



ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΠΕΡΙΒΑΛΛΟΝΤΟΣ

Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων

“Προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων σε χημικά τροποποιημένο
διατομίτη”

ΔΜΠ “Περιβαλλοντική και υγειονομική μηχανική”

Παναγιώτης Παπούλιας

Μηχανικός Περιβάλλοντος

Εξεταστική Επιτροπή:

Καθ/τής Ευάγγελος Γιδαράκος (Επιβλέπων)

Καθ/τής Ευάγγελος Διαμαντόπουλος

Επικ. Καθ/τής Αλέξανδρος Κατσαούνης

Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής νιώθω την ανάγκη να ευχαριστήσω ορισμένους ανθρώπους, που ο καθένας με τον δικό του τρόπο με βοήθησαν στην υλοποίηση της.

Αρχικά θα ήθελα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή μου κ. Ευάγγελο Γιδαράκο, για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε στην ανάθεση του θέματος και την ευκαιρία που μου έδωσε να ασχοληθώ με ένα τόσο ενδιαφέρον θέμα. Καθ' όλη την διάρκεια της εργασίας μου είχαμε μια άψογη συνεργασία και ήταν πάντα ένας πρόθυμος και ανεκτίμητος καθοδηγητής. Δεν μπορώ παρά να αναγνωρίσω την στήριξη, αλλά και την κατανόηση που επέδειξε όταν για προσωπικούς λόγους την είχα ανάγκη.

Ακόμα, θα ήθελα να ευχαριστήσω την κ. Μαρία Αϊβαλιώτη για την πολύτιμη, διαρκή, άμεση και στενή συνεργασία μας. Η παρουσία της ήταν πολύ σημαντική καθ' όλη την διάρκεια εκπόνησης της παρούσας εργασίας και με την πολύτιμη εμπειρία της βοήθησε στην αντιμετώπιση του όποιου προβλήματος παρουσιάστηκε.

Οφείλω επίσης να ευχαριστήσω το προσωπικό των εργαστηρίων Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης, Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Πολυτεχνείου Κρήτης, Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Πολυτεχνείου Κρήτης και το Τμήμα Επιστήμης των Υλικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου της Μόντενα στην Ιταλία στα οποία πραγματοποιήθηκαν οι αναλύσεις για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων διατομικής γης.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένεια μου, η στήριξη της οποίας πάντα ήταν απλόχερη και όλα τα μέλη του εργαστηρίου Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων για την βοήθεια και την συμπαράσταση τους.

Περίληψη

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ικανότητα της διατομικής γης στην προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων (BTEx, MtBE και TAME) από υδατικό διάλυμα μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch). Για το λόγο αυτό, το κλάσμα της φυσικής ακατέργαστης διατομικής γης υπέστη ξήρανση στους 105°C για 12 ώρες και επεξεργάστηκε θερμικά και χημικά, δημιουργώντας συνολικά δέκα διαφορετικά δείγματα διατομικής γης. Τα δείγματα αναλύθηκαν ορυκτολογικά, χημικά και προσδιορίστηκαν κάποια φυσικά χαρακτηριστικά τους, όπως η ειδική επιφάνεια, η κατανομή εσωτερικών πόρων, το pH, το μέγεθος των σωματιδίων και η υγρασία.

Με στόχο την περιγραφή της διεργασίας της προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής της προσρόφησης, ισορροπίας της προσρόφησης, πειράματα διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας και πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης.

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης εκτιμήθηκε ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας. Τα πειραματικά δεδομένα εξετάστηκαν επίσης ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και στο intraparticle μοντέλο διάχυσης και διαπιστώθηκε ότι το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση των πετρελαϊκών ρύπων σε όλα τα δείγματα διατομικής γης.

Μέσω των πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης διαπιστώθηκε ότι το δείγμα διατομικής γης που είχε επεξεργαστεί χημικά με υδροχλωρικό οξύ παρουσιάζει την μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης για το σύνολο των εξεταζόμενων ρύπων. Η ιδανική δόση προσροφητικού υλικού (υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες) προσδιορίστηκε σε 3.5 gr διατομικής γης ανά 40ml υδατικού διαλύματος, καθώς με περαιτέρω αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού δεν παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης των ρύπων. Ακόμα, τα πειραματικά δεδομένα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα μοντέλα Freundlich, Langmuir και στο μοντέλο γραμμικής ισόθερμης και διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Freundlich προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

Τέλος, μέσω των πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας καθώς και των πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης προσδιορίστηκε ο βαθμός παρεμπόδισης της προσρόφησης των ρύπων, λόγω παρουσίας ανταγωνιστικών ενώσεων.

Abstract

The current study has examined the efficiency of diatomaceous earth in the adsorption of petroleum pollutants BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes), MtBE (methyl tert-butyl ether) and TAME (tert-Amyl methyl ether) from aqueous solution through batch experiments. For this aim, the fraction of natural raw diatomaceous earth was dried in 105° C for 12 hours. Through treatment of the natural raw material (both thermically and chemically), 10 different samples of diatomaceous earth, were created. These samples were also analyzed chemically and minerally, resulting in the determination of their natural features, such as the surface area, the distribution of internal pores, pH, particle size and humidity.

With the objective of providing a description about the process in the adsorption of petroleum pollutants within the diatomaceous earth specimens, kinetic, balance in adsorption and competitive adsorption experiments, were conducted.

By the results of the kinetic experiments of adsorption, the required time for the achievement of equilibrium was appreciated. These results were also examined for their adaptation in the pseudo-first-order, pseudo-second-order kinetics and the intraparticle diffusion model. It was observed, that the pseudo-second-order kinetic model fits better to the adsorption of petroleum pollutants in the diatomaceous earth samples.

Through the equilibrium adsorption experiments, it was discovered that the DHC1 sample presented the greatest efficiency in adsorption to the most of the pollutants. Subsequently, the ideal amount of the absorbent material was defined to 3.5gr diatomaceous earth/40ml aqueous solution, as with an additional increase in the absorbent material, there wasn't any significant change in the removal of pollutants. Furthermore, the experimental data were examined as for their fitting in the Freundlich, Langmuir and the linear isothermal model and it was determined that the Freundlich model fits better to the experimental data.

Finally, the experimental data showed that the adsorption of pollutants is much larger in a crystal clear aqueous solution than in a natural water. It was finally observed, that the percent removal of pollutants from water solution of all components (BTEX, MtBE and TAME), was smaller, in comparison to the percent removal of pollutants of one component.

Περιεχόμενα

1 Εισαγωγή	1
2 Περιγραφή ρύπων	3
2.1 BTEX	3
2.1.1 Βενζόλιο (Benzene)	3
2.1.2 Τολουόλιο (Toluene)	6
2.1.3 Αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl-benzene)	8
2.2.4 Ξυλόλια ή Ξυλένια (Xylenes)	10
2.2 MtBE	11
2.4 TAME	13
2.5 Δυνατότητα προσρόφησης	14
3 Διατομίτης	15
3.1 Βασικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες	15
3.1.1 Γενικά	15
3.1.2 Ιδιότητες διατομιτών	16
3.1.3 Χρήσεις διατομιτών	17
3.1.4 Επεξεργασία διατομιτών	18
3.1.5 Φυσικός και θερμικά τροποποιημένος διατομίτης	20
3.2 Χρήση ως προσροφητικό υλικό	22
4 Προσρόφηση	47
4.1 Εισαγωγικά	47
4.2 Τύποι προσροφητικών μέσων	47
4.3 Χαρακτηριστικά προσροφητικών μέσων	47
4.4 Βασικές αρχές της προσρόφησης	47
4.5 Ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης	50
4.5.1 Η ισόθερμη του Freundlich	50
4.5.2 Η ισόθερμη του Langmuir	52
4.5.3 Η Γραμμική προσρόφηση	53
4.6 Προσρόφηση μιγμάτων	53

4.7 Κινητική της προσρόφησης	54
5 Πειραματικό μέρος	57
5.1 Ρύποι	57
5.2 Προσροφητικό υλικό	57
5.2.1 Προετοιμασία προσροφητικού υλικού	57
5.2.2 Αναλύσεις ειδικής επιφάνειας	60
5.2.3 Προσδιορισμός κατανομής εσωτερικών πόρων	62
5.2.4 Ορυκτολογική ανάλυση (X-Ray Diffraction – XRD)	65
5.2.5 Στοιχειακή ανάλυση (X-Ray Fluorescence – XRF)	66
5.2.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – SEM	68
5.2.7 Προσδιορισμός pH	70
5.2.8 Ασβεστιμετρία	70
5.2.9 Προσδιορισμός φυσικής υγρασίας	72
5.2.10 Προσδιορισμός μεγέθους σωματιδίων διατομικής γης	72
5.3 Πειραματική διαδικασία	72
5.3.1 Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων	72
5.3.2 Πειράματα κινητικής της προσρόφησης	75
5.3.3 Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης	75
5.3.4 Πειράματα διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση	76
5.3.5 Πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης	76
5.3.6 Δειγματοληψία	77
5.3.7 Χημική ανάλυση	77
6 Αποτελέσματα	83
6.1 Αποτελέσματα κινητικής της προσρόφησης	83
6.1.1 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα Draw	83
6.1.2 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα DHCl	86
6.1.3 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα DHCl_550	89
6.1.4 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα DH2SO4	92
6.1.5 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα DH2SO4_550	95
6.1.6 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα DHCl_NaOH	98
6.1.7 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα DHCl_NaOH_550	101
6.1.8 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα DH2SO4_NaOH	104
6.1.9 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα DH2SO4_NaOH_550	107

6.1.10 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων	110
6.2 Αποτελέσματα ισορροπίας της προσρόφησης	116
6.2.1 Ισορροπία της προσρόφησης για το δείγμα DHCl	116
6.2.2 Ισορροπία της προσρόφησης για το δείγμα DH_2SO_4	119
6.2.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	122
6.3 Αποτελέσματα πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση	125
6.3.1 Πρώτη σειρά πειραμάτων	125
6.3.2 Δεύτερη σειρά πειραμάτων	128
6.3.3 Τρίτη σειρά πειραμάτων	131
6.3.4 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	134
6.4 Αποτελέσματα πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης	137
6.4.1 Πρώτη σειρά πειραμάτων	137
6.4.2 Δεύτερη σειρά πειραμάτων	140
6.4.3 Τρίτη σειρά πειραμάτων	143
6.4.4 Τέταρτη σειρά πειραμάτων	146
6.3.9 Σχολιασμός αποτελεσμάτων	149
7 Συμπεράσματα και Προτάσεις	153
7.1 Συμπεράσματα	153
7.2 Προτάσεις	156
Παράρτημα Α	157
“Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης”	157
Παράρτημα Β	161
“Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης”	161
Βιβλιογραφία	169

Περιεχόμενα Πινάκων

Πίνακας 2-1: Βασικές Ιδιότητες βενζολίου (Benzene) (Διαδικτυακή πηγή: [1]).	4
Πίνακας 2-2: Βασικές Ιδιότητες τολουολίου (Toluene) (Διαδικτυακή πηγή: [5]).	6
Πίνακας 2-3: Βασικές Ιδιότητες για το Αιθυλο-Βενζόλιο (Διαδικτυακή πηγή: [2]).	8
Πίνακας 2-4: Βασικές Ιδιότητες Ξυλολίων ή Ξυλενίων (Xylenes) (Διαδικτυακή πηγή: [6]).	10
Πίνακας 2-5: Βασικές Ιδιότητες για το MtBE (Διαδικτυακή πηγή: [3]).	12
Πίνακας 2-6: Βασικές Ιδιότητες για το TAME (Διαδικτυακή πηγή: [4]).	13
Πίνακας 3-1: Χημική σύσταση εκμεταλλεύσιμων διατομιτών (Πηγή: Κωστάκης Γ., 2003).	18
Πίνακας 3-2: Χαρακτηριστικά εμπορεύσιμου διατομίτη που έχει υποστεί πύρωση έως τους 750oC (Πηγή: Κωστάκης Γ., 2003).	19
Πίνακας 3-3: Πρόσφατες μελέτες για την χρήση της ακατέργαστης και τροποποιημένης διατομικής γης ως προσροφητικό συγκεκριμένων χημικών στοιχείων και ουσιών από νερό και υγρά απόβλητα (*Spent diatomaceous earth, απόβλητα που παράγονται από την παραγωγή της μύρας).	22
Πίνακας 3-4: Σταθερές ισόθερμης Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} σε διατομίτη και Mn-διατομίτη (Πηγή: Majeda A.M. Khraisheh et al., 2004).	32
Πίνακας 3-5: Προσροφητικές ικανότητες του φυσικού και αποτεφρωμένου διατομίτη στην προσρόφηση MB, RB και RY, σύμφωνα με την εξίσωση Freundlich, για αρχική συγκέντρωση ισορροπίας $Co = 100mg/dm^3$ (Πηγή: M.A.M. Khraisheh et al., 2005).	34
Πίνακας 3-6: Ειδική επιφάνεια φυσικού και αποτεφρωμένου διατομίτη (Πηγή: M.A.M. Khraisheh et al., 2005).	34
Πίνακας 3-7: Κατανομή πόρων φυσικού και αποτεφρωμένου διατομίτη (Πηγή: M.A.M. Khraisheh et al., 2005).	34
Πίνακας 3-8: Πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής batch πειραμάτων (Πηγή: Y. Al-Degs et al., 2001).	36
Πίνακας 3-9: Συγκεντρώσεις των συστατικών στόχων και του pH μετά από την επεξεργασία με δόση χορήγησης 300 mg/l (Πηγή: Al-Degs et al., 2001).	39
Πίνακας 3-10: Προσρόφηση της bisphenol-A στα μεταλλεύματα και στους ενεργούς άνθρακες, (δόση προσροφητικού: 0,5g/ 2 dm, συγκέντρωση δισφαινόλης: 20g/ dm, ταχύτητα περιστροφής: 400rpm, pH: 7, θερμοκρασία: 25oC) (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).	40
Πίνακας 3-11: Επίδραση της συγκέντρωσης ρύπου στην προσρόφηση bisphenol-A στα μεταλλεύματα και στους ενεργούς άνθρακες. (δόση προσροφητικού: 0.5g/ 2.0 dm, ταχύτητα περιστροφής: 400rpm, pH: 7, θερμοκρασία: 25oC και μέγεθος σωματιδίων προσροφητή $\leq 0.074mm$) (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).	40
Πίνακας 3-12: Επίδραση του pH στην προσρόφηση bisphenol-A στους ενεργούς άνθρακες. (δόση προσροφητικού: 0.5g/ 2.0 dm, ταχύτητα περιστροφής: 400rpm, συγκέντρωση ρύπου:	

60μg/dm, θερμοκρασία: 25oC, μέγεθος σωματιδίων προσροφητή $\leq 0.074\text{mm}$) (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).	40
Πίνακας 3-13: Επίδραση της δόσης του προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση bisphenol-A στους ενεργούς άνθρακες. (pH: 7, ταχύτητα περιστροφής: 400rpm, συγκέντρωση ρύπου: 60μg/dm, η θερμοκρασία: 25oC, μέγεθος σωματιδίων προσροφητή $\leq 0.074\text{mm}$) (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).	40
Πίνακας 3-14: Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση bisphenol-A στους ενεργούς άνθρακες. (pH: 7, ταχύτητα περιστροφής: 400rpm, συγκέντρωση ρύπου: 60μg/dm, δόση προσροφητικού: 0.5g/ 2.0 dm, η θερμοκρασία: 25oC) (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).	41
Πίνακας 3-15: Προσδιορισμός των συντελεστών των εξισώσεων ισόθερων προσρόφησης Lagmuir, DKR, Tempkin, Toth (Πηγή: M. Šljivic et al. 2009).	44
Πίνακας 5-1: Δείγματα διατομικής γης που κατασκευάστηκαν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας.	58
Πίνακας 5-2: Αποτελέσματα ολικής ειδικής επιφάνειας για τα δείγματα διατομικής γης.	61
Πίνακας 5-3: Ιδιότητες και εφαρμογές άμορφων προσροφητικών υλικών.	62
Πίνακας 5-4: Ειδική επιφάνεια και κατανομή εσωτερικών πόρων για τα δείγματα διατομικής γης.	63
Πίνακας 5-5: Χημική σύσταση του φυσικού, ακατέργαστου και θερμικά τροποποιημένου διατομίτη.	68
Πίνακας 5-6: Χημική σύσταση τυπικών φυσικών διατομιτών.	68
Πίνακας 5-7: Μέτρηση Ασβεστίτη των δειγμάτων διατομικής γης.	71
Πίνακας 5-9: Μετρήσεις φυσικοχημικών χαρακτηριστικών υδάτων.	74
Πίνακας 5-10: Αναλύσεις επιλεγμένων πτητικών οργανικών συστατικών των υδάτων (Συγκεντρώσεις σε mg/l).	74
Πίνακας 5-11: Συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα διερεύνησης επίδρασης μήτρας στην προσρόφηση (Συγκεντρώσεις σε mg/l).	76
Πίνακας 5-12: Συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης (Συγκεντρώσεις σε mg/l).	77
Πίνακας 6-1: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα Draw (Συγκεντρώσεις σε mg/l).	83
Πίνακας 6-2: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα DHCl (Συγκεντρώσεις σε mg/l).	86
Πίνακας 6-3: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα DHCl_550 (Συγκεντρώσεις σε mg/l).	89
Πίνακας 6-4: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα DH2SO4 (Συγκεντρώσεις σε mg/l).	92
Πίνακας 6-5: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα DH2SO4_550 (Συγκεντρώσεις σε mg/l).	95

Πίνακας 6-6: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα $DHCl_NaOH$ (Συγκετρώσεις σε mg/l).	98
Πίνακας 6-7: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα $DHCl_NaOH_550$ (Συγκετρώσεις σε mg/l).	101
Πίνακας 6-8: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα $DH_2SO_4_NaOH$ (Συγκετρώσεις σε mg/l).	104
Πίνακας 6-9: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα $DH_2SO_4_NaOH_550$ (Συγκετρώσεις σε mg/l).	107
Πίνακας 6-10: Ιδιότητες εξεταζόμενων ρύπων.	111
Πίνακας 6-11: Υπολογισμός συντελεστής K_2 του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα.	112
Πίνακας 6-12: Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης για το δείγμα $DHCl$ (Συγκετρώσεις σε mg/l).	116
Πίνακας 6-13: Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης για το δείγμα DH_2SO_4 (Συγκετρώσεις σε mg/l).	119
Πίνακας 6-14: Υπολογισμός συντελεστής K_f της ισόθερμης του Freundlich για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα.	123
Πίνακας 6-15: Αποτελέσματα 1ης σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Συγκετρώσεις σε mg/l).	125
Πίνακας 6-16: Αποτελέσματα 2ης σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Συγκετρώσεις σε mg/l).	128
Πίνακας 6-17: Αποτελέσματα 3ης σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Συγκετρώσεις σε mg/l).	131
Πίνακας 6-18: Υπολογισμός συντελεστής K_2 του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για όλες τις σειρές πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση.	135
Πίνακας 6-19: Αποτελέσματα 1ης σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Συγκετρώσεις σε mg/l).	137
Πίνακας 6-20: Αποτελέσματα 2ης σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Συγκετρώσεις σε mg/l).	140
Πίνακας 6-21: Αποτελέσματα 3ης σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Συγκετρώσεις σε mg/l).	143
Πίνακας 6-22: Αποτελέσματα 4ης σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Συγκετρώσεις σε mg/l).	146
Πίνακας 6-23: Υπολογισμός συντελεστής K_2 του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για όλες τις σειρές πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης.	150

Περιεχόμενα Γραφημάτων

<i>Γράφημα 2-1: Χρήση βενζολίου στην παραγωγή άλλων χημικών (Διαδικτυακή πηγή: [1]).</i>	5
<i>Γράφημα 3-1: Στατιστική για την χρήση Διατομικής γης (Πηγή: G.R. Matos & A. Founie, 2005).</i>	17
<i>Γράφημα 3-2: Ισόθερμη προσρόφησης PEI στη διατομική γη σε θερμοκρασία 20oC (Πηγή: Patricia Baojiao Gao et al., 2005).</i>	24
<i>Γράφημα 3-3: Ισόθερμη προσρόφησης της φαινόλης στη διατομική γη υπό διαφορετικούς όρους στους 20oC: (A) pH 3.0 (B) pH 6.5 (C) pH 10.0 (D) φυσικός διατομίτης (Πηγή: Patricia Baojiao Gao et al., 2005).</i>	24
<i>Γράφημα 3-4: Επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου (MB) (Πηγή: Reyad A. Shawabkeha and Tutunji, 2003).</i>	25
<i>Γράφημα 3-5: Επιρροή της μάζας του διατομίτη στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου (Πηγή: Reyad A. Shawabkeha and Tutunji, 2003).</i>	25
<i>Γράφημα 3-6: Επιρροή του μεγέθους σωματιδίων του διατομίτη στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου (MB) (Πηγή: Reyad A. Shawabkeha and Tutunji, 2003).</i>	25
<i>Γράφημα 3-7: Ισόθερμες προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια των διατομιτών (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).</i>	26
<i>Γράφημα 3-8: Ισόθερμες προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Jilin διατομίτη (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).</i>	26
<i>Γράφημα 3-9: Ισόθερμες προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Zhejiang διατομίτη (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).</i>	26
<i>Γράφημα 3-10: Ισόθερμη προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Zhejiang διατομίτη πυρωμένου στους 950oC (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).</i>	27
<i>Γράφημα 3-11: Ισόθερμη προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Jilin διατομίτη πυρωμένου στους 950oC (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).</i>	27
<i>Γράφημα 3-12: Breakthrough καμπύλη προσρόφησης του RY σε MOMD με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρωστικών ουσιών. (μάζα MOMD: 0,4 gr, μέγεθος μορίων: 106-250μm, εσωτερική διάμετρος: 3,35 mm, ροή: 3,77 mL/min, pH: 2, θερμοκρασία: 21oC) (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).</i>	27
<i>Γράφημα 3-13: Breakthrough καμπύλη προσρόφησης του RY σε MOMD με διαφορετικές μάζες MOMD. (αρχική συγκέντρωση χρωστικών ουσιών: 57,24 mg/l, μέγεθος μορίων: 106-250μm, εσωτερική διάμετρος: 3,35 mm, ροή: 3,77 mL/min, pH: 2, θερμοκρασία: 21oC) (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).</i>	28
<i>Γράφημα 3-14: Breakthrough καμπύλη προσρόφησης του RY σε MOMD με διαφορετικά ποσοστά ροής. (μάζα MOMD: 0,40gr, αρχική συγκέντρωση χρωστικών ουσιών: 56,30 mg/l, μέγεθος μορίων: 106-250μm, εσωτερική διάμετρος: 3,35 mm, pH: 2, θερμοκρασία: 21oC) (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).</i>	28

- Γράφημα 3-15: Breakthrough καμπύλη προσρόφησης του RY σε MOMD με διαφορετικά μεγέθη μορίων. (μάζα MOMD: 0,40gr, αρχική συγκέντρωση χρωστικών ουσιών: 56,30 mg/l, εσωτερική διάμετρος: 3,35 mm, ροή: 3,77 mL/min, pH: 2, θερμοκρασία: 21οC) (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007). 28
- Γράφημα 3-16: Breakthrough καμπύλη προσρόφησης του RY σε MOMD με διαφορετικές εσωτερικές διαμέτρους. (μάζα MOMD: 0,40gr, αρχική συγκέντρωση χρωστικών ουσιών: 60,30 mg/l, μέγεθος μορίων: 106-250μm, ροή: 3,77 mL/min, pH: 2, θερμοκρασία: 21οC) (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007). 29
- Γράφημα 3-17: Breakthrough καμπύλη προσρόφησης του MB και του RY σε MOMD χρησιμοποιώντας μεγάλη στήλη. (μάζα MOMD: 1,0gr, ροή: 3,77 mL/min, μέγεθος μορίων: 106-250μm, pH: 2, θερμοκρασία: 21οC, εσωτερική διάμετρος: 1,10 cm, αρχικές συγκεντρώσεις χρωστικών ουσιών: 46 και 51 mg/l για MB και RY αντίστοιχα) (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007). 29
- Γράφημα 3-18: Επιρροή της ροής στην προσρόφηση μόλυβδου στην MN-διατομική γη (Breakthrough) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004). 29
- Γράφημα 3-19: Επιρροή των συγκεντρώσεων στην προσρόφηση μόλυβδου στην MN-διατομική γη (Breakthrough) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004). 30
- Γράφημα 3-20: Επιρροή της μάζας της MN-διατομικής γης στην προσρόφηση μόλυβδου (Breakthrough) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004). 30
- Γράφημα 3-21: Επιρροή της εσωτερικής διαμέτρου των στηλών στην προσρόφηση μόλυβδου στην MN-διατομική γη (Breakthrough) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004). 30
- Γράφημα 3-22: Επιρροή του μεγέθους σωματιδίων του MN-διατομίτη στην προσρόφηση μόλυβδου (Breakthrough) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004). 30
- Γράφημα 3-23: Breakthrough καμπύλες προσρόφησης του Cd (II) και του ZN (II) σε MN-διατομική γη (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004). 30
- Γράφημα 3-24: Breakthrough καμπύλη απομάκρυνσης ραδιενέργειας μέσω προσρόφησης σε διατομική γη (Πηγή: Ahmet Erdal Osmanlioglu, 2007). 31
- Γράφημα 3-25: Ισόθερμη προσρόφησης των ιόντων Pb²⁺ σε διατομίτη και Mn-διατομίτη. (Μάζα: 0.050 g, Όγκος διαλύματος: 50 ml, T: 23 °C, Χρόνος ισορροπίας: 21 h, pH(αρχικό): 4) (Πηγή: Majeda A.M. Khraisheh et al., 2004). 31
- Γράφημα 3-26: Ισόθερμη προσρόφησης των ιόντων Cu²⁺ σε διατομίτη και Mn-διατομίτη. (Μάζα: 0.050 g, Όγκος διαλύματος: 50 ml, T: 23 °C, Χρόνος ισορροπίας: 21 h, pH(αρχικό): 4) (Πηγή: Majeda A.M. Khraisheh et al., 2004). 32
- Γράφημα 3-27: Ισόθερμη προσρόφησης των ιόντων Cd²⁺ σε διατομίτη και Mn-διατομίτη. (Μάζα: 0.050 g, Όγκος διαλύματος: 50 ml, T: 23 °C, Χρόνος ισορροπίας: 21 h, pH(αρχικό): 4) (Πηγή: Majeda A.M. Khraisheh et al., 2004). 32
- Γράφημα 3-28: Ισόθερμη προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου σε φυσικό διατομίτη, θερμικά τροποποιημένο διατομίτη, καθώς και όξινη και θερμικά τροποποιημένη διατομική γη στους 30οC (Πηγή: Z. Al-Qodah et al., 2007). 33

- Γράφημα 3-29: Ισόθερμη προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου σε όξινη και θερμικά τροποποιημένη διατομική γη σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (Πηγή: Z. Al-Qodah et al., 2007). 33
- Γράφημα 3-30: Ισόθερμη προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου σε τροποποιημένη διατομική γη με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις κυανού του μεθυλενίου (Θερμοκρασία: 30oC, ταχύτητα ανάδευσης: 300σρ/λεπτό) (Πηγή: Z. Al-Qodah et al., 2007). 33
- Γράφημα 3-31: Ισόθερμες προσρόφησης των MB, RB και RY με χρήση αποτεφρωμένο διατομίτη (μάζα διατομίτη: 0,05g, όγκος διαλύματος: 50cm³, χρόνος ισορροπίας: 48hr και ταχύτητα ανάδευσης: 125rpm) (Πηγή: M.A.M. Khraisheh et al., 2005). 34
- Γράφημα 3-32: Εξάρτηση της προσρόφησης της χρωστικής SB από τη μάζα προσροφητικού υλικού (Συγκέντρωση SB: 100 mg/L, μέγεθος σωματιδίων διατομικής γης: 300 μm, V: 50 mL., t: 10min, T: 30oC) (Πηγή: Emin Erdem et al., 2005). 35
- Γράφημα 3-33: Εξάρτηση της προσρόφησης της χρωστικής SB σε διατομική γης από την αρχική συγκέντρωση της ουσίας (μάζα προσροφητικού: 5g, μέγεθος σωματιδίων διατομικής γης: 63 μm, V: 50 mL., t: 10min, T: 30oC) (Πηγή: Emin Erdem et al., 2005). 35
- Γράφημα 3-34: Εξάρτηση της προσρόφησης της χρωστικής SB από το μέγεθος σωματιδίων διατομικής γης (Συγκέντρωση Sb: 100mg/L, μάζα προσροφητικού: 5g, V: 50 mL., t: 10min, T: 30oC) (Πηγή: Emin Erdem et al., 2005). 36
- Γράφημα 3-35: Εξάρτηση της προσρόφησης της χρωστικής SB σε διατομική γης από το χρόνο (Συγκέντρωση Sb: 10mg/L, μάζα προσροφητικού: 5g, μέγεθος σωματιδίων διατομικής γης: 63 μm, V: 50 mL., T: 30oC) (Πηγή: Emin Erdem et al., 2005). 36
- Γράφημα 3-36: Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης για τα ιόντα μόλυβδου σε φυσική και MN-διατομική γη (Πηγή: Y. Al-Degs et al., 2001). 37
- Γράφημα 3-37: Αποδοτικότητα αφαίρεσης SSE από ακατέργαστο διατομίτη ως συνάρτηση του χρόνου ανάδευσης, (δόση προσροφητικού: 150mg/l, ταχύτητα ανάδευσης: 400περιστροφ./min) (Πηγή: Jinlu Wu et al., 2005). 37
- Γράφημα 3-38: Αποδοτικότητα αφαίρεσης SSE ως συνάρτηση της δόσης ακατέργαστης διατομικής γης, (χρόνος ανάδευσης: 25min) (Πηγή: Jinlu Wu et al., 2005). 38
- Γράφημα 3-39: Αποδοτικότητα αφαίρεσης SSE από ακατέργαστη διατομική γη και PAC (κονιοποιημένος ενεργός άνθρακας), (δόση χορήγησης PAC: 300mg/l) (Πηγή: Jinlu Wu et al., 2005). 38
- Γράφημα 3-40: Σύγκρισης της αποδοτικότητας αφαίρεσης SSE από ακατέργαστο διατομίτη με δόση χορήγησης 300 mg/l μεταξύ του CFS και του BRS (Πηγή: Jinlu Wu et al., 2005). 38
- Γράφημα 3-41: Επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας στην προσρόφησης ζιζανιοκτόνου σε τροποποιημένη διατομική γη, (δόση διατομίτη 1g/2L, ταχύτητα ανάδευσης: 400περιστροφ./min) (Πηγή: W.T. Tsai et al., 2005). 39
- Γράφημα 3-42: Επίδραση του pH στην προσρόφηση ζιζανιοκτόνου σε τροποποιημένη διατομική γη, (δόση διατομίτη 1g/2L, ταχύτητα ανάδευσης: 400περιστροφ./min, θερμοκρασία: 25oC) (Πηγή: W.T. Tsai et al., 2005). 39

- Γράφημα 3-43: Επίδραση του pH στην προσρόφηση MB σε διατομική γη, (δόση διατομίτη: 1g, συγκέντρωση MB: 100mg/dm³, ταχύτητα ανάδευσης: 300 περιστροφ./min, θερμοκρασία: 22oC, μέγεθος σωματιδίων: 106-250μm) (Πηγή: Al-Ghouti et al., 2009). 42
- Γράφημα 3-44: Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων της διατομικής γης στην προσρόφηση MB, (δόση διατομίτη: 1.7g, pH διαλύματος: 11, όγκος διαλύματος: 1.7 dm³, θερμοκρασία: 21oC, συγκέντρωση MB: 100mg/dm³, ταχύτητα ανάδευσης: 300 περιστροφ./min) (Πηγή: Al-Ghouti et al., 2009). 42
- Γράφημα 3-45: Επίδραση της μάζας του προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση MB, (μέγεθος σωματιδίων: 106-250μm, pH διαλύματος: 11, όγκος διαλύματος: 1.7 dm³, συγκέντρωση MB: 100mg/dm³, ταχύτητα ανάδευσης: 300 περιστροφ./min) (Πηγή: Al-Ghouti et al., 2009). 42
- Γράφημα 3-46: Ισόθερμη προσρόφησης ιόντων Cu+2 σε ζεόλιθο (■ πειραματικά δεδομένα, προβλεπόμενα δεδομένα από μοντέλο (—)Lagmuir, (--) DKR, (...) Tempkin, (-) Toth) (Πηγή: M. Šljivic et al. 2009). 43
- Γράφημα 3-47: Ισόθερμη προσρόφησης ιόντων Cu+2 σε πηλό (■ πειραματικά δεδομένα, προβλεπόμενα δεδομένα από μοντέλο (—)Lagmuir, (--) DKR, (...) Tempkin, (-) Toth) (Πηγή: M. Šljivic et al. 2009). 43
- Γράφημα 3-48: Ισόθερμη προσρόφησης ιόντων Cu+2 σε διατομίτη (■ πειραματικά δεδομένα, προβλεπόμενα δεδομένα από μοντέλο (—)Lagmuir, (--) DKR, (...) Tempkin, (-) Toth) (Πηγή: M. Šljivic et al. 2009). 44
- Γράφημα 3-49: Επίδραση της μάζας του προσροφητικού στην προσρόφηση Cu+3 σε τρία διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων διατομικής γης, (Θερμοκρασία: 30 oC, ανάδευση: 45 rpm, χρόνος ισορροπίας: 480 min) (Πηγή: Metin Gürü et al. 2008). 45
- Γράφημα 3-50: Επίδραση του χρόνου στην προσρόφηση Cu+3 σε διατομική γη, (μέγεθος σωματιδίων: 1.29 mm, Θερμοκρασία: 30 oC, δόση προσροφητικού: 6 g, ανάδευση: 45 rpm) (Πηγή: Metin Gürü et al. 2008). 45
- Γράφημα 4-1: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την τιμή 1/n. 51
- Γράφημα 5-2: Ποσοστά συνεισφοράς μικροπόρων και μεσοπόρων στην ολική ειδική επιφάνεια της διατομικής γης. 63
- Γράφημα 5-3: Ποσοστά συνεισφοράς μικροπόρων και μεσοπόρων στον ολικό όγκο πόρων της διατομικής γης. 64
- Γράφημα 5-4: Γραφική απεικόνιση του pH των δειγμάτων διατομικής γης. 70
- Γράφημα 5-5: Διαφορική και ολοκληρωμένη απόκριση για το ίδιο χρωματογράφημα (R.L.Pecsok et al., 1980). 80
- Γράφημα 6-1: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα Draw (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος Draw). 84
- Γράφημα 6-2: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα Draw (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος Draw). 85

- Γράφημα 6-3: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα Draw (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος Draw). 85
- Γράφημα 6-4: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα Draw (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος Draw). 86
- Γράφημα 6-5: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα DHCl (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος DHCl). 87
- Γράφημα 6-6: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα DHCl (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος DHCl). 88
- Γράφημα 6-7: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα DHCl (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος DHCl). 88
- Γράφημα 6-8: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα DHCl (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος DHCl). 89
- Γράφημα 6-9: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα DHCl_550 (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος DHCl_550). 90
- Γράφημα 6-10: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα DHCl_550 (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος DHCl_550). 91
- Γράφημα 6-11: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα DHCl_550 (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος DHCl_550). 91
- Γράφημα 6-12: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα DHCl_550 (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος DHCl_550). 92
- Γράφημα 6-13: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα DH₂SO₄ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος DH₂SO₄). 93
- Γράφημα 6-14: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα DH₂SO₄ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος DH₂SO₄). 94
- Γράφημα 6-15: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα DH₂SO₄ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος DH₂SO₄). 94

- Γράφημα 6-16: *Intraparticle* μοντέλο διάχυσης για το δείγμα DH_2SO_4 (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος DH_2SO_4). 95
- Γράφημα 6-17: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $DH_2SO_4_550$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DH_2SO_4_550$). 96
- Γράφημα 6-18: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα $DH_2SO_4_550$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DH_2SO_4_550$). 97
- Γράφημα 6-19: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα $DH_2SO_4_550$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DH_2SO_4_550$). 97
- Γράφημα 6-20: *Intraparticle* μοντέλο διάχυσης για το δείγμα $DH_2SO_4_550$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DH_2SO_4_550$). 98
- Γράφημα 6-21: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $DHCl_NaOH$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DHCl_NaOH$). 99
- Γράφημα 6-22: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα $DHCl_NaOH$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DHCl_NaOH$). 100
- Γράφημα 6-23: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα $DHCl_NaOH$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DHCl_NaOH$). 100
- Γράφημα 6-24: *Intraparticle* μοντέλο διάχυσης για το δείγμα $DHCl_NaOH$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DHCl_NaOH$). 101
- Γράφημα 6-25: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $DHCl_NaOH_550$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DHCl_NaOH_550$). 102
- Γράφημα 6-26: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα $DHCl_NaOH_550$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DHCl_NaOH_550$). 103
- Γράφημα 6-27: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα $DHCl_NaOH_550$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DHCl_NaOH_550$). 103
- Γράφημα 6-28: *Intraparticle* μοντέλο διάχυσης για το δείγμα $DHCl_NaOH_550$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DHCl_NaOH_550$). 104

- Γράφημα 6-29: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $DH_2SO_4_NaOH$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DH_2SO_4_NaOH$). 105
- Γράφημα 6-30: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα $DH_2SO_4_NaOH$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DH_2SO_4_NaOH$). 106
- Γράφημα 6-31: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα $DH_2SO_4_NaOH$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DH_2SO_4_NaOH$). 106
- Γράφημα 6-32: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα $DH_2SO_4_NaOH$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DH_2SO_4_NaOH$). 107
- Γράφημα 6-33: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $DH_2SO_4_NaOH_550$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DH_2SO_4_NaOH_550$). 108
- Γράφημα 6-34: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα $DH_2SO_4_NaOH_550$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DH_2SO_4_NaOH_550$). 109
- Γράφημα 6-35: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα $DH_2SO_4_NaOH_550$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DH_2SO_4_NaOH_550$). 109
- Γράφημα 6-36: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα $DH_2SO_4_NaOH_550$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $DH_2SO_4_NaOH_550$). 110
- Γράφημα 6-39: Ισορροπία της προσρόφησης για το δείγμα $DHCl$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος $DHCl$). 117
- Γράφημα 6-40: Ισοθερμη προσρόφησης Freundlich για το δείγμα $DHCl$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος $DHCl$). 118
- Γράφημα 6-41: Ισοθερμη προσρόφησης Lagmuir για το δείγμα $DHCl$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος $DHCl$). 118
- Γράφημα 6-42: Γραμμική ισόθερμη για το δείγμα $DHCl$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος $DHCl$). 119
- Γράφημα 6-43: Ισορροπία της προσρόφησης για το δείγμα DH_2SO_4 (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος DH_2SO_4). 120

- Γράφημα 6-44: Ισοθερμη προσρόφησης *Freundlich* για το δείγμα DH_2SO_4 (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος DH_2SO_4). 121
- Γράφημα 6-45: Ισοθερμη προσρόφησης *Lagmuir* για το δείγμα DH_2SO_4 (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος DH_2SO_4). 121
- Γράφημα 6-46: Γραμμική ισόθερμη για το δείγμα DH_2SO_4 (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος DH_2SO_4). 122
- Γράφημα 6-47: Ποσοστιαία απομάκρυνση ρύπων ανά δόση προσροφητικού (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος $DHCl$). 123
- Γράφημα 6-48: Κινητική 1ης σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 126
- Γράφημα 6-49: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 1η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 127
- Γράφημα 6-50: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 1η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 127
- Γράφημα 6-51: *Intraparticle* μοντέλο διάχυσης για την 1η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 128
- Γράφημα 6-52: Κινητική 2ης σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 129
- Γράφημα 6-53: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 2η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 130
- Γράφημα 6-54: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 2η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 130
- Γράφημα 6-55: *Intraparticle* μοντέλο διάχυσης για την 2η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 131
- Γράφημα 6-56: Κινητική 3ης σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 132

- Γράφημα 6-57: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 3η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 133
- Γράφημα 6-58: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 3η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 133
- Γράφημα 6-59: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για την 3η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 134
- Γράφημα 6-60 Ποσοστιαία απομάκρυνση όλων των ρύπων (BTEx, MtBE και TAME) από τα υδατικά διαλύματα υπερκάθαρου, θαλασσινού νερού και νερού λίμνης. 135
- Γράφημα 6-61: Κινητική 1ης σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 138
- Γράφημα 6-62: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 1η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 139
- Γράφημα 6-63: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 1η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 139
- Γράφημα 6-64: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για την 1η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 140
- Γράφημα 6-65: Κινητική 2ης σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 141
- Γράφημα 6-66: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 2η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 142
- Γράφημα 6-67: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 2η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 142
- Γράφημα 6-68 Intraparticle μοντέλο διάχυσης για την 2η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 143
- Γράφημα 6-69: Κινητική 3ης σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 144
- Γράφημα 6-70: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 3η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 145
- Γράφημα 6-71: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 3η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 145

- Γράφημα 6-72 Intraparticle μοντέλο διάχυσης για την 3η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 146*
- Γράφημα 6-73: Κινητική 4ης σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 147*
- Γράφημα 6-74: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 4η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 148*
- Γράφημα 6-75: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 4η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 148*
- Γράφημα 6-76 Intraparticle μοντέλο διάχυσης για την 4η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων). 149*
- Γράφημα 6-77 Παρεμπόδιση της προσρόφηση του μείγματος των ενώσεων BTEX, λόγω παρουσίας MtBE και TAME. 149*
- Γράφημα 6-78 Παρεμπόδιση της προσρόφηση των MtBE και TAME, λόγω παρουσίας του μείγματος των ενώσεων BTEX. 150*

Περιεχόμενα Εικόνων

<i>Εικόνα 3-1: Φυσικός, μη τροποποιημένος διατομίτης (Πηγή: A. Chaisena et al., 2004).</i>	16
<i>Εικόνα 3-2: Δεσμοί των ομάδων –OH στην επιφάνεια του διατομίτη (Πηγή: Al-Ghouti et al., 2003).</i>	20
<i>Εικόνα 3-3: Υδρόφιλες ιδιότητες της επιφάνειας οξειδίου του πυριτίου (Πηγή: “Ενόργανη Ανάλυση Ι - Συμπληρωματικές σημειώσεις σε θέματα διαχωρισμών”, Αθήνα, 2005).</i>	21
<i>Εικόνα 3-4: Διαδικασία αφυδάτωσης της διατομικής γης (Πηγή: Yuan, P. et al., 2004).</i>	21
<i>Εικόνα 4-1: Επεξηγηματικό Γράφημα για την προσρόφηση ενός οργανικού συστατικού σε ενεργό άνθρακα (Πηγή: Metcalf & Eddy, 2003).</i>	49
<i>Εικόνα 5-1: Γραφική αναπαράσταση της περίθλασης ακτίνων X στο πλέγμα (Haberkornard et al, 1999).</i>	65
<i>Εικόνα 5-2: Διάγραμμα πειραματικής διάταξης. Στα δεξιά απεικονίζεται η σκεδασμένη ένταση ως συνάρτηση της γωνίας (Σταθογιάννη, 2007).</i>	66
<i>Εικόνα 5-3: Λειτουργική διάταξη φασματομέτρου XRF (Σταθογιάννη, 2007).</i>	67
<i>Εικόνα 5-4: Επεξεργασμένο δείγμα διατομικής γης προς ανάλυση XRF.</i>	67
<i>Εικόνα 5-5: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM.</i>	69
<i>Εικόνα 5-6: Δείγματα προς ανάλυση στο SEM κατά την επίστρωσή τους με λευκόχρυσο.</i>	69
<i>Εικόνα 5-7: Ασβεστίμετρο Dietrich-Frunhlin.</i>	71
<i>Εικόνα 5-8: Μικροσύριγγες και μαγνητάκι ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας.</i>	73
<i>Εικόνα 5-9: Αεροφωτογραφία της λίμνης Αγιάς - Σημείο δειγματοληψίας.</i>	73
<i>Εικόνα 5-10: Αεροφωτογραφία παραλίας Καλαθά - Σημείο δειγματοληψίας.</i>	74
<i>Εικόνα 5-11: Αέριος Χρωματογράφος (GCMS-QP2010 Plus).</i>	78
<i>Εικόνα 5-12: Βασικά χαρακτηριστικά αέριου χρωματογράφου (R.L.Pecsok et al., 1980).</i>	78

1 Εισαγωγή

Τα τελευταία χρόνια, με την ανάπτυξη και εφαρμογή τεχνικών ανάλυσης μεγάλης ακρίβειας στον τομέα της περιβαλλοντικής ανάλυσης, έχουν συλλεχθεί σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την ποιότητα του περιβάλλοντος στο οποίο ζούμε. Έχει λοιπόν διαπιστωθεί ότι ένας μεγάλος αριθμός οργανικών χημικών ενώσεων, που η ίδια η κοινωνία μας παράγει και χρησιμοποιεί, απελευθερώνεται στο έδαφος και στο υπόγειο νερό, πάρα τους αυστηρούς κανονισμούς που έχουν θεσπιστεί. Πολλές από τις ουσίες αυτές είναι τοξικές για τον άνθρωπο και παραμένουν στο έδαφος και στο υπόγειο νερό για πάρα πολλά χρόνια.

Ένα από τα προβλήματα που έχει διαπιστωθεί ότι χρίζει ιδιαίτερης προσοχής είναι η ρύπανση του εδάφους και του υπόγειου νερού από πετρελαϊκούς υδρογονάνθρακες. Το φαινόμενο αυτό είναι πολύ συχνό, ειδικά σε περιοχές που έχουν εγκατασταθεί διυλιστήρια ή μονάδες αποθήκευσης πετρελαϊκών προϊόντων. Ωστόσο, τα τελευταία χρόνια γίνεται σταδιακά εμφανέστερο ότι πρόσθετα βενζίνης, όπως το MtBE και τα BTEX είναι πανταχού παρόντα στο παγκόσμιο περιβάλλον. Μάλιστα, η συχνότητα ανίχνευσης του MtBE συναγωνίζεται άλλες πτητικές οργανικές ενώσεις (VOCs), που παράγονται και χρησιμοποιούνται εδώ και πολύ περισσότερο καιρό (Ζαμπετάκης κα., 2005), ενώ το μείγμα των BTEX βρίσκεται στις πρώτες 10 θέσεις των πιο συχνά εμφανιζόμενων παγκοσμίως ρύπων (Βαμβασάκης, 2007).

Η παρουσία αυτών των χημικών ουσιών στα υδάτινα σώματα, που χρησιμοποιούνται ως δεξαμενές πόσιμου νερού, ξύπνησε την ανησυχία για τις πιθανές επιπτώσεις στους τελικούς χρήστες και στην υδρόβια ζωή, με αποτέλεσμα η επιστημονική κοινότητα να στρέψει το ενδιαφέρον της στην αντιμετώπιση αυτού του τόσο σοβαρού περιβαλλοντικού προβλήματος.

Πλέον, η απομάκρυνση των MtBE, BTEX και TAME από τα υπόγεια νερά έχει μελετηθεί ευρέως και διάφορες διεργασίες έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς, συμπεριλαμβανομένης της βιοεξυγίανσης-βιοαποδόμησης, της εξάτμισης, της οξείδωσης, καθώς επίσης και της προσρόφησης. Εντούτοις, στην πράξη, η εφαρμογή αυτών των διεργασιών απομάκρυνσης των ρύπων, σε μεγάλη κλίμακα, παρουσιάζει ορισμένα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα (εξάρτηση από την περιοχή, αποδοτικότητα και δαπάνες).

Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία που μπορεί να εφαρμοστεί είτε in-situ (με χρήση διαπερατών αντιδρώντων φραγμάτων) είτε ex-situ, είναι σχετικά απλή (έναντι άλλων) και μπορεί να επιτύχει αρκετά ικανοποιητικές αποδόσεις απομάκρυνσης. Ο ενεργός άνθρακας είναι ίσως το πιο ευρέως χρησιμοποιημένο προσροφητικό για τις οργανικές ενώσεις, ωστόσο είναι ένα σχετικά ακριβό υλικό και έχει ένα υψηλό κόστος αναγέννησης/επανενεργοποίησης. Επομένως, η έρευνα έχει στραφεί στην εύρεση νέων, κατά προτίμηση φυσικών, άφθονων και φτηνών υλικών για την αντικατάσταση του.

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

Στόχος της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας είναι να καθοριστεί η ικανότητα της διατομικής γης στην προσρόφιση πετρελαϊκών ρύπων (MtBE, BTEX και TAME) από υδατικό διάλυμα μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου.

2 Περιγραφή ρύπων

2.1 BTEX

Ο όρος BTEX αποτελεί αρκτικόλεξο για τις ουσίες βενζόλιο, τολουόλιο, αιθυλοβενζόλιο και ξυλόλια (Benzene, Toluene, Ethyl-benzene, Xylenes). Τα συστατικά αυτά αποτελούν την κύρια ομάδα διαλυτών οργανικών ρύπων που συναντώνται στο έδαφος και στο υπόγειο νερό και προέρχονται από διαρροές πετρελαϊκών προϊόντων, όπως βενζίνη, diesel, πετρέλαιο θέρμανσης, κα. Λόγω της πολικότητας και της μεγάλης διαλυτότητάς τους καταφέρνουν να εισχωρήσουν σχετικά εύκολα στο υπόγειο νερό και να προκαλέσουν πολλά προβλήματα λόγω της έντονης και μακροχρόνιας τοξικότητας που παρουσιάζουν (Ε.Γιδαράκος, 2005).

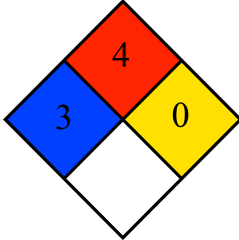
Η παρουσία συστατικών BTEX στο νερό και στο έδαφος, καθώς και η εξυγίανση αυτών εξαρτάται άμεσα από τις διαδικασίες της εξάτμισης, της διάλυσης, της προσρόφησης και της βιοαποικοδόμησης από μικροοργανισμούς. Η εξάτμιση είναι ο πρώτος και ο βασικότερος μηχανισμός απομάκρυνσης των BTEX, ο οποίος λαμβάνει χώρα λόγω της υψηλής τους διαλυτότητας, του σχετικά μικρού μοριακού τους βάρους και της μεγάλης τάσης ατμών που παρουσιάζουν. Μετά την εξάτμιση ενός μεγάλου ποσοστού των συστατικών αυτών θα ακολουθήσει είτε η διάλυσή τους στο νερό είτε η προσρόφηση τους στα εδαφικά σωματίδια και την υπάρχουσα οργανική ύλη, ανάλογα με τις ιδιότητές τους και τις συνθήκες που επικρατούν στο πεδίο. Τέλος, είναι δυνατή και η βιοαποικοδόμηση των συστατικών αυτών από κατάλληλους μικροοργανισμούς που συνήθως είναι παρόντες στο έδαφος. Αυτή όμως η διεργασία συνήθως πραγματοποιείται με σχετικά αργό ρυθμό και συχνά είναι αναγκαία η ενίσχυσή της (π.χ. με διοχέτευση οξυγόνου).

2.1.1 Βενζόλιο (Benzene)

Το βενζόλιο (Benzene) είναι ένα φυσικό συστατικό του αργού πετρελαίου με χημικό τύπο C_6H_6 . Ανήκει στους οργανικούς αρωματικούς υδρογονάνθρακες και είναι ένα άχρωμο, πολύ εύφλεκτο υγρό, με γλυκιά μυρωδιά. Οι χρήσεις του είναι πολυάριθμες, καθώς αποτελεί πρόδρομο συστατικό στην παραγωγή φαρμάκων, πλαστικών, συνθετικού καουτσούκ και βαφών. Χρησιμοποιείται επίσης ως βιομηχανικό διαλυτικό και ως πρόσθετο της βενζίνης, αφού αυξάνει τον αριθμό των οκτανίων. Εντούτοις, οι καρκινογόνες ιδιότητες του έχουν οδηγήσει στον περιορισμό της χρήσης του (Διαδικτυακή πηγή: [1]).

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2-1) παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες του βενζολίου.

Πίνακας 2-1: Βασικές Ιδιότητες βενζολίου (Benzene) (Διαδικτυακή πηγή: [1]).

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

Παραγωγή

Έγχνη βενζολίου μπορούν να προκύψουν οποτεδήποτε υλικά πλούσια σε άνθρακα υφίστανται ατελή καύση. Ακόμα, παράγεται σε ηφαίστεια και σε δασικές πυρκαγιές (φυσικές πηγές βενζολίου), ενώ αποτελεί και στοιχείο του καπνού του τσιγάρου.

Μέχρι το Β 'Παγκόσμιο Πόλεμο , οι μεγαλύτερες ποσότητες βενζολίου παράγονταν ως υποπροϊόν στην βιομηχανία του χάλυβα. Όμως, στη δεκαετία του 1950, η αυξημένη ζήτηση για βενζόλιο, ιδιαίτερα από την αυξανόμενη βιομηχανία πλαστικών, απαιτούσε την παραγωγή βενζολίου από το

πετρέλαιο. Σήμερα, οι μεγαλύτερες ποσότητες βενζολίου προέρχονται από την πετροχημική βιομηχανία και μόνο ένα μικρό ποσοστό παράγεται από τον άνθρακα.

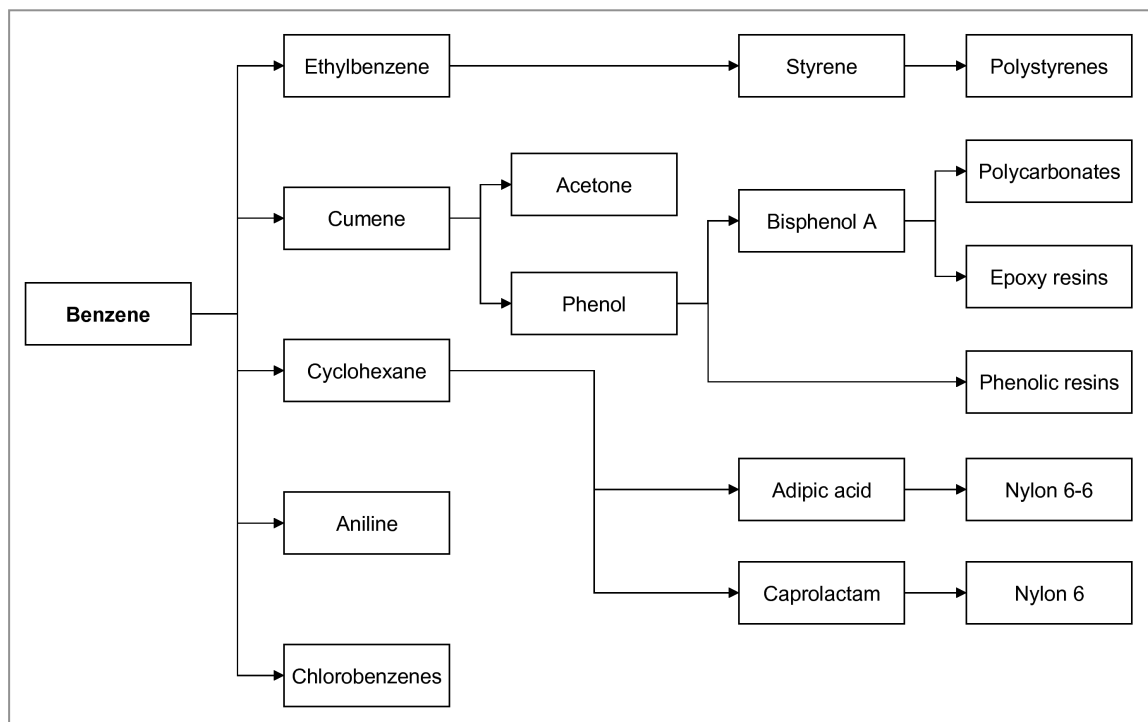
Χρήσεις

Χρησιμοποιείται ως πρόσθετο της βενζίνης, καθώς αυξάνει τον αριθμό των οκτανίων. Ωστόσο, η πιθανότητα να βρεθεί μέσω του καυσίμου στο υπόγειο νερό, οδήγησε τις Ηνωμένες Πολιτείες Αμερικής, καθώς και την Ευρωπαϊκή Ένωση να θεσπίσουν αυστηρούς νόμους, μειώνοντας τη συγκέντρωση βενζολίου στη βενζίνη στο 1%.

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

Σε αμφότερες τις ΗΠΑ και την Ευρώπη, το 50% του βενζολίου χρησιμοποιείται στην παραγωγή αιθυλοβενζολίου / στυρολίου, το 20% χρησιμοποιείται στην παραγωγή κουμενίου, και περίπου το 15% του βενζολίου χρησιμοποιείται για την παραγωγή κυκλοεξανίου (τελικά σε νάιλον).

Στο γράφημα που ακολουθεί (Γράφημα 2-1) παρουσιάζεται συνοπτικά η χρήση του βενζολίου στην παραγωγή άλλων χημικών.



Γράφημα 2-1: Χρήση βενζολίου στην παραγωγή άλλων χημικών (Διαδικτυακή πηγή: [1]).

Τοξικότητα

Η οξεία (βραχυπρόθεσμη) έκθεση σε βενζόλιο μπορεί να προκαλέσει υπνηλία, ίλιγγο, πονοκεφάλους, ταχυκαρδίες, καθώς και ερεθισμό στα μάτια και το δέρμα. Μπορεί επίσης να οδηγήσει σε ερεθισμό του ανωτέρου αναπνευστικού συστήματος και σε υψηλά επίπεδα σε έλλειψη συναίσθησης.

Η χρόνια (μακροπρόθεσμη) έκθεση μπορεί να προκαλέσει μείωση των ερυθρών αιμοσφαιρίων, οδηγώντας σε αναιμία, να καταστρέψει το μυελό των οστών και να εξασθενήσει το ανοσοποιητικό σύστημα. Υπάρχουν ακόμα περιπτώσεις διαταραχής του γυναικείου κύκλου, ενώ δεν είναι ακόμα γνωστό, εάν επηρεάζει τη γονιμότητα ή τις εγκύους. Η συνεχής έκθεση σε υψηλά επίπεδα μπορεί επίσης να προκαλέσει λευχαιμία και πιο συγκεκριμένα την Οξεία Μυελώδη Λευχαιμία. Για το λόγο αυτό το Υπουργείο Υγείας των Η.Π.Α. (D.H.H.S.) και η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (U.S. Environmental Protection Agency - E.P.A.) κατηγοριοποιούν το βενζόλιο ως καρκινογόνο για τον άνθρωπο.

Σύμφωνα με την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (U.S. Environmental Protection Agency - E.P.A.), το μέγιστο επιτρεπτό όριο βενζολίου στο πόσιμο νερό είναι 5 μg/l (0.005 mg/l)(Διαδικτυακή πηγή: [7]).

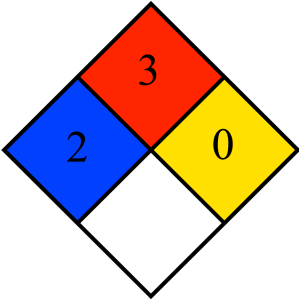
2.1.2 Τολουόλιο (Toluene)

Το Τολουόλιο (Toluene), γνωστό και ως μεθυλο-βενζόλιο είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, σχεδόν αδιάλυτος στο νερό, με χαρακτηριστική οσμή. Χρησιμοποιείται κυρίως ως βιομηχανική πρώτη ύλη για την παραγωγή άλλων χημικών ουσιών, ως οργανικός διαλύτης, αλλά και ως πρόσθετο της βενζίνης, καθώς αυξάνει τον αριθμό των οκτανίων. (Διαδικτυακή πηγή: [5]). Αν και είναι λιγότερο τοξικό από το βενζόλιο, σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει μη αναστρέψιμες βλάβες στον ανθρώπινο οργανισμό.

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2-2) παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες του τολουολίου.

Πίνακας 2-2: Βασικές Ιδιότητες τολουολίου (Toluene) (Διαδικτυακή πηγή: [5]).

Τολουόλιο	
Μοριακός Τύπος	C ₇ H ₈ (C ₆ H ₅ CH ₃)
Μοριακό Βάρος	92.14 g/mol
Ιδιότητες	
Πυκνότητα	0.8669 g/cm ³ , liquid
Σημείο τήξης	-93 °C
Σημείο βρασμού	110.6 °C

Τολουόλιο	
Διαλυτότητα στο νερό	0.053 g/100 mL (20-25 °C)
Ιξώδες	0.590 cP (20 °C)
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
NEPA 704	
Σημείο ανάφλεξης	4°C

Παραγωγή

Το τολουόλιο απαντάται σε χαμηλές συγκεντρώσεις στο αργό πετρέλαιο, ενώ παράγεται συνήθως στις διεργασίες διύλισης της βενζίνης, κατά την πυρόλυση του αιθυλενίου και στην παραγωγή του οπτάνθρακα.

Χρήσεις

Το Τολουόλιο αποτελεί κοινό διαλύτη για πλαστικό, μελάνι εκτυπωτών, χρώματα, κόλλες, δέρματα, καουτσούκ, βερνίκια αλλά και άλλα χημικά παράγωγα. Χρησιμοποιείται επίσης στην παραγωγή του αφρού της πολυουρεθάνης, φαινολών, TNT, στην σύνθεση βενζολίου, πολυμερών και άλλων οργανικών χημικών ουσιών, σε φαρμακευτικά είδη, αλλά και σε καλλυντικά προϊόντα. Τέλος, χρησιμοποιείται ως πρόσθετο της βενζίνης, καθώς αυξάνει τον αριθμό των οκτανίων, όπως και το βενζόλιο.

Τοξικότητα

Η οξεία (βραχυπρόθεσμη) έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις τολουολίου μπορεί να μην αποδεικνύεται τοξική, μπορεί όμως να προκαλέσει κούραση, υπνηλία, πονοκεφάλους, μέχρι και ναυτία. Αντιθέτως, η έκθεση σε υψηλές συγκεντρώσεις μπορεί να προκαλέσει δυσλειτουργία του κεντρικού νευρικού συστήματος, καρδιακή αρρυθμία, κ.α.

Η χρόνια (μακροπρόθεσμη) έκθεση μπορεί να προκαλέσει σοβαρές βλάβες του κεντρικού νευρικού συστήματος. Τα συμπτώματα περιλαμβάνουν την υπνηλία, την αταξία, την εγκεφαλική ατροφία, το νυσταγμό (ακούσιες μετακινήσεις ματιών), και την εξασθένιση της ομιλίας, της ακοής, και της

όρασης. Επίσης, έχει παρατηρηθεί ερεθισμός του ανώτερου αναπνευστικού συστήματος και των ματιών, καθώς και μικρές δυσμενείς επιπτώσεις στα νευρά και στο συκώτι.

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, το 95% οξειδώνεται σε βενζοϊκή αλκοόλη, ενώ το υπόλοιπο 5% είναι υπεύθυνο για τις σοβαρές βλάβες των κυττάρων.

Σύμφωνα με την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (U.S. Environmental Protection Agency - E.P.A.), το μέγιστο επιτρεπτό όριο τολουολίου στο πόσιμο νερό είναι 0,8 mg/l (Διαδικτυακή πηγή: [9]).

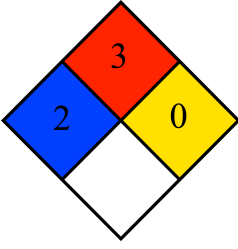
2.1.3 Αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl-benzene)

Το αιθυλο-βενζόλιο (Ethyl-benzene) είναι ένας αρωματικός υδρογονάνθρακας, διάφανος, σχετικά αδιάλυτος στο νερό, με χαρακτηριστική οσμή (Διαδικτυακή πηγή: [2]). Αποτελεί ένα ιδιαίτερα εύφλεκτο και εκρηκτικό υγρό και σε περίπτωση ανάφλεξης του μπορεί να προκαλέσει ερεθισμούς, να απελευθερώσει τοξικά αέρια και να αντιδράσει με οξειδωτικά υλικά. Κυρίως, χρησιμοποιείται στην πετροχημική βιομηχανία ως ενδιάμεσο συστατικό της παραγωγής στυρενίου και άλλων συνθετικών πολυμερών.

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2-3) παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες του αιθυλο-βενζολίου.

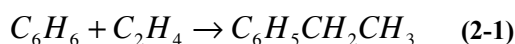
Πίνακας 2-3: Βασικές Ιδιότητες για το Αιθυλο-Βενζόλιο (Διαδικτυακή πηγή: [2]).

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

Αιθυλο-βενζόλιο	
Επικινδυνότητα	
Ευρωπαϊκή Ένωση	Εύφλεκτο
NEPA 704	
Σημείο ανάφλεξης	15-20°C

Παραγωγή

Συνήθως, βρίσκεται σε μικρές ποσότητες στο αργό πετρέλαιο. Ωστόσο η μαζική παραγωγή του πραγματοποιείται μέσω της χημικής αντίδρασης του βενζολίου με το αιθυλένιο. Η χημική αντίδραση που λαμβάνει χώρα είναι η ακόλουθη (Εξίσωση 2-1):



Χρήσεις

Το αιθυλο-βενζόλιο βρίσκει εφαρμογή κυρίως στην παραγωγή στυρενίου και συνθετικών πολυμερών. Ακόμα, χρησιμοποιείται ως οργανικός διαλύτης και ως συστατικό της ασφάλτου, των συνθετικών ελαστικών, των καυσίμων, των χρωμάτων, των μελανιών και του καπνού. Λιγότερο συχνά χρησιμοποιείται στην σύνθεση άλλων χημικών, όπως η ακετοφαινόλη, το δι-αιθυλο-βενζόλιο, τα θειικά οξέα του αιθυλο-βενζολίου και η άλφαμεθυλο-βενζοϊκή αλκοόλη.

Τοξικότητα

Η οξεία (βραχυπρόθεσμη) έκθεση στο αιθυλο-βενζόλιο μπορεί να οδηγήσει σε αναπνευστικά προβλήματα, όπως ο ερεθισμός του λαιμού και η θωρακική συστολή. Μπορεί επίσης να προκαλέσει ερεθισμό των ματιών, νευρολογικά προβλήματα όπως ο ίλιγγος κ.α..

Η χρόνια (μακροπρόθεσμη) έκθεση στο αιθυλοβενζόλιο δεν έχει μελετηθεί ευρέως και οι έως τώρα διαθέσιμες μελέτες παρουσιάζουν συγκρουόμενα αποτελέσματα. Ωστόσο, ζωικές μελέτες δείχνουν επιβάρυνση του συκωτιού, των νεφρών και αυξημένη εμφάνιση καρκινικών όγκων.

Σύμφωνα με την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (U.S. Environmental Protection Agency - E.P.A.), το μέγιστο επιτρεπτό όριο αιθυλο-βενζολίου στο πόσιμο νερό είναι 0,3 mg/l (Διαδικτυακή πηγή: [8]).

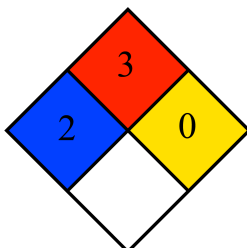
2.2.4 Ξυλόλια ή Ξυλένια (Xylenes)

Με τον όρο Ξυλόλια ή Ξυλένια (Xylenes) περιγράφεται μια ομάδα τριών συστατικών της βενζίνης, η οποία περιλαμβάνει τα όρθο- (ο), μετά- (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 (Διαδικτυακή πηγή: [6]).

Τα ξυλόλια είναι ένα διαυγές, άχρωμο, εύφλεκτο υγρό, με ευχάριστη οσμή. Εμφανίζεται κυρίως στο πετρέλαιο και στο κάρβουνο, ενώ σχηματίζεται και κατά τη διάρκεια πυρκαγιών σε δάση.

Όπως φαίνεται και στον Πίνακα 2-4 που ακολουθεί, οι χημικές ιδιότητες από ισομερές σε ισομερές διαφέρουν ελάχιστα.

Πίνακας 2-4: Βασικές Ιδιότητες για τα Ξυλόλια ή Ξυλένια (Xylenes) (Διαδικτυακή πηγή: [6]).

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

Παραγωγή

Το μείγμα ξυλένιων αποτελεί ένα από τα 30 πρώτα σε παραγωγή χημικά στις Η.Π.Α. και παράγεται κυρίως μέσω διύλισης του αργού πετρελαίου σε μια διαδικασία αποκαλούμενη αλκυλίωση.

Χρήσεις

Το μείγμα ξυλένιων βρίσκει εφαρμογή ως γυαλιστικό του χάλυβα, ως εντομοκτόνο, ως πρόσθετο χρωμάτων και βερνικιών, ενώ χρησιμοποιείται και ως διαλύτης σε βιομηχανίες εκτύπωσης, παραγωγής ελαστικών, καουτσούκ και δερμάτων. Όμως, κυρίως χρησιμοποιείται ως βιομηχανική πρώτη ύλη για την παραγωγή άλλων χημικών ουσιών.

Τοξικότητα

Η οξεία (βραχυπρόθεσμη) έκθεση σε ξυλόλια έχει συνδεθεί με δύσπνοια, ερεθισμό της μύτης και του λαιμού, γαστρεντερικά προβλήματα όπως η ναυτία, ο εμετός, ο ήπιος παροδικός ερεθισμός των ματιών, καθώς και νευρολογικά προβλήματα όπως η εξασθένιση της βραχυπρόθεσμης μνήμης, η εξασθένιση του χρόνου αντίδρασης και η μείωση της απόδοσης στην αριθμητική. Η οξεία δερμική έκθεση μπορεί επίσης να οδηγήσει στον παροδικό ερεθισμό και την ξηρότητα του δέρματος.

Η χρόνια (μακροπρόθεσμη) έκθεση σε ξυλόλια μπορεί να οδηγήσει σε νευρολογικά προβλήματα όπως ο πονοκέφαλος, ο ίλιγγος, η κούραση, η ανησυχία, η εξασθένιση της βραχυπρόθεσμης μνήμης και η ανικανότητα συγκέντρωσης. Επίσης, η εξασθένιση της λειτουργίας των πνευμόνων, ο αυξημένος καρδιακός παλμός, ο δριμύς θωρακικός πόνος και προβλήματα στα νεφρά, έχουν αναφερθεί ως πιθανά αποτελέσματα της χρόνιας έκθεσης σε ξυλόλια.

Σύμφωνα με την Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (U.S. Environmental Protection Agency - E.P.A.), το μέγιστο επιτρεπτό όριο ξυλένιων στο πόσιμο νερό είναι 0,6 mg/l (Διαδικτυακή πηγή: [10]).

2.2 MtBE

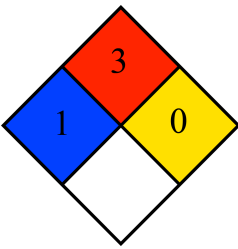
Με τον όρο MtBE εκφράζεται ένα χημικό συστατικό με μοριακό τύπο C_5H_{12} (Methyl tert -butyl ether). Ο MtBE είναι ένα πτητικό, εύφλεκτο, άχρωμο υγρό, που διαλύεται σε πολύ μεγάλο βαθμό στο νερό και χρησιμοποιείται κυρίως ως πρόσθετο της βενζίνης, καθώς αυξάνει τον αριθμό των οκτανίων. Ωστόσο, η πιθανότητα να βρεθεί στο υπόγειο νερό και να προκαλέσει σοβαρά περιβαλλοντικά προβλήματα έχει οδηγήσει στον περιορισμό της χρήσης του (Διαδικτυακή πηγή: [3]).

Όταν ο MtBE βρεθεί στο υπόγειο νερό, έπειτα από διαρροή σε διυλιστήριο ή μονάδα αποθήκευσης πετρελαϊκών προϊόντων, έχει την ιδιότητα να διαλύεται σε πολύ μεγάλο βαθμό και να εξαπλώνεται

εύκολα και γρήγορα. Η μεγάλη πτητικότητα που παρουσιάζει ως καθαρή ουσία, τότε μειώνεται δραστικά, καθώς η σταθερά Henry που το χαρακτηρίζει είναι αρκετά χαμηλή, παρεμποδίζοντας την εξάτμισή του από το υπόγειο νερό. Έτσι, μπορεί εύκολα να καταστήσει μεγάλες ποσότητες υπόγειων υδάτων μη-πόσιμες, δίνοντας στο νερό μια δυσάρεστη γεύση ακόμη και σε πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις. Σημαντικό είναι να αναφερθεί, ότι στις περισσότερες περιπτώσεις η βιοαποικοδόμηση του από μικροοργανισμούς δεν είναι εύκολη ή ούτε καν δυνατή.

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2-5) παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες του MtBE.

Πίνακας 2-5: Βασικές Ιδιότητες για το MtBE (Διαδικτυακή πηγή: [3]).

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

Παραγωγή - Χρήσεις

Ο MtBE κατασκευάζεται μέσω της χημικής αντίδρασης της μεθανόλης και του ισοβουτυλενίου. Χρησιμοποιείται κυρίως ως οργανικός διαλύτης, ως πρώτη ύλη για την παραγωγή άλλων χημικών ουσιών αλλά και ως πρόσθετο της βενζίνης για την αύξηση του αριθμού των οκτανίων.

Τοξικότητα

Οι ερευνητές διαθέτουν περιορισμένα στοιχεία για τις επιπτώσεις του MtBE στην υγεία. Πιο συγκεκριμένα, η Αμερικανική Υπηρεσία Προστασίας Περιβάλλοντος (U.S. Environmental Protection Agency - E.P.A.) κατάληξε στο συμπέρασμα ότι τα διαθέσιμα στοιχεία δεν επαρκούν για την ποσοτικοποίηση των κινδύνων για την υγεία από έκθεση σε χαμηλές συγκεντρώσεις, αλλά οδηγούν στο συμπέρασμα ότι ο MtBE είναι πιθανά καρκινογόνο για τον άνθρωπο, σε υψηλές δόσεις.

Το ανώτατο επιτρεπτό όριο MtBE στο υπόγειο νερό ποικίλει από χώρα σε χώρα, αλλά γενικά κυμαίνεται κάτω από 2mg/L.

2.4 TAME

Ο TAME (tert-Amyl Methyl Ether) είναι μια άχρωμη, πτητική ουσία, χαμηλού ιξώδους που έχει χαρακτηριστική οσμή αιθέρα. Είναι ελαφρώς διαλυτός στο νερό και σημαντικά ευδιάλυτος στους αιθέρες, την αλκοόλη και στους περισσότερους οργανικούς διαλύτες, συμπεριλαμβανομένων των υδρογονανθράκων.

Στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 2-6) παρουσιάζονται οι βασικές ιδιότητες του TAME.

Πίνακας 2-6: Βασικές Ιδιότητες για το TAME (Διαδικτυακή πηγή: [4]).

tert-Amyl Methyl Ether (TAME)	
Μοριακός Τύπος	C ₆ H ₁₄ O
Μοριακό Βάρος	102,18 g/mol
Ιδιότητες	
Σημείο τήξης	-80 °C
Σημείο βρασμού	86.3 °C
Διαλυτότητα στο νερό	10.71 g / L (20°C)
Επικινδυνότητα	
Σημείο ανάφλεξης	-11°C
Σημείο αυτοανάφλεξης	430°C

Χρήσεις

Οι μεγαλύτερες ποσότητες TAME που παράγονται ανά τον κόσμο χρησιμοποιούνται ως πρόσθετο της βενζίνης με στόχο την αύξηση του αριθμού των οκτανίων, την αντικατάσταση του μολύβδου και την αύξηση του περιεχόμενου οξυγόνου στη βενζίνη. Λιγότερο συχνά βρίσκει εφαρμογή ως

διαλύτης και ως μέσο απομάκρυνσης της παραφίνης είτε μόνο του, είτε σε συνδυασμό με άλλους διαλύτες.

Τοξικότητα

Ο TAME δεν εντοπίζεται τόσο συχνά στο περιβάλλον όσο ο MtBE ή το μείγμα των ενώσεων BTEX. Η παραγωγή του το 2002 δεν ξεπέρασε τους 287 τόνους παγκοσμίως και επομένως δεν έχουν καταγραφεί αξιόλογες περιπτώσεις ρύπανσης (Annemarie van Wezel et al., 2009). Παράλληλα, δεν έχει μελετηθεί επαρκώς και κατ' επέκταση δεν έχουν θεσπιστεί επιτρεπτά όρια έκθεσης.

2.5 Δυνατότητα προσρόφησης

Η παρουσία πετρελαϊκών ρύπων στα υδάτινα σώματα (όπως το μείγμα των ενώσεων BTEX, ο MtBE και ο TAME) και οι ενδεχόμενες αρνητικές επιπτώσεις που αυτή εγκυμονεί, οδήγησε τους επιστήμονες στην έρευνα τόσο των μηχανισμών εξάπλωσης των ρύπων αυτών στους υδάτινους αποδέκτες, όσο και των πιθανά εφαρμόσιμων τεχνικών περιορισμού και αποκατάστασης της περιβαλλοντικής ρύπανσης.

Στις μέρες μας, διάφορες διεργασίες έχουν εφαρμοστεί επιτυχώς για την απομάκρυνση των ρύπων αυτών από τα υπόγεια νερά συμπεριλαμβανομένης της βιοεξυγίανσης-βιοαποδόμησης, της εξάτμισης, της οξείδωσης, καθώς επίσης και της προσρόφησης. Η προσρόφηση είναι μια σχετικά απλή διαδικασία (έναντι άλλων) και μπορεί να επιτύχει υψηλές αποδόσεις απομάκρυνσης. Ωστόσο, το υψηλό κόστος των χρησιμοποιούμενων προσροφητικών (πχ. ενεργός άνθρακας) έχει οδηγήσει σε μια προσπάθεια εύρεσης νέων, πιο οικονομικών υλικών.

