



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

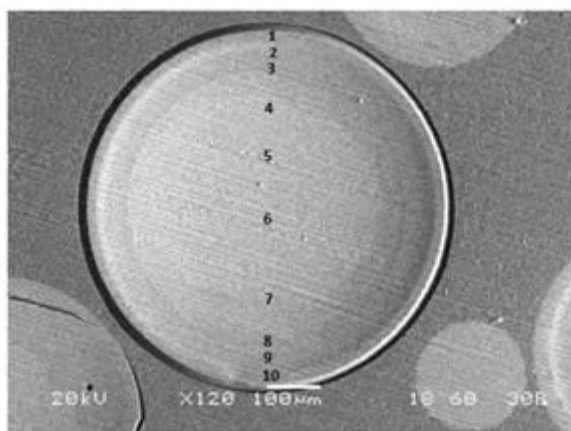
Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων -Μεταλλουργών

Τομέας Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών

Διπλωματική Εργασία

Λεωνίδας Καραβανάς-Παπαδήμος

*Κινητική μελέτη αναγωγής εξασθενούς χρωμίου με σύνθετα υλικά
νανοσιδήρου-ρητίνης - Μαθηματική προσέγγιση*



*Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη
Καθηγήτρια ΕΜΠ*

Αθήνα Ιούλιος 2017



Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο

Σχολή Μηχανικών Μεταλλείων -Μεταλλουργών

Τομέας Μεταλλουργίας & Τεχνολογίας Υλικών

Διπλωματική Εργασία

Λεωνίδας Καραβανάς-Παπαδήμος

***Κινητική μελέτη αναγωγής εξασθενούς χρωμίου με σύνθετα υλικά
νανοσιδήρου-ρητίνης - Μαθηματική προσέγγιση***

*Επιβλέπουσα: Νυμφοδώρα Παπασιώπη
Καθηγήτρια ΕΜΠ*

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις: .07.2017

Νυμφοδώρα Παπασιώπη, Καθηγήτρια:.....(Υπογραφή)
Άνθμος Ξενίδης, Καθηγητής:(Υπογραφή)
Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια:(Υπογραφή)

Αθήνα Ιούλιος 2017

Πρόλογος

Ο κύριος στόχος της παρούσας Διπλωματικής εργασίας ήταν η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου για την περιγραφή της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε ρυπασμένα νερά με χρήση ενός νανοσύνθετου υλικού που αποτελείται από κόκκους κατιονικής ρητίνης στους οποίους έχουν ενσωματωθεί νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου.

Στο θεωρητικό μέρος της εργασίας δίνονται πληροφορίες για τον νανοσίδηρο και τις περιβαλλοντικές εφαρμογές του. Επίσης, παρουσιάζονται τα θεωρητικά μαθηματικά μοντέλα της διάχυσης με ταυτόχρονη αντίδραση σε πορώδη στερεά.

Το ερευνητικό κομμάτι της εργασίας περιλάμβανε ένα πειραματικό μέρος, που αφορούσε την παρασκευή του νανοσύνθετου υλικού και την χρήση του σε δοκιμές αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου, καθώς και την ανάπτυξη, επίλυση και αξιολόγηση του μαθηματικού μοντέλου σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα.

Η συγγραφή αυτής της εργασίας δεν θα ήταν δυνατή χωρίς την συμβολή των παρακάτω, τους οποίους θα ήθελα να ευχαριστήσω:

Αρχικά, την επιβλέπουσα καθηγήτρια, της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσοβίου Πολυτεχνείου, Δρ. Νυμφοδώρα Παπασιώπη, για την πολύτιμη βοήθεια και καθοδήγησή της κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου και την συγγραφή της εν λόγω εργασίας.

Επίσης, την υποψήφια διδάκτορα Αικατερίνη Τόλη και την διδάκτορα Χριστιάνα Μυστριώτη, για την βοήθειά τους, κατά την πειραματική διαδικασία, και για τις έγκυρες παρατηρήσεις και διορθώσεις τους, κατά την συγγραφή του κειμένου.

Τέλος, την οικογένειά μου και όλους κοντινούς μου ανθρώπους, για την υποστήριξη τους καθ' όλη την διάρκεια της μακροσκελούς διαδικασίας εκπόνησης διπλωματικής εργασίας.

