια μέσου του λεπτού στρώματος του υγρού, που περιβάλλει την επιφάνεια του προσροφητή
- Διάχυση δια μέσου των πόρων, όταν το προσροφητικό υλικό είναι πορώδες
- Προσρόφηση των μορίων από την ενεργή επιφάνεια, δημιουργία του δεσμού προσρόφησης

Το πρώτο και το τέταρτο στάδιο είναι πολύ γρήγορα. Το δεύτερο ή το τρίτο είναι περιοριστικό στάδιο. Το μέγεθος του στρώματος του υγρού, που είναι προσκολλημένο στην επιφάνεια, εξαρτάται από το καθεστώς ροής. Η διάχυση διαμέσου των πόρων εξαρτάται τόσο από το μέγεθος των πόρων, όσο και από το μέγεθος των μορίων.

Η ισορροπία, που περιγράφουν οι ισόθερμες, δεν επιτυγχάνεται πάντα στις συσκευές προσρόφησης. Αυτό συμβαίνει γιατί οι ισόθερμες αντιπροσωπεύουν το μέγιστο βαθμό της προσροφητικής ικανότητας του ενεργού άνθρακα. Η επίτευξη, όμως, της ισορροπίας απαιτεί ένα μεγάλο χρονικό διάστημα. Έτσι, για έναν πλήρη σχεδιασμό ενός συστήματος προσρόφησης απαιτείται η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης. Η αργή κινητική είναι αποτέλεσμα των κινητικών μηχανισμών μεταφοράς των μορίων της ουσίας στο στερεό, καθώς και της πορώδους δομής του προσροφητικού μέσου. Τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας διαχέονται από το νερό πρώτα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, και στη συνέχεια μέσα στους πόρους. Η ταχύτητα διάχυσης εξαρτάται από τις ρευστοδυναμικές συνθήκες, το μέγεθος των πόρων καθώς και το μέγεθος των μορίων της προσροφούμενης ουσίας. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να υπάρχει μια κλίμακα ρυθμών διάχυσης. Η προσρόφηση στα αρχικά στάδια προχωρά γρήγορα, ενώ στα τελικά στάδια, λόγω της παρεμποδισμένης διάχυσης στους μικροπόρους, προχωράει αργά (Διαμαντόπουλος, 2005).

Η ποσότητα του προσροφήματος που έχει προσροφηθεί στο προσροφητικό υλικό μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} V \quad [6]$$

Όπου C_0 : η αρχική συγκέντρωση υγρής φάσης (mg L^{-1})

C_t : η συγκέντρωση υγρής φάσης του προσροφήματος σε χρόνο t (mg L^{-1})

m : η μάζα του ξηρού προσροφητικού (kg)

V : ο όγκος του υδατικού διαλύματος που περιέχει το προσρόφημα (L)

Για την επεξήγηση των δεδομένων των κινητικών πειραμάτων διαλείποντος έργου μπορούν να χρησιμοποιηθούν τρία διαφορετικά κινητικά μοντέλα.

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

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad [7]$$

Όπου k_1 : η σταθερά ρυθμού ψευδο – πρώτης τάξης (hours^{-1})

q_e : η μάζα προσροφήματος που προσροφάται σε ισορροπία ανά μάζα προσροφητικού (mg g^{-1})

q_t : η μάζα προσροφήματος που προσροφάται σε χρόνο t ανά μάζα προσροφητικού (mg g^{-1})

Ολοκληρώνοντας την Εξίσωση 7 για τις οριακές συνθήκες από $t=0$ ως $t=t$ και από $q_t=0$ ως $q_t=q_t$ προκύπτει (Shawabkeh and Tununji, 2003; Al-Qodah et al., 2007; Daifullah and Girgis, 2003):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad [8]$$

Η τιμή της σταθεράς k_1 μπορεί να προκύψει με τη χάραξη της γραφικής παράστασης $\ln(q_e - q_t)$ ως προς t .

Το δεύτερο κινητικό μοντέλο που χρησιμοποιήθηκε είναι της ‘ψευδο – δεύτερης τάξης’, το οποίο μπορεί να εκφραστεί από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad [9]$$

Όπου k_2 : η σταθερά ρυθμού ψευδο – δεύτερης τάξης ($\text{g mg}^{-1} \text{ hours}^{-1}$)

Ολοκληρώνοντας την Εξίσωση 9 για τις οριακές συνθήκες από $t=0$ ως $t=t$ και από $q_t=0$ ως $q_t=q_t$ προκύπτει (Al-Qodah et al., 2007; Tsai et al., 2005; 2006):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + k_2 t \quad [10]$$

Η εξίσωση 10 μπορεί να επαναδιατυπωθεί ώστε να αποκτήσει γραμμική μορφή:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{1}{q_e} t \quad [11]$$

Η τιμή της σταθεράς k_2 μπορεί να προκύψει 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):

$$q_t = x_1 + k_p t^{1/2} \quad [12]$$

Όπου x_1 : 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 της σταθεράς k_p μπορεί να προκύψει με τη χάραξη της γραφικής παράστασης q_t ως προς $t^{1/2}$.

5 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

5.1 Ρύποι

Όπως προαναφέρθηκε, οι ρύποι, που εξετάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία, ως προς τη δυνατότητα προσρόφησής 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%)
- μεθυλοτριτοβουτυλαιθέρας (MtBE) (Riedel-de Haen, καθαρότητα: 99%)

Οι συγκεκριμένοι ρύποι επιλέχθηκαν, όντας 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.

5.2 Προσροφητικό Υλικό

5.2.1 Προετοιμασία Προσροφητικού Υλικού

Ο λιγνίτης, που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, προέρχεται από το λιγνιτικό κοίτασμα της περιοχής της Αχλάδας στο νομό Φλώρινας. Συγκεκριμένα, από τα λιγνιτικά πεδία της ΔΕΗ που βρίσκονται εκεί. Το λιγνιτικό κοίτασμα της Αχλάδας αποτελείται από αλληπάλλληλα 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 και στη συνέχεια το κλάσμα με διάμετρο σωματιδίων μικρότερη των 125 μm διαχωρίστηκε με

κατάλληλο κόσκινο. Τέλος, το δείγμα που προέκυψε από την κοσκίνιση αποθηκεύτηκε σε κλειστά πλαστικά μπουκάλια προς αποφυγή προσρόφησης υγρασίας.

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-Emmet-Teller). Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Συνήθως γίνεται μέτρηση του ποσού του αζώτου, το οποίο σε κατάσταση ισορροπίας είναι προσροφημένο στην στερεή επιφάνεια. Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στο κανονικό σημείο βρασμού του αζώτου (-195,8° 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:

$$\frac{P}{V_n(P_o - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_o} \quad [13]$$

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

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

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

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

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

$$S_{BET} = V_m n_a a_m / m V_L \quad [14]$$

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 χημειορρόφησης και σε περιπτώσεις ηλεκτροστατικής έλξης, καθότι το άζωτο είναι δυνατό να προσροφάται φυσικά σε ένα πολύ μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας του στερεού, ενώ σε ορισμένες μόνο περιοχές της να ενεργοποιούνται τα ενεργά κέντρα για τη χημειορρόφηση 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 $11,40 \text{ m}^2/\text{gr}$.

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, πρωτόζωων και διαφόρων άλλων μονοκύτταρων ή μη οργανισμών.

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

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

Στην περίπτωση μέτρησης του πορώδους εντός στερεών σωματιδίων, διάφορες μέθοδοι έχουν αναπτυχθεί με πιο γνωστή αυτή της απορρόφησης αερίου αζώτου (Nitrogen Gas Adsorption), η οποία και 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 Πίνακα 7 μαζί με τα αποτελέσματα από τις μετρήσεις της ειδικής επιφάνειας (S_{BET}).

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

Πίνακας 7. Ειδική επιφάνεια και κατανομή εσωτερικών πόρων των προσροφητικών υλικών.

	Όγκος μικροπόρων (cc/gr)	Όγκος μεσοπόρων (cc/gr)	Επιφάνεια μικροπόρων (m ² /gr)	Εξωτερική επιφάνεια (επιφάνεια μεσοπόρων) (m ² /gr)	Ολική ειδική επιφάνεια S _{BET} (m ² /gr)	Ολικός όγκος πόρων (cc/gr)	Μέση διάμετρος πόρων (Å)
Λιγνίτης	0,000872	0,0147	2,38	9,02	11,40	0,02	54,78

Πίνακας 8. Ποσοστά συμμετοχής μικροπόρων και μεσοπόρων στον ολικό όγκο πόρων και στην ολική επιφάνεια πόρων.

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

Στον Πίνακα 8 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 ακτινών X (x-Ray Fluorescence Spectroscopy).

Πίνακας 9. Χημική σύσταση λιγνίτη που χρησιμοποιήθηκε

SiO ₂ (%)	55,58
Al ₂ O ₃ (%)	13,47
Fe ₂ O ₃ (%)	12,06
CaO (%)	5,10
K ₂ O (%)	4,46
MgO (%)	3,24
SO ₃ (%)	2,55

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

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 10. Χημική σύσταση λιγνιτών άλλων περιοχών

	Soma, Τουρκία	Martin Lake, Texas
SiO₂ (%)	33,4	32,1
Al₂O₃ (%)	16,1	13,4
Fe₂O₃ (%)	6,0	18,8
CaO (%)	33,8	17,2
K₂O (%)	0,7	0,23
MgO (%)	6,1	1,81
SO₃ (%)	2,8	
Na₂O (%)	1,1	0,28
TiO₂ (%)		1,30
MnO (%)		1,81
SrO (%)		0,26
BaO (%)		0,14

Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης με τη χημική σύσταση του λιγνίτη στις περιοχές της Τουρκίας και του Τέξας, φαίνεται μια υπολογίσιμη διαφοροποίηση ανάμεσά τους. Το φαινόμενο αυτό μπορεί να εξηγηθεί από το γεγονός πως η δημιουργία του λιγνίτη ακολούθησε διαφορετικές πορείες σε κάθε περιοχή. Σε κάποιες περιοχές ο βαθμός της

ενανθράκωσης είναι μεγαλύτερος, ενώ διαφέρουν και οι γεωλογικές περίοδοι κατά τις οποίες δημιουργήθηκε ο λιγνίτης.

5.2.5 Ορυκτολογική Ανάλυση

Η ορυκτολογική ανάλυση του λιγνίτη πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, με χρήση περιθλασιμετρίας ακτίνων- x (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.

Πίνακας 11. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης

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

5.2.7 Προσδιορισμός ΡΗ

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 900o 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, είναι να διαπιστωθεί η ικανότητα προσρόφησης των προαναφερθέντων πετρελαϊκών ρύπων (BTEX και MtBE) 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 ενός υλικού, είναι δυνατό να εκτιμηθούν και άλλες παράμετροι όπως ο χρόνος επίτευξης ισορροπίας, η ιδανική ποσότητα προσροφητικού, η μέγιστη προσροφημένη ουσία για καθορισμένη συγκέντρωση προσροφητικού και η κατανομή της προσροφηθείσας ουσίας μεταξύ προσροφημένης και διαλυμένης φάσης.

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 υπερκάθαρο 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 ppm.

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 του λιγνίτη. Επιπρόσθετα, δίνεται η δυνατότητα να προσδιοριστεί το κινητικό μοντέλο, που ακολουθεί η προσρόφηση και η θερμοκρασία στην οποία επιτυγχάνονται καλύτερα αποτελέσματα.

Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν έξι πειράματα κινητικής, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (15° C, 20° C και 25° C) καθώς 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.

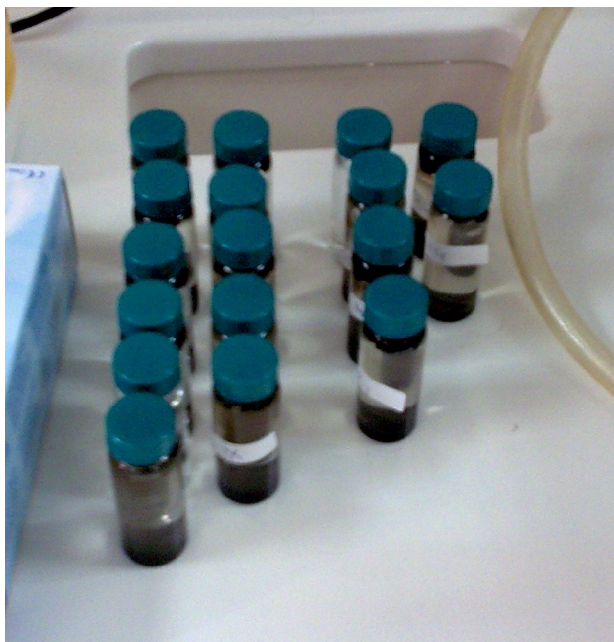
Η προσρόφηση έλαβε χώρα σε γυάλινα δοχεία χωρητικότητας 40 mL. Σε καθένα από αυτά τοποθετήθηκε 1gr λιγνίτη και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Τα μπουκαλάκια πληρώθηκαν μέχρι το χείλος με το υδατικό διάλυμα και κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά τους καπάκια. Κατόπιν, τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες, οι οποίοι τοποθετήθηκαν σε θερμοστατικό θάλαμο στην εκάστοτε θερμοκρασία, παραμένοντας εκεί για προκαθορισμένα χρονικά διαστήματα, από 0,5 ως 32 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 ΒΤΕΧ και ΜtΒΕ 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.

Συνολικά, πραγματοποιήθηκαν έξι πειράματα ισορροπίας, σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (15° C, 20° C και 25° C) 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 γυάλινα δοχεία χωρητικότητας 40 mL. Σε κάθε πείραμα τοποθετήθηκαν 0,5, 1, 1,5, 2,5 και 3gr λιγνίτη σε πέντε 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, 8-9 ωρών.



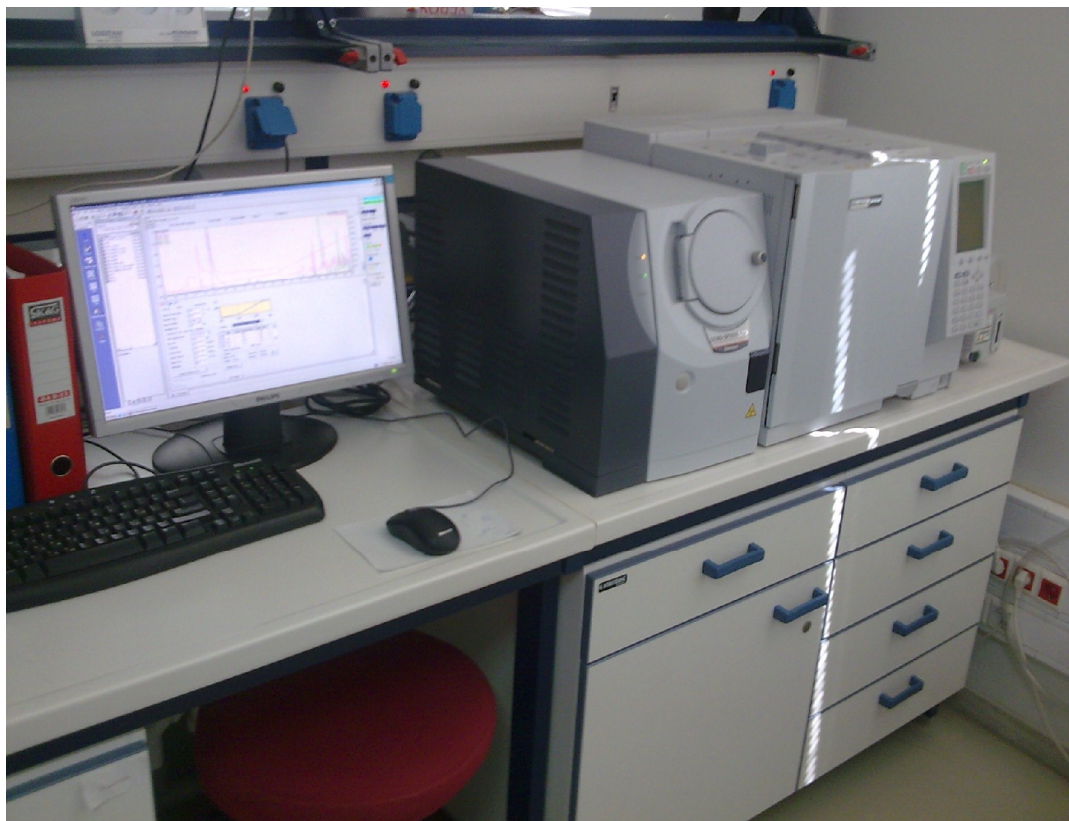
Εικόνα 9. Δοχεία στα οποία έλαβε χώρα η προσρόφηση

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. Στην συνέχεια με τη βοήθεια σύριγγας, λαμβανόταν μέρος της υπερκείμενης υγρής φάσης από το κάθε δείγμα-μπουκάλι και μέσω διήθησης με χρήση φίλτρου 0.45μm, συλλέγονταν 2 ml στα ειδικά δειγματοληπτικά φιαλίδια. Τα δειγματοληπτικά φιαλίδια, αφού γέμιζαν πλήρως, κλείνονταν αεροστεγώς με τα ειδικά καπάκια και φυλάσσονταν σε ψυγείο μέχρι την ανάλυσή τους, η οποία 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 10. Αέριος χρωματογράφος (GCMS-QP2010 Plus)

5.3.4.1 Μικροεκχύλιση Στερεής Φάσης (SPME)

Η μικροεκχύλιση στερεής φάσης χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό των BTEX και του MTBE σε υδατικά διαλύματα, με χρήση της ίνας Supelco (SPME fiber assembly 100 μm Polydimethylsiloxane coating for manual holder, red).

Η τεχνική SPME αποτελείται από δύο στάδια: στο πρώτο γίνεται διαχωρισμός των προς ανάλυση συστατικών μεταξύ του επικαλυπτικού στρώματος και τη μήτρα του δείγματος. Μια ίνα, η οποία περιέχεται σε βελόνα μιας σύριγγας βυθίζεται είτε στη μήτρα του δείγματος είτε εκτίθεται στο κενό πάνω από το υδατικό δείγμα. Τα διαλυμένα συστατικά χωρίζονται ανάμεσα στο δείγμα και την ίνα. Αφού επέλθει ισορροπία, η ίνα αποσύρεται μέσα στη βελόνα για αποθήκευση των συστατικών πριν την ανάλυση. Κατά το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η εκρόφηση του συγκεντρωμένου εκχυλίσματος στο ακολουθούμενο αναλυτικό όργανο GC. Στον αέριο

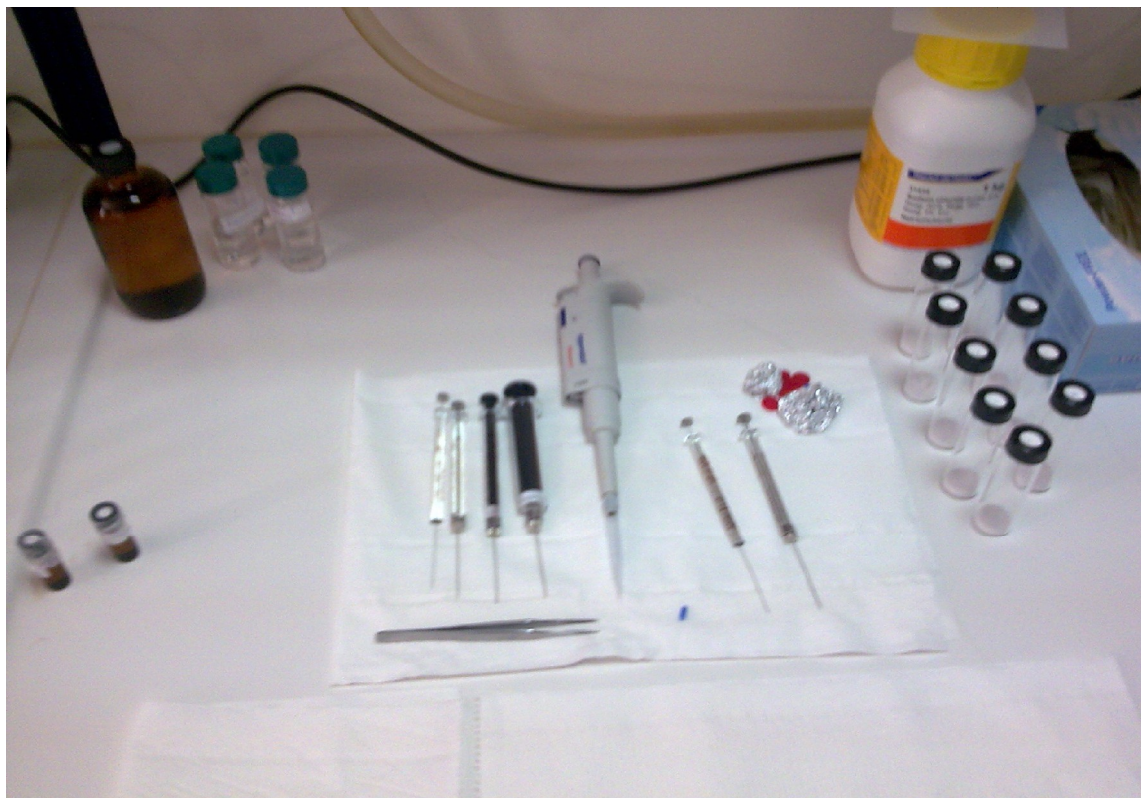
χρωματογράφο (GC), η ίνα ενώ βρίσκεται μέσα στη βελόνα, εισάγεται απευθείας στον εισαγωγέα του χρωματογράφου και εξέρχεται από αυτήν όταν η βελόνα τρυπήσει το septum του εισαγωγέα.