Στην προσπάθεια αυτή αντικατάστασης των προσροφητικών υλικών υψηλού κόστους πολλές μελέτες έχουν ήδη εκπονηθεί. Η αφαίρεση για παράδειγμα των BTEX από υδατικό διάλυμα μέσω προσρόφησης σε ρητίνες (Lin, H.S. et al., 1999) και οργανική άργιλο (Carmody et al., 2007) παρουσιάζει μια ενδιαφέρουσα προοπτική, ενώ ορυκτά διοξειδίου του πυριτίου, μοντερνίτης, ζεόλιθος-β (Yazaydin et al., 2006), καθώς επίσης και πολυμερή (Annesini, M.C. et al, 2000), συνθετικές (Bi, E. et al., 2005) και ανθρακούχες (Hung, H. et al., 2006) ρητίνες έχουν εξεταστεί επιτυχώς για την απομάκρυνση MtBE από υδατικά διαλύματα.

3 Διατομίτης

3.1 Βασικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες

3.1.1 Γενικά

Ο διατομίτης είναι ένα χαλαρό ή ψαθυρό ιζηματογενές πέτρωμα, που σχηματίστηκε από μικροσκοπικά κελύφη φυκιών, τα οποία ονομάζονται διάτομα, από οργανικής προέλευσης συστατικά και άλλα συστατικά, όπως αργιλικά ορυκτά, πηλό και άμμο. Το χρώμα της μάζας του κυμαίνεται συνήθως από κιτρινωπό, υπόλευκο έως καφέ (Κωστάκης Γ., 2003).

Τα κελύφη των διατόμων αποτελούνται από άμορφο $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ και έχουν πολυποίκιλες πορώδεις μορφές. Πάνω από 10.000 είδη από αυτά τα μικροσκοπικά άλγη έχουν αναγνωριστεί, καθένα με την δική του ευδιάκριτη μορφή και το μέγεθος τους κυμαίνεται μεταξύ $< 10\mu\text{m}$ και περίπου 1mm , συνήθως όμως είναι μεταξύ $10\mu\text{m}$ και $150\mu\text{m}$ (Κωστάκης Γ., 2003).

Ονοματολογία

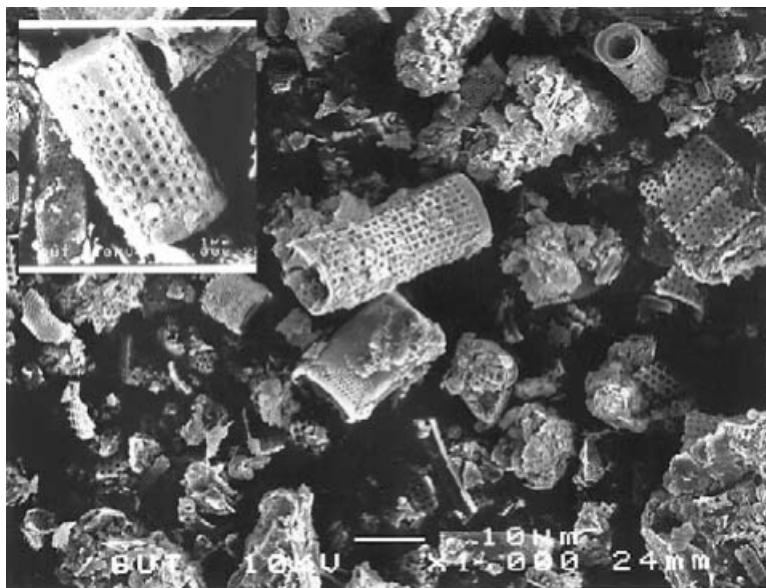
Πολλές φορές ο όρος "διατομίτης" χρησιμοποιείται και για στρώματα που περιέχουν μικρό αριθμό διατόμων. Σε αυτές τις περιπτώσεις είναι προτιμότερο να χρησιμοποιούνται επιθετικοί προσδιορισμοί, όπως αργιλούχος ή αργιλομιγής διατομίτης ή διατομική άργιλος (για μικρά και μεγάλα ποσά διατόμων, αντίστοιχα) για να προσδιοριστούν οι προσμίξεις και η σχετική καθαρότητα του υλικού. Συνώνυμα του όρου διατομίτης είναι οι όροι διατομική γη και πυριτική άλευρος (Kieselgur) (Χρηστίδης Γ., 2002).

Σχηματισμός διατομικής γης

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

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

Στην Εικόνα 3-1 που ακολουθεί, παρουσιάζεται εικόνα από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ενός δείγματος φυσικής, μη τροποποιημένης διατομικής γης.



Εικόνα 3-1: Φυσικός, μη τροποποιημένος διατομίτης (Πηγή: A. Chaisena et al., 2004).

3.1.2 Ιδιότητες διατομιτών

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

Οι μοναδικές ιδιότητες της διατομικής γης συμπεριλαμβάνουν:

- Χαμηλό ειδικό βάρος
- Υψηλό πορώδες
- Υψηλή απορροφητικότητα
- Υψηλή καθαρότητα
- Μικρή θερμική αγωγιμότητα
- Ακαμψία
- Αδράνεια

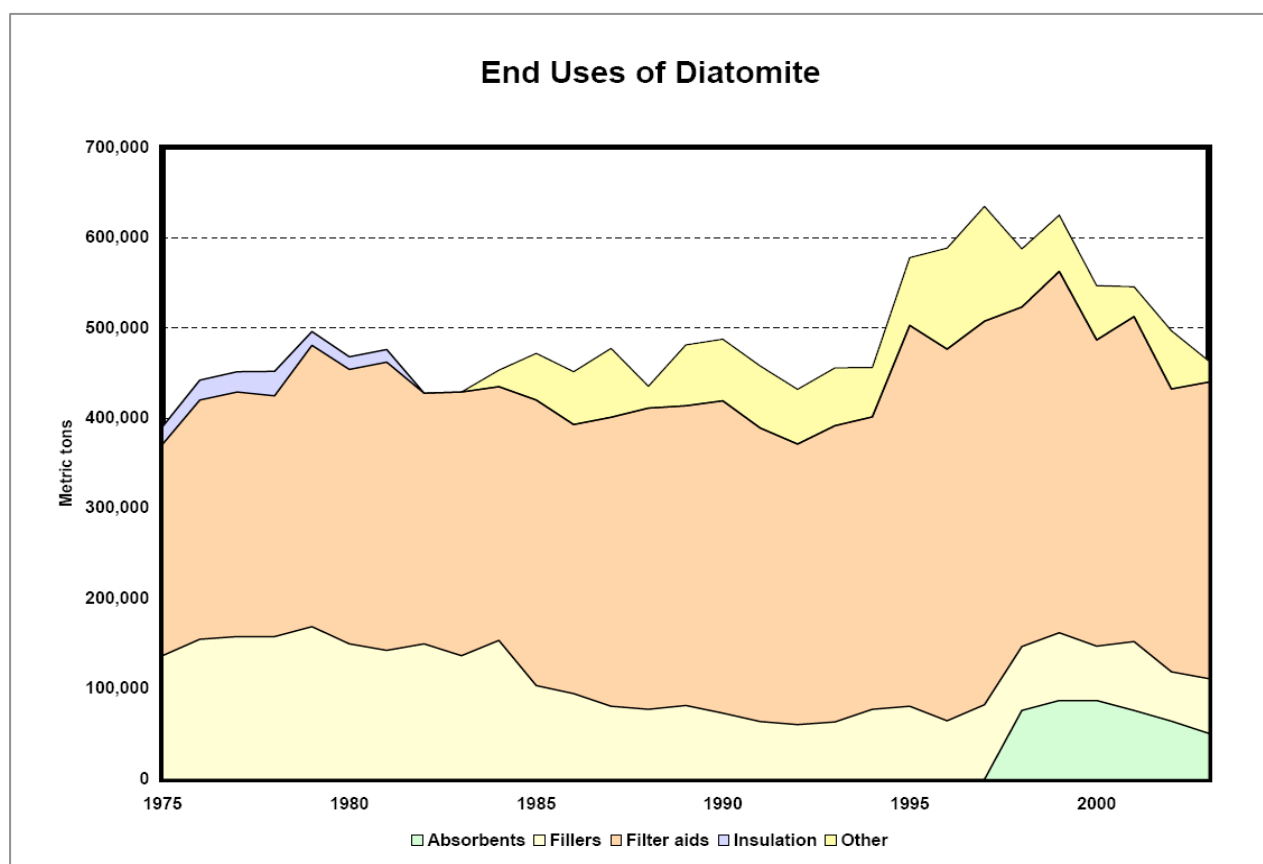
Οι ιδιότητες αυτές της διατομικής γης την καθιστούν βιομηχανικά χρήσιμο υλικό για ένα πλήθος εφαρμογών που θα αναλυθούν διεξοδικά στο ακόλουθο υποκεφάλαιο.

3.1.3 Χρήσεις διατομιτών

Οι αρχικές εφαρμογές των διατομιτών αφορούσαν στην προσρόφηση, τη λείανση και τη μόνωση. Σήμερα οι σπουδαιότερες χρήσεις της διατομικής γης (εκτός των προαναφερθέντων), κατά σειρά σπουδαιότητας, είναι οι ακόλουθες (Κωστάκης Γ., 2003):

- *Βοηθητικά φίλτρα*: στις βιομηχανίες ποτών, ζάχαρης, στο φιλτράρισμα πόσιμου νερού, υγρών αποβλήτων, στην χημική και φαρμακευτική βιομηχανία, στην παραγωγή ελαίων κ.ά.
- *Πληρωτικό και μονωτικό υλικό*: Μονωτικά και οικοδομικά υλικά, μέσα καθαρισμού, στίλβωσης, συνθετικά υλικά, πρώτη ύλη στη βιομηχανία ελαστικών, χαρτιού, χρωμάτων, εμαγιέ, σπέρτων, φαρμάκων και καλλυντικών.
- *Στη βιομηχανία λιπασμάτων ως αντιπηκτική μάζα*.
- *Στη βιομηχανία καταλυτών, εντομοκτόνων, απολυμαντικών (π.χ. ως φορείς του DDT), κ.α.*

Στο Γράφημα 3-1 που ακολουθεί, δίνεται μια στατιστική απεικόνιση της χρήσης της διατομικής γης για τα έτη 1975 έως και 2005.



Γράφημα 3-1: Στατιστική για την χρήση Διατομικής γης (Πηγή: G.R. Matos & A. Founie, 2005).

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

Μια ενδεικτική χημική σύσταση εκμεταλλεύσιμης διατομικής γης παρουσιάζεται στον πίνακα 3-1 που ακολουθεί.

Πίνακας 3-1: Χημική σύσταση εκμεταλλεύσιμων διατομιτών (Πηγή: Κωστάκης Γ., 2003).

Περιοχή	SiO ₂	Al ₂ O ₃	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	Na ₂ O	H ₂ O	Οργανικά	SK
Vogelsberg (Γερμανία)	90.08	0.97	0.50	2.68	Ίχνη	0.30	0.41	0.51	3.50	1.03	30
Καλιφόρνια	85-92	4-10		0.8-2.0	0.1-2.0	0.1-0.2	0.2-1.5		5.8	0.3	13
Κάτω Σαξωνία:											
Λευκός διατ.	89.17	1.89	0.12	0.35	Ίχνη	0.22	0.39	0.69	3.49	3.58	-
Γκρίζος διατ.	81.25	1.82	0.15	1.24	0.18	0.20	0.69	0.68	5.26	8.43	-
Πράσινος διατ.	71.22	4.09	0.14	2.22	Ίχνη	Ίχνη	0.79	0.54	4.83	16.17	-

3.1.4 Επεξεργασία διατομιτών

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

Σήμερα, οι διατομίτες δεν διατίθενται στο εμπόριο στην μορφή που εξορύσσονται. Αντιθέτως, λόγω της παρουσίας των δευτερευόντων συστατικών, υφίστανται εξευγενισμό με διάφορες μεθόδους επεξεργασίας. Για το λόγο αυτό, η διατομική γη εξορύσσεται και μεταφέρεται σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας. Εκεί, χρησιμοποιούνται τρεις διαφορετικές διαδικασίες για να κατασκευαστούν πολλά διαφορετικά προϊόντα διατομικής γης, ανάλογα με τα επιθυμητά χαρακτηριστικά (Διαδικτυακή πηγή: [11]).

Φυσικός διατομίτης

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

Πύρωμένος διατομίτης

Αυτά τα προϊόντα παράγονται από το φυσικό υλικό με πύρωση ή συμπίκνωση, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, συνήθως πάνω από 900°C (γενικά κυμαίνονται από 400-1200°C) σε απλό ή

περιστροφικό κλίβανο. Μετά την πύρωση, η διατομική γη υποβάλλεται σε περαιτέρω επεξεργασία για τη δημιουργία προϊόντων με επιλεγμένα μεγέθη σωματιδίων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ενισχύσεις διηθητικών φίλτρων, ως πολυλειτουργικά υλικά πληρώσεως, ως συσσωματώματα για απορρόφηση υγρών από διαρροές, κτλ. Κατά τη διάρκεια της πύρωσης οποιεσδήποτε πτητικές ουσίες απομακρύνονται και το χρώμα αλλάζει χαρακτηριστικά από υπόλευκο σε σκούρο ροζ, λόγω της οξείδωσης μετάλλων και κυρίως σιδήρου που περιέχονται στο φυσικό υλικό ως προσμίξεις.

Flux-calcined διατομίτης

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

Ενδεικτικά αναφέρονται στη συνέχεια (Πίνακας 3-2) τα χαρακτηριστικά ορισμένων εμπορεύσιμων διατομιτών, που έχουν υποστεί πύρωση (πύρωση έως τους 750°C για την απομάκρυνση του νερού και του οργανικού μέρους) (Κωστάκης Γ., 2003):

Πίνακας 3-2: Χαρακτηριστικά εμπορεύσιμου διατομίτη που έχει υποστεί πύρωση έως τους 750°C (Πηγή: Κωστάκης Γ., 2003).

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

Οι παραπάνω τιμές, μπορούν εν τούτοις, αναλόγως με την χρήση, να είναι υψηλότερες ή χαμηλότερες. Γενικά ισχύουσες προδιαγραφές δεν υπάρχουν. Αποφασιστικής σημασίας είναι στις περιπτώσεις αυτές οι φυσικές ιδιότητες, που απαιτεί ο καταναλωτής.

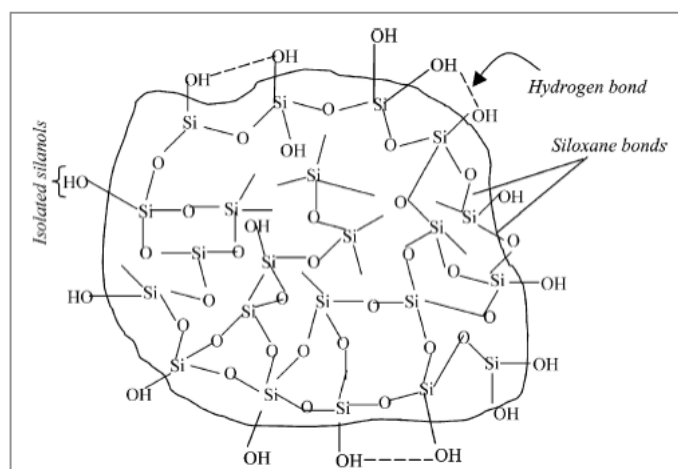
3.1.5 Φυσικός και θερμικά τροποποιημένος διατομίτης

Ο κύριος όγκος των διατομιτών αποτελείται από οπαλιοειδής πτυχές διατόμων. Από ορυκτολογική πλευρά, οι κόκκοι του ορυκτού αποτελούνται συνήθως από χαλαζία, άστριο, σμεκτίτη, μοσχοβίτη, μοντμοριλλονίτη, καολινίτη και ένυδρο μαρμαρυγία. Επίσης, στην συνολική μάζα περιέχονται σημαντικά ποσοστά άμορφου οξειδίου του πυριτίου, αργιλικά ορυκτά και νερό (Yuan et al., 2004).

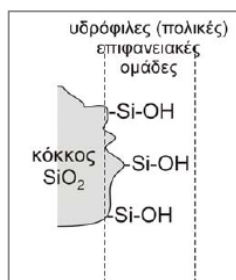
Σε σύγκριση με συνθετικούς άμορφους χαλαζίες (silicas), η δραστηριότητα των διατομιτών συνδέεται κυρίως με την παρουσία ενεργών θέσεων στην επιφάνειά τους. Οι ενεργές αυτές θέσεις ρυθμίζουν το φορτίο, την οξύτητα, την διαλυτότητα, την υδροφιλικότητα και τις διάφορες δεσμευτικές και ανταλλακτικές ικανότητες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

Το νερό κατέχει ιδιαίτερη θέση στην οπάλια δομή. Ένα μικρό μέρος του είναι δομικά συνδεδεμένο στο κρυσταλλικό πλέγμα κρυστάλλων χριστοβαλίτη, που συνθέτουν το οπάλιο. Ένα μεγάλο μέρος όμως του νερού είναι προσροφημένο ή απορροφημένο από τριχοειδή αγγεία και απομακρύνεται εύκολα κατά τη διάρκεια θέρμανσης. Η διαδικασία αφαίρεσης του νερού είναι πολυσταδιακή, γεγονός που οφείλεται στη διαφορετική φύση των δεσμών, που σχηματίζει με την οπάλια δομή (Βαμβασάκης Ι., 2007).

Γενικά, στους διατομίτες, το δεσμευμένο με την οπάλια δομή νερό βρίσκεται και υπό την μορφή ενεργών ομάδων υδροξυλίου. Αυτές οι υδροξυλικές ομάδες αποτελούν πρωταρχικές ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του άμορφου οξειδίου του πυριτίου με το οποίο σχηματίζουν (i) απλούς δεσμούς -SiOH (silanol groups), (ii) δίδυμους δεσμούς -Si(OH)₂ (geminal silanol groups), καθώς και (iii) γειτονικούς δεσμούς υδρογόνου (Muster et al., 2001). Επίσης, οι διατομίτες αποτελούνται από ομάδες -Si-O-Si- (siloxane groups) με τα άτομα οξυγόνου στην επιφάνεια (Εικόνα 3-2). Έτσι, οι ενεργές αυτές ομάδες προσδίδουν στο σύνολό τους ιονανταλλακτικές, καθώς και πολικές-υδρόφιλες ιδιότητες στην επιφάνεια (Εικόνα 3-3).



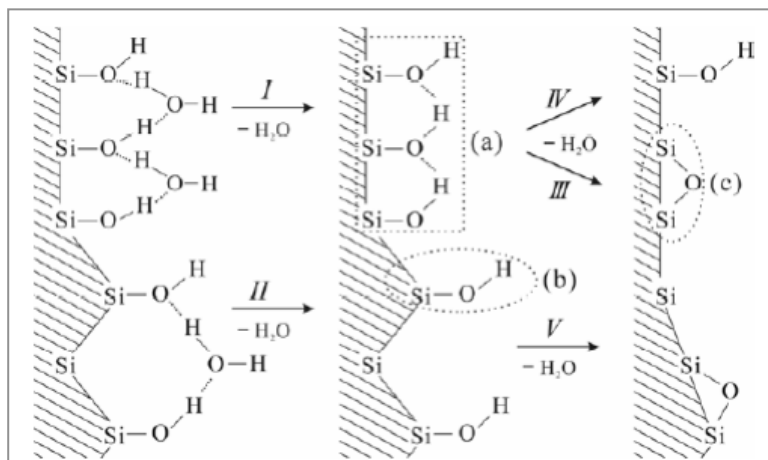
Εικόνα 3-2: Δεσμοί των ομάδων -OH στην επιφάνεια του διατομίτη (Πηγή: Al-Ghouti et al., 2003).



Εικόνα 3-3: Υδρόφιλες ιδιότητες της επιφάνειας οξειδίου του πυριτίου (Πηγή: “Ενόργανη Ανάλυση Ι - Συμπληρωματικές σημειώσεις σε θέματα διαχωρισμών”, Αθήνα, 2005).

Με την θερμική επεξεργασία σε χαμηλές θερμοκρασίες ($400-850^{\circ}\text{C}$) απομακρύνεται το ροφημένο στην μάζα του διατομίτη νερό και σπάει μέρος των δεσμών υδρογόνου που συγκρατούν τις ομάδες OH στην επιφάνεια, οι οποίες απομακρύνονται μαζί με άλλες πτητικές ουσίες και οργανικά υπολείμματα. Με την πύρωση σε υψηλότερες θερμοκρασίες ($900^{\circ}\text{C} - 1250^{\circ}\text{C}$) η δομή του διατομίτη ανακατατάσσεται, λόγω της ολικής αφαίρεσης του νερού και των ομάδων υδροξυλίου από το οπάλιο και της αποκρυσταλλοποίησής του (Zhuravlev et al., 2000). Στους $1100-1250^{\circ}\text{C}$ παρατηρείται θραύση του οπαλιοειδούς πυριτίου, σπάσιμο των δεσμών Si-O-Si και δημιουργία νέων (Εικόνα 3-4), καθώς και δημιουργία διαφόρων μεταλλικών οξειδίων από την αποσύνθεση άλλων δευτερευόντων ορυκτών, που υπάρχουν στην μάζα του φυσικού υλικού. Αυτό σημαίνει ότι η θερμική επεξεργασία οδηγεί σε χημικά μη ομογενείς επιφάνειες σωματιδίων του διατομίτη.

Έτσι, με την θερμική επεξεργασία σε σχετικά υψηλές και υψηλές θερμοκρασίες, αυξάνεται η φαινόμενη πυκνότητα της διατομικής γης, η αυτό-προσκόλληση των κόκκων, η μηχανική αντοχή και παρατηρείται μείωση της απορρόφησης νερού, γεγονός που σημαίνει αύξηση της υδροφοβικότητας του υλικού (Muster et al., 2001). Επίσης, το pH του υδατικού διαλύματος διατομίτη αυξάνεται από περίπου 8 σε 9,5 ($> 950^{\circ}\text{C}$).



Εικόνα 3-4: Διαδικασία αφυδάτωσης της διατομικής γης (Πηγή: Yuan, P. et al., 2004).

3.2 Χρήση ως προσροφητικό υλικό

Μια από τις διεργασίες απορρύπανσης των υδάτων είναι η προσρόφηση. Η προσρόφηση λόγω του σχετικά μικρού της κόστους, αλλά και λόγω της μη παραγωγής επικινδύνων παραπροϊόντων, έχει καθιερωθεί ως μια ασφαλής και σχετικά οικονομική διεργασία.

Το πιο δημοφιλές προσροφητικό είναι ο ενεργός άνθρακας. Το γεγονός όμως της υψηλής εμπορικής του τιμής έχει εντείνει τις προσπάθειες για την αντικατάστασή του από άλλα πιο οικονομικά υλικά, σε μια προσπάθεια περαιτέρω μείωσης του κόστους επεξεργασίας των υγρών και αέριων αποβλήτων. Για το λόγο αυτό η έρευνα έχει στραφεί στην εύρεση νέων, κατά προτίμηση φυσικών, άφθονων και φτηνών υλικών για την αντικατάστασή του.

Η διατομική γη είναι ένα υλικό, στο οποίο έχει δοθεί ιδιαίτερη έμφαση. Οι διατομίτες έχουν υψηλό πορώδες, υψηλή απορροφητικότητα και εξαιρετικές διηθητικές ιδιότητες, γεγονός που τους καθιστά ικανούς για την χρήση τους ως προσροφητικό υλικό. Έτσι, πολλές μελέτες έχουν πραγματοποιηθεί, που στόχο έχουν τον προσδιορισμό της ικανότητας προσρόφησης διαφόρων χημικών ουσιών από τη διατομική γη.

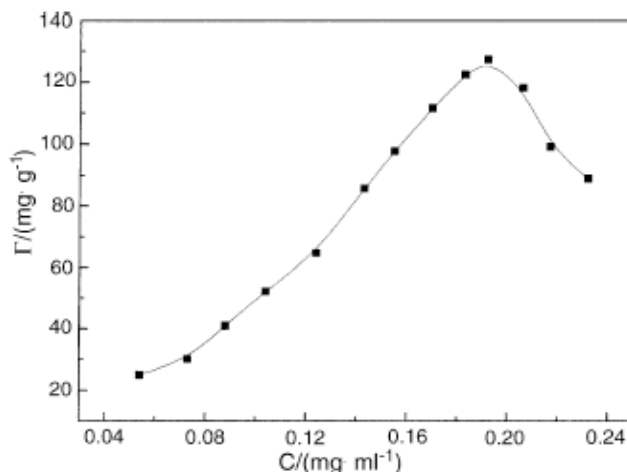
Στη συνέχεια, ακολουθεί ο Πίνακας 3-3, που παρουσιάζει συνοπτικά ορισμένες μελέτες, που έχουν εκπονηθεί για την αξιολόγηση της διατομικής γης ως προσροφητικό υλικό, καθώς και μια σύντομη περιγραφή των σημαντικότερων εξ' αυτών.

Πίνακας 3-3: Πρόσφατες μελέτες για την χρήση της ακατέργαστης και τροποποιημένης διατομικής γης ως προσροφητικό συγκεκριμένων χημικών στοιχείων και ουσιών από νερό και υγρά απόβλητα (**Spent diatomaceous earth*, απόβλητα που παράγονται από την παραγωγή της μύρας).

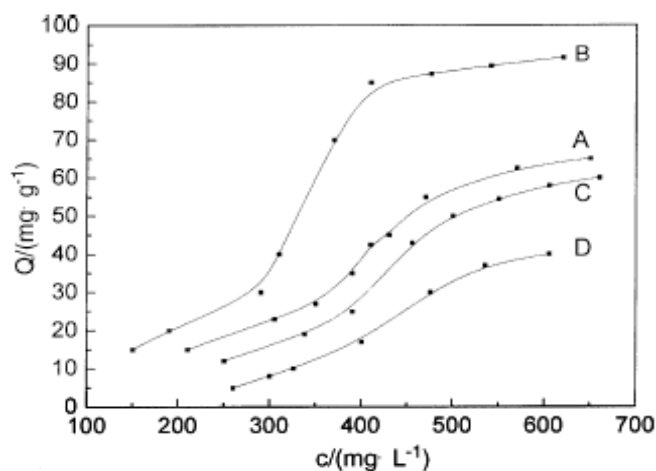
No.	Ακατέργαστος	Χημικά τροποποιημένος	Θερμικά τροποποιημένος	Προέλευση	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Προσροφημένη ουσία	Αναφορές
1	■			Rif Mountain, Morocco	14.3 (BET)	Ag ⁺	Ridha et al., 1998
2		■ (poly-ethyleneimine)		Shanghai	-	Phenol	Gao et al., 2005
3		■ (MnCl ₂ - NaOH)		-	-	Dyes	Yuan et al., 2004
4	■			Al-Azraq basin, Jordan	-	Dyes	Shawabkeh and Tununji, 2003
5	■			Al-Azraq basin, Jordan	27,80 (Shears Method)	Dyes	Al-Ghouti et al., 2003
6	■	■ (HCl)		Zheng, China ChangbaiShan, China	64.70 (BET) 19.11 (BET) (Modif. Zheng) 40.01 (BET)	Urokinase	Yang et al., 2003
7	■			Kutahya-Alayunt, Turkey	-	Benzidine 2,2'-bipyridyl 4,4'-bipyridyl	Akyuz et al., 2001
8		■ (MnCl ₂ - NaOH)		-	-	Dyes	Al-Ghouti et al., 2007

No.	Ακατέργαστος	Χημικά τροποποιημένος	Θερμικά τροποποιημένος	Προέλευση	Ειδική επιφάνεια (m ² /g)	Προσροφημένη ουσία	Αναφορές
9	■ (+Fe 25%)			-	-	As	Jang et al., 2007
10		■ (MnCl ₂ - NaOH)		Al-Azraq basin, Jordan		Cd, Zn, Pb	Al-Ghouti et al., 2004
11	■			Kayseri, Turkey	-	Cs-137, Cs-134 Co-60	Osmanlioglu, 2007
12		■ (MnCl ₂ - NaOH)		Al-Azraq basin, Jordan		Pb, Cu, Cd	Khraisheh et al., 2004
13		■ (H ₂ SO ₄)	■ (900°C, 3h)	Al-Azraq basin, Jordan	572.9 (Shears Method)	Dyes	Al-Qodah et al., 2007
14	■		■ (980°C, 4h)	Al-Azraq basin, Jordan	54,38 (BET) 0.35 (BET)	Dyes	Khraisheh et al., 2005
15	■			Saraykoy basin, Turkey	-	Textile dyes	Erdem et al., 2005
16	■	■ (MnCl ₂ - NaOH)		Al-Azraq basin, Jordan	(raw) 33 (Zn ⁺² adsorption method) (modified) 80 (Zn ⁺² adsorption method)	Pb ⁺²	Al-Degs et al., 2001
17		■ (microemulsion)		Ceara-Mirim, Brazil	-	Cr	De Castro Dantas et al., 2001
18	■	■ (Al ₂ (SO ₄) ₃ - CaO)	■ (450°C, 2h)	China	-	NH ₄ -N, TN, TP, As, Cd, Pb, Cu, Zn	Wu et al., 2005
19		■ (NaOH)		Taiwan	(spent*) 0.29 ± 0.13 (BET) (treated) 96.4 ± 2.4 (BET)	Herbicide	Tsai et al., 2005
20	■			Ras-Traf, Morocco	-	Herbicides Insecticide	Agdi et al., 2000
21	■			USA	3.8 (BET)	Bisphenol-A	Tsai et al., 2006
22			■ (200°C, 3h)	-	-	Pesticides	Katsumata et al., 2006
23	■			-	-	Pesticide	Katsumata et al., 2006
24	■			Al-Azraq basin, Jordan	-	methylene blue	Al-Ghouti et al., 2009
25	■			-	18.8 (BET)	Pd(II)	G.Sheng et al., 2009
26	■			Serbia	5 (BET)	Cu ⁺²	M. Šljivic et al., 2009
27	■			Turkey	18.65-20.42 (BET)	Cu ⁺³	Metin Gürü et al., 2008
28	■			China	65 (BET)	Th(IV)	G.Sheng et al., 2008
29	■	■ diatomite-supported magnetite nanoparticles		China	(unsupported) 10.9 (BET) (supported) 86.6 (BET)	Cr(VI)	P. Yuan et al., 2010

Οι Patricia Baojiao Gao et al. (2005) μελέτησαν την προσρόφησης της πολυαιθυλενιμίνης (PEI) σε φυσική και χημικά τροποποιημένη με πολυαιθυλενιμίνη διατομική γη. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η ισόθερμη προσρόφησης ακολουθεί την εξίσωση Freundlich και ότι ο τροποποιημένος διατομίτης παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης, ιδιαίτερα σε βασικό pH.

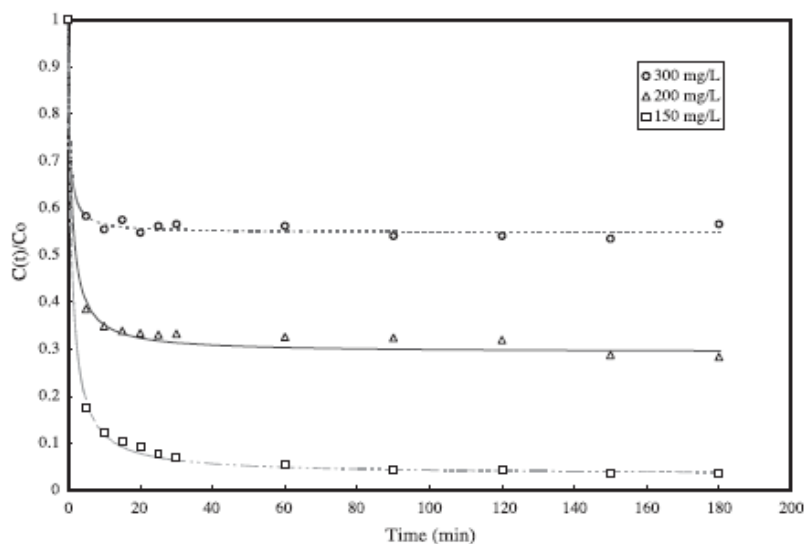


Γράφημα 3-2: Ισόθερμη προσρόφησης PEI στη διατομική γη σε θερμοκρασία 20oC (Πηγή: Patricia Baojiao Gao et al., 2005).

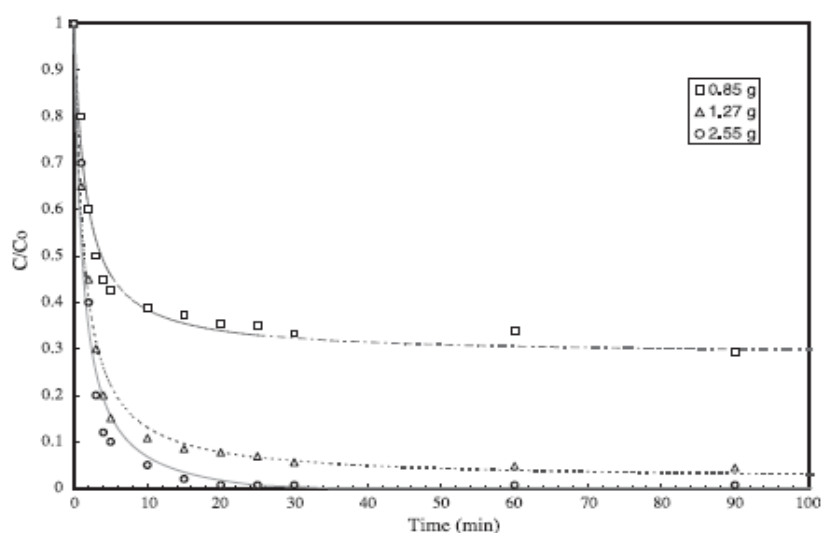


Γράφημα 3-3: Ισόθερμη προσρόφησης της φαινόλης στη διατομική γη υπό διαφορετικούς όρους στους 20oC: (A) pH 3.0 (B) pH 6.5 (C) pH 10.0 (D) φυσικός διατομίτης (Πηγή: Patricia Baojiao Gao et al., 2005).

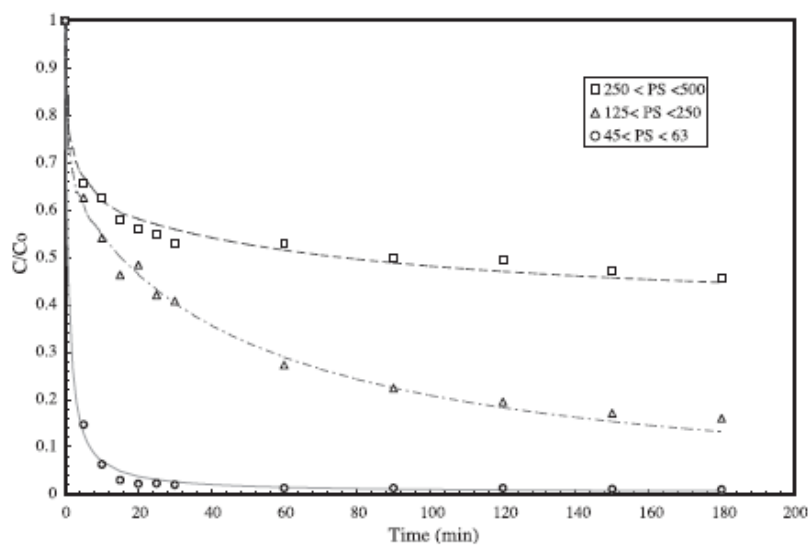
Οι Reyad A. Shawabkeha and Tutunji (2003) μελέτησαν την προσρόφηση της βασικής χρωστικής ουσίας κυανού του μεθυλενίου (methylene blue, MB) σε διατομική γη. Πιο συγκεκριμένα, μελετήθηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης της χρωστικής ουσίας, του μεγέθους σωματιδίων του προσροφητικού υλικού και της δόσης τους. Τα αποτελέσματα έδειξαν μια αμετάκλητη προσρόφηση με ικανότητα 42 mmol βαφής/100 g διατομίτη, που επιτεύχθηκε μέσα σε 10 λεπτά. Αυτή η τιμή αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας του διαλύματος. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι η ισόθερμη προσρόφησης ακολουθεί την εξίσωση Freundlich, ενώ η κινητική της προσρόφησης περιγράφονται καλύτερα από το μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης.



Γράφημα 3-4: Επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου (MB) (Πηγή: Reyad A. Shawabkeha and Tutunji, 2003).

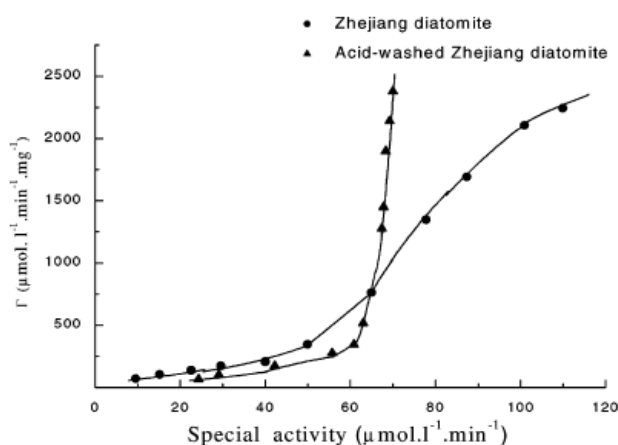


Γράφημα 3-5: Επιρροή της μάζας του διατομίτη στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου (Πηγή: Reyad A. Shawabkeha and Tutunji, 2003).

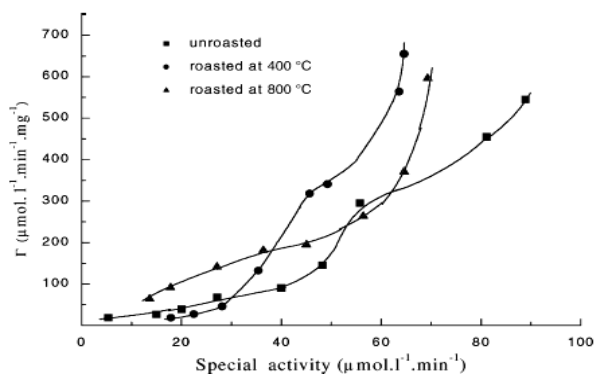


Γράφημα 3-6: Επιρροή του μεγέθους σωματιδίων του διατομίτη στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου (MB) (Πηγή: Reyad A. Shawabkeha and Tutunji, 2003).

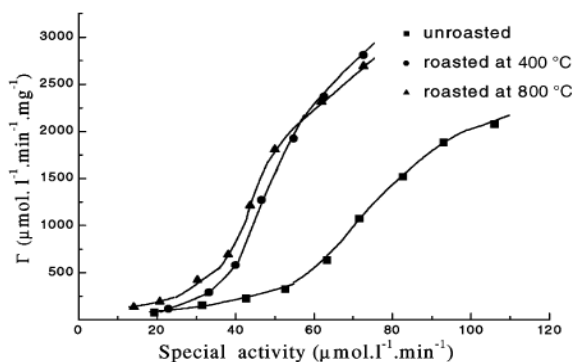
Οι Yuxiang Yang et al. (2003) μελέτησαν την προσρόφηση της ουροκινάσης σε δύο τοπικούς (από τις περιοχές Zhejiang και Jilin της Κίνας) διατομίτες. Οι δύο διατομίτες υπέστησαν θερμική επεξεργασία στους 400, 800, 900 και 1150°C, ενώ ένας εξ αυτών (από τη περιοχή Zhejiang) υπέστη και τροποποίηση με πλύση οξέος (υδροχλωρικού οξέος) για εξευγενισμό. Διαπιστώθηκε ότι η θέρμανση του διατομίτη σε υψηλές θερμοκρασίες >900°C, προκαλεί μείωση της ειδικής επιφάνειάς του και μηδενισμό του μικροπορώδους, με αποτέλεσμα να παρατηρείται μείωση της προσροφητικής του ικανότητας. Τέλος παρατηρήθηκε ότι η προσροφηθείσα ποσότητα της ουροκινάσης έφτασε την μέγιστη τιμή της όταν ο διατομίτης είχε επεξεργαστεί θερμικά στους 400°C.



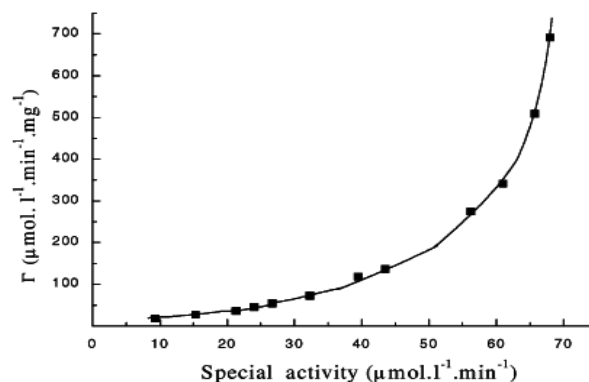
Γράφημα 3-7: Ισόθερμες προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια των διατομιτών (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).



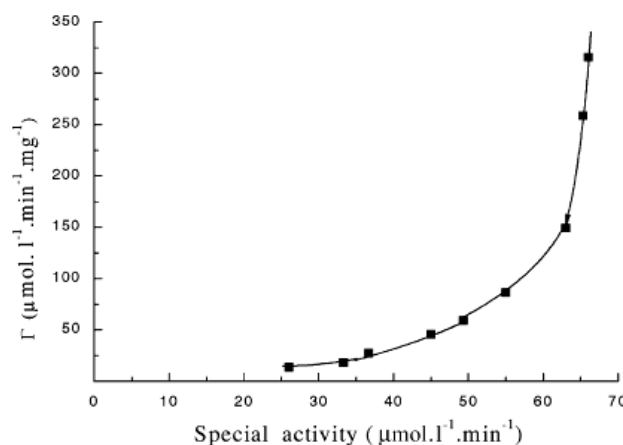
Γράφημα 3-8: Ισόθερμες προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Jilin διατομίτη (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).



Γράφημα 3-9: Ισόθερμες προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Zhejiang διατομίτη (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).

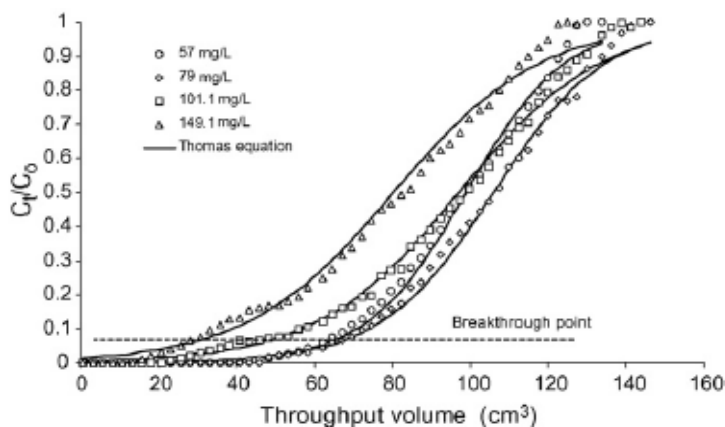


Γράφημα 3-10: Ισόθερμη προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Zhejiang διατομίτη πυρωμένου στους 950oC (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).

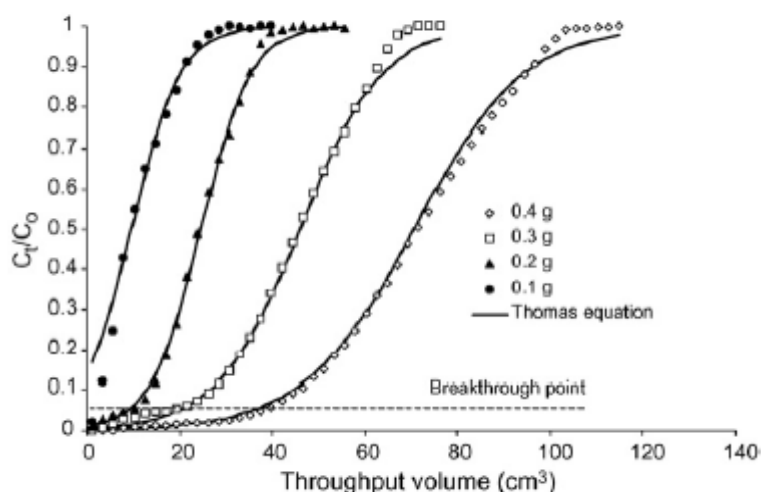


Γράφημα 3-11: Ισόθερμη προσρόφησης της ουροκινάσης στην επιφάνεια του Jilin διατομίτη πυρωμένου στους 950oC (Πηγή: Y. Yang et al., 2003).

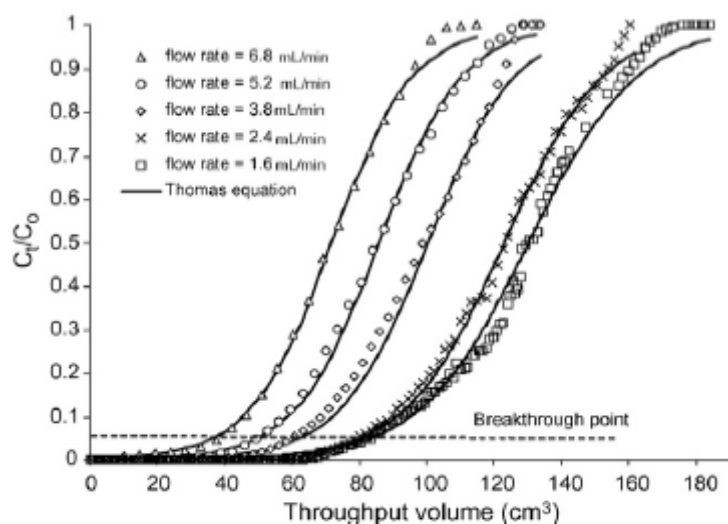
Οι M.A. Al-Ghouti et al., (2007) μελέτησαν την προσρόφηση χρωστικών ουσιών επάνω σε τροποποιημένο με οξείδια μαγγανίου διατομίτη (MOMD). Προσδιορίστηκαν τα ποσοστά απομάκρυνσης του κυανού του μεθυλενίου (MB), του ενεργού μαύρου Cibacron reactive black (RB) και του ενεργού κίτρινου Cibacron reactive yellow (RY) και καταδείχθηκε η επιρροή της αρχικής συγκέντρωσης των χρωστικών ουσιών και άλλων παραμέτρων στη συμπεριφορά της όλης διαδικασίας.



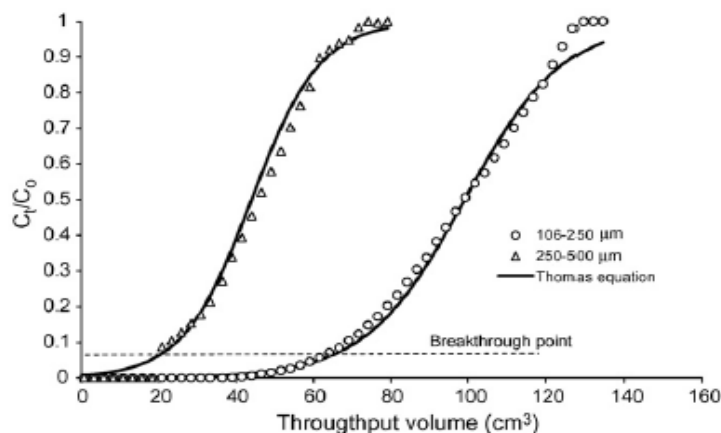
Γράφημα 3-12: Breakthrough καμπύλη προσρόφησης του RY σε MOMD με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις χρωστικών ουσιών. (μάζα MOMD: 0,4 gr, μέγεθος μορίων: 106-250μm, εσωτερική διάμετρος: 3,35 mm, ροή: 3,77 mL/min, pH: 2, θερμοκρασία: 21oC) (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).



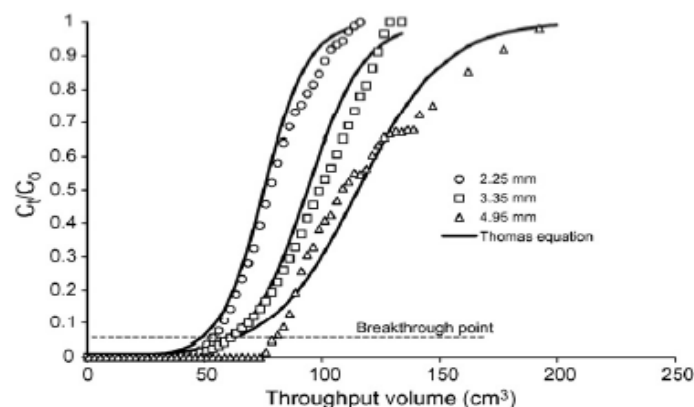
Γράφημα 3-13: Breakthrough καμπύλη προσρόφησης του RY σε MOMD με διαφορετικές μάζες MOMD. (αρχική συγκέντρωση χρωστικών ουσιών: 57,24 mg/l, μέγεθος μορίων: 106-250 μ m, εσωτερική διάμετρος: 3,35 mm, ροή: 3,77 mL/min, pH: 2, θερμοκρασία: 21oC) (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).



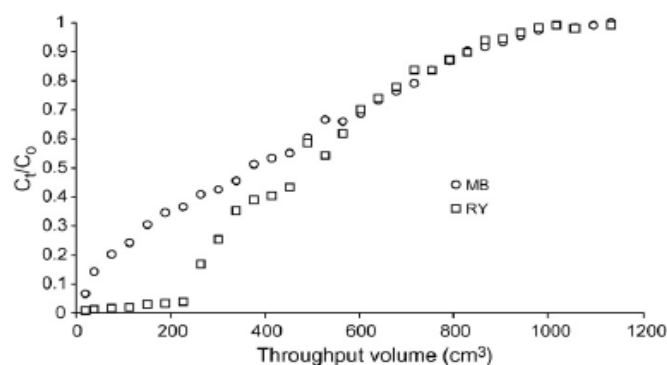
Γράφημα 3-14: Breakthrough καμπύλη προσρόφησης του RY σε MOMD με διαφορετικά ποσοστά ροής. (μάζα MOMD: 0,40gr, αρχική συγκέντρωση χρωστικών ουσιών: 56,30 mg/l, μέγεθος μορίων: 106-250 μ m, εσωτερική διάμετρος: 3,35 mm, pH: 2, θερμοκρασία: 21oC) (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).



Γράφημα 3-15: Breakthrough καμπύλη προσρόφησης του RY σε MOMD με διαφορετικά μεγέθη μορίων. (μάζα MOMD: 0,40gr, αρχική συγκέντρωση χρωστικών ουσιών: 56,30 mg/l, εσωτερική διάμετρος: 3,35 mm, ροή: 3,77 mL/min, pH: 2, θερμοκρασία: 21oC) (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).

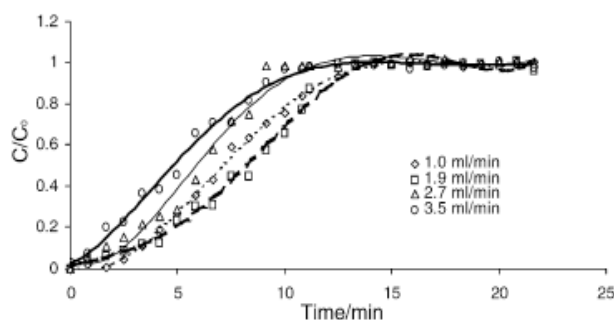


Γράφημα 3-16: Breakthrough καμπύλη προσρόφησης του RY σε MOMD με διαφορετικές εσωτερικές διαμέτρους. (μάζα MOMD: 0,40gr, αρχική συγκέντρωση χρωστικών ουσιών: 60,30 mg/l, μέγεθος μορίων: 106-250 μ m, ροή: 3,77 mL/min, pH: 2, θερμοκρασία: 21oC) (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).

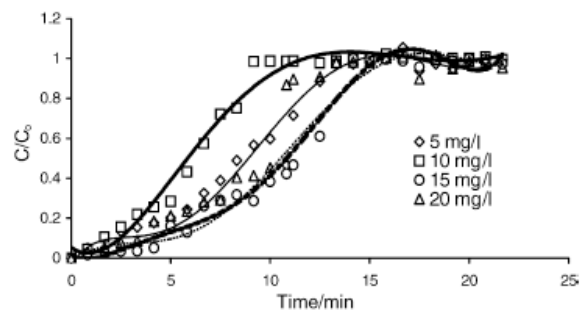


Γράφημα 3-17: Breakthrough καμπύλη προσρόφησης του MB και του RY σε MOMD χρησιμοποιώντας μεγάλη στήλη. (μάζα MOMD: 1,0gr, ροή: 3,77 mL/min, μέγεθος μορίων: 106-250 μ m, pH: 2, θερμοκρασία: 21oC, εσωτερική διάμετρος: 1,10 cm, αρχικές συγκεντρώσεις χρωστικών ουσιών: 46 και 51 mg/l για MB και RY αντίστοιχα) (Πηγή: M.A. Al-Ghouti et al., 2007).

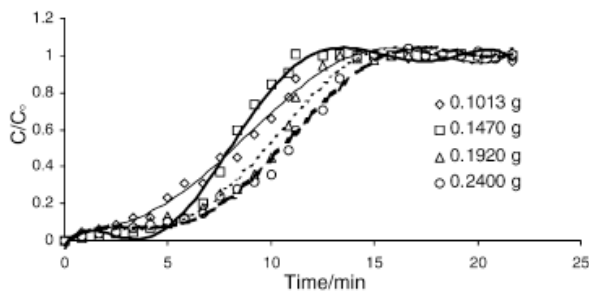
Οι Mohammad A. Al-Ghouti et al. (2004) μελέτησαν την προσρόφηση ιόντων Pb (II), Cd (II) και Zn (II) σε διατομική γη, που τροποποιήθηκε με οξείδια μαγγανίου. Πιο συγκεκριμένα, εξετάστηκε η επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης των ιόντων, του ρυθμού ροής, του μεγέθους των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού και της εσωτερική διαμέτρου της στήλης στη συμπεριφορά της προσρόφησης. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ο τροποποιημένος με μαγγάνιο διατομίτης ήταν αποδοτικός στην απομάκρυνση των ιόντων βαρέων μετάλλων από υδατικά διαλύματα (Cd(II) > Zn (II) $\approx$ Pb(II)).



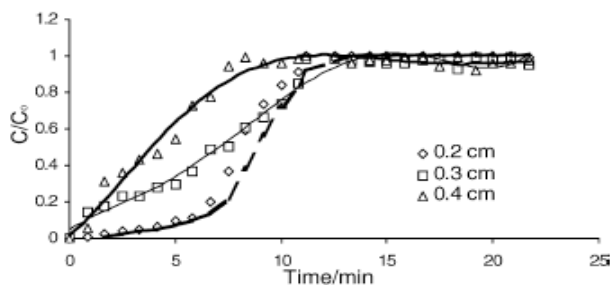
Γράφημα 3-18: Επίρροή της ροής στην προσρόφηση μόλυβδου στην MN-διατομική γη (Breakthrough) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004).



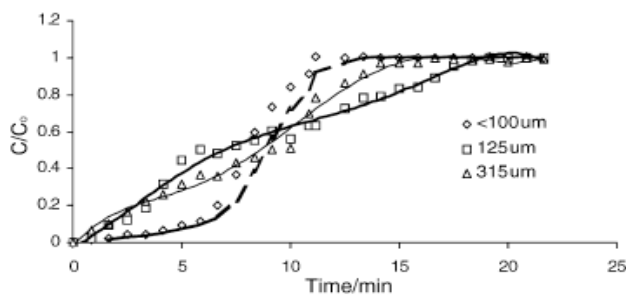
Γράφημα 3-19: Επιρροή των συγκεντρώσεων στην προσρόφηση μόλυβδου στην MN-διατομική γη (Breakthrough) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004).



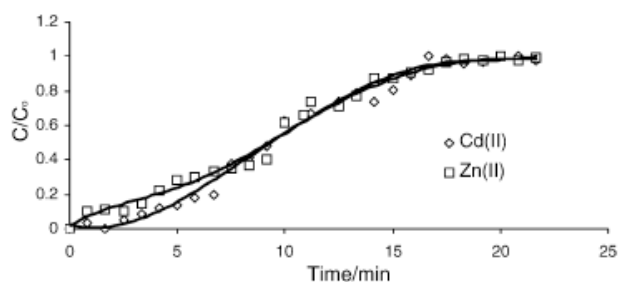
Γράφημα 3-20: Επιρροή της μάζας της MN-διατομικής γης στην προσρόφηση μόλυβδου (Breakthrough) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004).



Γράφημα 3-21: Επιρροή της εσωτερικής διαμέτρου των στηλών στην προσρόφηση μόλυβδου στην MN-διατομική γη (Breakthrough) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004).

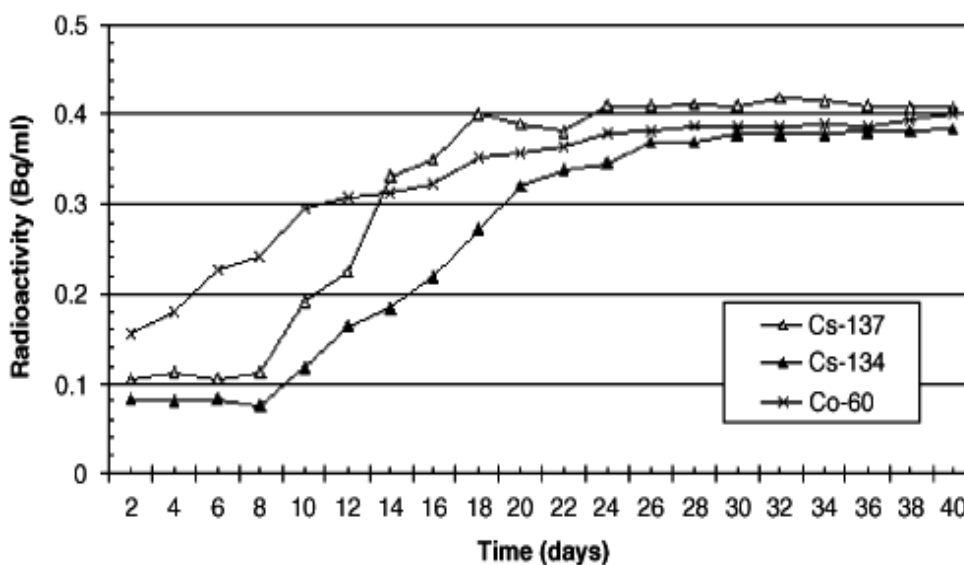


Γράφημα 3-22: Επιρροή του μεγέθους σωματιδίων του MN-διατομίτη στην προσρόφηση μόλυβδου (Breakthrough) (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004).



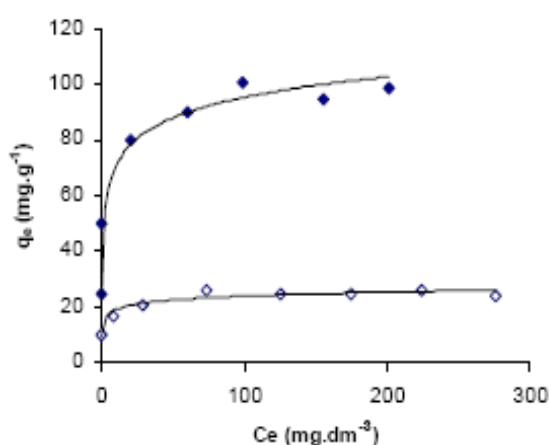
Γράφημα 3-23: Breakthrough καμπύλες προσρόφησης του Cd (II) και του ZN (II) σε MN-διατομική γη (Πηγή: Mohammad A. Al-Ghouti et al., 2004).

Ο Ahmet Erdal Osmanlioglu (2007) παρουσίασε μια μελέτη σκοπός της οποίας ήταν να εξεταστεί η φυσική διατομική γη ως εναλλακτικό υλικό για την απομάκρυνση της ραδιενέργειας από τα υγρά απόβλητα. Μετά την επεξεργασία των υγρών αποβλήτων με τον διατομίτη, η ραδιενέργεια μειώθηκε από αρχικά 2,60 Bq/ml σε λιγότερο από 0,40 Bq/ml.

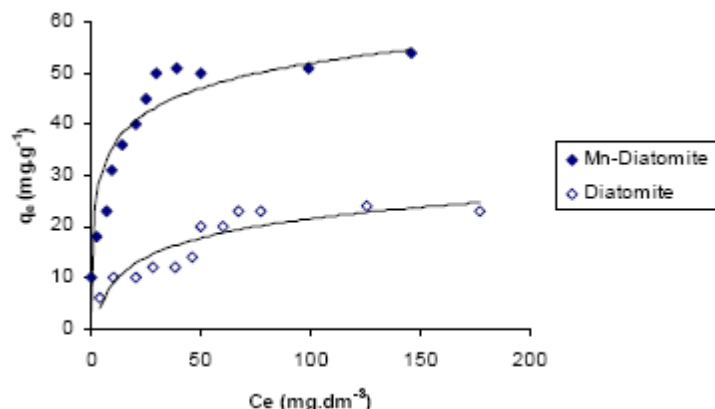


Γράφημα 3-24: Breakthrough καμπύλη απομάκρυνσης ραδιενέργειας μέσω προσρόφησης σε διατομική γη (Πηγή: Ahmet Erdal Osmanlioglu, 2007).

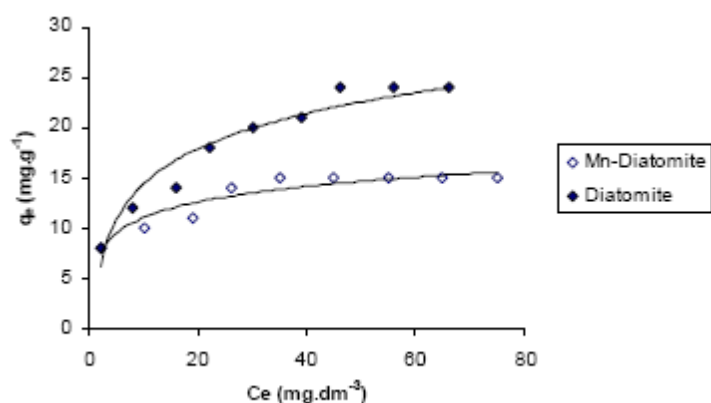
Οι Majeda A.M. Khraisheh et al (2004) μελέτησαν την αποκατάσταση απόβλητου ύδατος, που περιέχει βαρέα μέταλλα, χρησιμοποιώντας ακατέργαστο και τροποποιημένο με οξείδια του μαγγανίου διατομίτη. Οι μελέτες ισορροπίας κατέδειξαν ότι η τροποποιημένη διατομική γη έχει υψηλότερη ικανότητα απομάκρυνσης των Pb^{2+} , Cu^{2+} και Cd^{2+} από το υδατικό διάλυμα σε σχέση με τη μη επεξεργασμένη διατομική γη.



Γράφημα 3-25: Ισόθερμη προσρόφησης των ιόντων Pb^{2+} σε διατομίτη και Mn-διατομίτη. (Μάζα: 0.050 g, Όγκος διαλύματος: 50 ml, T: 23 °C, Χρόνος ισορροπίας: 21 h, pH(αρχικό): 4) (Πηγή: Majeda A.M. Khraisheh et al., 2004).



Γράφημα 3-26: Ισόθερμη προσρόφησης των ιόντων Cu^{2+} σε διατομίτη και Mn-διατομίτη. (Μάζα: 0.050 g, Όγκος διαλύματος: 50 ml, T: 23 °C, Χρόνος ισορροπίας: 21 h, pH(αρχικό): 4) (Πηγή: Majeda A.M. Khraisheh et al., 2004).

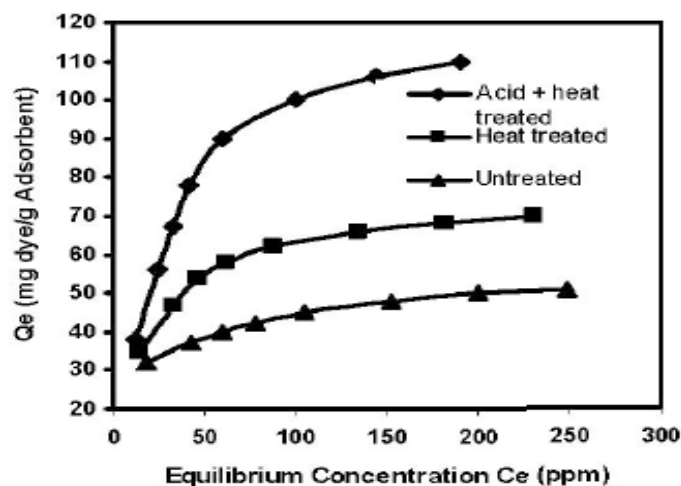


Γράφημα 3-27: Ισόθερμη προσρόφησης των ιόντων Cd^{2+} σε διατομίτη και Mn-διατομίτη. (Μάζα: 0.050 g, Όγκος διαλύματος: 50 ml, T: 23 °C, Χρόνος ισορροπίας: 21 h, pH(αρχικό):4) (Πηγή: Majeda A.M. Khraisheh et al., 2004).

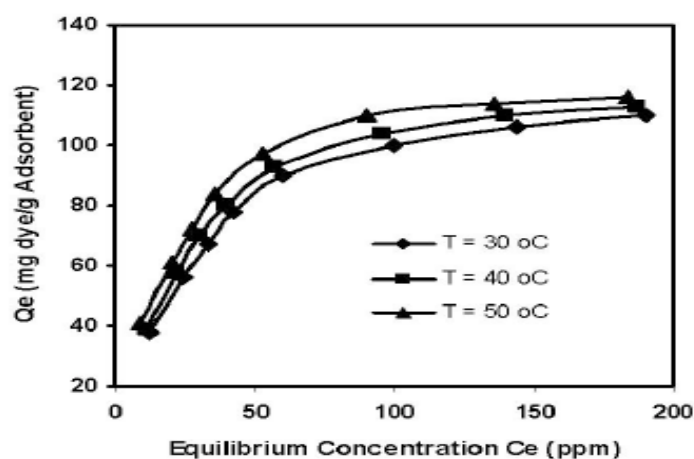
Πίνακας 3-4: Σταθερές ισόθερμης Langmuir για την προσρόφηση Pb^{2+} , Cu^{2+} and Cd^{2+} σε διατομίτη και Mn-διατομίτη (Πηγή: Majeda A.M. Khraisheh et al., 2004).

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

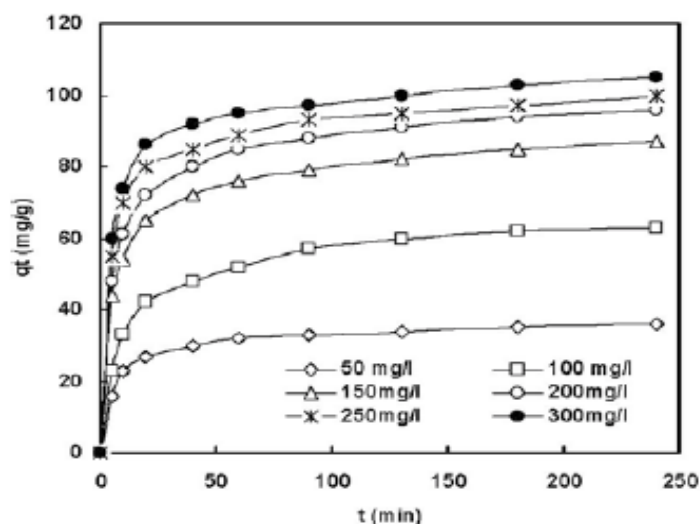
Οι Z. Al-Qodah et al. (2007) μελέτησαν την προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου σε όξινη και θερμικά επεξεργασμένη διατομική γη. Τα αποτελέσματα προσαρμόστηκαν σε διαφορετικές ισόθερμες προσρόφησης και αποδείχθηκε ότι η ισόθερμη Langmuir προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης υπολογίστηκε σε 126,6 mg/g στους 30°C και αυξάνεται ελαφρώς με την αύξηση της θερμοκρασίας. Τέλος, διαπιστώθηκε ότι το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξης περιγράφει καλύτερα την κινητική της προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου στην διατομική γη.



Γράφημα 3-28: Ισόθερμη προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου σε φυσικό διατομίτη, θερμικά τροποποιημένο διατομίτη, καθώς και όξινη και θερμικά τροποποιημένη διατομική γη στους 30oC (Πηγή: Z. Al-Qodah et al., 2007).



Γράφημα 3-29: Ισόθερμη προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου σε όξινη και θερμικά τροποποιημένη διατομική γη σε τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες (Πηγή: Z. Al-Qodah et al., 2007).

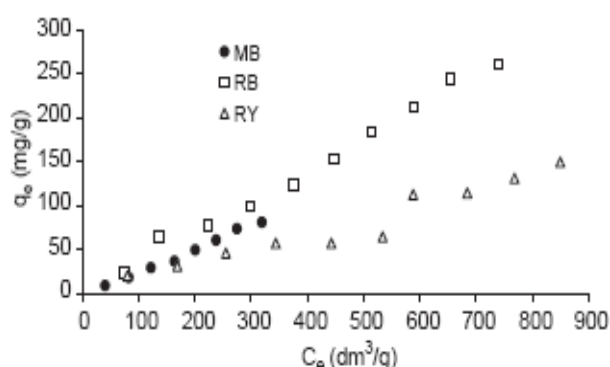


Γράφημα 3-30: Ισόθερμη προσρόφησης του κυανού του μεθυλενίου σε όξινη και θερμικά τροποποιημένη διατομική γη με διαφορετικές αρχικές συγκεντρώσεις κυανού του μεθυλενίου (Θερμοκρασία: 30oC, ταχύτητα ανάδευσης: 300σρ/λεπτό) (Πηγή: Z. Al-Qodah et al., 2007).

Οι M.A.M. Khraisheh et al. (2005) μελέτησαν την απομάκρυνση του κυανού του μεθυλενίου, του ενεργού μαύρου (*reactive black*) (C-NN) και ενεργού κίτρινου (*reactive yellow*) (MI-2RN) από υδατικό διάλυμα με τη βοήθεια ακατέργαστου και αποτεφρωμένου διατομίτη στους 980°C. Τα αποτελέσματα της μελέτης έδειξαν ότι με την θερμική επεξεργασία του διατομίτη στους 980°C παρουσιάστηκε ανεπαρκής ικανότητα προσρόφησης των χρωστικών. Μετά την πύρωση στους 980°C παρατηρήθηκε σημαντική αλλαγή στις ιδιότητες της επιφάνειας και του μικροπορώδους του διατομίτη. Ο όγκος των μικροπόρων μηδενίστηκε, ενώ παρατηρήθηκε μεγάλη μείωση της ειδικής επιφάνειας.

Πίνακας 3-5: Προσοφητικές ικανότητες του φυσικού και αποτεφρωμένου διατομίτη στην προσρόφηση MB, RB και RY, σύμφωνα με την εξίσωση Freundlich, για αρχική συγκέντρωση ισορροπίας $C_0 = 100 \text{ mg/dm}^3$ (Πηγή: M.A.M. Khraisheh et al., 2005).

Dye	Adsorption capacity (mg/g)	
	Raw	Calcined
MB	81.09	19.42
RB	25.78	28.35
RY	20.12	16.99



Γράφημα 3-31: Ισόθερμες προσρόφησης των MB, RB και RY με χρήση αποτεφρωμένου διατομίτη (μάζα διατομίτη: 0,05g, όγκος διαλύματος: 50cm³, χρόνος ισορροπίας: 48hr και ταχύτητα ανάδευσης: 125rpm) (Πηγή: M.A.M. Khraisheh et al., 2005).

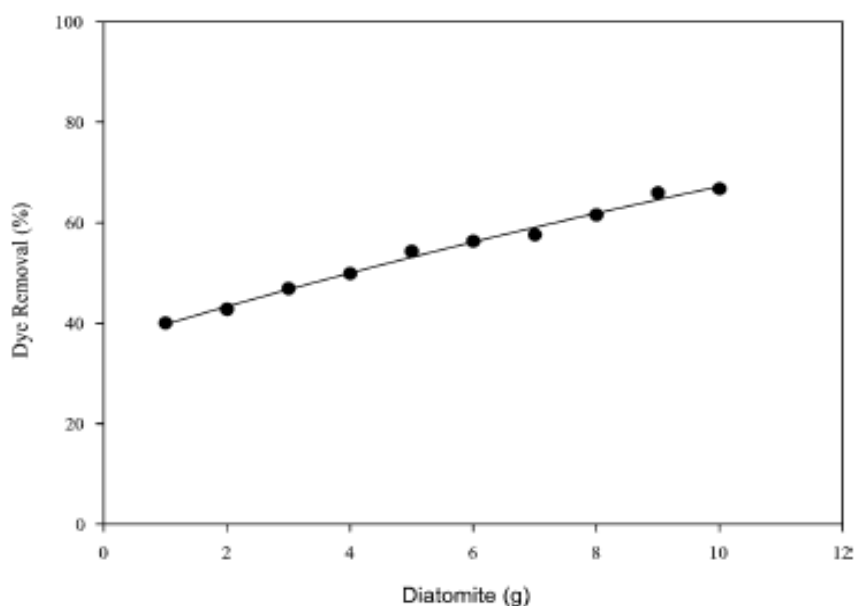
Πίνακας 3-6: Ειδική επιφάνεια φυσικού και αποτεφρωμένου διατομίτη (Πηγή: M.A.M. Khraisheh et al., 2005).

Adsorbent	P/P_0 range of linearity	Surface area ^a (S_{BET}) (m ² /g)	V_m^b (cm ³ /g)	c^b
Diatomite	0.056–0.25	54.38	0.0156	159.5
Calcined diatomite	0.05–0.021	0.35	1.0×10^{-4}	95.1

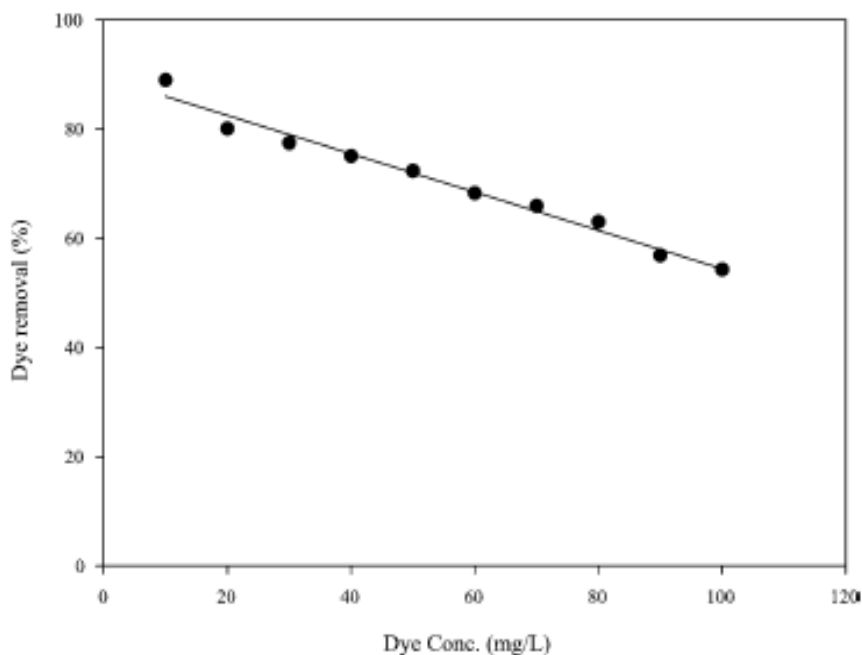
Πίνακας 3-7: Κατανομή πόρων φυσικού και αποτεφρωμένου διατομίτη (Πηγή: M.A.M. Khraisheh et al., 2005).

Adsorbent	Micropore volume (cm ³ /g)	Micropore area (m ² /g)	Mesopore volume (cm ³ /g)	Mesopore area (external surface area) (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Average pore radius (nm)	Content of micro-mesopores	
							Micropores (%)	Mesopores (%)
Diatomite	0.022	33.161	0.0403	21.22	0.0623	2.290	35.3	64.7
Calcined diatomite	0	0	0.0014	0.35	0.0014	7.824	0	100

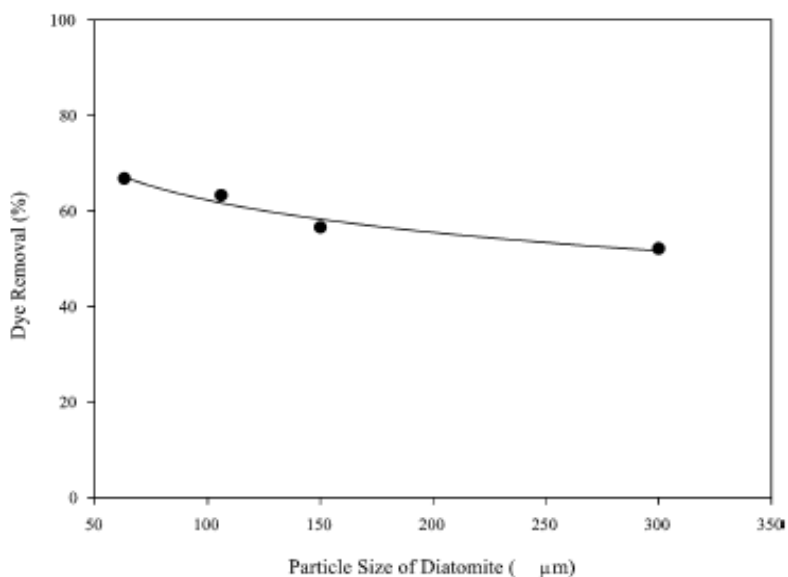
Οι Emin Erdem et al. (2005) μελέτησαν την προσρόφηση μερικών υφαντικών χρωστικών ουσιών σε διατομική γη, χρησιμοποιώντας Sif Blau BRF (SB), Everzol Brill Red 3BS (EBR), και το INT Yellow 5GF (IY). Πιο συγκεκριμένα, ερευνήθηκε η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων της διατομικής γης, των αρχικών συγκεντρώσεων των χρωστικών ουσιών, του χρόνου προσρόφησης και της δόσης του προσροφητικού υλικού. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η φυσική διατομική γη έχει υψηλή ικανότητα απομάκρυνσης υφαντικών χρωστικών ουσιών από υδατικό διάλυμα.