Περίληψη

Η συγκεκριμένη διπλωματική εργασία είχε σαν στόχο την ανάλυση ενός συστήματος που αποτελείται από νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου (nano Zero Valent Iron, nZVI), εντός της κατιονικής ρητίνης Amberlyst 15 H⁺, τα οποία χρησιμοποιούνται για την αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου. Ο κύριος στόχος της εργασίας ήταν η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου που να περιγράφει τις φυσικοχημικές διεργασίες που λαμβάνουν χώρα σε αυτό το σύστημα και ο έλεγχος της αξιοπιστίας του μοντέλου σε σύγκριση με διαθέσιμα πειραματικά δεδομένα.

Το πειραματικό μέρος περιλάμβανε δύο φάσεις. Η πρώτη φάση αφορούσε την παρασκευή του νανოსύνθετου υλικού, δηλαδή την ενσωμάτωση του νανοσιδήρου στη μήτρα της κατιονικής ρητίνης, με την εφαρμογή μιας ‘πράσινης’ μεθόδου. Η μέθοδος βασιζόταν στην χρήση φυτικών πολυφαινολών για την αναγωγή του προσροφημένου Fe(III) στην μηδενική βαθμίδα. Η δεύτερη φάση περιλάμβανε τα πειράματα αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Οι κύριες παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν το μέγεθος των κόκκων της ρητίνης, η συγκέντρωση του Cr(VI) και η ποσότητα της ρητίνης.

Το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε έλαβε υπόψη του δύο αλληλοσυσχετιζόμενες διεργασίες: (α) την διάχυση του ρύπου διαμέσου του δικτύου των πόρων και (β) την χημική αντίδραση μεταξύ του ρύπου και των νανοσωματιδίων σιδήρου που βρίσκονται ομοιογενώς διεσπαρμένα μέσα στους πόρους. Το μοντέλο περιλάμβανε δύο άγνωστες παραμέτρους, τον συντελεστή διάχυσης, D_e , και την κινητική σταθερά της χημικής αντίδρασης, k_{2p} . Αυτές οι παράμετροι προσδιορίστηκαν αρχικά με προσαρμογή του μοντέλου στα δεδομένα μίας δοκιμής, και στην συνέχεια χρησιμοποιήθηκαν με επιτυχία για την περιγραφή της κινητικής στο σύνολο των άλλων δοκιμών που είχαν διεξαχθεί σε διαφορετικές συνθήκες.

Abstract

The present thesis deals with the analysis of a system, consisting of Zero Valent Iron nanoparticles (nZVI) incorporated in the matrix of the cationic resin Amberlyst 15 H⁺, which was used for the reduction of hexavalent Chromium (Cr⁶⁺). The main objective of the work was to develop a mathematical model describing the physicochemical processes taking place in the system and validate this model by comparing the model predictions with available experimental data.

The experimental part of the work was carried out in two phases. The first phase involved the synthesis of the nanocomposite material, i.e. the incorporation of nZVI in the matrix of the cationic resin, which was carried out applying a “green” procedure. This procedure was based on the use of plant polyphenols, in order to reduce the adsorbed Fe(III) to the elemental state. The second phase included the experiments carried out for the reduction of Cr(VI). The main investigated parameters were the particle size of nZVI loaded resin beads (R-nFe), the concentration of Cr(VI) and the amount of R-nFe per volume of solution.

The mathematical model which was developed to describe the reduction kinetics, took into consideration two interrelated processes: (a) the diffusion of contaminant inside the network of pores and (b) the chemical reaction between the contaminant and iron nanoparticles which are homogenously dispersed inside the porous beads. The model included two unknown parameters, the effective diffusion coefficient, D_e , and the kinetic constant of the chemical reaction, k_{2p} . These parameters were initially determined by fitting the model equations to an initial set of experimental data, and then were successfully used to predict the kinetics under different experimental conditions.