Υπάρχουν τρεις τρόποι εφαρμογής της SPME: η απευθείας εκχύλιση, όπου η βελόνα βυθίζεται απευθείας στο δείγμα και τα συστατικά μεταφέρονται από τη μήτρα απευθείας στο επικαλυπτικό στρώμα της ίνας, η εκχύλιση υπερκείμενου χώρου, όπου τα συστατικά μεταφέρονται στην ίνα μέσω του κενού χώρου που βρίσκεται πάνω από το δείγμα. Το κενό αυτό προστατεύει την ίνα από φθορά. Ο τρίτος τρόπος εφαρμογής είναι 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
 1. ζύγιση 3gr χλωριούχου νατρίου (NaCl)
 2. μεταφορά 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 100μL δείγματος – ανάδευση (αραίωση 1:100)
 4. προσθήκη 5μL εσωτερικού προτύπου (Toluene-d8 – 20ppm)
 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
 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 4 λεπτά
 5. εισαγωγή ίνας στο GC. Παραμονή για 7 λεπτά



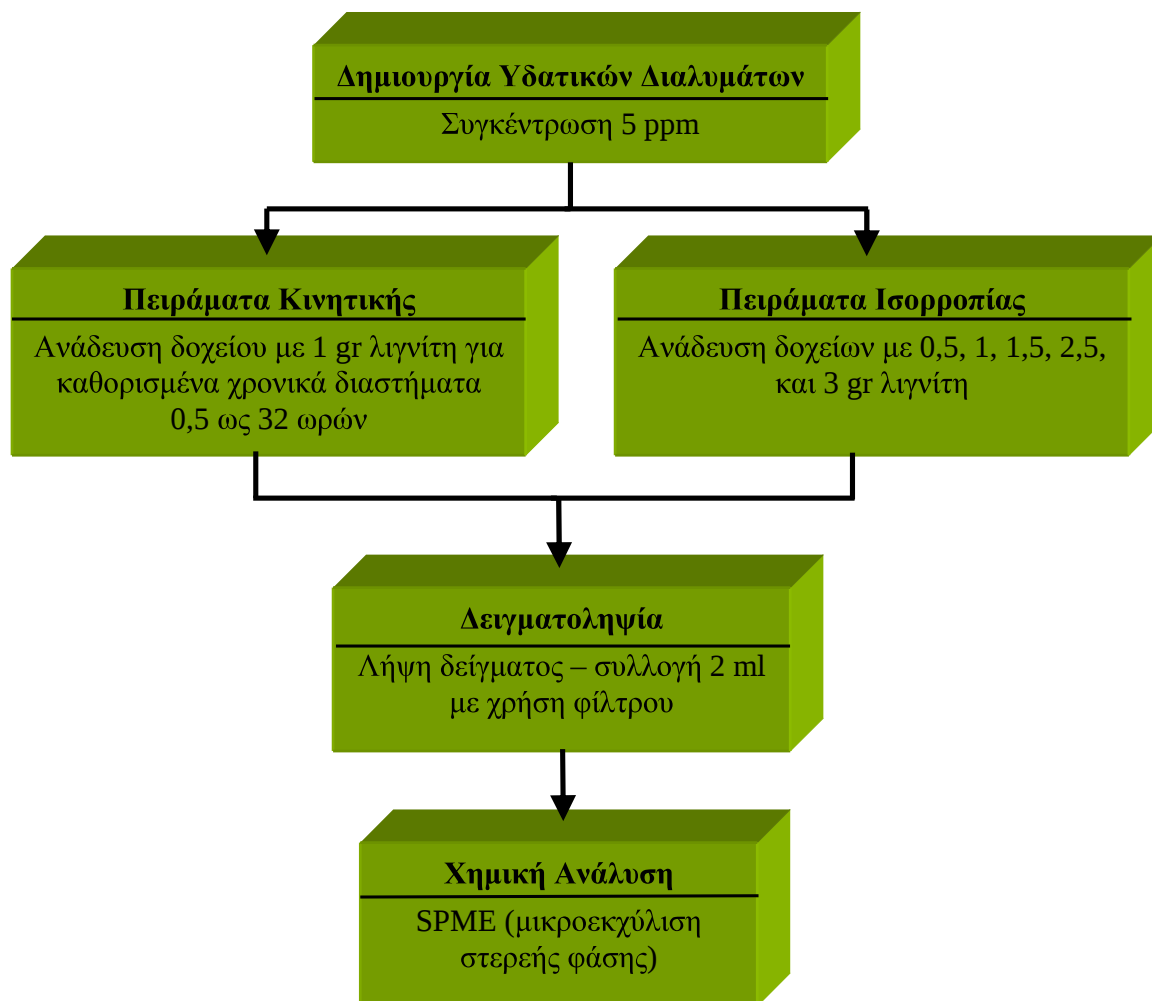
Εικόνα 11. Ο εξοπλισμός που χρησιμοποιήθηκε κατά τη διαδικασία της προετοιμασίας του δείγματος για ανάλυση BTEX-MtBE

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: 250° 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: 7 min
- Αρχικά splitless και split στα 5 min (1/50)

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



Εικόνα 12. Σχηματική αναπαράσταση πειραματικής διαδικασίας

6 ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΧΟΛΙΑΣΜΟΣ

Στο παρόν κεφάλαιο πραγματοποιείται μία αναλυτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων, που προέκυψαν από τις αναλύσεις των πειραμάτων της κινητικής και της ισορροπίας της προσρόφησης. Επιπρόσθετα, παρατίθενται ο σχολιασμός και τα συμπεράσματα, που εξάγονται από την μελέτη των αποτελεσμάτων αυτών.

6.1 Αποτελέσματα της Κινητικής της Προσρόφησης

Δείγμα λιγνίτη εξετάστηκε ως προς την ικανότητά του να προσροφά τους ρύπους BTEX και MtBE από υδατικό διάλυμα σε σχέση με το χρόνο ανάδευσης. Για κάθε ένα από τα πειράματα διατηρήθηκαν σταθερά: η μάζα του λιγνίτη (1gr), η αρχική συγκέντρωση των ρύπων και ο όγκος του διαλύματος. Έλαβαν χώρα τρεις σειρές πειραμάτων σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (25⁰ C, 20⁰ C και 15⁰ C). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

6.1.1 Κινητική της Προσρόφησης στους 25⁰ C

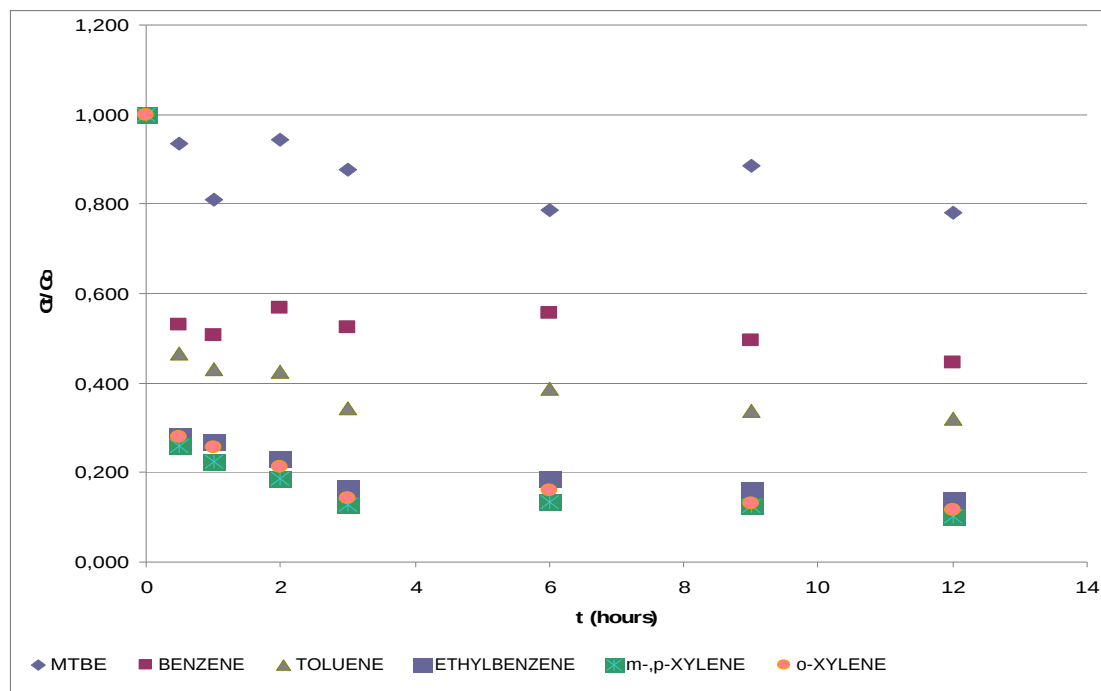
Στον Πίνακα 12 παρουσιάζονται οι τιμές των εναπομείναντων συγκεντρώσεων των ουσιών στην υγρή φάση για τους διάφορους χρόνους ανάδευσης.

Πίνακας 12. Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στους διάφορους χρόνους ανάδευσης

Χρόνος Ανάδευσης (hr)	C (mg/L)					
	MTBE	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p- XYLENE	o- XYLENE
0	5,083	7,533	5,742	4,046	7,759	4,071
0,5	4,749	3,987	2,675	1,146	2,003	1,142
1	4,112	3,816	2,470	1,085	1,732	1,047
2	4,798	4,285	2,444	0,935	1,446	0,867
3	4,452	3,947	1,965	0,671	0,996	0,580
6	3,998	4,183	2,218	0,750	1,049	0,654
9	4,494	3,738	1,932	0,653	0,982	0,535
12	3,962	3,352	1,844	0,570	0,780	0,475

Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (C_t/C_0) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης.

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



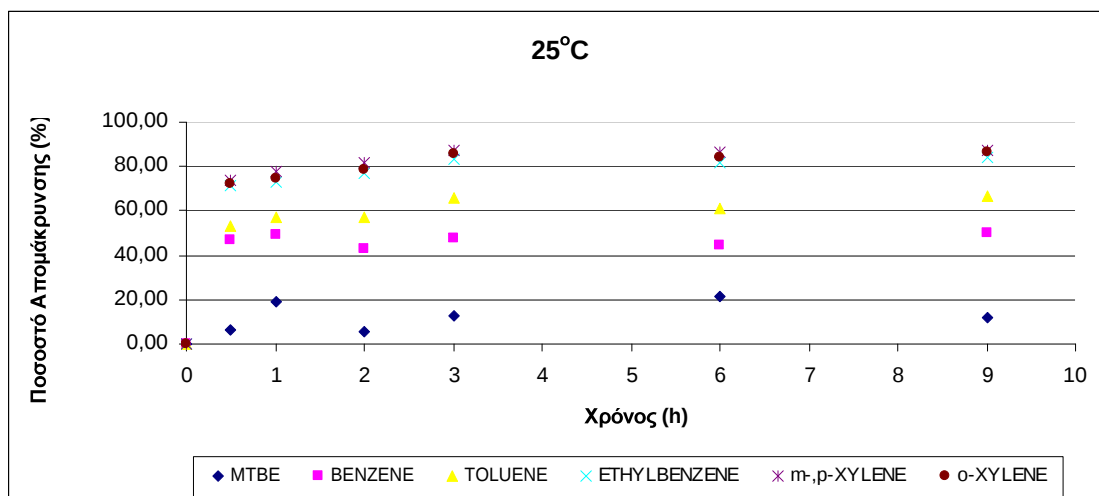
Γράφημα 42. Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (C_t/C_o) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης στους 25°C

Ακόμα, υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας $\left(\frac{C_o - C_t}{C_o} * 100\% \right)$ από το υδατικό διάλυμα και παρουσιάζεται στον Πίνακα 13, καθώς και γραφικά στο Γράφημα 43.

Πίνακας 13. Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα

Χρόνος Ανάδευσης (hr)	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)					
	MTBE	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m,p-XYLENE	o-XYLENE
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5	6,57	47,07	53,41	71,68	74,19	71,95
1	19,10	49,34	56,98	73,19	77,68	74,27
2	5,61	43,11	57,44	76,88	81,36	78,69
3	12,42	47,61	65,77	83,41	87,17	85,76
6	21,34	44,48	61,37	81,47	86,48	83,92
9	11,59	50,38	66,36	83,86	87,35	86,87
12	22,05	55,51	67,89	85,90	89,94	88,34

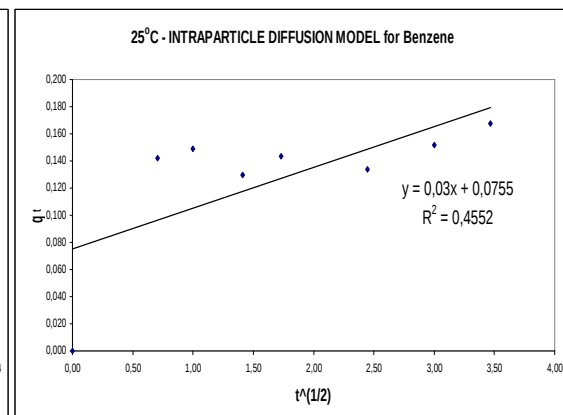
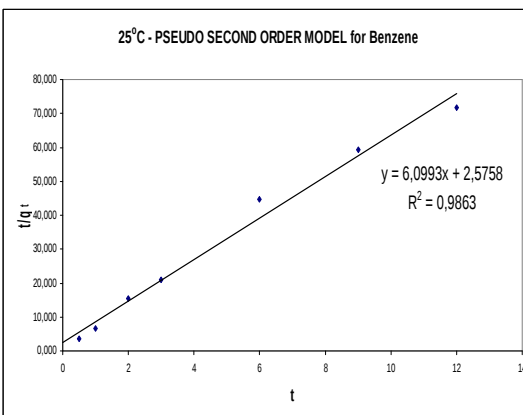
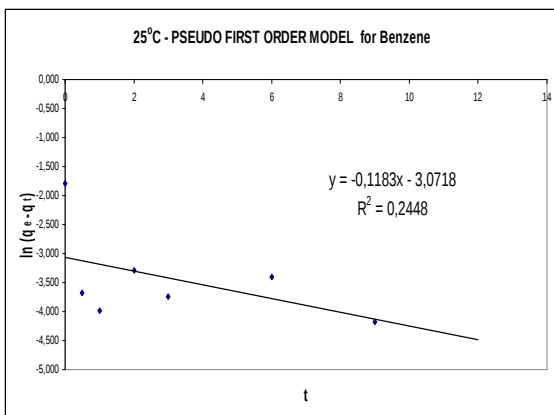
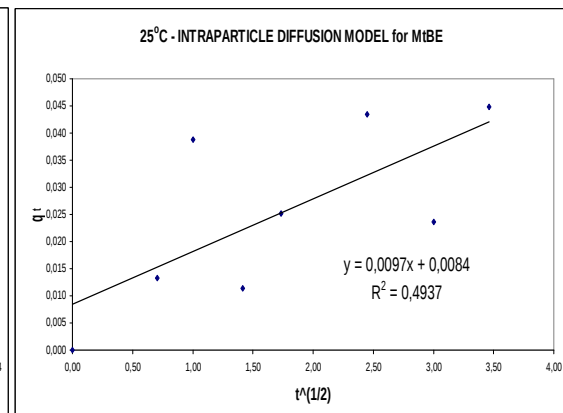
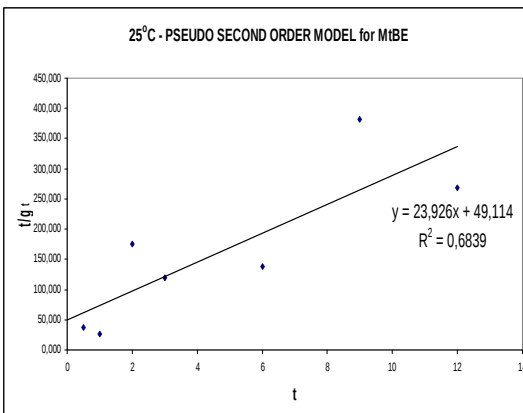
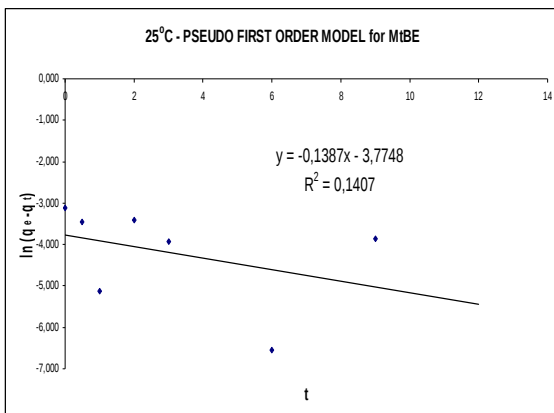
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



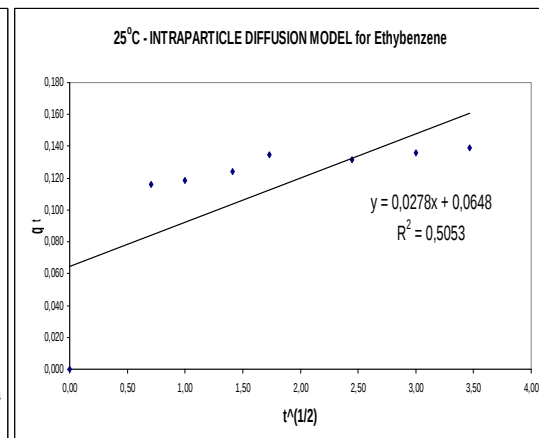
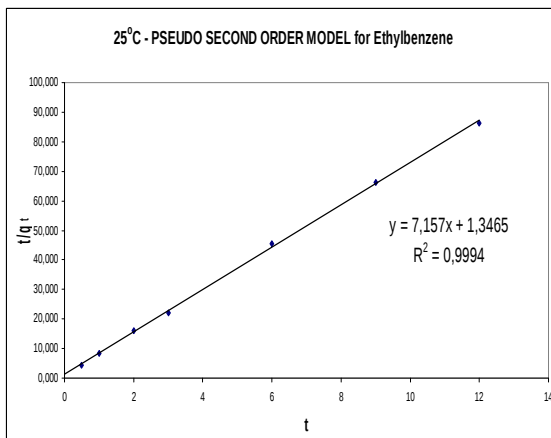
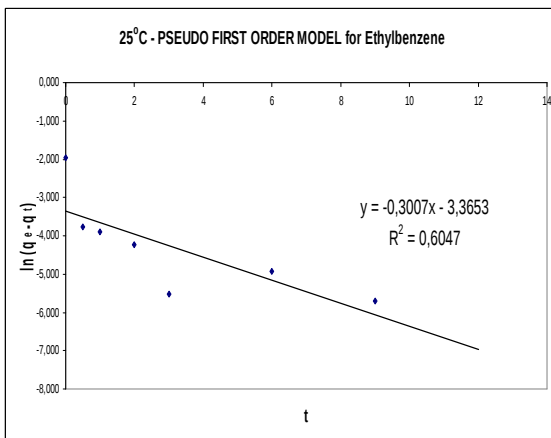
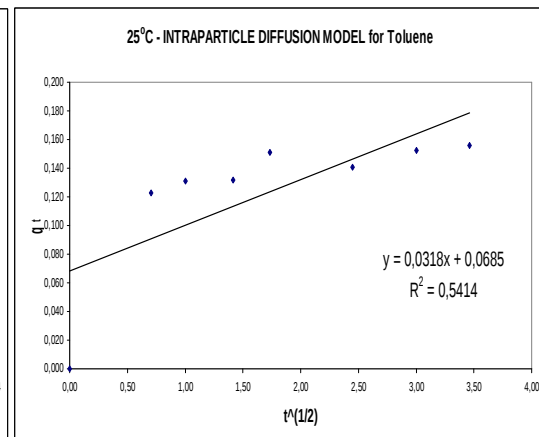
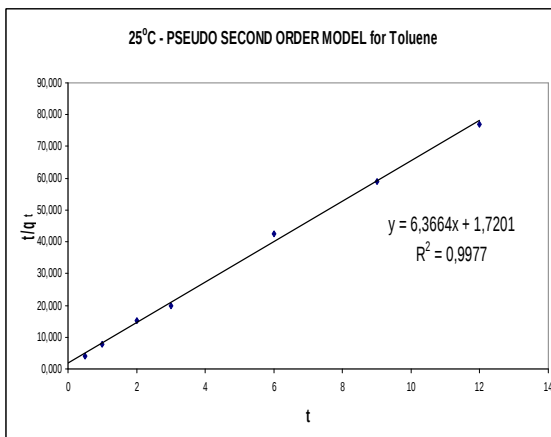
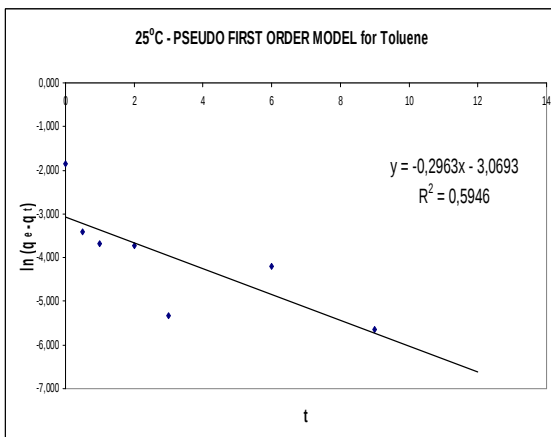
Γράφημα 43. Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της προσρόφησης για κάθε ρύπο ξεχωριστά, προσαρμοσμένα στα κινητικά μοντέλα, που προαναφέρθηκαν σε προηγούμενο κεφάλαιο.

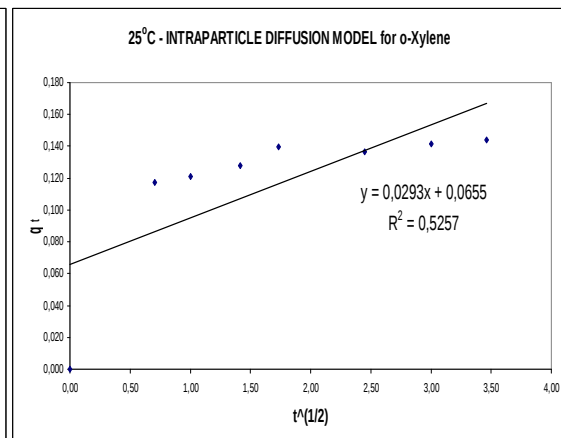
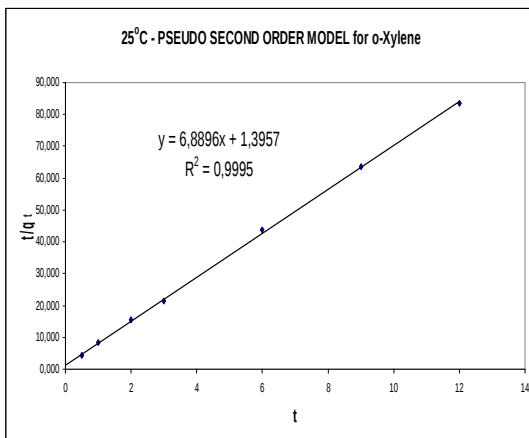
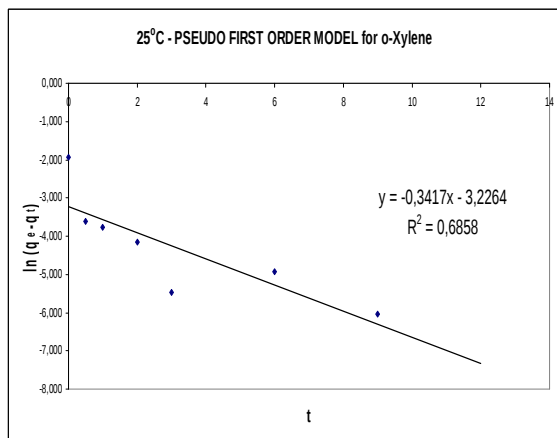
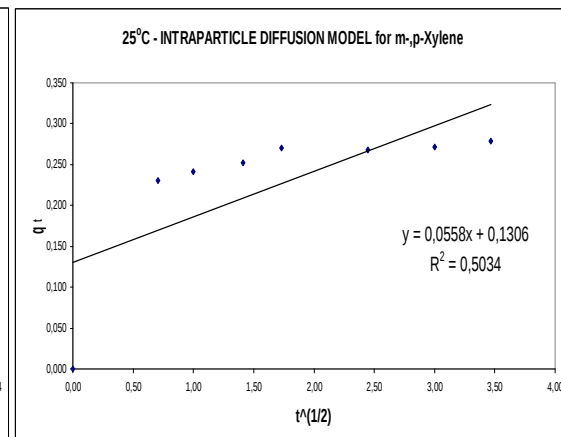
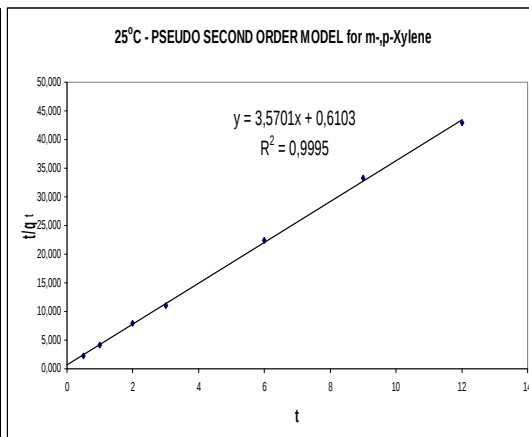
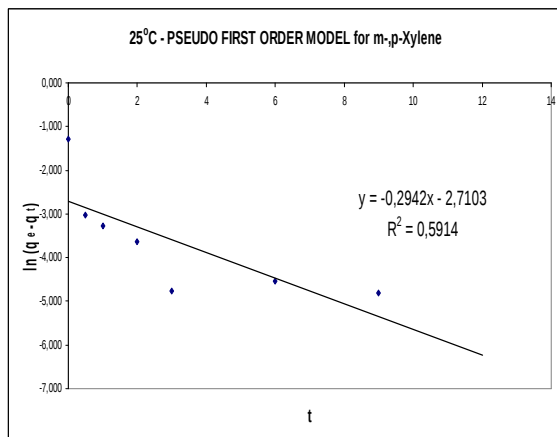
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



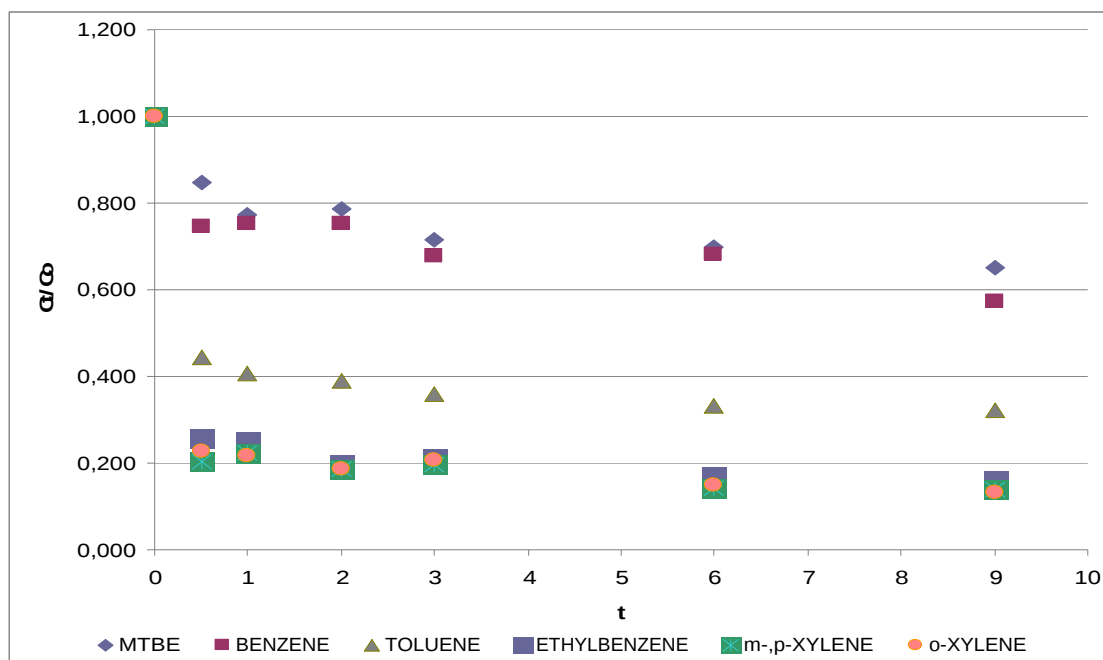
6.1.2 Κινητική της Προσρόφησης στους 20⁰ C

Στον Πίνακα 14 παρουσιάζονται οι τιμές των εναπομείναντων συγκεντρώσεων των ουσιών στην υγρή φάση για τους διάφορους χρόνους ανάδευσης.