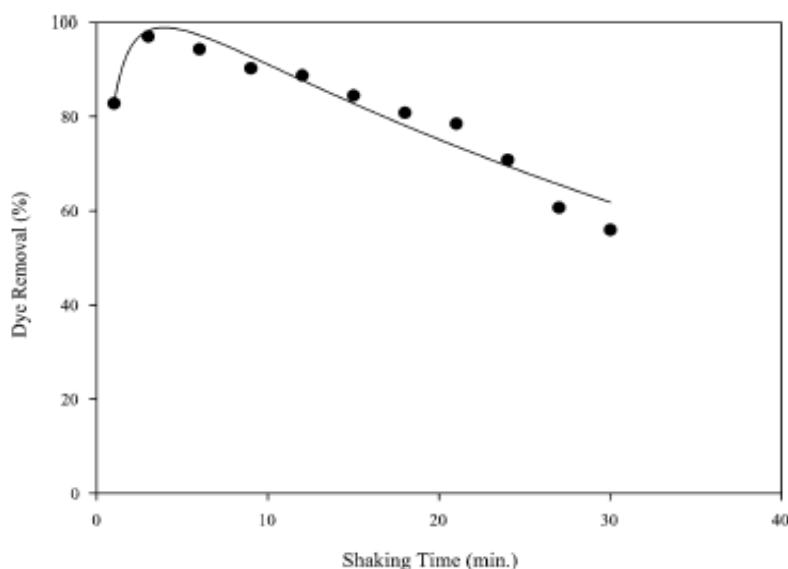
Γράφημα 3-32: Εξάρτηση της προσρόφησης της χρωστικής SB από τη μάζα προσροφητικού υλικού (Συγκέντρωση SB: 100 mg/L, μέγεθος σωματιδίων διατομικής γης: 300 μ m, V: 50 mL., t: 10min, T: 30oC) (Πηγή: Emin Erdem et al., 2005).



Γράφημα 3-33: Εξάρτηση της προσρόφησης της χρωστικής SB σε διατομική γη από την αρχική συγκέντρωση της ουσίας (μάζα προσροφητικού: 5g, μέγεθος σωματιδίων διατομικής γης: 63 μ m, V: 50 mL., t: 10min, T: 30oC) (Πηγή: Emin Erdem et al., 2005).



Γράφημα 3-34: Εξάρτηση της προσρόφησης της χρωστικής SB από το μέγεθος σωματιδίων διατομικής γης (Συγκέντρωση Sb: 100mg/L, μάζα προσροφητικού: 5g, V: 50 mL., t: 10min, T: 30oC) (Πηγή: Emin Erdem et al., 2005).

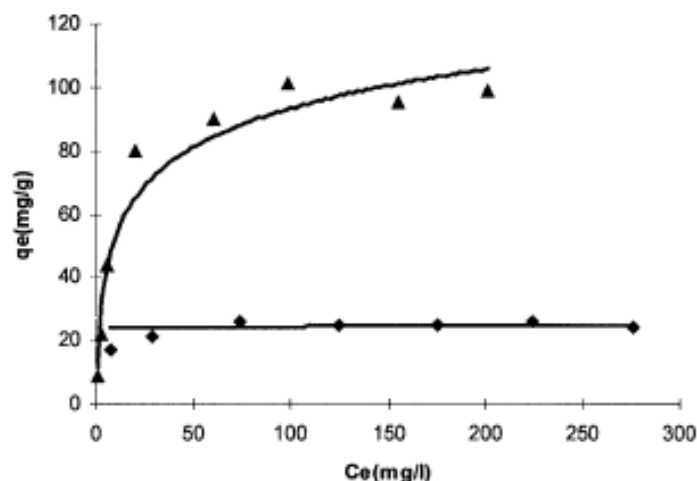


Γράφημα 3-35: Εξάρτηση της προσρόφησης της χρωστικής SB σε διατομική γης από το χρόνο (Συγκέντρωση Sb: 10mg/L, μάζα προσροφητικού: 5g, μέγεθος σωματιδίων διατομικής γης: 63 μm, V: 50 mL., T: 30oC) (Πηγή: Emin Erdem et al., 2005).

Οι Y. Al-Degs et al. (2001) μελέτησαν την πιθανή χρήση φυσικής και τροποποιημένης με οξείδια μαγγανίου διατομικής γης ως προσροφητικό υλικό για ιόντα Pb (II). Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι το τροποποιημένο προσροφητικό υλικό (καλούμενο ως Mn-διατομίτης) εμφάνισε υψηλότερη τάση για προσρόφηση ιόντων μόλυβδου σε διάλυμα με pH 4.

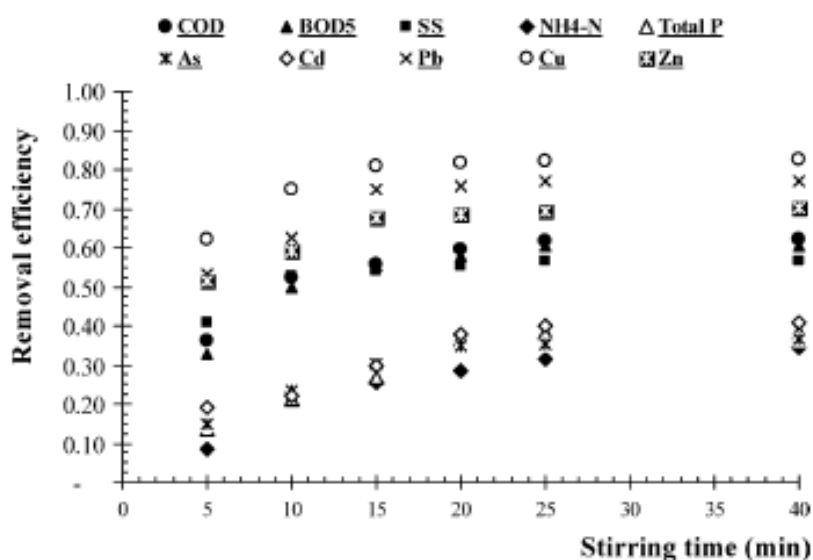
Πίνακας 3-8: Πειραματικές συνθήκες διεξαγωγής batch πειραμάτων (Πηγή: Y. Al-Degs et al., 2001).

Variable	Experimental condition
Mass of adsorbent	1.7 g
pH of solution	4
Initial concentration	50 mg dm ⁻³
Temperature	16°C
Particle size	45 μm
Agitation rate	400 rpm

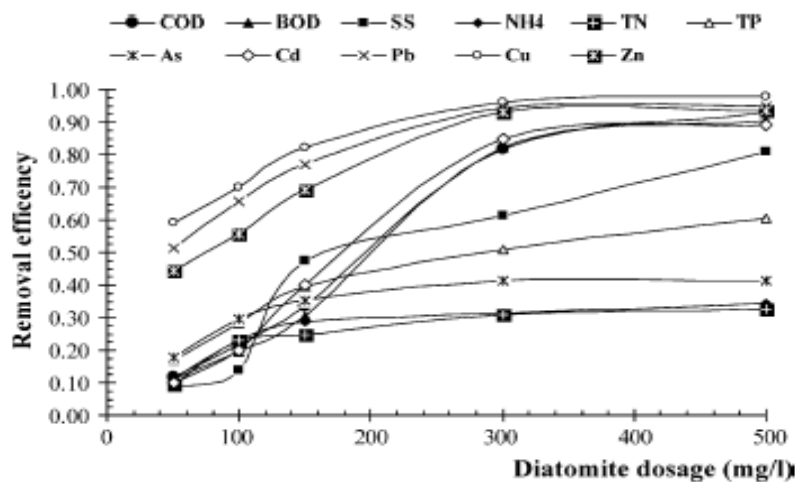


Γράφημα 3-36: Καμπύλες ισόθερμης προσρόφησης για τα ιόντα μόλυβδου σε φυσική και MN-διατομική γη (Πηγή: Y. Al-Degs et al., 2001).

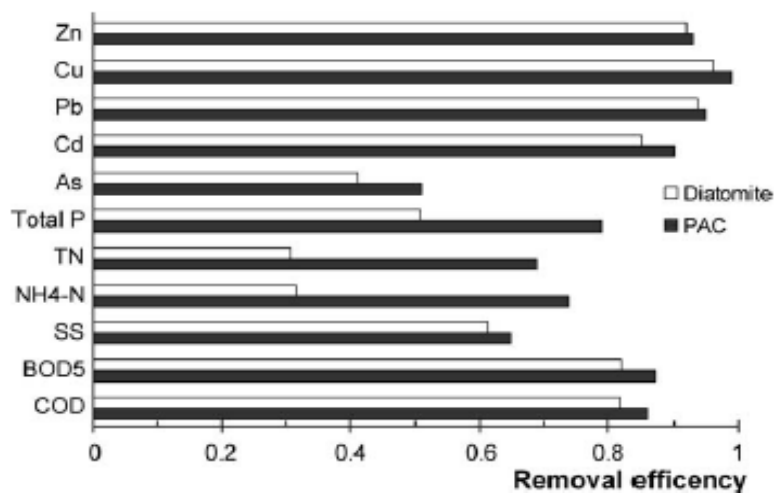
Οι Jinlu Wu et al. (2005) μελέτησαν τη δυνατότητα χρήσης ακατέργαστης και τροποποιημένης διατομικής γης για στην επεξεργασία δευτεροβάθμιων λυμάτων (secondary sewage effluents-SSE). Η ακατέργαστη διατομική γη με χορήγηση δόσης 300 mg/l εμφάνισε παρόμοια δυνατότητα με τον ενεργό άνθρακα στην αφαίρεση των περισσότερων οργανικών ρύπων και τοξικών μετάλλων από SSE. Η απόδοσή της βρέθηκε μειωμένη στην αφαίρεση του αρσενικού και των θρεπτικών συστατικών (π.χ. αμμωνιακό άζωτο και φωσφορικό άλας) και παρέμεινε μη ικανοποιητική ακόμα και όταν αυξήθηκε η χορήγηση δόσης στα 500 mg/l. Όπου η τροποποιημένη διατομική γη χρησιμοποιήθηκε αντί της ακατέργαστης, η αποδοτικότητα απομάκρυνσης για όλα τα συστατικά-στόχους βελτιώθηκε κατά 20-50%. Για χορήγηση δόσης 150 mg/l, η τροποποιημένη διατομική γη είχε πολύ καλά αποτελέσματα στα μετ-επεξεργασμένα λύματα, με τα επίπεδα όλων των συστατικών-στόχων κάτω από τα νομοθετικά όρια. Η τροποποιημένη διατομική γη αποτελείται από ακατέργαστη διατομική γη 60%, ασβέστη 30% και θεικό άλας αργιλίου 10%.



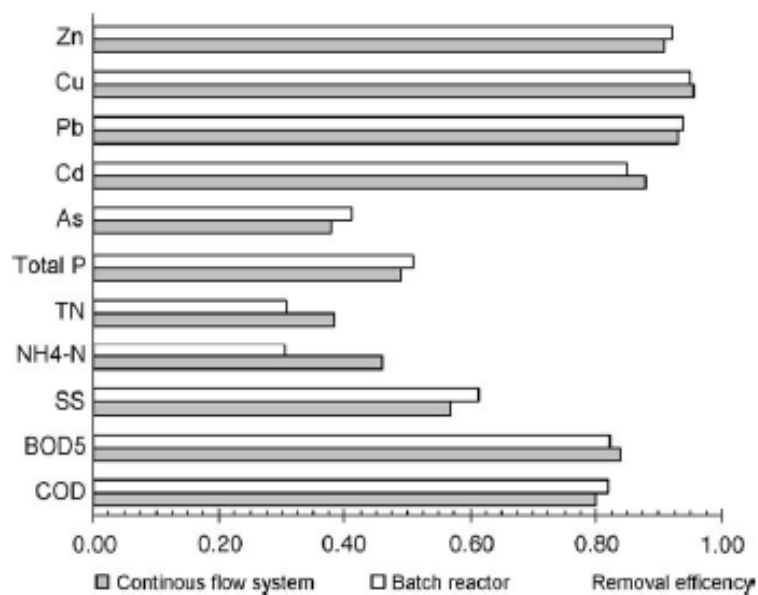
Γράφημα 3-37: Αποδοτικότητα αφαίρεσης SSE από ακατέργαστο διατομίτη ως συνάρτηση του χρόνου ανάδευσης, (δόση προσροφητικού: 150mg/l, ταχύτητα ανάδευσης: 400περιστροφ./min) (Πηγή: Jinlu Wu et al., 2005).



Γράφημα 3-38: Αποδοτικότητα αφαίρεσης SSE ως συνάρτηση της δόσης ακατέργαστης διατομικής γης, (χρόνος ανάδευσης: 25min) (Πηγή: Jinlu Wu et al., 2005).



Γράφημα 3-39: Αποδοτικότητα αφαίρεσης SSE από ακατέργαστη διατομική γη και PAC (κονιοποιημένος ενεργός άνθρακας), (δόση χορήγησης PAC: 300mg/l) (Πηγή: Jinlu Wu et al., 2005).

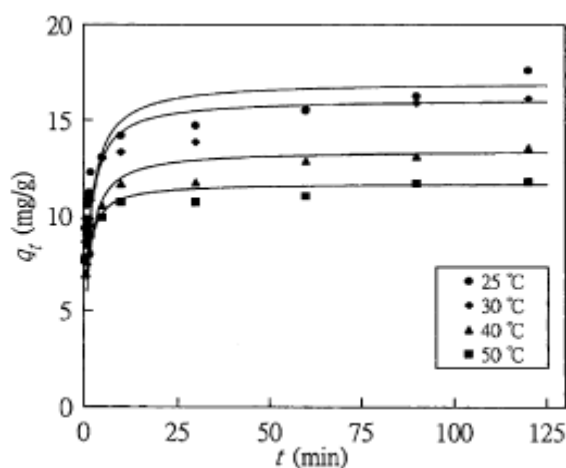


Γράφημα 3-40: Σύγκριση της αποδοτικότητας αφαίρεσης SSE από ακατέργαστο διατομίτη με δόση χορήγησης 300 mg/l μεταξύ του CFS και του BRS (Πηγή: Jinlu Wu et al., 2005).

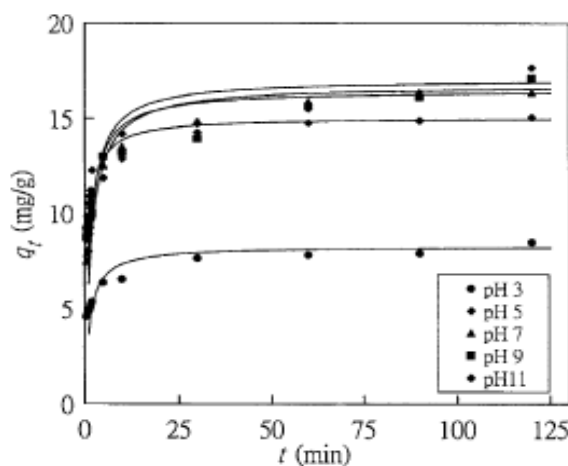
Πίνακας 3-9: Συγκεντρώσεις των συστατικών στόχων και του pH μετά από την επεξεργασία με δόση χορήγησης 300 mg/l (Πηγή: Al-Degs et al., 2001).

	Parameters (mg/l)											
	pH	COD _{Cr}	BOD ₅	SS	NH ₄ -N	TN	TP	As	Cd	Pb	Cu	Zn
Raw diatomite												
BRS	6.08	27	11	22	24	36	2.6	0.12	0.01	0.09	0.40	0.95
CFS	6.12	30	10	25	19	32	2.7	0.11	0.01	0.11	0.45	1.02
Modified diatomite												
PAC	7.62	49	18	18	8	14	0.55	0.06	0.01	0.04	0.10	0.09
	6.25	20	8	20	9	16	1.1	0.08	0.01	0.08	0.10	0.98

Οι W.T. Tsai et al. (2005) μελέτησαν την απομάκρυνση ζιζανιοκτόνου από υδατικό διάλυμα με προσρόφηση σε χρησιμοποιημένη και επεξεργασμένη διατομική γη. Για το λόγο αυτό διατομική γη από ζυθοποιείο ενεργοποιήθηκε δοκιμαστικά από υδροξείδιο του νατρίου σε θερμοκρασία 100°C. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η κινητική της προσρόφησης θα μπορούσε να περιγραφεί καλά από το κινητικό μοντέλο ψευδο-δεύτερης τάξης και ότι το μοντέλο Freundlich προσομοιάζει καλύτερα τα πειράματα δεδομένα.



Γράφημα 3-41: Επίδραση του χρόνου και της θερμοκρασίας στην προσρόφησης ζιζανιοκτόνου σε τροποποιημένη διατομική γη, (δόση διατομίτη 1g/2L, ταχύτητα ανάδευσης: 400περιστροφ./min) (Πηγή: W.T. Tsai et al., 2005).



Γράφημα 3-42: Επίδραση του pH στην προσρόφηση ζιζανιοκτόνου σε τροποποιημένη διατομική γη, (δόση διατομίτη 1g/2L, ταχύτητα ανάδευσης: 400περιστροφ./min, θερμοκρασία: 25°C) (Πηγή: W.T. Tsai et al., 2005).

Οι Wen-Tien Tsai et al. (2006) μελέτησαν την προσρόφηση δισφαινόλη-A σε τέσσερα μεταλλεύματα (ανδεσίτης, διατομική γη, διοξείδιο του τιτανίου, ενεργή λευκαντική γη), καθώς και σε δύο είδη ενεργού άνθρακα. Με βάση τα αποτελέσματα, οι ικανότητες προσρόφησης των ενεργών ανθράκων είναι σημαντικά μεγαλύτερες από εκείνες των ορυκτών προσροφητικών.

Πίνακας 3-10: Προσρόφηση της bisphenol-A στα μεταλλεύματα και στους ενεργούς άνθρακες, (δόση προσροφητικού: 0,5g/ 2 dm, συγκέντρωση δισφαινόλης: 20g/ dm, ταχύτητα περιστροφής: 400rpm, pH: 7, θερμοκρασία: 25oC) (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).

Sample	k (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	C_e (g dm ⁻³)	R^2
Andesite	12.00	0.53	0.16	3.36	19.87	1.000
Diatomaceous earth	7.46	0.73	0.18	3.95	19.82	1.000
Titanium dioxide	48.01	0.33	0.06	5.23	19.92	1.000
Activated bleaching earth	4.02	0.86	0.29	2.98	19.78	1.000
Activated carbon-PCB	0.08	78.13	0.16	476	0.47	1.000
Activated carbon-BPL	0.23	78.13	0.05	1429	0.47	1.000

Τέλος, πραγματοποιήθηκαν πειράματα για τον προσδιορισμό της επίδρασης της συγκέντρωσης του ρύπου, του pH, της δόσης και του μεγέθους των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση.

Πίνακας 3-11: Επίδραση της συγκέντρωσης ρύπου στην προσρόφηση bisphenol-A στα μεταλλεύματα και στους ενεργούς άνθρακες. (δόση προσροφητικού: 0.5g/ 2.0 dm, ταχύτητα περιστροφής: 400rpm, pH: 7, θερμοκρασία: 25oC και μέγεθος σωματιδίων προσροφητή ≤ 0.074 mm) (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).

Activated carbon	Initial concentration (mg dm ⁻³)	Pseudo-second order		
		k (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2
BPL	60	10.25×10^{-3}	238.0	1.000
	70	5.95×10^{-3}	270.3	1.000
	80	4.36×10^{-3}	303.0	1.000
	90	3.21×10^{-3}	333.3	1.000
	100	2.70×10^{-3}	357.1	0.999
PCB	60	3.28×10^{-3}	227.3	0.999
	70	2.21×10^{-3}	243.9	0.999
	80	2.19×10^{-3}	250.0	0.999
	90	2.12×10^{-3}	263.2	0.999
	100	1.93×10^{-3}	270.3	0.999

Πίνακας 3-12: Επίδραση του pH στην προσρόφηση bisphenol-A στους ενεργούς άνθρακες. (δόση προσροφητικού: 0.5g/ 2.0 dm, ταχύτητα περιστροφής: 400rpm, συγκέντρωση ρύπου: 60μg/dm, θερμοκρασία: 25oC, μέγεθος σωματιδίων προσροφητή ≤ 0.074 mm) (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).

Activated carbon	Initial pH	Pseudo-second order		
		k (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_e (mg g ⁻¹)	R^2
BPL	3	10.28×10^{-3}	237.6	1.000
	5	10.32×10^{-3}	238.6	1.000
	7	10.25×10^{-3}	238.0	1.000
	9	9.05×10^{-3}	239.1	1.000
	11	3.51×10^{-3}	196.1	0.999
PCB	3	3.04×10^{-3}	238.1	0.999
	5	3.30×10^{-3}	232.6	0.999
	7	3.28×10^{-3}	227.3	0.999
	9	3.03×10^{-3}	227.3	0.999
	11	4.38×10^{-3}	140.8	0.999

Πίνακας 3-13: Επίδραση της δόσης του προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση bisphenol-A στους ενεργούς άνθρακες. (pH: 7, ταχύτητα περιστροφής: 400rpm, συγκέντρωση ρύπου: 60μg/dm, η θερμοκρασία: 25°C, μέγεθος σωματιδίων προσροφητή ≤ 0.074 mm) (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).

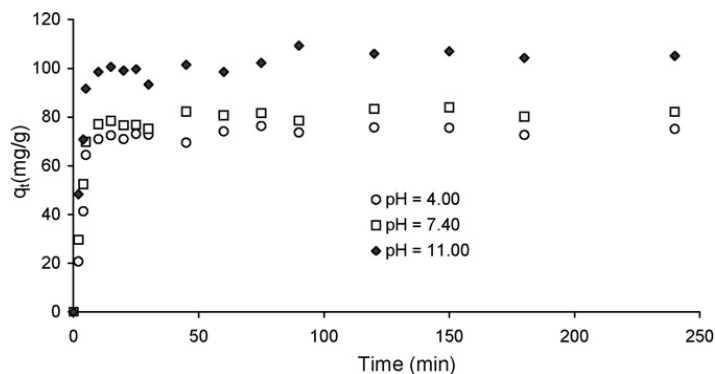
Activated carbon	Adsorbent dosage (g dm^{-3})	Pseudo-second order		
		k ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2
BPL	0.05	1.78×10^{-3}	400.0	0.999
	0.10	1.93×10^{-3}	384.6	0.999
	0.15	2.63×10^{-3}	344.8	0.999
	0.20	4.71×10^{-3}	285.7	1.000
	0.25	10.25×10^{-3}	238.0	1.000
PCB	0.05	1.65×10^{-3}	270.3	0.999
	0.10	1.60×10^{-3}	277.8	0.999
	0.15	1.85×10^{-3}	263.2	0.999
	0.20	2.03×10^{-3}	250.0	0.999
	0.25	3.28×10^{-3}	227.3	0.999

Πίνακας 3-14: Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση bisphenol-A στους ενεργούς άνθρακες. (pH: 7, ταχύτητα περιστροφής: 400rpm, συγκέντρωση ρύπου: 60μg/dm, δόση προσροφητικού: 0.5g/ 2.0 dm, η θερμοκρασία: 25°C) (Πηγή: Wen-Tien Tsai et al., 2006).

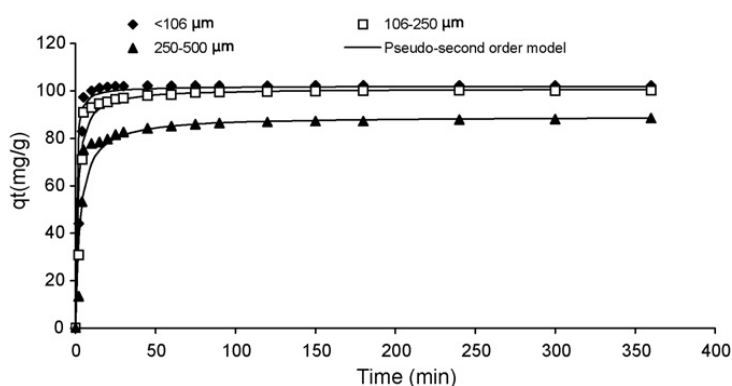
Activated carbon	Adsorbent size (mm)	Pseudo-second order		
		k ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	q_e (mg g^{-1})	R^2
BPL	<0.074	10.25×10^{-3}	238.0	1.000
	0.074–0.125	0.63×10^{-3}	188.7	0.995
	0.125–0.250	0.71×10^{-3}	137.0	0.994
PCB	<0.074	3.28×10^{-3}	227.3	0.999
	0.074–0.125	0.88×10^{-3}	137.0	0.996
	0.125–0.250	1.66×10^{-3}	80.0	0.996

Οι Mohammad A. Al-Ghouti et al. (2009) μελέτησαν την επίδραση της αρχικής συγκέντρωσης, του μεγέθους των σωματιδίων, της μάζας του προσροφητικού, του pH και της ταχύτητας ανάδευσης στην προσρόφηση του κυανού του μεθυλενίου (MB) σε διατομική γη και κατέληξαν στα εξής συμπεράσματα:

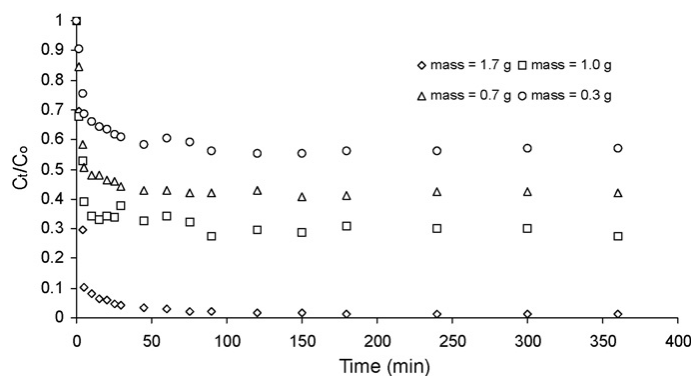
- Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης, q , αυξήθηκε από 75 σε 105 mg/g, όταν το pH του διαλύματος της χρωστικής αυξήθηκε από 4 σε 11.
- Παρατηρήθηκε αύξηση της ικανότητας προσρόφησης (88,6 - 143,3 mg/g), καθώς οι αρχικές συγκεντρώσεις MB αυξήθηκαν από 89,6 σε 225.2 mg/dm³.
- Η μέγιστη χωρητικότητα προσρόφησης φαίνεται να είναι ανεξάρτητη από το μέγεθος των σωματιδίων της διατομικής γης όταν η κατανομή μεγέθους σωματιδίων είναι μικρότερο από 250-500 μm. Ενώ, σε μεγέθη σωματιδίων μεγαλύτερα από 250-500 μm, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων.
- Η επίδραση της ταχύτητας ανάδευσης στην προσρόφηση MB από υδατικό διάλυμα σε διατομική γη είναι αρκετά χαμηλή.
- Η απομάκρυνση MB αυξήθηκε από 43 σε 100%, όταν η μάζα του διατομίτη αυξήθηκε 0,3 έως 1,7 g.



Γράφημα 3-43: Επίδραση του pH στην προσρόφηση MB σε διατομική γη, (δόση διατομίτη: 1g, συγκέντρωση MB: 100mg/dm³, ταχύτητα ανάδευσης: 300 περιστροφ./min, θερμοκρασία: 22oC, μέγεθος σωματιδίων: 106-250μm) (Πηγή: Al-Ghouti et al., 2009).



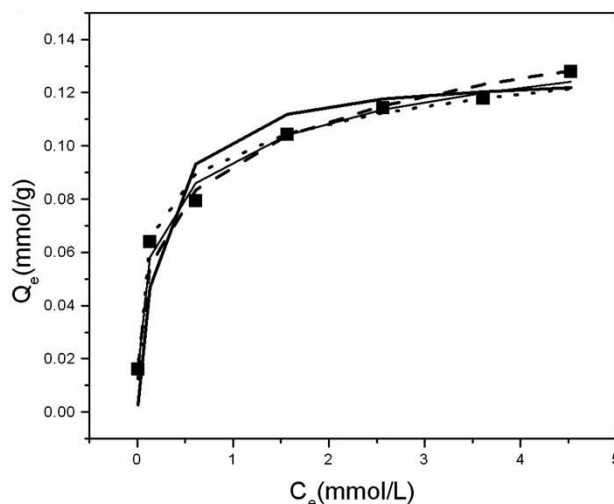
Γράφημα 3-44: Επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων της διατομικής γης στην προσρόφηση MB, (δόση διατομίτη: 1.7g, pH διαλύματος: 11, όγκος διαλύματος: 1.7 dm³, θερμοκρασία: 21oC, συγκέντρωση MB: 100mg/dm³, ταχύτητα ανάδευσης: 300 περιστροφ./min) (Πηγή: Al-Ghouti et al., 2009).



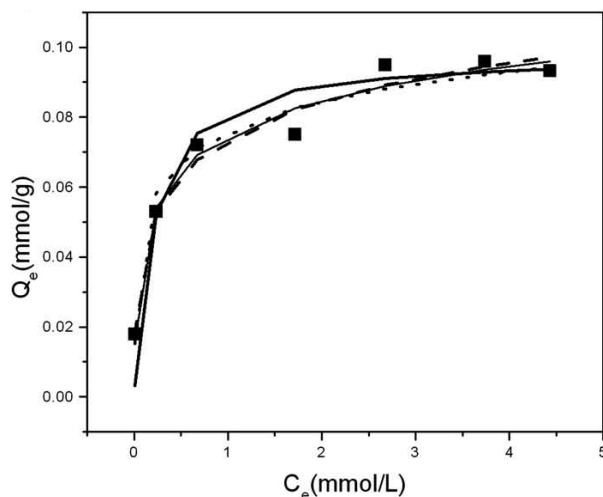
Γράφημα 3-45: Επίδραση της μάζας του προσροφητικού υλικού στην προσρόφηση MB, (μέγεθος σωματιδίων: 106-250μm, pH διαλύματος: 11, όγκος διαλύματος: 1.7 dm³, συγκέντρωση MB: 100mg/dm³, ταχύτητα ανάδευσης: 300 περιστροφ./min) (Πηγή: Al-Ghouti et al., 2009).

Οι M. Šljivic et al. (2009) μελέτησαν την προσρόφηση ιόντων Cu²⁺ σε ξεόλιθο, πηλό και διατομίτη από τη Σερβία. Τα προσροφητικά υλικά χαρακτηρίστηκαν σε σχέση με τη σύνθεση, την ειδική επιφάνεια και το σημείο μηδενικού φορτίου. Με τα πειράματα προσρόφησης διαπιστώθηκε μια αύξηση της απομάκρυνσης των ιόντων Cu²⁺ με την αύξηση του αρχικού pH του διαλύματος,

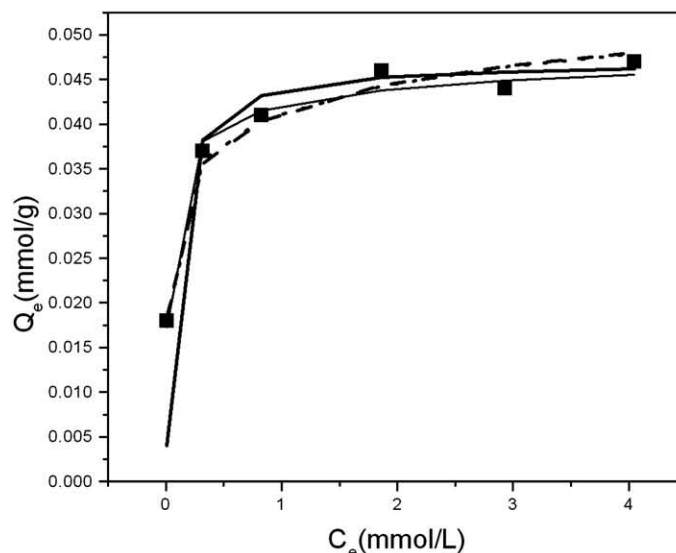
φθάνοντας σχεδόν το 100% σε $pH > 7$. Σε έντονα όξινο περιβάλλον παρατηρήθηκε σημαντική μείωση της ικανότητας προσρόφησης των ιόντων σε ζεόλιθο και πηλό, κάτι που δεν παρουσιάστηκε στην περίπτωση της διατομικής γης. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης που υπολογίστηκε είναι 0.128 mmol/ g, 0.096 mmol/ g και 0.047 mmol/ g για ζεόλιθο, πηλό και διατομίτη, αντίστοιχα. Τέλος, τα πειραματικά δεδομένα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους σε διάφορες ισόθερμες προσρόφησης και διαπιστώθηκε ότι η εξίσωση Langmuir προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.



Γράφημα 3-46: Ισόθερμη προσρόφησης ιόντων Cu+2 σε ζεόλιθο (■ πειραματικά δεδομένα, προβλεπόμενα δεδομένα από μοντέλο (—)Langmuir, (--) DKR, (...) Tempkin, (-) Toth) (Πηγή: M. Šljivic et al. 2009).



Γράφημα 3-47: Ισόθερμη προσρόφησης ιόντων Cu+2 σε πηλό (■ πειραματικά δεδομένα, προβλεπόμενα δεδομένα από μοντέλο (—)Langmuir, (--) DKR, (...) Tempkin, (-) Toth) (Πηγή: M. Šljivic et al. 2009).

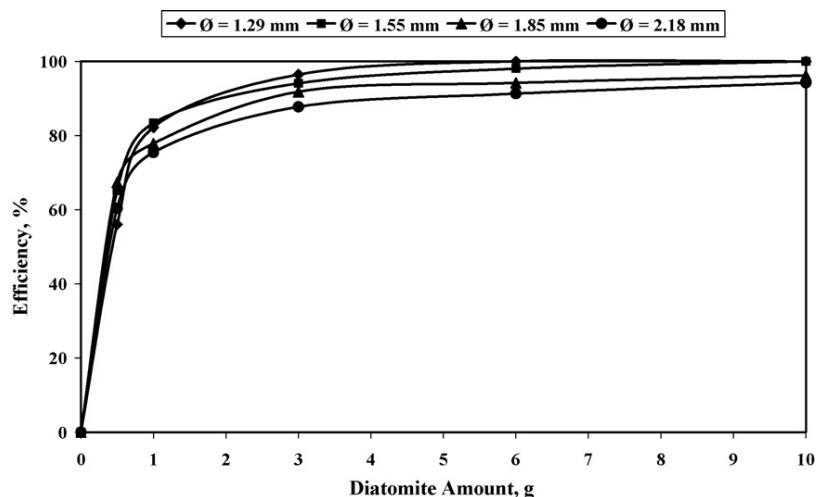


Γράφημα 3-48: Ισόθερμη προσρόφησης ιόντων Cu+2 σε διατομίτη (■ πειραματικά δεδομένα, προβλεπόμενα δεδομένα από μοντέλο (—)Langmuir, (--) DKR, (...) Tempkin, (-) Toth) (Πηγή: M. Šljivic et al. 2009).

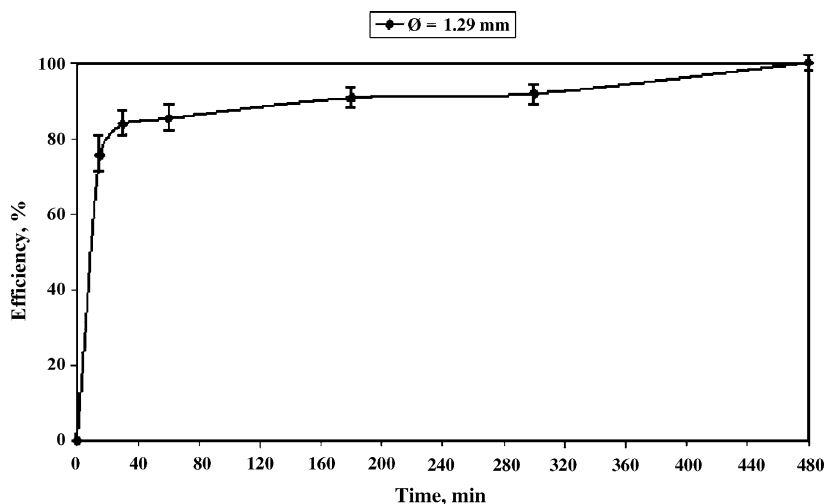
Πίνακας 3-15: Προσδιορισμός των συντελεστών των εξισώσεων ισόθερμων προσρόφησης Langmuir, DKR, Tempkin, Toth (Πηγή: M. Šljivic et al. 2009).

Model	Equation	Parameters	Zeolite	Clay	Diatomite
Langmuir	$C_e/Q_e = C_e/q_m + 1/q_m \cdot K_L$	R^2	0.992	0.992	0.998
		q_m (mmol/g)	0.128	0.098	0.047
		K_L (L/mmol)	4.397	4.956	13.734
DKR	$\ln Q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2$	R^2	0.990	0.992	0.990
		q_m (mmol/g)	0.209	0.151	0.062
		β (mol ² /J ²)	$2.82 \cdot 10^{-9}$	$2.51 \cdot 10^{-9}$	$1.46 \cdot 10^{-9}$
Toth	$Q_e = q_m \cdot K_t \cdot C_e \cdot (1 + (K_t \cdot C_e)^t)^{-1/t}$	R^2	0.990	0.976	0.988
		q_m (mmol/g)	0.238	0.178	0.0518
		K_t (L/mmol)	279.2	338.6	853.6
		t	0.245	0.246	0.380
		$\ln(A \cdot C_e)$	460.3	517.1	6710
Tempkin	$Q_e = (q_m \cdot R \cdot T / b) \cdot \ln(A \cdot C_e)$	R^2	0.982	0.957	0.980
		b (kJ/mol)	17.1	18.9	45.3
		q_m (mmol/g)	0.112	0.095	0.087

Οι Metin Gürü et al. (2008) μελέτησαν την προσρόφηση τρισθενούς χρωμίου σε διατομική γη χαμηλού κόστους, μέσω πειραμάτων batch και συνεχούς ροής. Μέσω των πειραμάτων προσδιορίστηκε η επίδραση του μεγέθους των σωματιδίων διατομικής γης, της δόσης του προσροφητικού και της θερμοκρασίας. Τα αποτελέσματα των πειραμάτων κατέδειξαν ότι το 85% του τρισθενούς χρωμίου μπορεί να αφαιρεθεί από το απόβλητο στους 30 °C για 60 min επεξεργασίας, αλλά μπορεί να πραγματοποιηθεί και αφαίρεση του χρωμίου κατά 82% στους 30 °C για 22 min επεξεργασίας. Τέλος, η ισόθερμη Langmuir προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα, ενώ η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης υπολογίστηκε σε 28.1, 26.5 και 21.8 mg Cr⁺³ /g διατομίτης στους 15, 30 και 45 °C, αντίστοιχα.



Γράφημα 3-49: Επίδραση της μάζας του προσροφητικού στην προσρόφηση Cu+3 σε τρία διαφορετικά μεγέθη σωματιδίων διατομικής γης, (Θερμοκρασία: 30 οC, ανάδευση: 45 rpm, χρόνος ισορροπίας: 480 min) (Πηγή: Metin Gürü et al. 2008).



Γράφημα 3-50: Επίδραση του χρόνου στην προσρόφηση Cu+3 σε διατομική γη, (μέγεθος σωματιδίων: 1.29 mm, Θερμοκρασία: 30 οC, δόση προσροφητικού: 6 g, ανάδευση: 45 rpm) (Πηγή: Metin Gürü et al. 2008).

4 Προσρόφηση

4.1 Εισαγωγικά

Προσρόφηση είναι η διεργασία της συσσώρευσης συστατικών, που βρίσκονται σε υγρή ή αέρια φάση, πάνω σε μια κατάλληλη διεπιφάνεια. Η προσρόφηση λοιπόν είναι μια διεργασία μεταφοράς μάζας κατά την οποία ένα συστατικό που βρίσκεται στην υγρή ή αέρια φάση μεταφέρεται στην στερεή φάση. Η προσροφούμενη ουσία (absorbate) είναι η ουσία που μεταφέρεται από την υγρή-αέρια φάση στη διεπιφάνεια, ενώ το προσροφητικό μέσο (absorbent) είναι η στερεή φάση πάνω στην οποία συσσωρεύεται η προσροφούμενη ουσία. Στο παρόν κείμενο θα γίνει λόγος μόνο για την περίπτωση της προσρόφησης σε διεπιφάνεια υγρού-στερεού (Metcalf & Eddy, 2003).

4.2 Τύποι προσροφητικών μέσων

Οι βασικοί τύποι των προσροφητικών μέσων περιλαμβάνουν τον ενεργό άνθρακα, τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο, αν και τα συνθετικά πολυμερή και τα προσροφητικά μέσα που βασίζονται στο πυρίτιο χρησιμοποιούνται σπάνια για την επεξεργασία υγρών αποβλήτων, λόγω του υψηλού τους κόστους (Metcalf & Eddy, 2003).

4.3 Χαρακτηριστικά προσροφητικών μέσων

Τα κυριότερα χαρακτηριστικά των στερεών προσροφητικών μέσων είναι (1) ο εξαιρετικά μεγάλος λόγος της ειδικής επιφάνειας προς τον όγκο και (2) η εκλεκτική συγγένεια που παρουσιάζουν με ορισμένα συστατικά της υγρής φάσης.

4.4 Βασικές αρχές της προσρόφησης

Η διεργασία της προσρόφησης, όπως περιγράφεται και στην Εικόνα 4-1, λαμβάνει χώρα σε τέσσερα περίπου διακριτά στάδια: (1) μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού, (2) διάχυση μέσω επιφανειακής στοιβάδας, (3) μεταφορά μέσα στους πόρους και (4) προσρόφηση (ή ρόφηση). Η μεταφορά από τον κύριο όγκο του υγρού αφορά στη μετακίνηση του οργανικού υλικού, που θα προσροφηθεί από τον κύριο όγκο του υγρού στο οριακό στρώμα της σταθερής επιφανειακής στοιβάδας, που περιβάλλει το προσροφητικό μέσο και λαμβάνει χώρα με εξαναγκασμένη ροή και διασπορά μέσα τις μονάδες επαφής του προσροφητικού μέσου. Η διάχυση μέσω της επιφανειακής στοιβάδας αφορά στη μεταφορά λόγω διάχυσης του οργανικού υλικού διαμέσου του στατικού επιφανειακού υγρού φιλμ από τον κύριο όγκο του υγρού στην είσοδο των πόρων του προσροφητικού μέσου. Η μεταφορά μέσα στους πόρους αφορά τη μετακίνηση του υλικού, που θα προσροφηθεί, διαμέσου των πόρων με συνδυασμό μοριακής διάχυσης μέσα στο υγρό των πόρων και/ή με διάχυση κατά μήκος της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου. Η προσρόφηση αφορά στην προσκόλληση/κατακράτηση της ουσίας που θα προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο σε μια διαθέσιμη θέση προσρόφησης (Snoeyink and Summers, 1999). Η προσρόφηση μπορεί να λάβει

χώρα πάνω στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου, στους μακροπόρους, μεσοπόρους, μικροπόρους και υπομικροπόρους (submicropores), αλλά η ειδική επιφάνεια των μακρο- και μεσοπόρων είναι μικρή συγκρινόμενη με την ειδική επιφάνεια των μικροπόρων και των υπομικροπόρων και το ποσοστό του υλικού, που προσροφάται σε αυτούς τους πόρους, συνήθως θεωρείται αμελητέο (Metcalf & Eddy, 2003).

Οι δυνάμεις της προσρόφησης περιλαμβάνουν (Crittenden, 1999):

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

Η προσρόφηση μπορεί να διακριθεί σε τρεις κατηγορίες:

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

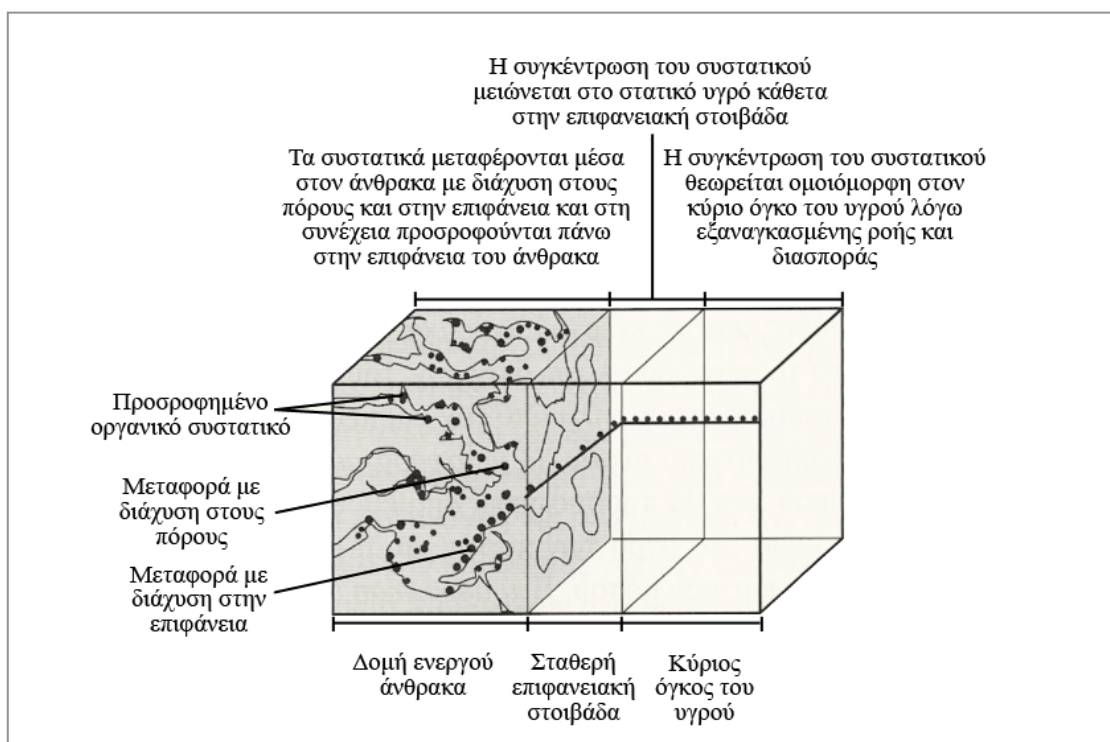
Για τα περισσότερα συστήματα, που συναντώνται στο νερό, η προσρόφηση προκαλείται από τον συνδυασμό των παραπάνω διεργασιών.

Επειδή η διαφοροποίηση μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης είναι δύσκολη, ο όρος ρόφηση χρησιμοποιείται συχνά για να περιγράψει τη κατακράτηση του οργανικού υλικού στο προσροφητικό μέσο.

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

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

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



Εικόνα 4-1: Επεξηγηματικό Γράφημα για την προσρόφηση ενός οργανικού συστατικού σε ενεργό άνθρακα (Πηγή: Metcalf & Eddy, 2003).

4.5 Ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας, που μπορεί να κατακρατηθεί από ένα προσροφητικό μέσο, εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας, την συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας και τη θερμοκρασία. Τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά της προσροφημένης ουσίας περιλαμβάνουν τη διαλυτότητα, τη μοριακή δομή, το μοριακό βάρος, την πολικότητα και το βαθμό κορεσμού των υδρογονανθράκων. Γενικά, η ποσότητα της ουσίας, που προσροφάται, προσδιορίζεται ως συνάρτηση της συγκέντρωσης σε μια σταθερή θερμοκρασία και η τελική συνάρτηση καλείται ισόθερμη προσρόφησης (Metcalf & Eddy, 2003). Οι ισόθερμες προσρόφησης αναπτύσσονται τοποθετώντας διαφορετικές ποσότητες προσροφητικού υλικού σε έναν σταθερό όγκο υγρού, όπου υπάρχει συγκεκριμένη ποσότητα προσροφημένης ουσίας. Τυπικά χρησιμοποιούνται πάνω από δέκα δοχεία και απαιτείται σημαντικός χρόνος, έτσι ώστε τα δείγματα να φθάσουν σε ισορροπία. Στο τέλος της περιόδου δοκιμής προσδιορίζεται η προσροφημένη ουσία που παρέμεινε στο υδατικό διάλυμα. Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο μετά την ισορροπία υπολογίζεται χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 4-1. Η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό μέσο, που υπολογίστηκε από την Εξίσωση 1, στη συνέχεια χρησιμοποιείται για την ανάπτυξη των ισόθερμων προσρόφησης όπως περιγράφεται παρακάτω.

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (4-1)$$

Όπου:

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

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

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

V = ο όγκος του υγρού στον αντιδραστήρα (L)

m = η μάζα του προσροφητικού μέσου (g)

4.5.1 Η ισόθερμη του Freundlich

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

$$\frac{x}{m} = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4-2)$$

Όπου:

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

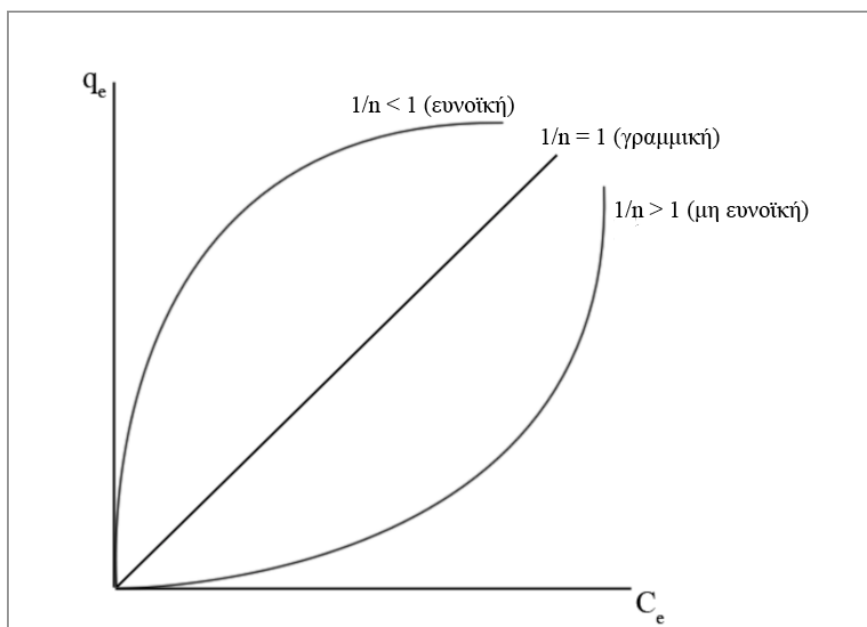
K_f = ο παράγοντας χωρητικότητας Freundlich (mg προσροφημένης ουσίας/g προσροφητικού μέσου)(L νερού / mg προσροφημένης ουσίας)^{1/n}

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

1/n = η παράμετρος έντασης του Freundlich

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

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



Γράφημα 4-1: Ταξινόμηση ισόθερμων προσρόφησης Freundlich με βάση την τιμή 1/n.

Οι σταθερές της ισόθερμης Freundlich μπορούν να προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του $\log (x/m)$ ως προς $\log C_e$, με χρήση της Εξίσωσης 4-2, η οποία μπορεί να γραφεί ξανά με τη μορφή:

$$\log \left(\frac{x}{m} \right) = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (4-3)$$

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

4.5.2 Η ισόθερμη του Langmuir

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

$$\frac{x}{m} = \frac{a \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (4-4)$$

Όπου:

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

a, b = εμπειρικές σταθερές

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

Η ισόθερμη του Langmuir αναπτύχθηκε υποθέτοντας ότι: (1) υπάρχει πρόσβαση σε έναν σταθερό αριθμό θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητικού μέσου και όλες οι θέσεις έχουν την ίδια ενέργεια και (2) η προσρόφηση είναι αντιστρεπτή. Η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν ο ρυθμός της προσρόφησης των μορίων πάνω στην επιφάνεια είναι ίδιος με τον ρυθμό της εκρόφησης των μορίων από την επιφάνεια. Η ταχύτητα με την οποία προχωρά η προσρόφηση είναι ανάλογη της ωθούσας δύναμης, η οποία είναι η διαφορά ανάμεσα στην ποσότητα που προσροφήθηκε σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση και στην ποσότητα, που μπορεί να προσροφηθεί σε αυτή τη συγκέντρωση. Στη συγκέντρωση ισορροπίας η διαφορά αυτή είναι μηδενική (Metcalf & Eddy, 2003).

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

προσδιοριστούν από τη γραφική παράσταση του $C_e/(x/m)$ ως προς C_e χρησιμοποιώντας την Εξίσωση 4-4 με τη μορφή:

$$\frac{C_e}{\left(\frac{x}{m}\right)} = \frac{1}{a \cdot b} + \frac{1}{a} \cdot C_e \quad (4-5)$$

4.5.3 Η Γραμμική προσρόφηση

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

$$\frac{x}{m} = K_b \cdot C_e \quad (4-6)$$

Όπου:

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

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

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

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

Από την Εξίσωση 4-2 για $1/n = 1$ έχουμε:

$$\frac{x}{m} = K_f \cdot C_e^{1/n} \rightarrow \frac{x}{m} = K_d \cdot C_e \quad (4-7)$$

4.6 Προσρόφηση μιγμάτων

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

4.7 Κινητική της προσρόφησης

Η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που έχει προσροφηθεί στο προσροφητικό μέσο, εκφραζόμενη ως mg προσροφημένης ουσίας ανά κιλό προσροφητικού μέσου (q_t) μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} \cdot V \quad (4-8)$$

όπου:

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

C_t = η συγκέντρωση υγρής-φάσης της προσροφημένης ουσίας σε χρόνο t (mg L^{-1})

m = η μάζα του ξηρού προσροφητικού μέσου (kg)

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

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

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (4-9)$$

όπου:

k_1 = η σταθερά ρυθμού ψευδοπρώτης τάξης (hours^{-1})

q_e = το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου (mg g^{-1})

q_t = το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου (mg g^{-1})

Ενσωματώνοντας στην Εξίσωση 4-9 τις οριακές συνθήκες $t = 0$ σε $t = t$ και $q_t = 0$ σε $q_t = q_t$, παίρνουμε (Shawabkeh and Tununji, 2003, Al-Qodah et al., 2007, Daifullah and Girgis, 2003):

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 \cdot t \quad (4-10)$$

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

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

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (4-11)$$

όπου:

k_2 = η σταθερά ρυθμού ψευδοδεύτερης τάξης (hours⁻¹)

q_e = το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε ισορροπία ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου (mg g⁻¹)

q_t = το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου (mg g⁻¹)

Ενσωματώνοντας στην Εξίσωση 4-11 τις οριακές συνθήκες t = 0 σε t = t και q_t = 0 σε q_t = q_t, παίρνουμε (Al-Qodah et al., 2007, Tsai et al., 2005, 2006):

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2 \cdot t \quad (4-12)$$

Η Εξίσωση 4-12 μπορεί να επαναδιατυπωθεί για να έχει γραμμική μορφή:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e^2 \cdot K_2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \quad (4-13)$$

Η τιμή της σταθεράς K₂ μπορεί να ληφθεί με τη χάραξη της γραφικής παράστασης του t/q_t ως προς t.

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

$$q_t = x_i + K_p \cdot t^{1/2} \quad (4-14)$$

όπου:

q_t = το ποσό προσροφημένης ουσίας που προσροφάται σε χρόνο t ανά μονάδα μάζας προσροφητικού μέσου (mg g⁻¹)

x_i = μια σταθερά ανάλογη του πάχους του οριακού στρώματος (mg g⁻¹)

k_p = η σταθερά ρυθμού intraparticle διάχυσης (mg g⁻¹ hours^{-1/2})

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

5 Πειραματικό μέρος

5.1 Ρύποι

Οι χημικές ουσίες που χρησιμοποιήθηκαν για τις ανάγκες των πειραμάτων είναι οι εξής:

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

Ο λόγος της επιλογής των συγκεκριμένων ρύπων είναι αφενός το γεγονός ότι αποτελούν την κύρια ομάδα διαλυτών οργανικών ρύπων που συναντώνται στο έδαφος και στο υπόγειο νερό από διαρροές πετρελαϊκών προϊόντων, όπως βενζίνη, diesel, πετρέλαιο θέρμανσης, κα., και αφετέρου η έντονη και μακροχρόνια τοξικότητα που παρουσιάζουν.

5.2 Προσροφητικό υλικό

5.2.1 Προετοιμασία προσροφητικού υλικού

Η διατομική γη, που χρησιμοποιήθηκε για τις ανάγκες της παρούσας μεταπτυχιακής εργασίας, λήφθηκε από την περιοχή της Ισπανίας. Η φυσική, ακατέργαστη διατομική γη υπέστη ξήρανση στους 105°C για 12 ώρες και επεξεργάστηκε θερμικά και χημικά, δημιουργώντας συνολικά δέκα διαφορετικά δείγματα διατομικής γης. Η επεξεργασία περιελάμβανε:

- Θερμική επεξεργασία: Το δείγμα τοποθετήθηκε σε φούρνο στους 550°C για 2 ώρες ⁽¹⁾.
- Χημική επεξεργασία με οξέα: Το δείγμα επεξεργάστηκε χημικά με επαρκής ποσότητα οξέος (HCl ή H₂SO₄) για 3 ώρες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (αναλογία: 20ml οξέος/gr διατομίτη, συγκέντρωση οξέος: 2.5M). Μετά το τέλος της χημικής επεξεργασίας ακολούθησε πλύση του υλικού με απιονισμένο νερό έως ότου το pH του εκπλύματος να παρουσιάζει μικρές μεταβολές μεταξύ διαδοχικών πλύσεων ⁽²⁾.

- Χημική επεξεργασία με βάση: Το δείγμα επεξεργάστηκε χημικά με επαρκής ποσότητα βάσεως (NaOH) για 3 ώρες σε θερμοκρασία 90°C (αναλογία: 20ml βάσεως/gr διατομίτη, συγκέντρωση βάσεως: 3M). Μετά το τέλος της χημικής επεξεργασίας ακολούθησε πλύση του υλικού με απιονισμένο νερό έως ότου το pH του εκπλύματος να παρουσιάζει μικρές μεταβολές μεταξύ διαδοχικών πλύσεων ⁽³⁾.

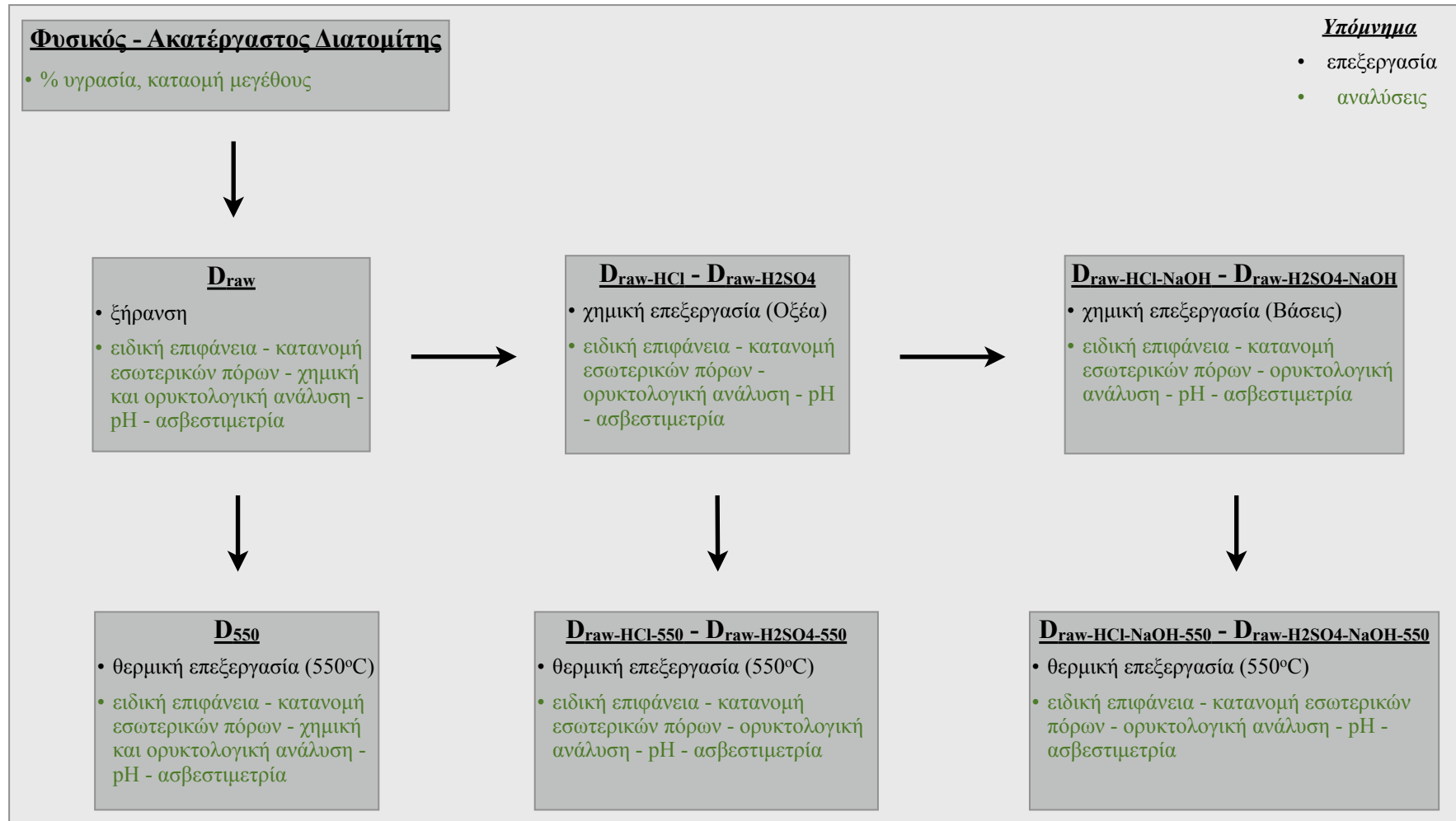
Τα δείγματα του διατομίτη, που δημιουργήθηκαν, παρουσιάζονται συνοπτικά στον Πίνακα 5-1 που ακολουθεί.

Πίνακας 5-1: Δείγματα διατομικής γης που κατασκευάστηκαν για τις ανάγκες της παρούσας εργασίας.

Ονομασία δείγματος	Περιγραφή
D _{raw}	Φυσικό υλικό
D _{raw-550}	Θερμικά τροποποιημένο υλικό στους 550°C ⁽¹⁾
D _{raw-HCl}	Χημικά τροποποιημένο υλικό με HCl ⁽²⁾
D _{raw-H2SO4}	Χημικά τροποποιημένο υλικό με H ₂ SO ₄ ⁽²⁾
D _{raw-HCl-550}	Χημικά (HCl) και θερμικά (550°C) τροποποιημένο υλικό
D _{raw-H2SO4-550}	Χημικά (H ₂ SO ₄) και θερμικά (550°C) τροποποιημένο υλικό
D _{raw-HCl-NaOH}	Χημικά τροποποιημένο υλικό με HCl και NaOH ⁽³⁾
D _{raw-H2SO4 -NaOH}	Χημικά τροποποιημένο υλικό με H ₂ SO ₄ και NaOH
D _{raw-HCl -NaOH-550}	Χημικά (HCl-NaOH) και θερμικά (550°C) τροποποιημένο υλικό
D _{raw-H2SO4 -NaOH-550}	Χημικά (H ₂ SO ₄ -NaOH) και θερμικά (550°C) τροποποιημένο υλικό

Τα τελικά δείγματα διατομικής γης τοποθετήθηκαν σε κλειστά πλαστικά μπουκαλάκια, ώστε να αποφευχθεί η προσρόφηση υγρασίας από το περιβάλλον, μέχρι την τελική τους χρήση στα πειράματα προσρόφησης.

Μια πολύ μικρή ποσότητα (1-2 gr) από κάθε δείγμα κρατήθηκε για αναλύσεις ειδικής επιφάνειας, κατανομής εσωτερικών πόρων, καθώς και άλλων τυπικών αναλύσεων, απαραίτητων για το χαρακτηρισμό του υλικού. Τα αποτελέσματα των αναλύσεων παρουσιάζονται αναλυτικά στα υποκεφάλαια που ακολουθούν.



Γράφημα 5-1: Επεξεργασία - Αναλύσεις διατομικής γης

5.2.2 Αναλύσεις ειδικής επιφάνειας

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

Η μέτρηση της ειδικής επιφάνειας γίνεται συνήθως με την μέθοδο BET (Brunauer-Emmet-Teller). Η συγκεκριμένη μέθοδος στηρίζεται στην φυσική προσρόφηση ενός αερίου στην επιφάνεια του στερεού. Συνήθως γίνεται μέτρηση του ποσού του αζώτου το οποίο σε κατάσταση ισορροπίας είναι προσροφημένο στην στερεή επιφάνεια. Οι μετρήσεις λαμβάνουν χώρα στο κανονικό σημείο βρασμού του αζώτου ($-195,8^\circ\text{C}$) και σε μια περιοχή πιέσεων κοντά στην ατμοσφαιρική, ενώ απαιτείται η εκ των προτέρων απαέρωση του δείγματος στους 300°C υπό 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 επιφάνειας πρέπει να μετρηθεί το ποσό του αερίου που πρέπει να προσροφηθεί, ώστε να δημιουργηθεί ένα μονομοριακό στρώμα πάνω στην στερεή επιφάνεια (V_m). Αυτό μπορεί να υπολογιστεί μέσω της γραφικής απεικόνισης της γραμμικής μορφής της εξίσωσης BET.

$$\frac{P}{V_n \cdot (P_o - P)} = \frac{1}{V_m \cdot c} + \frac{c-1}{V_m \cdot c} \cdot \frac{P}{P_o} \quad (5-1)$$

όπου:

V_n = ο όγκος του αζώτου που προσροφάται σε πίεση P

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

V_m = ο όγκος του προσροφημένου αζώτου σε ένα μονομοριακό στρώμα στην επιφάνεια

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

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

$$S_{\text{BET}} = V_m \cdot n_a \cdot a_m / m \cdot V_L \quad (5-2)$$

όπου:

n_a = ο αριθμός Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ μόρια/ mol)

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

m = το βάρος του δείγματος

V_L = ο γραμμομοριακός όγκος του αέριου αζώτου ($22,414\text{cm}^3$)

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

Η μέτρηση της ειδικής επιφανείας έγινε χρησιμοποιώντας την συσκευή Nova 2200 Quanta Chrome και έλαβε χώρα στο εργαστήριο Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον πίνακα που ακολουθεί (Πίνακας 5-2).

Πίνακας 5-2: Αποτελέσματα ολικής ειδικής επιφάνειας για τα δείγματα διατομικής γης.

Ονομασία δείγματος	Ολική ειδική επιφάνεια S_{BET} (m^2/gr)
D_{raw}	13.04
$D_{\text{raw-550}}$	10.10
$D_{\text{raw-HCl}}$	10.62
$D_{\text{raw-H}_2\text{SO}_4}$	9.30
$D_{\text{raw-HCl-550}}$	9.12
$D_{\text{raw-H}_2\text{SO}_4-550}$	9.06
$D_{\text{raw-HCl-NaOH}}$	9.40
$D_{\text{raw-H}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}}$	8.07
$D_{\text{raw-HCl-NaOH-550}}$	7.70
$D_{\text{raw-H}_2\text{SO}_4-\text{NaOH-550}}$	9.40

Τα αποτελέσματα της ολικής ειδικής επιφάνειας για τα δείγματα της διατομικής γης εμφανίζουν χαμηλές τιμές, οι οποίες κυμαίνονται από $7.70 \text{ m}^2/\text{gr}$ για το δείγμα διατομικής γης $D_{\text{raw-HCl-NaOH-550}}$ μέχρι $13.04 \text{ m}^2/\text{gr}$ για το φυσικό, ακατέργαστο υλικό. Οι τιμές αυτές κρίνονται ιδιαίτερα χαμηλές συγκρινόμενες με τυπικές τιμές άλλων προσροφητικών υλικών που χρησιμοποιούνται ευρέως (Πίνακας 5-3).

Πίνακας 5-3: Ιδιότητες και εφαρμογές άμορφων προσροφητικών υλικών.

Ονομασία δείγματος	Διάμετρος πόρων (nm)	Ολική ειδική επιφάνεια S_{BET} (m^2/gr)	Εφαρμογή
Ενεργός άνθρακας	1-10 ³	200-600	Καθαρισμός νερού, αποχρωματισμός
Ενεργός άνθρακας	1-10	400-1200	Απομάκρυνση οργανικών
Άνθρακας	0.5-10 ²	100-300	Παραγωγή αζώτου
Silica gel	2-10	800	Γενικής χρήσης αφυγραντικά
Silica gel	10-50	300	
Αλούμινα	2-10	300-400	

5.2.3 Προσδιορισμός κατανομής εσωτερικών πόρων

Το πορώδες είναι ένας όρος, που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τον όγκο των διακένων, τον κενό χώρο δηλαδή εντός στερεών σωματιδίων, που δεν καταλαμβάνεται από στερεά υλικά.

Στην παρούσα εργασία εξετάστηκαν:

- 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 ($<20 \text{ \AA}$).

Για την μέτρηση του πορώδους των δειγμάτων διατομήτη χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος απορρόφησης αερίου αζώτου (Nitrogen Gas Adsorption). 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 και μια μέση διάμετρος των πόρων του εξεταζόμενου υλικού.

Για τις μετρήσεις της κατανομής των πόρων, του ολικού όγκου των πόρων και της μέσης διαμέτρου των πόρων έγινε χρήση της συσκευής Nova 2200 Quanta Chrome, που ανήκει στο εργαστήριο Εμπλουτισμού του Πολυτεχνείου Κρήτης.

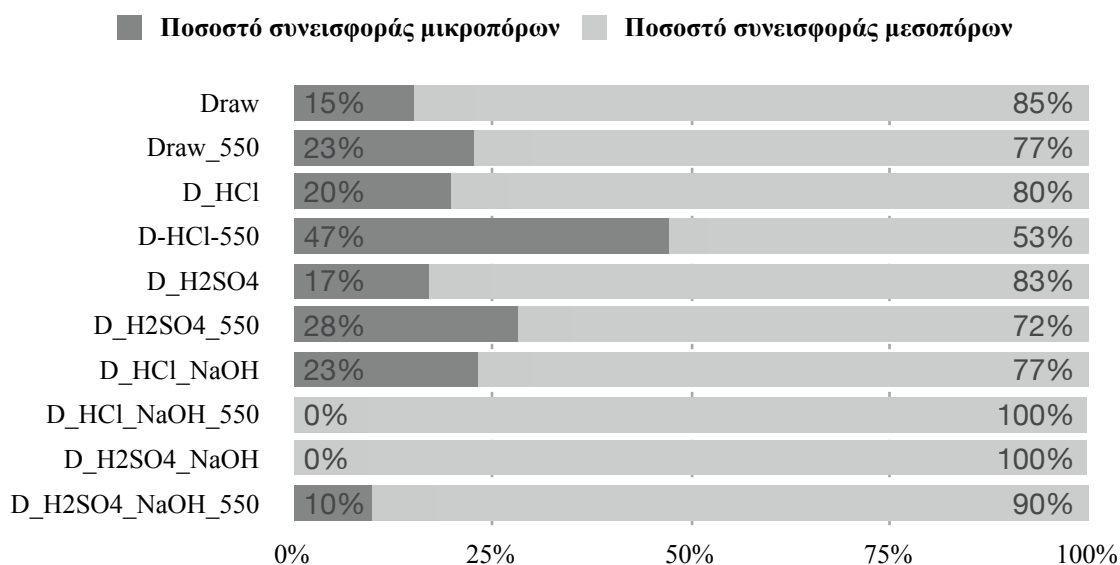
Η μέθοδος που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό του ολικού όγκου των πόρων και της μέσης διαμέτρου των πόρων είναι η BJH (Barrett, Joyner, Halenda), η οποία υπολογίζει το ποσοστό του αερίου που απορροφάται από το υλικό υποθέτοντας πως όλοι οι πόροι του υλικού είναι γεμάτοι με αέριο άζωτο, ενώ η μέθοδος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

Στον Πίνακα 5-3, που ακολουθεί, δίνονται τα αποτελέσματα της ολικής ειδικής επιφάνειας και της κατανομής εσωτερικών πόρων για τα δείγματα της διατομικής γης.

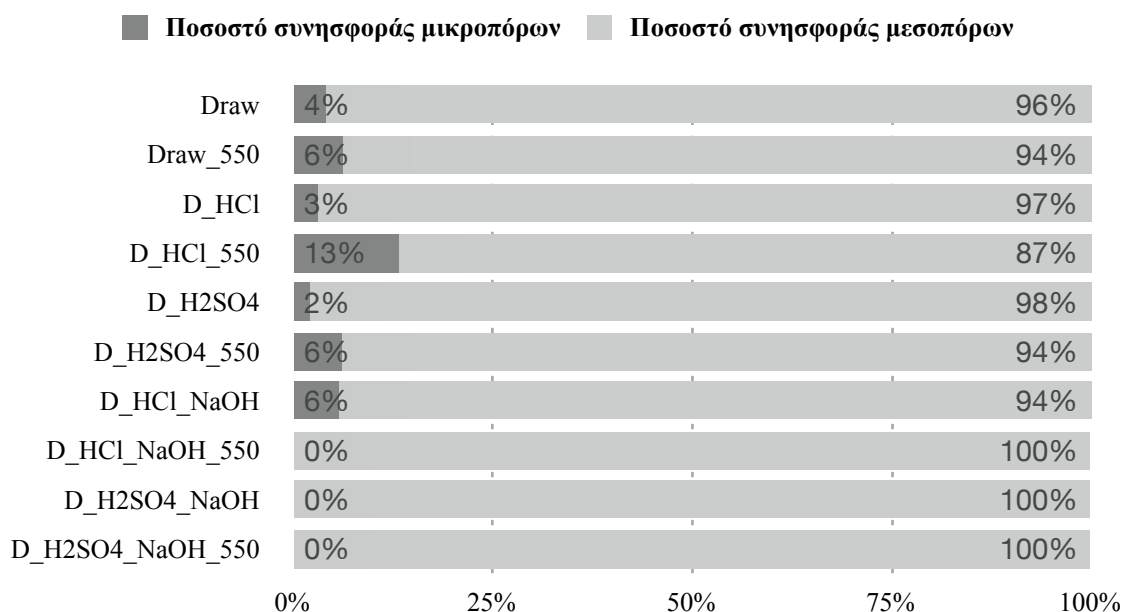
Πίνακας 5-4: Ειδική επιφάνεια και κατανομή εσωτερικών πόρων δειγμάτων διατομικής γης.

Δείγμα	Όγκος μικροπόρων V_{micro} (cm^3/gr)	Επιφάνεια μικροπόρων A_{micro} (m^2/gr)	Όγκος μεσοπόρων V_{meso} (cm^3/gr)	Επιφάνεια μεσοπόρων A_{meso} (m^2/gr)	Ολική ειδική επιφάνεια S_{BET} (m^2/gr)	Ολικός όγκος πόρων V_{tot} (cm^3/gr)	Μέση διάμετρος πόρων ($\text{\AA}$)
D _{raw}	0.0009	1.98	0.0230	11.06	13.04	0.0240	73.58
D _{raw-550}	0.0010	2.28	0.0157	7.81	10.10	0.0167	66.10
D _{raw-HCl}	0.0005	2.10	0.0161	8.52	10.62	0.0166	62.67
D _{raw-H2SO4}	0.0003	1.58	0.0134	7.71	9.30	0.0137	58.84
D _{raw-HCl-550}	0.0018	4.31	0.0118	4.81	9.12	0.0136	59.41
D _{raw-H2SO4-550}	0.0009	2.55	0.0134	6.51	9.06	0.0143	63.01
D _{raw-HCl-NaOH}	0.0006	2.17	0.0106	7.23	9.40	0.0112	47.82
D _{raw-H2SO4 -NaOH}	0.0000	0.00	0.0135	8.07	8.07	0.0135	69.30
D _{raw-HCl -NaOH-550}	0.0000	0.00	0.0129	7.70	7.70	0.0129	67.48
D _{raw-H2SO4 -NaOH-550}	0.0000	0.93	0.0150	8.47	9.40	0.0150	63.85

Στα γραφήματα 5-2 και 5-3, που ακολουθούν, δίνεται η γραφική απεικόνιση των ποσοστών συνεισφοράς των μικροπόρων και των μεσοπόρων στην ολική ειδική επιφάνεια και στον ολικό όγκο πόρων της διατομικής γης, αντίστοιχα.



Γράφημα 5-2: Ποσοστά συνεισφοράς μικροπόρων και μεσοπόρων στην ολική ειδική επιφάνεια της διατομικής γης.



Γράφημα 5-3: Ποσοστά συνεισφοράς μικροπόρων και μεσοπόρων στον ολικό όγκο πόρων της διατομικής γης.

Με βάση τα αποτελέσματα της κατανομής των εσωτερικών πόρων για τα δείγματα της διατομικής γης μπορεί να εξαχθούν τα εξής συμπεράσματα:

- Η θερμική τροποποίηση των δειγμάτων οδήγησε ως επί των πλείστων σε μια μικρή αύξηση της επιφάνειας των μικροπόρων (A_{micro}). Το γεγονός αυτό ίσως οφείλεται στην απομάκρυνση του ροφημένου στην μάζα του διατομίτη νερού και στο “σπάσιμο” μέρους των δεσμών υδρογόνου που συγκρατούν τις ομάδες OH στην επιφάνεια, οι οποίες απομακρύνονται μαζί με άλλες πτητικές ουσίες και οργανικά υπολείμματα, αποτέλεσμα της θερμικής επεξεργασίας της διατομικής γης σε χαμηλές θερμοκρασίες (400-850 °C).
- Τα χημικά τροποποιημένα δείγματα με οξέα (HCl και H₂SO₄) παρουσιάζουν αυξημένα ποσοστά συνεισφοράς μικροπόρων στην ολική ειδική επιφάνεια. Το γεγονός ίσως οφείλεται στην απομάκρυνση ορυκτών όπως ο Ασβεστίτης και ο Αραγονίτης, που ήταν παρόντα στην μάζα του φυσικού, ακατέργαστου υλικού, μέσω της χημικής επεξεργασίας.
- Η χημική τροποποίηση με καυστικό νάτριο (NaOH) προκάλεσε σημαντικές μεταβολές στην δομή και κατά συνέπεια στα φυσικά χαρακτηριστικά του διατομίτη. Το γεγονός αυτό είχε σαν αποτέλεσμα την εξαφάνιση του μικροπορώδους στα περισσότερα δείγματα που είχαν υποστεί χημική επεξεργασία με NaOH.
- Τα δείγματα διατομικής γης μπορούν να χαρακτηριστούν ως μεσοπορώδη, καθώς οι μεσοπόροι κατέχουν το υψηλότερο ποσοστό του ολικού όγκου των πόρων.