Πίνακας Περιεχομένων

Πρόλογος.....	i
Περίληψη	ii
Abstract	iii
Πίνακας Περιεχομένων	iv
Λίστα Εικόνων	vi
Λίστα Πινάκων.....	vi
Λίστα Σχημάτων	vii
Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 1 : Στοιχειακός σίδηρος, νανοσίδηρος και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές.....	4
1.1 Χρήση στοιχειακού σιδήρου σε Ενεργά Διαπερατά Φράγματα.....	5
1.1.1 Επίδραση του Fe ⁰ σε Αλογονωμένες Οργανικές Ενώσεις	7
1.1.2 Επίδραση του Fe ⁰ σε Οξειδω-αναγωγικώς ευαίσθητα Ανόργανα Στοιχεία	8
1.2 Νανοδομημένα στοιχεία σιδήρου, χρήσεις, ιδιότητες, σύνθεση	9
1.2.1 Τα Νανοδομημένα Σιδήρου ως Μέσο Καθαρισμού Υδάτων.....	10
1.2.2 Ο ρόλος του μεγέθους των νανοδομημάτων	12
1.2.3 Κινητικότητα του νανοσιδήρου στα υδατικά διαλύματα	12
1.2.4 Υδατική διάβρωση του σιδήρου.....	13
1.2.5 Η δομή των νανοδομημάτων σιδήρου σε πραγματικές συνθήκες.....	14
1.2.6 Σύνθεση των νανοδομημάτων σιδήρου	14
1.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις του nZVI.....	16
1.3.1 Περιβαλλοντική συμπεριφορά	17
1.3.2 Μετασχηματισμός και αποδόμηση.....	18
1.3.3 Έκθεση οργανισμών σε nZVI και βιοσυσσώρευση	18
1.3.4 Εκτίμηση τοξικότητας του nZVI.....	23
1.4 Συμπεράσματα ως προς τα προβλήματα και τις προοπτικές σχετικά με τη χρήση νανοσιδήρου σε περιβαλλοντικές εφαρμογές	23
Κεφάλαιο 2 : Αξιοποίηση νανοσιδήρου σε Νανοσύνθετα Υλικά.....	26
2.1 Ομογενή και ετερογενή συστήματα	26
2.2 Μακροπορώδεις ρητίνες	31
Κεφάλαιο 3 : Το θεωρητικό μαθηματικό μοντέλο	34
3.1 Συστήματα ετερογενών αντιδράσεων	34
3.1.1 Η έκφραση του ρυθμού αντίδρασης.....	34
3.1.2 Το μοντέλο επαφής για συστήματα δύο φάσεων	36
3.1.3 Αντιδράσεις που καταλύονται από ενεργές θέσεις	37
3.1.4 Διάχυση σε κυλινδρικό πόρο με ταυτόχρονη αντίδραση στην επιφάνεια.....	38

3.1.5	Επέκταση του μοντέλου από έναν καταλυτικό πόρο σε ένα σωματίδιο ρητίνης	42
3.2	Σύγκριση φαινομένων διάχυσης – χημικής αντίδρασης με τη μέθοδο Thiele	44
3.2.1	Συντελεστής αποτελεσματικότητας	44
3.2.2	Το μέτρο του Thiele	46
3.2.3	Εύρεση της αντίστασης διάχυσης μέσω πειραματικών δεδομένων	47
3.3	Η περιγραφή των φαινομένων διάχυσης – χημικής αντίδρασης σε πορώδεις καταλύτες από τους Froment et al.	48
Κεφάλαιο 4 : Πειράματα ενσωμάτωσης νανοσιδήρου στη ρητίνη και αναγωγής Cr(VI) με το σύνθετο υλικό.....		54
4.1	Υλικά και αντιδραστήρια	54
4.2	Μέρος Πρώτο. Σύνθεση ρητίνης-νανοσιδήρου.....	55
4.2.1	Χαρακτηριστικά της κατιονικής ρητίνης	55
4.2.2	Διαχωρισμός ρητίνης σε κοκκομετρικά κλάσματα	56
4.2.3	Σύνθεση της R-Fe	57
4.2.4	Σύνθεση ρητίνης R-nFe.....	58
4.3	Μέρος Δεύτερο . Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου σε πειράματα παρτίδας.	60
4.4	Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) – Αξιολόγηση.....	63
4.4.1	Σχέση συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου αναγωγής για διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα	63
4.4.2	Κινητική μελέτη σε κοκκομετρικό κλάσμα 388 μ m.	65
Κεφάλαιο 5 : Ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου.....		67
5.1	Σύστημα Εξισώσεων	68
5.2	Αριθμητική επίλυση με πεπερασμένες διαφορές	71
5.3	Ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου στο πρόγραμμα Berkeley Madonna	76
Κεφάλαιο 6 : Αποτελέσματα επίλυσης του μαθηματικού μοντέλου		83
6.1	Γνωστές και άγνωστες παράμετροι του μοντέλου	83
6.2	Προσδιορισμός παραμέτρων k_2p και MT με προσαρμογή στα δεδομένα της δοκιμής με $R=462.5 \mu m$	84
6.3	Επίλυση του μοντέλου με χρήση σταθερών τιμών των παραμέτρων k_2p και De στις συνθήκες εκτέλεσης των άλλων εργαστηριακών δοκιμών	87
6.4	Επίλυση του μοντέλου με σταθερή τιμή De και προσαρμογή της παραμέτρου k_2p στα πειραματικά δεδομένα των εργαστηριακών δοκιμών	89
6.5	Διερεύνηση της συμπεριφοράς άλλων κρίσιμων μεταβλητών του συστήματος.....	90
Κεφάλαιο 7 : Ανακεφαλαίωση και κύρια συμπεράσματα		94
Βιβλιογραφικές Αναφορές		97
Παράρτημα Α (Πειραματικά Δεδομένα).....		101
Παράρτημα Β (Μαθηματικό Μοντέλο)		104