Πίνακας 14. Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στους διάφορους χρόνους ανάδευσης

Χρόνος Ανάδευσης (hr)	C (mg/L)					
	MTBE	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p- XYLENE	o- XYLENE
0	5,823	6,342	5,810	3,562	6,550	3,433
0,5	4,939	4,739	2,588	0,919	1,329	0,775
1	4,497	4,778	2,356	0,897	1,465	0,744
2	4,586	4,779	2,274	0,704	1,223	0,640
3	4,161	4,309	2,093	0,753	1,279	0,706
6	4,065	4,316	1,931	0,607	0,923	0,514
9	3,781	3,643	1,875	0,563	0,901	0,448

Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (C_t/C_0) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης.



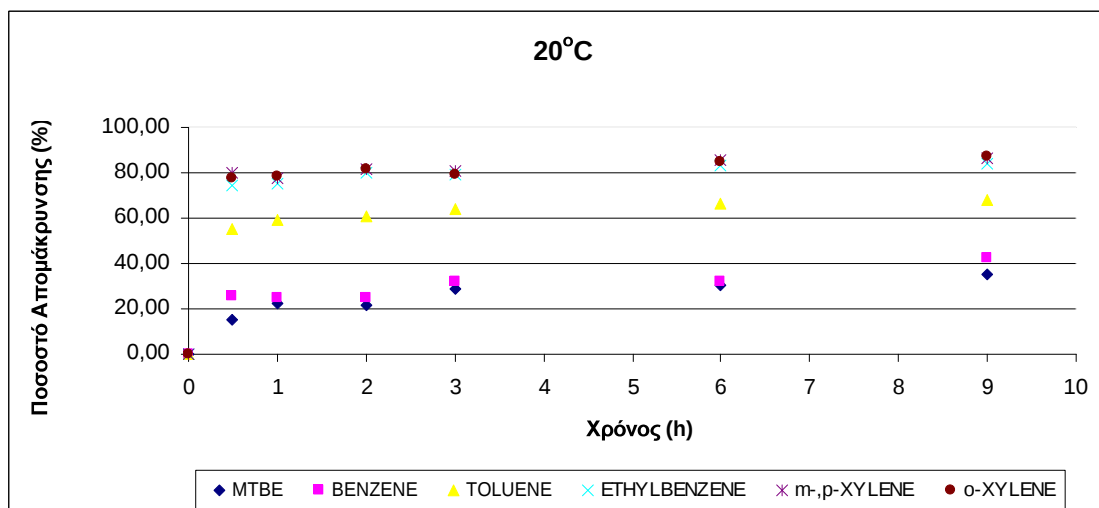
Γράφημα 44. Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (C_t/C_0) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης στους 20⁰ C

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

Ακόμα, υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας $\left(\frac{C_o - C_t}{C_o} * 100\% \right)$ από το υδατικό διάλυμα και παρουσιάζεται στον Πίνακα 15, καθώς και γραφικά στο Γράφημα 45.

Πίνακας 15. Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα

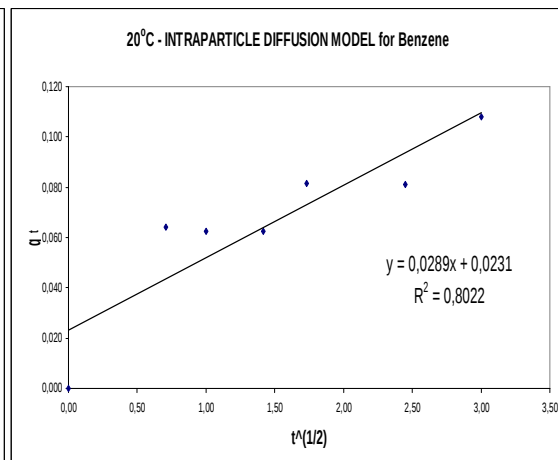
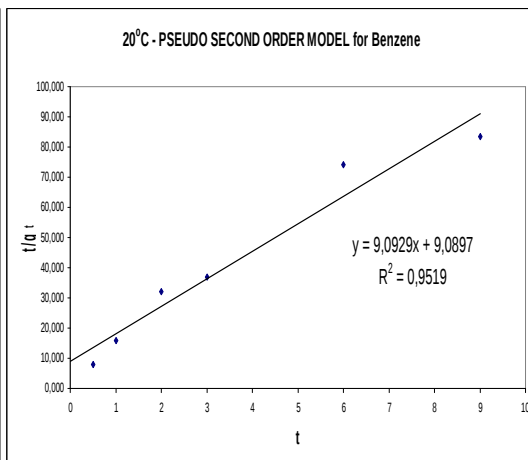
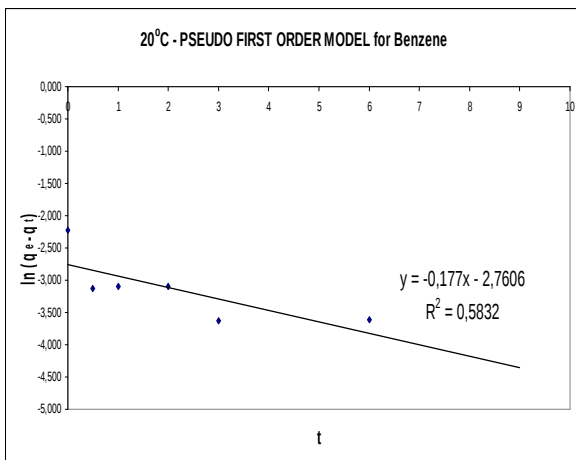
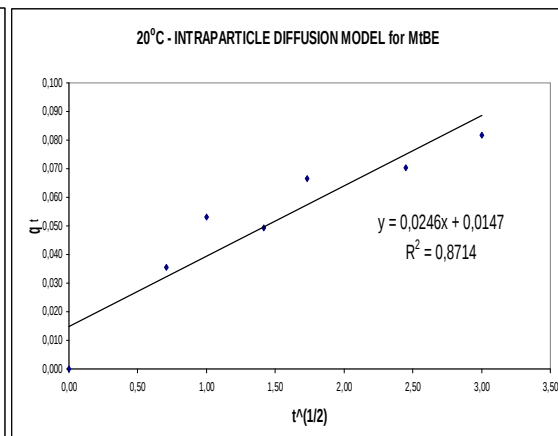
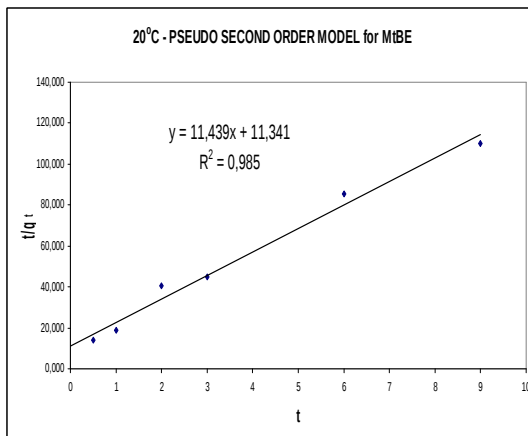
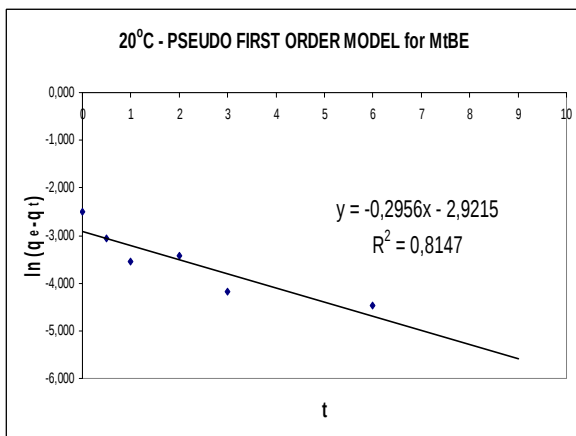
Χρόνος Ανάδευσης (hr)	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)					
	MTBE	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5	15,18	25,28	55,46	74,19	79,71	77,43
1	22,77	24,66	59,45	74,83	77,63	78,33
2	21,24	24,65	60,86	80,23	81,33	81,34
3	28,54	32,06	63,97	78,86	80,47	79,44
6	30,20	31,95	66,77	82,96	85,91	85,03
9	35,08	42,56	67,74	84,21	86,24	86,94



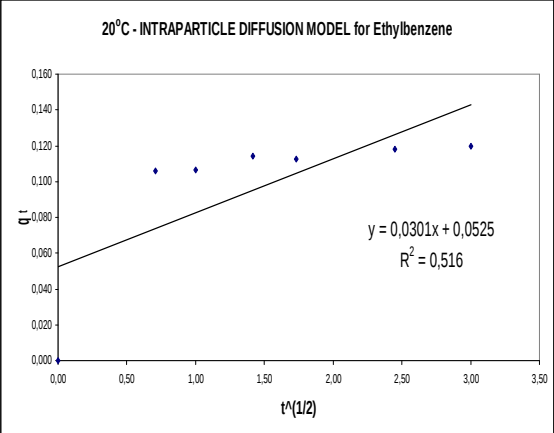
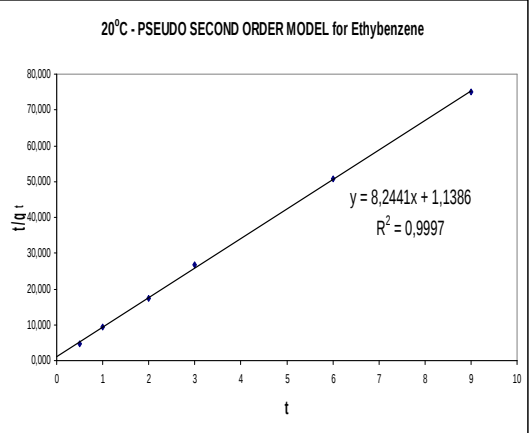
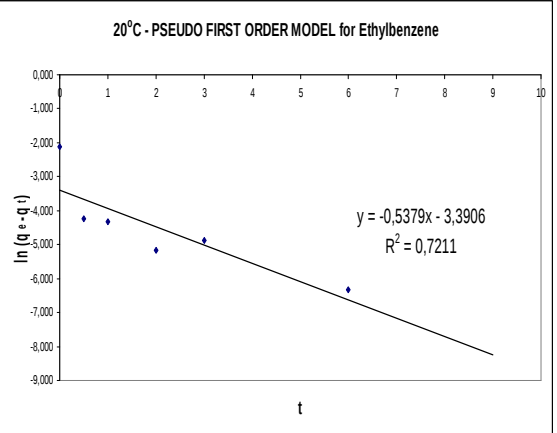
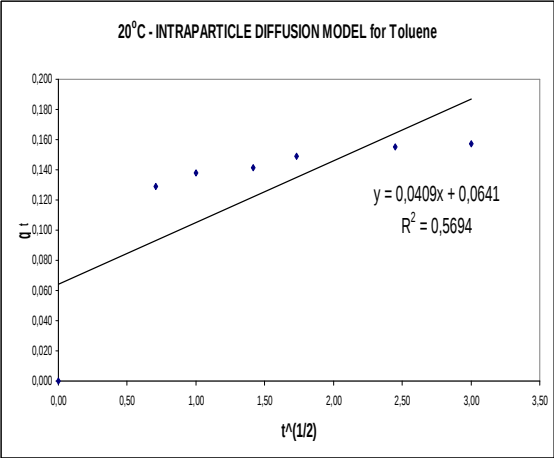
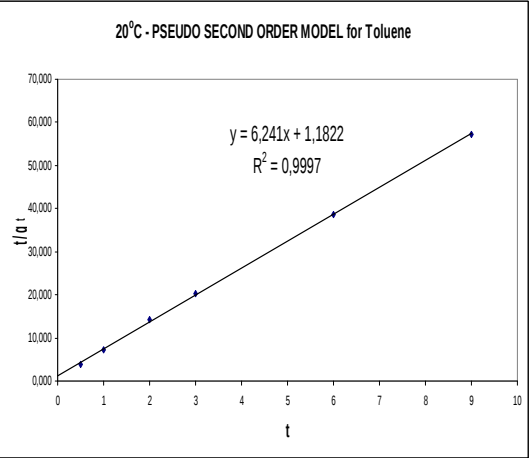
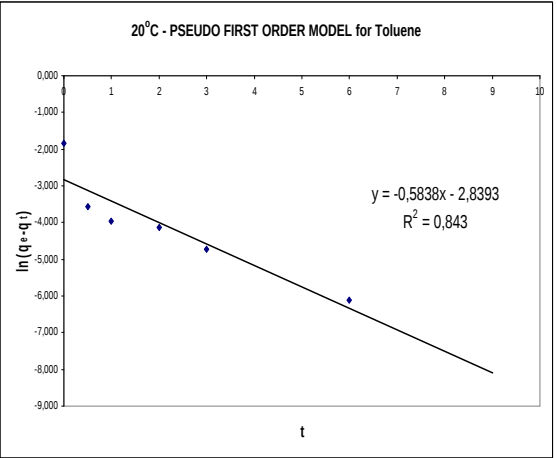
Γράφημα 45. Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της προσρόφησης για κάθε ρύπο ξεχωριστά, προσαρμοσμένα στα κινητικά μοντέλα.

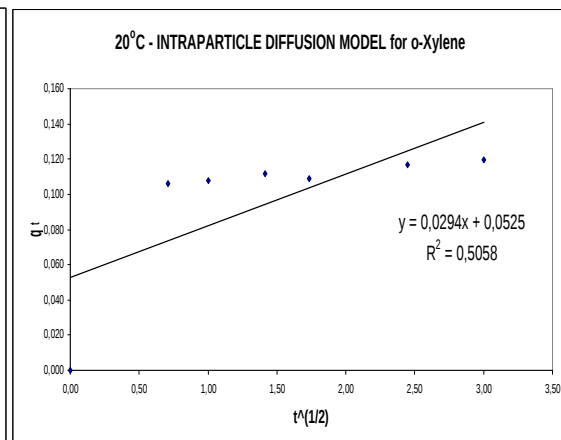
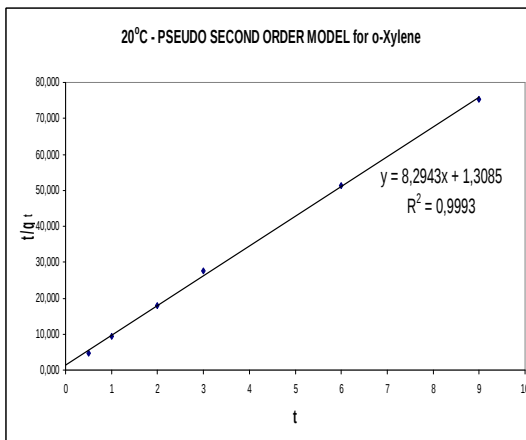
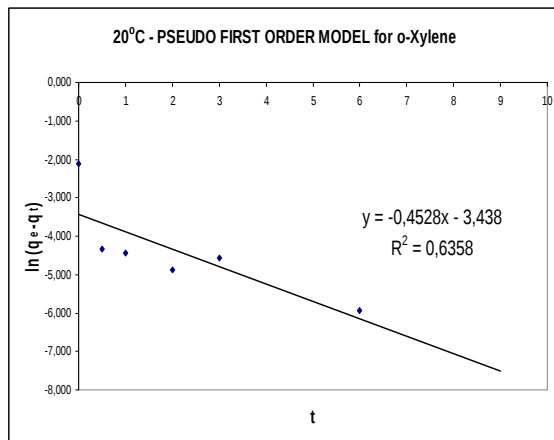
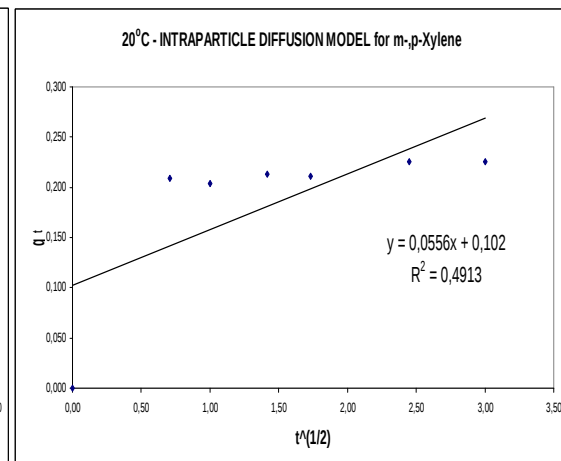
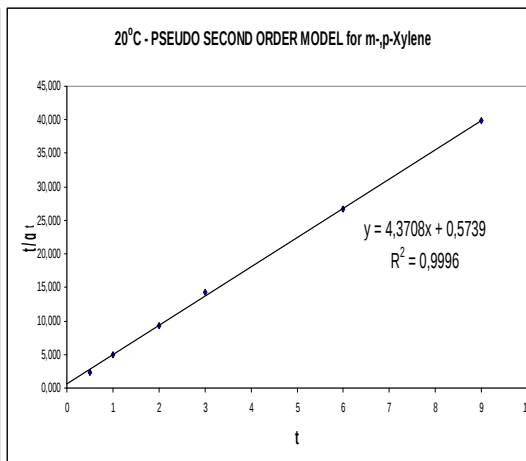
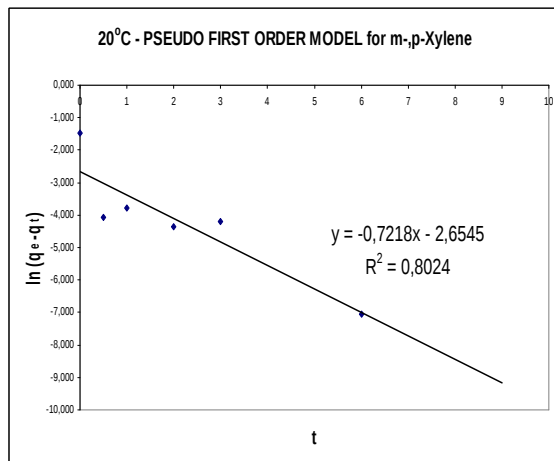
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



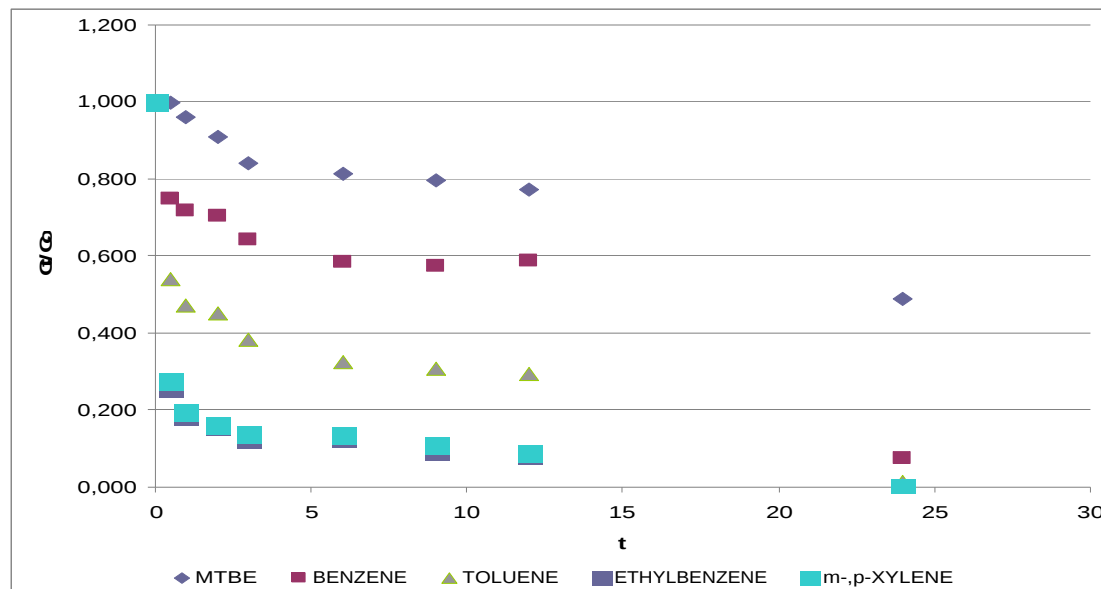
6.1.3 Κινητική της Προσρόφησης στους 15⁰ C

Στον Πίνακα 16 παρουσιάζονται οι τιμές των εναπομείναντων συγκεντρώσεων των ουσιών στην υγρή φάση για τους διάφορους χρόνους ανάδευσης.