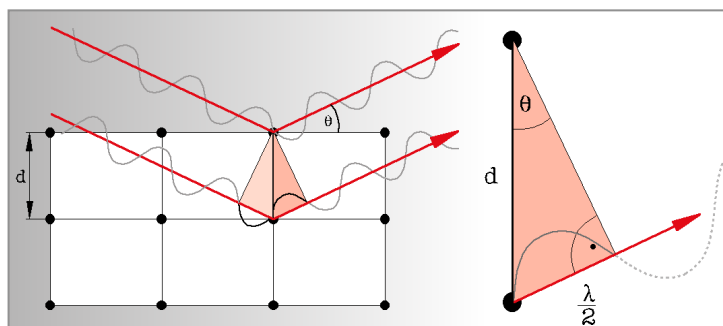
Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι η συνεισφορά των μακροπόρων στην προσρόφηση είναι μικρότερη από το 1%, ενώ οι μικροπόροι και οι μικροί μεσοπόροι έχουν την μεγαλύτερη επιρροή στην προσρόφηση οργανικών διαλυμένων ουσιών (D' Silvia.A.P. et al., 1998).

5.2.4 Ορυκτολογική ανάλυση (X-Ray Diffraction – XRD)

Η περίθλαση ακτίνων X σε δείγματα υπό μορφή σκόνης, επιτρέπει τον προσδιορισμό της δομής και της σύστασης του δείγματος, το οποίο μπορεί να περιέχει περισσότερες από μία κρυσταλλικές ενώσεις.

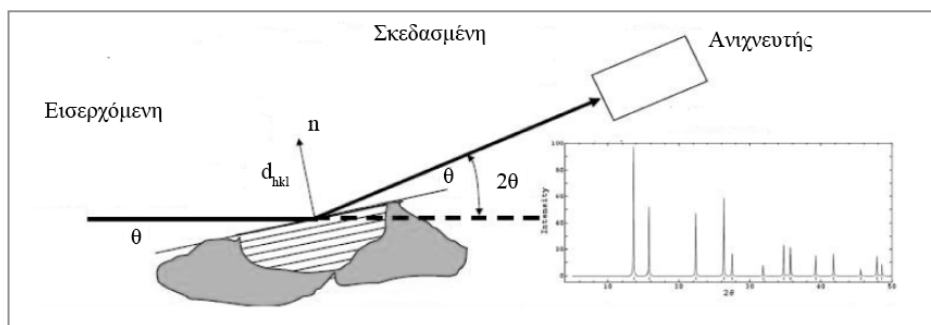
Γενικά, όταν ένα άτομο βρεθεί σε δέσμη ακτίνων X σκεδάζει σύμφωνα με την προσπίπτουσα ακτινοβολία. Εάν ένας στοιχος ισαπεχόντων ομοίων ατόμων, δηλαδή μονοδιάστατη πλεγματική διάταξη, βρεθεί μέσα σε μια δέσμη, τότε το κάθε άτομο θα σκεδαννύει την προσπίπτουσα ακτινοβολία κατά τον ίδιο ακριβώς τρόπο. Τα σκεδαννύμενα κύματα συμβάλλουν μεταξύ τους και προς ορισμένες κατευθύνσεις ώστε να προκύπτουν μέγιστα εντάσεως. Το σύνθετο φαινόμενο της σκεδάσεως και της συμβολής ονομάζεται περίθλαση των ακτίνων X από τα άτομα (Αλεξίου, 2008).

Οι κρύσταλλοι συμπεριφέρονται ως ενεργά τρισδιάστατα φράγματα και η περίθλαση μπορεί να θεωρηθεί ισοδύναμη με την ανάκλαση της προσπίπτουσας δέσμης από τα διάφορα δικτυωτά επίπεδα του κρυστάλλου. Όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία δεν είναι μονοχρωματική τότε για κάθε μήκος κύματος επέρχεται ανάκλαση σε διαφορετικές γωνίες και έτσι επιτυγχάνεται ανάλυση της προσπίπτουσας δέσμης. Στην περίπτωση των κρυστάλλων, από κάθε άτομο του βασικού πλέγματος ατόμων προκύπτει πλεγματική διάταξη όμοια με εκείνες των υπόλοιπων ατόμων, παράλληλα προς αυτές και μετατοπισμένη κατά το διάνυσμα μεταξύ των αντίστοιχων ατόμων. Κάθε πλεγματική διάταξη ανακλά συγχρόνως τη δέσμη όταν πληρείται η συνθήκη Bragg ($n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta$) και οι δύο ανακλώμενες συμπίπτουν κατά διεύθυνση, διαφέρουν όμως σε φάση.



Εικόνα 5-1: Γραφική αναπαράσταση της περίθλασης ακτίνων X στο πλέγμα (Haberkornard et al, 1999).

Η ένταση της ανακλώμενης δέσμης εξαρτάται από την διάταξη των ατόμων στο χώρο. Συνεπώς, με μέτρηση των γωνιών 2θ των ανακλώμενων δεσμών από τα δικτυωτά επίπεδα μπορούμε να βρούμε τις σταθερές κυψελίδας και με μέτρηση των εντάσεων να προσδιορίσουμε τη δομή (Haberkornard et al, 1999, Τσιλιγκερίδης, 2008).



Εικόνα 5-2: Διάγραμμα πειραματικής διάταξης. Στα δεξιά απεικονίζεται η σκεδασμένη ένταση ως συνάρτηση της γωνίας (Σταθογιάννη, 2007).

Η προετοιμασία των δειγμάτων για ανάλυση XRD απαιτεί δείγματα λειοτριβημένα, βάρους περίπου 0,5–1 g ανά δειγματοφορέα. Σε ότι αφορά στον ορυκτολογικό προσδιορισμό, το όριο ανίχνευσης ανέρχεται περίπου στο 0,5% w/w μιας φάσης σε ένα μείγμα, αλλά γενικά παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα σε δείγματα με μικρό αριθμό διαφορετικών ορυκτών (Κουμαντάκης, 2007).

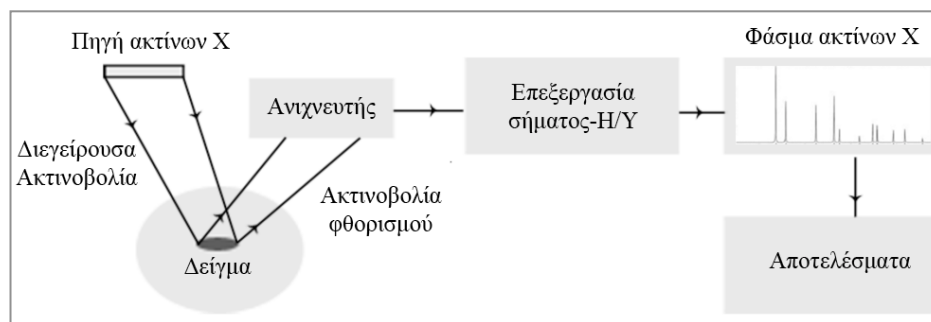
Τα δείγματα του διατομίτη αναλύθηκαν στο περιθλασίμετρο τύπου D8 Advance Bruker της AXS του εργαστηρίου Γενικής και Τεχνικής Ορυκτολογίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και η ποιοτική ανάλυση του ακτινογραφήματος έγινε με την βοήθεια του προγράμματος EVA. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στο Παράρτημα Α.

Η ορυκτολογική ανάλυση έδειξε σημαντικά ποσοστά Χαλαζία, Ασβεστίτη και ίχνη Αραγονίτη για την φυσική, ακατέργαστη και θερμικά τροποποιημένη διατομική γη. Ωστόσο, η χημική επεξεργασία με οξέα (HCl και H₂SO₄) οδήγησε στην απομάκρυνση των ανθρακικών πετρωμάτων που ήταν παρόντα στη μάζα του προσροφητικού υλικού.

5.2.5 Στοιχειακή ανάλυση (X-Ray Fluorescence – XRF)

Όταν ένα άτομο βομβαρδιστεί με ενέργεια μεγαλύτερη από αυτή του δεσμού των ηλεκτρονίων του, τότε μετακινούνται ηλεκτρόνια από εσωτερικές σε εξωτερικές στοιβάδες. Έτσι, δημιουργούνται κενές θέσεις ηλεκτρονίων, οι οποίες καλύπτονται από ηλεκτρόνια που προσπίπτουν σε αυτές από τις εξωτερικές στοιβάδες. Η πλήρωση των κενών θέσεων συνοδεύεται με εκπομπή ακτίνων-X, ενέργειας ίσης με την διαφορά ενέργειας της αντίστοιχης εξωτερικής και εσωτερικής στοιβάδας. Η διέγερση του δείγματος για εκπομπή ακτίνων-X γίνεται με ειδικές λυχνίες ακτίνων-X, ενέργειας πολλαπλάσιας αυτής που θέλουμε να διεγείρουμε.

Η γεωμετρία του φασματομέτρου ακτίνων-X παρουσιάζεται στην Εικόνα 5-3.



Εικόνα 5-3: Λειτουργική διάταξη φασματόμετρου XRF (Σταθογιάννη, 2007).

Ο προσδιορισμός του μήκους κύματος γίνεται με τη βοήθεια της εξίσωσης του Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin \theta \quad (5-3)$$

όπου:

θ = η γωνία περίθλασης

$2d$ = η ενδοκρυσταλλική απόσταση του μονοκρυσταλλου αναλυτή

Συμπερασματικά, το δείγμα διεγείρεται και στη συνέχεια εκπέμπει φάσματα ακτίνων-X των στοιχείων του. Σαρώνοντας μια συγκεκριμένη περιοχή 2θ με το γωνιόμετρο του φασματόμετρου, παρατηρούνται ανακλάσεις εφ' όσον πληρείται η εξίσωση του Bragg. Έτσι, λύνοντας την εξίσωση αυτή ως προς λ ($2d$: σταθερό, θ : μετράται) προσδιορίζεται το αντίστοιχο χημικό στοιχείο (Σταθογιάννη, 2007).

Κατά την προετοιμασία, το δείγμα αναμιγνύεται με ειδικό κερί και έπειτα από προσθήκη βορικού οξέως οδηγείται σε πρέσα ώστε να δημιουργηθεί μία συμπαγή κυλινδρική πλακέτα (Εικόνα 5-4) (Σταθογιάννη, 2007).



Εικόνα 5-4: Επεξεργασμένο δείγμα διατομικής γης προς ανάλυση XRF.

Στο πλαίσιο της παρούσας εργασίας πραγματοποιήθηκε στοιχειακή ανάλυση για τα δείγματα διατομικής γης D_{raw} και D_{550} . Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το αυτοματοποιημένο σύστημα φασματομετρίας φθορισμού ακτίνων X της Bruker, (Model: S2 Ranger) του Εργαστηρίου Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος

Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στον Πίνακας 5-5, που ακολουθεί.

Πίνακας 5-5: Χημική σύσταση του φυσικού, ακατέργαστου και θερμικά τροποποιημένου διατομίτη.

	D_{raw}	D₅₅₀
C	8.4%	6.1%
CO₂	30.7%	22.2%
O	49.6%	50.6%
Si	14.1%	23.2%
SiO₂	30.2%	49.6%
Ca	27.9%	39.1%
CaO	39.1%	28.3%

Κάνοντας μια σύγκριση της χημικής σύστασης του προσροφητικού μας υλικού (Πίνακας 5-5) με την χημική σύσταση άλλων τυπικών φυσικών διατομιτών (Πίνακας 5-6), διακρίνεται μια ομοιότητα με την χημική σύσταση των διατομιτών της Ισπανίας. Αυτοί οι διατομίτες παρουσιάζουν μικρότερα ποσοστά οξειδίου του πυριτίου ($\text{SiO}_2 = 54\text{-}84\%$) σε σύγκριση με διατομίτες άλλων χωρών και ταυτόχρονα αυξημένα ποσοστά CaO .

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι τα δείγματα διατομικής γης, που χρησιμοποιήθηκαν στα πειράματά μας, δεν παρουσιάζουν άλλες προσμίξεις (πχ. Fe_2O_3 , Al_2O_3 , Na_2O , MgO , K_2O , TiO_2).

Πίνακας 5-6: Χημική σύσταση τυπικών φυσικών διατομιτών.

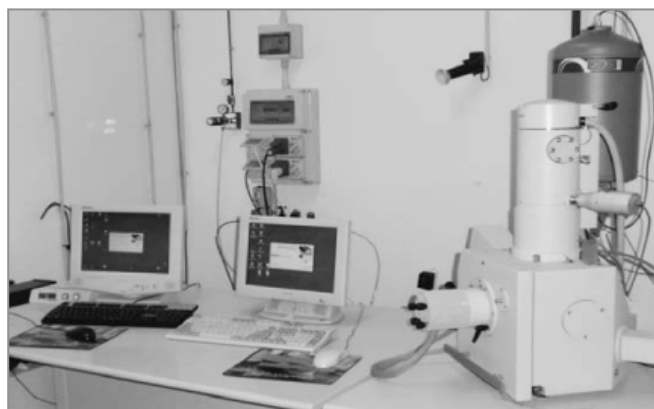
	Τυπική Σύσταση	Ιορδανία	Ισπανία	Ταϊβάν	Μαρόκο
SiO_2 (%)	67-91	72	54-84	91,5	72,1
CaO (%)	0,2-3	1,48	5,5-17,6	-	9,9
Fe_2O_3 (%)	0,2-7	5,81	0,4-9,9	1,1	4,33
Al_2O_3 (%)	0,6-10	11,42	1,1-4,2	4	7,34
Na_2O (%)	-	7,21	0,15-3,13	-	-
MgO (%)	0,4-1,6	-	-	-	-
K_2O (%)	0,2-1,4	-	-	-	-
TiO_2 (%)	0,1-1,21	-	-	-	-
P_2O_5 (%)	0-0,21	-	-	-	-

5.2.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης – SEM

Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης - SEM αποτελεί μια μέθοδο υψηλής ανάλυσης. Η πιο βασική διαφορά της από το οπτικό μικροσκόπιο είναι ότι χρησιμοποιεί ηλεκτρόνια σε αντίθεση με το οπτικό μικροσκόπιο που χρησιμοποιεί ορατό φως (Ζαχαράκη, 2009). Έτσι, με την ηλεκτρονική

μικροσκοπία σάρωσης παρέχεται η δυνατότητα μεγέθυνσης των δειγμάτων έως 100.000 φορές και παρατήρησης των δειγμάτων σε κλίμακα mm έως μm (Watt et al, 1997).

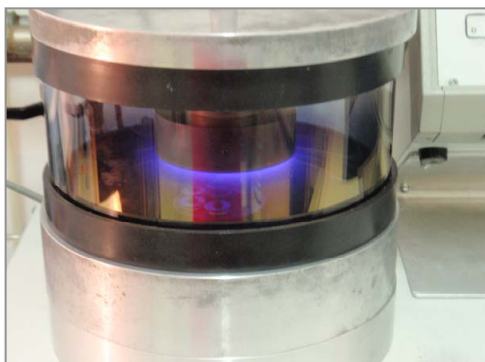
Η αρχή λειτουργίας της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης βασίζεται στην εκπομπή ηλεκτρονίων πάνω στο δείγμα και την ανίχνευση της ανάκλασης των ηλεκτρονίων αυτών. Αποτέλεσμα αυτού είναι η δυνατότητα απεικόνισης μιας μικροσκοπικής επιφάνειας του δείγματος και η εύρεση της ποιοτικής και ποσοτικής σύστασης των υλικών του (Mouret et al, 2001).



Εικόνα 5-5: Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης – SEM.

Για την ανάλυση των δειγμάτων δεν απαιτείται κάποια εξεζητημένη επεξεργασία τους, εκτός από την επίστρωσή τους με μια λεπτή στρώση λευκόχρυσου της τάξεως των 10 nm, ώστε να γίνουν ηλεκτρικά αγωγίμα (Ζαχαράκη, 2009).

Η ανάλυση των δειγμάτων της διατομικής γης έγινε στο Τμήμα Επιστήμης των Υλικών και Μηχανικών Περιβάλλοντος του Πανεπιστημίου της Μόντενα στην Ιταλία και η επεξεργασία των αποτελεσμάτων έγινε με τη βοήθεια του λογισμικού INCA, Oxford.



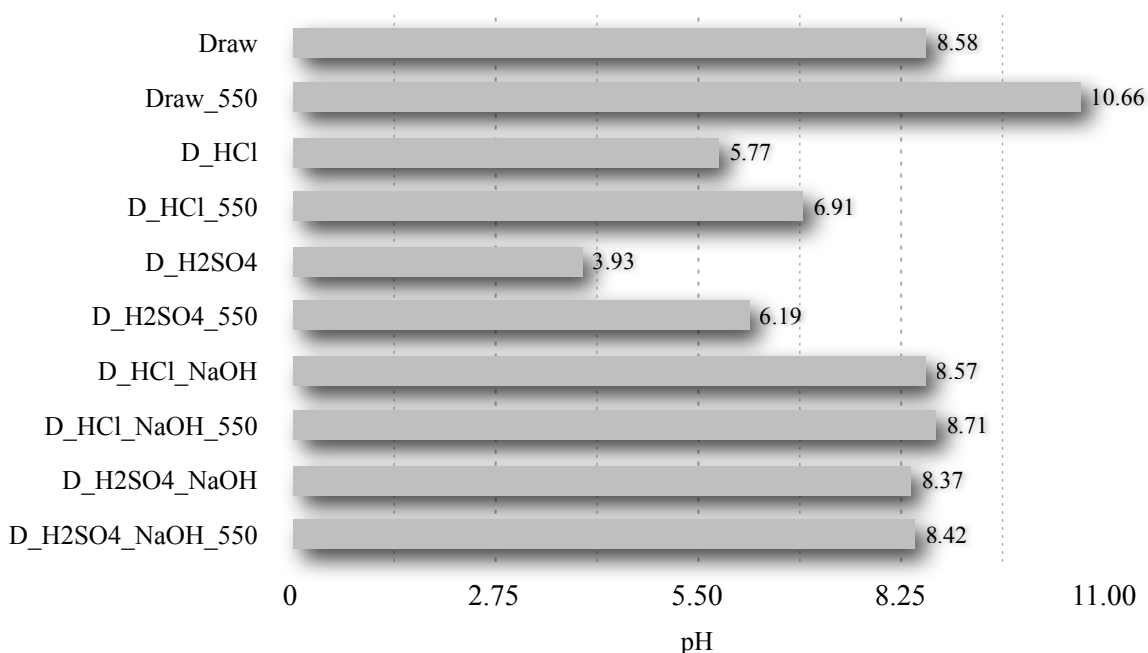
Εικόνα 5-6: Δείγματα προς ανάλυση στο SEM κατά την επίστρωσή τους με λευκόχρυσο.

Τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για τα δείγματα διατομικής γης παρουσιάζονται στο Παράρτημα Β. Εκεί, μπορεί εύκολα κανείς να διακρίνει τις πολυποίκιλες πορώδεις μορφές των διατόμων.

5.2.7 Προσδιορισμός pH

Η μέτρηση του pH έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Διαχείρισης Τοξικών και Επικινδύνων Αποβλήτων, βάσει της πρότυπης μεθόδου D 4972-01.

Δείγμα διατομικής γης συνολικού βάρους 10gr τοποθετήθηκε μαζί με 30ml απιονισμένου νερού σε πλαστικό σωληνάριο και ακολούθησε ανάδευση του δείγματος για 20min. Μετά το πέρας της ανάδευσης, το δείγμα αφέθηκε σε ηρεμία για περίπου 10min, ώστε να καθιζάνουν τα στερεά και ακολούθησε η μέτρηση του pH. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με χρήση ποτενσιόμετρου με ένα σύστημα ευαίσθητου ηλεκτροδίου και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Γράφημα 5-4, που ακολουθεί.



Γράφημα 5-4: Γραφική απεικόνιση του pH των δειγμάτων διατομικής γης.

Η χημική επεξεργασία με οξέα οδήγησε σε μια σαφή μείωση του pH της διατομικής γης, με τις τιμές να πέφτουν από το 8.58 του φυσικού, ακατέργαστου υλικού στο 3.93 του χημικά τροποποιημένου με υδροχλωρικό οξύ διατομίτη. Ωστόσο, η χημική επεξεργασία των δειγμάτων με καυστικό νάτριο φαίνεται ότι επανέφερε το pH σε φυσιολογικά επίπεδα ($\text{pH} \approx 8.5$). Τέλος, σημαντικό είναι να αναφερθεί ότι η θερμική επεξεργασία των δειγμάτων προκάλεσε μια μικρή αύξηση του pH.

5.2.8 Ασβεστιμετρία

Ο προσδιορισμός του ασβεστίτη (CaCO_3) με το ασβεστίμετρο Dietrich-Frunhlin (Εικόνα 5-7) (βάσει τυποποίησης NORMAL 1998) είναι ένας σταθμικός προσδιορισμός.

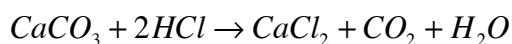
Οι σταθμικές μέθοδοι ανάλυσης στηρίζονται στην επίδραση ενός αντιδραστηρίου σε γνωστή ποσότητα του δείγματος η οποία έχει σαν αποτέλεσμα είτε:

- τον σχηματισμό μιας ουσίας που περιέχει το προς προσδιορισμό συστατικό ή
- μιας ουσίας που είναι γνωστή η στοιχειομετρική της σχέση με το προσδιοριζόμενο συστατικό.



Εικόνα 5-7: Ασβεστίμετρο Dietrich-Frunhlin.

Ο προσδιορισμός του ασβεστίτη λοιπόν στηρίζεται στη μέτρηση του όγκου του CO₂ που εκλύεται από την επίδραση διαλύματος υδροχλωρικού οξέος στο δείγμα σύμφωνα με την εξώθερμη αντίδραση:



Ο προσδιορισμός του ασβεστίτη έλαβε χώρα στο Εργαστήριο Ανόργανης Γεωχημείας, Οργανικής Γεωχημείας & Οργανικής Πετρογραφίας του Τμήματος Μηχανικών Ορυκτών Πόρων του Πολυτεχνείου Κρήτης και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-7, που ακολουθεί.

Πίνακας 5-7: Μέτρηση Ασβεστίτη των δειγμάτων διατομικής γης.

Sample	Ασβεστίτης (%)
Draw	7.32%
Draw_550	7.76%
D_HCl	-
D_HCl_550	-
D_H2SO4	-
D_H2SO4_550	-
D_HCl_NaOH	-
D_HCl_NaOH_550	-

Sample	Ασβεστίτης (%)
D_H2SO4_NaOH	-
D_H2SO4_NaOH_550	-

Τα αποτελέσματα δείχνουν ένα σημαντικό ποσοστό ανθρακικών πετρωμάτων της τάξης του 7.5 % για την φυσική, ακατέργαστη και θερμικά τροποποιημένη διατομική γη. Ωστόσο, φαίνεται ότι με την χημική επεξεργασία επιτεύχθηκε η πλήρης απομάκρυνσή τους από την μάζα του προσροφητικού υλικού.

5.2.9 Προσδιορισμός φυσικής υγρασίας

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

5.2.10 Προσδιορισμός μεγέθους σωματιδίων διατομικής γης

Σύμφωνα με τον προμηθευτή το 95.5% των σωματιδίων της διατομικής γης έχει διάμετρο μικρότερη από 45μm.

5.3 Πειραματική διαδικασία

Τα δείγματα της διατομικής γης (D_{raw} , $D_{raw-550}$, D_{HCl} , $D_{HCl-550}$, $D_{H_2SO_4}$, $D_{H_2SO_4-550}$, $D_{HCl-NaOH}$, $D_{HCl-NaOH-550}$, $D_{H_2SO_4-NaOH}$, $D_{H_2SO_4-NaOH-550}$) εξετάστηκαν ως προς την ικανότητα απομάκρυνσης BTEX, MtBE και TAME από υδατικά διαλύματα μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου.

Η πειραματική διαδικασία χωρίστηκε σε τέσσερις κατηγορίες πειραμάτων:

- πειράματα κινητικής της προσρόφησης,
- πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης,
- πειράματα διερεύνησης επίδρασης μήτρας στην προσρόφηση,
- πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης.

Σε όλες τις κατηγορίες πειραμάτων επιλέχθηκε αρχική συγκέντρωση 5ppm ή 5mg/l για κάθε έναν από τους εξεταζόμενους ρύπους.

5.3.1 Παρασκευή υδατικών διαλυμάτων

Για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων, μικροποσότητες της τάξης των μL των καθαρών ουσιών (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes, MtBE και TAME) διαλύονταν αρχικά σε 10 mL μεθανόλης (η μεθανόλη είναι ένας οργανικός διαλύτης και βοηθάει στην διάλυση των οργανικών χημικών ουσιών στα υδατικά διαλύματα). Η συλλογή των επιθυμητών ποσοτήτων των καθαρών

ουσιών και η μεταφορά τους στην ογκομετρική φιάλη των 10mL γινόταν με τη βοήθεια μικροσυριγγών. Στην συνέχεια ποσότητες της τάξης των mL του διαλύματος μεθανόλη-οργανικοί ρύποι συλλέγονταν και μεταφέρονταν με την βοήθεια μικροσυριγγών σε καθορισμένο όγκο νερού (διαλύτης) για την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων.



Εικόνα 5-8: Μικροσύριγγες και μαγνητάκι ανάδευσης που χρησιμοποιήθηκαν στα πλαίσια της πειραματικής διαδικασίας.

Στο σημείο αυτό αξίζει να σημειωθεί ότι οι ρύποι που χρησιμοποιήθηκαν ανήκουν στην κατηγορία των πτητικών υδρογονανθράκων και ως εκ τούτου μικρές ποσότητες αυτών εξατμίζονται κατά την παρασκευή των υδατικών διαλυμάτων. Έτσι, πρακτικά ήταν δύσκολο να επιτευχθούν σταθερές συγκεντρώσεις των 5ppm για BTEX, MtBE και TAME σε όλα τα πειράματα.

Συνολικά έγινε χρήση τριών υδατικών μητρών: υπερκάθαρου νερού, νερού λίμνης και νερού θαλάσσης. Το νερό λίμνης λήφθηκε από την λίμνη της Αγιάς (Εικόνα 5-9), ενώ το νερό θαλάσσης από την περιοχή του Καλαθά (Εικόνα 5-10).



Εικόνα 5-9: Αεροφωτογραφία της λίμνης Αγιάς - Σημείο δειγματοληψίας.



Εικόνα 5-10: Αεροφωτογραφία παραλίας Καλαθά - Σημείο δειγματοληψίας.

Με στόχο τον προσδιορισμό των ποιοτικών χαρακτηριστικών των υδάτων πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις φυσικοχημικών χαρακτηριστικών και αναλύσεις επιλεγμένων πτητικών οργανικών συστατικών. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στους πίνακες, που ακολουθούν (Πίνακας 5-9 και Πίνακας 5-10)

Πίνακας 5-9: Μετρήσεις φυσικοχημικών χαρακτηριστικών υδάτων.

	Λίμνη Αγίας		Παραλία Καλαθά	
	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2
PH	7.74	7.76	8.12	8.06
DO (mg/l)	8.57	-	7.92	-
Αγωγιμότητα (μs/cm)	588	442	56.1×10^3	57.4×10^3
Redox (mV)	175	240	170	168
CSB (mg/l)	222	92	2911	2192
P (mg/l)	< 0.05	0.09	< 0.05	< 0.05
Cl ⁻ (mg/l)	20	14	22900	35000
NH ₄ ⁺ (mg/l)	< 2	< 2	< 2	2.1
NO ₂ ⁻ (mg/l)	0.015	< 0.010	< 0.01	< 0.01
NO ₃ ⁻ (mg/l)	< 0.5	< 0.5	< 0.5	< 0.5
SO ₄ ⁻² (mg/l)	< 5	215	3450	3200

Πίνακας 5-10: Αναλύσεις επιλεγμένων πτητικών οργανικών συστατικών των υδάτων (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

	Λίμνη Αγίας		Παραλία Καλαθά	
	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2	Μέτρηση 1	Μέτρηση 2
MTBE	< 0.05	< 0.05	< 0.05	< 0.05

	Λίμνη Αγίας		Παραλία Καλαθά	
BENZENE	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
TAME	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
TOLUENE-d8	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
TOLUENE	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
ETHYLBENZENE	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
m-,p-XYLENE	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05
o-XYLENE	<0.05	<0.05	<0.05	<0.05

5.3.2 Πειράματα κινητικής της προσρόφησης

Σκοπός των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης ήταν να καθοριστεί ο χρόνος που απαιτείται για να επέλθει ισορροπία, να γίνει μια πρώτη εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας της διατομικής γης και να προσδιοριστεί το κινητικό μοντέλο (ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και intraparticle μοντέλο διάχυσης), που προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά μας δεδομένα.

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν δεκαοχτώ πειράματα κινητικής της προσρόφησης, δύο για κάθε ένα από τα δείγματα διατομικής γης (D_{raw} , D_{HCl} , $D_{\text{HCl-550}}$, $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$, $D_{\text{H}_2\text{SO}_4-550}$, $D_{\text{HCl-NaOH}}$, $D_{\text{HCl-NaOH-550}}$, $D_{\text{H}_2\text{SO}_4-\text{NaOH}}$, $D_{\text{H}_2\text{SO}_4-\text{NaOH-550}}$). Σε κάθε πείραμα κρατήθηκαν σταθερά: η μάζα του προσροφητικού υλικού, ο όγκος του διαλύματος, η θερμοκρασία (20°C) και η αρχική συγκέντρωση των ρύπων.

Η προσρόφηση λάμβανε χώρα σε μπουκαλάκια συνολικής χωρητικότητας 40ml. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε διατομική γη μάζας 2gr και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Τα μπουκάλια αφού γέμισαν μέχρι το χείλος με υδατικό διάλυμα υπερκάθαρου νερού όλων των ρύπων (BTX, MtBE και TAME), κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά καπάκια τους και τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες, μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20°C, όπου παρέμειναν για καθορισμένα χρονικά διαστήματα, από 1 έως 48 ώρες.

5.3.3 Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης

Σκοπός των πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης ήταν να καθοριστεί η καλύτερη δυνατή δόση του προσροφητικού υλικού που απαιτείται για την απομάκρυνση των ρύπων από το υδατικό διάλυμα, να υπολογιστεί η μέγιστη ποσότητα που μπορεί να προσροφηθεί ανά gr διατομικής γης και να προσδιοριστεί το μοντέλο ισόθερμης της προσρόφησης (Freundlich, Langmuir και Γραμμική ισόθερμη) που προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά μας δεδομένα.

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης, δύο για κάθε ένα από τα δείγματα διατομικής γης D_{HCl} και $D_{\text{H}_2\text{SO}_4}$. Σε κάθε πείραμα κρατήθηκαν σταθερά: ο χρόνος ανάδευσης, ο όγκος του διαλύματος, η θερμοκρασία (20°C) και η αρχική συγκέντρωση των ρύπων.

Η προσρόφηση λάμβανε χώρα σε μπουκαλάκια συνολικής χωρητικότητας 40ml. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε διατομική γη μάζας από 0 έως 5.5 gr και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Τα μπουκάλια αφού γέμισαν μέχρι το χείλος με υδατικό διάλυμα υπερκάθαρου νερού όλων των ρύπων (BTEx, MtBE και TAME), κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά καπάκια τους και τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες, μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20°C, όπου παρέμειναν για καθορισμένο χρονικό διάστημα 24 ωρών.

5.3.4 Πειράματα διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση

Δεδομένου ότι σε όλα τα πειράματα χρησιμοποιήθηκε υπερκάθαρο νερό, θεωρήθηκε σημαντικό να διερευνηθούν οι επιδράσεις, που θα είχε η χρήση μιας διαφορετικής υδατικής μήτρας, στην απόδοση της διεργασίας της προσρόφησης.

Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν έξι πειράματα, δύο για κάθε μια από τις πειραματικές συνθήκες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-11, που ακολουθεί.

Πίνακας 5-11: Συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα διερεύνησης επίδρασης μήτρας στην προσρόφηση (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

α/α	Προσροφητικό	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME	Υδατική μήτρα
1	D _{HCl}	5	5	5	5	5	5	5	Υπερκάθαρο
2	D _{HCl}	5	5	5	5	5	5	5	Νερό λίμνης
3	D _{HCl}	5	5	5	5	5	5	5	Νερό θαλάσσης

Σε κάθε πείραμα κρατήθηκαν σταθερά: ο χρόνος ανάδευσης, η μάζα του προσροφητικού υλικού, ο όγκος του διαλύματος και η θερμοκρασία (20°C).

Η προσρόφηση λάμβανε χώρα σε μπουκαλάκια συνολικής χωρητικότητας 40ml. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε διατομική γη μάζας 2 gr και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Τα μπουκάλια αφού γέμισαν μέχρι το χείλος με το υδατικό διάλυμα, κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά καπάκια τους και τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες, μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20°C, όπου παρέμειναν για καθορισμένα χρονικά διαστήματα, από 1 έως 48 ώρες.

5.3.5 Πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης

Κατά την εφαρμογή τεχνικών προσρόφησης σε υγρά απόβλητα συνήθως λαμβάνει χώρα προσρόφηση μιγμάτων οργανικών ενώσεων. Τυπικά, παρουσιάζεται μείωση στη χωρητικότητα προσρόφησης για οποιαδήποτε ένωση σε διάλυμα πολλών συστατικών, αλλά η ολική χωρητικότητα προσρόφησης του προσροφητικού μέσου μπορεί να είναι μεγαλύτερη από την χωρητικότητα προσρόφησης για μία ένωση. Η έκταση του ανταγωνισμού σχετίζεται με το μέγεθος των μορίων που προσροφούνται, τη συγγένεια προσρόφησης και τις ανοιγμένες συγκεντρώσεις τους.

Σκοπός των πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης είναι να προσδιοριστεί ο βαθμός παρεμπόδισης της προσρόφησης των ρύπων, λόγω παρουσίας ανταγωνιστικών ενώσεων. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκαν συνολικά οχτώ πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης, δύο για κάθε μια από τις πειραματικές συνθήκες που παρουσιάζονται στον Πίνακα 5-12, που ακολουθεί.

Πίνακας 5-12: Συνθήκες κάτω από τις οποίες πραγματοποιήθηκαν τα πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

a/a	Προσροφητικό	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME	Υδατική μήτρα
1	D _{HCl}	5	5	5	5	5	-	-	Νερό λίμνης
2	D _{HCl}	-	-	-	-	-	5	5	Νερό λίμνης
3	D _{HCl}	5	5	5	5	5	-	-	Νερό θαλάσσης
4	D _{HCl}	-	-	-	-	-	5	5	Νερό θαλάσσης

Σε κάθε πείραμα κρατήθηκαν σταθερά: ο χρόνος ανάδευσης, η μάζα του προσροφητικού υλικού, ο όγκος του διαλύματος και η θερμοκρασία (20°C).

Η προσρόφηση λάμβανε χώρα σε μπουκαλάκια συνολικής χωρητικότητας 40ml. Σε κάθε ένα από αυτά τοποθετήθηκε διατομική γη μάζας 2 gr και ένα μαγνητάκι ανάδευσης. Τα μπουκάλια αφού γέμισαν μέχρι το χείλος με το υδατικό διάλυμα, κλείστηκαν ερμητικά με τα ειδικά καπάκια τους και τοποθετήθηκαν σε μαγνητικούς αναδευτήρες, μέσα σε θερμοστατικό θάλαμο στους 20°C, όπου παρέμειναν για καθορισμένα χρονικά διαστήματα, από 1 έως 12 ώρες.

5.3.6 Δειγματοληψία

Μετά το πέρας του χρόνου ανάδευσης, τα δείγματα απομακρύνονταν από τους μαγνητικούς αναδευτήρες και αφήνονταν σε ηρεμία για περίπου 5 λεπτά, ώστε να καθιζάνει το στερεό υλικό. Με τη βοήθεια σύριγγας λαμβανόταν δείγμα από την υπερκείμενη υγρή φάση και ακολουθούσε διήθησή του με χρήση φίλτρου 0.45μm. Ποσότητα της τάξης των 2 ml του διηθήματος φυλάσσονταν σε ειδικά δειγματοληπτικά φιαλίδια. Τα δειγματοληπτικά φιαλίδια, αφού γέμιζαν πλήρως, κλείνονταν αεροστεγώς και φυλάσσονταν σε ψυγείο μέχρι την ανάλυσή τους.

5.3.7 Χημική ανάλυση

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

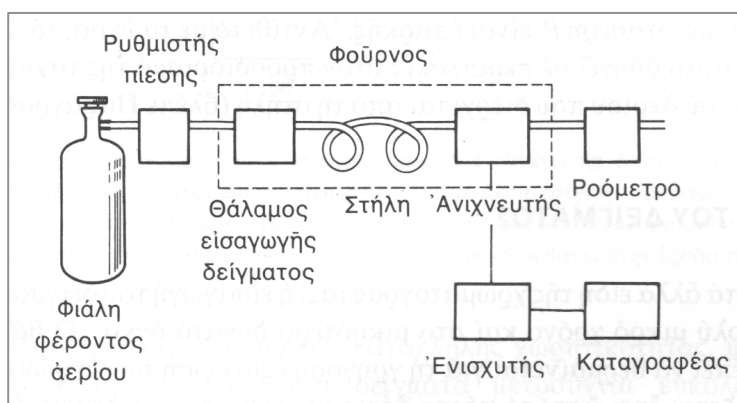


Εικόνα 5-11: Αέριος Χρωματογράφος (GCMS-QP2010 Plus).

Αρχή αέριας χρωματογραφίας

Η χρωματογραφία είναι μια τεχνική διαχωρισμού μειγμάτων. Ο διαχωρισμός στηρίζεται στις διαφορετικές κατανομές των συστατικών ενός μείγματος μεταξύ δυο φάσεων. Η μια φάση παραμένει σταθερή στο σύστημα και λέγεται ακίνητη φάση, ενώ η άλλη λέγεται κινητή φάση και διέρχεται μέσα ή επάνω από την επιφάνεια της σταθερής φάσης. Η κινητή φάση προκαλεί μετατόπιση των συστατικών ενός μείγματος σε διάφορες θέσεις μέσα στην χρωματογραφική στήλη, με αποτέλεσμα το διαχωρισμό τους. Στην αέρια χρωματογραφία η κινητή φάση αποτελείται από ένα χημικά αδρανές αέριο (R.L.Pecsok et al., 1980).

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



Εικόνα 5-12: Βασικά χαρακτηριστικά ενός αερίου χρωματογράφου (R.L.Pecsok et al., 1980).

Το φρέον αέριο περιέχεται σε χαλύβδινους κυλίνδρους με μεγάλη πίεση και παρέχεται στην συσκευή με έναν ή περισσότερους ρυθμιστές πίεσης, που ρυθμίζουν την ταχύτητα ροής. Το δείγμα εισάγεται σε έναν θερμαινόμενο θάλαμο με μια σύριγγα που τρυπάει μια ειδική βαλβίδα. Τα φρέον αέριο μεταφέρει τα συστατικά του δείγματος μέσα στη στήλη όπου διαχωρίζονται το ένα μετά το άλλο και διέρχονται από τον ανιχνευτή, που στέλνει ένα σήμα στον καταγραφέα. Η στήλη, το σύστημα εισαγωγής του δείγματος και ο ανιχνευτής βρίσκονται μέσα σε ένα θερμοστατούμενο φούρνο, αν και τα δύο τελευταία μπορούν να θερμανθούν ξεχωριστά.

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

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

Οι γεμισμένες στήλες κατασκευάζονται ευκολότερα, είναι φθηνότερες, έχουν μεγάλη χωρητικότητα, μεγάλο χρόνο ζωής και είναι κατάλληλες για τους πιο δύσκολους διαχωρισμούς. Έχουν συνήθως μήκος 1 έως 20 m και διάμετρο 3 έως 10mm. Είναι κατασκευασμένες από γυαλί, μέταλλο (ανοξείδωτο, χαλκό, αλουμίνιο) ή Teflon και γεμισμένες με πληρωτικό υλικό (ζεόλιθο, διατομική γη, silica gel, αλουμίνα, ενεργό άνθρακα κτλ.) Τα όργανα που χρησιμοποιούν την κατηγορία αυτή των στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας-στερεάς φάσης (GSC).

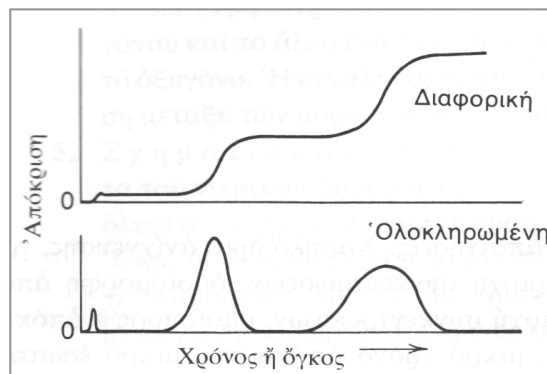
Οι τριχοειδείς στήλες έχουν μήκος 10 έως 50 m και διάμετρο 0,2 έως 1,2mm. Οι στήλες αυτές έχουν καλυμμένη την εσωτερική τους επιφάνεια με στοιβάδα υγρού που έχει διαλυτικές ή πολικές ιδιότητες και ως εκ τούτου τα όργανα που χρησιμοποιούν την κατηγορία αυτή των στηλών ονομάζονται χρωματογράφοι αέριας-υγρής φάσης (GLC).

Όλοι οι διαχωρισμοί που γίνονται μέσα στη στήλη πρέπει οπωσδήποτε να ανιχνευθούν και να καταγραφούν. Όλα τα συστατικά του δείγματος έχουν μικρή συγκέντρωση στο φέρον αέριο. Ακόμα, οι ουσίες που δίνουν οξείες κορυφές έκλουσης διέρχονται από τον ανιχνευτή σε χρόνο λιγότερο από ένα δευτερόλεπτο, ενώ άλλες κορυφές έκλουσης εμφανίζονται μετά από ώρες και είναι τόσο μικρές, ώστε μόλις διακρίνονται πάνω από τη γραμμή βάση. Οπωσδήποτε, ο ανιχνευτής πρέπει να αγνοεί το μεγάλο ποσό του φέροντος αερίου και να ανιχνεύει και τα μικρά ίχνη κάθε συστατικού που περιέχεται στο φέρον αέριο.

Η επιλογή του ανιχνευτή πρέπει να είναι πολύ προσεκτική και να βασίζεται σε κριτήρια όπως η ειδική εφαρμογή του στο συγκεκριμένο πρόβλημα, η ευελιξία του, η ακρίβειά του, η εύκολη επισκευή του και το κόστος του.

Οι σπουδαιότεροι από τους ανιχνευτές που χρησιμοποιούνται σήμερα είναι οι διαφορικοί ανιχνευτές, που μετρούν στιγμιαίες συγκεντρώσεις ή στιγμιαίες ταχύτητες εμφάνισης των συστατικών και οι ολοκληρωμένοι ανιχνευτές, που αθροίζουν τα στιγμιαία σήματα και δίνουν το

ολικό ποσό που έχει μετρηθεί μέχρι μια ορισμένη στιγμή. Τα σήματα των διαφορικών ανιχνευτών ολοκληρώνονται στην ποσοτική ανάλυση, ενώ τα σήματα των ολοκληρωμένων ανιχνευτών διαφορίζονται για να διευκολύνουν την ποιοτική ανάλυση (κάθε σήμα μπορεί να παραχθεί από το άλλο).



Γράφημα 5-5: Διαφορική και ολοκληρωμένη απόκριση για το ίδιο χρωματογράφημα (R.L.Pecsok et al., 1980).

Από τους πιο συχνά χρησιμοποιούμενους ανιχνευτές είναι ο Ανιχνευτής Θερμικής Αγωγιμότητας (TCD), ο Ανιχνευτής Ιονισμού Φλόγας (FID), ο Ανιχνευτής Δέσμευσης Ηλεκτρονίων (ECD), ο Ανιχνευτής Φωτοϊονισμού (PID) και ο Ανιχνευτή Φασματομετρίας Μαζών (MS) που είναι ο πλέον δημοφιλής όσον αφορά την ανίχνευση και τον προσδιορισμό οργανικών ουσιών.

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

Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME)

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

Η τεχνική SPME αποτελείται από δύο στάδια: στο πρώτο στάδιο γίνεται διαχωρισμός των προς ανάλυση συστατικών μεταξύ του επικαλυπτικού στρώματος και της μήτρας του δείγματος. Μια ίνα, η οποία περιέχεται σε βελόνα μιας σύριγγας βυθίζεται είτε στη μήτρα του δείγματος είτε εκτίθεται στο κενό πάνω από το υδατικό δείγμα. Τα διαλυμένα συστατικά χωρίζονται ανάμεσα στο δείγμα και την ίνα. Αφού επέλθει ισορροπία η ίνα αποσύρεται μέσα στη βελόνα για αποθήκευση των

συστατικών πριν την ανάλυση. Κατά το δεύτερο στάδιο πραγματοποιείται η εκρόφηση του συγκεντρωμένου εκχυλίσματος στο ακολουθούμενο αναλυτικό όργανο GC. Στον αέριο χρωματογράφο (GC) η ίνα ενώ βρίσκεται μέσα στη βελόνα, εισάγεται απευθείας στον εισαγωγέα του χρωματογράφου και εξέρχεται από αυτήν όταν η βελόνα τρυπήσει το septum του εισαγωγέα.

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

Ανάλυση δειγμάτων στο GC-MS.

Η διαδικασία που ακολουθήθηκε στα πλαίσια της παρούσας εργασίας έχει ως εξής:

Προετοιμασία δείγματος για ανάλυση BTEX-MtBE-TAME

- Ζύγιση 3gr χλωριούχου νατρίου (NaCl).
- Μεταφορά τους σε δοχείο 22ml.

- Ξέπλυμα κωνικής φιάλης 10ml με υπερκάθαρο νερό.
- Πλήρωση κωνικής φιάλης 10ml με υπερκάθαρο νερό λίγο πριν την χαραγή.
- Προσθήκη 10μL δείγματος – Ανάδευση 3 φορές (αραίωση 1:1000).
- Προσθήκη 5μL εσωτερικού προτύπου (Toluene-d8 – 20ppm) – Ανάδευση 3 φορές.
- Συμπλήρωση κωνικής φιάλης με υπερκάθαρο νερό έως την χαραγή – Ανάδευση.
- Μεταφορά περιεχομένου κωνικής φιάλης στο δοχείο των 22ml.

Μικροεκχύλιση στερεής φάσης (SPME) και ανάλυση δειγμάτων στο GC-MS

- Έλεγχος θερμοκρασίας νερού (~20°C)
- Επιλογή μέγιστων στροφών ανάδευσης (1400).
- Τοποθέτηση δοχείου δείγματος (22ml) στον μαγνητικό αναδευτήρα για 1 min, προκειμένου να διαλυθεί το χλωριούχο νάτριο.

- Εισαγωγή ίνας στο δοχείο (22ml) για 19 min.
- Εισαγωγή ίνας στο GC. Παραμονή για 2 min.

Η λήψη και η επεξεργασία των χρωματογραφημάτων έγιναν με την βοήθεια ειδικού λογισμικού, σε ηλεκτρονικό υπολογιστή, που ήταν συνδεδεμένος με τον ανιχνευτή φασματομετρίας μαζών (MS).

Οι παράμετροι λειτουργίας του αέριου χρωματογράφου (GC-MS) ήταν οι εξής:

- Θερμοκρασία εισαγωγέα: 230 °C
- Θερμοκρασία πηγής ιόντων: 200 °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 της ίνας στον εισαγωγέα: 2 min

6 Αποτελέσματα

Σε αυτό το κεφάλαιο παρουσιάζονται αναλυτικά τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης, ισορροπίας της προσρόφησης και ανταγωνιστικής προσρόφησης. Τα πειραματικά δεδομένα αφού επεξεργάστηκαν κατάλληλα, παρατίθενται μέσα από ένα σύνολο πινάκων και γραφημάτων. Με τον τρόπο αυτό δίνεται μια ξεκάθαρη εικόνα τόσο της προσροφητικής ικανότητας της διατομικής γης (φυσικής και τροποποιημένης) όσο και της αποτελεσματικότητας της χημικής επεξεργασίας.

6.1 Αποτελέσματα κινητικής της προσρόφησης

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν δεκαοχτώ πειράματα κινητικής της προσρόφησης, δύο για κάθε ένα από τα δείγματα διατομικής γης (D_{raw} , D_{HCl} , $D_{HCl-550}$, $D_{H_2SO_4}$, $D_{H_2SO_4-550}$, $D_{HCl-NaOH}$, $D_{HCl-NaOH-550}$, $D_{H_2SO_4-NaOH}$, $D_{H_2SO_4-NaOH-550}$). Σε κάθε πείραμα διατηρήθηκαν σταθερά:

- η μάζα του προσροφητικού υλικού (2gr),
- ο όγκος του διαλύματος (40ml),
- η θερμοκρασία (20°C),
- η αρχική συγκέντρωση των ρύπων (5ppm)

και μεταβάλλονταν ο χρόνος επεξεργασίας (από 1 έως 48 ώρες). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα υποκεφάλαια που ακολουθούν.

6.1.1 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα D_{raw}

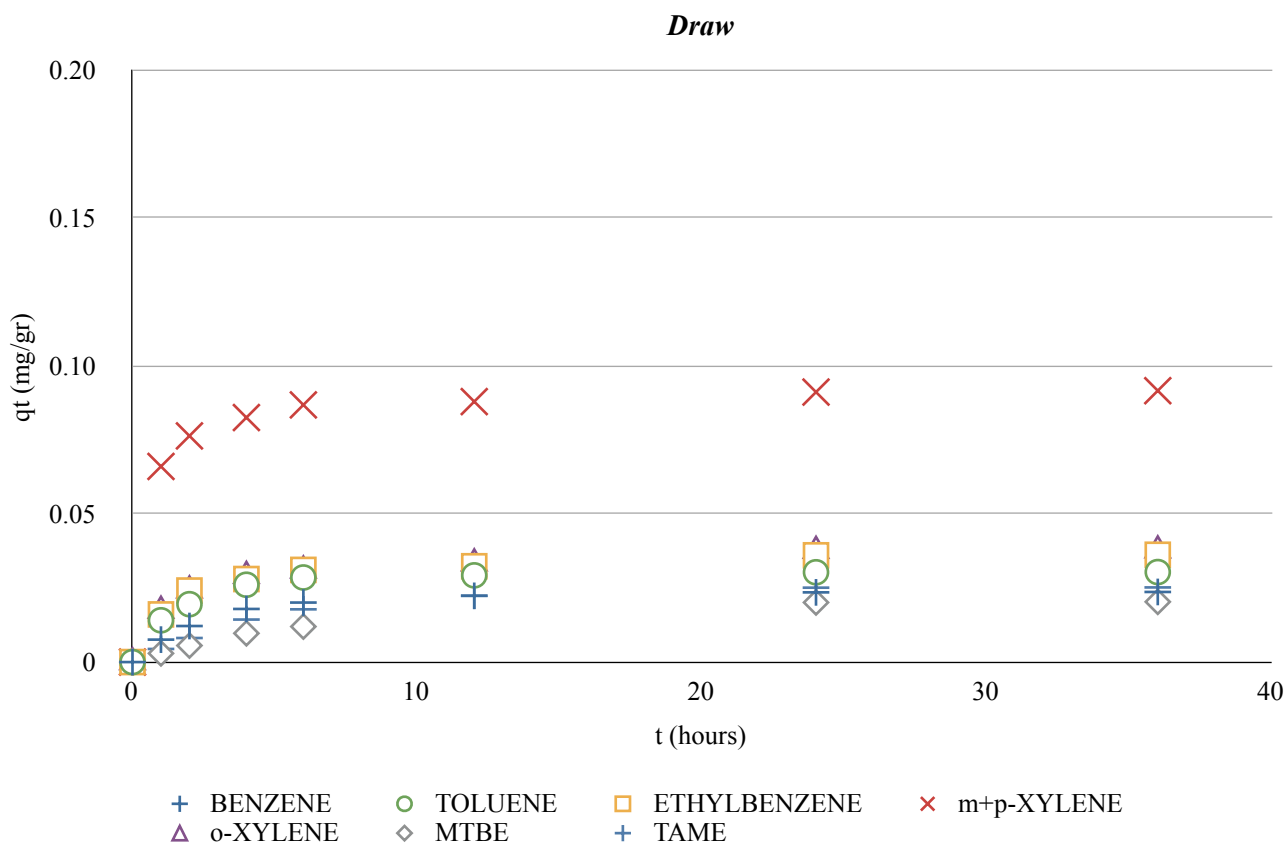
Στον Πίνακα 6-1, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για το δείγμα D_{raw} .

Πίνακας 6-1: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα D_{raw} (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	4.4280	4.1510	3.8750	9.3000	4.5460	7.3735	4.9900
1	4.0070	3.4170	3.0980	5.9810	3.6620	7.2190	4.7800
2	3.7840	3.1490	2.6730	5.4820	3.3630	7.0650	4.5890
4	3.5440	2.8630	2.5050	5.2050	3.0540	6.9030	4.2630
6	3.4180	2.6990	2.3850	4.9670	2.9810	6.7600	4.0940
12	3.2850	2.6620	2.3070	4.8890	2.8600		3.8610
24	3.2170	2.6090	2.1100	4.7020	2.6970	6.3920	3.7520

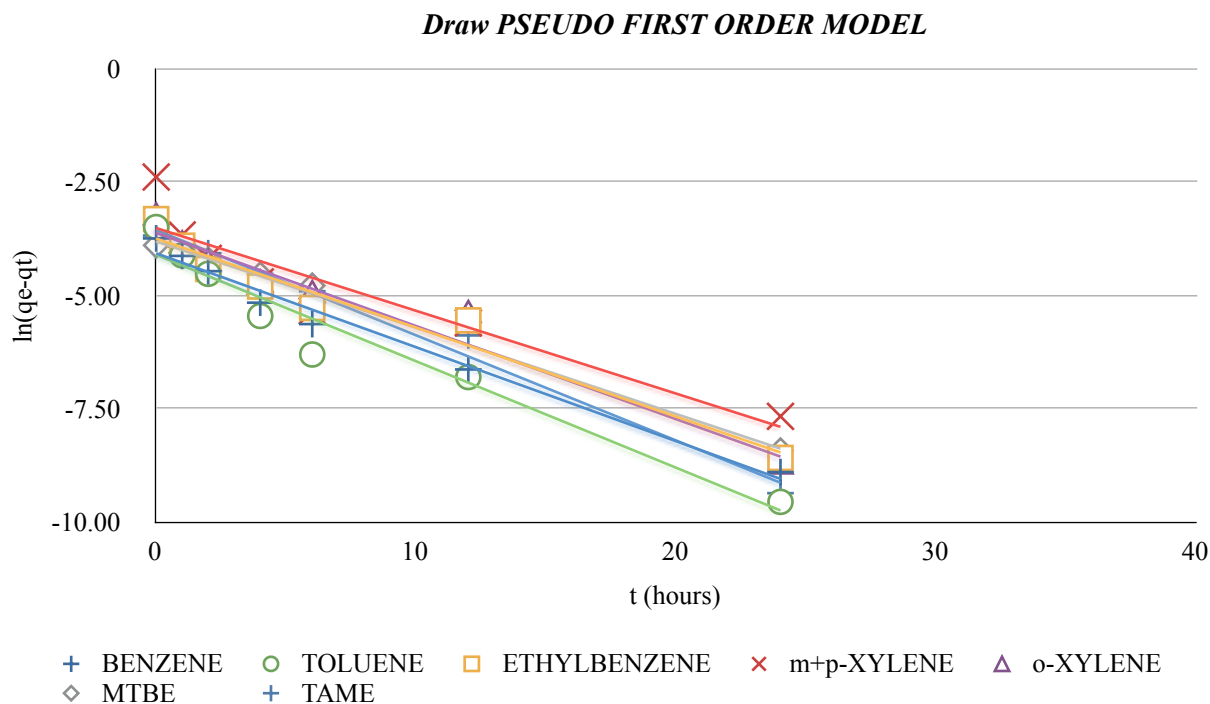
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
36	3.2090	2.6080	2.0970	4.6740	2.6890	6.3780	3.7480
Πείραμα II							
0	4.8149	4.8026	4.9613	9.8756	4.9785	6.1548	5.1249
1	4.4778	4.1254	4.1290	6.5875	4.1256	6.0154	4.8921
2	4.2410	3.8495	3.7473	6.0548	3.7388	5.9045	4.7129
4	3.9048	3.4787	3.5265	5.7121	3.5574	5.6541	4.4159
6	3.8147	3.3975	3.3379	5.5226	3.4487	5.5689	4.2394
12	3.7215	3.3628	3.2932	5.4894	3.3286		4.0115
24	3.6715	3.3115	3.1205	5.3548	3.0690	5.1229	3.8502
36	3.6658	3.3054	3.1148	5.3360	3.0615	5.1149	3.8456

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-1, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

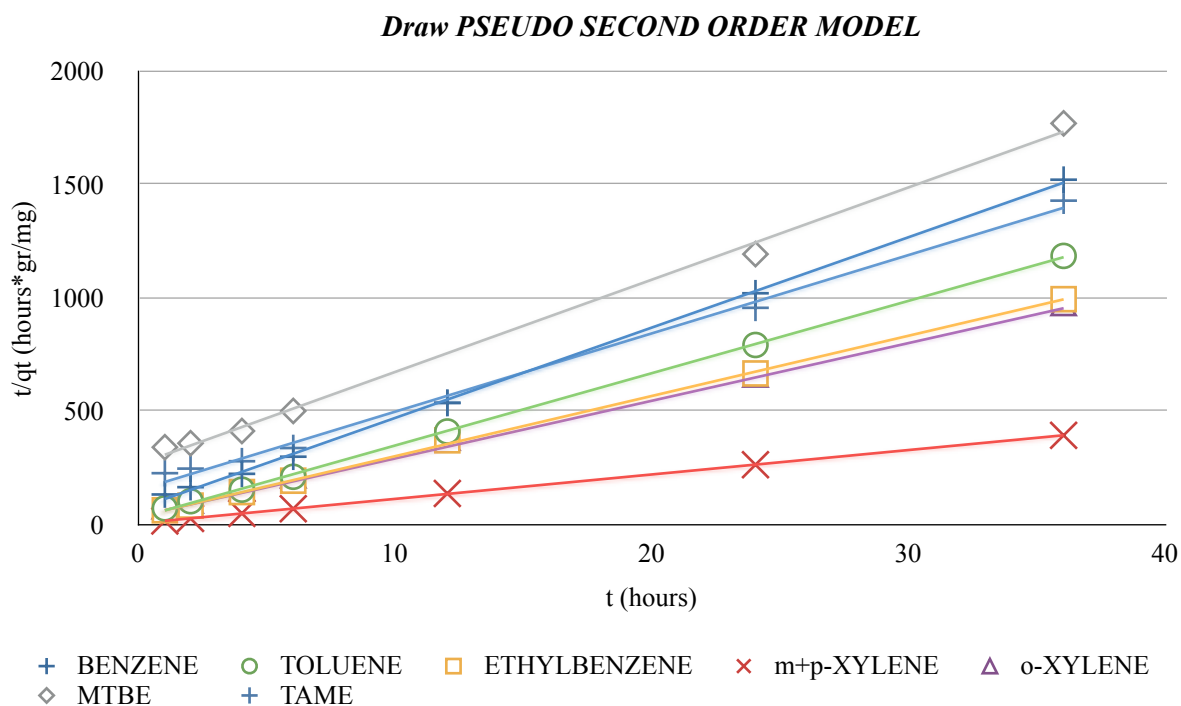


Γράφημα 6-1: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα D_{raw} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{raw}).

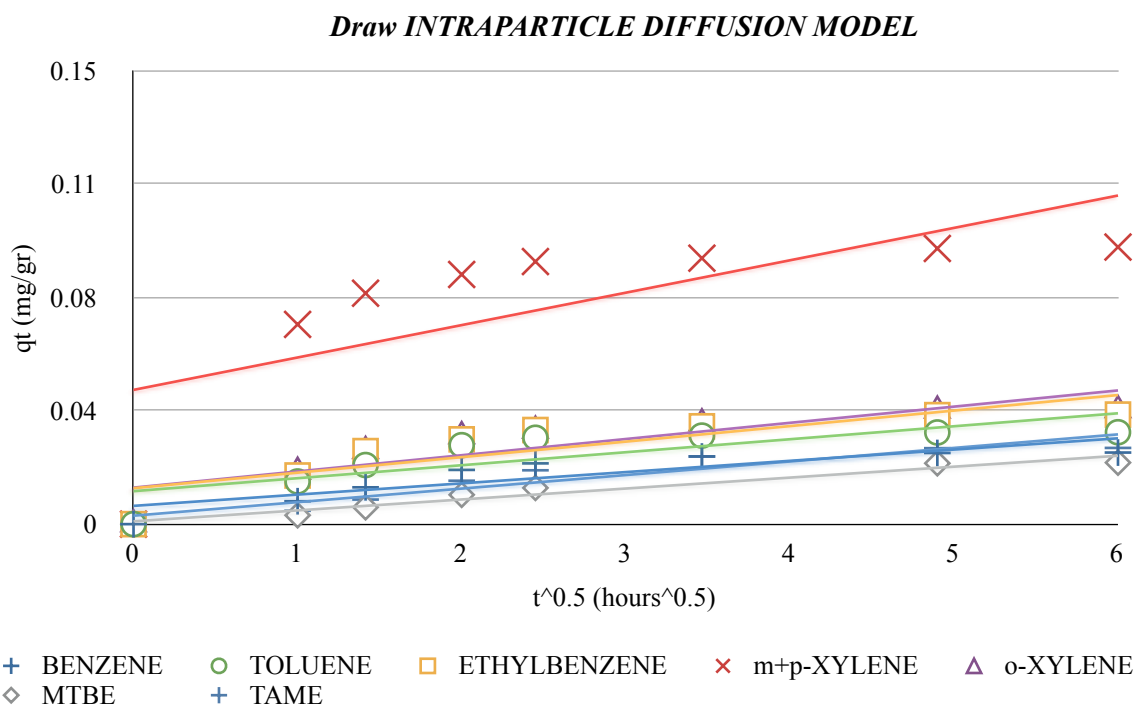
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-2 έως 6-4, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-2: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα D_{raw} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{raw}).



Γράφημα 6-3: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα D_{raw} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{raw}).



Γράφημα 6-4: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα D_{raw} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{raw}).

6.1.2 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα D_{HCl}

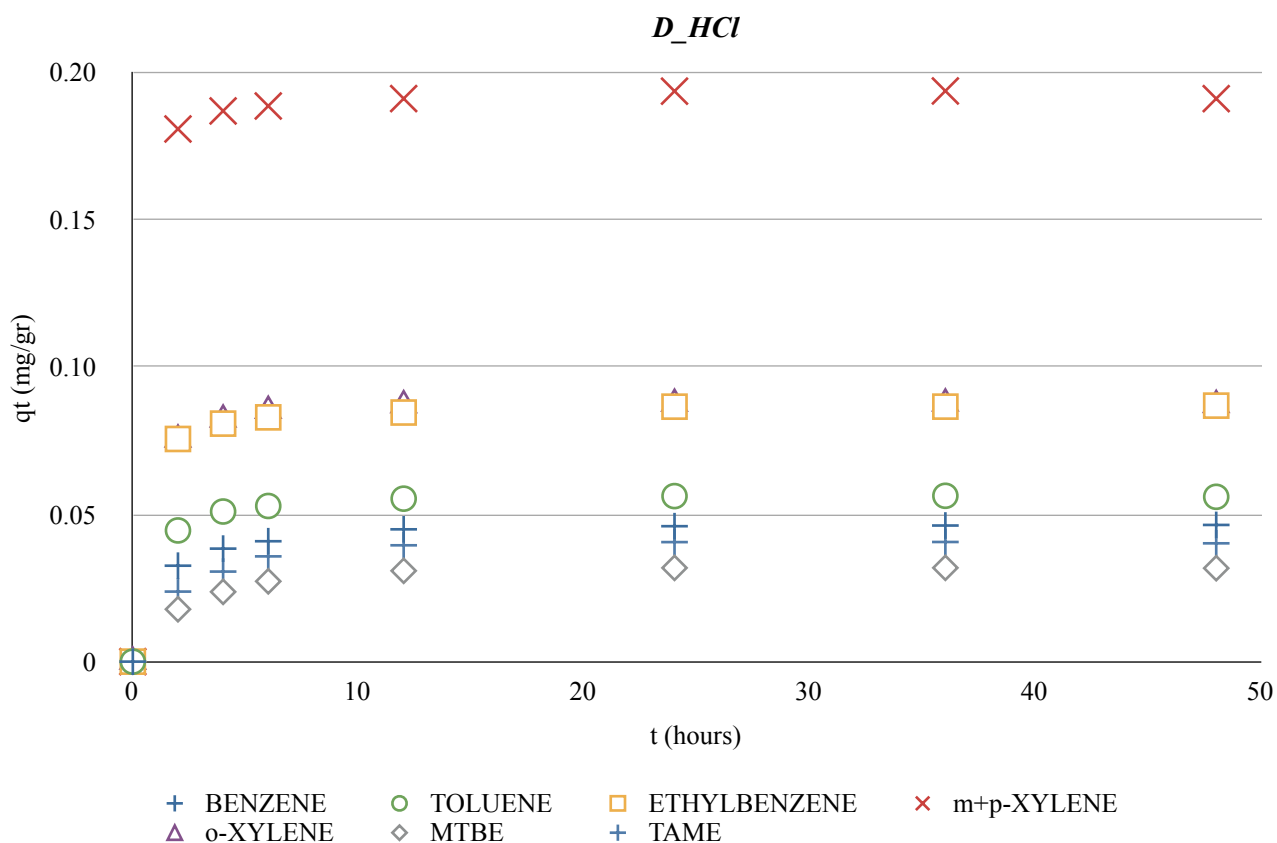
Στον Πίνακα 6-2, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για το δείγμα D_{HCl} .

Πίνακας 6-2: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα D_{HCl} (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	5.8087	5.6660	6.1540	13.7010	5.9290	8.8310	7.3130
2	4.1750	3.4504	2.2360	4.7840	2.1290	7.9420	6.1350
4	3.8700	3.1590	2.1390	4.5050	1.7930	7.6695	5.7810
6	3.7640	3.0796	2.0010	4.4010	1.7004	7.5060	5.5500
12	3.5540	2.9400	1.9130	4.2720	1.6200	7.3340	5.4040
24	3.5070	2.8760	1.8122	4.1600	1.5779	7.2511	5.3080
36	3.4950	2.8737	1.8120	4.1598	1.5760	7.2500	5.3069
48	3.4900	2.8701	1.8115	4.1509	1.5740	7.2460	5.3060
Πείραμα II							
0	5.7930	5.9010	6.1210	14.2640	5.5840	8.8450	7.3600
2	4.1720	3.6660	2.4850	5.1100	1.8480	7.9570	6.1620
4	3.8980	3.3150	2.0610	4.7770	1.5050	7.6385	5.8370
6	3.7530	3.2064	1.9870	4.7130	1.3005	7.4450	5.5520

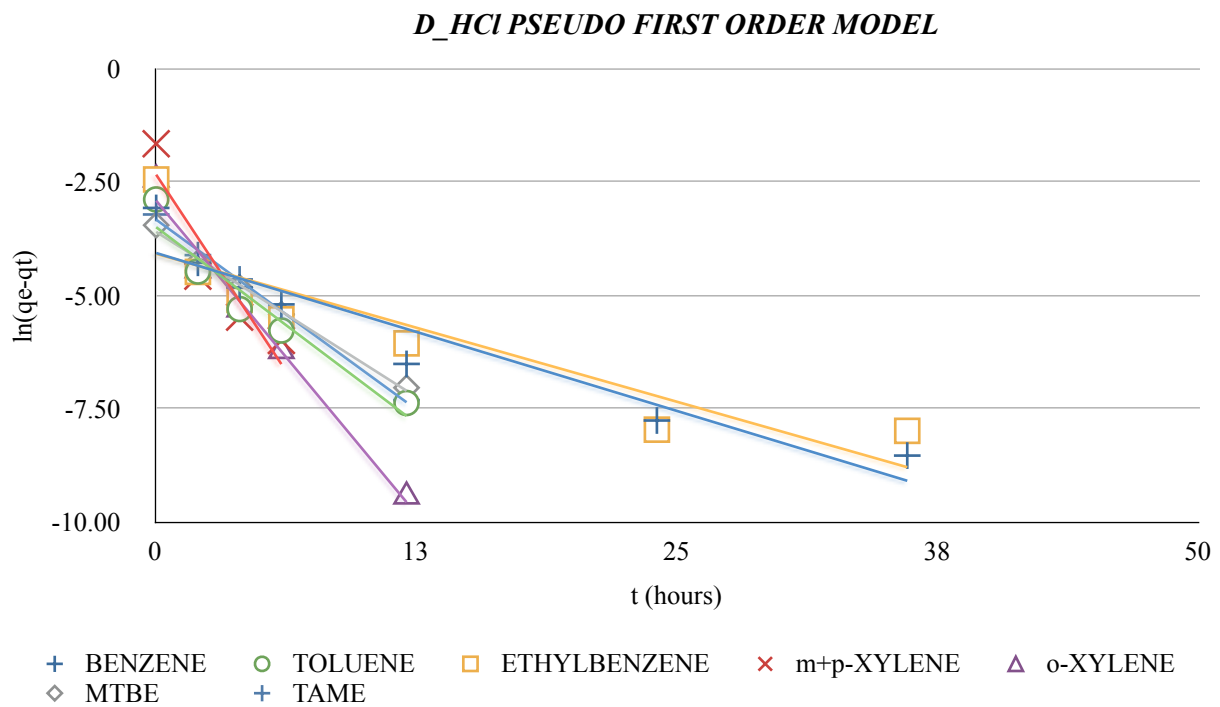
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
12	3.5590	3.0980	1.9110	4.5910	1.1910	7.2600	5.3220
24	3.5000	3.0750	1.8127	4.4510	1.1831	7.2438	5.3100
36	3.4890	3.0672	1.8120	4.4440	1.1770	7.2430	5.3070

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-5, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

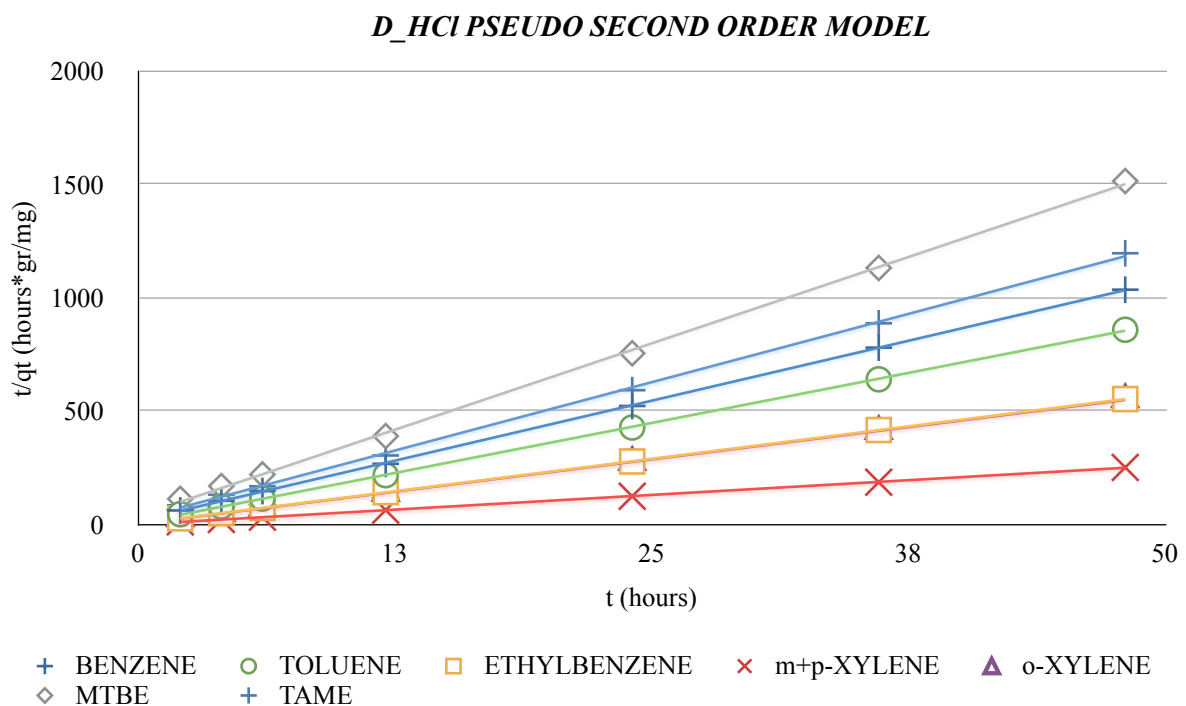


Γράφημα 6-5: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα D_{HCl} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl}).

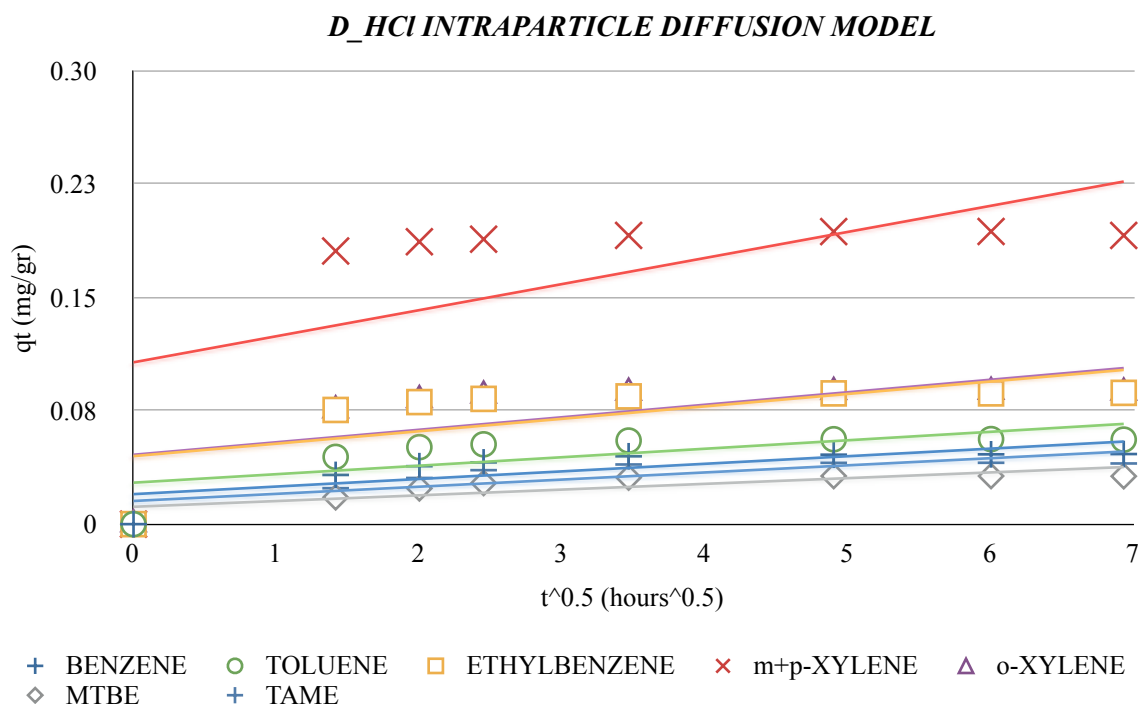
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-6 έως 6-8, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-6: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα D_{HCl} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl}).



Γράφημα 6-7: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα D_{HCl} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl}).



Γράφημα 6-8: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα D_{HCl} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl}).

6.1.3 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα D_{HCl_550}

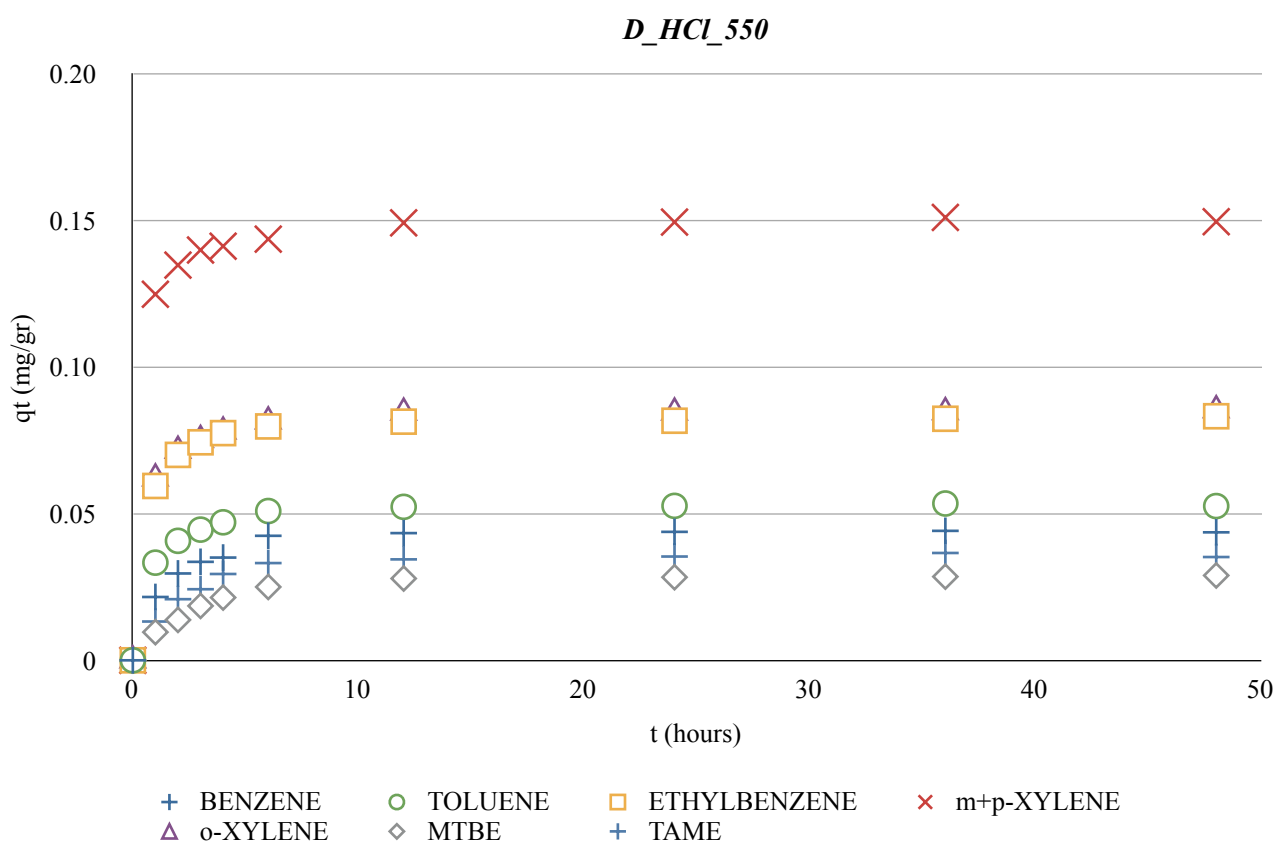
Στον Πίνακα 6-3, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για το δείγμα D_{HCl_550} .