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 4-1 Απεικόνιση του υλικού (α) ρητίνη R (pure), (β) ρητίνη με προσροφημένα ιόντα Fe(III), R-Fe, (γ) ρητίνη με νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου, R-nFe	55
Εικόνα 4-2 Εικόνα από ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε λειοτριβημένο δείγμα ρητίνης R-nFe.....	56
Εικόνα 4-3 Λειοτρίβηση της ρητίνης σε μέγεθος <45µm.	57
Εικόνα 4-4 Σύνθεση nZVI με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού	58
Εικόνα 4-5 Όργανα μέτρησης ORP-Redox (αριστερά) και pH (δεξιά).	62
Εικόνα 4-6 Απεικόνιση δειγμάτων προς μέτρηση εξασθενούς χρωμίου, μεταφορά τους σε κυψελίδες και μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis σε μήκος κύματος 540nm.	62
Εικόνα 5-1 Δήλωση μεθόδου και χρονικών παραμέτρων του μοντέλου.	76
Εικόνα 5-2 Οι παράμετροι του μαθηματικού μοντέλου και οι τιμές τους για το αντίστοιχο πείραμα.	77
Εικόνα 5-3 Σταθεροί πίνακες ακτινικών θέσεων και διαφορικού όγκου για τα σφαιρικά κελύφη..	79
Εικόνα 5-4 Εκφράσεις της προόδου αντίδρασης και των συγκεντρώσεων σιδήρου και χρωμίου. .	79
Εικόνα 5-5 Ορισμός πίνακα για τα mol εξασθενούς χρωμίου N_{Arj} εντός του πορώδους των σωματιδίων. Χρησιμοποιείται η έκφραση υπό όρων συνθήκης (IF-THEN-ELSE).	80
Εικόνα 5-6 Δημιουργία μονοδιάστατου πίνακα για τον ρυθμό αντίδρασης ανά ακτινική θέση.....	80
Εικόνα 5-7 Οι μερικές παράγωγοι του συστήματος, με βάση τις εξισώσεις 5.2-3, 5.2-4 και 5.2-5.	81
Εικόνα 5-8 Οι διαφορικοί όροι της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου και της προόδου της αντίδρασης. Παραθέτονται και μεταβλητές διαχείρισης διαγραμμάτων.	82
Εικόνα 6-1 Η λειτουργία προσαρμογής καμπύλης (Curve Fit) του προγράμματος Berkeley Madonna.....	85