Πίνακας 16. Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στους διάφορους χρόνους ανάδευσης

Χρόνος Ανάδευσης (hr)	C (mg/L)					
	MTBE	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p- XYLENE	o- XYLENE
0	4,732	3,870	3,870	2,813	6,023	3,116
0,5	4,732	2,900	2,089	0,725	1,652	0,985
1	4,544	2,772	1,826	0,522	1,183	0,682
2	4,305	2,729	1,741	0,446	0,975	0,559
3	3,978	2,486	1,484	0,345	0,829	0,490
6	3,852	2,257	1,253	0,353	0,807	0,455
9	3,764	2,226	1,189	0,262	0,650	0,346
12	3,658	2,280	1,144	0,232	0,528	0,281
24	2,306	0,292	0,055	0,000	0,000	0,000

Στο γράφημα που ακολουθεί παρουσιάζεται η ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (C_t/C_0) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης.



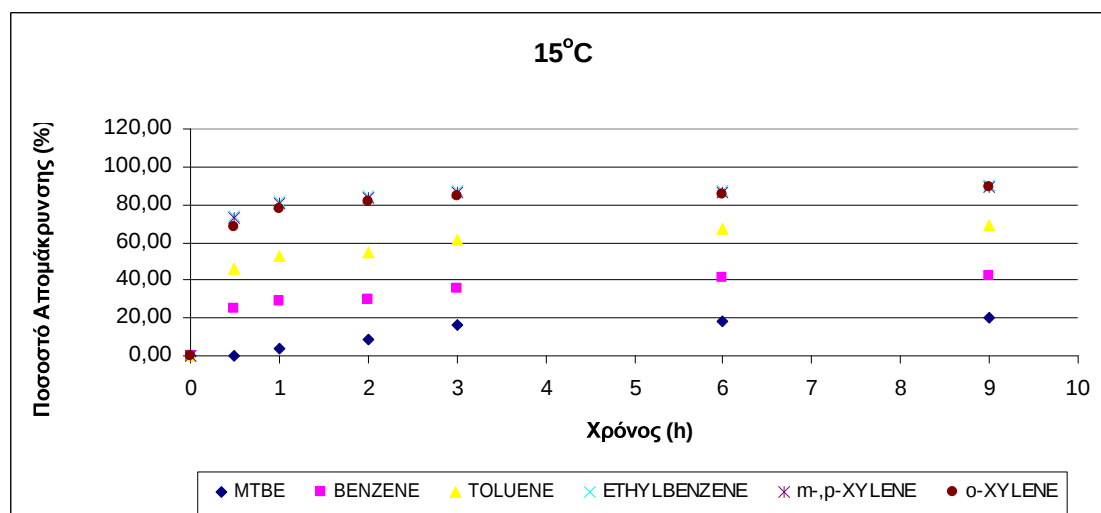
Γράφημα 46. Ποσοστιαία μείωση της συγκέντρωσης στην υγρή φάση (C_t/C_0) συναρτήσει του χρόνου ανάδευσης στους 15⁰ C

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

Ακόμα, υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας $\left(\frac{C_o - C_t}{C_o} * 100\% \right)$ από το υδατικό διάλυμα και παρουσιάζεται στον Πίνακα 17, καθώς και γραφικά στο Γράφημα 47.

Πίνακας 17. Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα

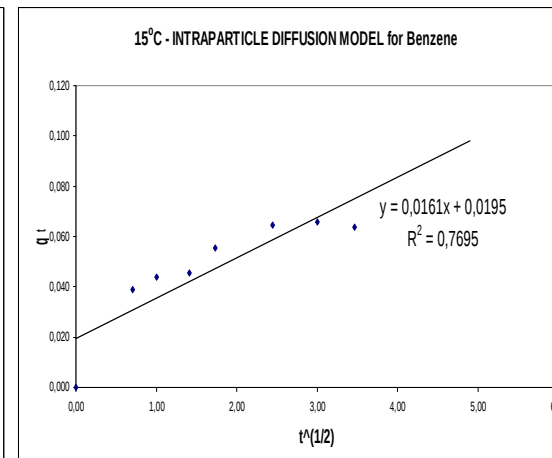
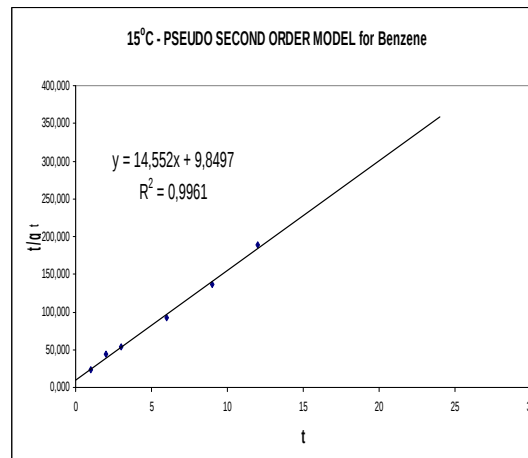
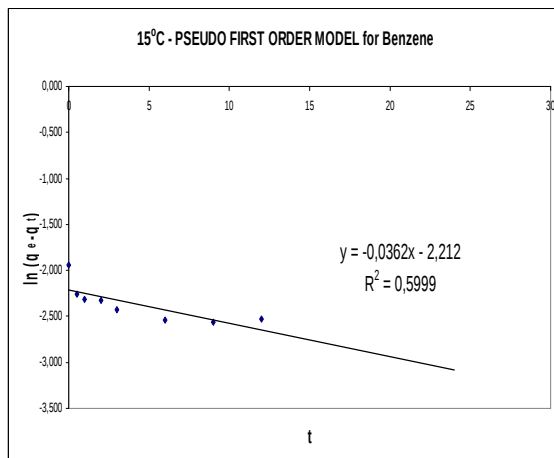
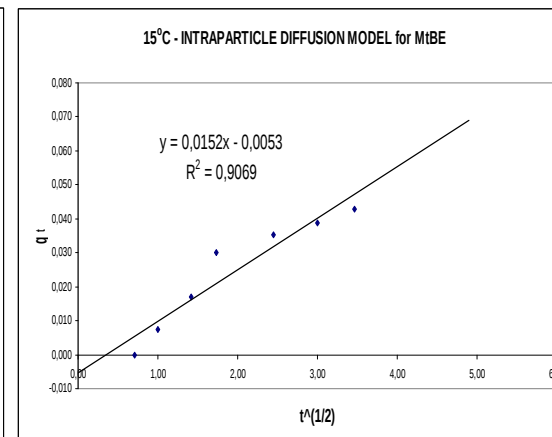
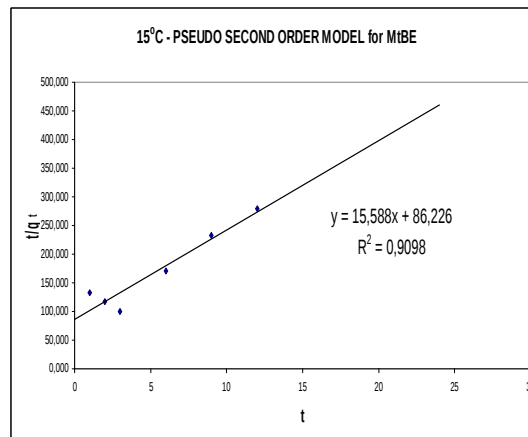
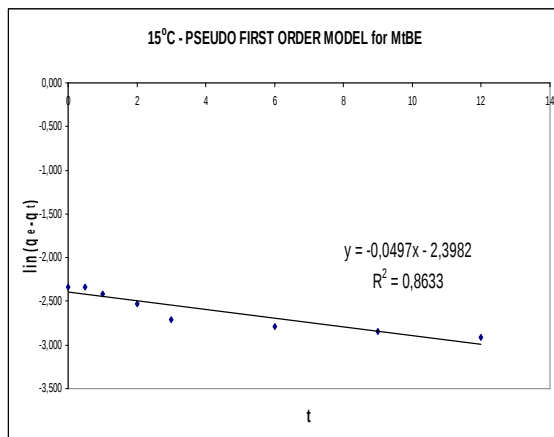
Χρόνος Ανάδευσης (hr)	Ποσοστό απομάκρυνσης (%)					
	MTBE	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
0,5	0,00	25,06	46,02	74,23	72,57	68,39
1	3,97	28,37	52,82	81,44	80,36	78,11
2	9,02	29,48	55,01	84,15	83,81	82,06
3	15,93	35,76	61,65	87,74	86,24	84,27
6	18,60	41,68	67,62	87,45	86,60	85,40
9	20,46	42,48	69,28	90,69	89,21	88,90
12	22,70	41,09	70,44	91,75	91,23	90,98
24	51,27	92,45	98,58	100,00	100,00	100,00



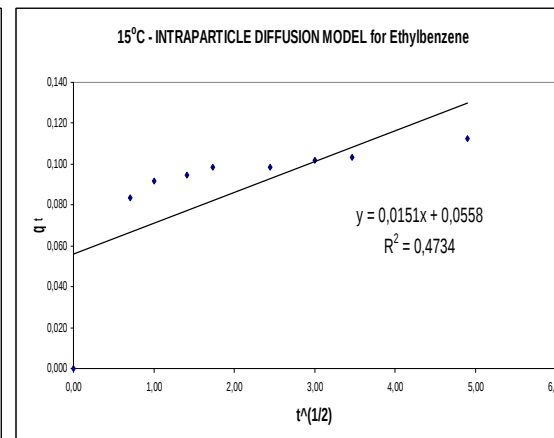
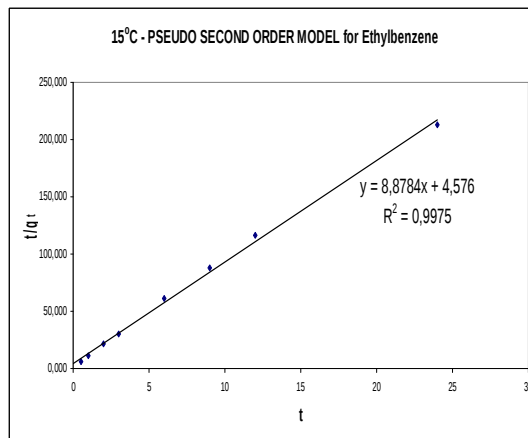
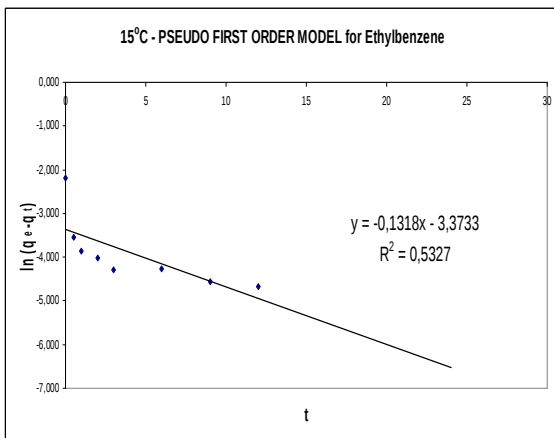
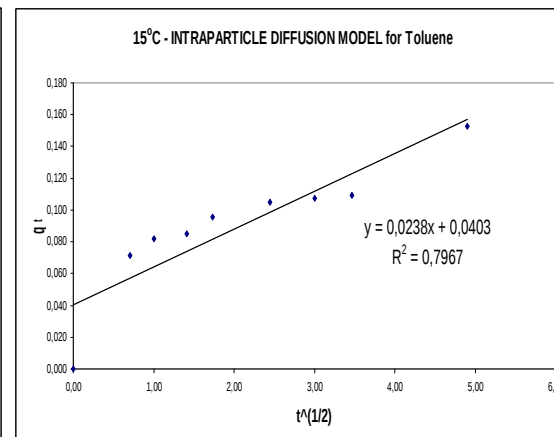
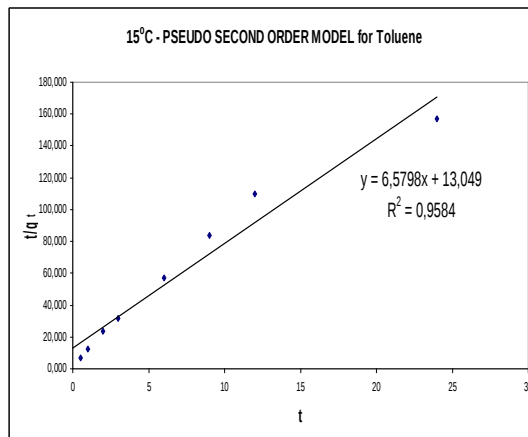
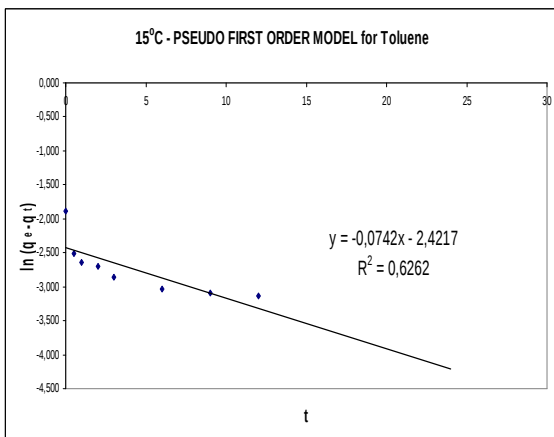
Γράφημα 47. Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της κινητικής της προσρόφησης για κάθε ρύπο ξεχωριστά, προσαρμοσμένα στα κινητικά μοντέλα.

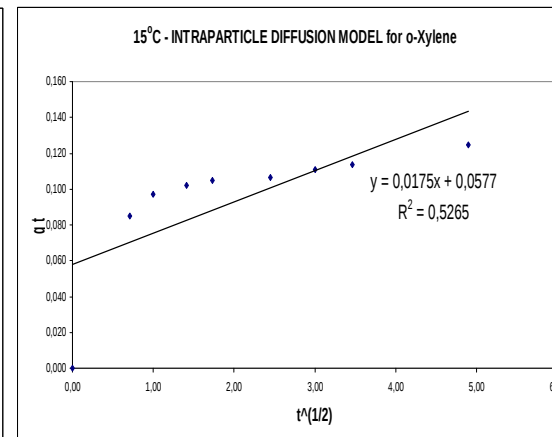
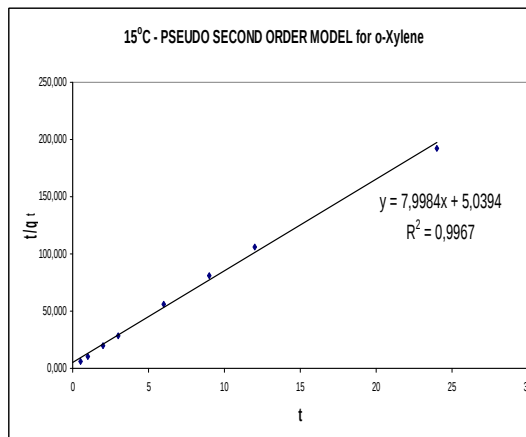
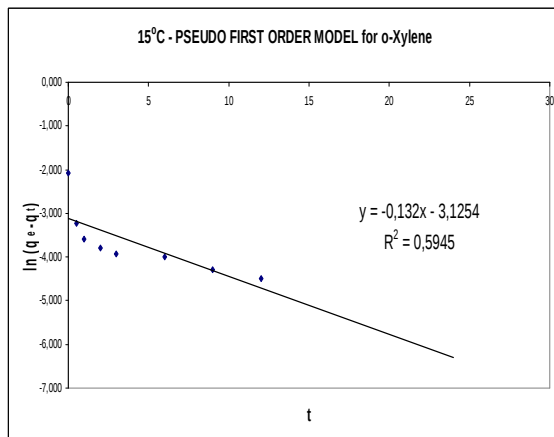
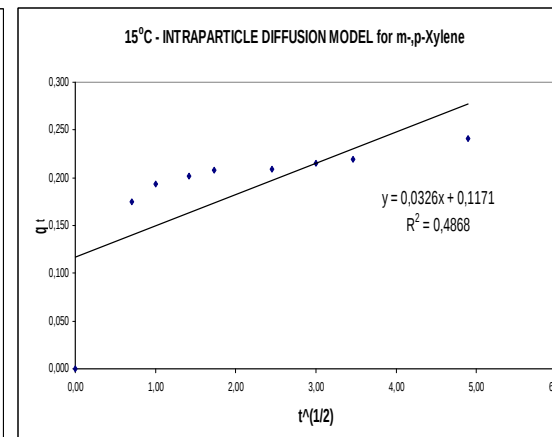
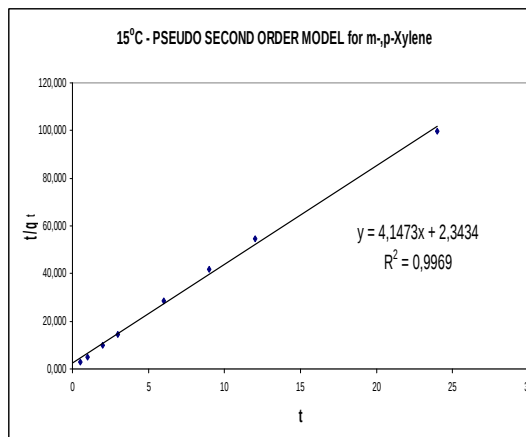
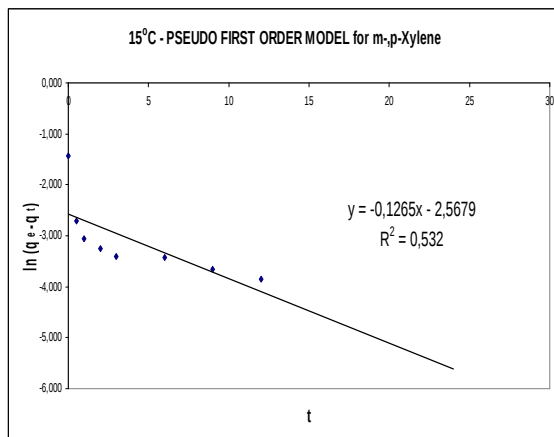
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



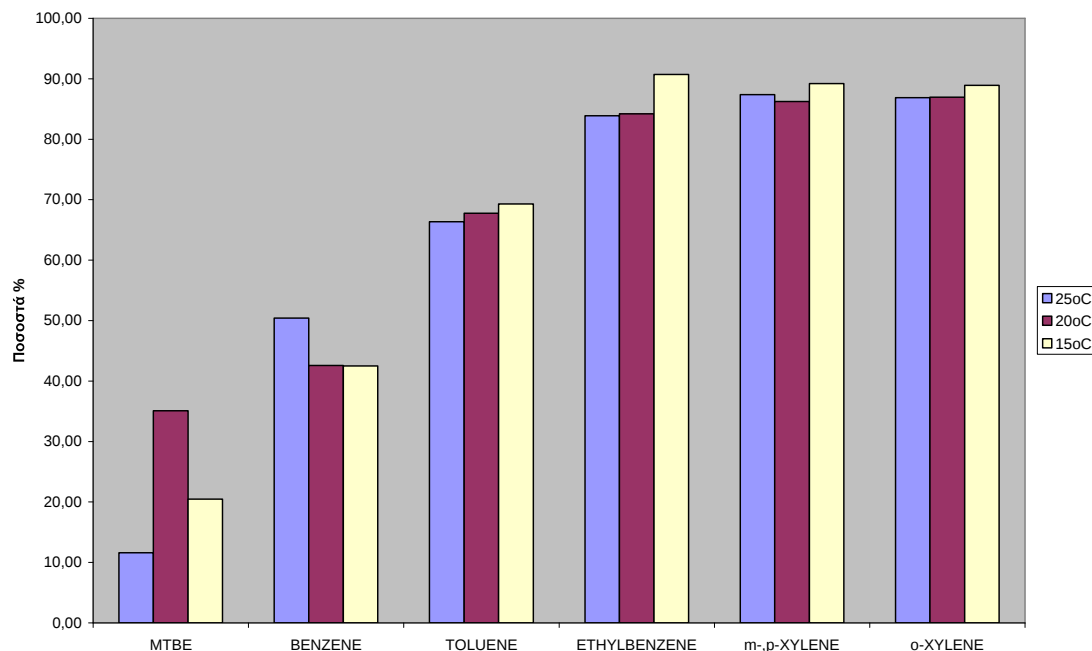
6.1.4 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Κινητικής της Προσρόφησης

Όπως παρατηρείται στα διαγράμματα και στους πίνακες που έχουν παρατεθεί παραπάνω, η ανάδευση των δειγμάτων για χρόνους μεγαλύτερους των 9-12 ωρών, δεν επιφέρει σημαντικά αποτελέσματα. Αντιθέτως, η συγκέντρωση των ρύπων έχει την τάση να αυξάνεται μετά το πέρας του συγκεκριμένου χρονικού διαστήματος. Συνεπώς, συμπεραίνεται πως η ισορροπία της προσρόφησης έχει επέλθει και η περαιτέρω ανάδευση οδηγεί σε αποδέσμευση των μορίων που έχουν προσροφηθεί (εκρόφηση). Συμπερασματικά, ο βέλτιστος χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης είναι οι 9 ώρες.

Επίσης, μελετώντας τα διαγράμματα των ποσοστών απομάκρυνσης των ρύπων, είναι δυνατό να σχηματιστεί μία αρχική εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας του λιγνίτη. Φαίνεται, λοιπόν, πως ο λιγνίτης αποτελεί ένα αρκετά αποτελεσματικό προσροφητικό υλικό για την απομάκρυνση των περισσότερων από τα ΒΤΕΧ. Μεγαλύτερη ‘δυσκολία’ παρουσιάζεται στην απομάκρυνση του τολουόλιου και, ειδικά, του βενζολίου, που, όπως φαίνεται, απαιτούν μεγαλύτερους χρόνους παραμονής και χαμηλότερες θερμοκρασίες για να επιτευχθούν συνθήκες που επιφέρουν βέλτιστα αποτελέσματα.

Ο ρύπος, όμως, που παρουσιάζει τη μεγαλύτερη αδυναμία απομάκρυνσης – τουλάχιστον σε σχέση με τους άλλους – είναι το MtBE. Τα ποσοστά απομάκρυνσης του κυμαίνονται από 22,05 έως 51,27%. Το φαινόμενο αυτό, οφείλεται στο γεγονός πως ο συγκεκριμένος ρύπος παρουσιάζει μεγάλη διαλυτότητα στο νερό (42-54 g/l στους 20-25 °C) και σχετικά μικρή έλξη προς τον οργανικό άνθρακα.

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



Γράφημα 48. Συγκεντρωτικό γράφημα ποσοστιαίας απομάκρυνσης των ρύπων

Σε γενικές γραμμές, όπως φαίνεται και από το Γράφημα 48 η ικανότητα προσρόφησης των ρύπων από τον λιγνίτη, φαίνεται να ακολουθεί την εξής σειρά:

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

Η δεδομένη σειρά προτίμησης της προσρόφησης συμβαδίζει με τη σειρά μείωσης της διαλυτότητας στο νερό, αύξησης του μοριακού βάρους αλλά και αύξησης της υδροφοβικότητας, που αναδεικνύεται από τις τιμές των συντελεστών κατανομής οκτανόλης – νερού (όσο μεγαλύτερη η τιμή του συντελεστή τόσο πιο υδρόφοβη χαρακτηρίζεται μια ουσία).

Κάποιες αυξομειώσεις που παρουσιάζονται στα ποσοστά απομάκρυνσης – κυρίως του MtBE – είναι πιθανό να οφείλονται στην σειρά προτίμησης των ρύπων. Καθώς το αιθυλοβενζόλιο, τα ξυλόλια και το τολουόλιο προσροφώνται με ανταγωνιστική συμπεριφορά έναντι του MtBE και – σε μικρότερο βαθμό – του βενζολίου, το προσροφητικό υλικό εκροφά το MtBE, που έχει προσροφήσει, προκειμένου να ελευθερώσει τμήμα της ειδικής επιφάνειάς του για να τα προσροφήσει. Η ίδια ανταγωνιστική συμπεριφορά των ρύπων, είναι πιθανό να προκαλεί τις αυξομειώσεις των

συγκεντρώσεων των ρύπων, όχι μόνο κατά τη διάρκεια της ανάδευσης, αλλά και κατά τη διάρκεια εφαρμογής της SPME (καθώς τα συστατικά μεταφέρονται στην ίνα μέσω του κενού χώρου).