Πίνακας 6-3: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα D_{HCl_550} (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	4.7670	5.2360	6.1540	13.7010	5.6890	7.6710	5.6130
1	3.6880	3.5720	3.1830	7.4630	2.5880	7.1910	4.9520
2	3.2810	3.2050	2.6830	6.9430	2.1070	6.9830	4.5710
3	3.0890	3.0090	2.4390	6.7094	1.9330	6.7440	4.4017
4	3.0106	2.8570	2.3050	6.4630	1.8140	6.6090	4.1580
6	2.6539	2.6690	2.1910	6.3017	1.6279	6.4350	3.9100
12	2.5950	2.6060	2.1020	6.2070	1.4760	6.2890	3.8720
24	2.5620	2.5814	2.0880	6.1830	1.4730	6.2550	3.8080
36	2.5610	2.5640	2.0380	6.1540	1.4590	6.2450	3.7840
Πείραμα II							
0	4.7210	5.1890	6.1890	13.5760	6.5160	7.6460	5.4420
2	3.2470	3.1480	2.6590	6.8650	2.9540	6.9560	4.4010
4	2.9760	2.8640	2.2950	6.7010	2.5920	6.5687	3.9550

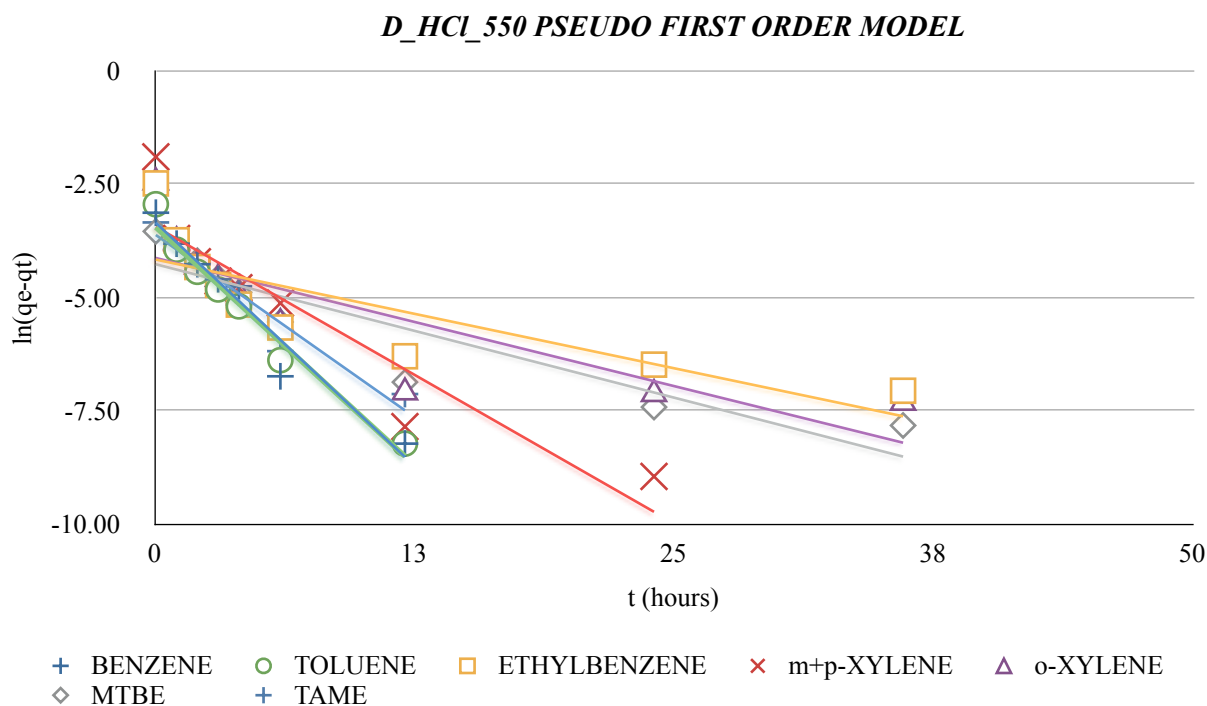
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
6	2.5906	2.6680	2.1810	6.6212	2.4330	6.3817	3.8310
12	2.5580	2.5890	2.1070	6.1610	2.2860	6.2400	3.7430
24	2.5480	2.5800	2.0900	6.1590	2.2860	6.2300	3.7100
48	2.5401	2.5606	2.0300	6.1020	2.2530	6.2000	3.6820

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-9, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

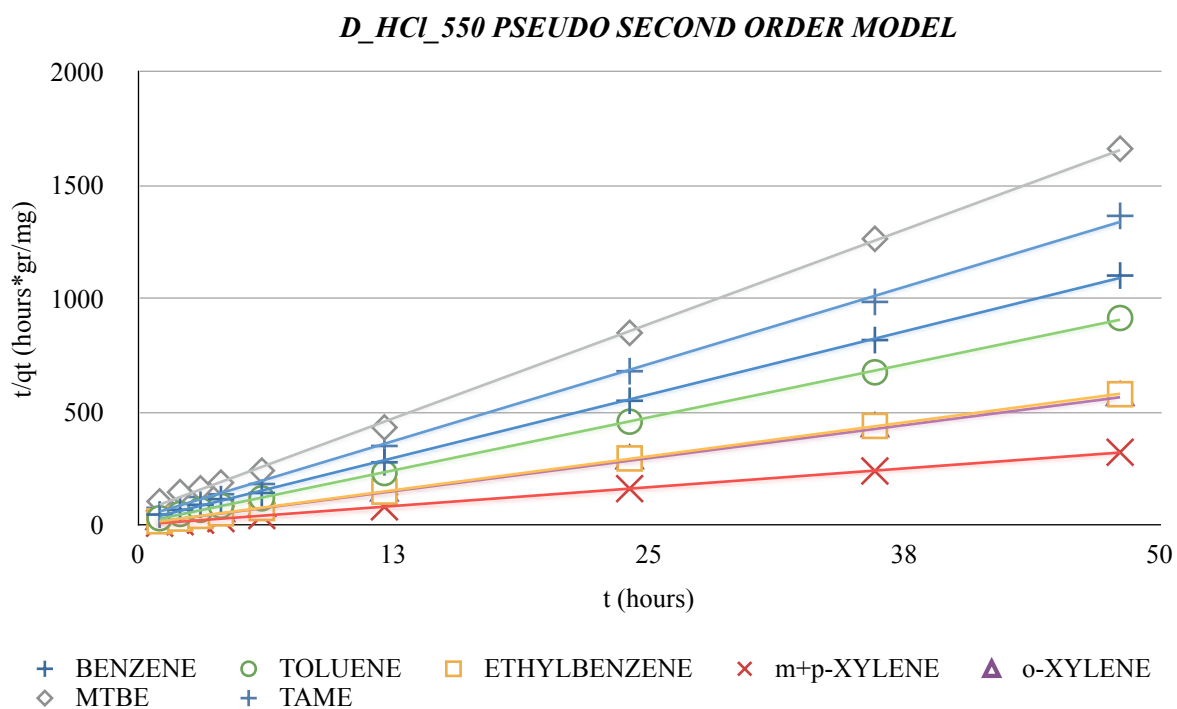


Γράφημα 6-9: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα D_{HCl_550} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl_550}).

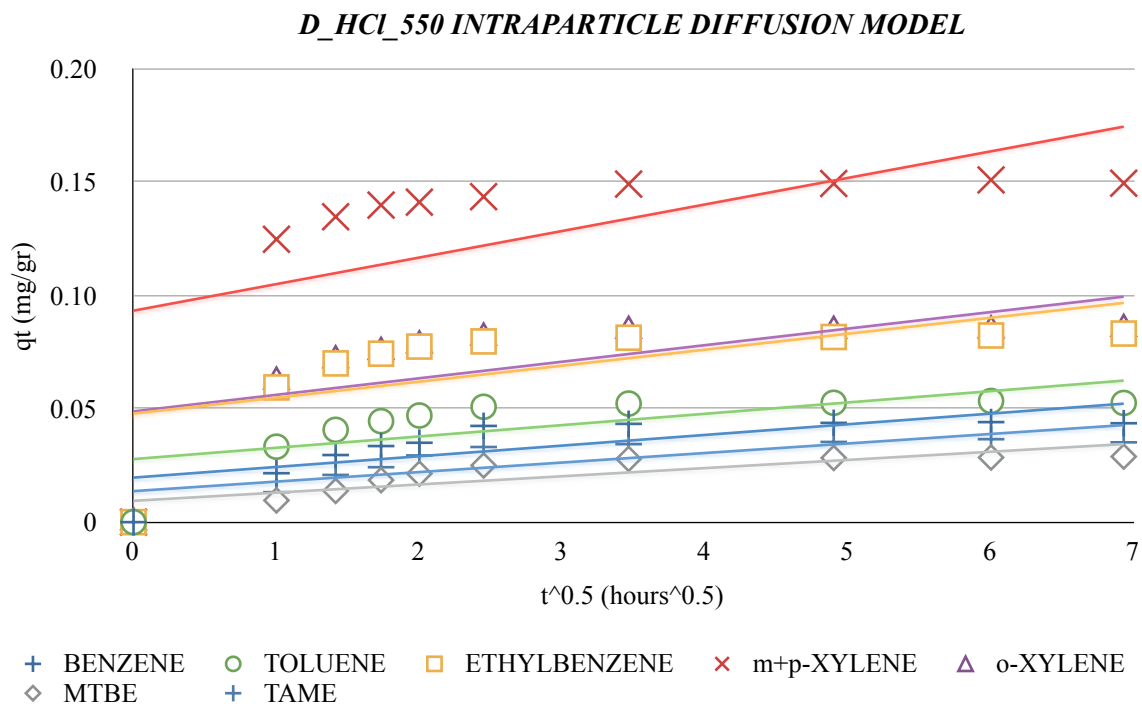
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-10 έως 6-12, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-10: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα D_{HCl_550} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl_550}).



Γράφημα 6-11: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα D_{HCl_550} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl_550}).



Γράφημα 6-12: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα D_{HCl_550} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl_550}).

6.1.4 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $D_{H_2SO_4}$

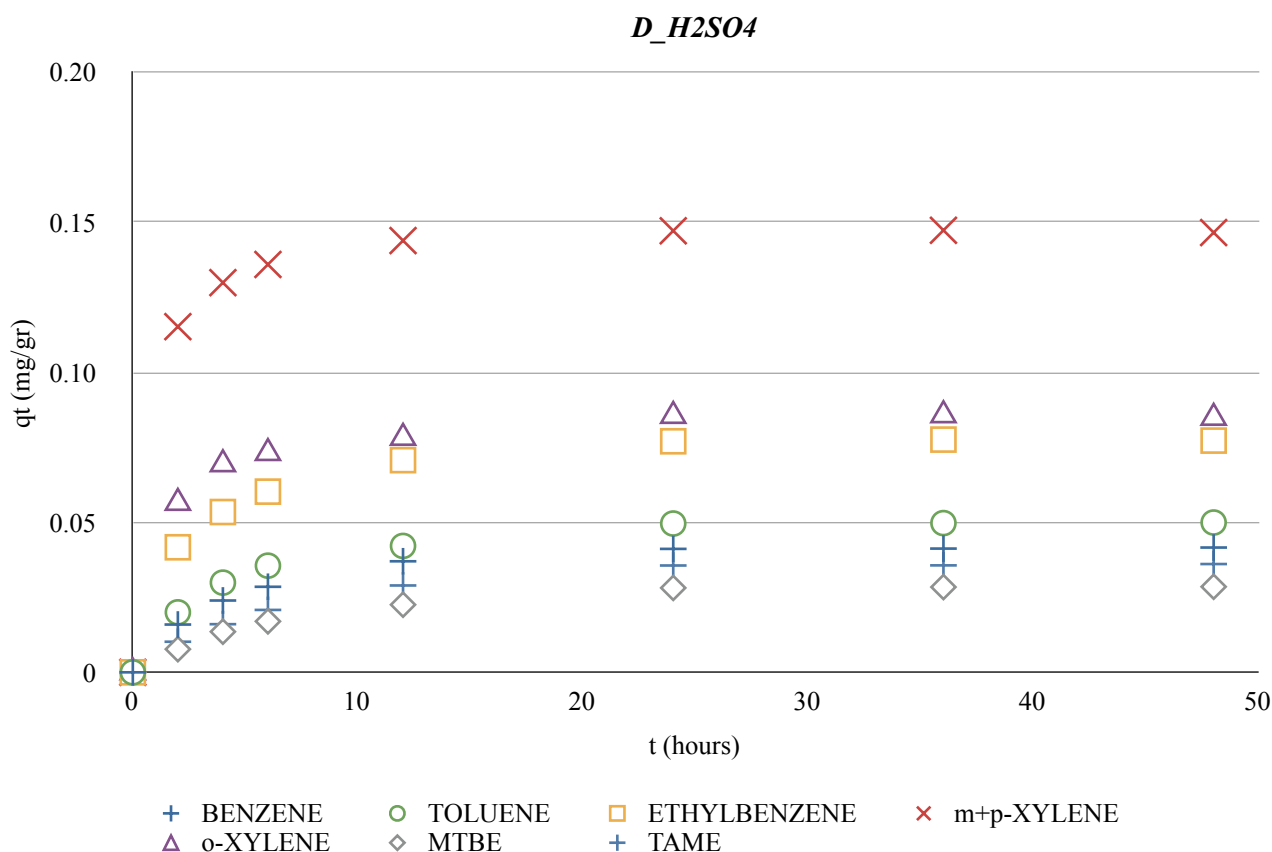
Στον Πίνακα 6-4, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για το δείγμα $D_{H_2SO_4}$.

Πίνακας 6-4: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα $D_{H_2SO_4}$ (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	5.1570	4.6190	5.4760	10.8920	5.9200	6.9700	6.8420
2	4.3570	3.6790	3.4052	5.8110	3.1960	6.6115	6.3440
4	3.9860	2.9440	2.8080	4.4030	2.4590	6.2940	6.0610
6	3.7320	2.6800	2.5080	4.0820	2.2730	6.1360	5.8070
12	3.2990	2.4311	1.9330	3.6950	1.9990	5.8360	5.3900
24	3.0830	2.1280	1.6400	3.5830	1.6993	5.5610	5.0522
36	3.0800	2.1240	1.6110	3.5700	1.6892	5.5440	5.0490
48	3.0780	2.1230	1.6150	3.5650	1.6790	5.5390	5.0380
Πείραμα II							
0	5.6230	4.7810	5.5210	10.9740	6.3040	8.5321	5.9400
2	4.8310	3.7220	3.4250	4.5360	3.3810	8.1195	5.4190
4	4.4010	3.4670	2.8470	4.4780	2.8300	7.8540	5.1170
6	4.1980	3.1660	2.4680	4.1930	2.6430	7.6670	4.8960

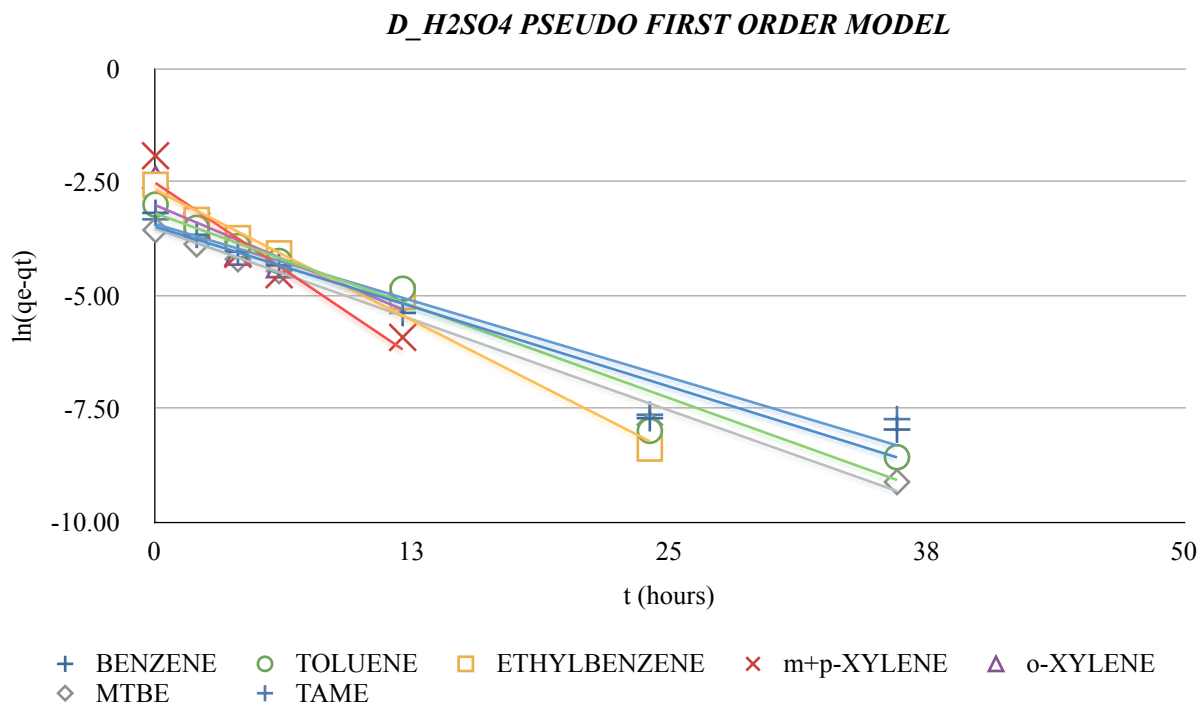
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
12	3.7810	2.7570	1.9940	3.7840	2.4101	7.4130	4.4980
24	3.5840	2.3140	1.6580	3.5700	1.9790	7.1280	4.1703
36	3.5770	2.3030	1.6310	3.5660	1.9670	7.1170	4.1690
48						7.1110	

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-13, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

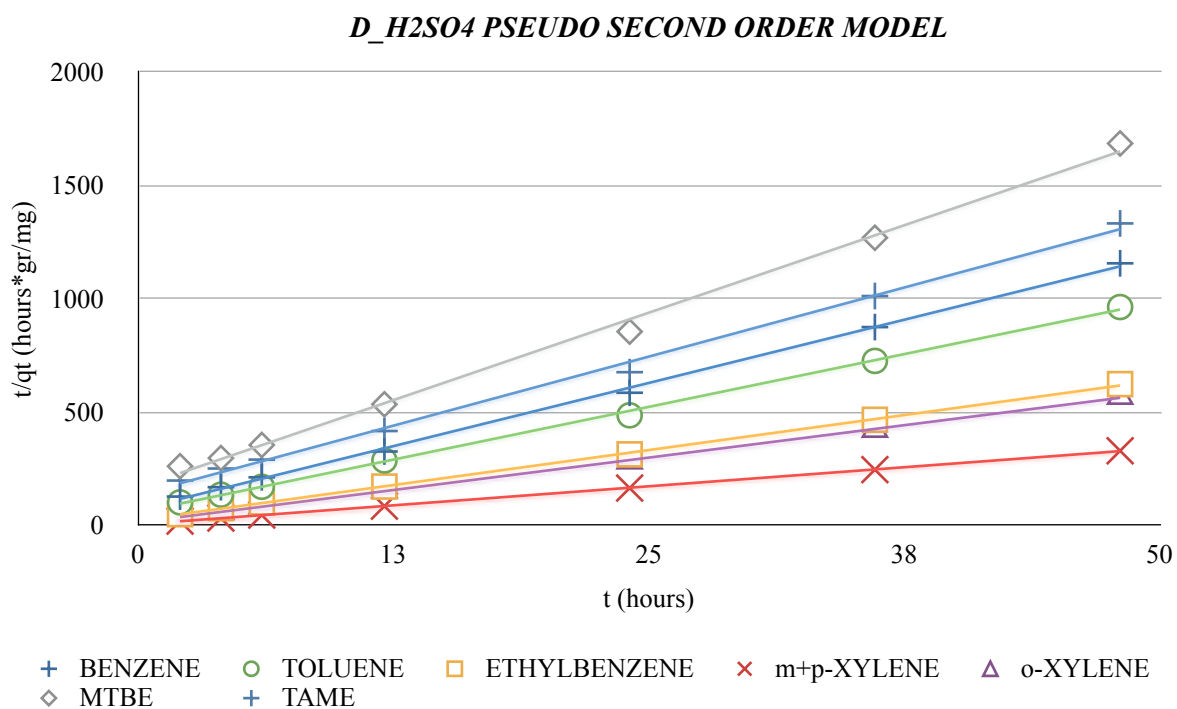


Γράφημα 6-13: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $D_{H_2SO_4}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{H_2SO_4}$).

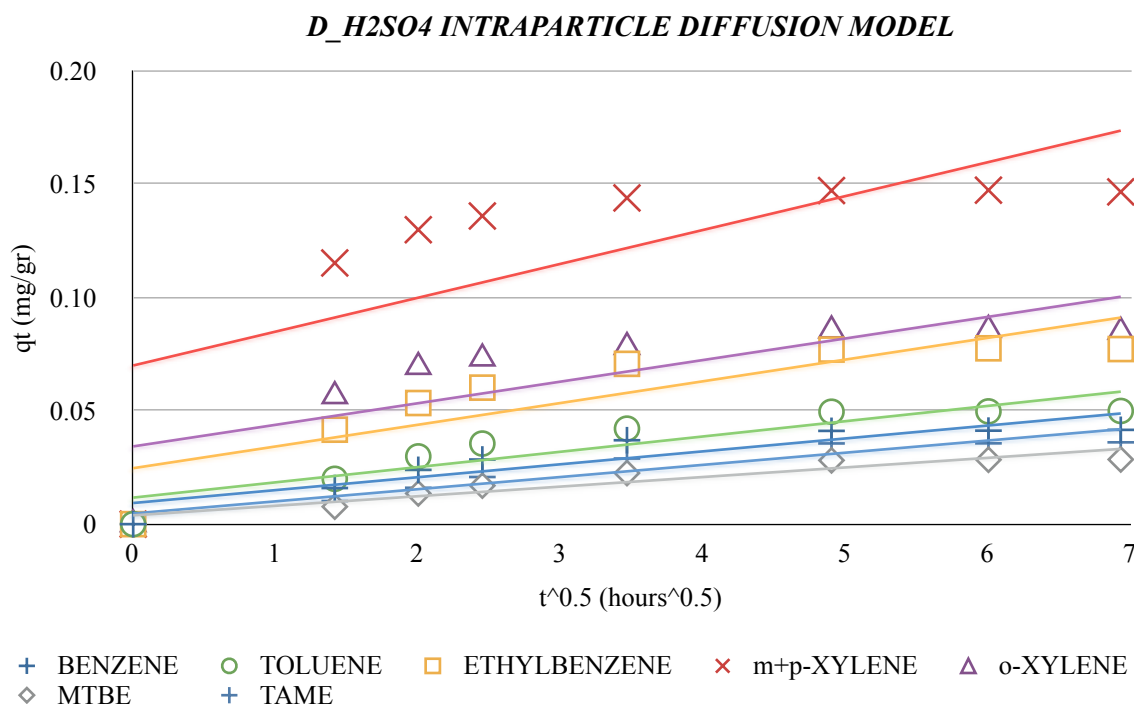
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-14 έως 6-16, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-14: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα D_{H2SO4} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{H2SO4}).



Γράφημα 6-15: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα D_{H2SO4} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{H2SO4}).



Γράφημα 6-16: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα D_{H2SO4} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{H2SO4}).

6.1.5 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα D_{H2SO4_550}

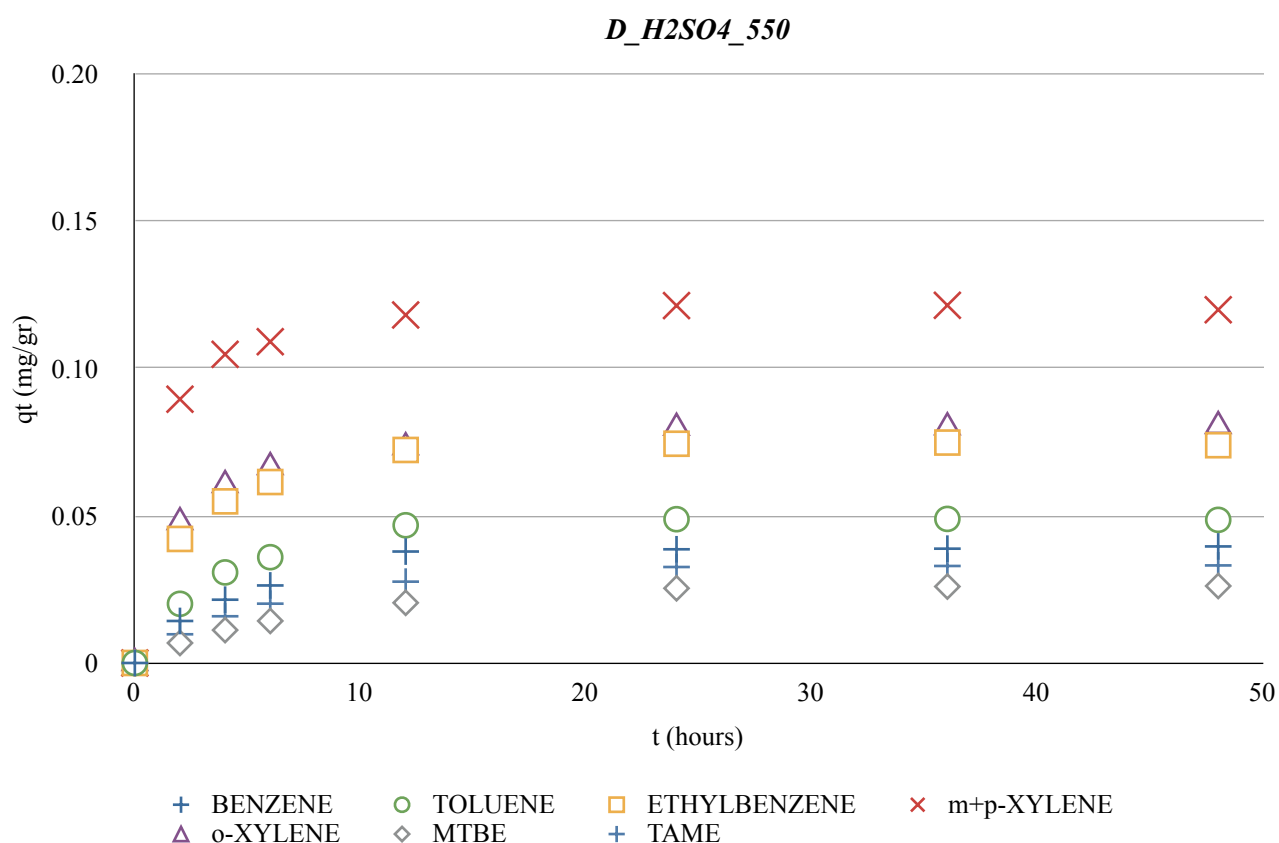
Στον Πίνακα 6-5, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για το δείγμα D_{H2SO4_550}.

Πίνακας 6-5: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα D_{H2SO4_550} (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	5.1770	4.8590	5.7960	10.6920	5.8200	7.3800	5.8420
2	4.4500	3.6660	3.6520	6.1970	3.3790	7.0885	5.3370
4	4.0890	3.3310	3.0030	5.4160	2.7850	6.8220	5.0320
6	3.8699	3.0940	2.6970	5.2050	2.5080	6.6670	4.8340
12	3.2632	2.5380	2.2250	4.8580	2.2620	6.3590	4.4790
24	3.2305	2.4410	2.1170	4.7190	1.9070	6.0860	4.2049
36	3.2142	2.4350	2.1030	4.7160	1.8900	6.0763	4.1930
48	3.2000	2.4310	2.1020	4.7000	1.7999	6.0695	4.1870
Πείραμα II							
0	5.0010	4.9020	5.3880	10.8870	6.2480	6.8460	5.1370
2	4.3030	4.0880	3.3240	6.4330	3.9080	6.4590	4.6680
4	3.9420	3.3570	2.6980	5.6910	3.2440		4.3620
6	3.6780	3.0780	2.3480	5.4740	2.9120		4.1330

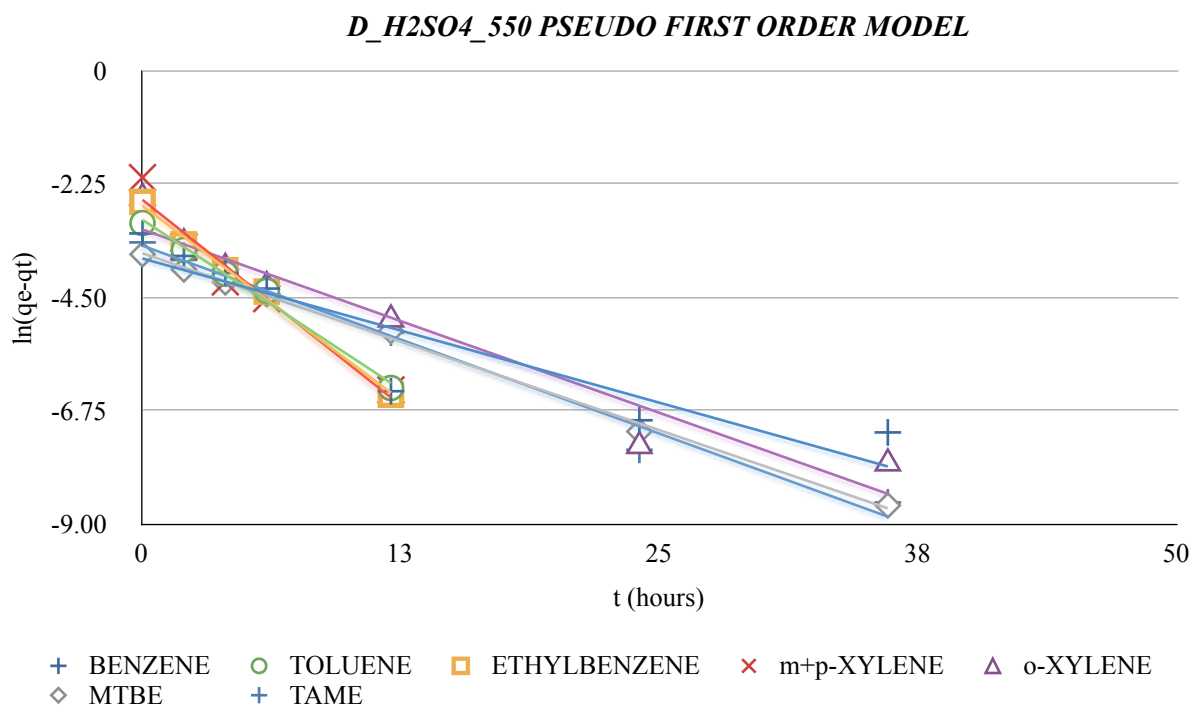
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
12	3.1335	2.5510	1.7321	4.9140	2.4830		3.7409
24	3.0905	2.4420	1.6290	4.7350	2.1790	5.6056	3.5180
36	3.0860	2.4380	1.6030	4.7280	2.1790	5.5556	3.4950
48						5.5445	

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-17, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

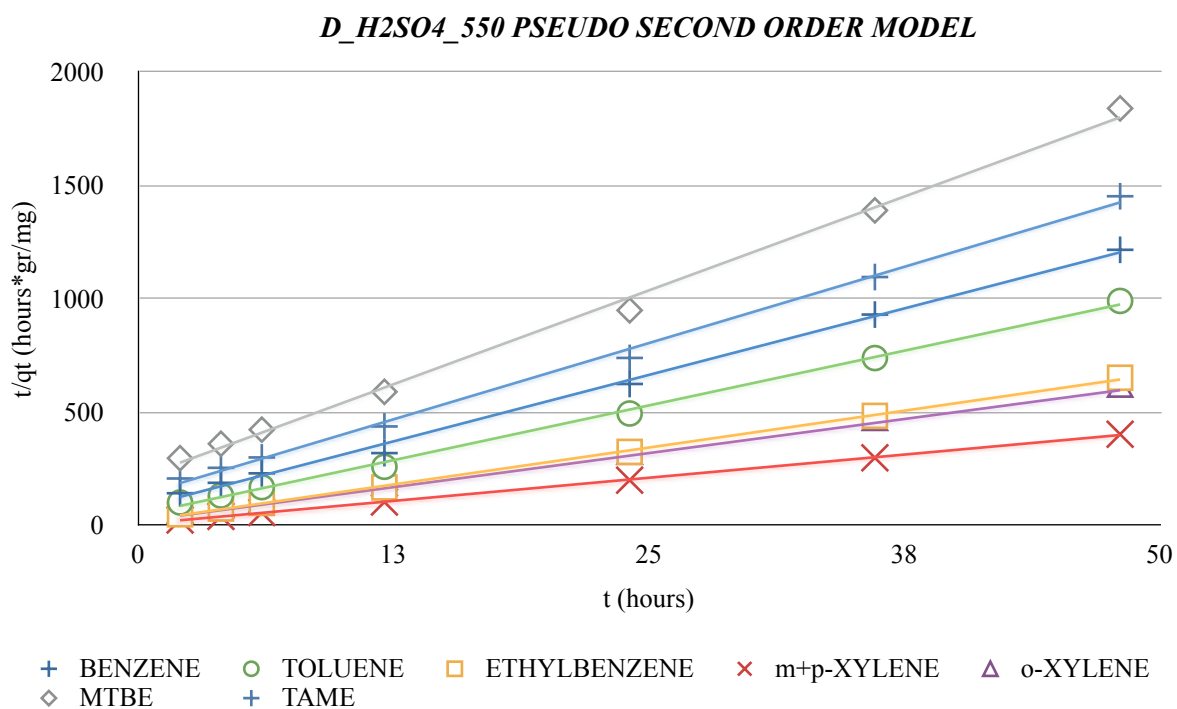


Γράφημα 6-17: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_550}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{H_2SO_4_550}$).

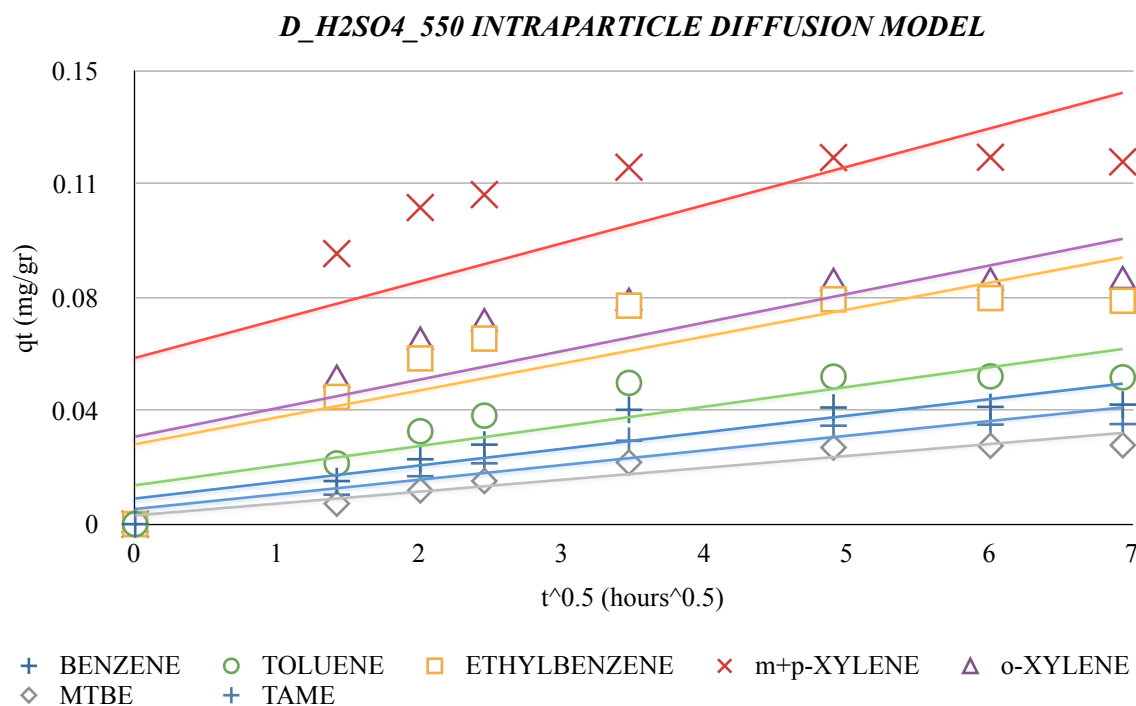
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-18 έως 6-20, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-18: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_550}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{H_2SO_4_550}$).



Γράφημα 6-19: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_550}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{H_2SO_4_550}$).



Γράφημα 6-20: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_550}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{H_2SO_4_550}$).

6.1.6 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα D_{HCl_NaOH}

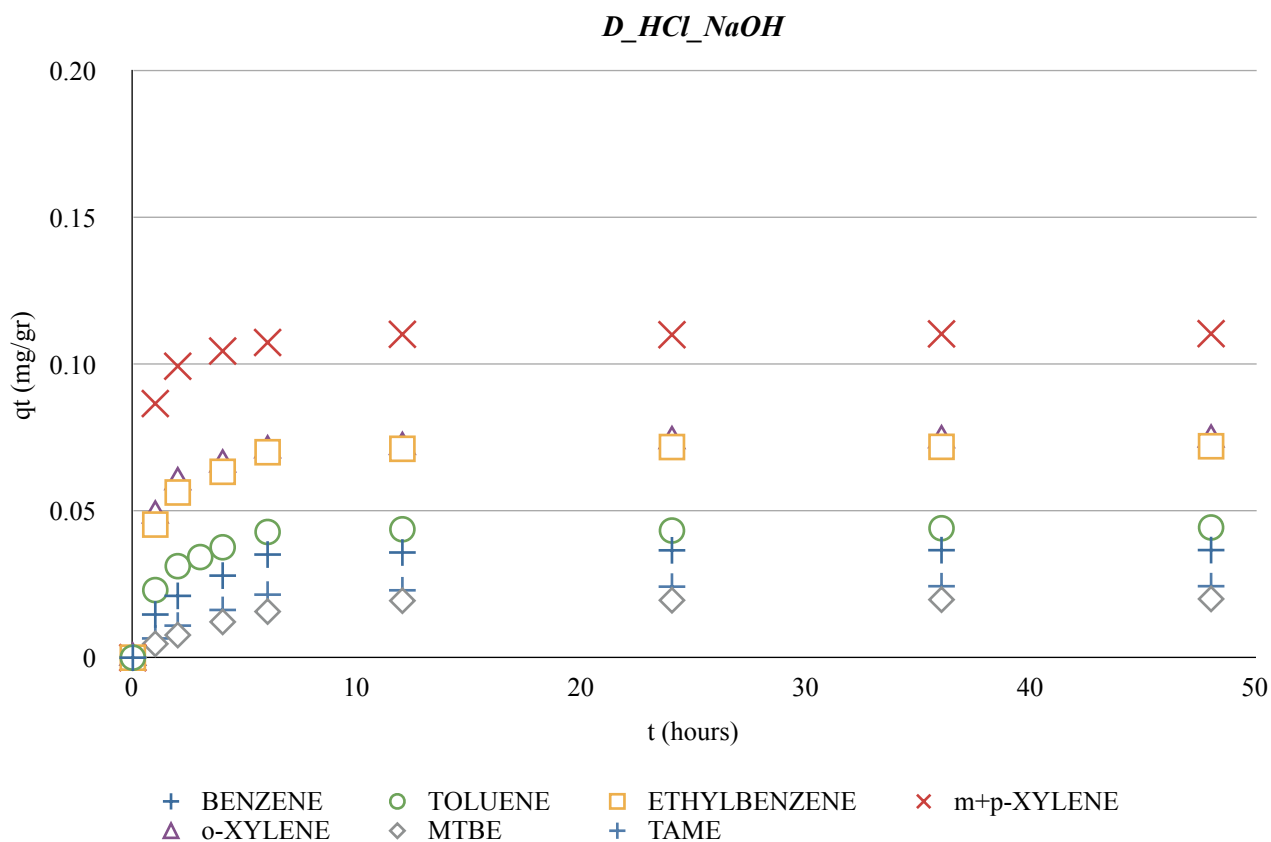
Στον Πίνακα 6-6, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για το δείγμα D_{HCl_NaOH} .

Πίνακας 6-6: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα D_{HCl_NaOH} (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	4.6090	4.2350	4.7010	8.6970	5.4540	6.9960	4.9080
1	3.8680	3.0920	2.4360	4.3450	3.0410	6.7840	4.5490
2	3.5290	2.6950	1.9040	3.7480	2.4580	6.6180	4.3690
3		2.5210					
6	2.8559	2.1240	1.2040	3.3530	1.8670	6.2200	3.8000
24	2.7700	2.0920	1.0980	3.2220	1.7230	6.0290	3.6850
36	2.7680	2.0190	1.0940	3.2170	1.7140	6.0110	3.6750
48	2.7660	1.9980	1.0800	3.1920	1.7130	5.9980	3.6745
Πείραμα II							
0	4.5300	4.1030	4.8050	8.1860	5.3960	6.7780	5.1040
1	3.8010	2.9430	2.5340	3.8780	2.9610	6.5180	4.8080
2	3.5040	2.5250	1.9730	3.2030	2.4090	6.3858	4.5510
4	3.1320	2.2220	1.6380	2.9610	2.1030	6.1686	4.2910

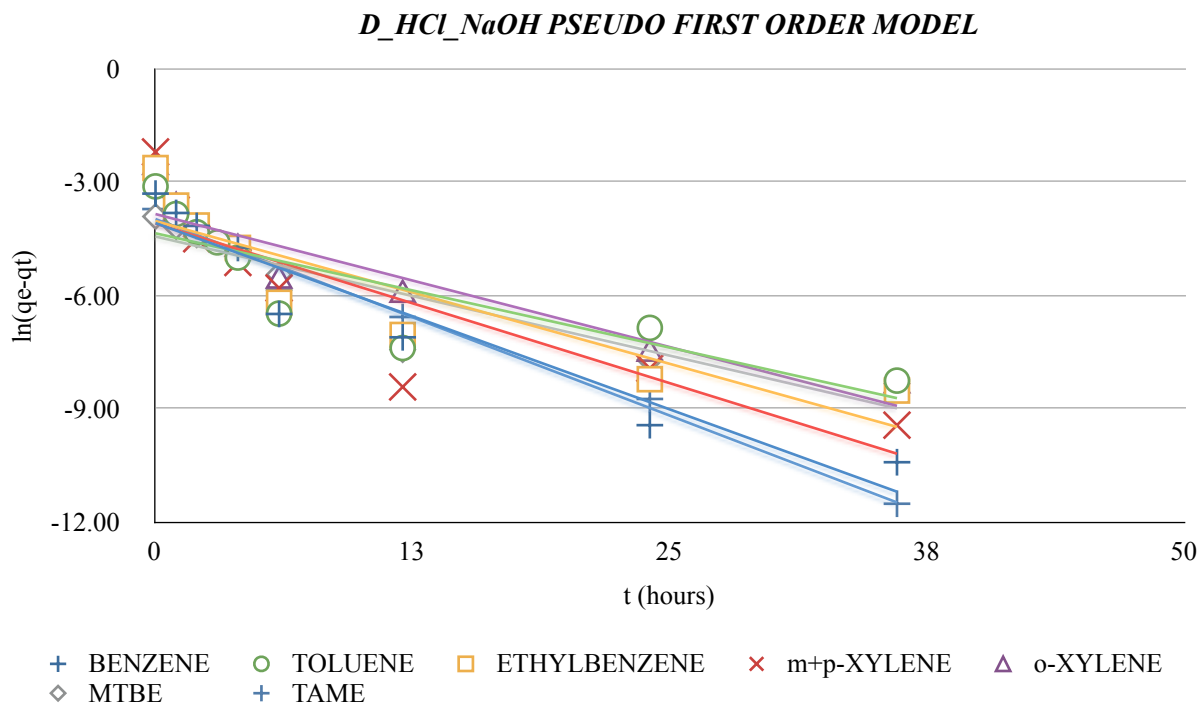
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
6	2.7688	1.9303	1.3010	2.7890	1.9140	5.9828	4.0640
12	2.7379	1.9153	1.2460	2.6760	1.8040	5.8070	3.9560
24	2.7110	1.9140	1.2300	2.6550	1.7440	5.7890	3.9070
36	2.7080	1.9080	1.2270	2.6320	1.7230	5.7860	3.9020
48	2.7070	1.9030	1.2210	2.6490	1.7010	5.7750	3.9015

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-21, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

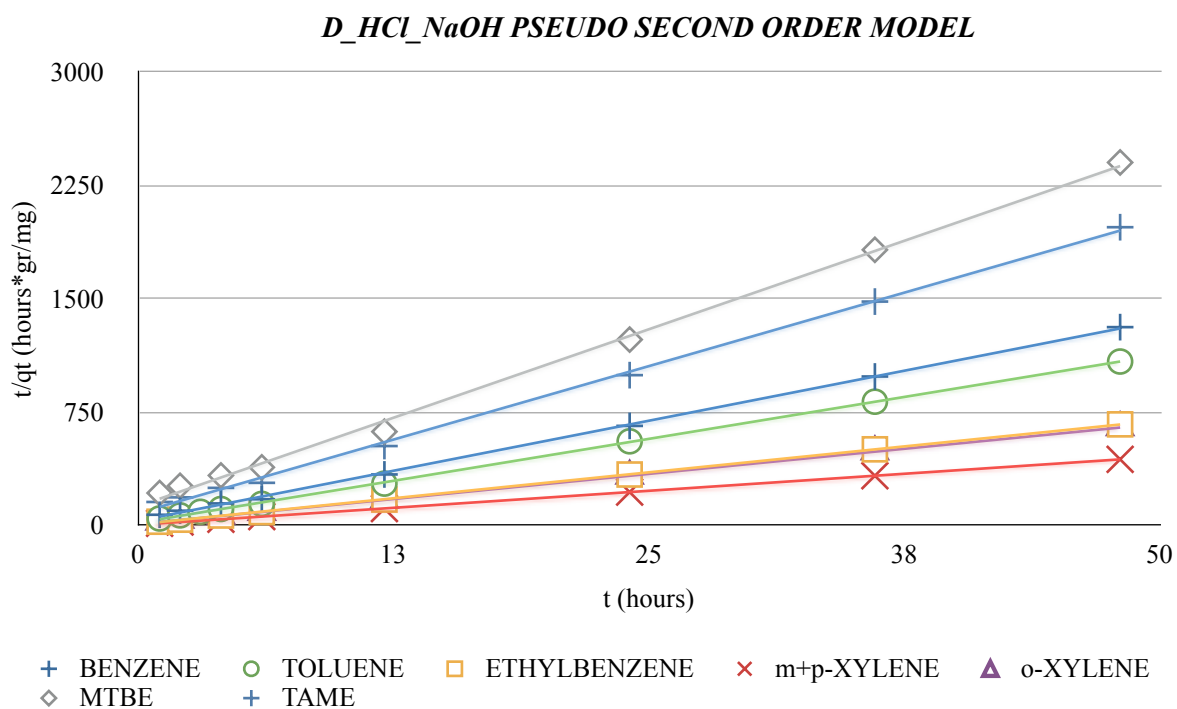


Γράφημα 6-21: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα D_{HCl_NaOH} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl_NaOH}).

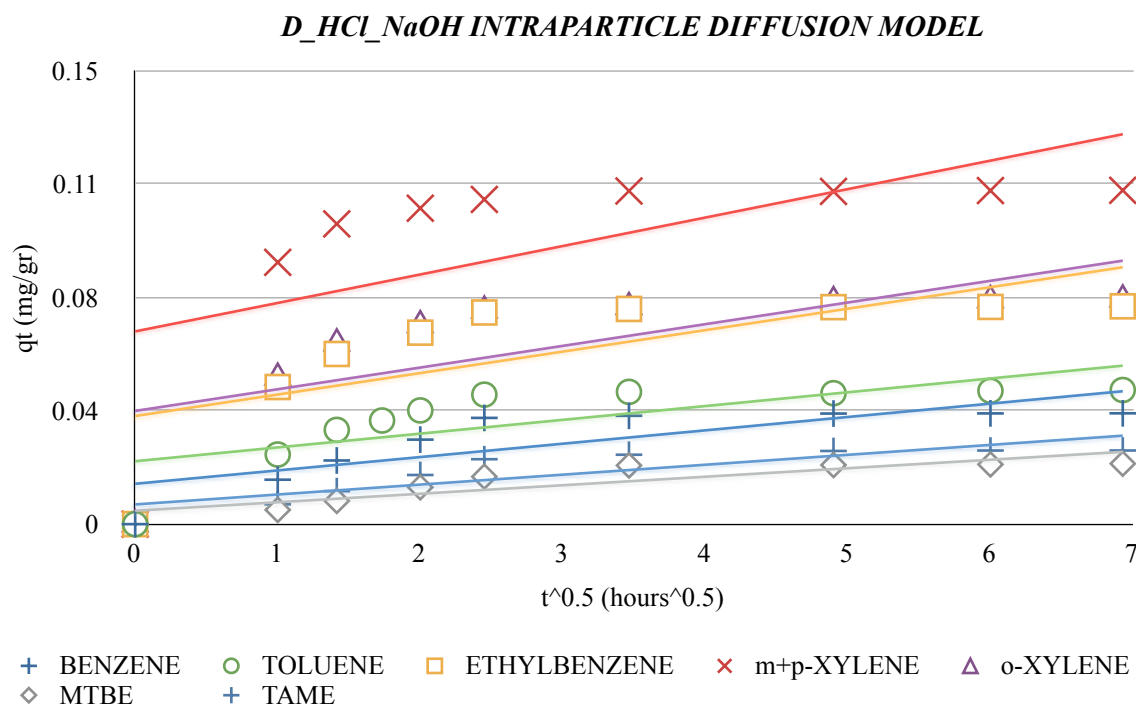
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-22 έως 6-24, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-22: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα D_{HCl_NaOH} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl_NaOH}).



Γράφημα 6-23: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα D_{HCl_NaOH} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl_NaOH}).



Γράφημα 6-24: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα D_{HCl_NaOH} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl_NaOH}).

6.1.7 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $D_{HCl_NaOH_550}$

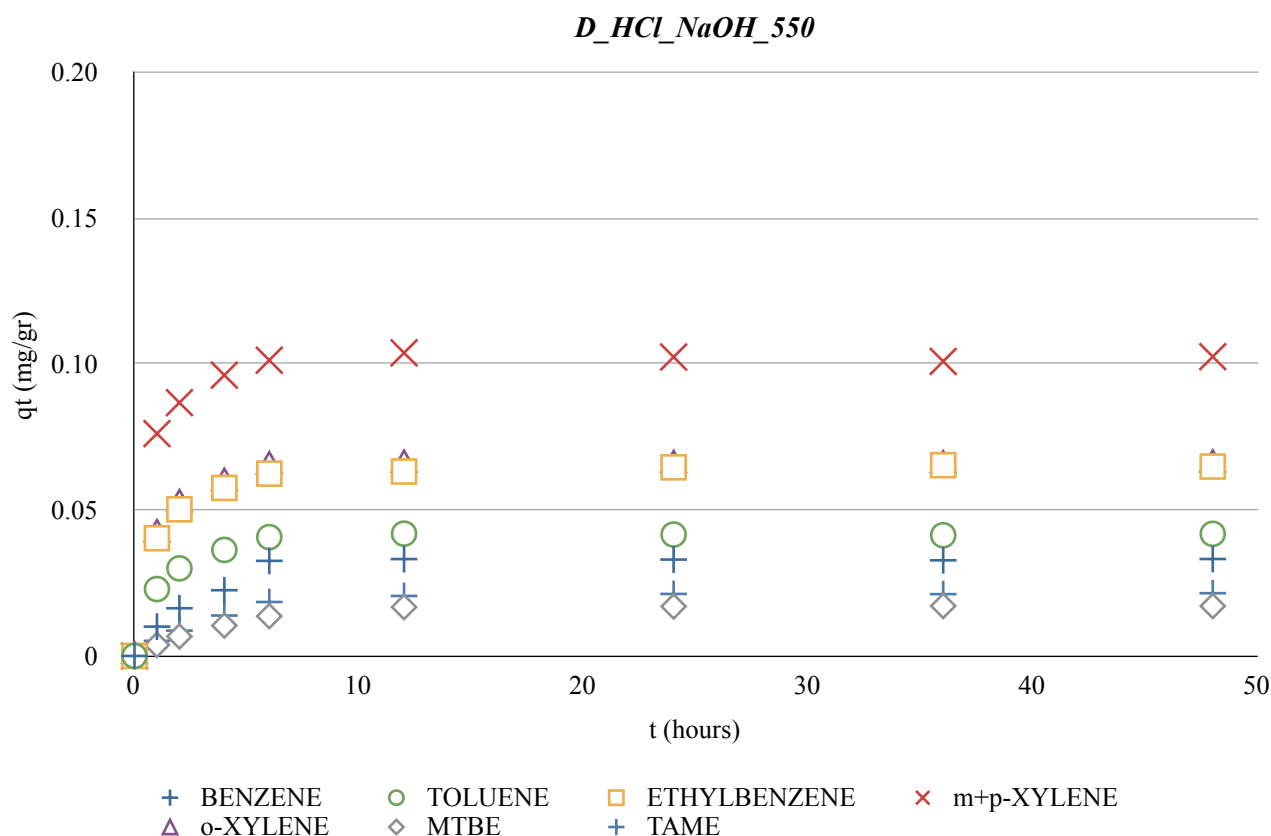
Στον Πίνακα 6-7, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για το δείγμα $D_{HCl_NaOH_550}$.

Πίνακας 6-7: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα $D_{HCl_NaOH_550}$ (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	4.0090	4.0800	4.7110	8.7970	5.2340	6.2760	5.0080
1	3.5070	2.9350	2.6960	4.9910	3.1480	6.0860	4.7490
2	3.1920	2.5810	2.2010	4.4610	2.6320	5.9420	4.5750
4	2.8790	2.2530	1.8510	3.9570	2.2690	5.7340	4.3011
6	2.4060	2.0690	1.5680	3.8119	2.0020	5.5850	4.0842
24	2.3840	2.0274	1.4610	3.7600	1.9780	5.4230	3.9610
36	2.3720	2.0140	1.4460	3.7550	1.9670	5.4200	3.9500
48	2.3680	2.0110	1.4440	3.7500	1.9660	5.4160	3.9420
Πείραμα II							
0	3.9560	4.0840	4.6590	9.0470	5.4580	6.2580	5.0360
4	2.8350	2.2810	1.7680	4.2730	2.4913	5.7590	4.3590
6	2.3040	2.0260	1.5600	3.9070	2.1910	5.5860	4.1130
12	2.2980	1.9905	1.5020	3.8587	2.1820	5.4220	4.0090

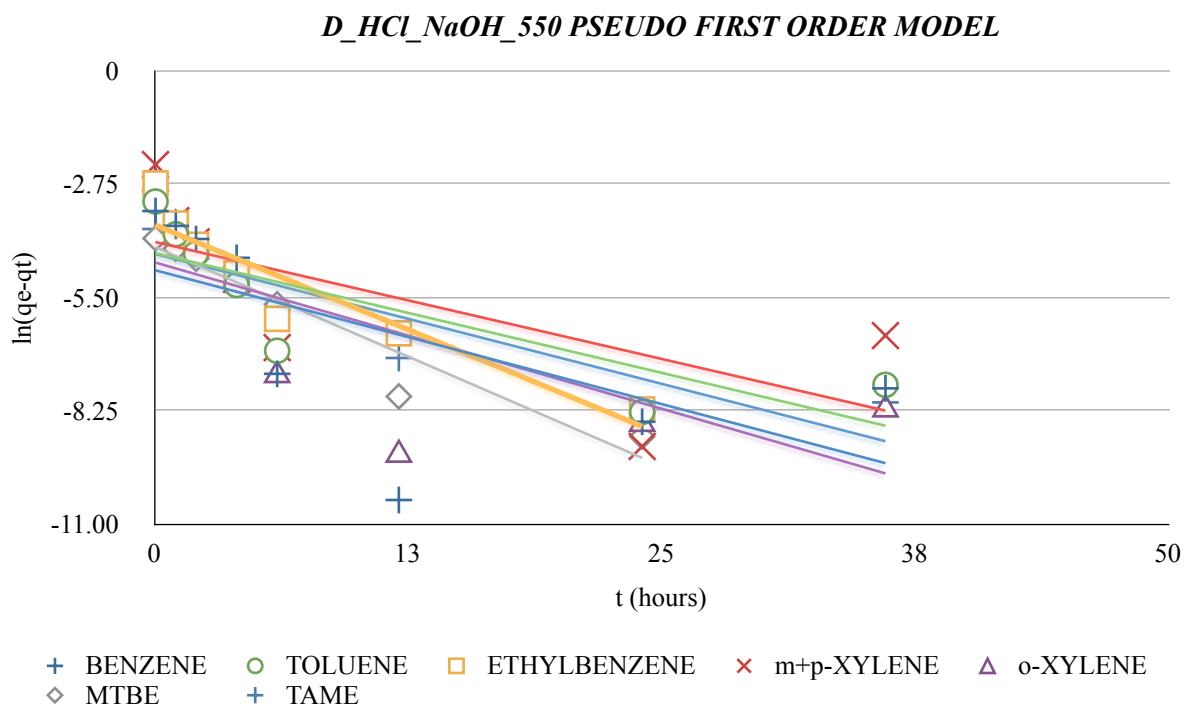
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
24	2.2820	1.9810	1.4510	3.8490	2.1720	5.4160	3.9600
48	2.2780	1.9720	1.4410	3.8480	2.1650	5.4090	3.9540

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-25, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

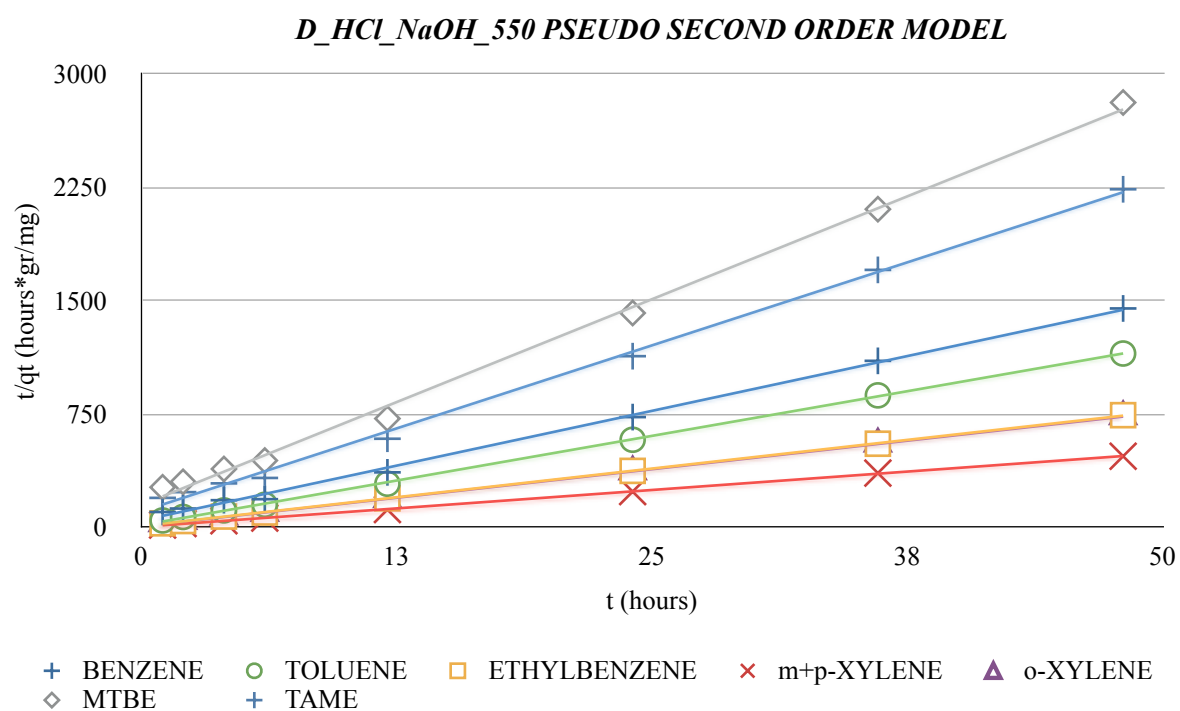


Γράφημα 6-25: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $D_{HCl_NaOH_550}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{HCl_NaOH_550}$).

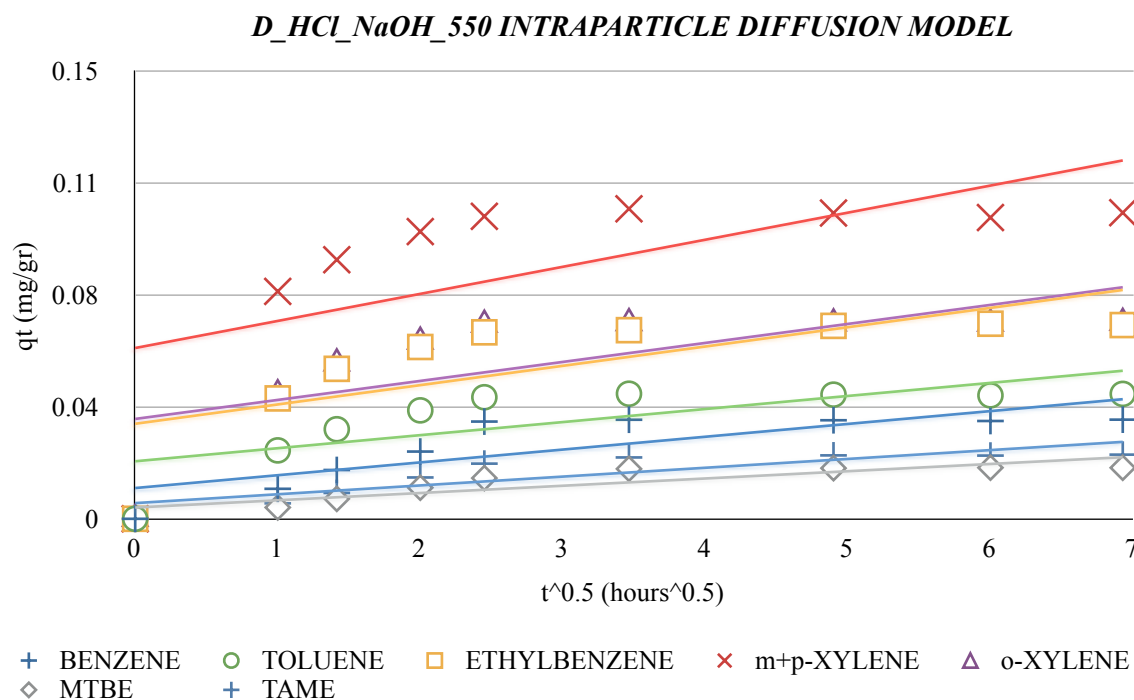
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-26 έως 6-28, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-26: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα $D_{HCl_NaOH_550}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{HCl_NaOH_550}$).



Γράφημα 6-27: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα $D_{HCl_NaOH_550}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{HCl_NaOH_550}$).



Γράφημα 6-28: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα $D_{HCl_NaOH_550}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{HCl_NaOH_550}$).

6.1.8 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_NaOH}$

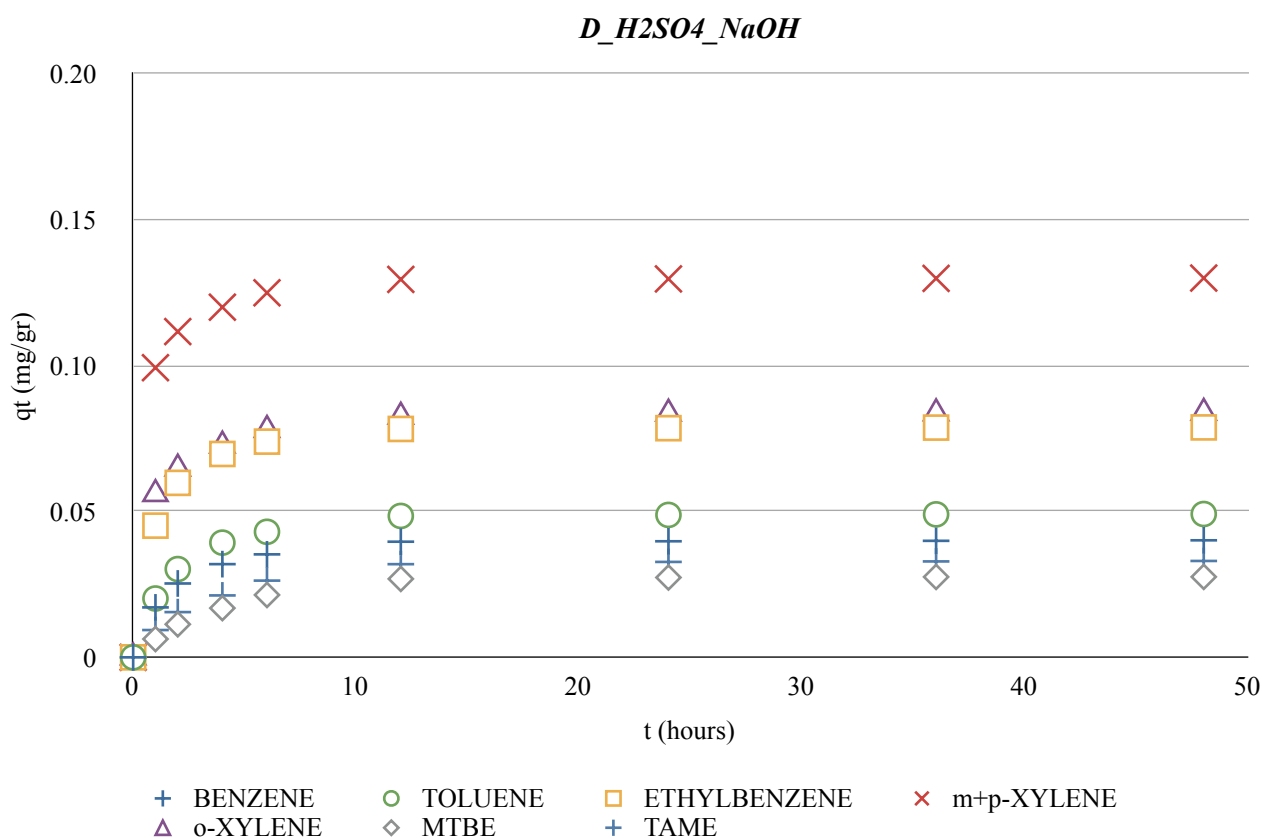
Στον Πίνακα 6-8, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για το δείγμα $D_{H_2SO_4_NaOH}$.

Πίνακας 6-8: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_NaOH}$ (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	4.9240	4.9742	5.5910	10.8250	5.1550	7.8540	5.4100
1	4.0610	3.9750	3.3130	5.9210	2.3560	7.5330	4.9320
2	3.6610	3.4790	2.5890	5.1880	2.0020	7.2940	4.6320
4	3.3140	2.9810	2.1360	4.7450	1.5020	7.0230	4.3690
6	3.1420	2.8370	1.8810	4.6070	1.2310	6.8019	4.0471
12	2.9330	2.5620	1.6777	4.3770	1.0658	6.5260	3.8073
24	2.9210	2.5480	1.6715	4.3680	1.0210	6.5120	3.7550
36	2.9150	2.5350	1.6667	4.3570	1.0190	6.5010	3.7450
48	2.9100	2.5280	1.6640	4.3490	1.0120	6.5050	3.7440
Πείραμα II							
0	4.8740	4.7160	5.7240	11.1580	7.2380	7.3890	6.2940
1	4.0270	3.7010	3.4930	6.1450	4.4450	7.0830	5.8370
2	3.6080	3.1890	2.7526	5.6420	3.9271	6.8170	5.5232

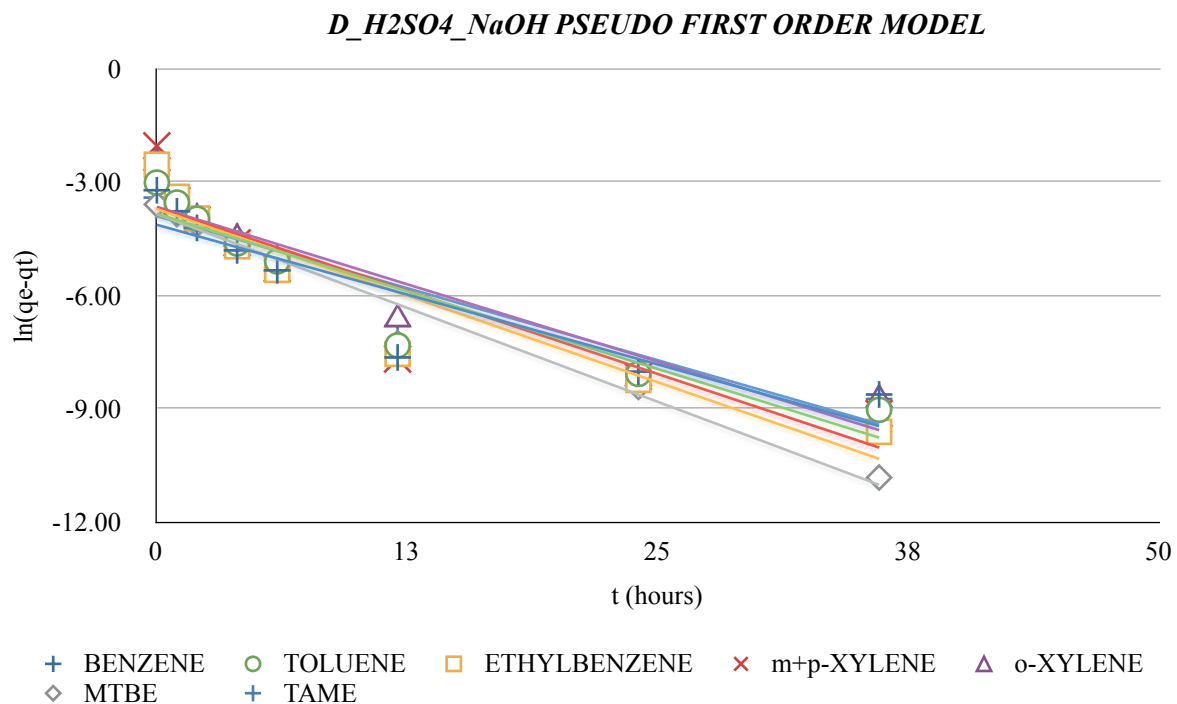
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
4	3.2930	2.7820	2.2160	5.2500	3.6400	6.5340	5.2150
6	3.1300	2.5550	2.0487	4.8950	3.3750	6.3047	5.0300
12	2.9060	2.2870	1.8180	4.6670	3.0877	6.0310	4.7070
24	2.9030	2.2660	1.7980	4.6588	3.0280	5.9970	4.6820
36	2.8940	2.2600	1.7830	4.6519	3.0179	5.9880	4.6750
48	2.8810	2.2550	1.7790	4.6490	3.0090	5.9820	4.6600

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-29, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

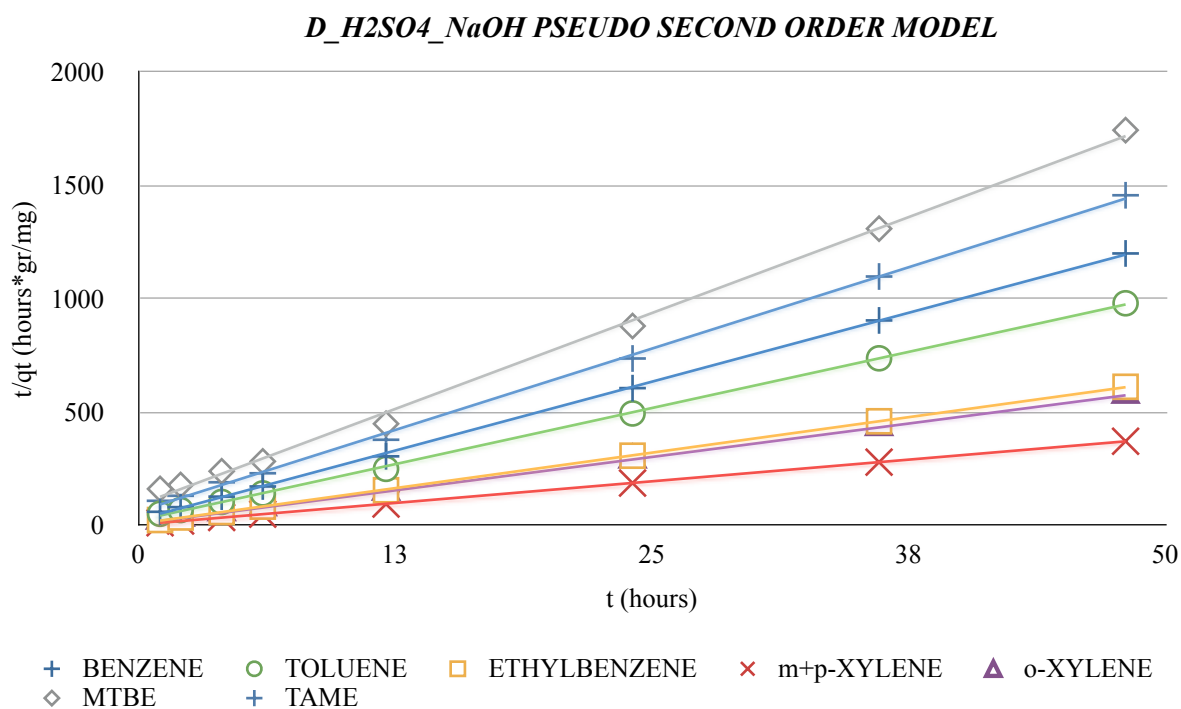


Γράφημα 6-29: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_NaOH}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{H_2SO_4_NaOH}$).

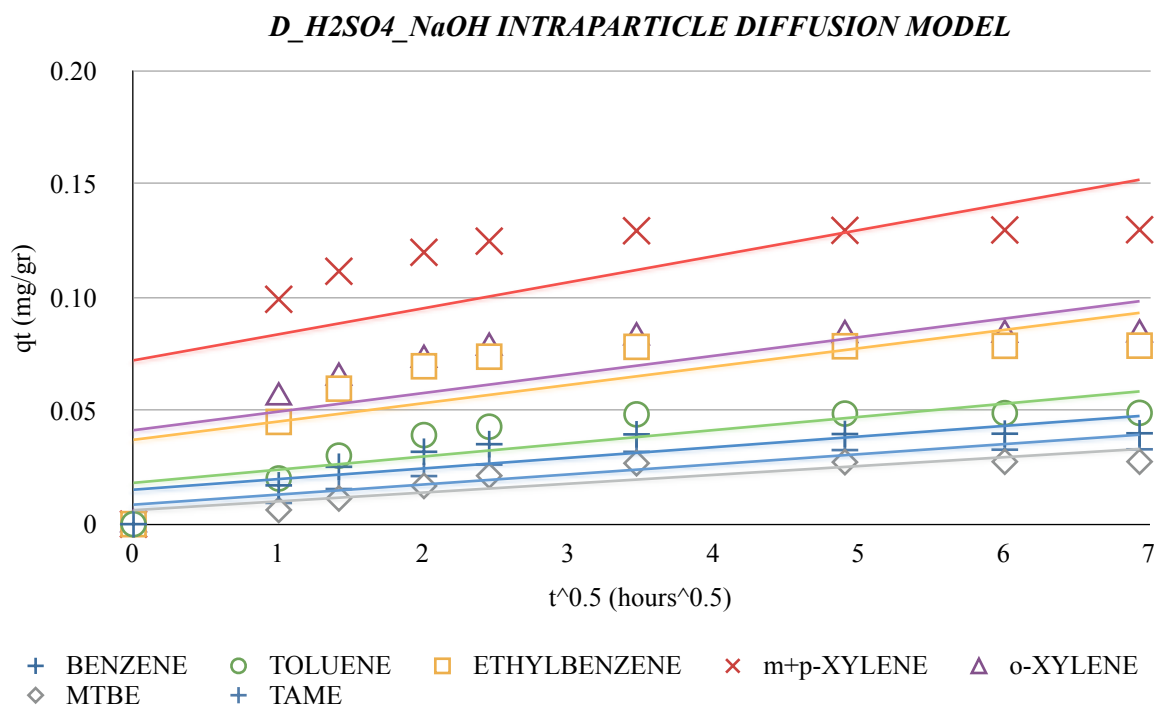
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-30 έως 6-32, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-30: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_NaOH}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{H_2SO_4_NaOH}$).



Γράφημα 6-31: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_NaOH}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{H_2SO_4_NaOH}$).



Γράφημα 6-32: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_NaOH}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{H_2SO_4_NaOH}$).