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1.1 Κατεργάσιμοι, εντός των PRBs, ρύποι. (Powell et al., 1998).....	6
Πίνακας 1.2 Μη κατεργάσιμοι, μέσω στοιχειακού σιδήρου Fe^0 , ρύποι. (Powell et al., 1998)	6
Πίνακας 1.3 Τοξικότητα του nZVI σε διάφορους οργανισμούς (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015). .	20
Πίνακας 2.2.1 Ιδιότητες της ρητίνης Amberlyst 15.	32
Πίνακας 2.2 Σύγκριση ιδιοτήτων ισχυρά όξινων μακροπορωδών ρητινών. (Pitochelli et al., 1975)	33
Πίνακας 4.1 Περιεκτικότητα nZVI στα επιμέρους κοκκομετρικά κλάσματα της ρητίνης	59
Πίνακας 4.2 Πειραματικές συνθήκες λειτουργίας για την αξιολόγηση της αναγωγικής ικανότητας της R-nFe.	61
Πίνακας 5.1 Οι παράμετροι του μαθηματικού μοντέλου και ο συμβολισμός που τους δόθηκε στο Berkeley Madonna.	78
Πίνακας 6.1 Γνωστές παράμετροι του μοντέλου	83
Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα επιλύσεων του μοντέλου με σταθερή τιμή De και προσαρμογή της παραμέτρου k_2p στα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών.	90

Λίστα Σχημάτων

Σχήμα 2-1 Ο βασικός μηχανισμός των ρητινών τύπου γέλης. (Pitochelli et al., 1975)	28
Σχήμα 3-1 Ιδανικά μοντέλα επαφής για δύο ρέοντα υγρά.	37
Σχήμα 3-2 Αναπαράσταση ενός κυλινδρικού πόρου καταλύτη.	38
Σχήμα 3-3 Το ισοζύγιο υλικού για καταλυτικό πόρο στοιχειώδους διατομής.	39
Σχήμα 3-4 Κατανομή και μέσες τιμές συγκεντρώσεων αντιδρώντων εντός ενός πόρου, ως συνάρτηση της παραμέτρου mL.	42
Σχήμα 3-5 Ο συντελεστής αποτελεσματικότητας συναρτήσει της παραμέτρου mL ή M_T , η οποία ονομάζεται μέτρο του Thiele.	45
Σχήμα 3-6 Σύγκριση των συντελεστών E και M_T , με βάση το σχήμα των σωματιδίων.	46
Σχήμα 3-7 Ο συντελεστής αποτελεσματικότητας E συναρτήσει του μέτρου του Thiele M_T για πορώδη σωματίδια διαφόρων σχημάτων.	47
Σχήμα 3-8 Οι οριακές συνθήκες, από αμελητέα μέχρι ισχυρή αντίσταση διάχυσης, με βάση τα μέτρα M_T και MW.	48
Σχήμα 3-9 Κατανομή και μέσες τιμές συγκεντρώσεων αντιδρώντων, εντός επιμήκους πλάκας καταλύτη, συναρτήσει του μέτρου Thiele M_T (\square').	50
Σχήμα 3-10 Οι συντελεστές αποτελεσματικότητας για σωματίδια σχήματος επιμήκους πλάκας (P), κυλίνδρου (C) και σφαίρας (S), συναρτήσει του μέτρου Thiele.	52
Σχήμα 4-1 (α) Τομή σφαιριδίου R-nFe. (β) Αναλύσεις EDS κατά μήκος της διαμέτρου (Toli et al., 2016b).	60
Σχήμα 4-2 Συγκέντρωση Cr(VI) σε σχέση με τον χρόνο για διαφορά κοκκομετρικά κλάσματα. ...	63
Σχήμα 4-3 Αποτελέσματα της δοκιμής αναγωγής του Cr(VI) με τη λειοτριβημένη ρητίνη σε διάγραμμα $\ln C/C_0$ ως προς t και η ευθεία γραμμικής παρεμβολής.	65
Σχήμα 4-4 Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου για για διαφορες ποσότητες ρητίνης. ...	66
Σχήμα 4-5 Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές συγκεντρώσεις χρωμίου.	66
Σχήμα 5-1 Αναπαράσταση σφαιρικού κόκκου ρητίνης με νανοσωματίδια σιδήρου στο δίκτυο των πόρων.	67
Σχήμα 6-1. Σύγκριση πειραματικών τιμών με τους υπολογισμούς του μοντέλου στα πειράματα με διαφορετικό μέγεθος κόκκων ρητίνης. Επίλυση με σταθερές τιμές παραμέτρων D_e και k_{2p}	88
Σχήμα 6-2 Σύγκριση πειραματικών τιμών με τους υπολογισμούς του μοντέλου στα πειράματα με διαφορετική ποσότητα ρητίνης. Επίλυση με σταθερές τιμές παραμέτρων D_e και k_{2p}	88
Σχήμα 6-3 Σύγκριση πειραματικών τιμών με τους υπολογισμούς του μοντέλου στα πειράματα με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χρωμίου. Επίλυση με σταθερές τιμές παραμέτρων D_e και k_{2p}	89
Σχήμα 6-4 Η εξέλιξη της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου ανά ακτινική θέση, κατά τα πειράματα με ακτίνα σωματιδίων 300 μ m. Οι ακτινικές θέσεις παρουσιάζονται σε φθίνουσα σειρά, κατά τον κατακόρυφο άξονα.	91
Σχήμα 6-5 Η εξέλιξη της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου ανά ακτινική θέση, κατά τα πειράματα με ακτίνα σωματιδίων 387,5 μ m σε δόση ρητίνης των 20 g/L.	91
Σχήμα 6-6 Η εξέλιξη της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου ανά ακτινική θέση, κατά τα πειράματα με ακτίνα σωματιδίων 462,5 μ m.	92
Σχήμα 6-7 Η κατανάλωση εξασθενούς χρωμίου ανά ακτινική θέση, κατά τα πειράματα δόσης ρητίνης των 60 g/L.	93
Σχήμα 6-8 Τα πρώτα 20 δευτερόλεπτα κατανάλωση εξασθενούς χρωμίου ανά ακτινική θέση, κατά τα πειράματα δόσης ρητίνης των 60 g/L.	93