Στη συνέχεια παρατίθεται ο σχετικός πίνακας:

Πίνακας 18. Ιδιότητες ρύπων που εξηγούν τη σειρά προτίμησης της προσρόφησης

	m- ξυλόλιο	p- ξυλόλιο	o- ξυλόλιο	αιθυλοβενζόλιο	τολουόλιο	Βενζόλιο	MtBE
Διαλυτότητα (g/l στους 25⁰ C)	0,157	0,198	0,175	0,187	0,47	1,770	42-54
Μοριακό βάρος	106,16	106,16	106,16	106,16	92,14	78,11	88,15
Κατανομή Οκτανόλης – νερού logK_{ow} – 20⁰ C	3,20	3,15	2,77	3,15	2,69	2,13	1,059

Η προσρόφηση των BTEX και MtBE φαίνεται να προσαρμόζεται καλύτερα στο κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης. Αυτό παρατηρείται από τα γραφήματα των κινητικών μοντέλων, στα οποία διαγράφεται ξεκάθαρα πως οι ευθείες ελαχίστων τετραγώνων που εφαρμόζονται στις γραμμικές μορφές των κινητικών μοντέλων, δίνουν τους μεγαλύτερους συντελεστές συσχέτισης (R^2) για το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης, οι τιμές των οποίων κυμαίνονται σε πολύ υψηλά επίπεδα της τάξης του 90 – 100%. Στον Πίνακα 19 παρουσιάζονται, αναλυτικά, οι συντελεστές συσχέτισης, καθώς και ο συντελεστής K_2 της εξίσωσης του μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης ($\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 k_2} + \frac{1}{q_e} t$) ξεχωριστά για κάθε ρύπο.

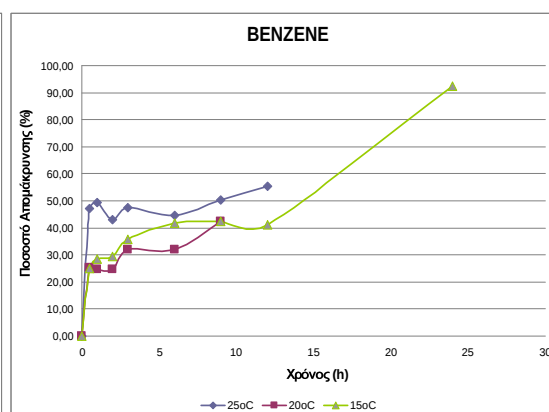
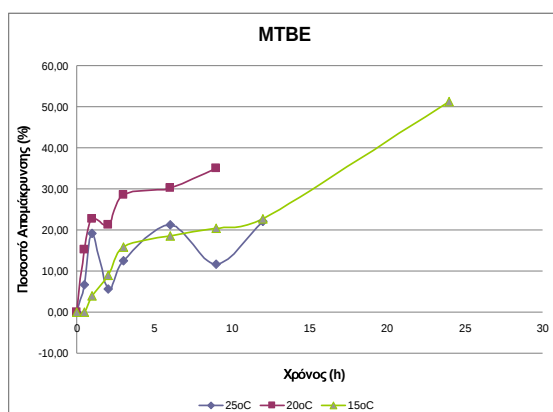
Πίνακας 19. Συντελεστής συσχέτισης R^2 και συντελεστής K_2 για το μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης

ΚΙΝΗΤΙΚΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΨΕΥΔΟΔΕΥΤΕΡΗΣ ΤΑΞΗΣ					
	Γραμμική Εξίσωση	R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
25⁰ C					
MtBE	$y=23,926x+49,114$	0,6839	23,926	49,114	11,65561
Βενζόλιο	$Y=6,00993x+2,5758$	0,9863	6,0993	2,5758	14,44268
Τολουόλιο	$y=6,3664x+1,7201$	0,9977	6,3664	1,7201	23,56319
Αιθυλοβενζόλιο	$y=7,157x+1,3465$	0,9994	7,157	1,3465	38,04133
m-,p-Ξυλόλιο	$y=3,5701x+0,6103$	0,9995	3,5701	0,6103	20,88418
o-Ξυλόλιο	$y=6,8896x+1,3957$	0,9995	6,8896	1,3957	34,00916

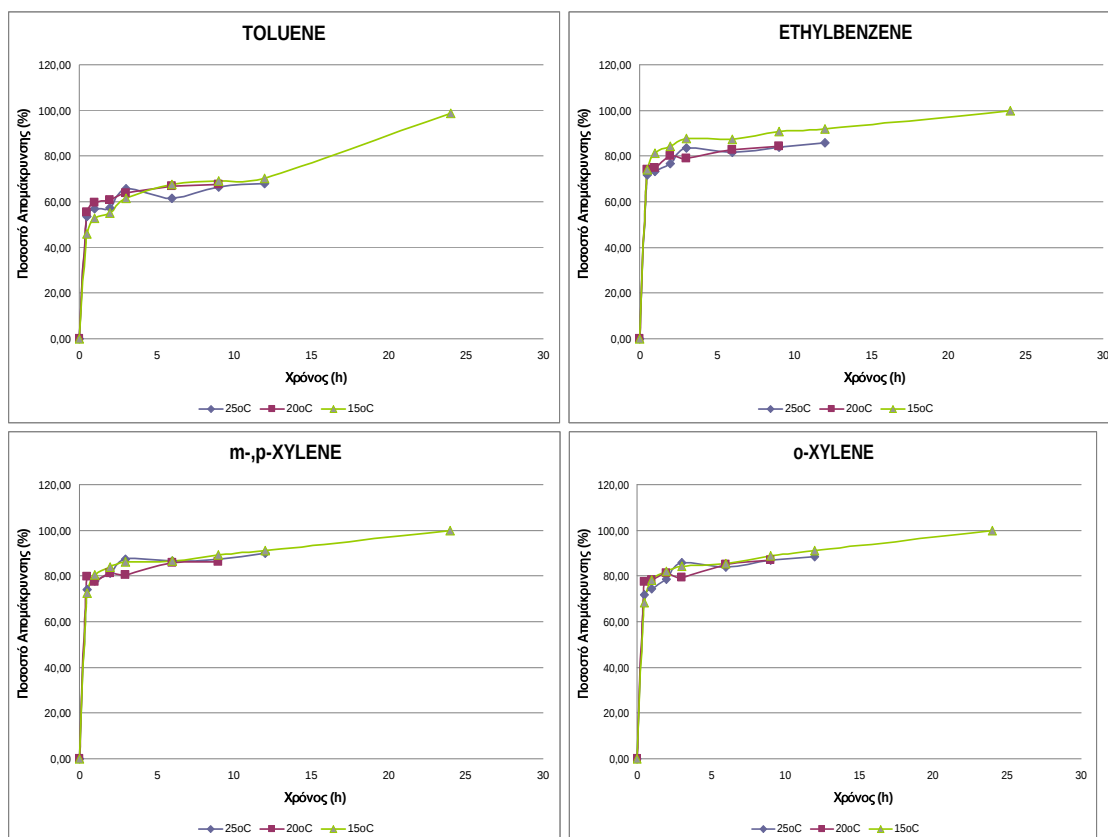
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

20 ⁰ C					
MtBE	$y=11,439x+11,341$	0,985	11,439	11,341	11,53785
Βενζόλιο	$y=9,0929x+9,0897$	0,9519	9,0929	9,0897	9,096101
Τολουόλιο	$y=6,241x+1,1822$	0,9997	6,241	1,1822	32,94712
Αιθυλοβενζόλιο	$y=8,2441x+1,1386$	0,9997	8,2441	1,1386	59,69189
m-,p-Ξυλόλιο	$y=4,3708x+0,5739$	0,9996	4,3708	0,5739	33,28784
ο-Ξυλόλιο	$y=8,2943x+1,3085$	0,9993	8,2943	1,3085	52,57578
15 ⁰ C					
MtBE	$y=15,588x+86,226$	0,9098	15,588	86,226	2,81801
Βενζόλιο	$y=14,552x+9,8497$	0,9961	14,552	9,8497	21,4992
Τολουόλιο	$y=6,5798x+13,049$	0,9584	6,5798	13,049	3,317784
Αιθυλοβενζόλιο	$y=8,8784x+4,576$	0,9975	8,8784	4,576	17,22596
m-,p-Ξυλόλιο	$y=4,1473x+2,3434$	0,9969	4,1473	2,3434	7,339804
ο-Ξυλόλιο	$y=7,9984x+5,0394$	0,9967	7,9984	5,0394	12,69485

Τέλος, τα πειράματα της κινητικής της προσρόφησης ανέδειξαν το βαθμό στον οποίο η θερμοκρασία επηρεάζει την ικανότητα προσρόφησης των ρύπων. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα διαγράμματα που παρατίθενται παρακάτω. Από αυτά προκύπτει ξεκάθαρα, πως στη θερμοκρασία των 15⁰C σημειώνονται τα μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης των ρύπων (εκτός του MtBE και του βενζολίου που παρουσιάζουν τα μεγαλύτερα ποσοστά στους 20 και 25⁰C, αντίστοιχα) χωρίς πάντως να διαφαίνονται κάποιες σημαντικές διαφορές μεταξύ των θερμοκρασιών. Συνεπώς, προκύπτουν σχετικά καλύτερα αποτελέσματα σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, γεγονός που καταδεικνύει την εξώθερμη συμπεριφορά του φαινομένου της προσρόφησης.



ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



6.2 Αποτελέσματα των Ισόθερμων της Προσρόφησης

Δείγμα λιγνίτη εξετάστηκε ως προς την ικανότητά του να προσροφά τους ρύπους BTEX και MtBE από υδατικό διάλυμα σε σχέση με τη δόση του προσροφητικού υλικού. Για κάθε ένα από τα πειράματα διατηρήθηκαν σταθερά: ο χρόνος ανάδευσης, η αρχική συγκέντρωση των ρύπων και ο όγκος του διαλύματος. Αντιθέτως, ευμετάβλητη παρέμεινε η δόση του λιγνίτη. Έλαβαν χώρα τρεις σειρές πειραμάτων σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (25, 20 και 15 °C). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται παρακάτω.

6.2.1 Ισορροπία της Προσρόφησης στους 25° C

Στον Πίνακα 20 παρουσιάζονται οι τιμές των εναπομείναντων συγκεντρώσεων των ουσιών στην υγρή φάση για τις διάφορες δόσεις προσροφητικού υλικού.

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

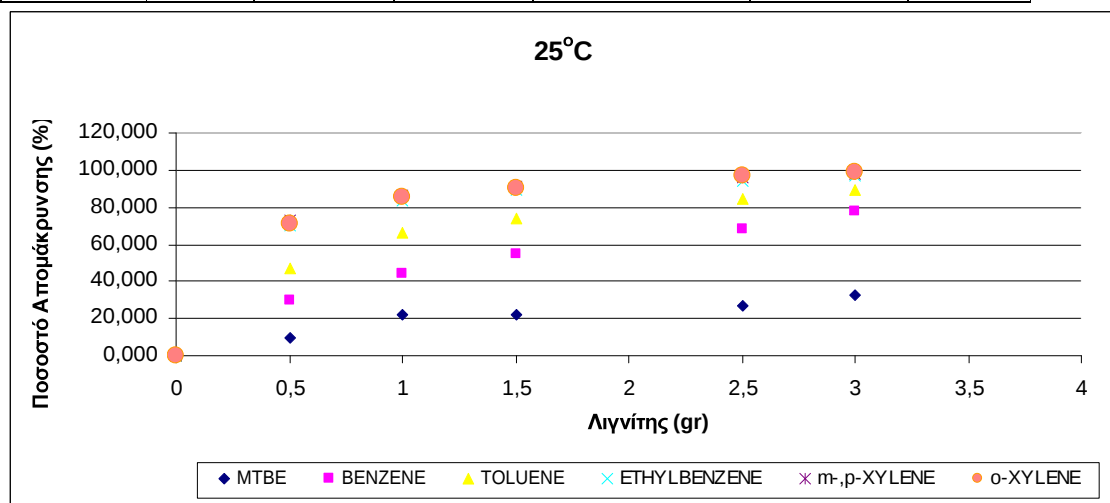
Πίνακας 20. Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στις διάφορες δόσεις προσροφητικού υλικού.

Δόση Λιγνίτη (gr)	C (mg/L)					
	MTBE	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	5,601	6,872	5,352	3,996	7,176	4,018
0,5	5,024	5,241	3,529	1,428	2,509	1,377
1	4,379	4,024	2,172	0,755	1,192	0,685
1,5	3,946	3,018	1,464	0,459	0,705	0,389
2,5	3,957	2,196	1,018	0,323	0,447	0,224
3	3,815	1,734	0,787	0,215	0,344	0,125

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας $\left(\frac{C_o - C_t}{C_o} * 100\% \right)$ από το υδατικό διάλυμα και παρουσιάζεται στον Πίνακα 21, καθώς και γραφικά στο Γράφημα 49.

Πίνακας 21. Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα

Δόση Λιγνίτη (gr)	Ποσοστό απομάκρυνσης %					
	MTBE	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,5	9,671	29,471	46,799	70,240	72,539	71,411
1	22,416	44,288	66,089	83,831	86,345	85,914
1,5	22,274	54,749	74,340	88,869	91,359	90,636
2,5	26,646	68,616	84,549	94,443	96,365	96,889
3	32,604	78,019	89,167	97,049	97,604	98,443

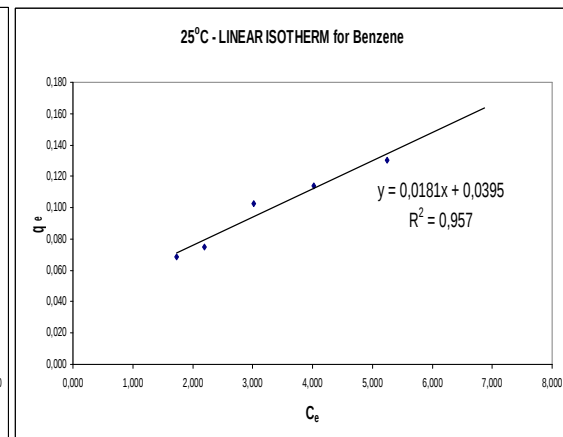
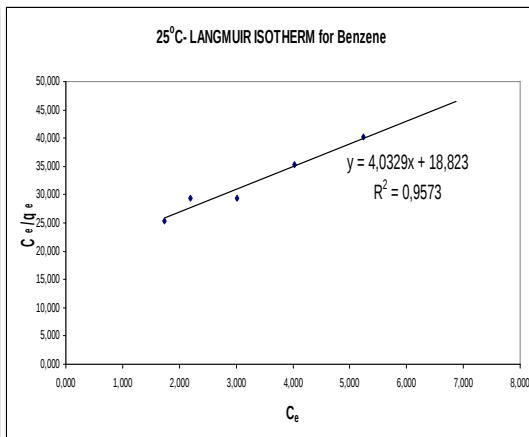
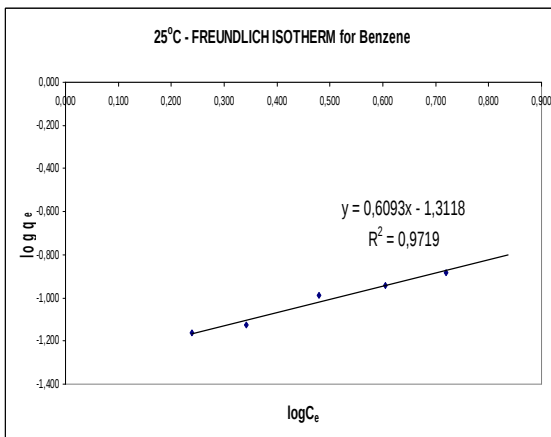
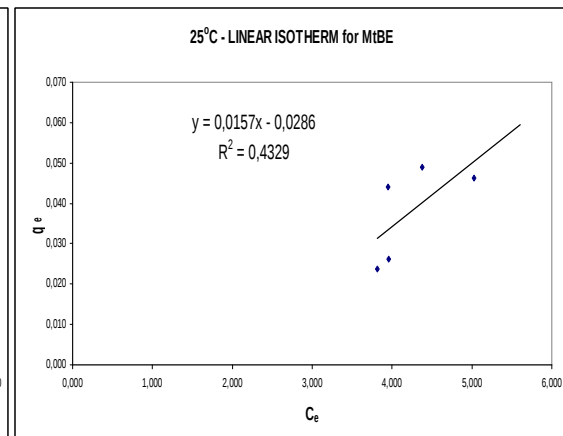
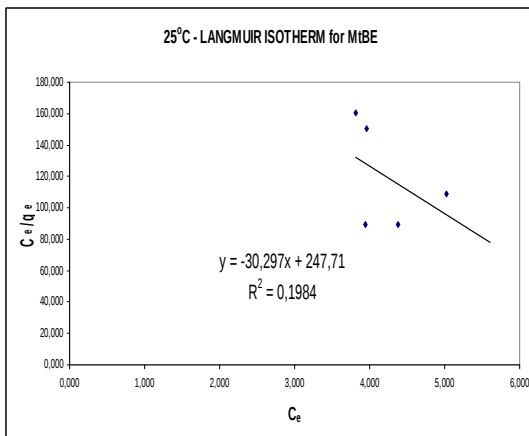
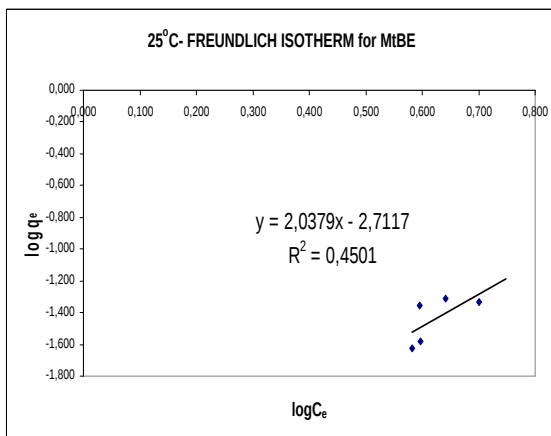


Γράφημα 49. Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα

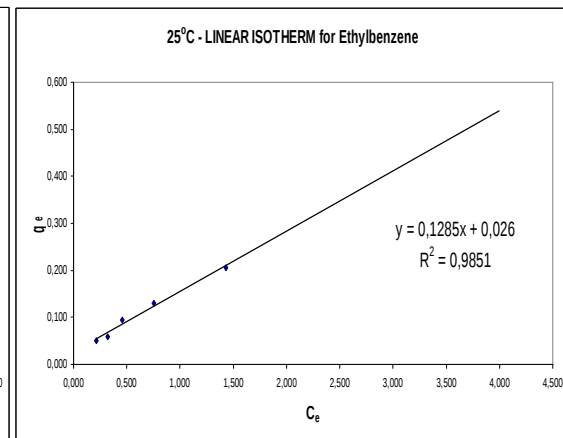
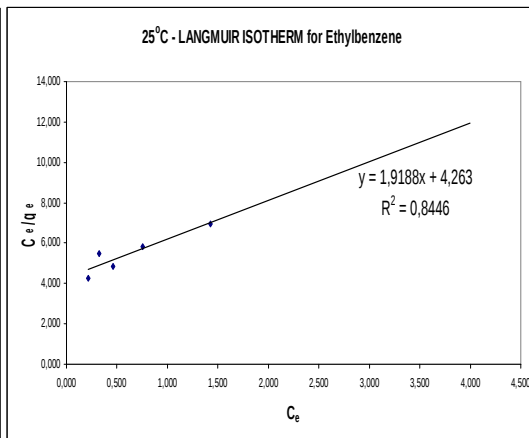
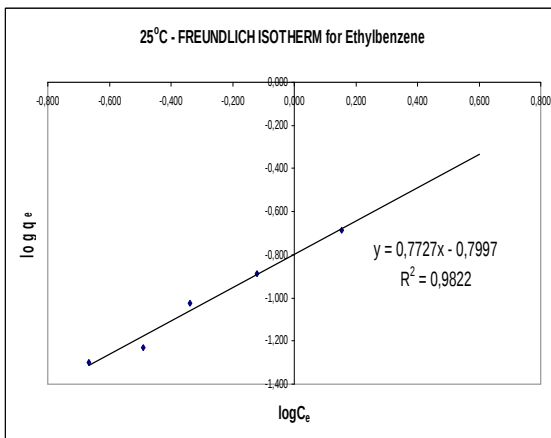
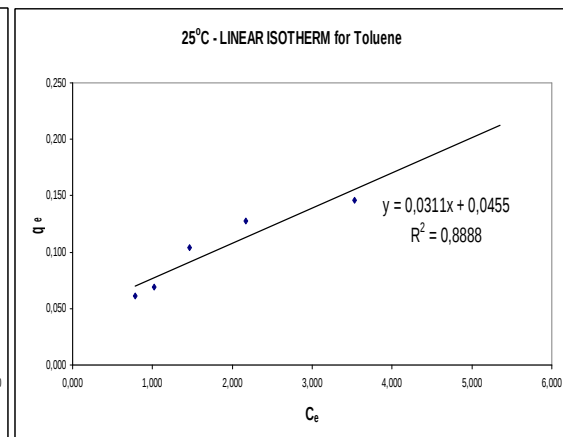
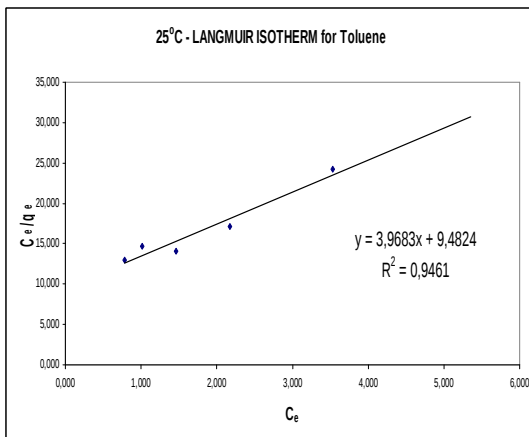
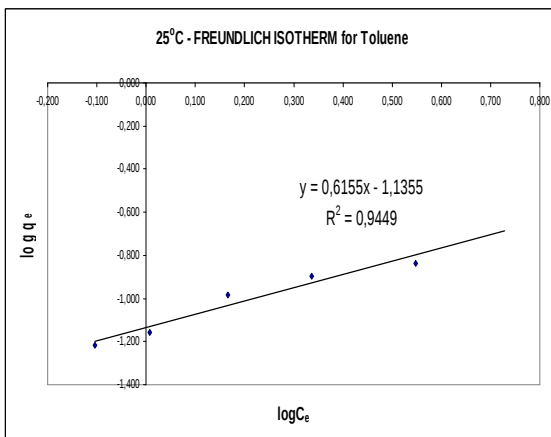
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

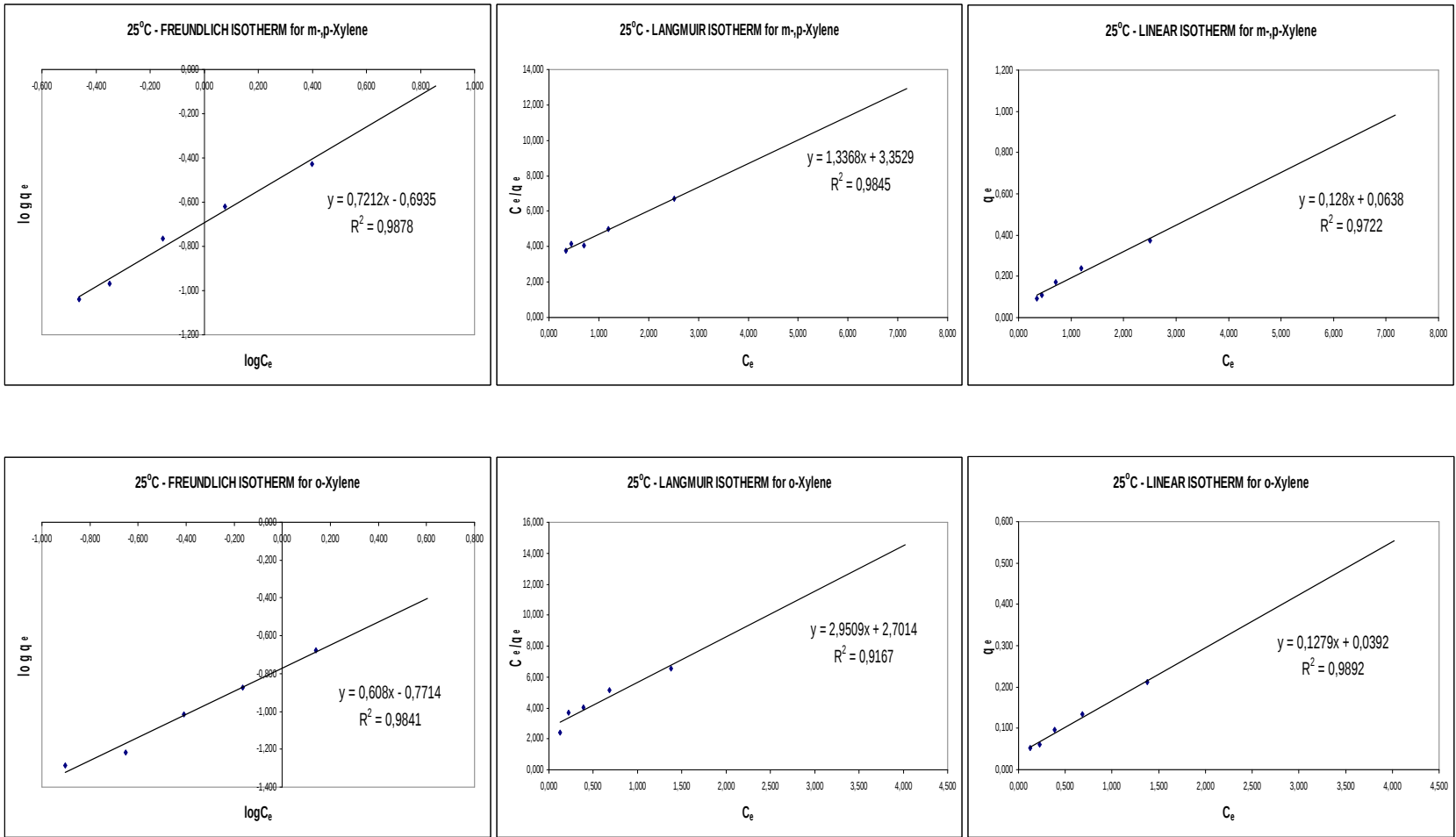
Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ισορροπίας της προσρόφησης για κάθε ρύπο ξεχωριστά, προσαρμοσμένα στα μοντέλα ισόθερμων, όπως αυτά έχουν περιγραφεί στο Κεφάλαιο 4.