6.1.9 Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_NaOH_550}$

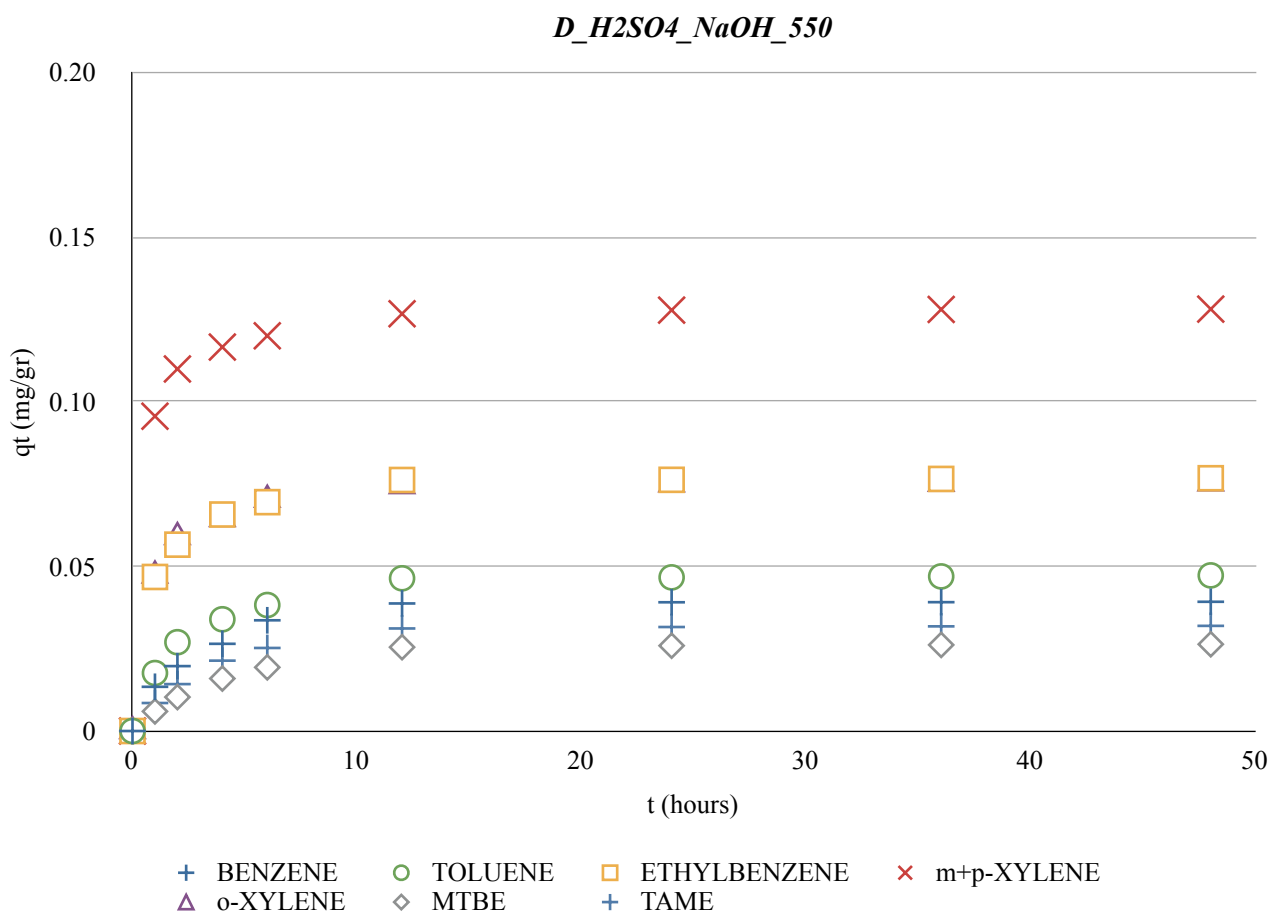
Στον Πίνακα 6-9, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας για το δείγμα $D_{H_2SO_4_NaOH_550}$.

Πίνακας 6-9: Πειράματα κινητικής της προσρόφησης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_NaOH_550}$ (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	4.6240	4.8920	5.6910	10.8350	5.5550	7.8540	5.0100
2	3.6600	3.5470	2.8310	5.3140	2.6310	7.3090	4.2700
4	3.2830	3.2000	2.3525	5.0280	2.3150	7.0650	3.9585
6	2.9610	2.9900	2.2370	4.8700	2.0060	6.8920	3.7180
12	2.6780	2.5370	1.9201	4.4880	1.8070	6.5730	3.4660
24	2.6580	2.5270	1.9190	4.4090	1.7720	6.5429	3.4420
36	2.6580	2.5110	1.9000	4.3930	1.7690	6.5322	3.4350
48	2.6500	2.5030	1.8820	4.3860	1.7610	6.5220	3.4240
Πείραμα II							
0	4.5740	4.7160	6.1040	10.8080	5.1800	7.2890	5.1440
1	3.9030	3.8360	3.7660	6.0300	2.8200	6.9910	4.7190
2	3.5680	3.3650	3.3070	5.3390	2.2150	6.8040	4.4600
4	3.2680	3.0159	2.8705	4.9600	1.9830	6.4850	4.0595

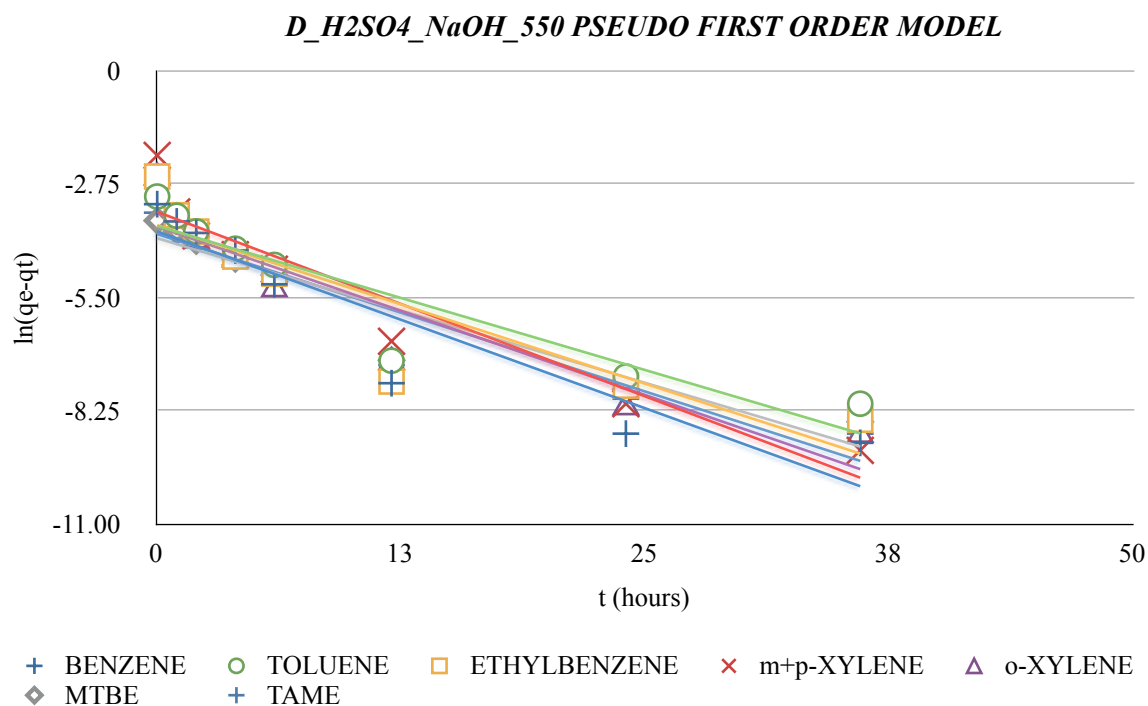
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
6	2.8760	2.7930	2.6110	4.7760	1.7080	6.3180	3.9150
12	2.6480	2.4350	2.2550	4.4890	1.4932	6.0250	3.5750
24	2.6320	2.4170	2.2510	4.4580	1.4715	6.0101	3.5550
36	2.6290	2.4040	2.2430	4.4530	1.4606	5.9968	3.5420
48	2.6250	2.3810	2.2400	4.4500	1.4540	5.9870	3.5380

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-33, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

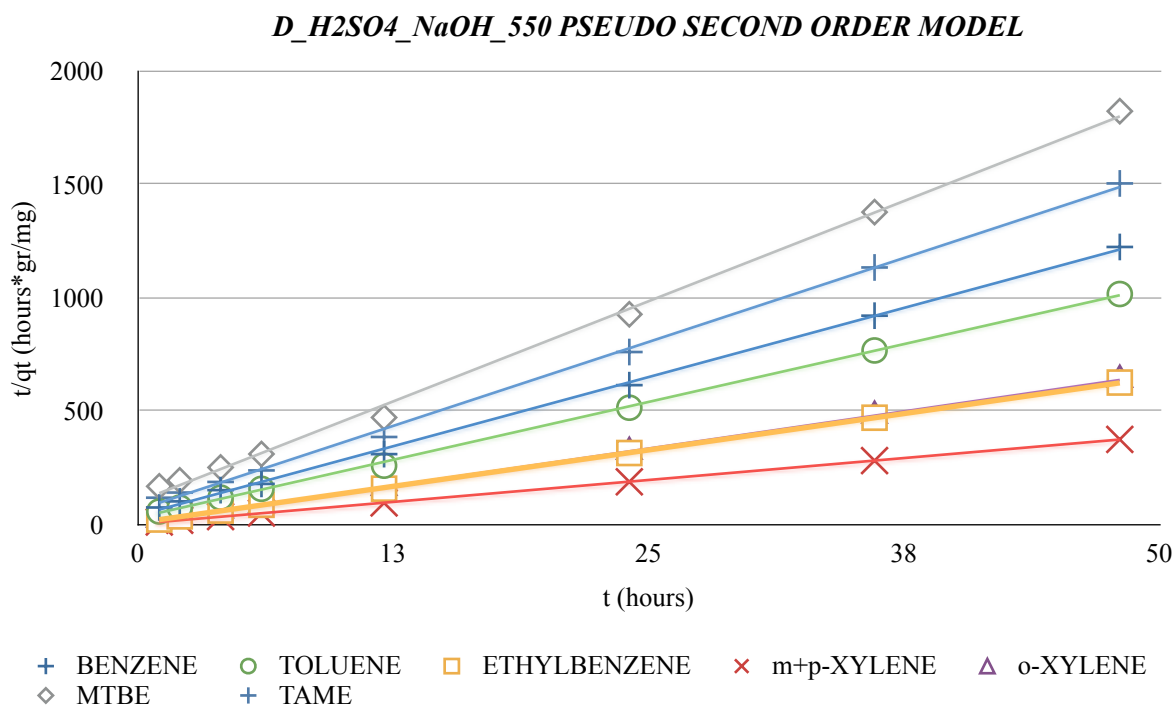


Γράφημα 6-33: Κινητική της προσρόφησης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_NaOH_550}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{H_2SO_4_NaOH_550}$).

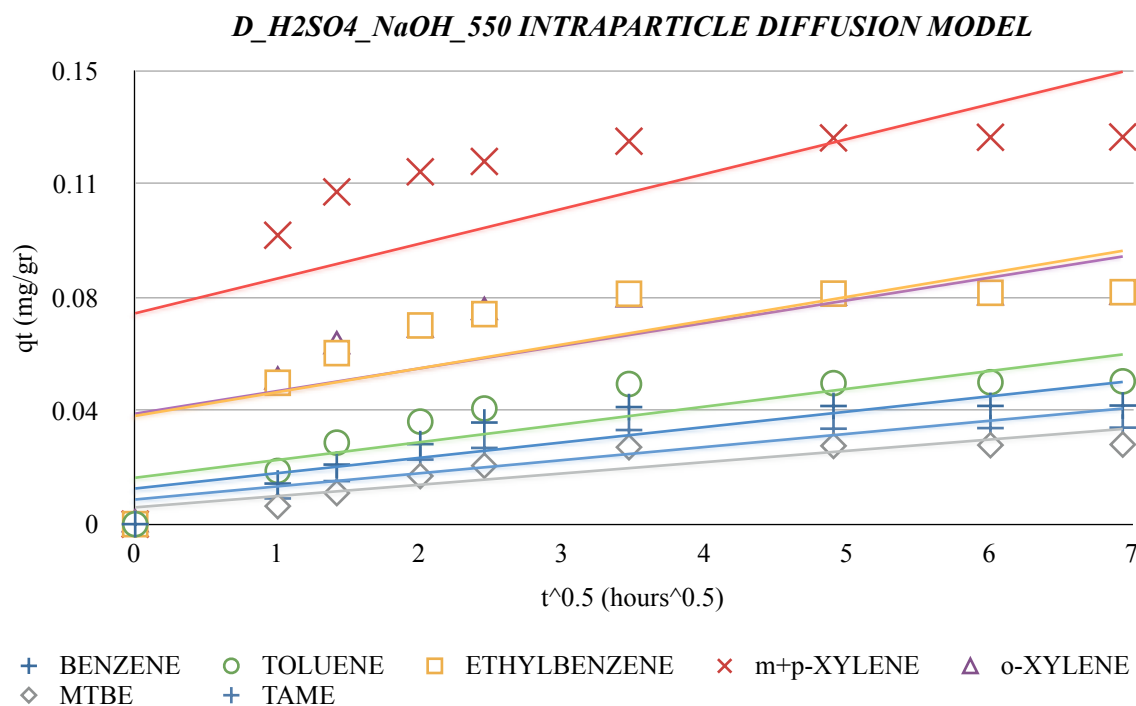
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-34 έως 6-36, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-34: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για το δείγμα D_{H2SO4_NaOH_550} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{H2SO4_NaOH_550}).



Γράφημα 6-35: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για το δείγμα D_{H2SO4_NaOH_550} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος D_{H2SO4_NaOH_550}).



Γράφημα 6-36: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για το δείγμα $D_{H_2SO_4_NaOH_550}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης του δείγματος $D_{H_2SO_4_NaOH_550}$).

6.1.10 Σχολιασμός Αποτελεσμάτων

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης διαπιστώνεται ότι ο χρόνος ισορροπίας του φυσικού, ακατέργαστου υλικού είναι 24 ώρες. Για χρόνους ανάδευσης μεγαλύτερους των 24 ωρών δεν παρουσιάζονται αξιοσημείωτες μεταβολές στις συγκεντρώσεις των ρύπων στην υγρή φάση. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι έχει επέλθει ισορροπία, δηλαδή, η πρόσληψη μορίων στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού συνεπάγεται αποδέσμευση ήδη προσροφημένων μορίων, με αποτέλεσμα η συγκέντρωση των ρύπων στην υγρή φάση να παραμένει σταθερή.

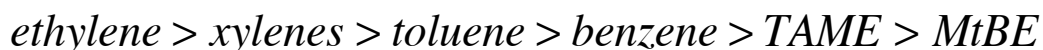
Η χημική επεξεργασία του διατομίτη με υδροχλωρικό οξύ οδήγησε σε μια μείωση του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας από 24 ώρες σε 6 ώρες, ενώ τα δείγματα που είχαν επεξεργαστεί με θειικό οξύ παρουσίασαν χρόνο ισορροπίας ίδιο με αυτό του ανεπεξέργαστου διατομίτη (24 ώρες) ή υποδιπλάσιο αυτού (12 ώρες).

Αντίθετα, η περαιτέρω επεξεργασία των δειγμάτων διατομικής γης D_{HCl} και $D_{H_2SO_4}$ είτε θερμική (στου 550°C), είτε χημική με καυστικό νάτριο (με ή χωρίς επιπλέον θερμική επεξεργασία στου 550°C) δεν ευνοεί την κινητική της προσρόφησης.

Φαίνεται λοιπόν ότι η χημική επεξεργασία του φυσικού ακατέργαστου υλικού με οξέα βελτιώνει την προσροφητική του ικανότητα (βλέπε Γράφημα 6-37), επιταχύνοντας παράλληλα σε ορισμένες περιπτώσεις την κινητική της προσρόφησης, υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες.

Ακόμα, διαπιστώθηκε ότι τα εξεταζόμενα δείγματα διατομικής γης παρουσιάζουν μειωμένη ικανότητα προσρόφησης για τον MtBE, τον TAME και το βενζόλιο. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην μεγάλη διαλυτότητα που παρουσιάζουν οι συγκεκριμένοι ρύποι στο νερό στην θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων.

Γενικά, η ικανότητα προσρόφησης των ρύπων, σχεδόν σε όλα τα δείγματα διατομικής γης, ακολουθεί την εξής σειρά (βλέπε Γράφημα 6-38):



Η προτίμηση προσρόφησης με τη δεδομένη σειρά μπορεί να εξηγηθεί από τη μείωση της διαλυτότητας, την αύξηση του μοριακού βάρους ή/και την αύξηση της υδροφοβικότητας των χημικών ουσιών, που ακολουθούν την ίδια σειρά. Η υδροφοβικότητα της κάθε ουσίας εκτιμήθηκε βάσει των τιμών του συντελεστή κατανομής οκτανόλης-νερού. Γενικά, όσο πιο μικρή είναι η τιμή του $\log K_{ow}$ τόσο πιο υδρόφιλη χαρακτηρίζεται μια ουσία.

Στον Πίνακα 6-10, που ακολουθεί, δίνεται η διαλυτότητα, το μοριακό βάρος και ο συντελεστής κατανομής οκτανόλης-νερού των εξεταζόμενων ρύπων.

Πίνακας 6-10: Ιδιότητες εξεταζόμενων ρύπων.

	Ethylbenzene	Xylenes	Toluene	Benzene	TAME	MtBE
Διαλυτότητα (g/L στους 25°C)	0.15	0.157-0.198	0.53	1.79	10.71	45.00
Μοριακό Βάρος (g/mol)	106.17	106.16	92.14	78.11	102.18	88.15
Κατανομή οκτανόλης-νερού ($\log K_{ow}$-20°C)	3.15	2.77-3.2	2.69	2.13	-	1.06

Τέλος, η προσρόφηση των ρύπων στα δείγματα διατομίτη, υπό συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας, ακολουθεί με ακρίβεια τον μηχανισμό του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης. Οι γραμμικές παλινδρομήσεις (ευθείες ελαχίστων τετραγώνων) των παραμέτρων της γραμμικοποιημένης εξίσωσης (t και t/q_t) του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης δίνουν συντελεστές συσχέτισης R^2 μεγαλύτερους από 99.5%. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την μεγάλη συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με το προτεινόμενο κινητικό μοντέλο.

Στον Πίνακα 6-11, που ακολουθεί, δίνεται ο συντελεστής K_2 του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα.

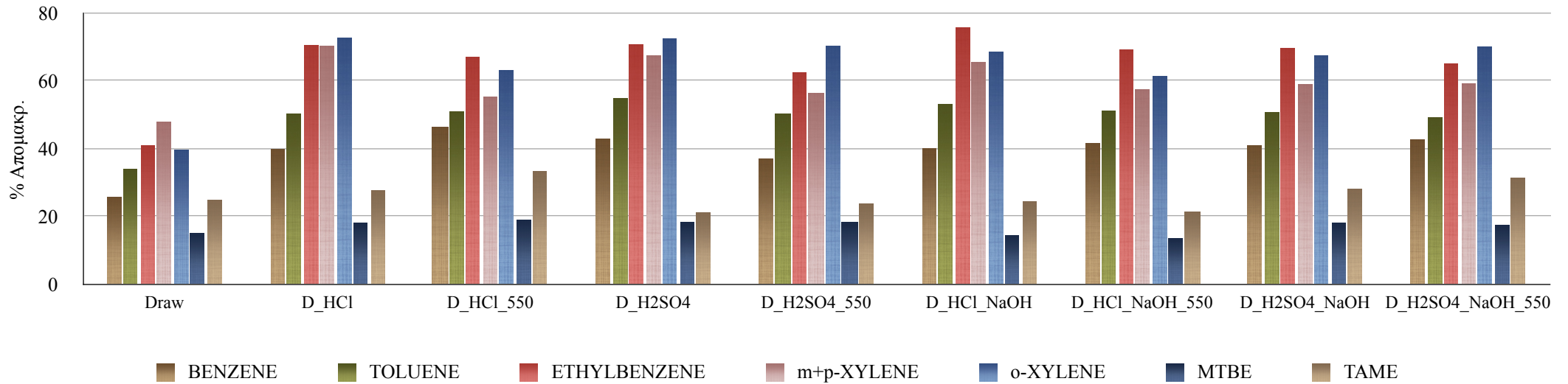
Πίνακας 6-11: Υπολογισμός συντελεστής K_2 του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα.

PSEUDO SECOND ORDER MODEL	Εξίσωση	R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
D_{raw}					
benzene	$y = 39.865x + 72.173$	0.9956	39.865	72.173	22.02
toluene	$y = 31.906x + 29.919$	0.9993	31.906	29.919	34.02
ethylobenzene	$y = 26.572x + 35.895$	0.9997	26.572	35.895	19.67
m+p-xylenes	$y = 10.778x + 5.0059$	0.9995	10.778	5.0059	23.21
o-xylene	$y = 25.45x + 37.181$	1	25.45	37.181	17.42
MtBE	$y = 40.71x + 266.52$	0.9993	40.71	266.52	6.22
TAME	$y = 34.553x + 152.62$	0.9968	34.553	152.62	7.82
D_{HCl}					
benzene	$y = 21.15x + 17.88$	0.9999	21.15	17.88	25.02
toluene	$y = 17.654x + 7.0677$	0.9999	17.654	7.0677	44.10
ethylobenzene	$y = 11.437x + 3.8517$	1	11.437	3.8517	33.96
m+p-xylenes	$y = 5.1962x + 0.355$	0.9999	5.1962	0.355	76.06
o-xylene	$y = 11.391x + 2.3274$	0.9999	11.391	2.3274	55.75
MtBE	$y = 30.468x + 38.411$	0.9995	30.468	38.411	24.17
TAME	$y = 24.108x + 25.643$	0.9994	24.108	25.643	22.66
D_{HCl_550}					
benzene	$y = 22.339x + 18.033$	0.9996	22.339	18.033	27.67
toluene	$y = 18.679x + 9.0309$	0.9998	18.679	9.0309	38.63
ethylobenzene	$y = 11.973x + 4.4744$	1	11.973	4.4744	32.04
m+p-xylenes	$y = 6.6317x + 1.4835$	0.9999	6.6317	1.4835	29.65
o-xylene	$y = 11.656x + 4.2877$	1	11.656	4.2877	31.69
MtBE	$y = 33.272x + 55.004$	0.9993	33.272	55.004	20.13
TAME	$y = 27.185x + 32.273$	0.9987	27.185	32.273	22.90
D_{H2SO4}					
benzene	$y = 22.302x + 70.699$	0.9989	22.302	70.699	7.04
toluene	$y = 18.614x + 57.15$	0.9991	18.614	57.15	6.06
ethylobenzene	$y = 12.354x + 22.731$	0.9996	12.354	22.731	6.71
m+p-xylenes	$y = 6.7226x + 3.3448$	0.9999	6.7226	3.3448	13.51
o-xylene	$y = 11.435x + 12.315$	0.9996	11.435	12.315	10.62
MtBE	$y = 30.846x + 167.43$	0.9971	30.846	167.43	5.68

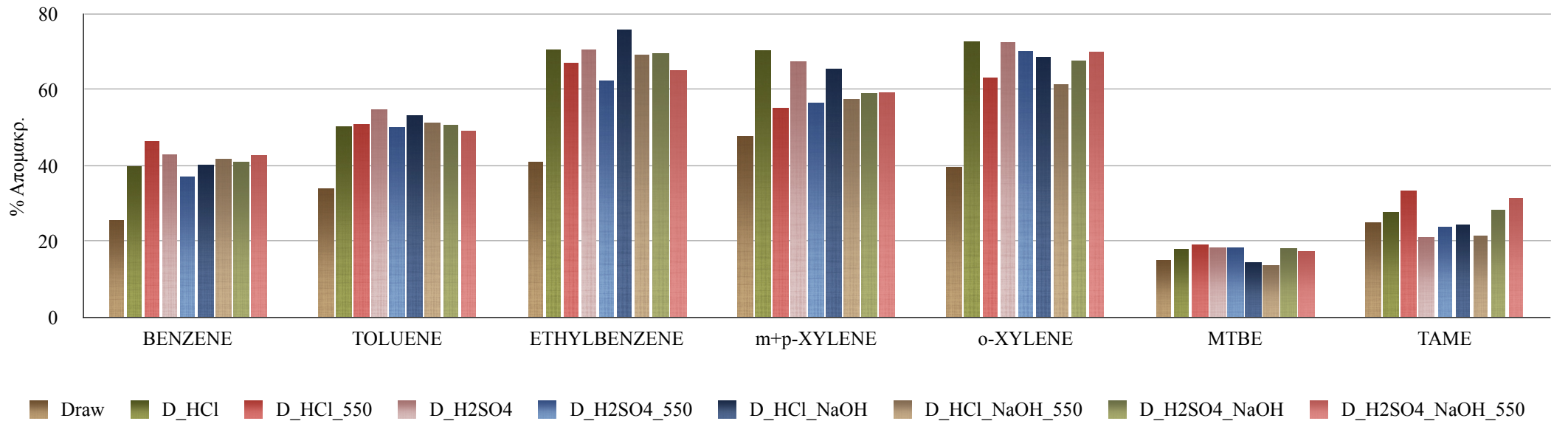
PSEUDO SECOND ORDER MODEL	Εξίσωση	R ²	1/q _e	1/(q _e ² K ₂)	K ₂
TAME	y = 24.372x + 135.21	0.997	24.372	135.21	4.39
D_{H2SO4_550}					
benzene	y = 23.452x + 77.296	0.9973	23.452	77.296	7.12
toluene	y = 19.312x + 45.953	0.9981	19.312	45.953	8.12
ethylobenzene	y = 13.02x + 17.065	0.9993	13.02	17.065	9.93
m+p-xylenes	y = 8.1763x + 4.7279	0.9998	8.1763	4.7279	14.14
o-xylene	y = 12.023x + 17.546	0.9999	12.023	17.546	8.24
MtBE	y = 33.114x + 208.99	0.9997	33.114	208.99	5.25
TAME	y = 26.911x + 131.39	0.9975	26.911	131.39	5.51
D_{HCl_NaOH}					
benzene	y = 26.474x + 29.84	0.9994	26.474	29.84	23.49
toluene	y = 22.192x + 16.615	0.9998	22.192	16.615	29.64
ethylobenzene	y = 13.724x + 6.419	0.9999	13.724	6.419	29.34
m+p-xylenes	y = 9.0093x + 1.9382	1	9.0093	1.9382	41.88
o-xylene	y = 13.3x + 6.7454	1	13.3	6.7454	26.22
MtBE	y = 46.829x + 127.25	0.9979	46.829	127.25	17.23
TAME	y = 18.888x + 81.54	0.9986	18.888	81.54	4.38
D_{HCl_NaOH_550}					
benzene	y = 29.006x + 45.181	0.9979	29.006	45.181	18.62
toluene	y = 23.648x + 13.286	0.9997	23.648	13.286	42.09
ethylobenzene	y = 15.188x + 7.9281	0.9999	15.188	7.9281	29.10
m+p-xylenes	y = 9.7477x + 2.0285	0.9998	9.7477	2.0285	46.84
o-xylene	y = 15.106x + 5.6984	0.9999	15.106	5.6984	40.04
MtBE	y = 54.467x + 148.51	0.9972	54.467	148.51	19.98
TAME	y = 43.961x + 105.21	0.9978	43.961	105.21	18.37
D_{H2SO4_NaOH}					
benzene	y = 24.314x + 25.843	0.9997	24.314	25.843	22.88
toluene	y = 19.811x + 21.998	0.9997	19.811	21.998	17.84
ethylobenzene	y = 12.522x + 6.9722	0.9999	12.522	6.9722	22.49
m+p-xylenes	y = 7.6456x + 2.2131	1	7.6456	2.2131	26.41
o-xylene	y = 11.79x + 6.2952	1	11.79	6.2952	22.08
MtBE	y = 33.854x + 90.638	0.9977	33.854	90.638	12.64
TAME	y = 28.711x + 62.022	0.9989	28.711	62.022	13.29

PSEUDO SECOND ORDER MODEL	Εξίσωση	R ²	1/q _e	1/(q _e ² K ₂)	K ₂
D_{H2SO4_NaOH_550}					
benzene	y = 24.408x + 40.93	0.999	24.408	40.93	14.56
toluene	y = 20.413x + 30.933	0.9995	20.413	30.933	13.47
ethylobenzene	y = 12.835x + 8.1549	0.9999	12.835	8.1549	20.20
m+p-xylenes	y = 7.7394x + 2.7949	1	7.7394	2.7949	21.43
o-xylene	y = 13.12x + 7.1915	0.9999	13.12	7.1915	23.94
MtBE	y = 35.359x + 102.3	0.9979	35.359	102.3	12.22
TAME	y = 29.629x + 65.657	0.9986	29.629	65.657	13.37

Προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων σε χημικά τροποποιημένο διατομίτη



Γράφημα 6-37: Ποσοστό απομάκρυνσης πετρελαϊκών ρύπων ανά δείγμα διατομικής γης - Κινητικά πειράματα.



Γράφημα 6-38: Προτίμηση προσρόφησης - Κινητικά πειράματα.

6.2 Αποτελέσματα ισορροπίας της προσρόφησης

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τέσσερα πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης, δύο για κάθε ένα από τα δείγματα διατομικής γης D_{HCl} και $D_{H_2SO_4}$. Σε κάθε πείραμα διατηρήθηκαν σταθερά:

- ο χρόνος επεξεργασίας - χρόνος ισορροπίας (24 hr),
- ο όγκος του διαλύματος (40ml),
- η θερμοκρασία (20°C),
- η αρχική συγκέντρωση των ρύπων (5ppm)

και μεταβάλλονταν η μάζα του προσροφητικού υλικού (από 0 έως 5.5 gr). Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα υποκεφάλαια που ακολουθούν.

6.2.1 Ισορροπία της προσρόφησης για το δείγμα D_{HCl}

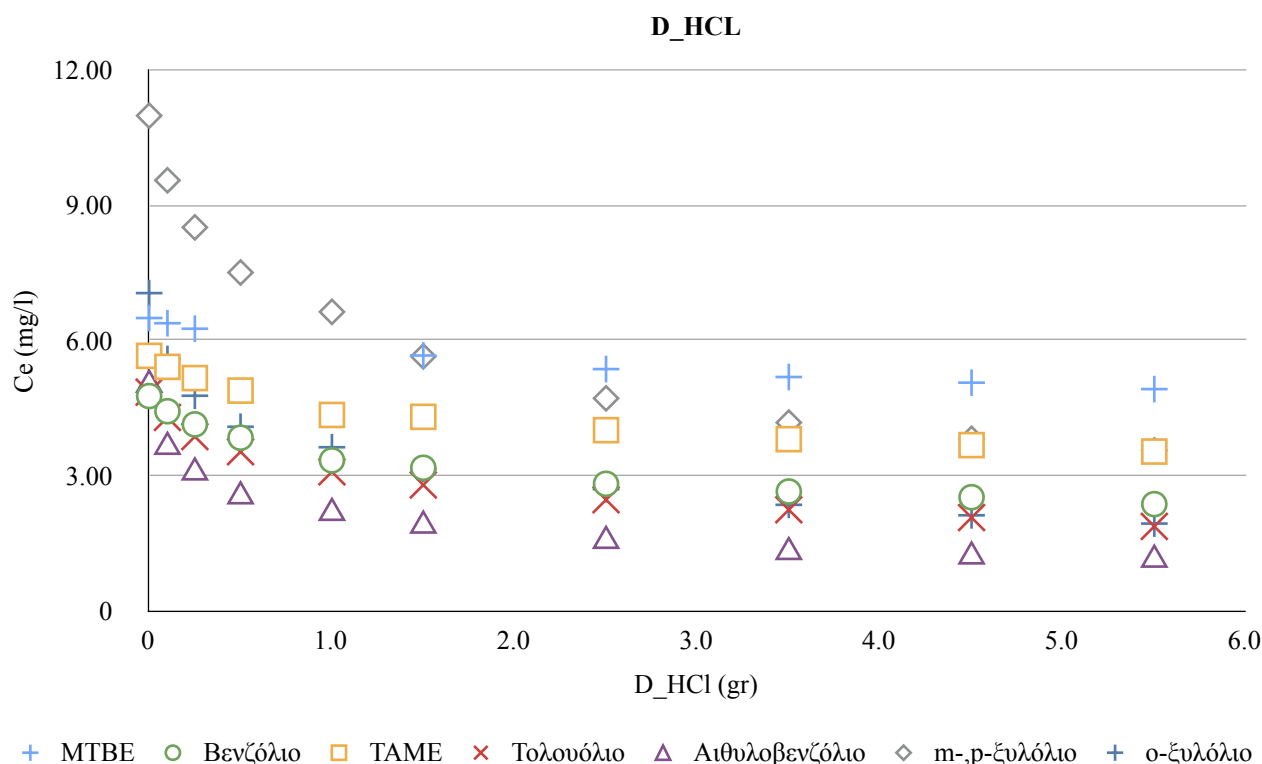
Στον Πίνακα 6-12, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει της δόσης του προσροφητικού υλικού για το δείγμα D_{HCl} .

Πίνακας 6-12: Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης για το δείγμα D_{HCl} (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Μάζα (gr)	MtBE	Benzene	TAME	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene
Πείραμα I							
0	7.679	5.078	6.029	4.712	4.725	10.222	6.635
0.1	7.482	4.672	5.725	4.186	3.467	8.958	5.402
0.25	7.287	4.334	5.422	3.789	2.976	7.987	4.705
0.5	7.007	4.001	5.112	3.465	2.429	7.049	3.923
1.5	6.388	3.289	4.469	2.729	1.796	5.476	3.057
2.5	6.004	2.978	4.107	2.413	1.501	4.552	2.620
3.5	5.763	2.728	3.904	2.214	1.305	4.060	2.309
4.5	5.588	2.593	3.761	2.062	1.191	3.803	2.129
5.5	5.406	2.455	3.642	1.851	1.111	3.559	1.915
Πείραμα II							
0	5.305	4.448	5.280	4.987	5.304	11.731	7.454
0.1	5.272	4.181	5.095	4.393	3.809	10.130	5.766
0.25	5.223	3.936	4.900	3.941	3.165	9.015	4.834
0.5		3.679	4.655	3.594	2.654	7.953	4.242
1	5.006	3.338	4.344	3.084	2.174	6.629	3.629
1.5	4.935	3.058	4.136	2.857	1.989	5.807	3.241

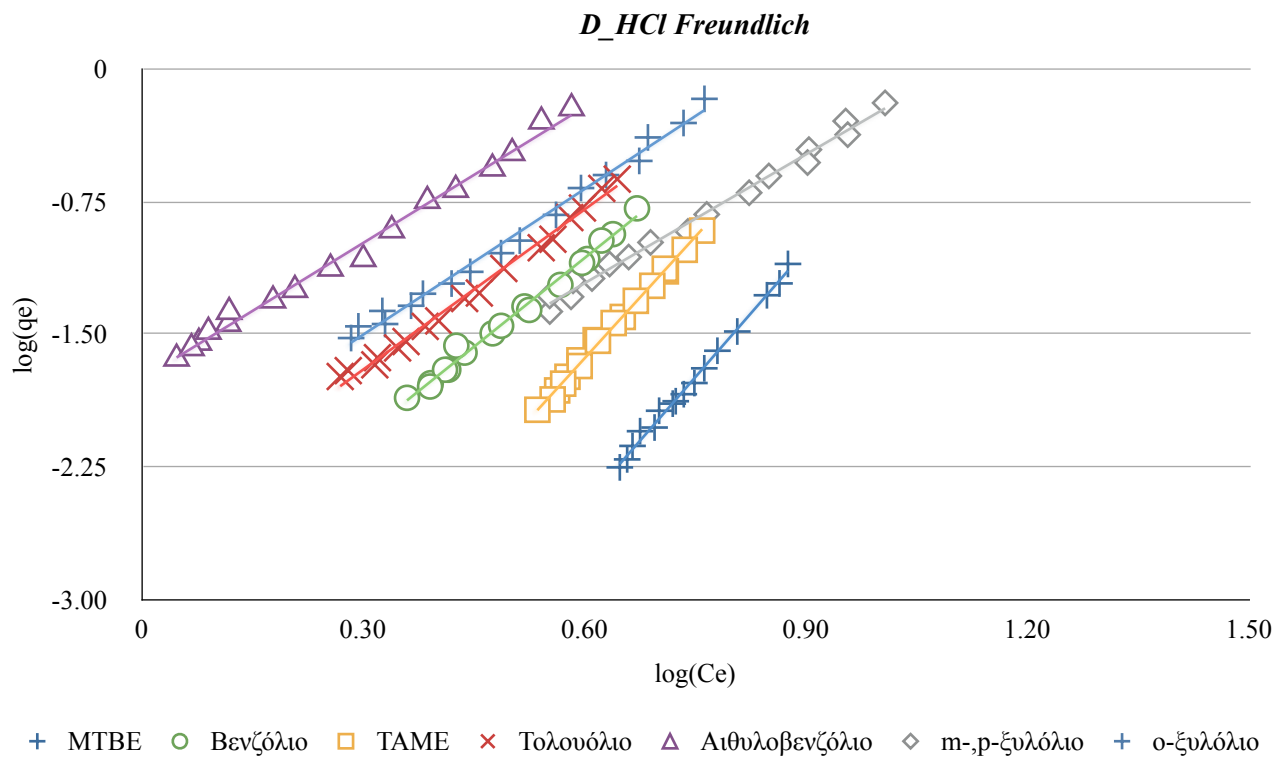
Μάζα (gr)	MtBE	Benzene	TAME	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene
2.5	4.717	2.659	3.907	2.517	1.607	4.873	2.777
3.5	4.607	2.567	3.711	2.273	1.309	4.289	2.396
4.5	4.531	2.450	3.591	2.079	1.227	3.827	2.111
5.5	4.428	2.280	3.424	1.898	1.164	3.558	1.959

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-39, που παρουσιάζει την συγκέντρωση των προσροφούμενων ουσιών στην υγρή φάση (mg/l) σε κατάσταση ισορροπίας συναρτήσει της μάζας του προσροφητικού.

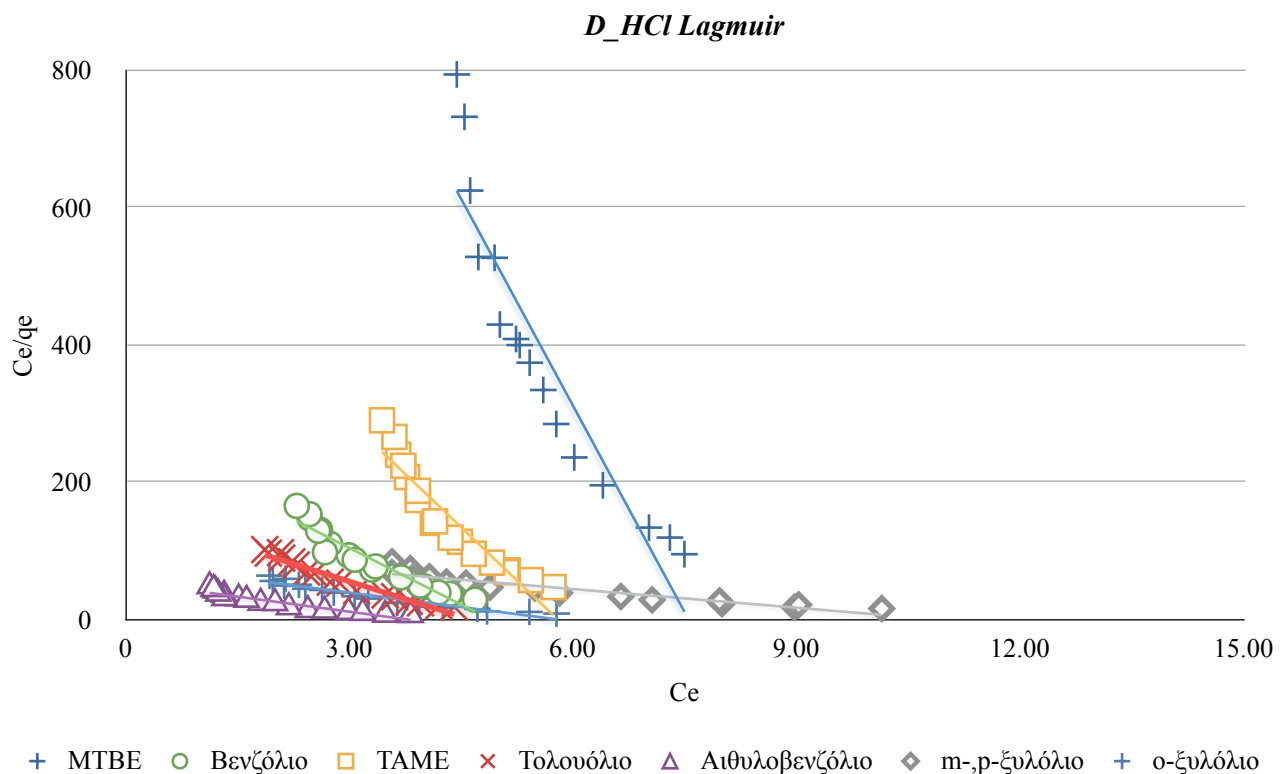


Γράφημα 6-39: Ισορροπία της προσρόφησης για το δείγμα D_{HCl} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl}).

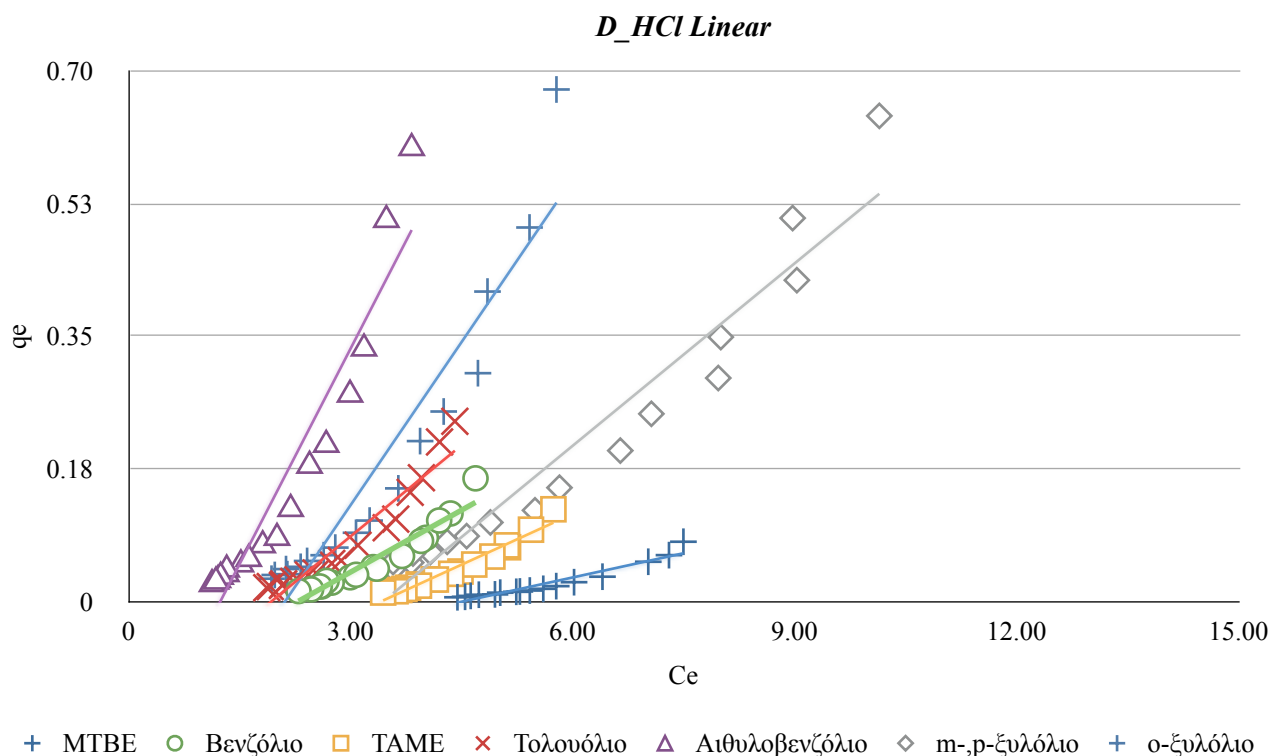
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης Freundlich, Lagmuir και στο μοντέλο Γραμμικής ισόθερμης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-40 έως 6-42, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-40: Ισοθερμη προσρόφησης Freundlich για το δείγμα D_{HCl} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl}).



Γράφημα 6-41: Ισοθερμη προσρόφησης Lagmuir για το δείγμα D_{HCl} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl}).



Γράφημα 6-42: Γραμμική ισόθερμη για το δείγμα D_{HCl} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl}).

6.2.2 Ισορροπία της προσρόφησης για το δείγμα D_{H2SO4}

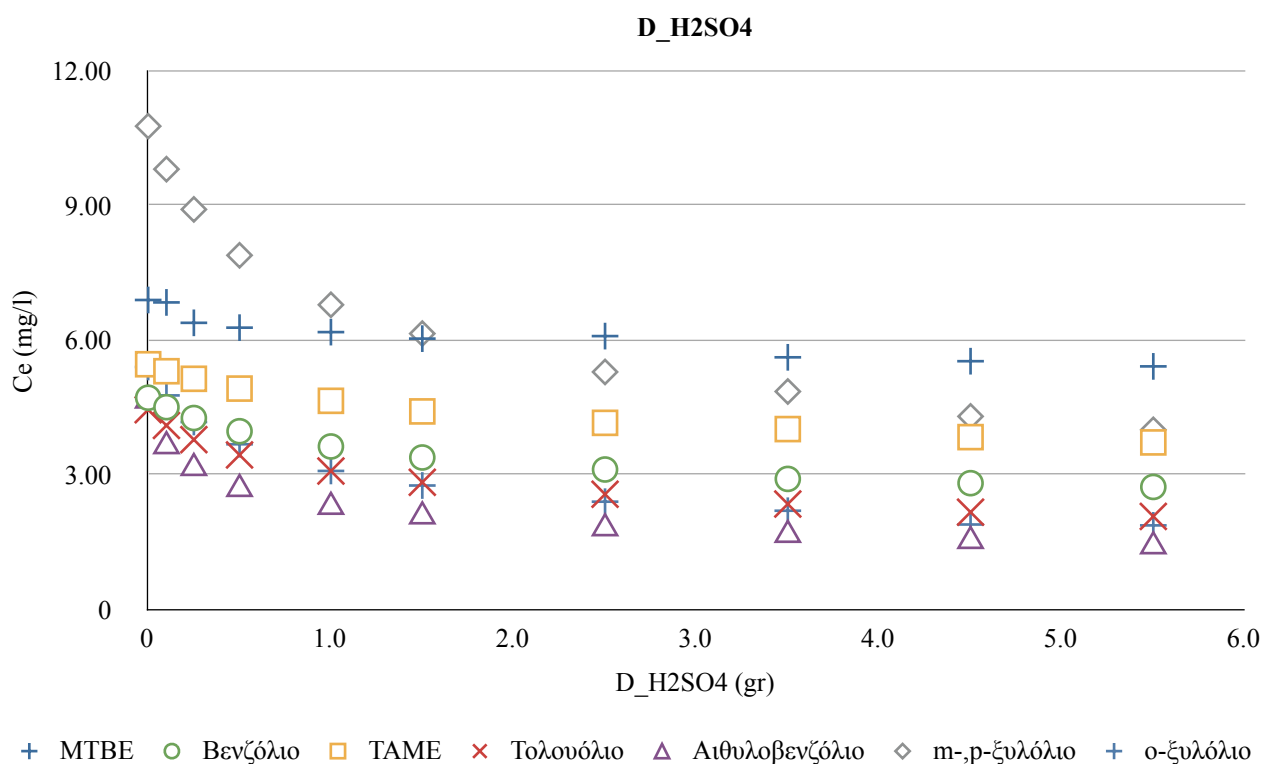
Στον Πίνακα 6-13, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει της δόσης του προσροφητικού υλικού για το δείγμα D_{H2SO4}.

Πίνακας 6-13: Πειράματα ισορροπίας της προσρόφησης για το δείγμα D_{H2SO4} (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Μάζα (gr)	MtBE	Benzene	TAME	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene
Πείραμα I							
0	7.306	4.742	5.018	4.170	4.229	10.570	4.828
0.1	7.237	4.521	4.907	3.886	3.408	9.653	4.327
0.25		4.272	4.786	3.593	2.967	8.807	3.872
0.5	7.006	4.005	4.630	3.358	2.524	7.755	3.373
1	6.786	3.656	4.383	2.996	2.222	6.645	2.903
1.5		3.383	4.213	2.754	1.956	6.044	2.617
2.5	6.345	3.142	4.002	2.484	1.703	5.262	2.280
3.5		2.958	3.856	2.299	1.585	4.787	2.073
4.5	5.951	2.831	3.687	2.132	1.452	4.285	1.857
5.5		2.754	3.559	1.989	1.345	3.977	1.779
Πείραμα II							
0	6.475	4.686	5.901	4.723	5.076	10.952	5.967

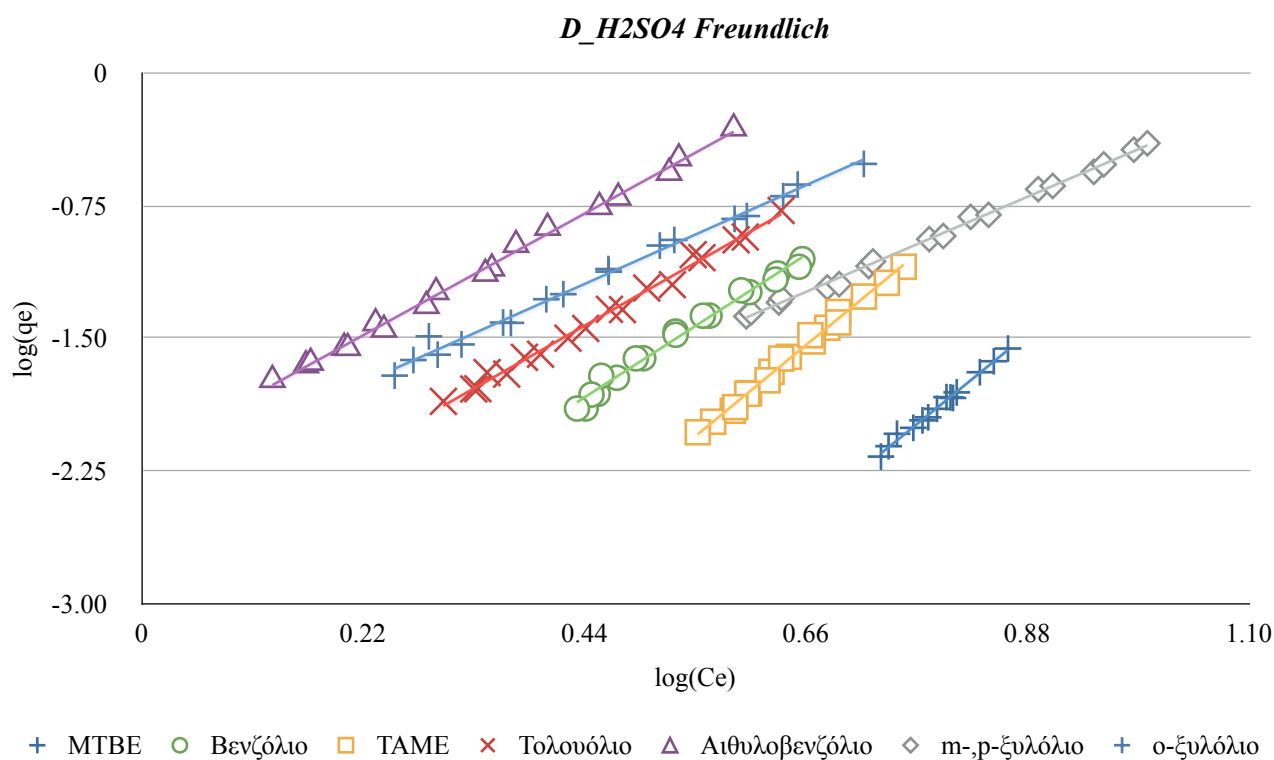
Μάζα (gr)	MtBE	Benzene	TAME	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene
0.1	6.436	4.486	5.701	4.307	3.864	9.955	5.204
0.25	6.382	4.252	5.485	3.968	3.333	9.009	4.473
0.5	6.287	3.931	5.205	3.522	2.842	8.016	3.982
1	6.152	3.601	4.907	3.167	2.348	6.922	3.263
1.5	6.030	3.383	4.605	2.908	2.189	6.241	2.901
2.5	5.828	3.089	4.307	2.645	1.913	5.314	2.517
3.5	5.614	2.854	4.175	2.394	1.736	4.918	2.321
4.5	5.507	2.791	3.986	2.198	1.598	4.311	1.924
5.5	5.412	2.700	3.878	2.152	1.468	4.021	1.963

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-39, το οποίο παρουσιάζει την συγκέντρωση των προσροφημένων ουσιών στην υγρή φάση (mg/l) σε κατάσταση ισορροπίας συναρτήσει της μάζας του προσροφητικού.

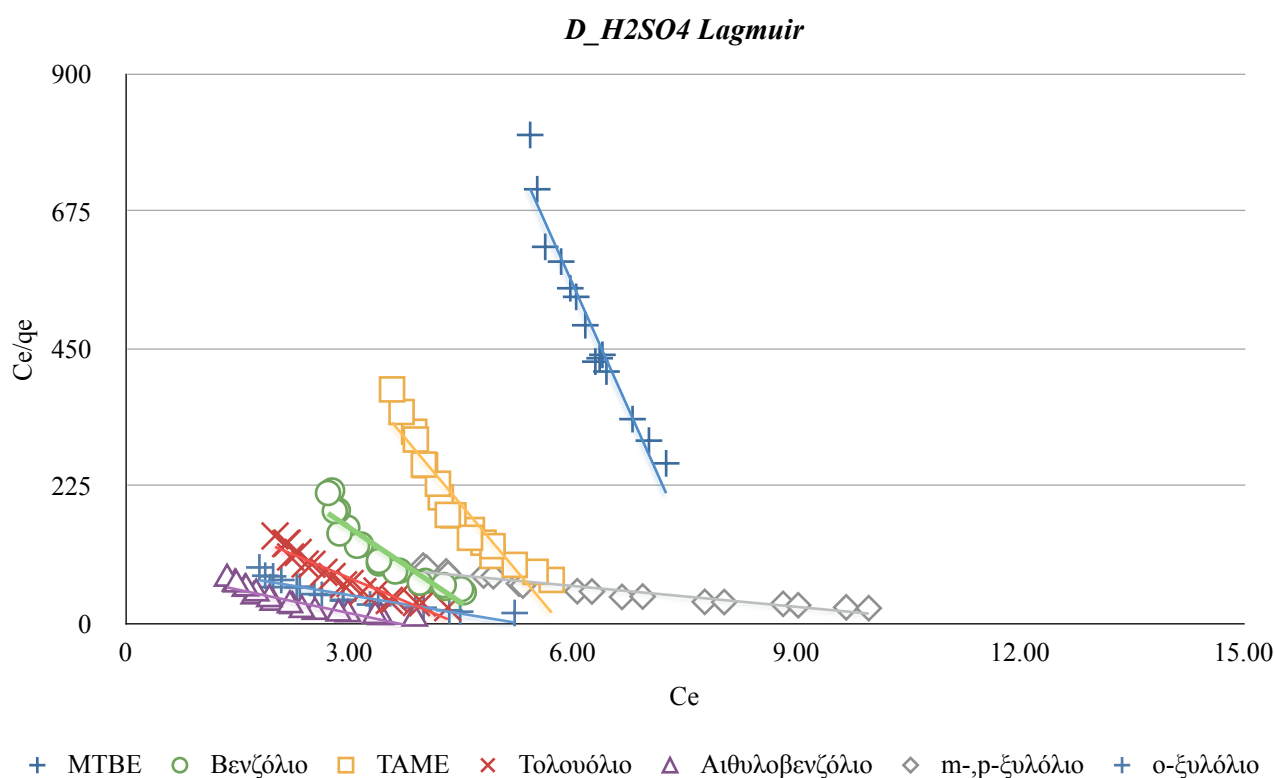


Γράφημα 6-43: Ισορροπία της προσρόφησης για το δείγμα D_{H2SO4} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος D_{H2SO4}).

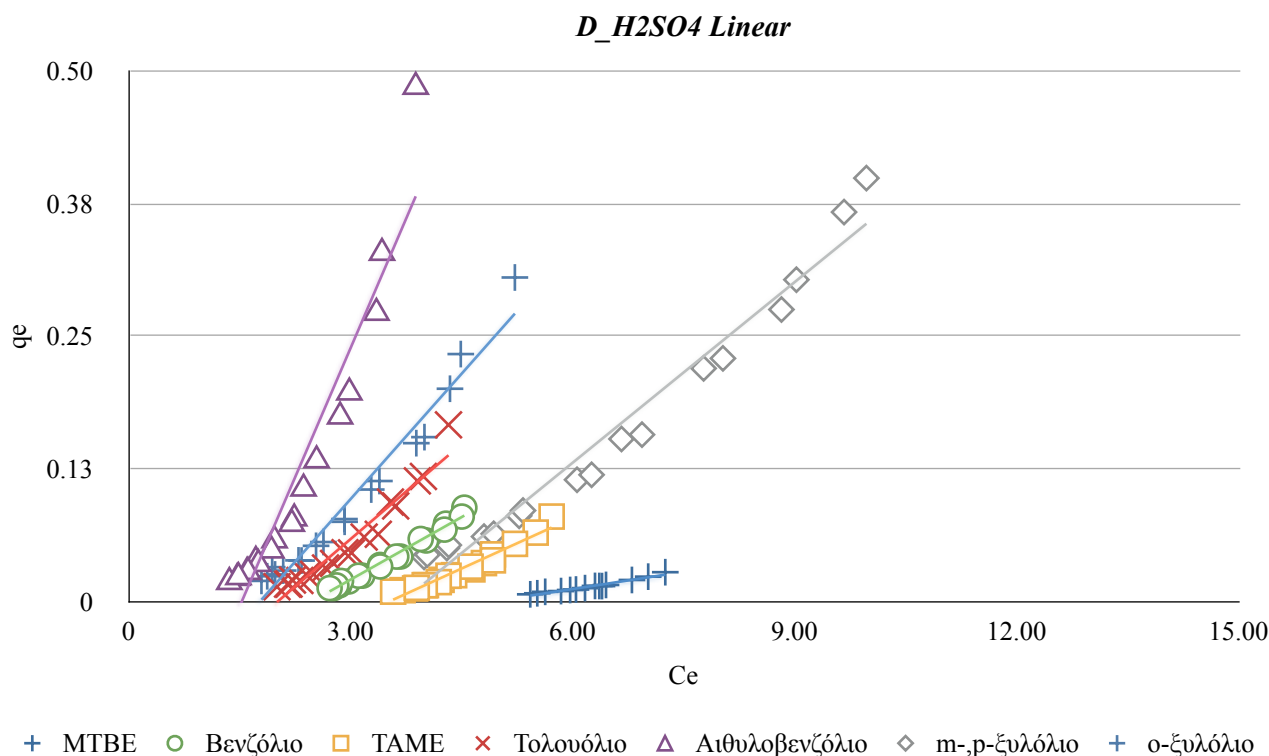
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα μοντέλα ισόθερμης προσρόφησης Freundlich, Lagmuir και στο μοντέλο Γραμμικής ισόθερμης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-44 έως 6-46, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-44: Ισοθερμη προσρόφησης Freundlich για το δείγμα $D_{H_2SO_4}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος $D_{H_2SO_4}$).



Γράφημα 6-45: Ισοθερμη προσρόφησης Lagmuir για το δείγμα $D_{H_2SO_4}$ (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος $D_{H_2SO_4}$).

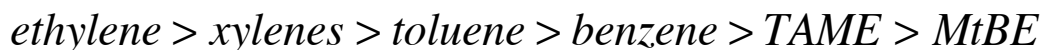


Γράφημα 6-46: Γραμμική ισόθερμη για το δείγμα D_{H2SO4} (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος D_{H2SO4}).

6.2.3 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

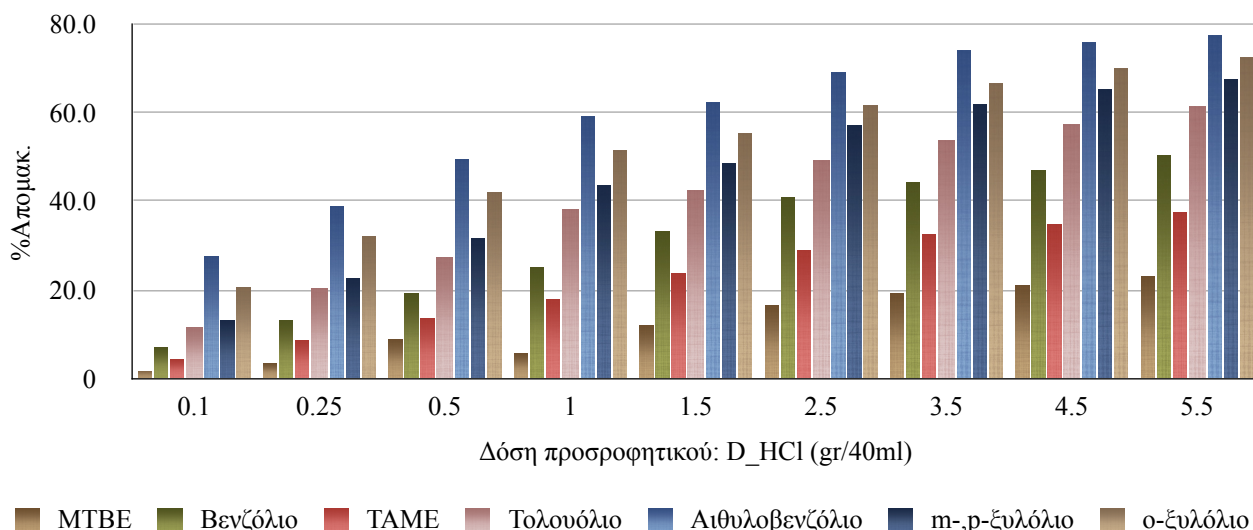
Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης και συνυπολογίζοντας το σύνολο των στοιχείων, που παρατίθενται στα προηγούμενα υποκεφάλαια, διαπιστώνεται ότι το δείγμα D_{HCl} παρουσιάζει μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης για το σύνολο των εξεταζόμενων ρύπων, με τις μέγιστες τιμές q_e (μάζα προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) να κυμαίνονται από 0.08 έως 0.68 mg/gr.

Η σειρά προτίμησης των εξεταζόμενων χημικών ουσιών από το σύνολο των δειγμάτων διατομικής γης ακολουθεί την ίδια σειρά που παρατηρήθηκε στα πειράματα κινητικής της προσρόφησης:



Η προτίμηση προσρόφησης με τη δεδομένη σειρά, όπως έχει αναφερθεί και σε προηγούμενο κεφάλαιο, μπορεί να εξηγηθεί από τη μείωση της διαλυτότητας, την αύξηση του μοριακού βάρους ή/και την αύξηση της υδροφοβικότητας των χημικών ουσιών, που ακολουθούν την ίδια σειρά.

Η ιδανική δόση προσροφητικού υλικού (υπό τις συγκεκριμένες πειραματικές συνθήκες) είναι 3.5 gr διατομικής γης ανά 40ml υδατικού διαλύματος, καθώς με περαιτέρω αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού δεν παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης των ρύπων.



Γράφημα 6-47: Ποσοστιαία απομάκρυνση ρύπων ανά δόση προσροφητικού (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης του δείγματος D_{HCl}).

Τέλος, παρατηρήθηκε ότι η προσρόφηση των ρύπων στα δείγματα διατομικής γης, σε συνθήκες ισορροπίας και σταθερής θερμοκρασίας, περιγράφεται με μεγάλη ακρίβεια από την ισόθερμη του Freundlich. Οι γραμμικές παλινδρομήσεις (ευθείες ελαχίστων τετραγώνων) των παραμέτρων της γραμμικοποιημένης εξίσωσης ($\log q_e$ και $\log C_e$) της ισόθερμης του Freundlich δίνουν συντελεστές συσχέτισης R^2 μεγαλύτερους από 99.1%. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνει την μεγάλη συμφωνία των πειραματικών δεδομένων με το προτεινόμενο μοντέλο ισόθερμης προσρόφησης.

Στον Πίνακα 6-14, που ακολουθεί, δίνεται ο συντελεστής K_f της ισόθερμης του Freundlich για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα.

Πίνακας 6-14: Υπολογισμός συντελεστής K_f της ισόθερμης του Freundlich για όλα τα εξεταζόμενα δείγματα.

Freundlich	Εξίσωση	R^2	1/n	$\log(K_f)$	K_f
D_{HCl}					
MtBE	$y = 4.7924x - 5.3307$	0.9947	4.7924	5.3307	2.14E+05
benzene	$y = 3.3452x - 3.0722$	0.9914	3.3452	3.0722	1.18E+03
TAME	$y = 4.5823x - 4.3796$	0.9973	4.5823	4.3796	2.40E+04
toluene	$y = 3.0171x - 2.6013$	0.9923	3.0171	2.6013	3.99E+02
ethylbenzene	$y = 2.5619x - 1.7498$	0.9926	2.5619	1.7498	5.62E+01
m+p-xylenes	$y = 2.428x - 2.6657$	0.9915	2.428	2.6657	4.63E+02
o-xylene	$y = 2.7445x - 2.3226$	0.9905	2.7445	2.3226	2.10E+02
D_{H2SO4}					
MtBE	$y = 4.6373x - 5.5528$	0.9933	4.6373	5.5528	3.57E+05
benzene	$y = 3.664x - 3.4431$	0.9867	3.664	3.4431	2.77E+03

Freundlich	Εξίσωση	R ²	1/n	log(K _f)	K _f
TAME	$y = 4.6855x - 4.6267$	0.994	4.6855	4.6267	4.23E+04
toluene	$y = 3.2261x - 2.8456$	0.9936	3.2261	2.8456	7.01E+02
ethylobenzene	$y = 3.1245x - 2.1678$	0.9967	3.1245	2.1678	1.47E+02
m+p-xylenes	$y = 2.4419x - 2.8474$	0.9973	2.4419	2.8474	7.04E+02
o-xylene	$y = 2.5375x - 2.3078$	0.9923	2.5375	2.3078	2.03E+02

6.3 Αποτελέσματα πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τρεις σειρές πειραμάτων διερεύνησης επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση, υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες. Κάθε σειρά περιελάμβανε δύο πειράματα με στόχο την επαλήθευση των αποτελεσμάτων.

Σε κάθε πείραμα μεταβάλλονταν ο χρόνος επεξεργασίας (από 1 έως 48 ώρες), ενώ διατηρήθηκαν σταθερά:

- η μάζα του προσροφητικού υλικού (2gr),
- ο όγκος του διαλύματος (40ml),
- η θερμοκρασία (20°C),
- η αρχική συγκέντρωση των ρύπων (5ppm).

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα υποκεφάλαια που ακολουθούν.

6.3.1 Πρώτη σειρά πειραμάτων

Οι πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες διεξήχθη η πρώτη σειρά πειραμάτων είναι οι ακόλουθες:

- Προσροφητικό υλικό: D_{HCl}
- Υδατικό διάλυμα: υπερκάθαρο
- Ρύποι: BTEX, MtBE και TAME

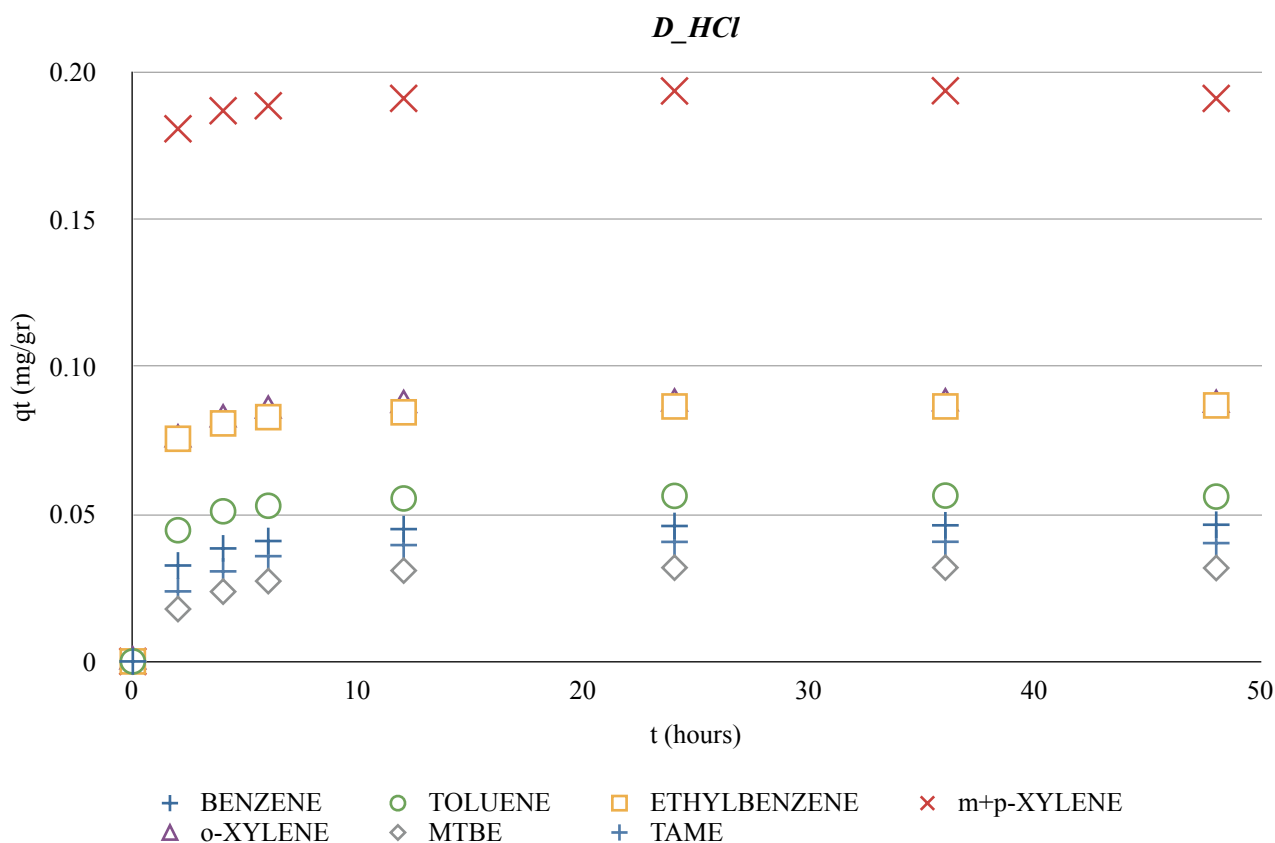
Στον Πίνακα 6-15, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.

Πίνακας 6-15: Αποτελέσματα 1^{ης} σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	5.8087	5.6660	6.1540	13.7010	5.9290	8.8310	7.3130
2	4.1750	3.4504	2.2360	4.7840	2.1290	7.9420	6.1350
4	3.8700	3.1590	2.1390	4.5050	1.7930	7.6695	5.7810
6	3.7640	3.0796	2.0010	4.4010	1.7004	7.5060	5.5500
12	3.5540	2.9400	1.9130	4.2720	1.6200	7.3340	5.4040

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
24	3.5070	2.8760	1.8122	4.1600	1.5779	7.2511	5.3080
36	3.4950	2.8737	1.8120	4.1598	1.5760	7.2500	5.3069
48	3.4900	2.8701	1.8115	4.1509	1.5740	7.2460	5.3060
Πείραμα II							
0	5.7930	5.9010	6.1210	14.2640	5.5840	8.8450	7.3600
2	4.1720	3.6660	2.4850	5.1100	1.8480	7.9570	6.1620
4	3.8980	3.3150	2.0610	4.7770	1.5050	7.6385	5.8370
6	3.7530	3.2064	1.9870	4.7130	1.3005	7.4450	5.5520
12	3.5590	3.0980	1.9110	4.5910	1.1910	7.2600	5.3220
24	3.5000	3.0750	1.8127	4.4510	1.1831	7.2438	5.3100
36	3.4890	3.0672	1.8120	4.4440	1.1770	7.2430	5.3070

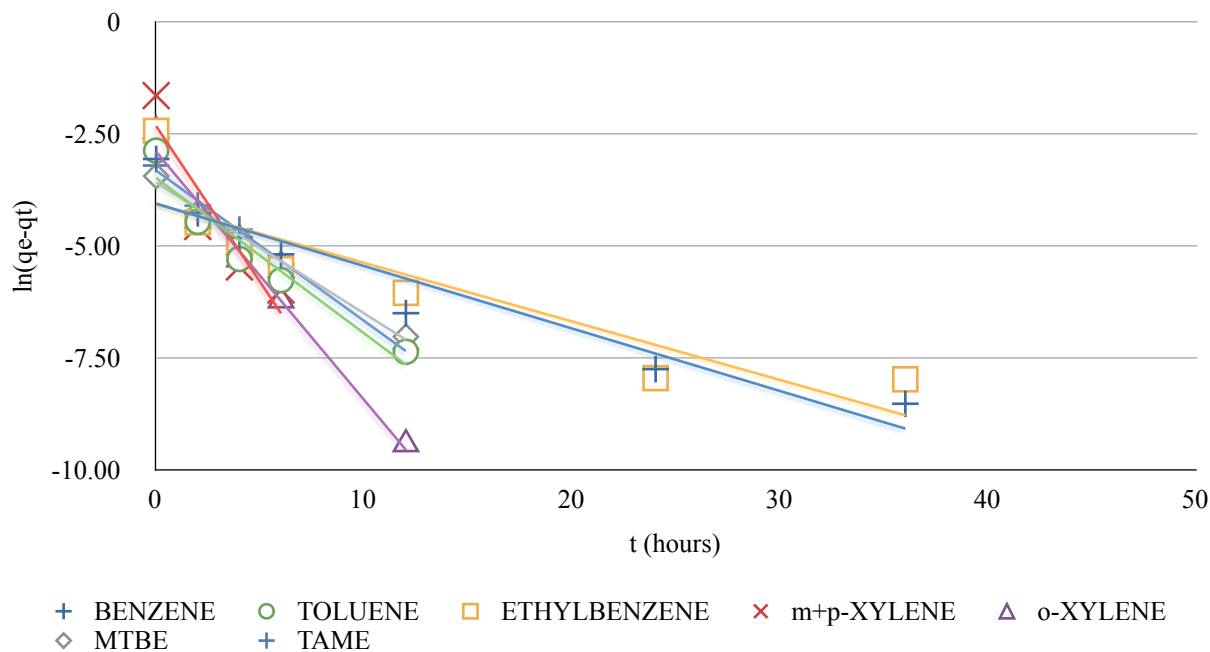
Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-48, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.



Γράφημα 6-48: Κινητική 1^{ης} σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

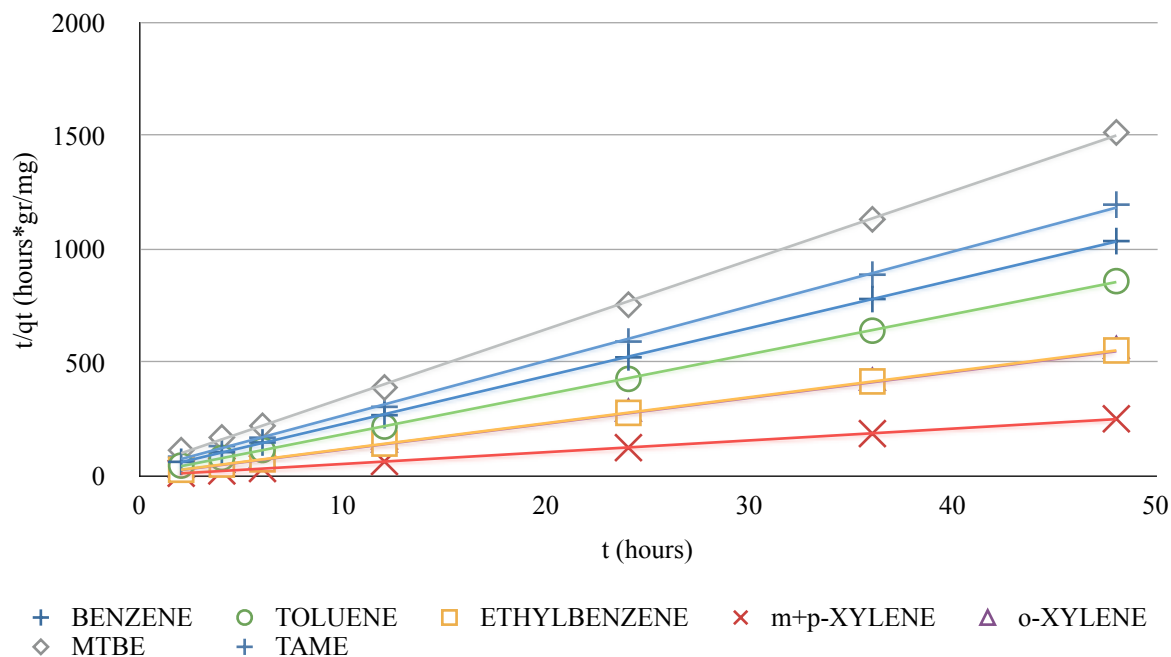
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-49 έως 6-51, που ακολουθούν.