Εισαγωγή

Ο στοιχειακός νανοσίδηρος είναι ένα υλικό, του οποίου η περιβαλλοντική επίδοση βρίσκεται υπό διερεύνηση. Η ανάπτυξη τεχνολογιών για την αποκατάσταση υδάτων με nZVI έχει κεντρίσει το ενδιαφέρον πολλών επιστημόνων. Ως συνέπεια, ο αριθμός των άρθρων που αφορούν το υλικό αυξάνεται συνεχώς, αν και η γνώση επί αυτού βρίσκεται σε πρώιμο στάδιο.

Ο σίδηρος ερευνάται σε μεγαλύτερο βαθμό, σε σχέση με τα άλλα νανοϋλικά, λόγω της αφθονίας, του χαμηλότερου κόστους και των καλύτερων περιβαλλοντικών χαρακτηριστικών του. Αναμένεται πως, με την πάροδο των χρόνων, η εφαρμογή του θα επεκταθεί σε πολλούς βιομηχανικούς τομείς και θα θεωρηθεί πρότυπο υλικό των περιβαλλοντικών εφαρμογών. Αυτό οφείλεται στη συνεχή βελτίωση του υλικού και στην τροποποίησή του μέσω της εφαρμογής κατάλληλων επιστρώσεων και της σύνθεσης διμεταλλικών υλικών.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η κατανόηση των φυσικοχημικών φαινομένων που υπεισέρχονται κατά την αναγωγή του Cr (VI) με το σύστημα nZVI – ρητίνη και η μαθηματική περιγραφή τους. Το σύστημα αυτό παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με τα συστήματα ετερογενούς κατάλυσης. Η σημαντικότερη διαφοροποίηση είναι ότι τα σωματίδια νανοσιδήρου που βρίσκονται ενσωματωμένα στο πορώδες υπόστρωμα της ρητίνης αποτελούν ένα από τα αντιδρώντα και καταναλώνονται κατά την διάρκεια της αντίδρασης. Λαμβάνοντας υπόψη αυτά τα χαρακτηριστικά, το μαθηματικό πρότυπο που αναπτύχθηκε συμπεριέλαβε τα παρακάτω φαινόμενα: (α) τη διάχυση του ρύπου μέσα στο δίκτυο των πόρων, (β) τη χημική αντίδραση μεταξύ του ρύπου και των νανοσωματιδίων σιδήρου, τα οποία είναι ομογενώς διασκορπισμένα μέσα στα πορώδη σφαιρίδια της ρητίνης και (γ) την ταυτόχρονη κατανάλωση του nZVI.