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ





6.2.2 Ισορροπία της Προσρόφησης στους 20⁰ C

Στον Πίνακα 22 παρουσιάζονται οι τιμές των εναπομείναντων συγκεντρώσεων των ουσιών στην υγρή φάση για τις διάφορες δόσεις προσροφητικού υλικού.

Πίνακας 22. Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στις διάφορες δόσεις προσροφητικού υλικού.

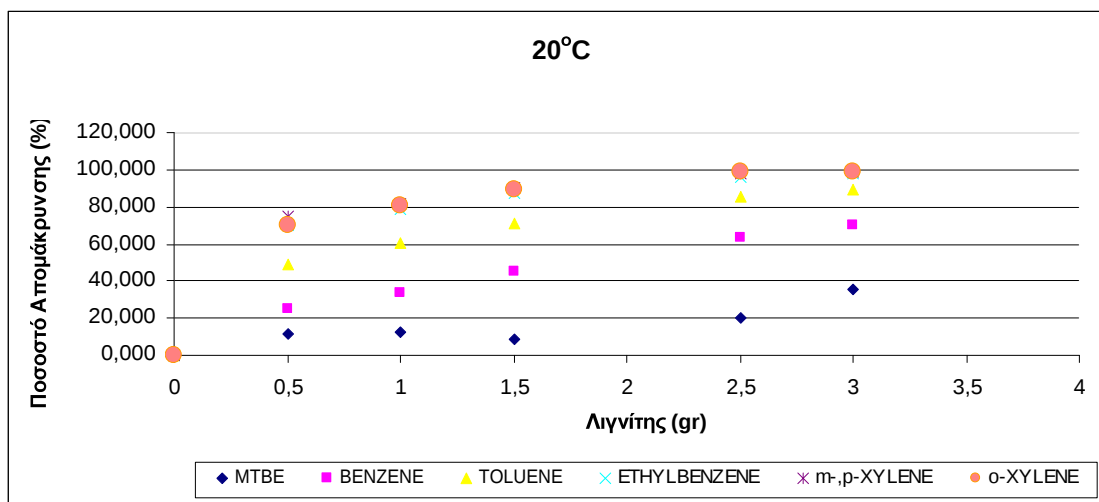
Δόση Λιγνίτη (gr)	C (mg/L)					
	MTBE	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	4,12	6,59	6,60	4,21	8,20	4,08
0,5	3,56	4,68	3,13	1,19	1,96	1,18
1	3,28	3,58	2,32	0,80	1,30	0,67
1,5	3,64	3,57	1,76	0,55	0,78	0,43
2,5	2,73	2,19	0,86	0,17	0,16	0,05
3	2,54	2,04	0,69	0,14	0,11	0,01

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας $\left(\frac{C_o - C_t}{C_o} * 100\% \right)$ από το υδατικό διάλυμα και παρουσιάζεται στον Πίνακα 23, καθώς και γραφικά στο Γράφημα 50.

Πίνακας 23. Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα

Δόση Λιγνίτη (gr)	Ποσοστό απομάκρυνσης %					
	MTBE	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,5	11,560	24,652	48,738	69,661	74,969	70,374
1	12,451	33,268	60,111	78,847	81,853	80,836
1,5	8,830	45,121	71,423	87,363	90,382	89,637
2,5	20,336	63,753	85,136	96,032	97,720	98,993
3	35,181	70,436	89,475	97,650	99,149	99,128

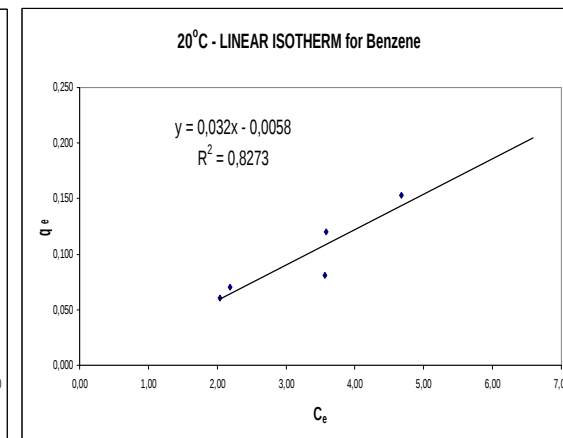
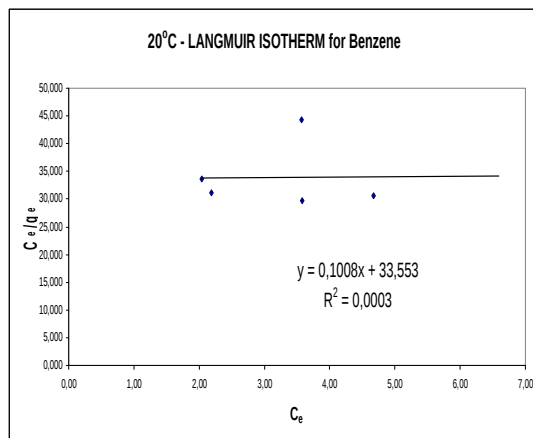
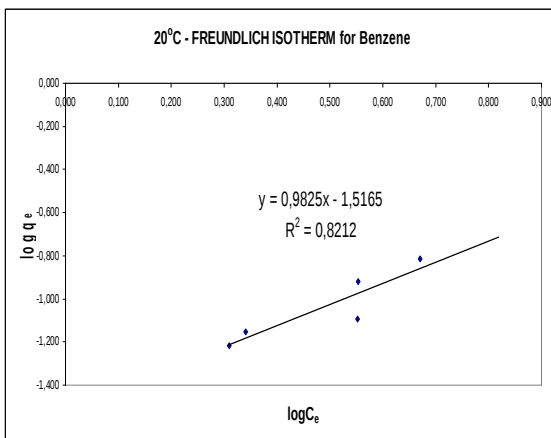
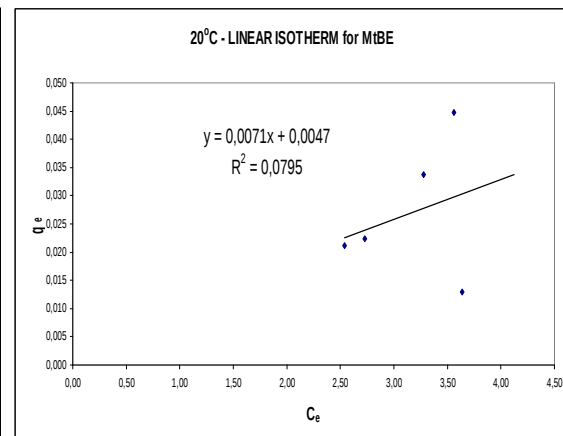
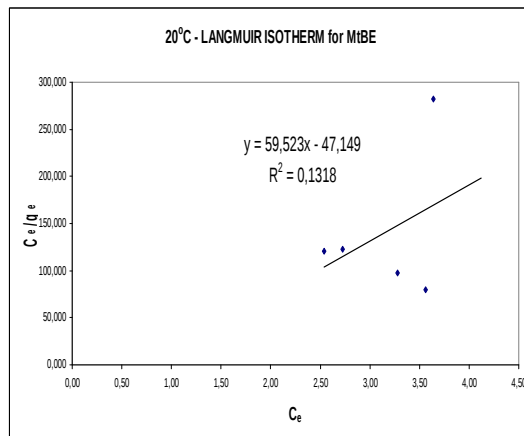
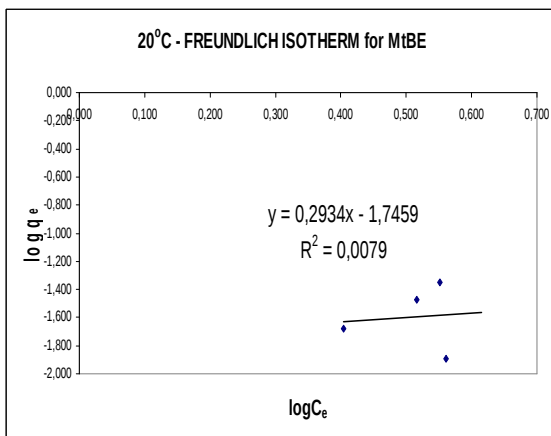
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



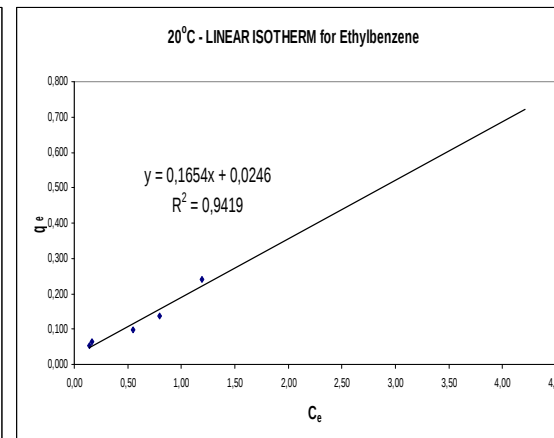
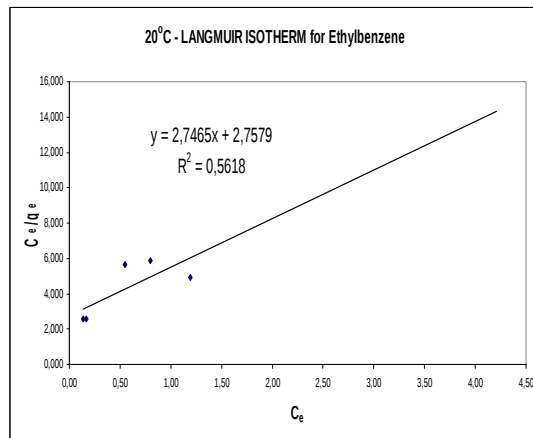
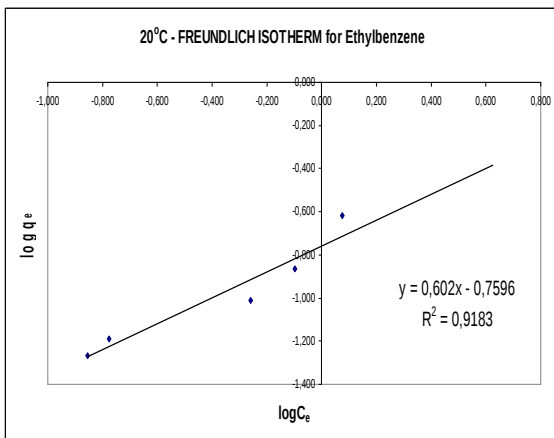
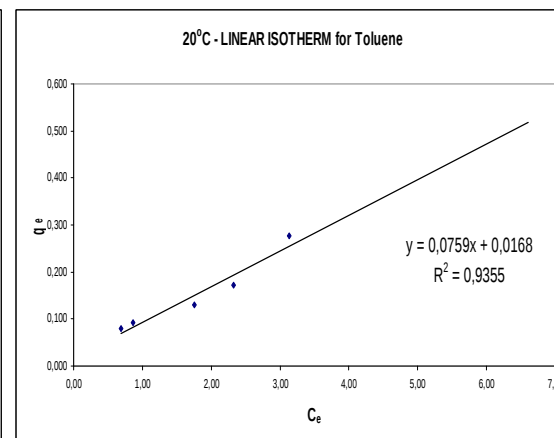
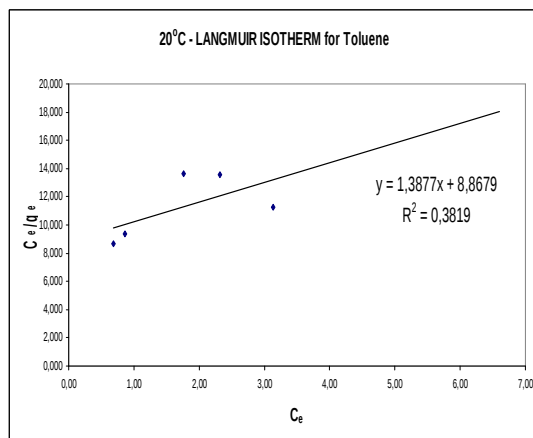
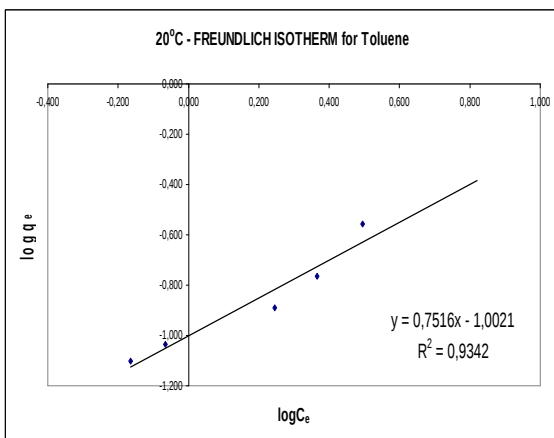
Γράφημα 50. Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ισορροπίας της προσρόφησης για κάθε ρύπο ξεχωριστά, προσαρμοσμένα στα μοντέλα ισόθερμων, που προαναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 4.

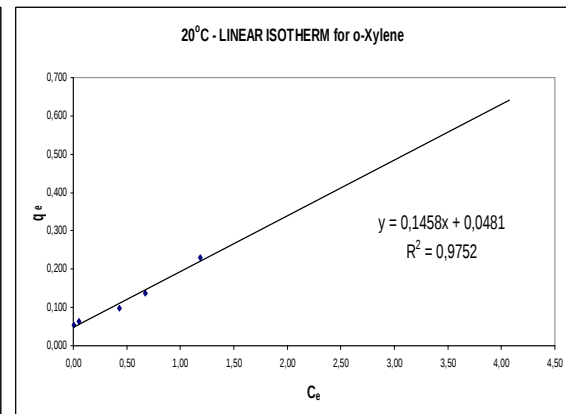
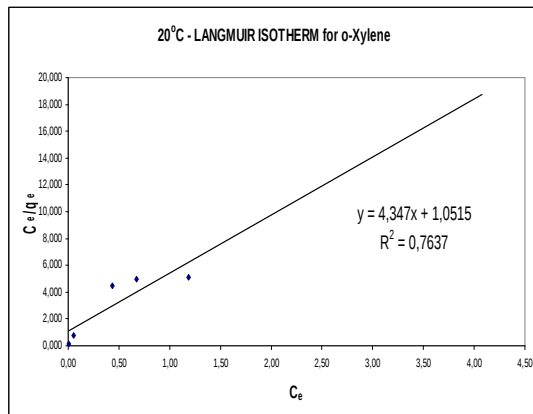
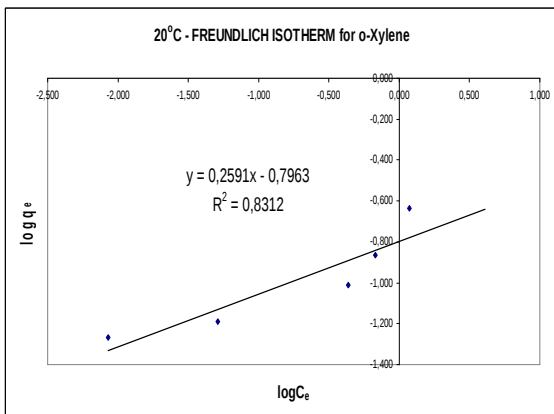
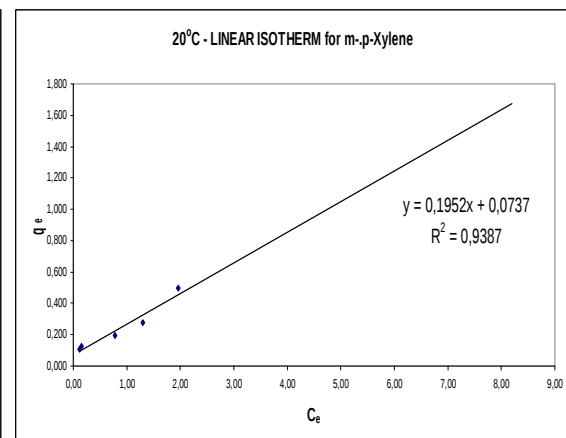
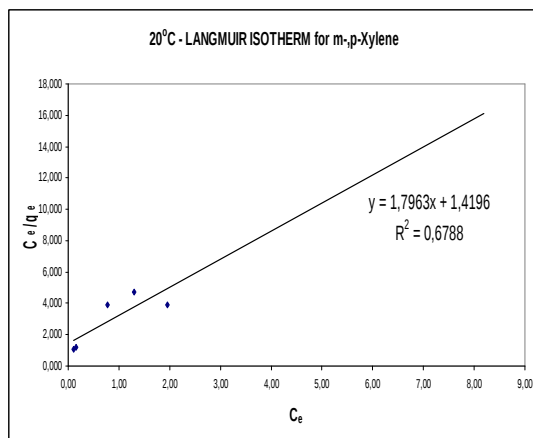
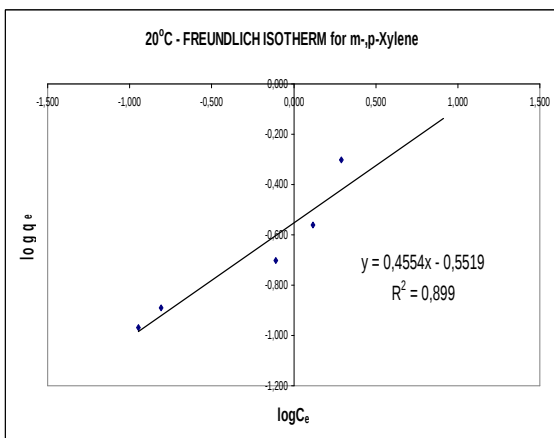
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



6.2.3 Ισορροπία της Προσρόφησης στους 15⁰ C

Στον Πίνακα 24 παρουσιάζονται οι τιμές των εναπομείναντων συγκεντρώσεων των ουσιών στην υγρή φάση για τις διάφορες δόσεις προσροφητικού υλικού.

Πίνακας 24. Συγκεντρώσεις των προσροφούμενων ουσιών στις διάφορες δόσεις προσροφητικού υλικού.

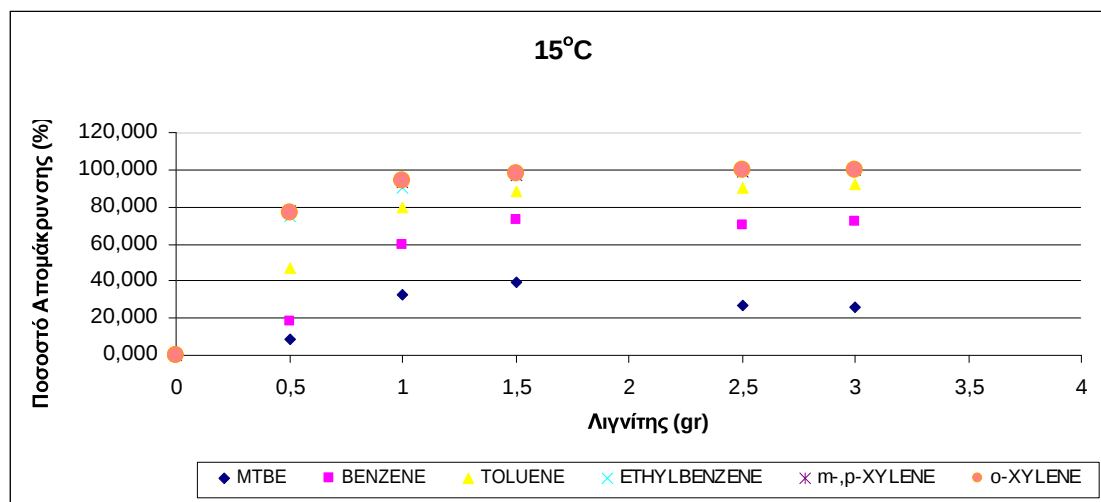
Δόση Λιγνίτη (gr)	C (mg/L)					
	MTBE	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	4,30	3,37	3,34	2,23	5,31	3,00
0,5	3,83	2,66	1,69	0,70	1,42	0,77
1	3,78	2,34	1,25	0,43	0,69	0,38
1,5	3,19	1,46	0,71	0,13	0,30	0,11
2,5	3,13	1,01	0,34	0,06	0,11	0,00
3	3,00	0,96	0,27	0,01	0,04	0,01

Στη συνέχεια υπολογίστηκε η ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας $\left(\frac{C_o - C_t}{C_o} * 100\% \right)$ από το υδατικό διάλυμα και παρουσιάζεται στον Πίνακα 25, καθώς και γραφικά στο Γράφημα 51.