D_HCl PSEUDO FIRST ORDER MODEL

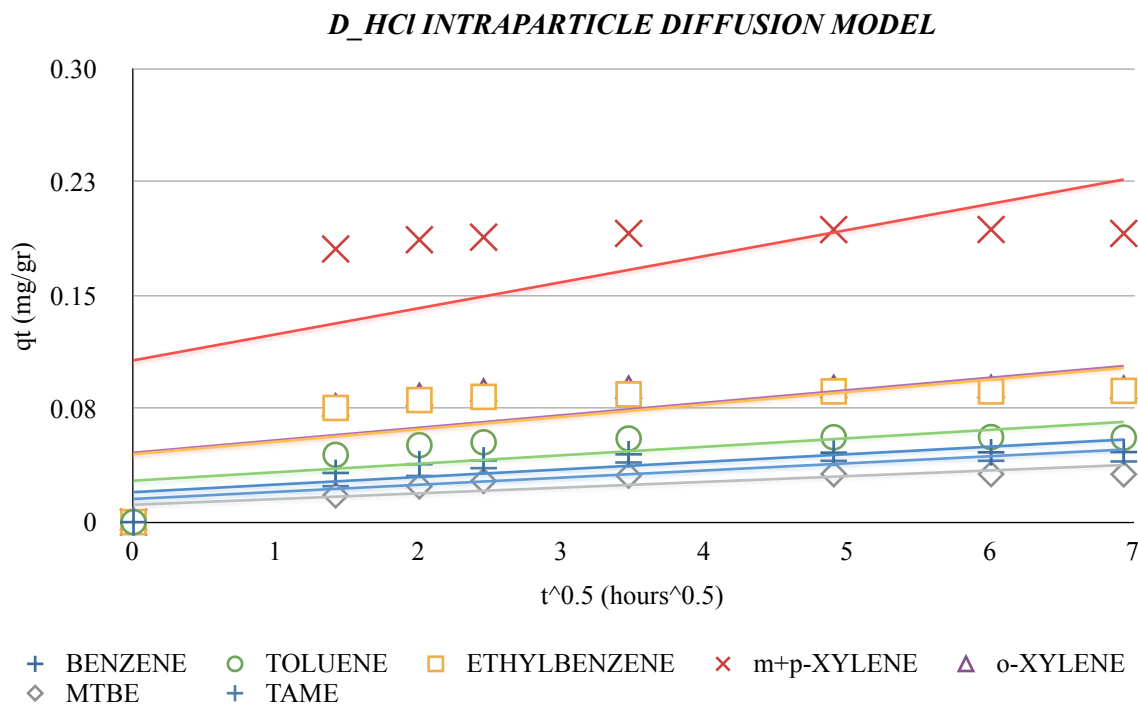


Γράφημα 6-49: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 1^η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

D_HCl PSEUDO SECOND ORDER MODEL



Γράφημα 6-50: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 1^η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).



Γράφημα 6-51: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για την 1^η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

6.3.2 Δεύτερη σειρά πειραμάτων

Οι πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες διεξήχθη η δεύτερη σειρά πειραμάτων είναι οι ακόλουθες:

- Προσροφητικό υλικό: D_{HCl}
- Υδατικό διάλυμα: Νερό λίμνης
- Ρύποι: BTEX, MtBE και TAME

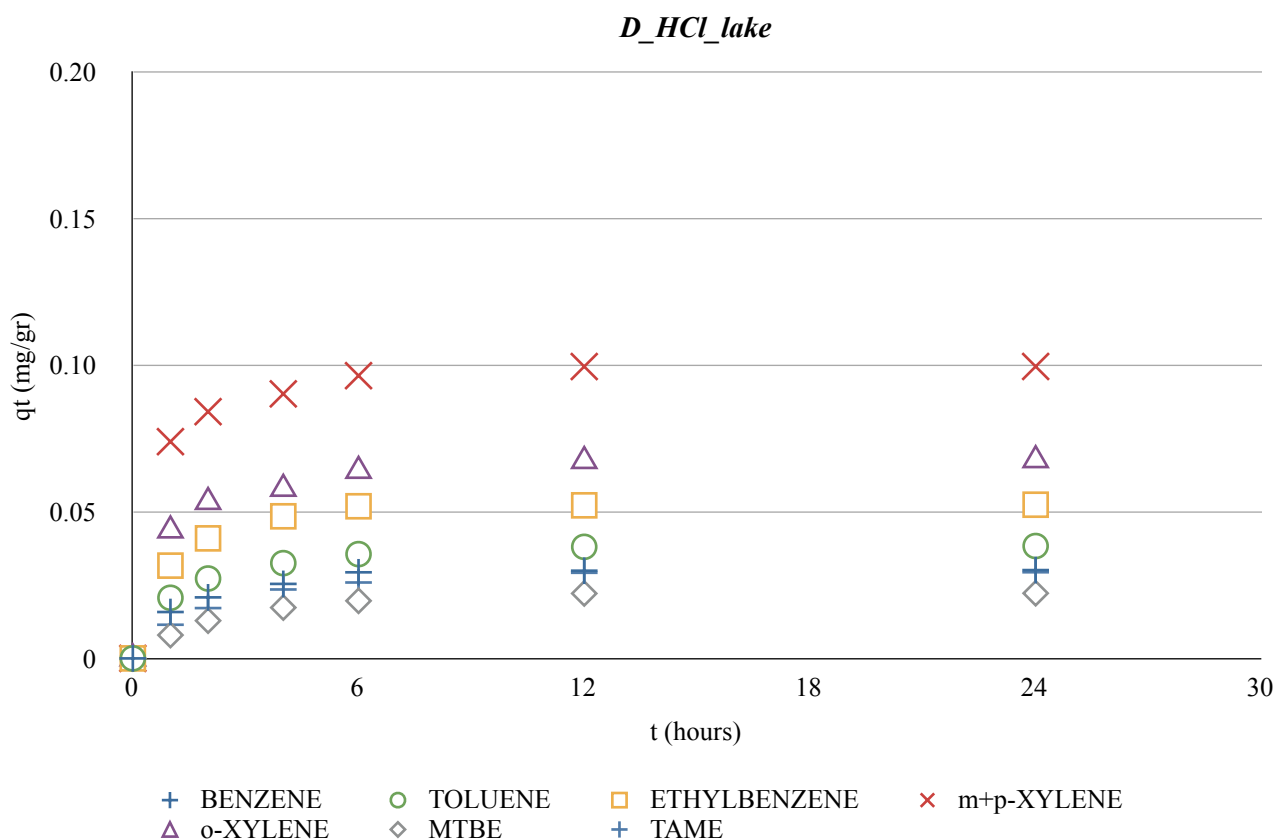
Στον Πίνακα 6-16, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.

Πίνακας 6-16: Αποτελέσματα 2^{ης} σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	4.5350	4.7250	5.0570	10.2490	5.3350	7.6750	5.5280
1	3.7530	3.7040	3.4530	6.6040	3.0540	7.2710	4.9230
2	3.4730	3.4090	3.0210	6.1350	2.7040	7.0160	4.6760
4	3.2630	3.1110	2.6580	5.7690	2.4560	6.8070	4.3740
6	3.0470	2.9400	2.4930	5.4510	2.1660	6.6540	4.2610

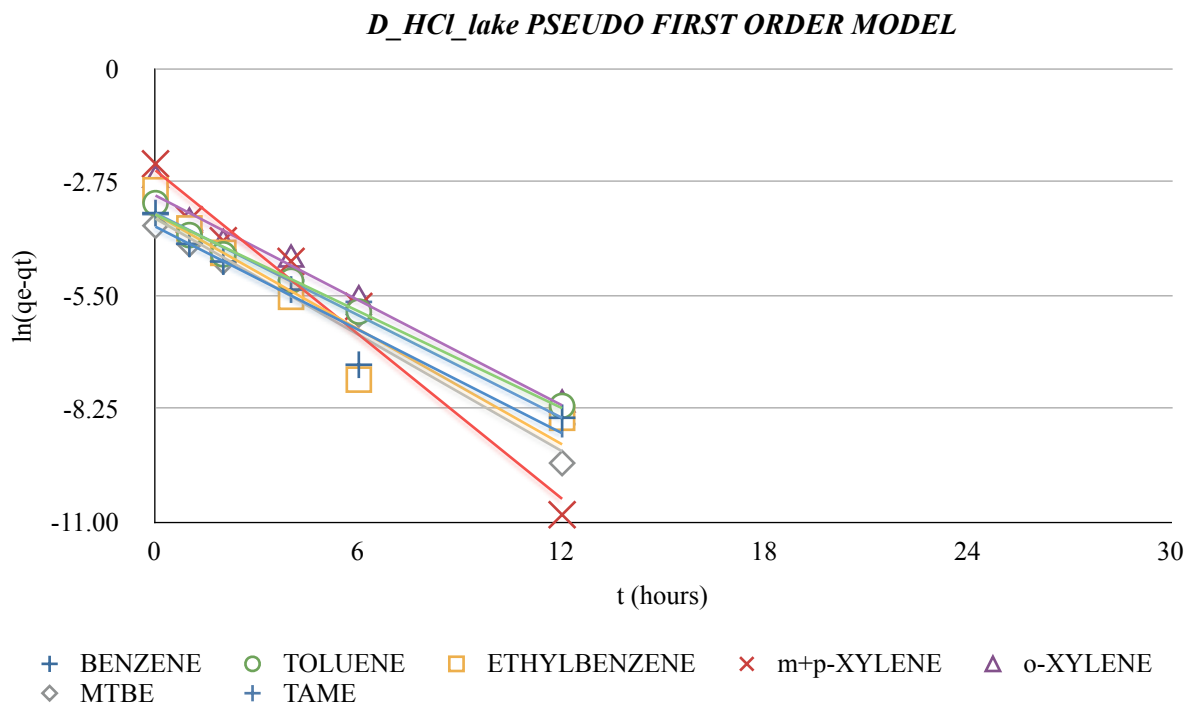
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
12	3.0310	2.8060	2.4870	5.2020	1.9590	6.5460	4.0550
24	3.0150	2.8040	2.4750	5.2000	1.9420	6.5390	4.0430
Πείραμα II							
0	4.8250	5.2630	5.6140	11.4930	5.6500	7.0960	5.7180
1	4.0260	4.2180	4.0560	7.7510	3.5690	6.7050	5.1760
2	3.8070	3.8560	3.5590	7.1980	2.9490	6.4690	4.8550
4	3.5580	3.6300	3.1700	6.9572	2.7480	6.2320	4.5230
6	3.3790	3.4940	2.9930	6.6551	2.4260	6.1540	4.3980
12	3.3400	3.3800	2.9670	6.5930	2.2980	6.0120	4.2730
24	3.3350	3.3540	2.9580	6.5930	2.2860	6.0120	4.2670

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-52, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

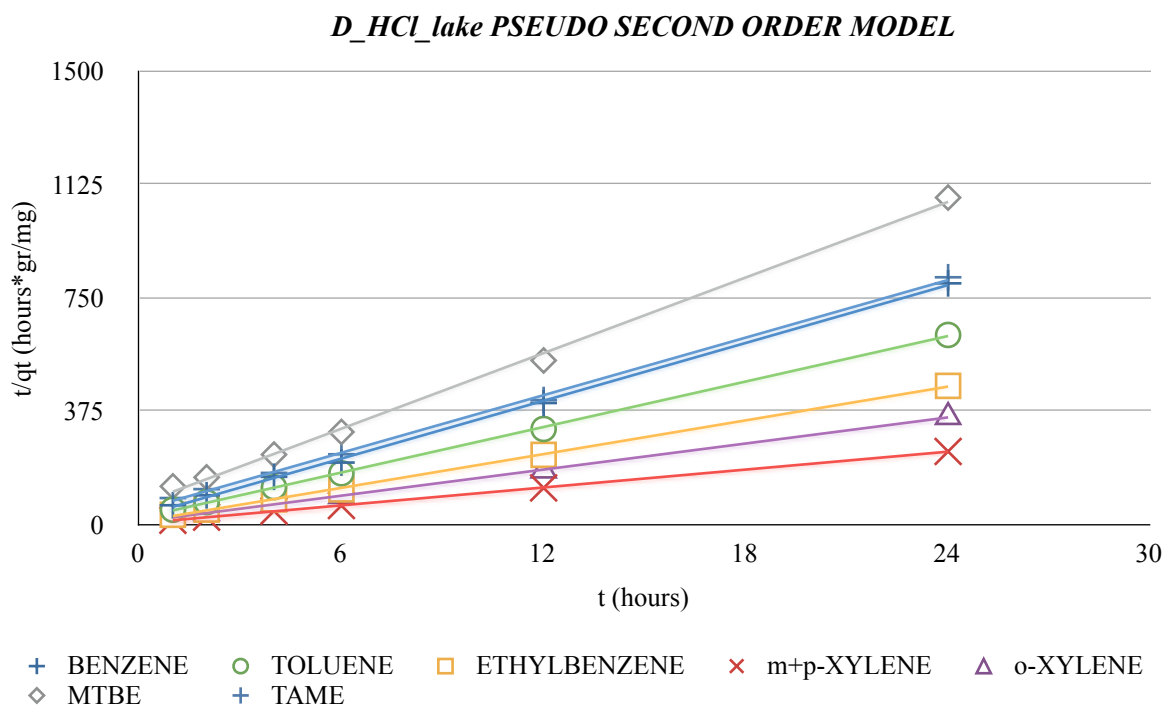


Γράφημα 6-52: Κινητική 2^{ης} σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

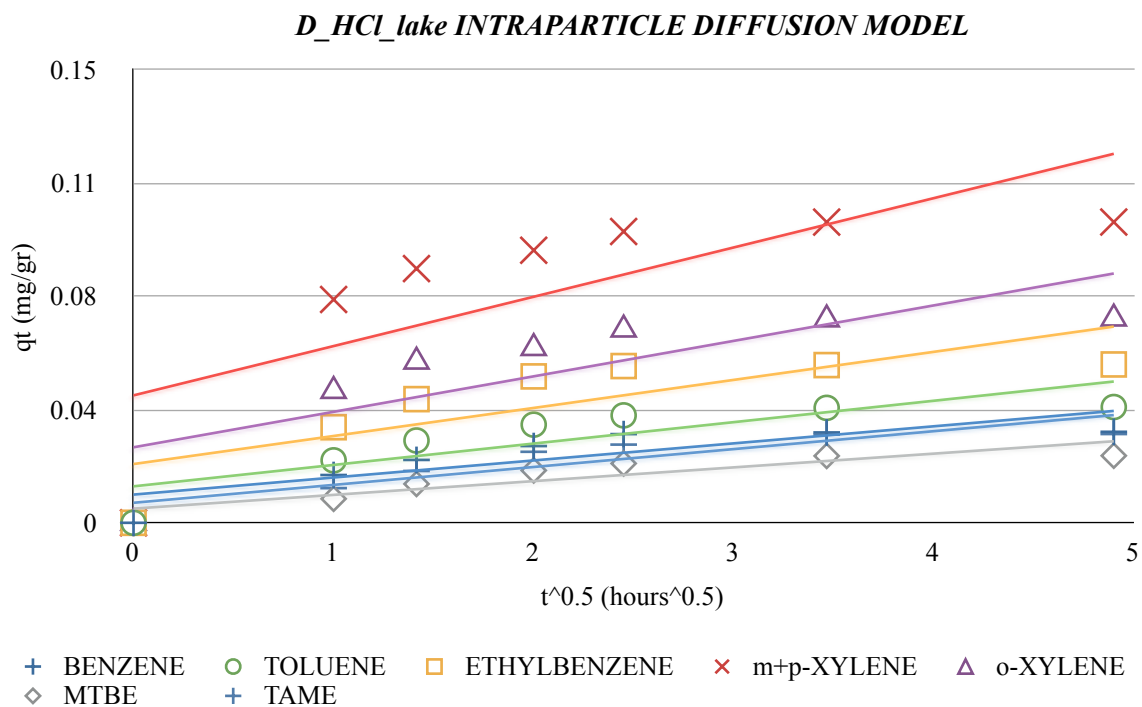
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-53 έως 6-55, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-53: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 2^η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).



Γράφημα 6-54: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 2^η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).



Γράφημα 6-55: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για την 2^η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

6.3.3 Τρίτη σειρά πειραμάτων

Οι πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες διεξήχθη η τρίτη σειρά πειραμάτων είναι οι ακόλουθες:

- Προσροφητικό υλικό: D_{HCl}
- Υδατικό διάλυμα: Νερό θαλάσσης
- Ρύποι: BTEX, MtBE και TAME

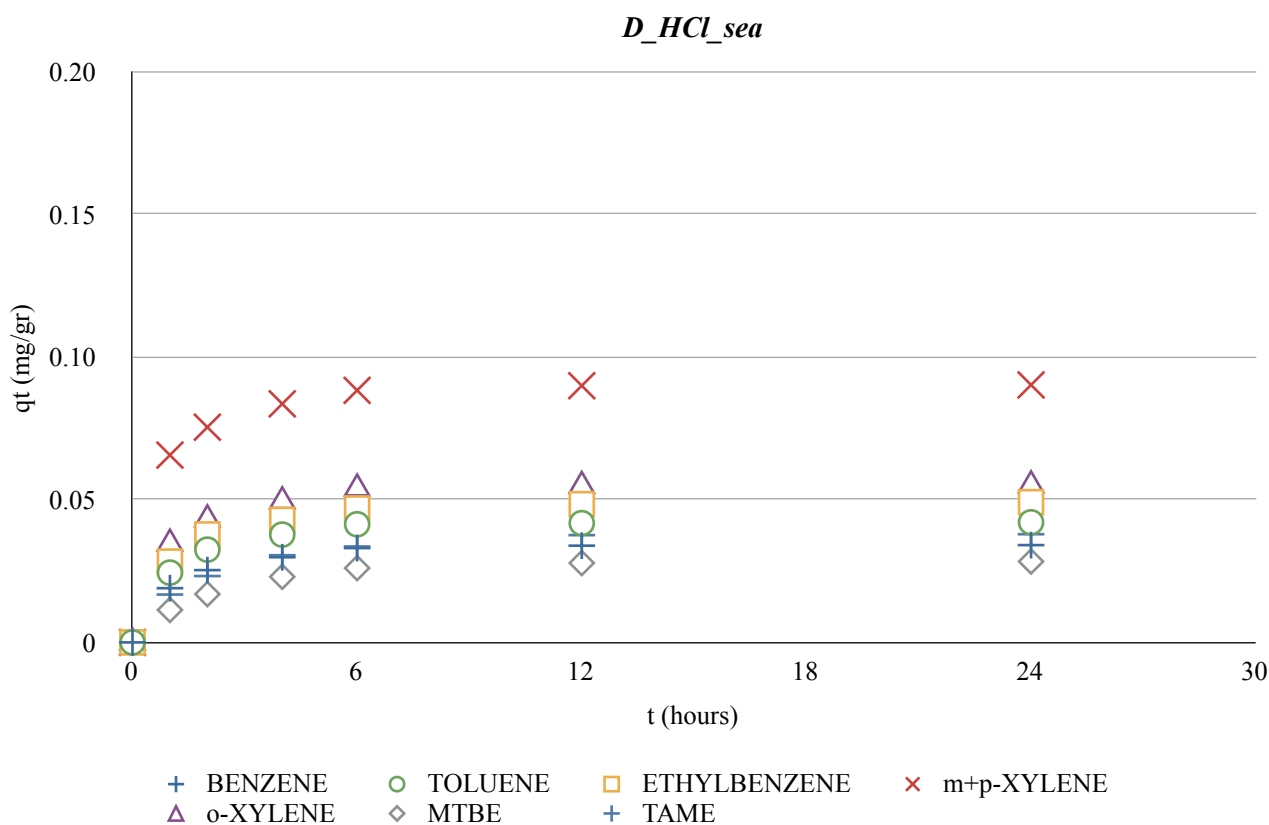
Στον Πίνακα 6-17, που ακολουθεί, παρουσιάζονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.

Πίνακας 6-17: Αποτελέσματα 3^{ης} σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	5.3530	4.7660	4.8210	9.4810	5.5040	8.7940	5.6070
1	4.3470	3.5450	3.4170	6.2510	3.7350	8.1910	4.7740
2	3.9515	3.0880	2.9180	5.7390	3.3970	7.9390	4.4350
4	3.7600	2.9040	2.7360	5.2770	3.0190	7.6190	4.0860
6	3.5930	2.6840	2.4930	5.1070	2.8150	7.4580	3.9860

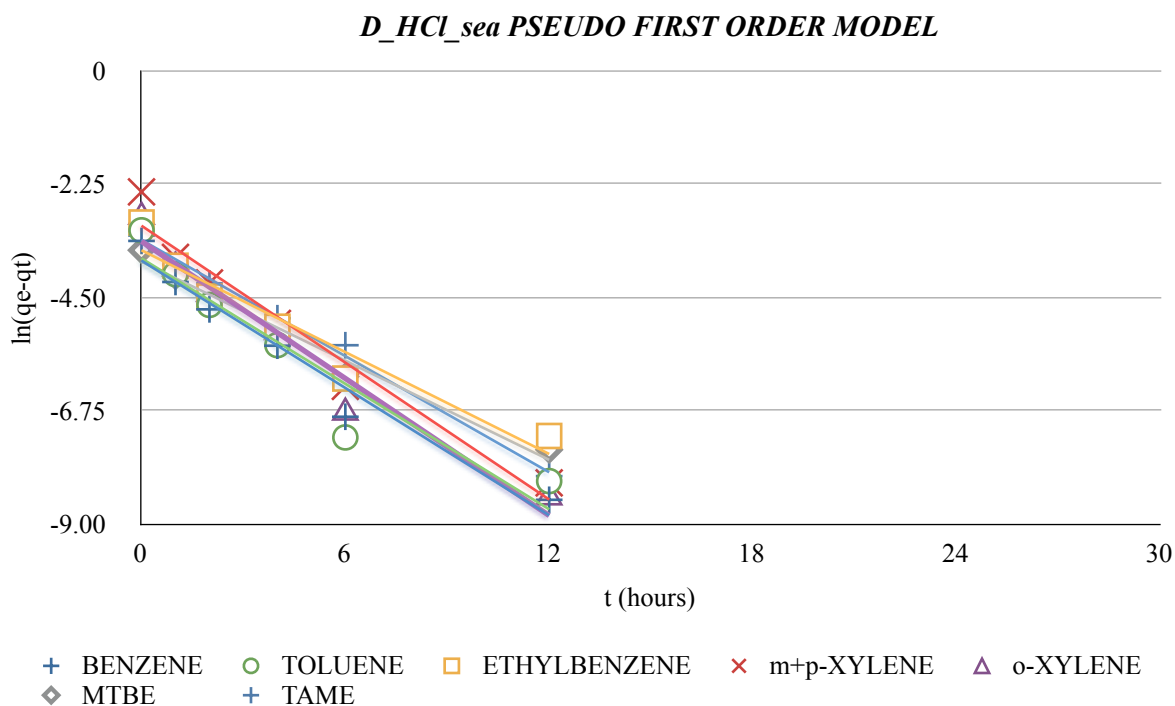
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
12	3.5210	2.6510	2.4480	5.0440	2.7890	7.3900	3.8200
24	3.5090	2.6480	2.3980	5.0300	2.7800	7.3520	3.8170
Πείραμα II							
0	5.3060	5.3980	5.1850	11.0630	5.8210	8.6280	6.0060
1	4.4125	4.1740	3.7580	7.7310	4.1270	8.0920	5.1630
2	4.1750	3.8250	3.3050	7.2650	3.6140	7.7910	4.8530
4	3.9160	3.4830	2.9770	6.9090	3.3590	7.5030	4.4720
6	3.7610	3.3410	2.8210	6.6060	3.1170	7.3600	4.2670
12	3.7490	3.3340	2.7150	6.5070	3.0510	7.2510	4.0350
24	3.7410	3.3080	2.6940	6.4930	3.0390	7.2350	4.0060

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-56, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

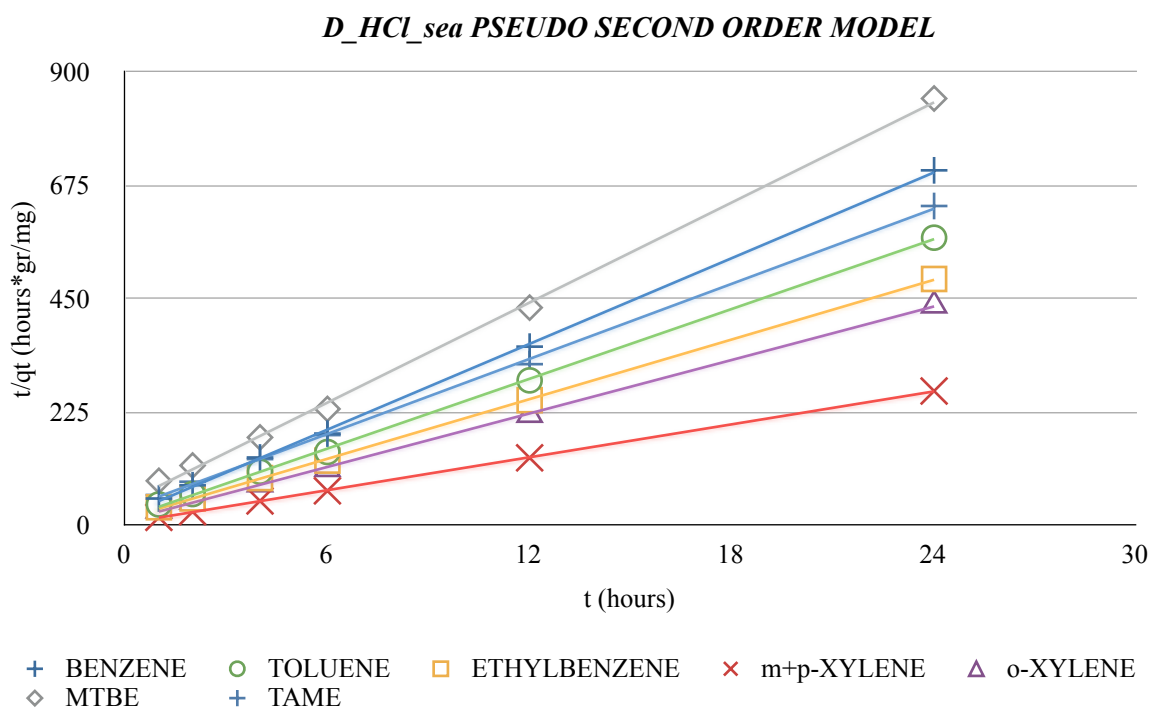


Γράφημα 6-56: Κινητική 3^{ης} σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

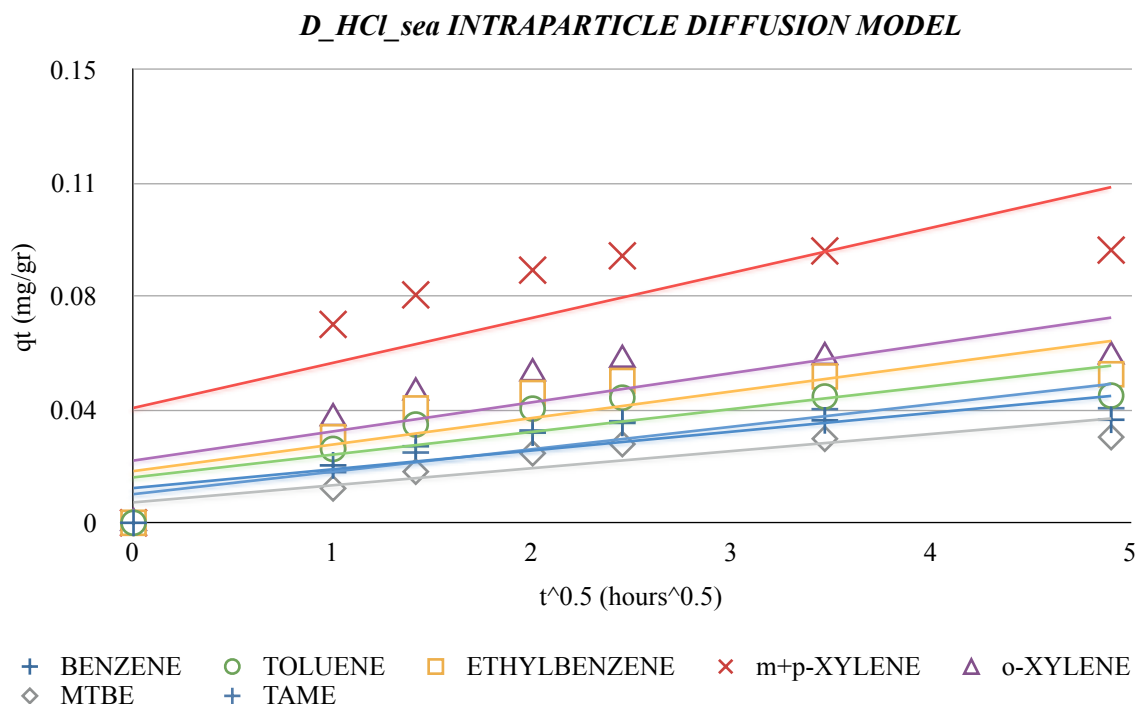
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-57 έως 6-59, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-57: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 3^η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).



Γράφημα 6-58: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 3^η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).



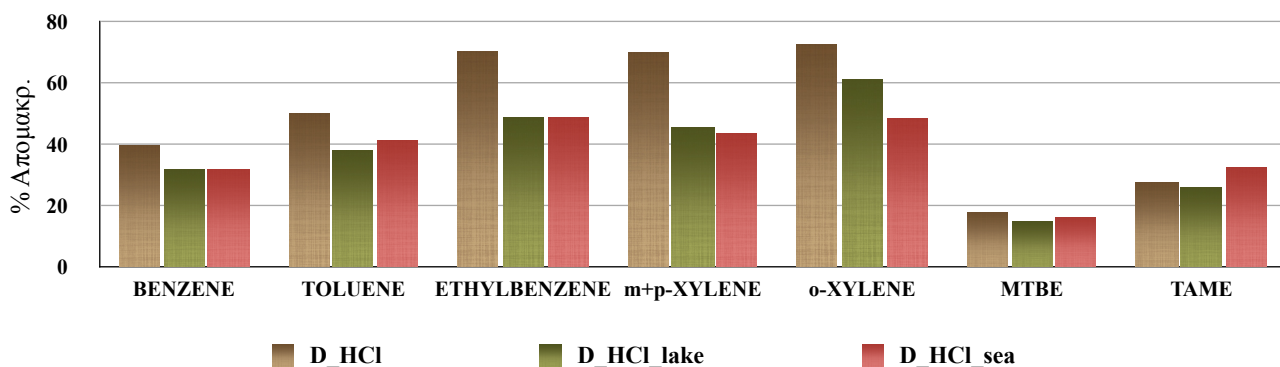
Γράφημα 6-59: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για την 3^η σειράς πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

6.3.4 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

Βάση των πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση διαπιστώθηκε ότι η χρήση φυσικού νερού (θαλασσινού νερού ή νερού λίμνης) δεν επέφερε μεταβολή του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη ισορροπίας, ο οποίος ήταν και πάλι 6 ώρες.

Ωστόσο, η ποσοστιαία απομάκρυνση των ρύπων μειώθηκε σημαντικά με τη χρήση φυσικού νερού. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί είτε στην εμφάνιση ανταγωνιστικών φαινομένων μεταξύ των προσροφούμενων ουσιών και των λοιπών φυσικών συστατικών των δύο υδάτων, είτε στην αυξημένη τιμή του pH, που παρουσιάζουν τα φυσικά ύδατα σε σχέση με το υπερκάθαρο νερό. Η αυξημένη τιμή του pH επηρεάζει τις φυσικοχημικές ιδιότητες του χρησιμοποιούμενου προσροφητικού υλικού και κατ'επέκταση την προσροφητική του ικανότητα.

Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η ποσοστιαία απομάκρυνση του MtBE και του TAME παρουσιάζεται μεγαλύτερη στο νερό θαλάσσης, σε σχέση με το νερό λίμνης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη ιοντική δύναμη του θαλασσινού νερού, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την ευνοϊότερη απομάκρυνση πολικών ενώσεων από το νερό.



Γράφημα 6-60 Ποσοστιαία απομάκρυνση όλων των ρύπων (BTEX, MtBE και TAME) από τα υδατικά διαλύματα υπερκάθαρου, θαλασσινού νερού και νερού λίμνης.

Η σειρά προτίμησης του προσροφητικού υλικού ως προς τις εξεταζόμενες ενώσεις, σε κάθε περίπτωση, παρέμεινε ίδια με εκείνη που παρατηρήθηκε και στο υπερκάθαρο νερό.

Τέλος, τα αποτελέσματα των πειραμάτων εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και στο intraparticle μοντέλο διάχυσης και διαπιστώθηκε ότι το κινητικό μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν και πάλι εκείνο της ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας χημική προσρόφηση. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης παρουσιάζονται στον Πίνακα 6-18.

Πίνακας 6-18: Υπολογισμός συντελεστής K_2 του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για όλες τις σειρές πειραμάτων διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση.

PSEUDO SECOND ORDER MODEL	Εξίσωση	R^2	$1/q_e$	$1/(q_e^2 K_2)$	K_2
D_{HCl}					
benzene	$y = 21.15x + 17.88$	0.9999	21.15	17.88	25.02
toluene	$y = 17.654x + 7.0677$	0.9999	17.654	7.0677	44.10
ethylbenzene	$y = 11.437x + 3.8517$	1	11.437	3.8517	33.96
m+p-xylenes	$y = 5.1962x + 0.355$	0.9999	5.1962	0.355	76.06
o-xylene	$y = 11.391x + 2.3274$	0.9999	11.391	2.3274	55.75
MtBE	$y = 30.468x + 38.411$	0.9995	30.468	38.411	24.17
TAME	$y = 24.108x + 25.643$	0.9994	24.108	25.643	22.66
D_{HCl_lake}					
benzene	$y = 31.892x + 26.262$	0.9991	31.892	26.262	38.73
toluene	$y = 25.084x + 21.164$	0.9997	25.084	21.164	29.73
ethylbenzene	$y = 18.611x + 9.1784$	0.9995	18.611	9.1784	37.74
m+p-xylenes	$y = 9.8677x + 3.718$	0.9999	9.8677	3.718	26.19

PSEUDO SECOND ORDER MODEL	Εξίσωση	R ²	1/q _e	1/(q _e ² K ₂)	K ₂
o-xylene	$y = 14.384x + 8.7042$	0.9997	14.384	8.7042	23.77
MtBE	$y = 41.691x + 66.394$	0.9981	41.691	66.394	26.18
TAME	$y = 31.747x + 46.518$	0.9987	31.747	46.518	21.67
D_{HCl_sea}					
benzene	$y = 28.363x + 19.266$	0.9995	28.363	19.266	41.76
toluene	$y = 23.096x + 13.18$	0.9995	23.096	13.18	40.47
ethylobenzene	$y = 19.739x + 13.034$	0.9998	19.739	13.034	29.89
m+p-xylenes	$y = 10.892x + 3.8894$	0.9999	10.892	3.8894	30.50
o-xylene	$y = 17.699x + 9.131$	0.9997	17.699	9.131	34.31
MtBE	$y = 33.107x + 44.354$	0.9988	33.107	44.354	24.71
TAME	$y = 24.838x + 31.78$	0.9993	24.838	31.78	19.41

6.4 Αποτελέσματα πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης

Συνολικά πραγματοποιήθηκαν τέσσερις σειρές πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης, υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες. Κάθε σειρά περιελάμβανε δύο πειράματα με στόχο την επαλήθευση των αποτελεσμάτων.

Σε κάθε πείραμα μεταβάλλονταν ο χρόνος επεξεργασίας (από 1 έως 48 ώρες), ενώ διατηρήθηκαν σταθερά:

- η μάζα του προσροφητικού υλικού (2gr),
- ο όγκος του διαλύματος (40ml),
- η θερμοκρασία (20°C),
- η αρχική συγκέντρωση των ρύπων (5ppm).

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα υποκεφάλαια που ακολουθούν.

6.4.1 Πρώτη σειρά πειραμάτων

Οι πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες διεξήχθη η πρώτη σειρά πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης είναι οι ακόλουθες:

- Προσροφητικό υλικό: D_{HCl}
- Υδατικό διάλυμα: Νερό λίμνης
- Ρύποι: BTEX

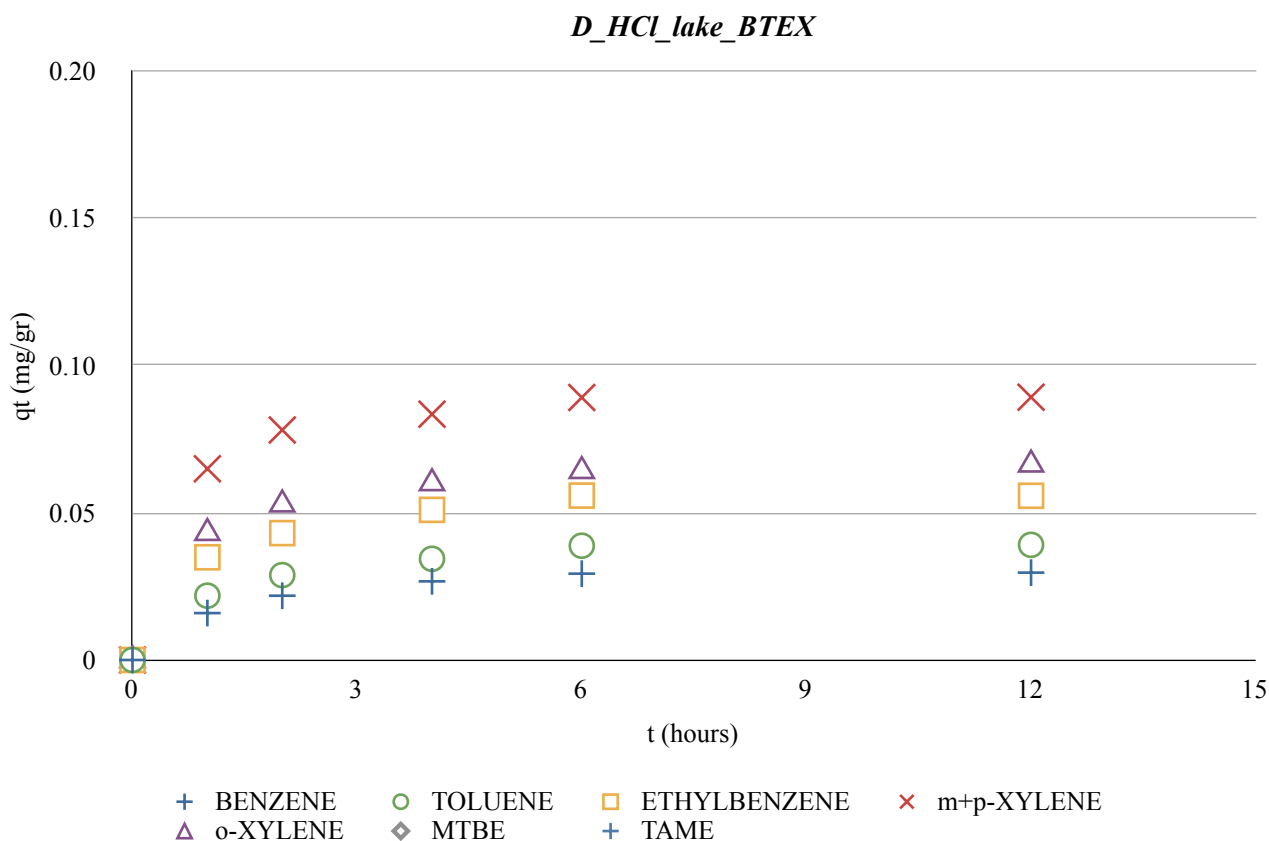
Στον Πίνακα 6-19, που ακολουθεί, παρέχονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.

Πίνακας 6-19: Αποτελέσματα 1^{ης} σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	5.3170	4.5717	4.8230	9.3070	5.3120	-	-
1	4.5060	3.4630	2.9020	6.0220	3.1750	-	-
4	3.9930	2.8820	2.2320	5.2310	2.5040	-	-
6	3.8490	2.6570	1.9910	4.6840	2.1800	-	-
12	3.8230	2.6350	2.0000	4.6790	2.0640	-	-
Πείραμα II							
0	4.9914	5.1248	5.2177	10.0124	5.0895	-	-

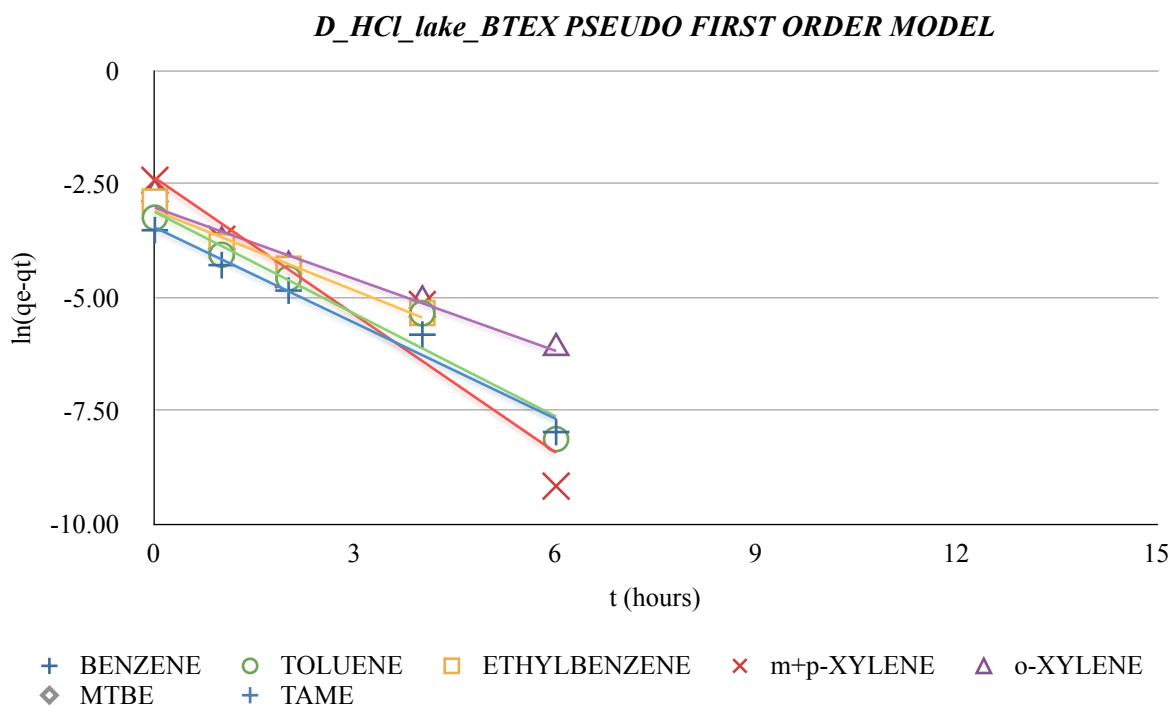
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
1	4.2114	4.0523	3.6541	6.8098	2.9174	-	-
2	3.9013	3.6848	3.0654	6.1109	2.4512	-	-
4	3.6477	3.3821	2.7147	5.7489	1.8992	-	-
6	3.5301	3.1624	2.4715	5.7301	1.8113	-	-
12	3.5215	3.1548	2.4692	5.7246	1.7062	-	-

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-61, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

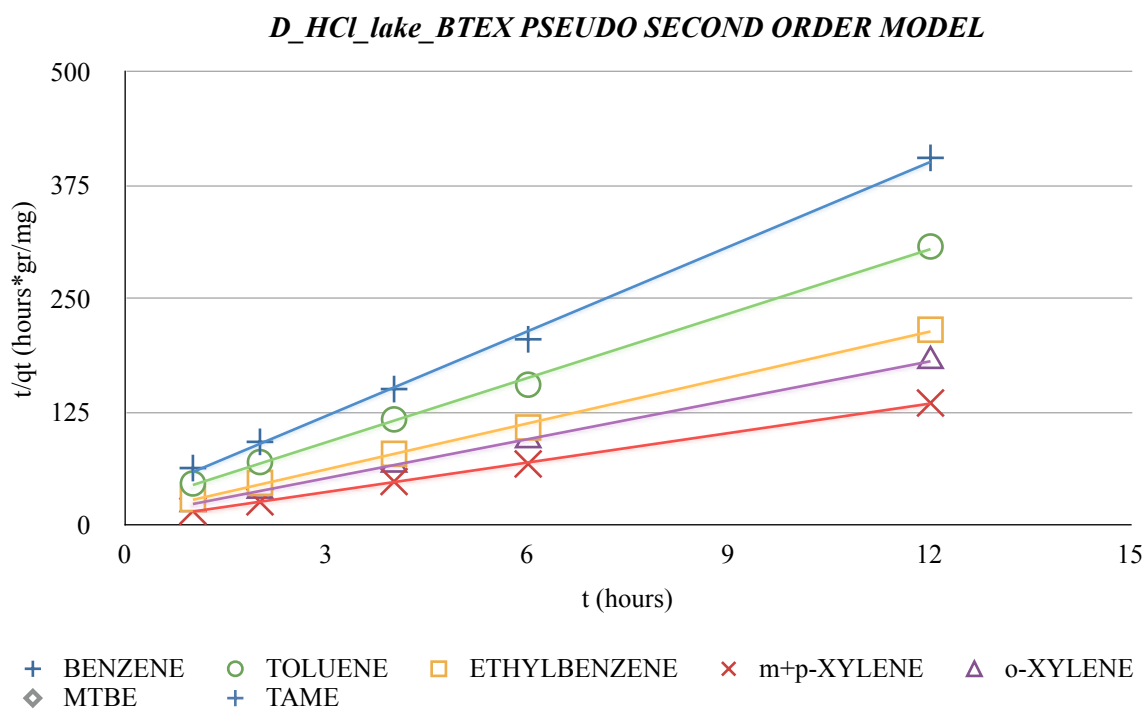


Γράφημα 6-61: Κινητική 1^{ης} σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

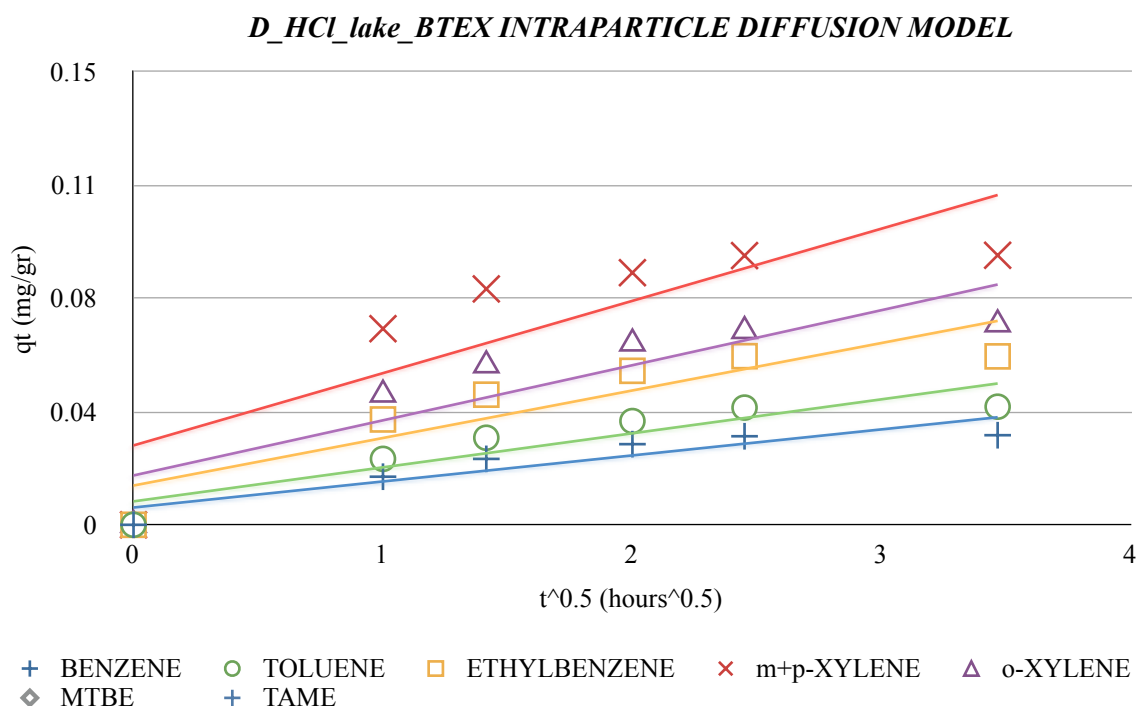
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-62 έως 6-64, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-62: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 1^η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).



Γράφημα 6-63: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 1^η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).



Γράφημα 6-64: Intraparticle μοντέλο διάχυσης για την 1^η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

6.4.2 Δεύτερη σειρά πειραμάτων

Οι πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες διεξήχθη η δεύτερη σειρά πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης είναι οι ακόλουθες:

- Προσροφητικό υλικό: D_{HCl}
- Υδατικό διάλυμα: Νερό λίμνης
- Ρύποι: MtBE και TAME

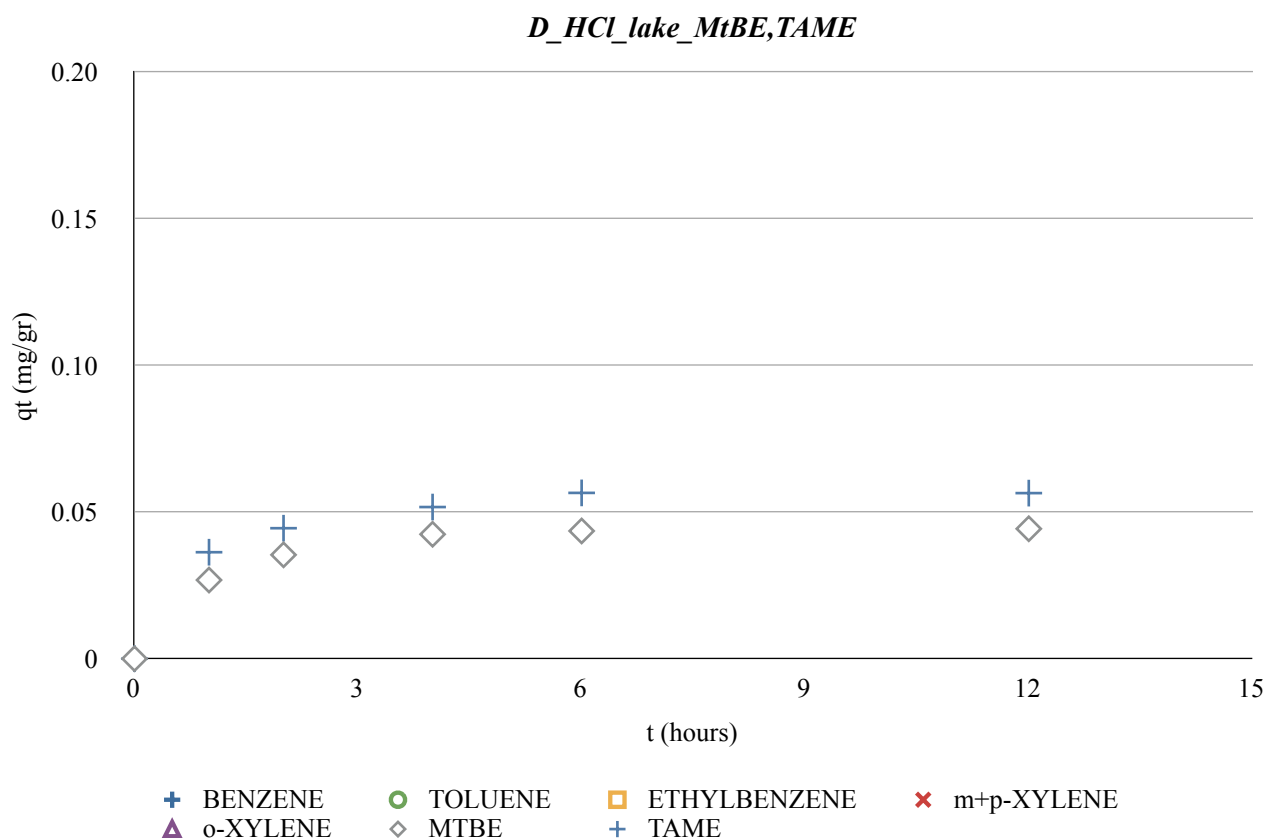
Στον Πίνακα 6-20, που ακολουθεί, παρέχονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.

Πίνακας 6-20: Αποτελέσματα 2^{ης} σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	-	-	-	-	-	11.9500	6.6590
1	-	-	-	-	-	10.6070	4.8501
2	-	-	-	-	-	10.1970	4.4221
4	-	-	-	-	-	9.8040	4.0010
6	-	-	-	-	-	9.8021	3.8120
12	-	-	-	-	-	9.6850	3.8040

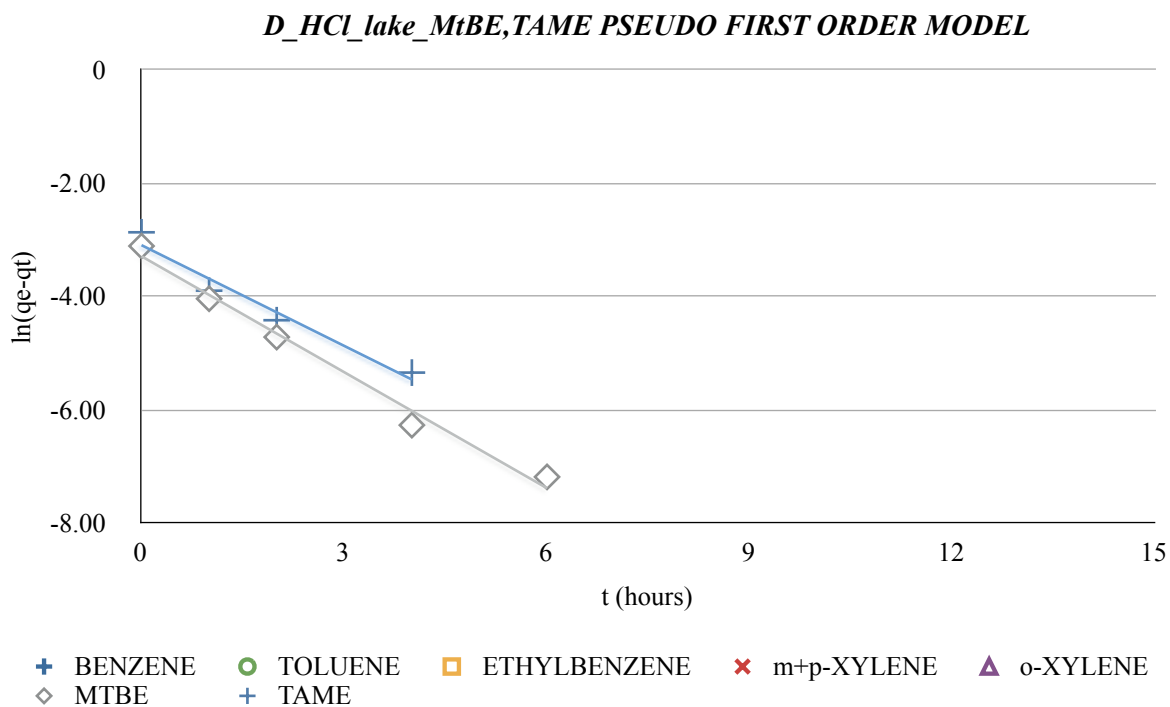
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα II							
0	-	-	-	-	-	10.0014	5.6147
1	-	-	-	-	-	8.6641	3.7949
2	-	-	-	-	-	8.2147	3.4048
4	-	-	-	-	-	7.9071	3.1045
6	-	-	-	-	-	7.7965	2.8112
12	-	-	-	-	-	7.7873	2.7932

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-65, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

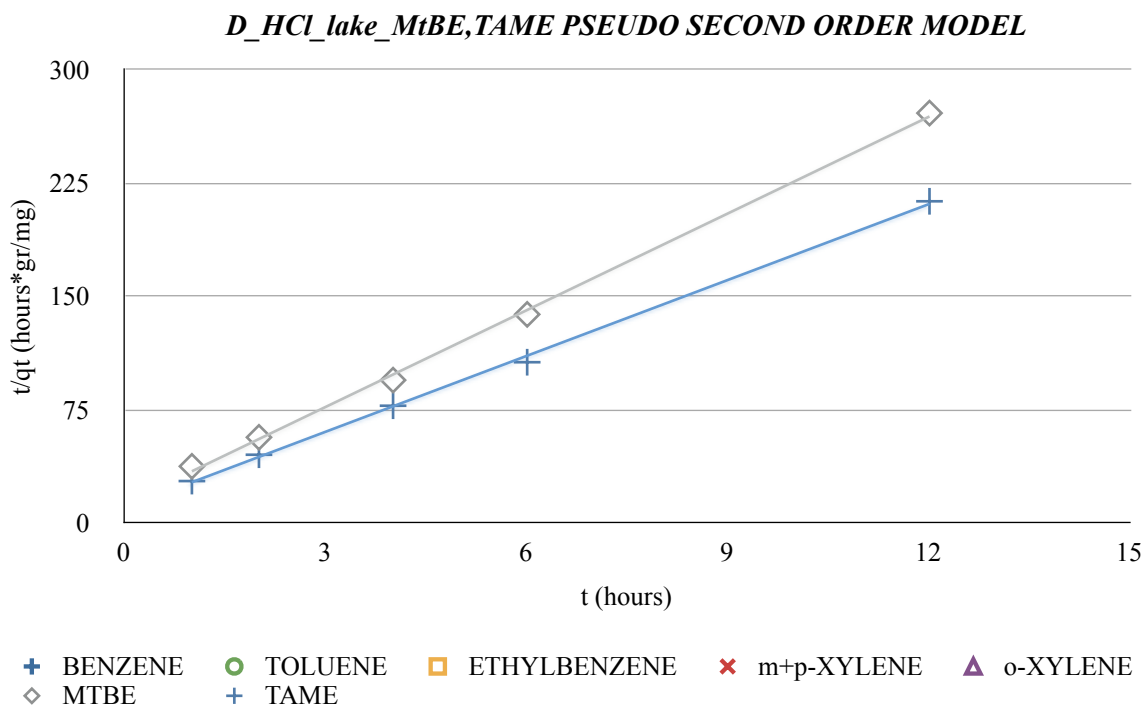


Γράφημα 6-65: Κινητική 2^{ης} σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

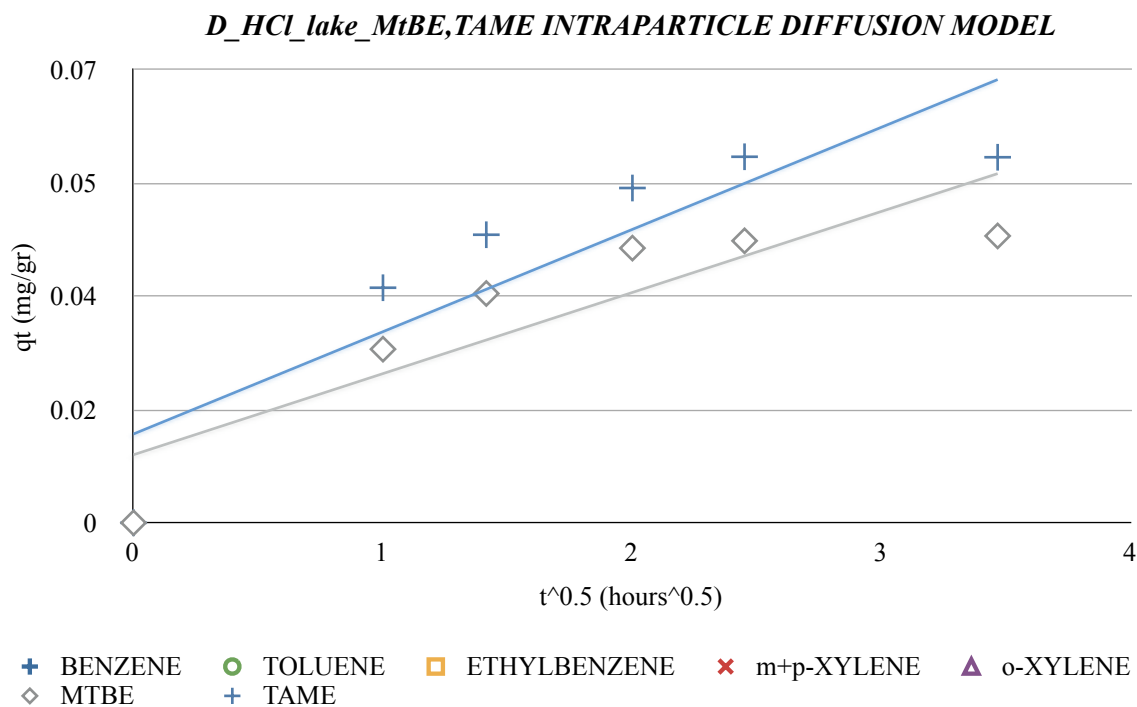
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-66 έως 6-68, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-66: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 2^η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).



Γράφημα 6-67: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 2^η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).



Γράφημα 6-68 Intraparticle μοντέλο διάχυσης για την 2^η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

6.4.3 Τρίτη σειρά πειραμάτων

Οι πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες διεξήχθη η τρίτη σειρά πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης είναι οι ακόλουθες:

- Προσροφητικό υλικό: D_{HCl}
- Υδατικό διάλυμα: Νερό θαλάσσης
- Ρύποι: BTEX

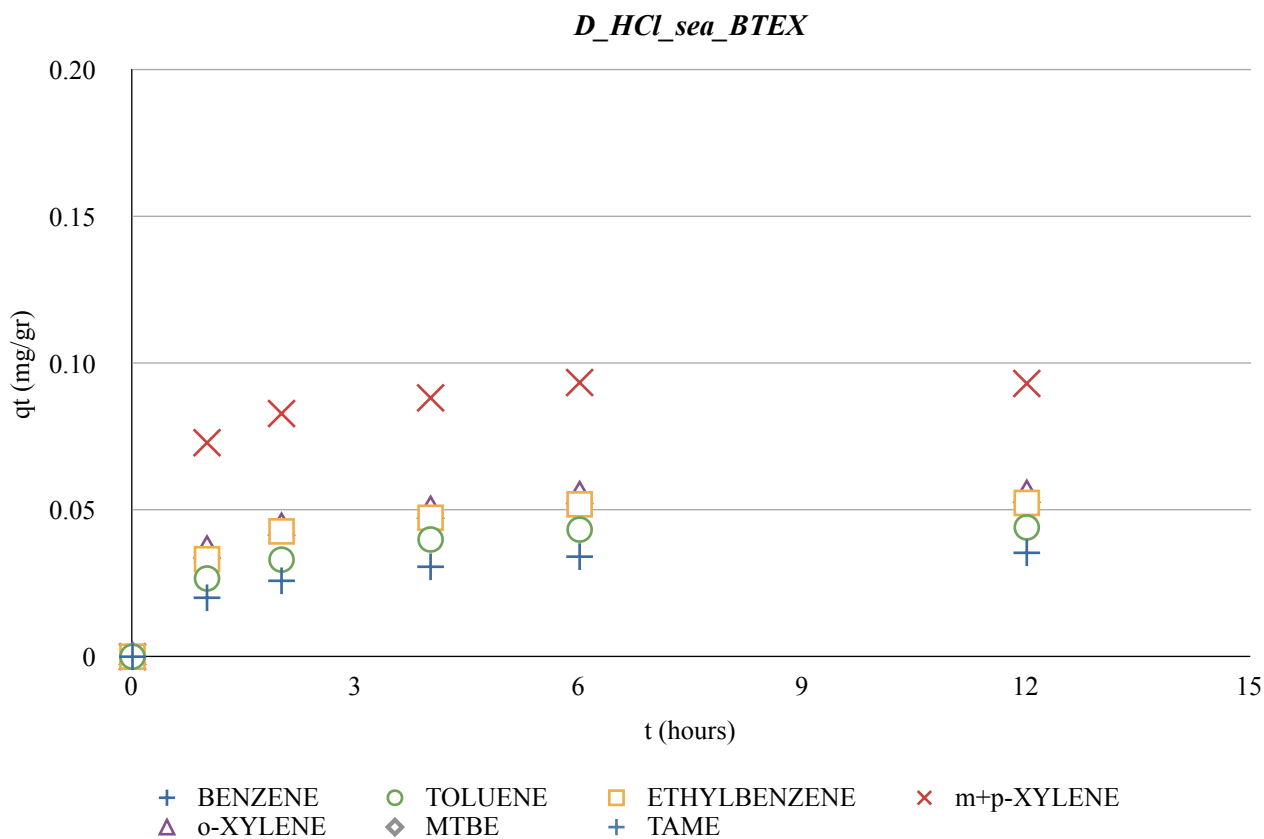
Στον Πίνακα 6-21, που ακολουθεί, παρέχονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.

Πίνακας 6-21: Αποτελέσματα 3^{ης} σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	5.2410	4.3150	4.0680	9.3270	4.6650	-	-
1	4.2490	2.9550	2.4190	5.7184	2.8290	-	-
2	3.9750	2.6600	1.9070	5.1960	2.4470	-	-
4	3.7250	2.3390	1.6840	4.8920	2.1660	-	-
6	3.5060	2.1540	1.4460	4.7010	1.9490	-	-
12	3.4820	2.1180	1.4380	4.6820	1.9250	-	-

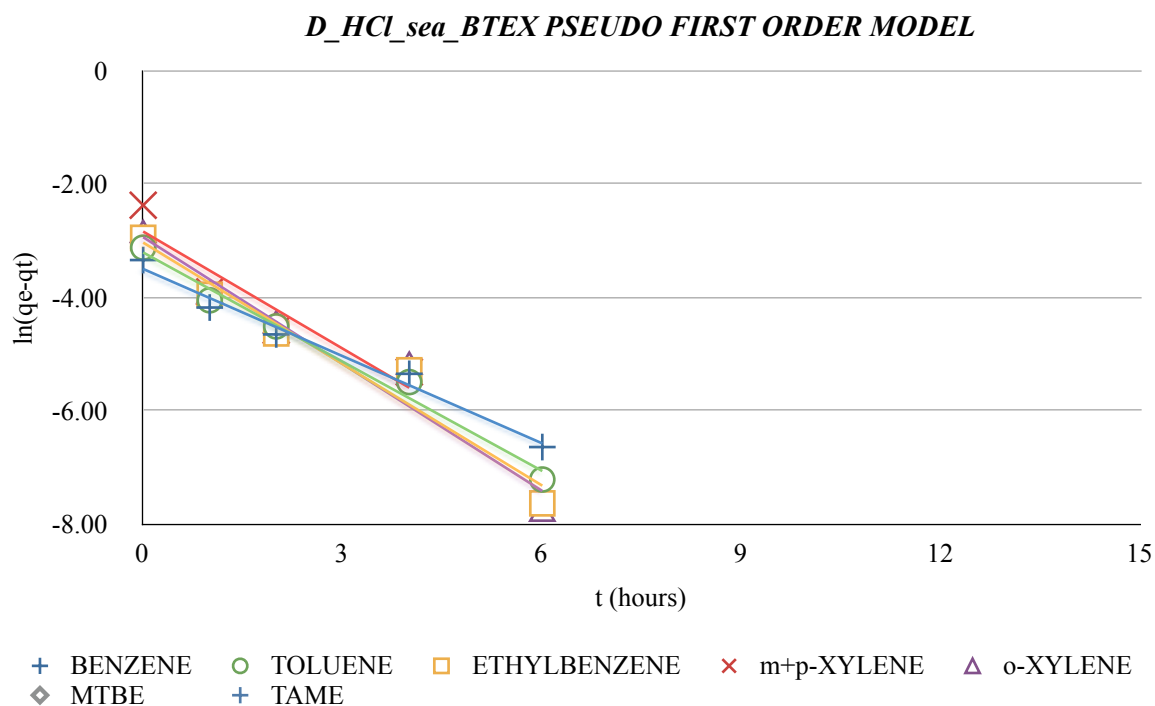
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα II							
0	4.7925	4.8633	5.1248	10.0177	4.9632	-	-
1	3.7765	3.5583	3.4521	6.3341	3.1783	-	-
2	3.4721	3.2114	3.0154	5.8621	2.7825	-	-
4	3.2443	2.8451	2.7748	5.6321	2.4852	-	-
6	3.1182	2.6925	2.5548	5.3001	2.2011	-	-
12	3.0115	2.6548	2.5144	5.3513	2.1848	-	-

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-69, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

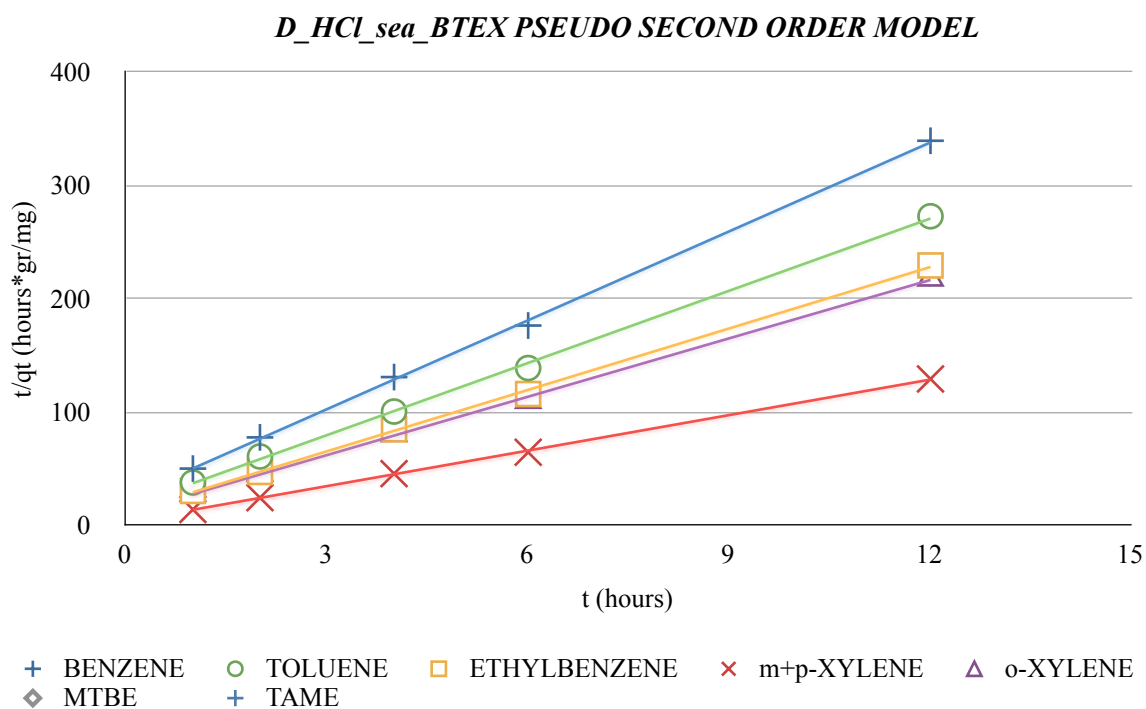


Γράφημα 6-69: Κινητική 3^{ης} σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

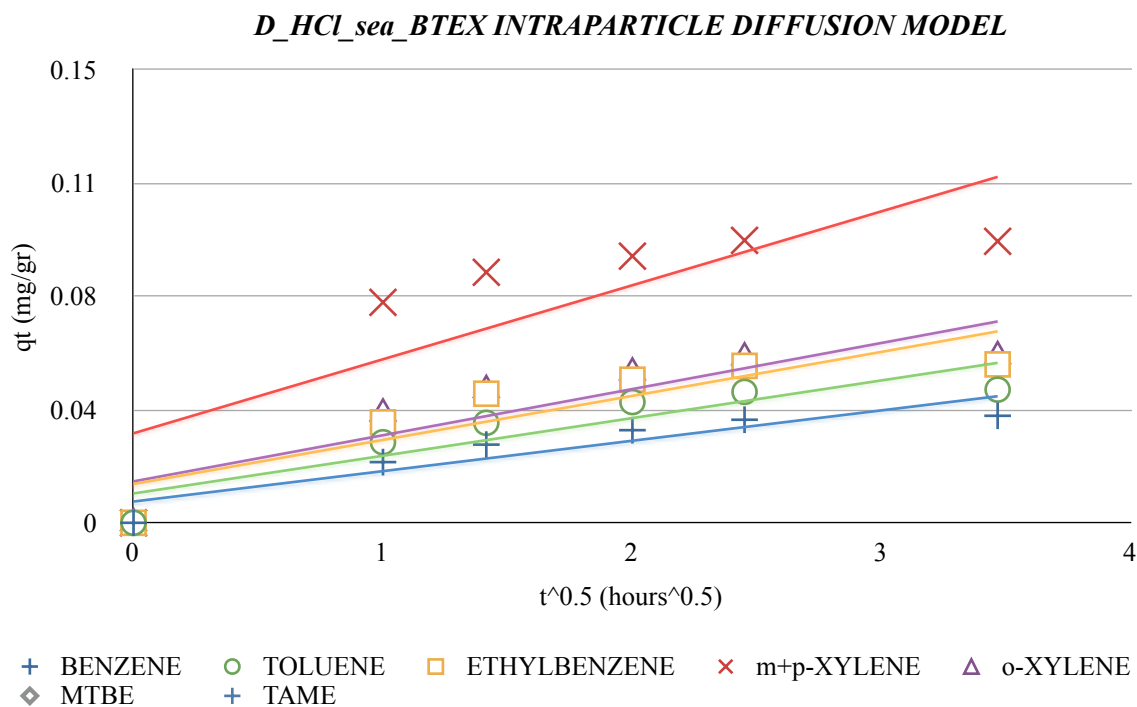
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-70 έως 6-72, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-70: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 3^η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).



Γράφημα 6-71: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 3^η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).



Γράφημα 6-72 Intraparticle μοντέλο διάχυσης για την 3^η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

6.4.4 Τέταρτη σειρά πειραμάτων

Οι πειραματικές συνθήκες κάτω από τις οποίες διεξήχθη η τέταρτη σειρά πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης είναι οι ακόλουθες:

- Προσροφητικό υλικό: D_{HCl}
- Υδατικό διάλυμα: Νερό θαλάσσης
- Ρύποι: MtBE και TAME

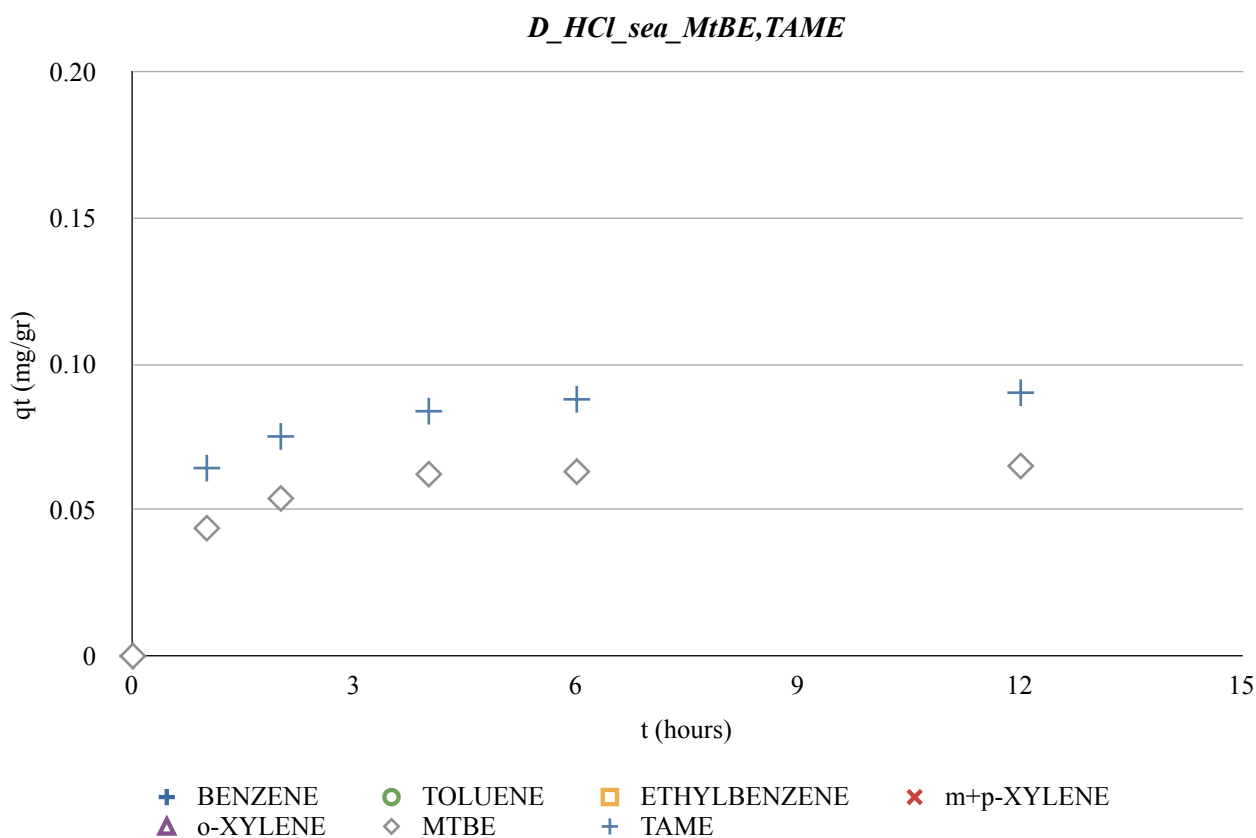
Στον Πίνακα 6-22, που ακολουθεί, παρέχονται οι συγκεντρώσεις στην υγρή φάση των προσροφούμενων ουσιών συναρτήσει του χρόνου επεξεργασίας.

Πίνακας 6-22: Αποτελέσματα 4^{ης} σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Συγκεντρώσεις σε mg/l).

Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα I							
0	-	-	-	-	-	11.4615	6.7590
1	-	-	-	-	-	9.1890	3.5270
2	-	-	-	-	-	8.7454	2.7890
4	-	-	-	-	-	8.3510	2.5313
6	-	-	-	-	-	8.2620	2.3580
12	-	-	-	-	-	8.1820	2.2900

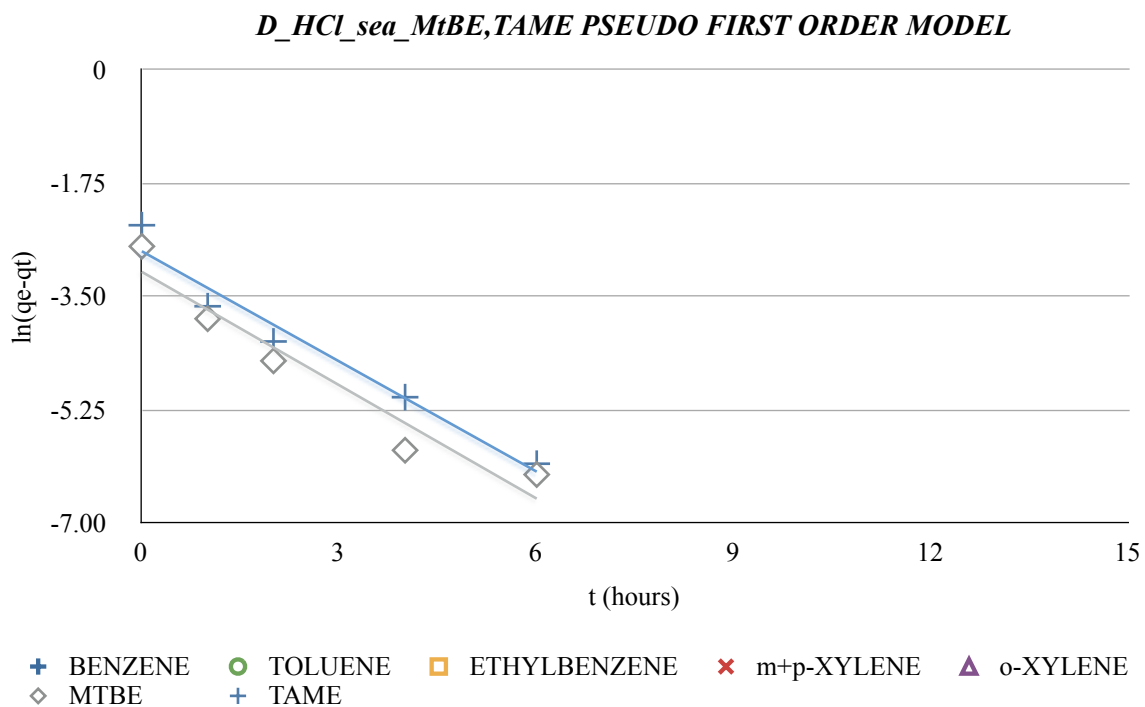
Χρόνος (hr)	Benzene	Toluene	Ethylbenzene	m+p xylenes	o-xylene	MtBE	TAME
Πείραμα II							
0	-	-	-	-	-	10.2152	5.5585
1	-	-	-	-	-	8.1114	2.3556
2	-	-	-	-	-	7.5368	2.0115
4	-	-	-	-	-	7.0997	1.4048
6	-	-	-	-	-	7.1014	1.1711
12	-	-	-	-	-	6.9893	1.0121

Στην συνέχεια, ακολουθεί το Γράφημα 6-73, το οποίο παρουσιάζει την μάζα των προσροφημένων ουσιών ανά μονάδα μάζας προσροφητικού υλικού (mg g^{-1}) συναρτήσει του χρόνου.

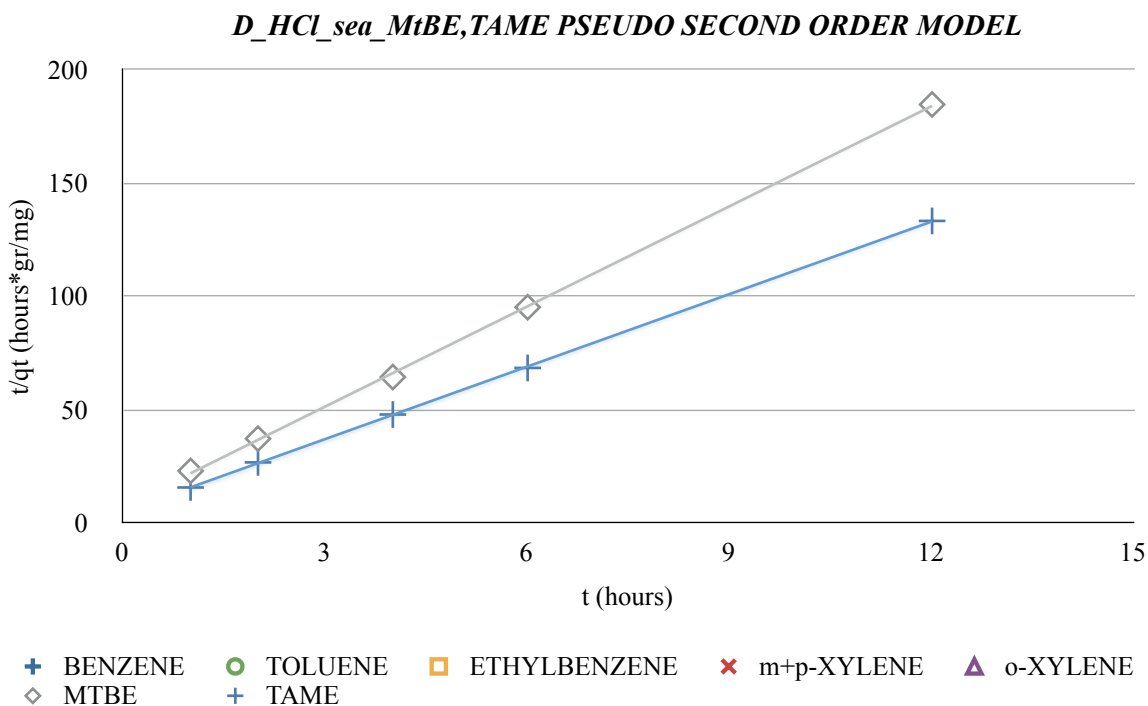


Γράφημα 6-73: Κινητική 4^{ης} σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

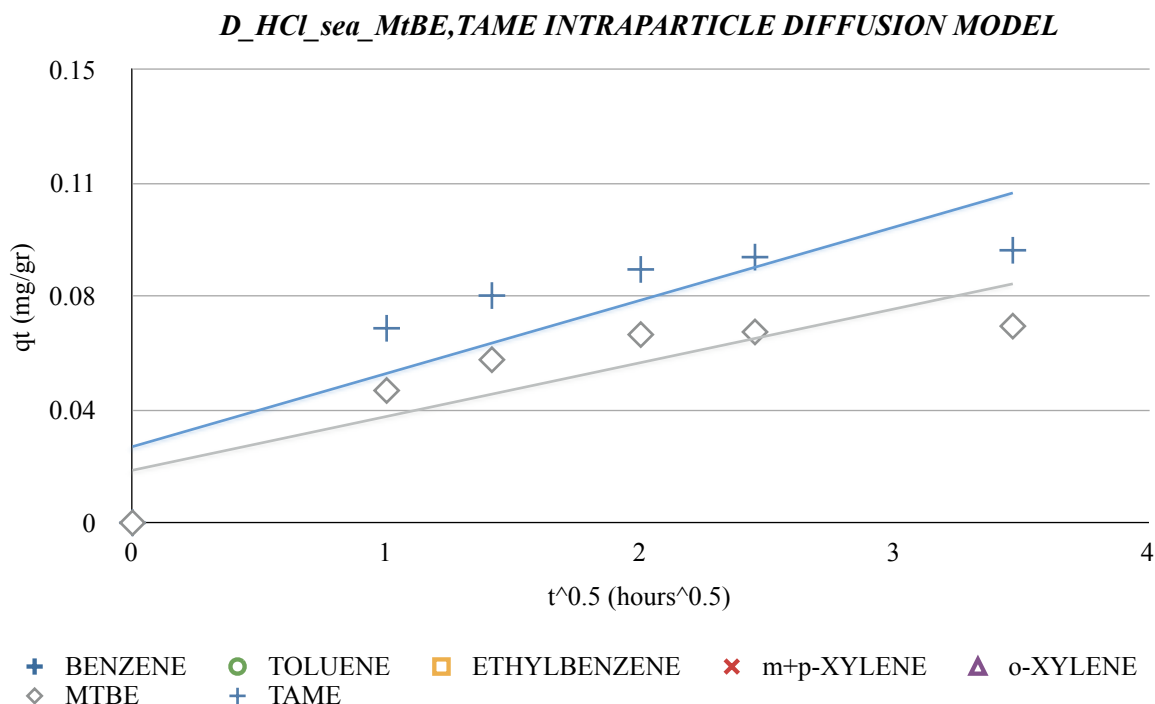
Τέλος, τα αποτελέσματα εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και *intraparticle* μοντέλο διάχυσης. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται αναλυτικά στα Γραφήματα 6-74 έως 6-76, που ακολουθούν.



Γράφημα 6-74: Κινητικό μοντέλο ψευδοπρώτης τάξης για την 4^η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).



Γράφημα 6-75: Κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης για την 4^η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

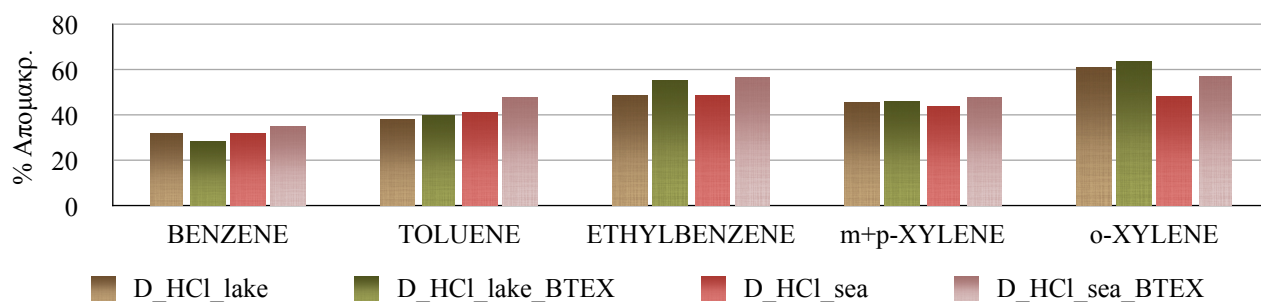


Γράφημα 6-76 Intraparticle μοντέλο διάχυσης για την 4^η σειράς πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης (Οι τιμές του γραφήματος προκύπτουν ως μέσος όρος των δύο πειραμάτων).

6.3.9 Σχολιασμός αποτελεσμάτων

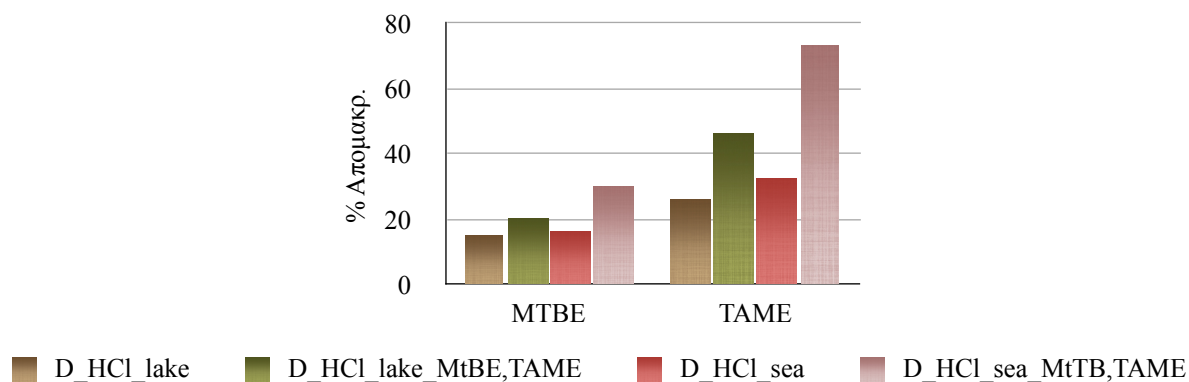
Βάσει των πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης διαπιστώνεται ότι ο χρόνος ισορροπίας της προσρόφησης παραμένει σταθερός και ίσος με 6 ώρες για όλες τις εξεταζόμενες ενώσεις και υδατικές μήτρες.

Η παρουσία των MtBE και TAME στο προ επεξεργασία υδατικό διάλυμα φαίνεται να μην επηρεάζει ουσιαστικά την προσρόφηση των BTEX στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μικρότερη διαλυτότητα ή την μεγαλύτερη υδροφοβικότητα των BTEX έναντι των MtBE και TAME. Οι φυσικοχημικές αυτές ιδιότητες έχουν σαν αποτέλεσμα την μεγαλύτερη συγγένεια - προτίμηση του προσροφητικού υλικού με το μείγμα των ενώσεων BTEX, η οποία με την σειρά της οδηγεί την άμεση προσρόφηση τους στην επιφάνεια του προσροφητικού, καλύπτοντας το μεγαλύτερο μέρος της διαθέσιμης επιφάνειας προσρόφησης.



Γράφημα 6-77 Παρεμπόδιση της προσρόφηση του μείγματος των ενώσεων BTEX, λόγω παρουσίας MtBE και TAME.

Ωστόσο, η παρουσία του μείγματος των ενώσεων BTEX δρα κατασταλτικά στην προσρόφηση των MtBE και TAME, με την παρεμπόδιση να παρουσιάζεται σημαντικά μεγαλύτερη σε υδατικό διάλυμα θαλασσινού νερού.



Γράφημα 6-78 Παρεμπόδιση της προσρόφηση των MtBE και TAME, λόγω παρουσίας του μείγματος των ενώσεων BTEX.

Τέλος, τα αποτελέσματα των πειραμάτων εξετάστηκαν ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και στο intraparticle μοντέλο διάχυσης και διαπιστώθηκε ότι το κινητικό μοντέλο που περιέγραψε καλύτερα την κινητική της προσρόφησης σε κάθε περίπτωση, ήταν και πάλι εκείνο της ψευδο-δεύτερης τάξης, υποδεικνύοντας χημική προσρόφηση. Τα αποτελέσματα της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων στο κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης παρουσιάζονται στον Πίνακα 6-23.

Πίνακας 6-23: Υπολογισμός συντελεστής K_2 του κινητικού μοντέλου ψευδοδεύτερης τάξης για όλες τις σειρές πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης.

PSEUDO SECOND ORDER MODEL	Εξίσωση	R ²	1/q _e	1/(q _e ² K ₂)	K ₂
D_{HCl_lake}_BTEX					
benzene	y = 31.084x + 27.427	0.9982	31.084	27.427	35.23
toluene	y = 23.64x + 20.549	0.9983	23.64	20.549	27.20
ethylobenzene	y = 16.875x + 10.948	0.9987	16.875	10.948	26.01
m+p-xylenes	y = 10.829x + 4.0502	0.9996	10.829	4.0502	28.95
o-xylene	y = 14.304x + 8.9516	0.9999	14.304	8.9516	22.86
D_{HCl_lake}_MtBE_TAME					
MtBE	y = 21.338x + 12.705	0.9989	21.338	12.705	35.84
TAME	y = 16.739x + 10.057	0.9989	16.739	10.057	27.86
D_{HCl_sea}_BTEX					
benzene	y = 26.147x + 23.795	0.9994	26.147	23.795	28.73
toluene	y = 21.231x + 15.655	0.9991	21.231	15.655	28.79

PSEUDO SECOND ORDER MODEL	Εξίσωση	R ²	1/q _e	1/(q _e ² K ₂)	K ₂
ethylobenzene	y = 18.067x + 10.863	0.9992	18.067	10.863	30.05
m+p-xylenes	y = 10.444x + 3.0384	0.9997	10.444	3.0384	35.90
o-xylene	y = 17.164x + 10.267	0.9992	17.164	10.267	28.69
D_{HCl_sea_BtBE_TAME}					
MtBE	y = 14.729x + 7.0896	0.9997	14.729	7.0896	30.60
TAME	y = 10.662x + 4.9401	0.9999	10.662	4.9401	23.01

7 Συμπεράσματα και Προτάσεις

7.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η ικανότητα της διατομικής γης στην προσρόφηση πετρελαϊκών ρύπων (BTEX, MtBE και TAME) από υδατικό διάλυμα μέσω πειραμάτων διαλείποντος έργου (batch). Για το λόγω αυτό το φυσικό, ακατέργαστο υλικό υπέστη ξήρανση στους 105°C για 12 ώρες και επεξεργάστηκε χημικά ή/και θερμικά δημιουργώντας συνολικά δέκα διαφορετικά δείγματα διατομικής γης. Τα δείγματα αναλύθηκαν ορυκτολογικά, χημικά και προσδιορίστηκαν κάποια φυσικά χαρακτηριστικά τους, όπως η ειδική επιφάνεια, η κατανομή εσωτερικών πόρων, το pH, το μέγεθος των σωματιδίων και η υγρασία.

Με στόχο την περιγραφή της διεργασίας της προσρόφησης των πετρελαϊκών ρύπων στα δείγματα διατομικής γης πραγματοποιήθηκαν πειράματα κινητικής της προσρόφησης, ισορροπίας της προσρόφησης, πειράματα διερεύνησης της επίδρασης της υδατικής μήτρας στην προσρόφηση, καθώς και πειράματα ανταγωνιστικής προσρόφησης.

Από τα αποτελέσματα των πειραμάτων κινητικής της προσρόφησης έγινε μια πρώτη εκτίμηση της προσροφητικής ικανότητας των δειγμάτων διατομικής γης και διαπιστώθηκε ότι η χημική επεξεργασία του φυσικού ακατέργαστου υλικού με οξέα βελτιώνει την προσροφητική του ικανότητα, επιταχύνοντας παράλληλα σε ορισμένες περιπτώσεις την κινητική της προσρόφησης (υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες).

Πιο συγκεκριμένα, η χημική επεξεργασία του διατομίτη με υδροχλωρικό οξύ οδήγησε σε μια μείωση του χρόνου που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας από 24 ώρες (για το ακατέργαστο υλικό) σε 6 ώρες, ενώ τα δείγματα που είχαν επεξεργαστεί με θειικό οξύ παρουσίασαν χρόνο ισορροπίας ίδιο με αυτό του ανεπεξεργαστου διατομίτη (24 ώρες) ή υποδιπλάσιο αυτού (12 ώρες).

Αντίθετα, η περαιτέρω επεξεργασία των δειγμάτων D_{HCl} και $D_{H_2SO_4}$ είτε θερμική (στον 550°C), είτε χημική με καυστικό νάτριο (με ή χωρίς επιπλέον θερμική επεξεργασία στον 550°C) δεν φαίνεται να ευνοεί την κινητική της προσρόφησης.

Τα πειραματικά δεδομένα εξετάστηκαν επίσης ως προς την προσαρμογή τους στα κινητικά μοντέλα ψευδοπρώτης τάξης, ψευδοδεύτερης τάξης και στο intraparticle μοντέλο διάχυσης και διαπιστώθηκε ότι το κινητικό μοντέλο ψευδοδεύτερης τάξης προσομοιάζει καλύτερα την προσρόφηση των πετρελαϊκών ρύπων στα δείγματα διατομικής γης.

Μέσω των πειραμάτων ισορροπίας της προσρόφησης διαπιστώθηκε ότι το δείγμα D_{HCl} παρουσιάζει την μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης για το σύνολο των εξεταζόμενων ρύπων, με τις μέγιστες

τιμές q_e (μάζα προσροφημένης ουσίας ανά μονάδα μάζας προσροφητικού) να κυμαίνονται από 0.08 έως 0.68 mg/gr.

Η ιδανική δόση προσροφητικού υλικού προσδιορίστηκε σε 3.5 gr διατομικής γης ανά 40ml υδατικού διαλύματος (υπό τις εξεταζόμενες πειραματικές συνθήκες), καθώς με περαιτέρω αύξηση της δόσης του προσροφητικού υλικού δεν παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση της απομάκρυνσης των ρύπων.

Τα πειραματικά δεδομένα εξετάστηκαν επίσης ως προς την προσαρμογή τους στα μοντέλα Freundlich, Langmuir και στο μοντέλο γραμμικής ισόθερμης και διαπιστώθηκε ότι το μοντέλο Freundlich προσομοιάζει καλύτερα τα πειραματικά δεδομένα.

Τα πειράματα διερεύνησης της επίδρασης της μήτρας στην προσρόφηση έδειξαν ότι σε διάλυμα υπερκάθαρου νερού η ποσοστιαία απομάκρυνση των ρύπων είναι σημαντικά μεγαλύτερη από ότι σε διαλύματα φυσικού νερού. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί είτε στην εμφάνιση ανταγωνιστικών φαινομένων μεταξύ των προσροφούμενων ουσιών και των λοιπών φυσικών συστατικών των δύο υδάτων, είτε στην αυξημένη τιμή του pH, που παρουσιάζουν τα φυσικά ύδατα σε σχέση με το υπερκάθαρο νερό.

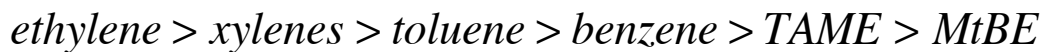
Επίσης, παρατηρήθηκε ότι η ποσοστιαία απομάκρυνση του MtBE και του TAME παρουσιάζεται μεγαλύτερη στο νερό θαλάσσης, σε σχέση με το νερό λίμνης. Αυτό μπορεί να αποδοθεί στην αυξημένη ιοντική δύναμη του θαλασσινού νερού, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την ευνοϊκότερη απομάκρυνση πολικών ενώσεων από το νερό.

Μέσω των πειραμάτων ανταγωνιστικής προσρόφησης διαπιστώθηκε ότι η παρουσία των MtBE και TAME στο προ επεξεργασία υδατικό διάλυμα δεν επηρεάζει ουσιαστικά την προσρόφηση των BTEX στο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό. Το γεγονός αυτό μπορεί να αποδοθεί στην μικρότερη διαλυτότητα ή την μεγαλύτερη υδροφοβικότητα των BTEX έναντι των MtBE και TAME.

Αντιθέτως, η παρουσία του μείγματος των ενώσεων BTEX δρα κατασταλτικά στην προσρόφηση των MtBE και TAME, με την παρεμπόδιση να παρουσιάζεται σημαντικά μεγαλύτερη σε υδατικό διάλυμα θαλασσινού νερού.

Τέλος, διαπιστώθηκε ότι τα εξεταζόμενα δείγματα διατομικής γης παρουσιάζουν μειωμένη ικανότητα προσρόφησης του MtBE, του TAME και του βενζολίου. Το γεγονός αυτό οφείλεται κυρίως στην μεγάλη διαλυτότητα που παρουσιάζουν οι συγκεκριμένοι ρύποι στο νερό και στην θερμοκρασία διεξαγωγής των πειραμάτων.

Γενικά, η ικανότητα προσρόφησης των ρύπων, σχεδόν σε όλα τα δείγματα διατομικής γης, ακολουθεί την εξής σειρά:



Η προτίμηση προσρόφησης με τη δεδομένη σειρά μπορεί να εξηγηθεί από τη μείωση της διαλυτότητας, την αύξηση του μοριακού βάρους ή/και την αύξηση της υδροφοβικότητας των χημικών ουσιών, που ακολουθούν την ίδια σειρά.

7.2 Προτάσεις

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

Χρήσιμο θα ήταν να προσδιοριστεί η ιδανική δόση και συγκέντρωση του οξέος που απαιτείται για την πλήρη απομάκρυνση των ανθρακικών πετρωμάτων που είναι παρόντα στη μάζα της φυσικής ακατέργαστης διατομικής γης.

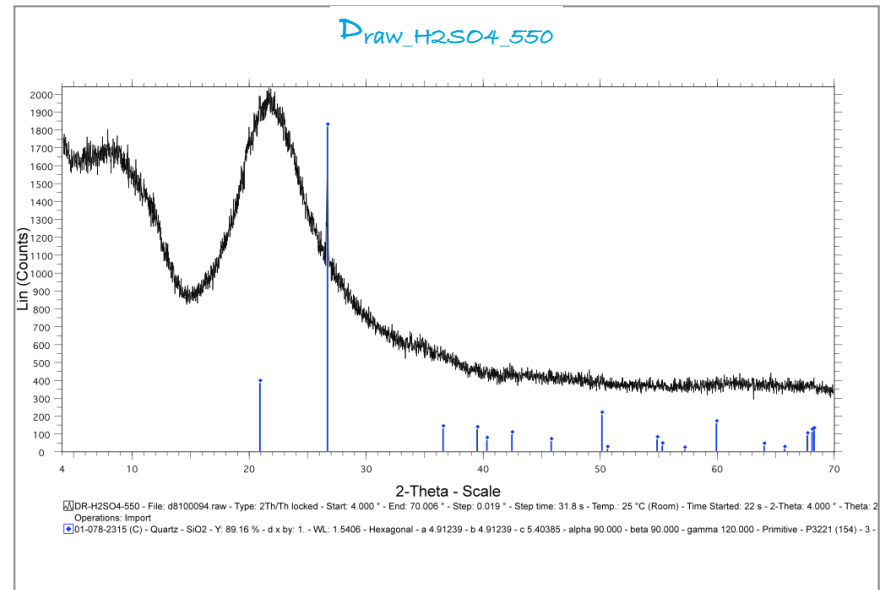
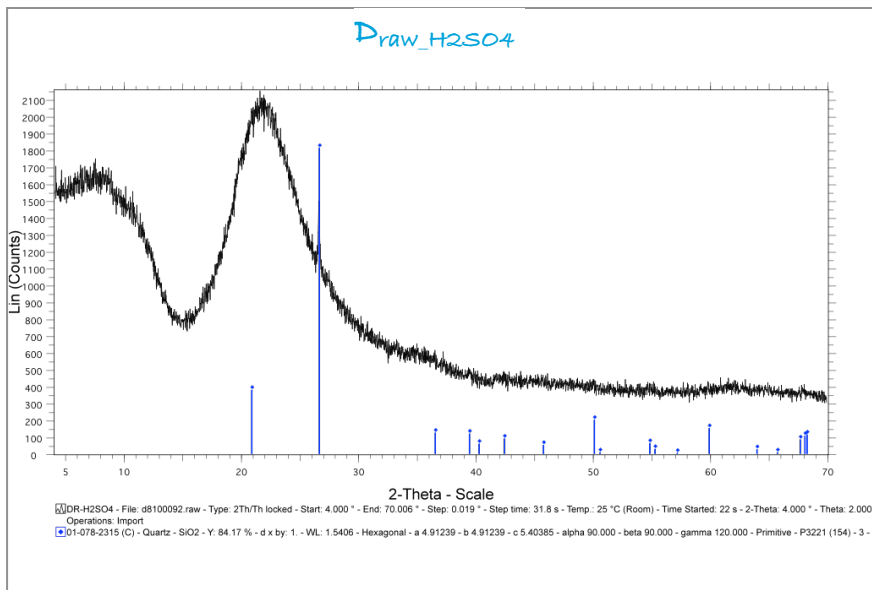
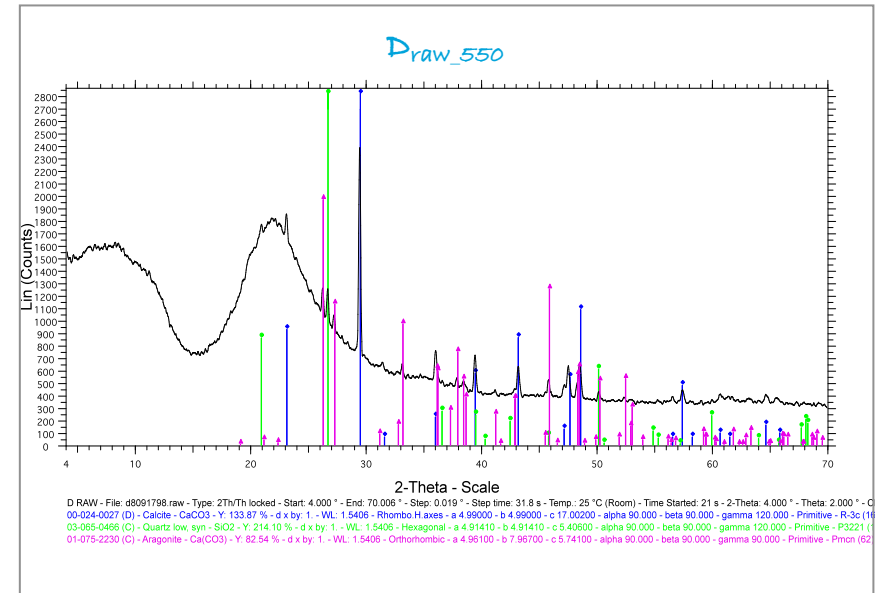
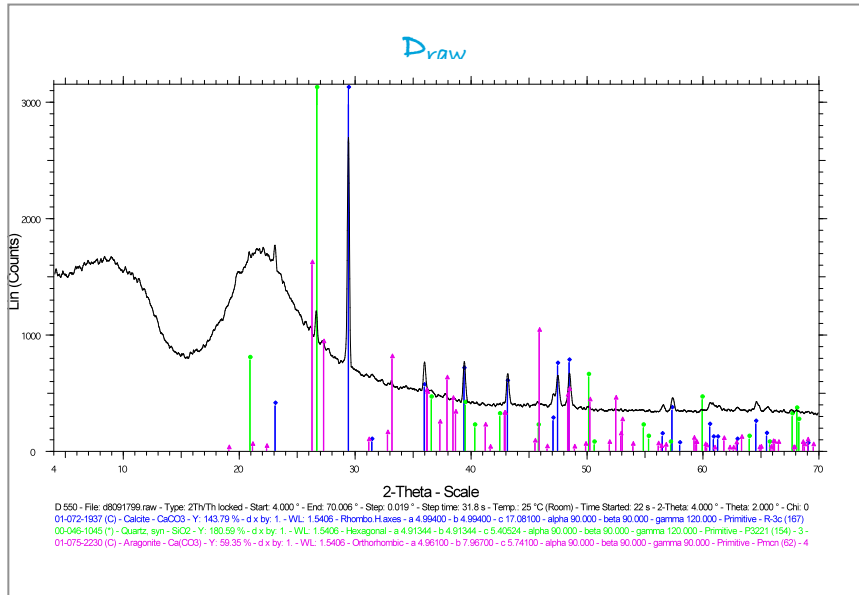
Θα μπορούσε επίσης να μελετηθεί η χημική τροποποίηση της διατομικής γης με διάφορες οργανικές χημικές ουσίες, με στόχο να αποκτήσει οργανο-φιλικές ιδιότητες και να βελτιωθεί σημαντικά η προσροφητική της ικανότητα.

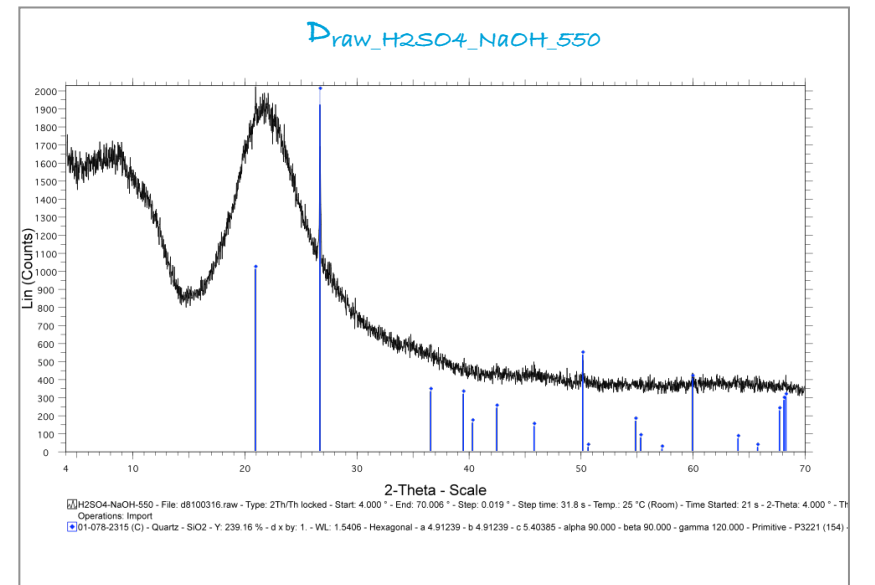
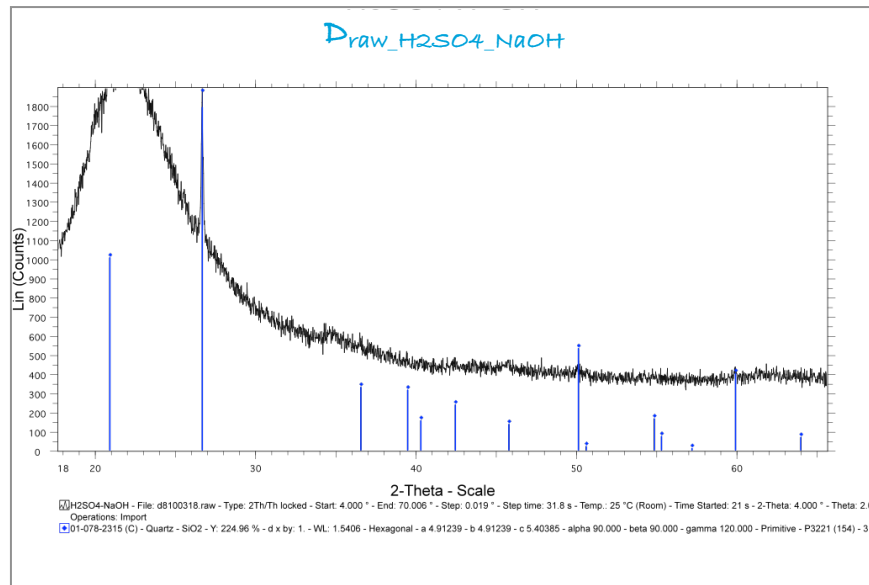
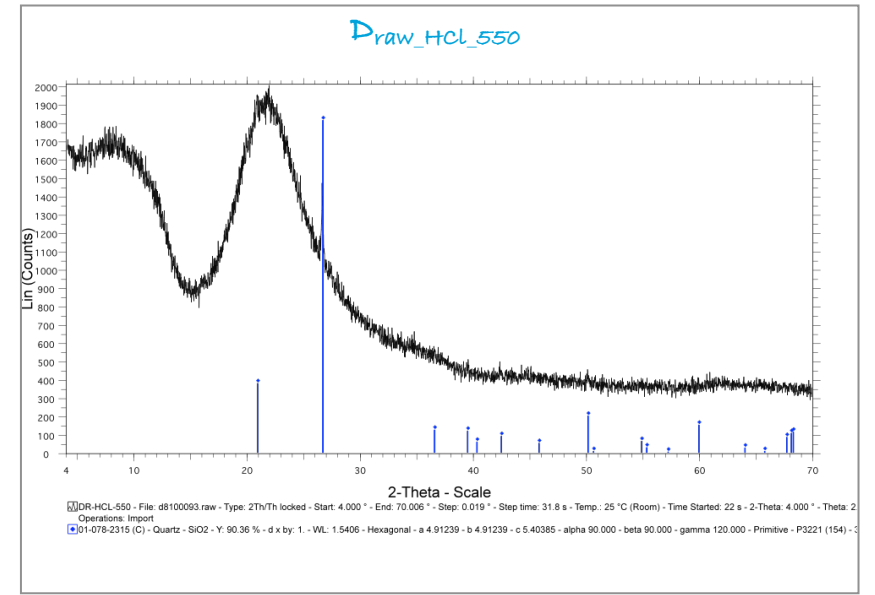
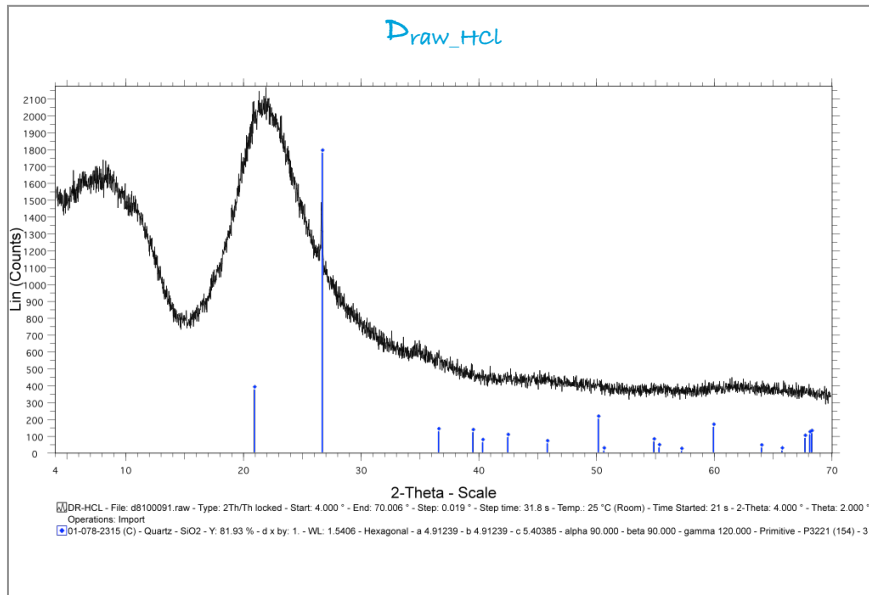
Επιπροσθέτως, θα μπορούσε να ερευνηθεί η δυνατότητα αύξησης της ειδικής επιφάνειας και κατ'επέκταση της προσροφητικής ικανότητας της διατομικής γης μέσω επεξεργασίας της με μικροκύματα.

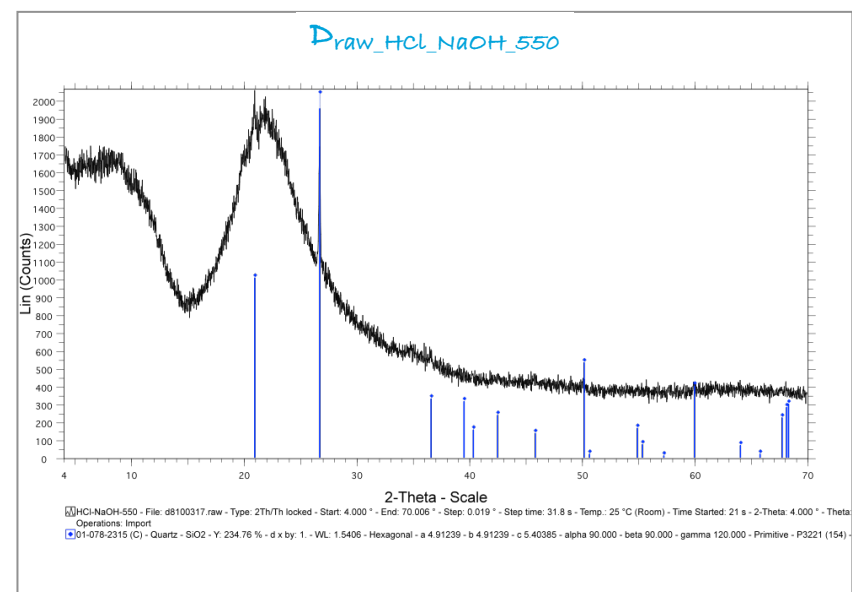
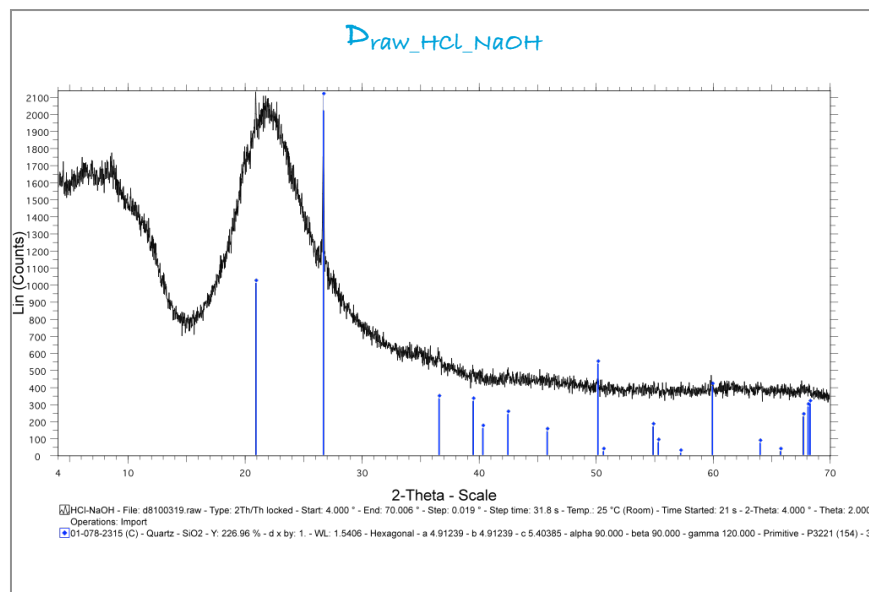
Τέλος, θα ήταν χρήσιμη η μελέτη προσρόφησης πετρελαϊκών ρύπων σε μείγματα προσροφητικών υλικών (διατομική γη - λιγνίτη - ζεόλιθο - ενεργό άνθρακα) και να πραγματοποιηθούν πειράματα συνεχούς ροής, με χρήση στηλών μικρής κλίμακας.

Παράρτημα Α

“Αποτελέσματα ορυκτολογικής ανάλυσης”

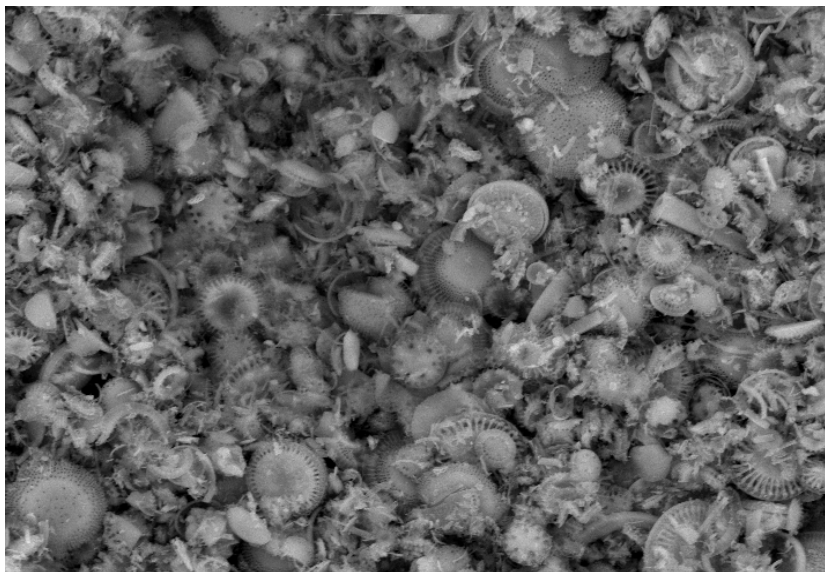




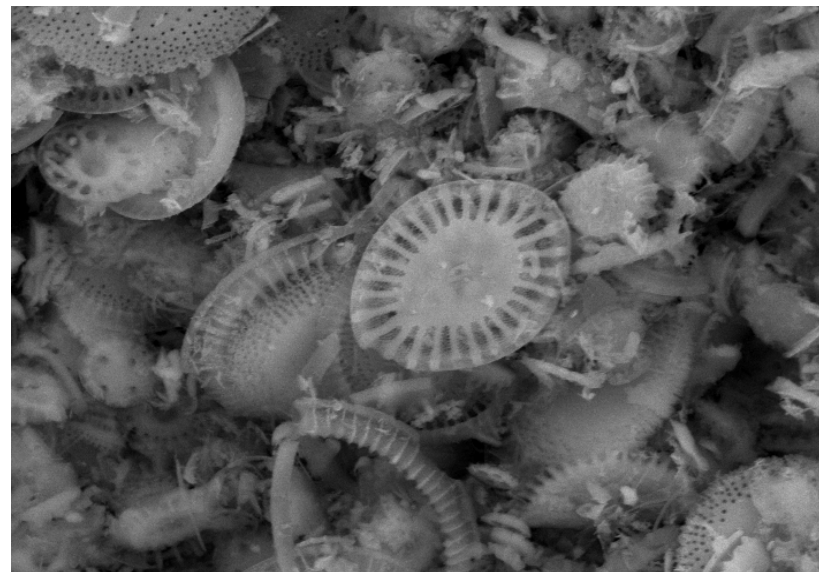


Παράρτημα Β

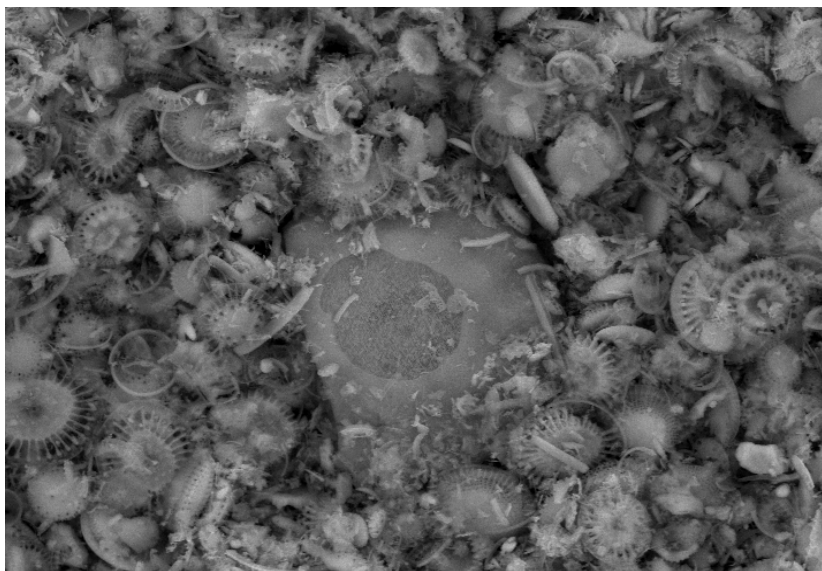
“Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης”



10 μm . - D_{raw}



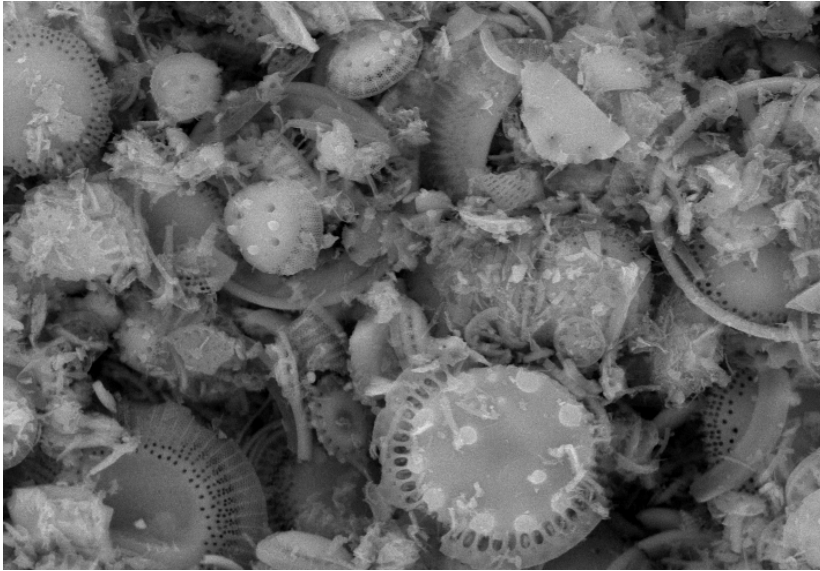
5 μm . - D_{raw}



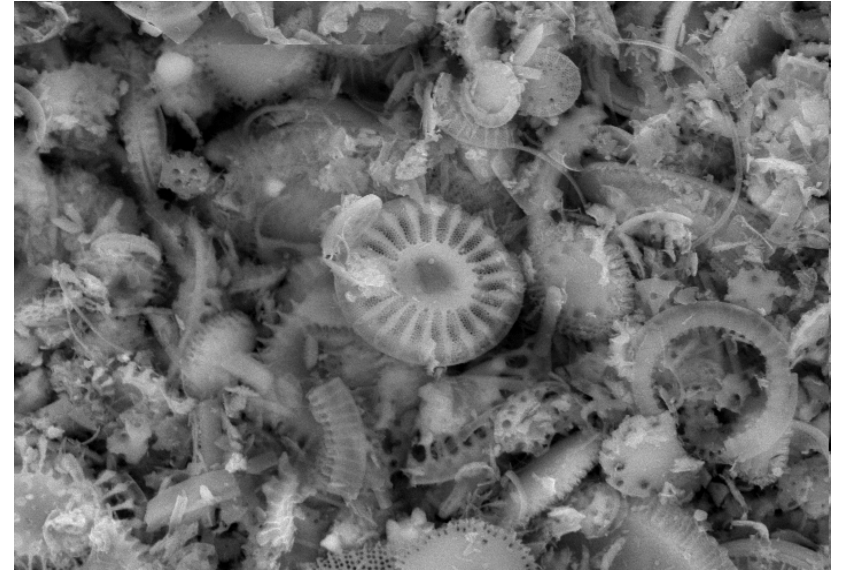
10 μm . - D_{raw}



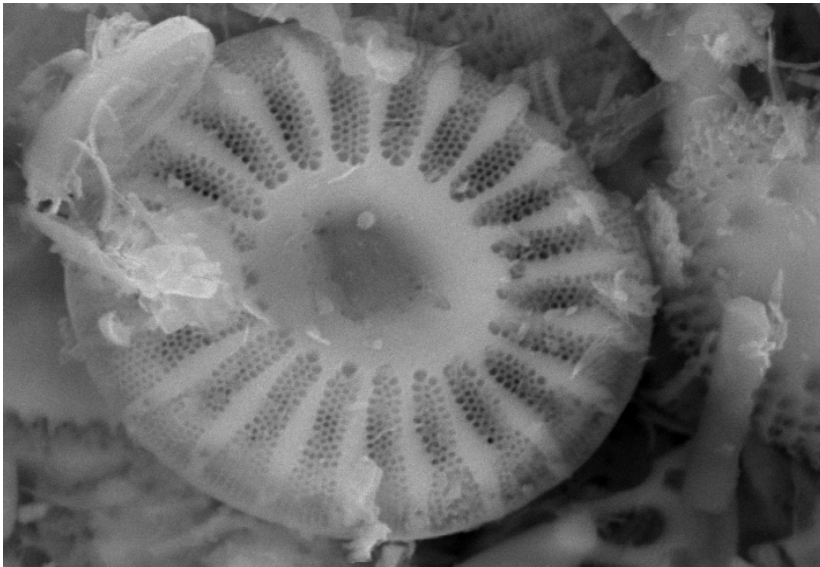
5 μm . - D_{raw}



5 μm . - D_{raw}



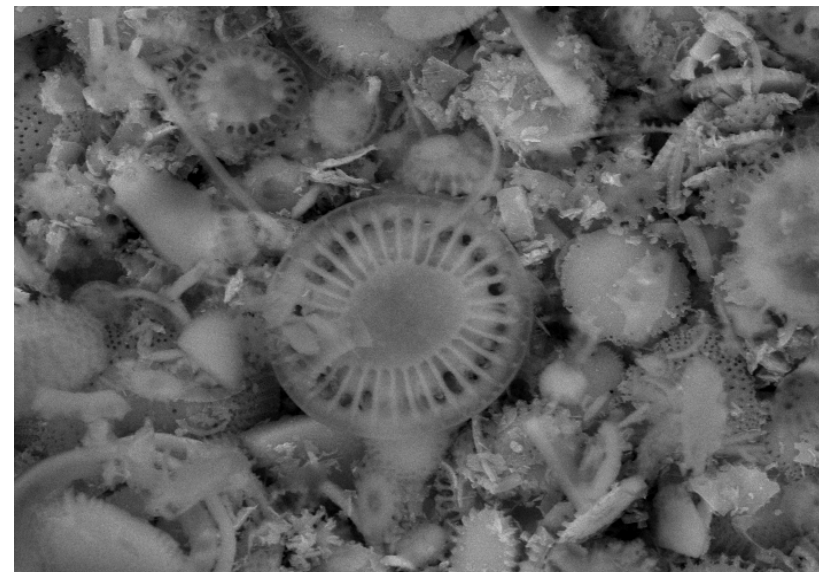
5 μm . - D_{raw}



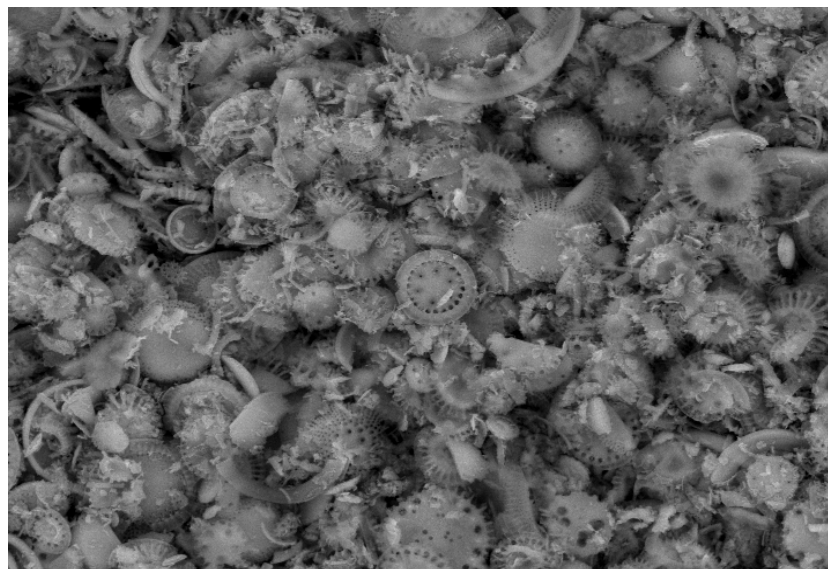
5 μm . - D_{raw}



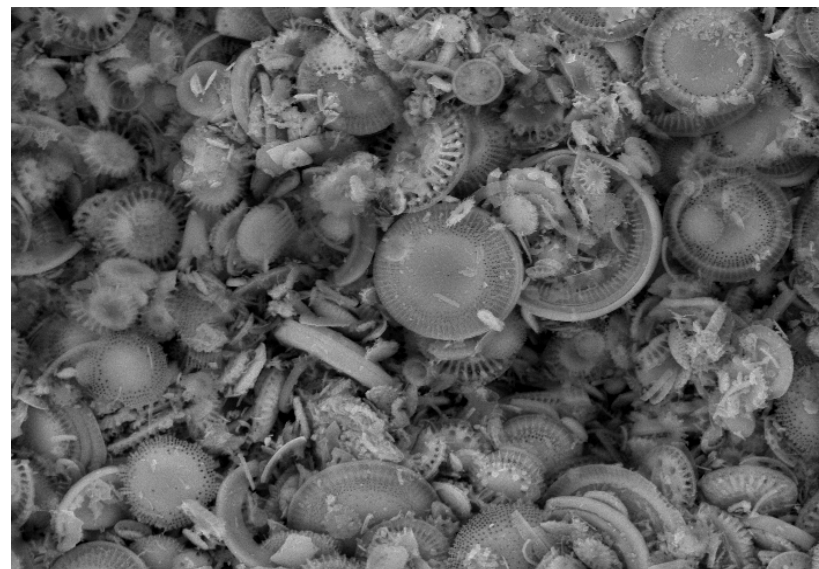
10 μm. - D_{HCl}



5 μm. - D_{HCl}



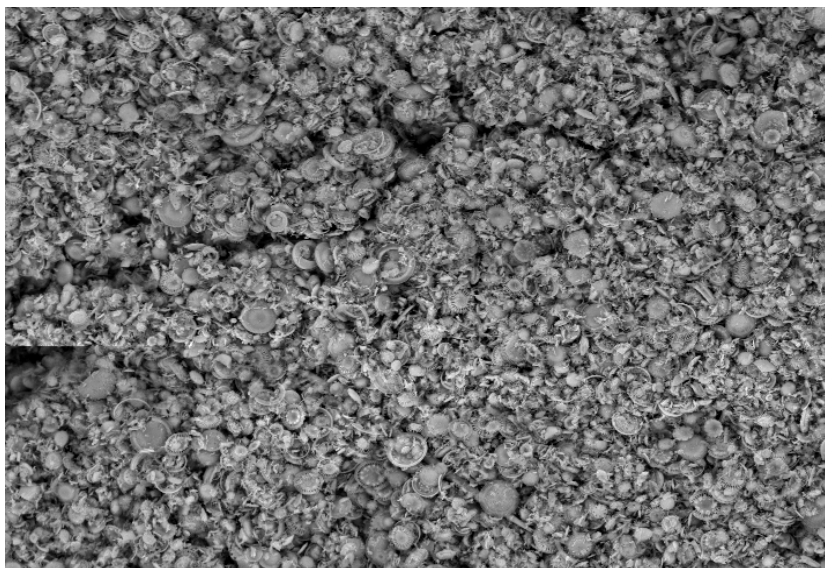
10 μm. - D_{HCl}



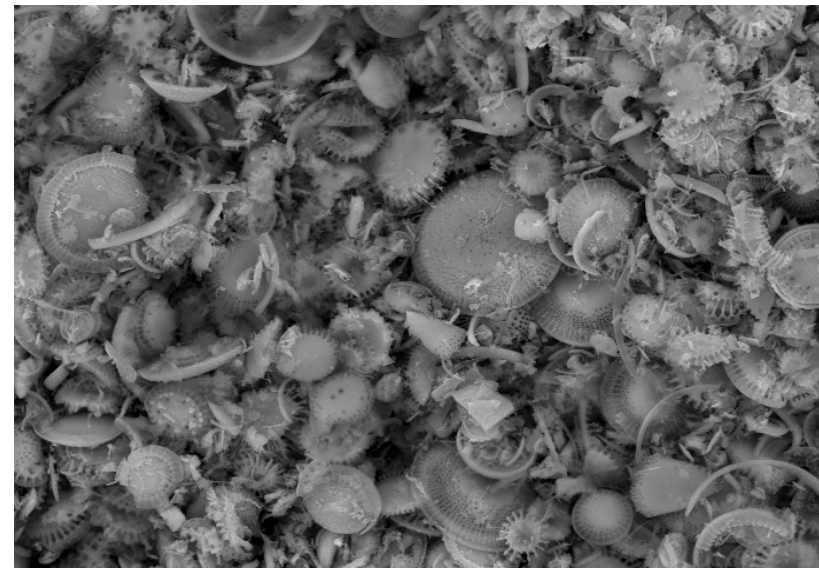
10 μm. - D_{HCl}



10 μm . - D_{HCl}



50 μm . - $\text{D}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$



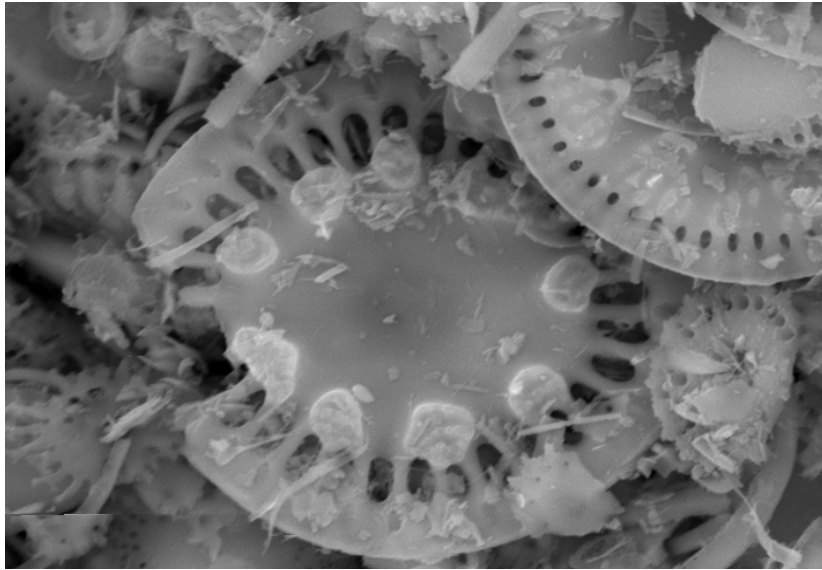
10 μm . - $\text{D}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$



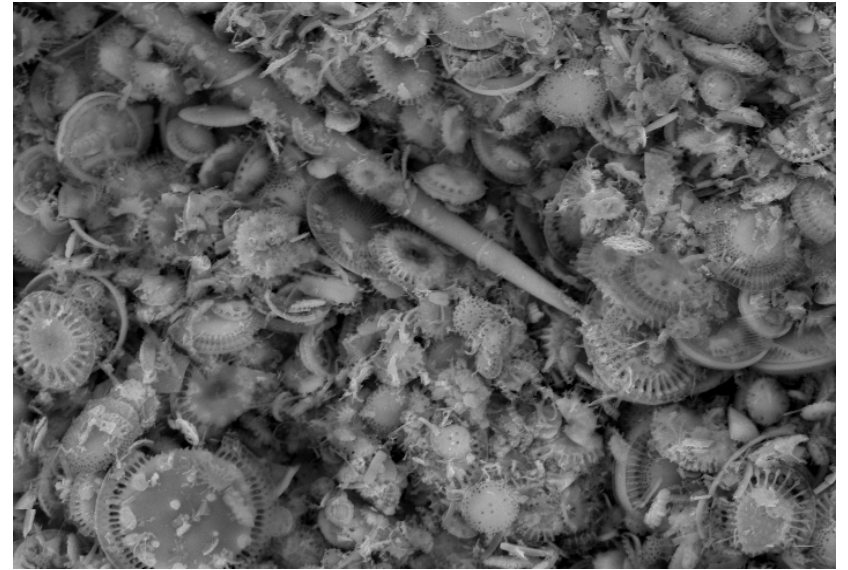
5 μm . - $\text{D}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$



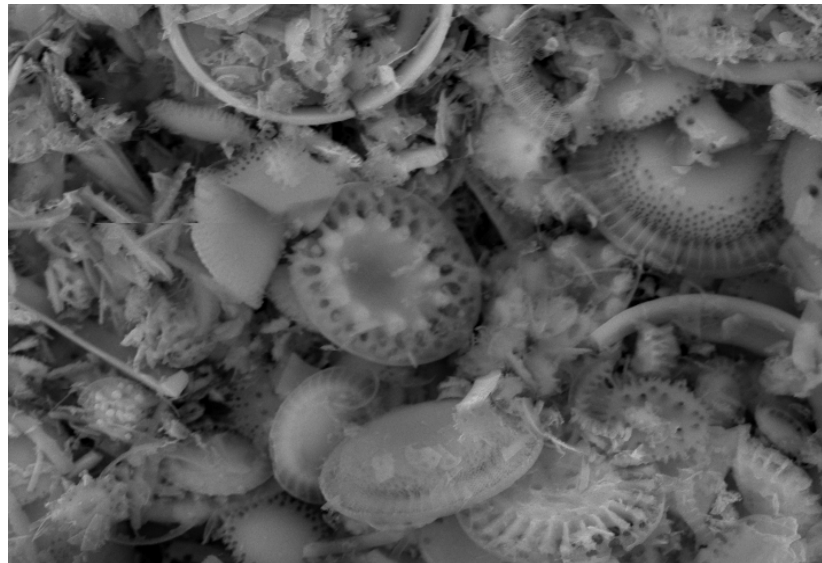
5 μm . - $\text{D}_{\text{H}_2\text{SO}_4}$



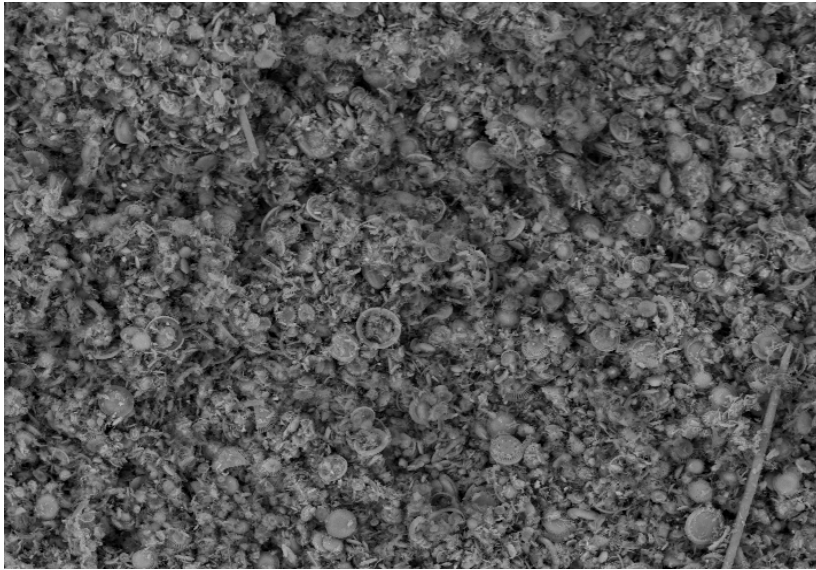
5 μm. - D_{H2SO4}



10 μm. - D_{H2SO4}



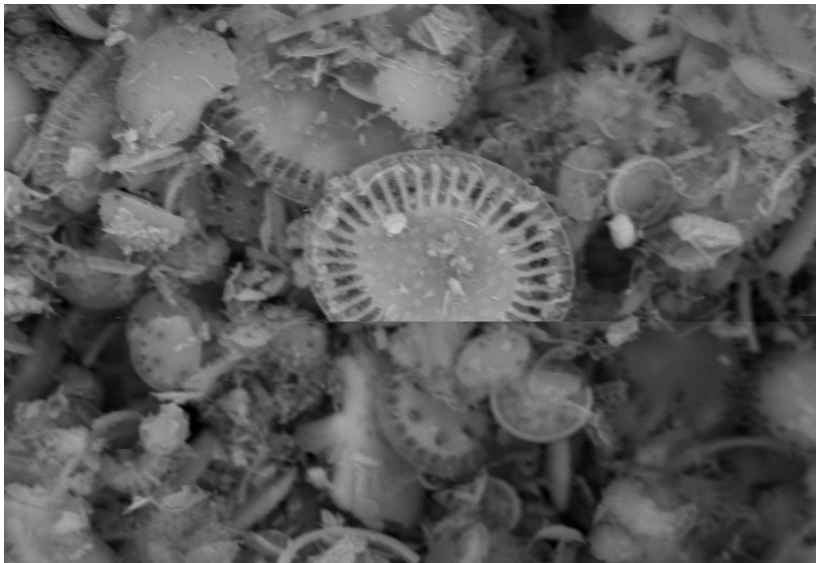
5 μm. - D_{H2SO4}



50 μm . - D₅₅₀



5 μm . - D₅₅₀



5 μm . - D₅₅₀

Βιβλιογραφία

Ελληνική Βιβλιογραφία:

Αλεξίου Σ., “Σημειώσεις TETY 248, Σχολή Θετικών και Τεχνολογικών Επιστημών”, Τμήμα Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών, Πανεπιστήμιο Κρήτης, (2008).

Βαμβασάκης Ι., “Μελέτη Ρόφησης BTEX και MtBE σε Διατομική Γη”, Διπλωματική εργασία, (2007).

Γιαννακουδάκης Δ.Α., “Γενική Φυσική Χημεία Μέρος Ι”, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης, (2000).

Ε. Γιδαράκος, Μ. Αϊβαλιώτη, “Τεχνολογίες αποκατάστασης εδαφών και υπογείων υδάτων από επικίνδυνους ρύπους, Εκδόσεις Ζυγός, Θεσσαλονίκη”, (2005).

“Ενόργανη Ανάλυση Ι (Συμπληρωματικές σημειώσεις σε θέματα διαχωρισμών)”, Αθήνα, (2005).

Ζαμπετάκης Α.Λ., Μανιός Β.Θ & Καρατζάς Γεώργιος, “Καινοτομικές μέθοδοι Εξύπανσης ρυπασμένων εδαφών και υπόγειων υδάτων. Η τεχνολογία της Φυτοεξύπανσης”, Heleco '05, TEE, Αθήνα, (2005).

Ζαχαράκη Δ., “Συμβολή στη διερεύνηση των μηχανισμών γεωπολυμερισμού μεταλλουργικών αποβλήτων με έμφαση στις σκωρίες ηλεκτροκαμίνων”, Διδακτορική διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, (2009).

Κουμαντάκης Ε., “Προσδιορισμός αμιάντου στις αποθέσεις των Μεταλλείων Αμιάντου Βορείου Ελλάδος (ΜΑΒΕ) – Εκτίμηση της ρύπανσης”, Μεταπτυχιακή διατριβή, Πολυτεχνείο Κρήτης, Χανιά, (2007).

Κωστάκης Γ., “Εισαγωγή στην αξιολόγηση των Βιομηχανικών Ορυκτών (μέρος σημειώσεων του μαθήματος)”, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά (2003).

Σταθογιάννη Φ., “Ορυκτολογική εξέταση και δοκιμές εμπλουτισμού του σιδηρονικελιούχου μεταλλεύματος της περιοχής Κομνηνών Βερμίου”, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Πολυτεχνείο Κρήτης, (2007).

Τσιλιγκερίδης Ε., “Σύνθεση και Χαρακτηρισμός Περοβσκιτών για Εφαρμογές Κυψέλων Καυσίμου Στερεού Οξειδίου”, Διπλωματική Εργασία, Τμήμα Μηχανικών Διαχείρισης Ενεργειακών Πόρων, Πανεπιστήμιο Δυτικής Μακεδονίας, (2008).

Χρηστίδης Γ., “Σημειώσεις Κοιτασματολογίας II (Βιομηχανικά Ορυκτά και Πετρώματα)”, Τμήμα Μηχανικών Ορυκτών Πόρων, Χανιά (2002).

R.L.Pecsok, L.D. Shields, T. Cairns, I.G.McWilliam “Σύγχρονες Μέθοδοι στη Χημική Ανάλυση”, (1980).

Ξένη Βιβλιογραφία:

A. Chaisena, K. Rangsiwatananon, “Synthesis of sodium zeolites from natural and modified diatomite”, Materials Letters, 59, 1474-1479 (2004).

Ahmet Erdal Osmanlioglu, “Natural diatomite process for removal of radioactivity from liquid waste”, Applied Radiation and Isotopes, 65, 17–20, (2007).

Al-Ghouti, M.A., M.A.M. Khraisheh, S.J. Allen and M.N. Ahmad, “The removal of dyes from textile wastewater: A study of the physical characteristics and adsorption mechanisms of Diatomaceous earth”, Journal of Environmental Management, 69(3), 229-238 (2003).

Al-Ghouti, Majeda A.M. Khraisheh, Mohammad N.M. Ahmad, Stephen Allen, “Adsorption behaviour of methylene blue onto Jordanian diatomite: A kinetic study”, Journal of Hazardous Materials, 165, 589–598 (2009).

Al-Ghouti, M., Khraisheh, M.A.M., Ahmad, M.N.M., Allen, S., “Thermodynamic behavior and the effect of temperature on the removal of dyes from aqueous solution using modified diatomite: A kinetic study”, J. Colloid Interf. Sci, 287, 6-13, (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, 212-224, (2007).

Annemarie van Wezel, Leo Puijker, Cees Vink, Ans Versteegh and Pim de Voogt, “Odour and flavour thresholds of gasoline additives (MTBE, ETBE and TAME) and their occurrence in Dutch drinking water collection areas”, Watercycle Research Institute, (2009).

Annesini, M.C., Gironi, F., Monticelli, B., “Removal of oxygenated pollutants from wastewater by polymeric resins: data on adsorption equilibrium and kinetics in fixed beds”, Wat.Res., 34, 2989-2996, (2000).

Bi, E., Haderlein, S., Schmidt, T., “Sorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) and tert-butyl alcohol (TBE) to synthetic resins”, Wat. Res., 39, 4164-4176, (2005).

Carmody, O., Frost, R., Xi, Y., Kokot, S., “Adsorption of hydrocarbons on organo-clays - Implications for oil spill remediation”, J. Colloid Interf. Sci., 305, 17-24, (2007).

- Crittenden, J.C., Class Notes, Michigan Technological University, Houghton, MI, (1999).
- Daifullah, A.A.M. and Girgis, B.S., “Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX”, Colloid. Surface. A., 214, 181-193, (2003).
- D’ Silva, A.P., “Adsorption of antioxidants by carbon blacks”, Carbon, 36(9), 1317-1325 (1998).
- Emin Erdem, Gülay Çölgeçen, Ramazan Donat, ”The removal of textile dyes by diatomite earth”, Journal of Colloid and Interface Science, 282, 314–319, (2005).
- G.R. Matos & A. Founie, Αμερικάνικη Γεωλογική Υπηρεσία, “Στατιστική για τη χρήση Διατομικής γης”, (15 Σεπτεμβρίου 2005).
- Guodong Sheng, Suowei Wangc, Jun Hua, Yi Lua, Jiaxing Lia, Yunhui Dongc, Xiangke Wang, “Adsorption of Pb(II) on diatomite as affected via aqueous solution chemistry and temperature”, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 339, 159–166, (2009).
- Guodong Sheng, Jun Hu, Xiangke Wang, “Sorption properties of Th(IV) on the raw diatomite—Effects of contact time, pH, ionic strength and temperature”, Applied Radiation and Isotopes, 66, 1313–1320, (2008).
- Haberkornard & BRUKER AXS, “Introduction to XRD”, (1999).
- Hung, H. and Lin, T., “Adsorption of MTBE from contaminated water by carbonaceous resins and mordenite zeolite”, J. Hazard. Mater., 135, 210-217, (2006).
- Jinlu Wu, Y.S. Yang, Jinhua Lin, “Advanced tertiary treatment of municipal wastewater using raw and modified diatomite”, Journal of Hazardous Materials, B127, 196–203, (2005).
- Lin, H. S. and Huang, Y.C., “Adsorption of BTEX from aqueous solution by macro reticular 15 resins”, J. Hazard. Mater., A70, 21-37, (1999).
- M.A. Al-Ghouti, M.A.M. Khraisheh, M.N. Ahmad, S.J. Allen, “Microcolumn studies of dye adsorption onto manganese oxides modified diatomite”, Journal of Hazardous Materials, 146, 316–327, (2007).
- Majeda A.M. Khraisheh, Yahya S. Al-degs, Wendy A.M. McMinn , “Remediation of wastewater containing heavy metals using raw and modified diatomite”, Chemical Engineering Journal, 99, 177-184, (2004).
- M.A.M. Khraisheh, M.A. Al-Ghouti, S.J. Allen, M.N. Ahmad, “Effect of OH and silanol groups in the removal of dyes from aqueous solution using diatomite”, Water Research, 39, 922-932, (2005).

Metcalf & Eddy, “Wastewater Engineering, Treatment and Reuse” by McGraw-Hill Companies Inc, (2003).

Metin Gürü, Duygu Venedik, Ayse Murathan, “Removal of trivalent chromium from water using low-cost natural diatomite”, Journal of Hazardous Materials, 160, 318–323, (2008).

Mohammad A. Al Ghouti, Majeda A.M. Khraisheh, Maha Tutuji, “Flow injection potentiometric stripping analysis for study of adsorption of heavy metal ions onto modified diatomite”, Chemical Engineering Journal, 104, 83–91, (2004).

Mouret M., E. Ringot and A. Bascoul, “Image Analysis: A Tool for the Characterisation of Hydration of Cement in Concrete – Metrological Aspects of Magnification on Measurement”, Cem. Concr. Compos. 23, 201-211, (2001).

M. Šljivić, I. Smičiklas, S. Pejanović, I. Plečas, “Comparative study of Cu^{2+} adsorption on a zeolite, a clay and a diatomite from Serbia”, Applied Clay Science, 43, 33–40, (2009).

Muster, T.H., Prestige, C.A., Hayes, R.A., “Water adsorption kinetic and contact angles of silica particles”, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 176, 253-266 (2001).

Patricia Baojiao Gao, Pengfei Jiang, Fuqiang An, Shuying Zhao, Zhen Ge, “Studies on the surface modification of diatomite with polyethyleneimine and trapping effect of themodified diatomite for phenol”, Applied Surface Science, 250, 273–279, (2005).

Peng Yuan, Dong Liu, Mingde Fan, Dan Yang, Runliang Zhu, Fei Ge, JianXi Zhu, Hongping He, “Removal of hexavalent chromium [Cr(VI)] from aqueous solutions by the diatomite-supported/unsupported magnetite nanoparticles”, Journal of Hazardous Materials, 173, 614–621, (2010).

Reyad A. Shawabkeha, Maha F. Tutunji, “Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay”, Applied Clay Science, 24, 111-120, (2003).

Shawabkeh, R.A. and Tununji, M.F., “Experimental study and modeling of basic dye sorption by diatomaceous clay”, Appl. Clay Sci., 24, 111-120, (2003).

Shaw, D.J., “Introduction to Colloid and Surface Chemistry”, Butterworth, London, England, (1966).

Snoeyink, V.L., and R.S. Summers, “Adsorption of Organic Compounds,” in R.D. Letterman (ed.), Water Quality and Treatment: A Handbook of Community Water Supplies 5th ed., American Water Works Association, McGraw-Hill, New York, (1999).

Tsai, W.T., Lai, C.W., Su, T.Y., “Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents”, J. Hazard. Mater. B134, 169-175, (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).

Watt I.M., “The Principles and Practice of Electron Microscopy”, Cambridge University Press, Cambridge, (1997).

Wen-Tien Tsai, Chi-Wei Lai, Ting-Yi Su, “Adsorption of bisphenol-A from aqueous solution onto minerals and carbon adsorbents”, Journal of Hazardous Materials, B134, 169–175, (2006).

Y. Al-Degs, M.A.M. Khraisheh, M.F.Tutunji, “Sorption of lead ions on diatomite and manganese oxides modified diatomite”, Wat. Res., 35(15), 3724-3728, (2001).

Yazaydin, A.O. and Thompson W.R., “Molecular simulation of the adsorption of MTBE in Silicate, Mordenite and Zeolite Beta”, J. Phys. Chem., 110, 14458-14462, (2006).

Yuan, P. and Wu, D.Q. and He, H.P. and Lin, Z.Y., “The hydroxyl species and acid sites on diatomite surface: a combined IR and Raman study”, Applied Surface Science, 227, 30-39 (2004).

Yuxiang Yang, Jianbo Zhang, Weinmin Yang, Jieda Wu, Rongsan Chen, ”Adsorption properties for urokinase on local diatomite surface”, Applied Surface Science, 206, 20-28, (2003).

Zhuravlev, L.T., “The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model”, Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 173, 1-38 (2000).

Δικτυακές πηγές:

1. <http://en.wikipedia.org/wiki/Benzene>, εξακριβώθηκε 16 Ιαν. 2011.
2. <http://en.wikipedia.org/wiki/Ethylbenzene>, εξακριβώθηκε 21 Ιαν. 2011.
3. <http://en.wikipedia.org/wiki/MTBE>, εξακριβώθηκε 25 Ιαν. 2011.
4. http://en.wikipedia.org/wiki/Tert-Amyl_methyl_ether, εξακριβώθηκε 28 Ιαν. 2011.
5. <http://en.wikipedia.org/wiki/Toluene>, εξακριβώθηκε 20 Ιαν. 2011.
6. <http://en.wikipedia.org/wiki/Xylenes>, εξακριβώθηκε 21 Ιαν. 2011.
7. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/benzene.html>, εξακριβώθηκε 16 Ιαν 2011.
8. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/ethylben.html>, εξακριβώθηκε 21 Ιαν. 2011.

9. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/toluene.html>, εξακριβώθηκε 20 Ιαν. 2011.
10. <http://www.epa.gov/ttn/atw/hlthef/xylenes.html>, εξακριβώθηκε 21 Ιαν. 2008.
11. <http://www.ima-eu.org>, εξακριβώθηκε 28 Φεβ. 2011.