Το μεθοδολογικό πλαίσιο της εργασίας περιλαμβάνει δύο στάδια:

- την διεξαγωγή πειραμάτων, με σκοπό την απόκτηση αξιόπιστων πειραματικών δεδομένων και
- την επεξεργασία αυτών των δεδομένων με τη χρήση του μαθηματικού μοντέλου, το οποίο επιλύθηκε μέσω του λογισμικού Berkeley Madonna

Στο *Κεφάλαιο 1* του κειμένου αναλύεται ο nZVI, ως προς τις ιδιότητες και τα χαρακτηριστικά του, τις υπάρχουσες εφαρμογές και την συμπεριφορά του στα συστήματα

που χρησιμοποιείται. Επιπλέον, δίνεται έμφαση στον ρόλο του μεγέθους των σωματιδίων και στην κινητικότητα τους. Αναφέρονται οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις του nZVI στα οικοσυστήματα, όταν χρησιμοποιείται στη μορφή κolloειδούς αιωρήματος και αναλύεται η επίδρασή του σε διάφορους μικροβιακούς, φυτικούς, υδρόβιους και εδαφικούς οργανισμούς, όπως και σε θηλαστικά. Τέλος, γίνεται μία βασική εκτίμηση της τοξικότητας και των κινδύνων που ενδέχεται να παρουσιαστούν με την χρήση του.

Στο *Κεφάλαιο 2* παρουσιάζονται τα χαρακτηριστικά της χρήσης του nZVI σε μορφή κolloειδούς αιωρήματος σε σύγκριση με την χρήση του όταν ενσωματώνεται σε άλλο πορώδες υλικό. Σημειώνονται γενικές πληροφορίες για τα δύο συστήματα, αναφέρονται οι ομοιότητες με τα συστήματα ομογενούς και ετερογενούς κατάλυσης και αναλύονται τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματά τους. Στην συνέχεια, σχολιάζονται οι ρητίνες ιοντοεναλλαγής ως μέσο ενσωμάτωσης του nZVI και τα συνδυασμένα πλεονεκτήματά τους. Τέλος, δίνονται οι λόγοι επιλογής των μακροπορωδών ρητινών υπέρ των ρητινών τύπου γέλης, ως επιθυμητό μέσο ενσωμάτωσης του nZVI.

Το σύστημα της ρητίνης με ενσωματωμένο nZVI παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες με τα συστήματα ετερογενούς κατάλυσης. Για αυτόν το λόγο, στο *Κεφάλαιο 3* γίνεται μία βασική ανάλυση των μαθηματικών μοντέλων των ετερογενών συστημάτων κατάλυσης. Αναφέρονται οι προσεγγίσεις του Octave Levenspiel, του E.W. Thiele και των Froment - Bischoff - De Wilde. Αναλύονται διεξοδικά οι εξισώσεις που χρησιμοποιήθηκαν κατά τα μοντέλα των παραπάνω και η λογική πίσω από αυτές. Το κεφάλαιο έχει ως στόχο την απόδοση μίας βασικής εικόνας του μοντέλου που ακολουθήθηκε για την περιγραφή του μελετώμενου συστήματος ρητίνης - nZVI.

Στο *Κεφάλαιο 4* δίνεται η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε κατά το πρώτο μέρος της διπλωματικής έρευνας. Αναλύονται οι παράμετροι των πειραμάτων που διεξήχθησαν και αναφέρονται μέθοδοι δειγματοληψίας και ανάλυσης. Συγκεκριμένα, αναφέρονται τα στάδια ενσωμάτωσης του στοιχειακού νανοσιδήρου στη ρητίνη Amberlyst 15 και τα στάδια αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου. Τέλος, παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα και η επεξεργασία τους.

Το *Κεφάλαιο 5* ασχολείται με την ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου του και αποτελεί το δεύτερο μέρος της διπλωματικής έρευνας. Ο κεντρικός πυρήνας του μαθηματικού προτύπου είναι μία μερική διαφορική εξίσωση πρώτης τάξης ως προς τον χρόνο και δεύτερης τάξης ως προς τις χωρικές συντεταγμένες, η οποία περιγράφει την διάχυση του

Cr (VI) στα σφαιρικά πορώδη σωματίδια και την ταυτόχρονη αναγωγή του από τα νανοσωματίδια nZVI.

Η εξίσωση επιλύθηκε αριθμητικά με την εφαρμογή μεθόδων πεπερασμένων διαφορών ως προς τις χωρικές συντεταγμένες και την μέθοδο RK4 ως προς τις χρονικές μεταβολές.