Πίνακας 25. Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα

Δόση Λιγνίτη (gr)	Ποσοστό απομάκρυνσης %					
	MTBE	BENZENE	TOLUENE	ETHYLBENZENE	m-,p-XYLENE	o-XYLENE
0	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
0,5	8,846	18,379	46,895	75,079	78,089	77,116
1	32,955	59,496	79,275	90,308	93,499	93,729
1,5	39,226	72,730	88,392	97,130	97,149	98,140
2,5	27,318	70,239	90,654	98,665	98,974	99,952
3	25,895	72,084	92,025	99,725	99,669	99,876

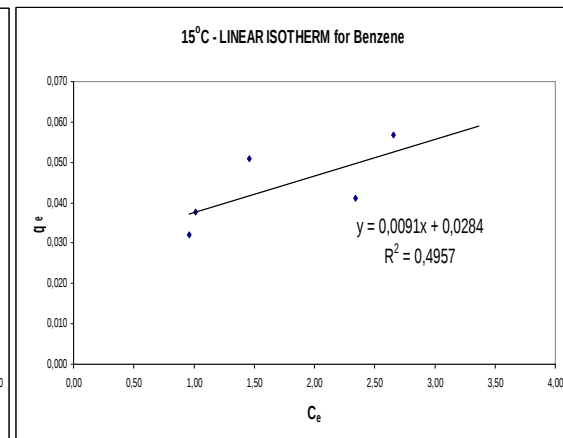
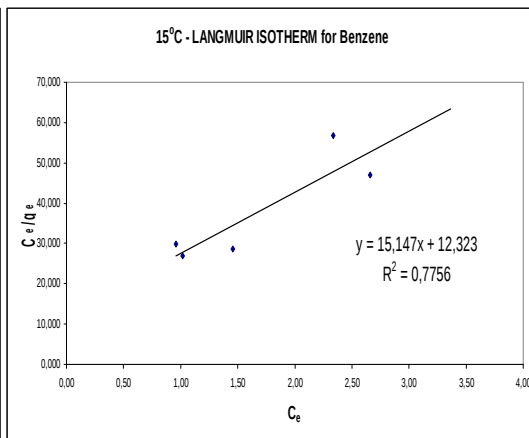
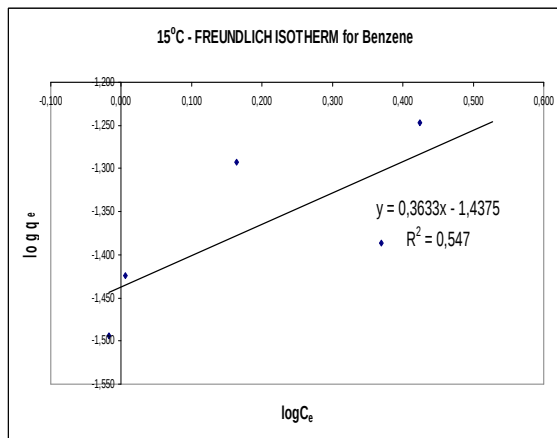
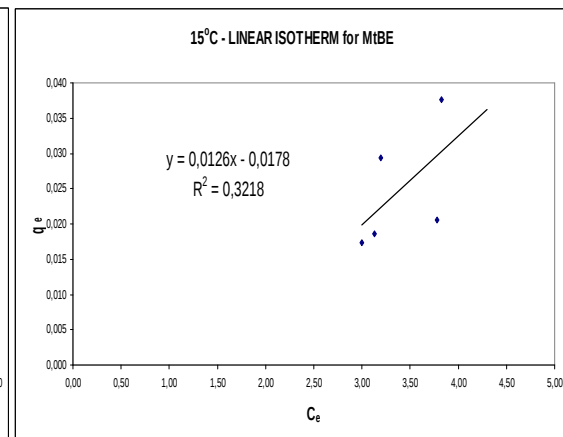
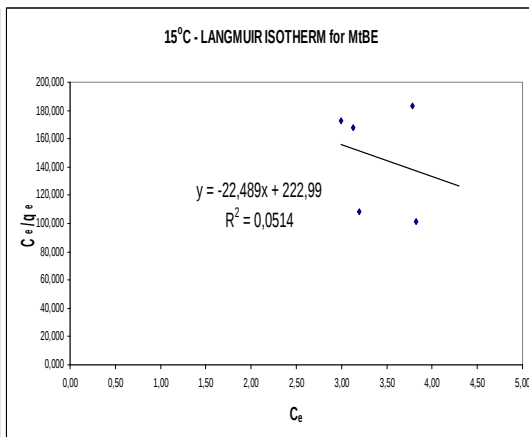
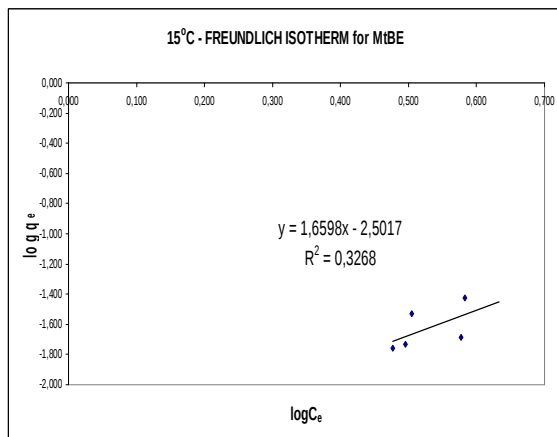
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



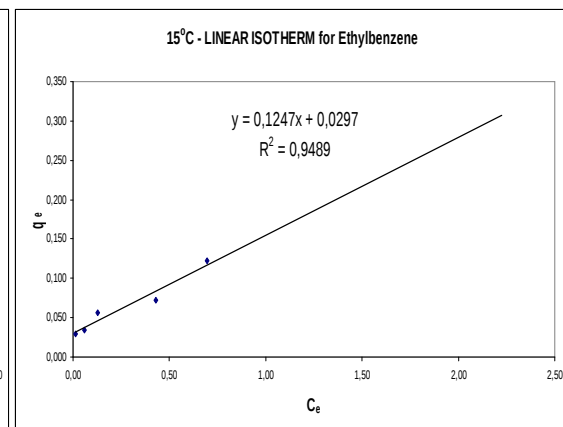
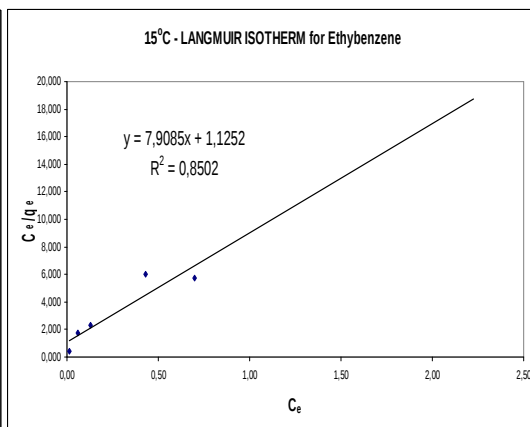
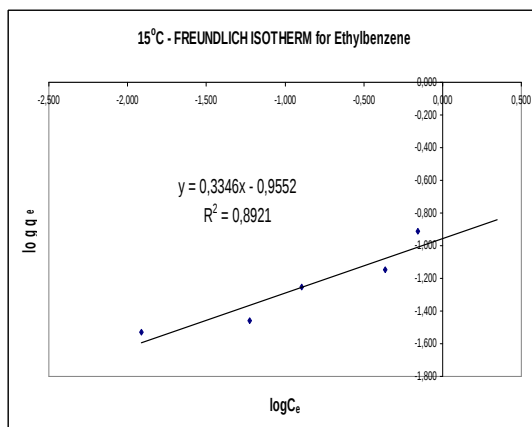
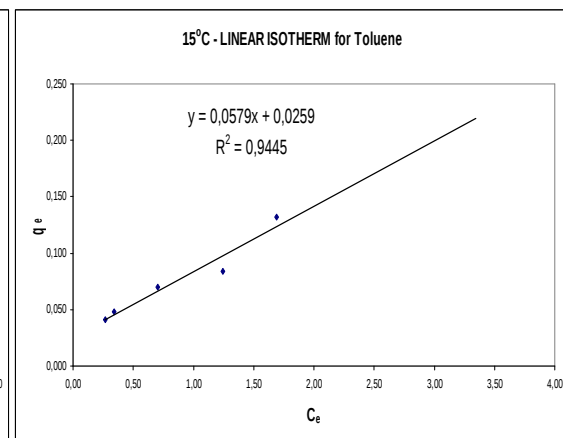
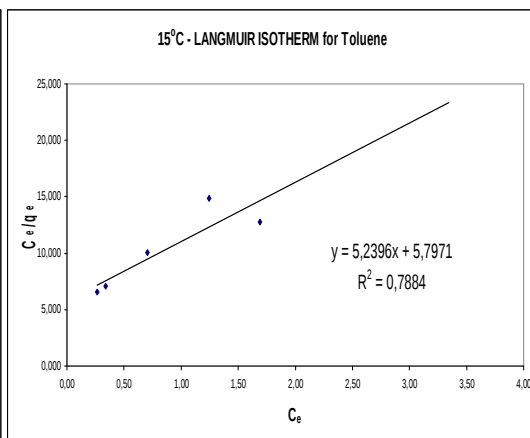
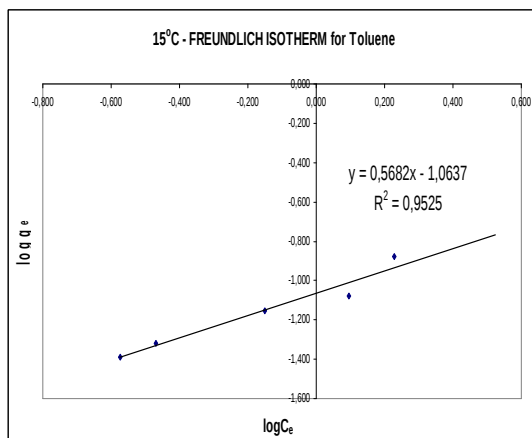
Γράφημα 51. Ποσοστιαία απομάκρυνση της κάθε ουσίας από το υδατικό διάλυμα

Στα διαγράμματα που ακολουθούν παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ισορροπίας της προσρόφησης για κάθε ρύπο ξεχωριστά, προσαρμοσμένα στα μοντέλα ισόθερμων, που προαναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 4.

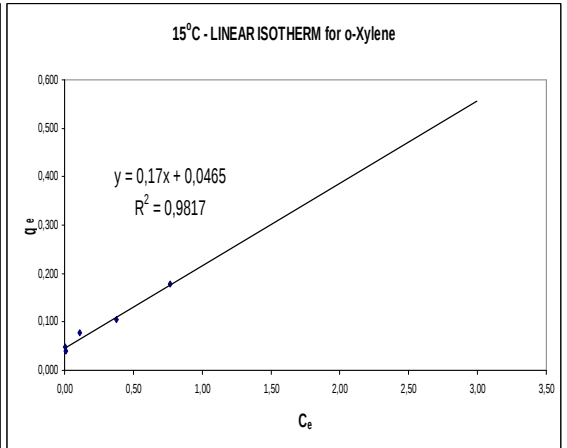
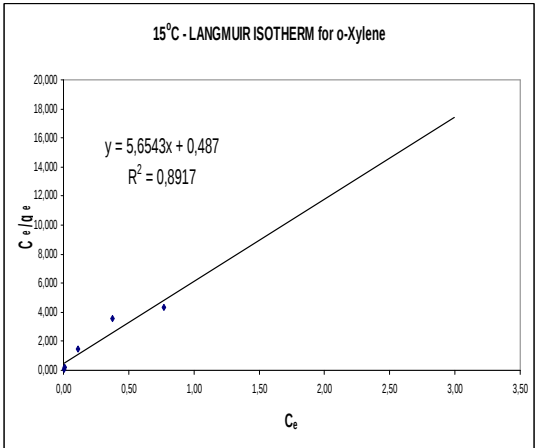
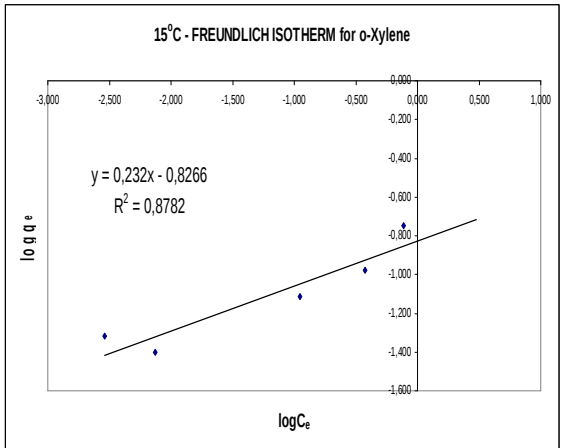
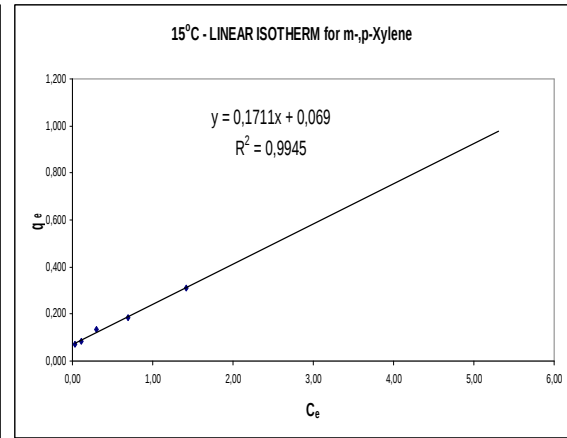
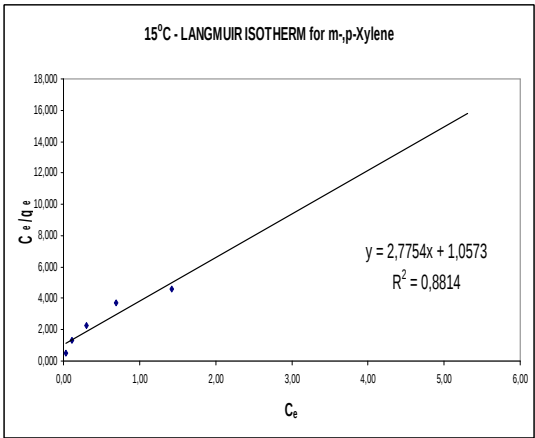
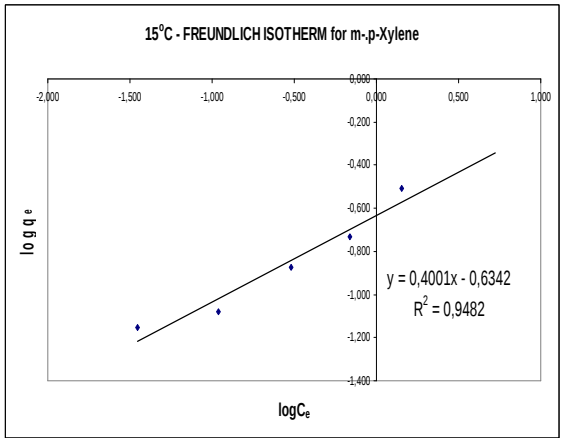
ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



6.2.4 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων Ισορροπίας της Προσρόφησης

Από την μελέτη των γραφημάτων των ισόθερμων, προκύπτει πως η προσρόφηση των ρύπων δεν ακολουθεί αποκλειστικά μόνο ένα συγκεκριμένο μοντέλο ισορροπίας της προσρόφησης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, παρ' όλα αυτά, γίνεται αντιληπτό πως η Γραμμική ισόθερμη (Linear) δίνει ικανοποιητικότερους συντελεστές συσχέτισης R^2 . Ακόμα και στις περιπτώσεις που δεν συμβαίνει αυτό, η Γραμμική εξίσωση παράγει πολύ μεγάλους συντελεστές συσχέτισης, γεγονός που αποδεικνύει τη μεγάλη σύγκλιση των πειραματικών δεδομένων με το συγκεκριμένο μοντέλο ισορροπίας της προσρόφησης. Στον Πίνακα 26 παρουσιάζονται οι συντελεστές συσχέτισης ξεχωριστά για κάθε ρύπο σύμφωνα με τη Γραμμική εξίσωση, ενώ στον Πίνακα 27 οι συντελεστές συσχέτισης των εξισώσεων Langmuir και Freundlich στις περιπτώσεις που είναι μεγαλύτεροι από τους αντίστοιχους της Γραμμικής.

Πίνακας 26. Συντελεστές της Γραμμικής (Linear) ισόθερμης

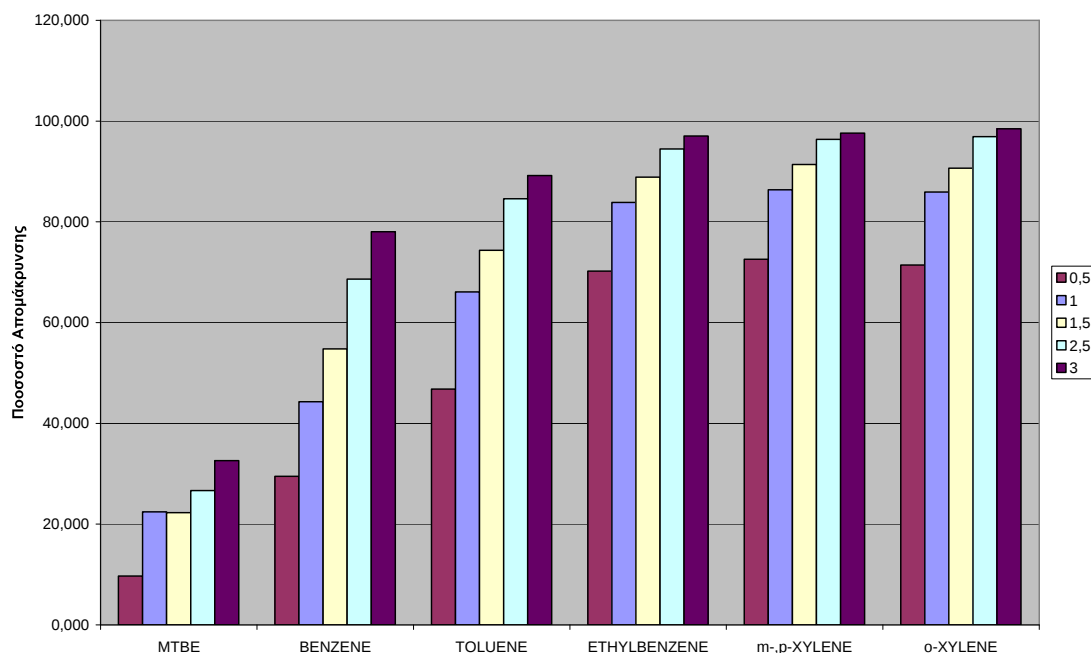
ΜΟΝΤΕΛΟ ΓΡΑΜΜΙΚΗΣ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ			
	Γραμμική Εξίσωση	R^2	K_d
25 ⁰ C			
<i>MtBE</i>	$y=0,0157x-0,0286$	0,4329	0,0157
<i>Βενζόλιο</i>	$y=0,0181x+0,0395$	0,957	0,0181
<i>Τολουόλιο</i>	$y=0,0311x+0,0455$	0,8888	0,0311
<i>Αιθυλοβενζόλιο</i>	$y=0,1285x+0,026$	0,9851	0,1285
<i>m,p-Ξυλόλιο</i>	$y=0,128x+0,0638$	0,9722	0,128
<i>o-Ξυλόλιο</i>	$y=0,1279x+0,0392$	0,9892	0,1279
20 ⁰ C			
<i>MtBE</i>	$y=0,0071x+0,0047$	0,0795	0,0071
<i>Βενζόλιο</i>	$y=0,032x+0,0058$	0,8273	0,032
<i>Τολουόλιο</i>	$y=0,0759x+0,0168$	0,9355	0,0759
<i>Αιθυλοβενζόλιο</i>	$y=0,1654x+0,0246$	0,9419	0,1654
<i>m,p-Ξυλόλιο</i>	$y=0,1952x+0,0737$	0,9387	0,1952
<i>o-Ξυλόλιο</i>	$y=0,1458x+0,0481$	0,9752	0,1458
15 ⁰ C			
<i>MtBE</i>	$y=0,0126x+0,0178$	0,3218	0,0126
<i>Βενζόλιο</i>	$y=0,0091x+0,0284$	0,4957	0,0091
<i>Τολουόλιο</i>	$y=0,0579x+0,0259$	0,9445	0,0579
<i>Αιθυλοβενζόλιο</i>	$y=0,1247x+0,0297$	0,9489	0,1247
<i>m,p-Ξυλόλιο</i>	$y=0,1711x+0,069$	0,9945	0,1711
<i>o-Ξυλόλιο</i>	$y=0,17x+0,0465$	0,9817	0,17

Πίνακας 27. Συντελεστές των ισόθερμων Freundlich και Langmuir

ΜΟΝΤΕΛΟ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ FREUNDLICH					
	Γραμμική Εξίσωση	R^2	1/n	logK	K
25 ⁰ C					
<i>MtBE</i>	$y=2,0379x-2,7117$	0,4501	2,0379	-2,7117	0,001942
<i>Βενζόλιο</i>	$y=0,6093x-1,3118$	0,9719	0,6093	-1,3118	0,048775
<i>m-,p-Ξυλόλιο</i>	$y=0,7212x-0,6935$	0,9878	0,7212	-0,6935	0,202535
15 ⁰ C					
<i>MtBE</i>	$y=1,6598x-2,5017$	0,3268	1,6598	-2,5017	0,00315
<i>Τολουόλιο</i>	$y=0,5682x-1,0637$	0,9525	0,5682	-1,0637	0,086357
ΜΟΝΤΕΛΟ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ LANGMUIR					
	Γραμμική Εξίσωση	R^2	1/Q	(1/Q)*(1/b)	b
25 ⁰ C					
<i>Τολουόλιο</i>	$y=3,9683x+9,4824$	0,9461	3,9683	9,4824	0,418491
20 ⁰ C					
<i>MtBE</i>	$y=59,523x-47,149$	0,1318	59,523	-47,149	-1,26244
15 ⁰ C					
<i>Βενζόλιο</i>	$y=15,147x+12,323$	0,7756	15,147	12,323	1,229165

Η μεγάλη συμβατότητα των πειραματικών δεδομένων με την Γραμμική ισόθερμη μπορεί να εξηγηθεί ως εξής: η Γραμμική ισόθερμη περιγράφει ικανοποιητικά την προσρόφηση ρύπων χαμηλής συγκέντρωσης (μικρότερη από το μισό της διαλυτότητάς τους), και ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται προσροφητικά υλικά με περιεκτικότητα σε οργανικό άνθρακα. Και οι δύο αυτές συνισταμένες υφίστανται στο παρόν πείραμα.

Όπως προκύπτει από τα διαγράμματα και τους πίνακες των ποσοστών απομάκρυνσης των ρύπων, η ενίσχυση της δόσης του προσροφητικού επηρεάζει σε αρκετά μεγάλο βαθμό την ικανότητα προσρόφησης. Αυτό γίνεται εμφανές και στο συγκεντρωτικό Γράφημα 52 που παρατίθεται παρακάτω και βασίζεται – ενδεικτικά – στα δεδομένα από το πείραμα στη θερμοκρασία 25 ⁰C. Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει στους ρύπους αιθυλοβενζόλιο, m-,p-ξυλόλιο και ο-ξυλόλιο, που εξαιτίας της μεγάλης υδροφοβικότητας, του μικρού μοριακού βάρους και της μικρής διαλυτότητας στο νερό, που παρουσιάζουν, προσροφώνται σε ποσοστό 70 – 80% από τη μικρότερη κιάλας δόση του προσροφητικού, ενώ στη μεγαλύτερη δόση έχουν σχεδόν εξαφανιστεί από το διάλυμα. Το φαινόμενο αυτό έρχεται σε αντίθεση με το MtBE, που διαθέτοντας όλες τις αντίθετες ιδιότητες, παρουσιάζει μεγάλη δυσκολία απομάκρυνσης παρά την αύξηση του προσροφητικού.



Γράφημα 52. Συγκεντρωτικό γράφημα ποσοστιαίας απομάκρυνσης ρύπων

Τέλος, η προσρόφηση των ρύπων ακολουθεί σε γενικές γραμμές την εξής σειρά προσρόφησης αλλά πρέπει να τονιστεί πως τα ποσοστά απομάκρυνσης των τριών πρώτων ρύπων διαφέρουν ελάχιστα:

ο – ξυλόλιο → m,p – ξυλόλιο → αιθυλοβενζόλιο → τολουόλιο → βενζόλιο → MtBE

Η σειρά προτίμησης εξηγείται, όπως προαναφέρθηκε, με την αύξηση της διαλυτότητας, τη μείωση της υδροφοβικότητας και την ανάλογη μείωση του μοριακού βάρους.

Η αυξομείωση των ποσοστών απομάκρυνσης του MtBE έχει εξηγηθεί στο Υποκεφάλαιο 6.1.4.

6.3 Σύγκριση των Αποτελεσμάτων με τα Αντίστοιχα Βιβλιογραφικά

Στο παρόν υποκεφάλαιο επιχειρείται μία συσχέτιση των βιβλιογραφικών αποτελεσμάτων του Υποκεφαλαίου 3.11 με τα αποτελέσματα που προέκυψαν στα πειράματα που διεξήχθησαν για τις ανάγκες της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

Η σύγκριση επικεντρώνεται στην αποτίμηση του λιγνίτη ως προσροφητικό υλικό, καθώς η μόνη πηγή που εξετάζει την ικανότητα προσρόφησης των BTEX με χρήση λιγνίτη είναι αυτή των Vesela L., Nemecek J., Siglova M. και Kubal M., 2005, σύμφωνα με την οποία οι ρύποι απομακρύνονται σχεδόν εξ ολοκλήρου όπως συμβαίνει και στην παρούσα εργασία.

Όσον αφορά στον χρόνο ισορροπίας, αυτός κυμαίνεται μεταξύ μερικών λεπτών και 3 ωρών. Στη παρούσα διπλωματική εργασία η ισορροπία επιτυγχάνεται μέσα σε περίπου 9 ώρες. Αυτό, πιθανότατα, οφείλεται στην μικρότερη συγγένεια των BTEX με το λιγνίτη.

Αναφορικά με τη δόση του προσροφητικού υλικού, διαπιστώθηκε πως η αύξησή της έχει θετικά αποτελέσματα στην πορεία της προσρόφησης (Saha A.K., Shahani M.J. και Altekar V.A., 1976), (G. Arslan και Er. Pehlivan, 2006), συμπέρασμα το οποίο προέκυψε και στην παρούσα εργασία.

Οι περισσότερες μελέτες, επίσης, επιβεβαιώνουν το θετικό ρόλο που διαδραματίζει η μείωση της θερμοκρασίας στην επιτυχή έκβαση της προσρόφησης, υπογραμμίζοντας πάντως πως η θερμοκρασία δεν έχει τον πρώτο λόγο στην επιτυχή απομάκρυνση των ρύπων.

Οι Onal Y., Akmil-Basar C., Eren D., Sarici-Odzemir C. και Depci T. (2005) επιβεβαιώνουν την καλύτερη προσομοίωση των πειραματικών αποτελεσμάτων κινητικής της προσρόφησης με το κινητικό μοντέλο ‘ψευδοδεύτερης τάξης’, ενώ από τα κοινά εξεταζόμενα μοντέλα ισόθερων, εκείνο που προσομοιάζει τα πειραματικά δεδομένα είναι αυτό του Freundlich, το οποίο συγκλίνει και με αρκετά από τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας.

7 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ

7.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα διπλωματική εργασία διερευνήθηκε η ικανότητα του λιγνίτη στην απομάκρυνση των πετρελαϊκών ρύπων BTEX και MtBE 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 θερμογόνος δύναμη.

Τα πειράματα κινητικής της προσρόφησης των BTEX και MtBE έδειξαν πως ο βέλτιστος χρόνος επίτευξης της ισορροπίας είναι οι 9 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 υπό τις εξής πειραματικές συνθήκες:

- ✓ δόση προσροφητικού/ανά όγκο διαλύματος 1gr/40mL
- ✓ συγκέντρωση 5mg/L.

Τέλος, μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας στην εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης. Προκειμένου να γίνει αυτό, τα πειράματα διεξήχθησαν σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες: 25, 20 και 15 $^{\circ}\text{C}$, αντίστοιχα. Διαπιστώθηκε πως η προσροφητική ικανότητα είναι αυξημένη στη χαμηλότερη θερμοκρασία.

Τα πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης έδειξαν πως η αύξηση της δόσης του προσροφητικού επηρεάζει θετικά την ικανότητα προσρόφησης των ρύπων από το υδατικό διάλυμα. Ακόμα, 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 Linear. Εντούτοις, σε αρκετές περιπτώσεις και τα άλλα δύο μοντέλα συγκλίνουν 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
m,p – ξυλόλιο → o – ξυλόλιο → αιθυλοβενζόλιο → τολουόλιο → βενζόλιο → MtBE
- Για τα πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης
o – ξυλόλιο → m-,p – ξυλόλιο → αιθυλοβενζόλιο → τολουόλιο → βενζόλιο → MtBE

Η σειρά αυτή μπορεί να εξηγηθεί με βάση την αύξηση της διαλυτότητας, τη μείωση του μοριακού βάρους καθώς και τη μείωση της υδροφοβικότητας των ρύπων. Οι τρεις πρώτοι ρύποι έχουν παρόμοιες τιμές σε αυτές τις φυσικές ιδιότητες, οπότε είναι φυσιολογικό να εναλλάσσονται στη σειρά προτίμησης.

Τέλος, πρέπει να τονιστεί η δυσκολία που παρουσιάστηκε σε όλα τα πειράματα ως προς την επιτυχή απομάκρυνση του MtBE. Το γεγονός αυτό οφείλεται στη μεγάλη διαλυτότητα του ρύπου στο νερό, στην εξαιρετικά υδρόφιλη φύση του, στη μικρή έλξη προς τον οργανικό άνθρακα και στους υψηλούς ρυθμούς μεταφοράς στο νερό.

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.

Επίσης, θα ήταν χρήσιμο να διεξαχθούν πειράματα σε ακόμα χαμηλότερες θερμοκρασίες, μια και τα αποτελέσματα της παρούσας πειραματικής διαδικασίας ανέδειξαν την ήδη γνωστή εξώθερμη φύση του φαινομένου της προσρόφησης.

Ακόμα, θα μπορούσε να μελετηθεί η διεξαγωγή πειραμάτων ισορροπίας με χρήση μεγαλύτερων δόσεων λιγνίτη από τη στιγμή που διαπιστώθηκε η σχέση της ικανότητας απομάκρυνσης των ρύπων με την αύξηση του προσροφητικού υλικού.

Επιπρόσθετα, θα ήταν ωφέλιμο να διερευνηθεί η προσροφητική ικανότητα του λιγνίτη κατόπιν επεξεργασίας. Το δείγμα θα μπορούσε να υποστεί

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ

θερμική επεξεργασία ή κάποια χημική τροποποίηση 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.

Τέλος, 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.

8 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

8.1 Ελληνική Βιβλιογραφία

ΒΑΜΒΑΣΑΚΗΣ, Ι. «Μελέτη ρόφησης ΒΤΕΧ και ΜΤΒΕ σε Διατομική Γη», Διπλωματική Εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά (2007).

ΓΙΔΑΡΑΚΟΣ, Ε., ΑΪΒΑΛΙΩΤΗ, Μ. «Τεχνολογίες Αποκατάστασης Εδαφών και Υπογείων Υδάτων από Επικίνδυνους Ρύπους», Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Εκδόσεις Ζυγός (2005).

ΔΙΑΜΑΝΤΟΠΟΥΛΟΣ, Ε. «Χημικές Διεργασίες στην Επεξεργασία Νερού και Υγρών Αποβλήτων», Πανεπιστημιακές Παραδόσεις, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά (2005).

ΘΕΟΔΩΡΙΚΑΣ, ΣΤΕΡΓΙΟΣ, Σ. «Γεωχημεία», Εκδόσεις Ζήτη, Θεσσαλονίκη (2000).

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

ΛΕΚΚΑΣ, Θ. «Περιβαλλοντική Μηχανική Ι: Διαχείριση Υδατικών Πόρων», Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Τμήμα Περιβάλλοντος, Μυτιλήνη (2005).

ΜΗΤΡΑΚΑΣ, Μ., «Ποιοτικά Χαρακτηριστικά και Επεξεργασία Νερού», 2η Έκδοση, Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη (2001).

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

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

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

ΠΑΤΣΙΟΥΡΑ, Α. «Απομάκρυνση Βαρέων Μετάλλων με Χρήση Ελληνικών Λιγνιτών», Μεταπτυχιακή εργασία, Πολυτεχνείο Κρήτης, Τμήμα Μηχανικών Περιβάλλοντος, Χανιά (2004).

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

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).

8.2 Ξένη Βιβλιογραφία

AIVALIOTI, M., VAMAVASAKIS, I., GIDARAKOS, E. “BTEX and MTBE Adsorption onto Raw and Thermally Modified Diatomite”, Journal of Hydrology (submitted).

AL-GHOUTI, M., KHRAISHEH, M.A.M., AHMAD, M.N.M., ALLEN, S. “Thermodynamic Behaviour and the Effect of Temperature on the Removal of Dyes from Aqueous Solution using Modified Diatomite: A Kinetic Study”, J. Colloid Interf. Sci. 287, 7 (2005).

AL-QODAH, Z., LAFI, W.K., AL-ANBER, Z., AL-SHANNAG, M., HARAHSHEH, A. “Adsorption of Methylene Blue by Acid and Heat Treated Diatomaceous Silica”, Desalination, 217, 215-217(2007).

ALTEKAR, V., SHAHANI, M., SAHA, A. “Adsorption of Nickel by Lignite”, Fuel, 29-31 (1973).

ARSLAN, G., PEHLIVAN, E. “Batch Removal of Chromium (VI) from Aqueous Solution by Turkish Brown Coals”, Bioresource Technology, 2836, 2839-2843 (2006).

CARILLO-CARRION, C., LUCENA, R., CARDENAS, S., VALCARCEL, M. “Liquid-Liquid Extraction/Headspace/Gas Chromatographic/Mass Spectrometric Determination of Benzene, Toluene, Ethylbenzene, (o-, m-

and p-) Xylene and Styrene in Olive Oil using Surfactant-Coated Carbon Nanotubes as Extractant”, Journal of Chromatography A, 1 (2007).

CHATTOPADHYAYA, G., MACDONALD, D., BAKHSI, N., MOHAMMADZADEH, J., DALAI, A. “Adsorptive Removal of Sulfur Dioxide by Saskatchewan Lignite and its Derivatives”, Fuel, 1803, 1806-1809(2005).

DAIFULLAH, A.A.M., GIRGIS, B.S. “Impact of Surface Characteristics of Activated Carbon on Adsorption of BTEX”, Colloid. Surface. A., 214, 181-193 (2003).

GURSES, A., BAYRAKCEKEN, S., DOYMAS, K., GULABOGLU, M. “Adoption of CTAB at Lignite-Aqueous Solution Interface”, Fuel Processing Technology, 75 (1994).

HANZLIK, J., JEHLICKA, J., SEBEK, O., WEISHAUPTOVA, Z., MACHOVIC, V. “Multi-Component Adsorption of Ag (I), Cd(II) and Cu(II) by Natural Carbonaceous Materials”, Water Research, 2178, 2181, 2183 (2003).

HORNIG, G., NORTHCOTT, K., SNAPE, I., STEVENS, G. “Assessment of Sorbent Materials for Treatment of Hydrocarbon Contaminated Ground Water in Cold Regions”, Cold Regions Science and Technology, 83, 87 (2007).

INTERSTATE TECHNOLOGY & REGULATORY COUNCIL: PEMEABLE REACTIVE BARRIERS TEAM “Permeable Reactive Barriers: Lessons Learned/New Directions”, ITRC (2005).

JO, M-S., RENE, E., KIM, S-K., PARK, H-S. “An Analysis of Synergistic and Antagonistic Behavior during BTEX Removal in Batch System using Response Surface Methodology”, Journal of Hazardous Materials, 1276 (2007).

KARACA, S., GURSES, A., BAYRAK, R. “Investigation of Applicability of the various Adsorption Models of Methylene Blue Adsorption onto Lignite/Water Interface”, Energy Conversion and Management, 33, 37-43 (2003).

KARATEPE, N. “Adsorption of a non-Ionic Dispersant on Lignite Particle Surfaces”, (2002).

KAVOURIDIS, K. “Lignite Industry in Greece within a World Context: Mining, Energy Supply and Environment”, Energy Policy, 1257, 1261-1263 (2007).

KLINGER, C., JENK, U., SCHREYER, J. “Applicability of Zero-Valent Iron with Lignite Additives as Geochemical In Situ Barrier for Acid Mine Water”

KOMNITSAS, K., BARTZAS, G., PASPALIARIS, I. “Clean up of Acidic Leachates using Fly Ash Barriers: Laboratory Column Studies”, 81 (2003).

KOUKOUZAS, N. “Mineralogy and Geochemistry of Diatomite associated with Lignite Seams in the Komnitsa Lignite Basin, Ptolemais, Northern Greece”, International Journal of Coal Geology, 277, 280, 284 (2006).

LA GREGA et al. “Hazardous Waste Management”, McGraw Hill (1994).

LIEN H-L., ZHANG, W-X. “Removal of Methyl tert-Butyl Ether (MtBE) with Nafion”, Journal of Hazardous Materials, 194 (2006).

LU, L., XU, F., CAI, W. “Adsorption of MtBE on Nano Zeolite Composites of Selective Supports”, Microporous and Mesoporous Materials, 50,53 (2007).

MOHAN, D., CHANDER, S. “Removal and Recovery of Metal Ions from Acid Mine Drainage using Lignite – A Low Cost Sorbent”, Colloids and Surfaces A: Physiochemical and Engineering Aspects, 183-196 (2006).

ONAL, Y., AKMIL-BASAR, C., EREN, D., SARICI-ODZEMIR, C., DEPCI, T. “Adsorption Kinetics of Malachite Green onto Activated Carbon prepared from Tuncbilek Lignite”, Journal of Hazardous Materials, 150-157 (2005).

PEHLIVAN, E., ARSLAN, G. “Removal of Metal Ions using Lignite in Aqueous Solution – Low Cost Biosorbents”, Fuel Processing Technology, 99-106 (2006).

POLAT, H., MOLVA, M., POLAT, M. “Capacity and Mechanism of Phenol Adsorption on Lignite”, *Interantional Journal of Mineral Processing*, 264-273 (2006).

ROSSNER, A., KNAPPE, D. “MtBE Adsorption on Alternatine Adsorbents and Packed Bed Adsorber Performance”, *Water Research*, 2287 (2007).

SAHA, A.K., SHAHANI, M.L., ALTEKAR, V.A. “Adsorption of Cobalt by Lignite”, *Hydrometallurgy*, 285, 287-288 (1976).

SHARMA & REDDY, “Geoenvironmental Engineering”, Wiley (2004).

SHAWABKEH, R.A., TUNUNJI, M.F. “Experimental Study and Modeling of Basic Dye Sorption by Diatomaceous Clay”, *Appl. Clay Sci.*, 24, 111-120 (2003).

STEFAN, C. “Improvements of Characterization of Single and Multisolute Adsorption of Methyl tert-Butyl Ether (MtBE) on Zeolites” (2006).

TSAI, W.T., HSIEN, K.J., CHANG, Y.M. LO, C.C. “Removal of Herbicide Paraquat from an Aqueous Solution by Adsorption onto Spent and Treated Diatomaceous Earth”, *Bioresource Technol.*, 96, 657-663 (2005).

US DEPARTMENT OF ENERGY “Research and Application of Permeable Reactive Barriers”, US Department of Energy, Grand Junction Office (1995).

US ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY “In Situ Remediation Technology Status Report: Treatment Walls”, EPA, Office of Solid Waste and Emergency Response, Technology Innovation Office, Washington DC (1995).

VESELA, L., NEMECEK, J., SIGLOVA, M., KUBAL, M. “The Biofiltration Permeable Reactive Barrier: Practical Experience from Synthesis”, (2005).

YAVUZ, R., KUCUKBAYRAK, S. “Adsorption of an Anionic Dispersant on Lignite”, (2006).

8.3 Διαδίκτυο

WIKIPEDIA.ORG

POLLUTIONISSUES.COM

CARTAGE.ORG.LB

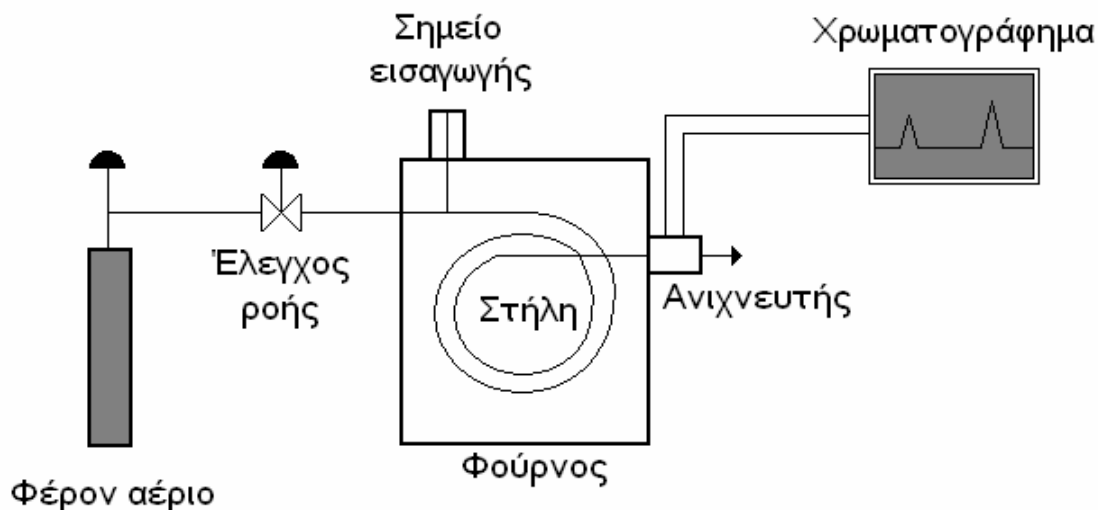
9 ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

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 13. 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:

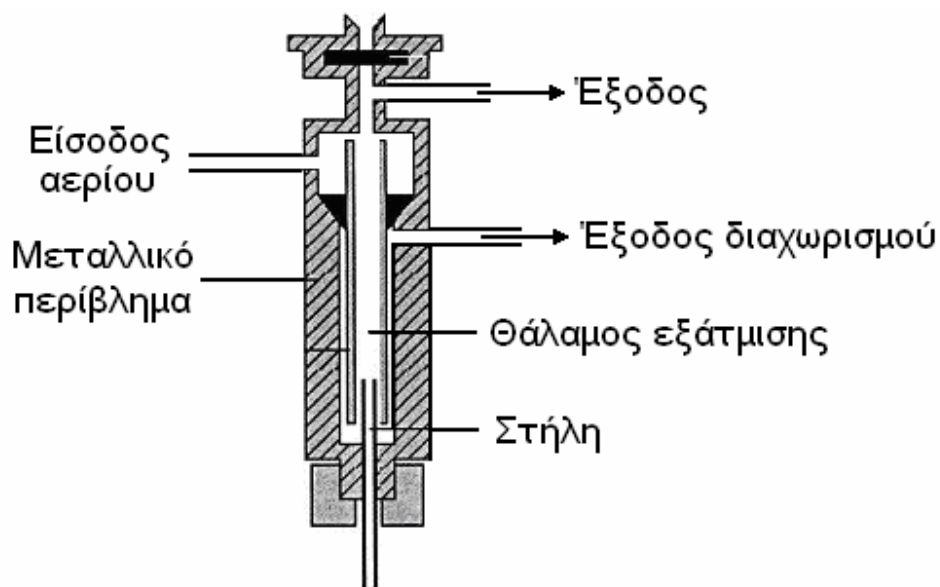
- ✓ Οι στήλες ανοικτού σωλήνα με επικάλυψη τοιχωμάτων (WALL-COATED OPEN TUBULAR – W.C.O.T.)
- ✓ Οι στήλες ανοικτού σωλήνα με επικάλυψη υλικού στήριξης (SUPPORT COATED OPEN TUBULAR – S.C.O.T.).

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 14. 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)

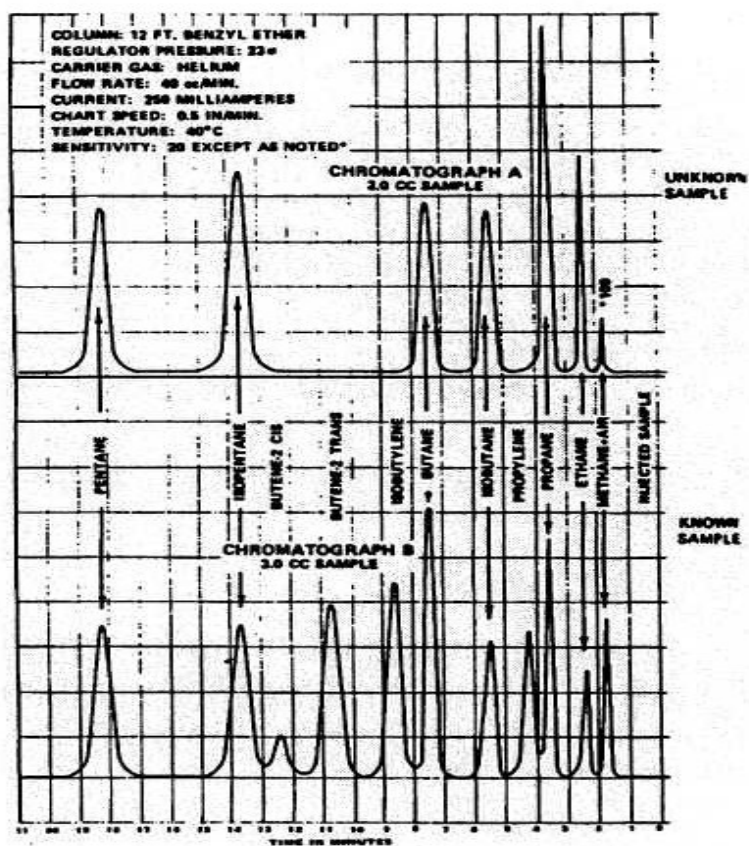
Ο τελευταίος τύπος είναι και αυτός που χρησιμοποιήθηκε στις αναλύσεις της παρούσας διπλωματικής εργασίας, καθώς αποτελεί τον πλέον αξιόπιστο για τον προσδιορισμό οργανικών ουσιών. Η φασματομετρία μάζας είναι μια μέθοδος που περιλαμβάνει την παραγωγή ιόντων σε αέρια φάση από ένα δείγμα, και στη συνέχεια 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.

ΜΕΛΕΤΗ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ ΠΕΤΡΕΛΑΪΚΩΝ ΡΥΠΩΝ ΣΕ ΛΙΓΝΙΤΗ



Εικόνα 15. Σύγκριση ενός αγνώστου δείγματος με ένα γνωστό για την ταυτοποίηση των συστατικών του αγνώστου (Οικονομόπουλος Α., Οικονομοπούλου Μ., 2005)

This document was created with Win2PDF available at <http://www.win2pdf.com>.
The unregistered version of Win2PDF is for evaluation or non-commercial use only.
This page will not be added after purchasing Win2PDF.