Η επίλυση έγινε με χρήση του λογισμικού Berkeley Madonna. Το μοντέλο έχει δύο βασικές παραμέτρους, τον ενεργό συντελεστή διάχυσης, D_e , και την ενδογενή (intrinsic) κινητική σταθερά, K . Οι δύο παράμετροι προσδιορίστηκαν με προσαρμογή των αποτελεσμάτων του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μίας δοκιμής. Η προσαρμογή πραγματοποιήθηκε με κώδικα βελτιστοποίησης του Berkeley Madonna.

Στο κεφάλαιο 6 παρουσιάζονται οι τιμές που προέκυψαν χρησιμοποιήθηκαν για την περιγραφή των πειραματικών δεδομένων που πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετικές συνθήκες.

Στο *Κεφάλαιο 7* παρουσιάζονται τα συμπεράσματα που απορρέουν από την διπλωματική έρευνα.

Κεφάλαιο 1 : Στοιχειακός σίδηρος, νανοσίδηρος και Περιβαλλοντικές Εφαρμογές

Ο σίδηρος αποτελεί το τέταρτο σε αφθονία στοιχείο του φλοιού της γης. Ένας μεγάλος αριθμός ερευνών, που πραγματοποιήθηκαν τα τελευταία είκοσι περίπου έτη, έχει ως θέμα την απομάκρυνση ρύπων μέσω της χρήσης στοιχειακού σιδήρου (ZVI-Zero Valent Iron).

Ο ZVI χρησιμοποιείται σε επί τόπου εφαρμογές (in situ) μεγάλης κλίμακας, ως μέσο πλήρωσης ενεργών διαπερατών φραγμάτων (Permeable Reactive Barriers – PRB) για τον καθαρισμό ρυπασμένων υδροφόρων στρωμάτων (κυρίως μικρού βάθους).

Ο λόγος προτίμησης του σιδήρου είναι η μη τοξικότητα, η μεγάλη διαθεσιμότητά του (πχ. ρινίσματα σιδήρου, scrap κλπ.), η χαμηλή τιμή, η ευχέρεια παραγωγής και η μικρή ανάγκη συντήρησης της αναγωγικής δράσης του. Ο ZVI είναι ένα εύχρηστο μέσο για την αναγωγή ρύπων σε υψηλή οξειδωτική βαθμίδα, όπως το εξασθενές χρώμιο Cr(VI). Κατά την αντίδραση, ηλεκτρόνια από τα άτομα του εξασθενούς χρωμίου μεταφέρονται στον στοιχειακό σίδηρο. Το εξασθενές χρώμιο ανάγεται σε τρισθενές χρώμιο Cr(III), το οποίο δεν είναι τοξικό, όπως το Cr(VI).

Επιπλέον, ο ZVI μπορεί να οξειδώσει οργανικές ενώσεις, κατά την παρουσία διαλελυμένου οξυγόνου. Το οξυγόνο μετατρέπεται σε υπεροξείδιο του υδρογόνου (H_2O_2), με την μεταφορά δύο ηλεκτρονίων από τον σίδηρο. Το H_2O_2 μπορεί να αναχθεί σε νερό με την μεταφορά άλλων δύο ηλεκτρονίων από τον σίδηρο. Ο συνδυασμός υπεροξειδίου του υδρογόνου και δισθενούς σιδήρου μπορεί να παράξει ελεύθερες ρίζες υδροξυλίου ($\bullet OH$), οι οποίες έχουν ισχυρή οξειδωτική ικανότητα προς μία ποικιλία οργανικών ενώσεων.

Τα νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου (nano Zero Valent Iron) έχουν αναπτυχθεί τις τελευταίες δύο δεκαετίες, λόγω της άνθισης της νανοτεχνολογίας, και έχουν εξετασθεί πολλές εφαρμογές στις οποίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν. Ο nZVI έχει αποσπάσει την προσοχή πολλών ερευνητών, καθώς τα σωματίδια έχουν βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτές του ZVI. Οι ιδιότητες αυτές είναι η μεγαλύτερη επιφάνεια και η υψηλότερη αντιδραστικότητα (Fu et al., 2013).

Στις ενότητες που ακολουθούν γίνεται, αρχικά, μία αναφορά στις εφαρμογές του στοιχειακού σιδήρου κλίμακας χιλιοστομέτρων ή μικρομέτρων, σε διατάξεις ενεργών διαπερατών φραγμάτων, διότι αποτελούν τις πρώτες περιβαλλοντικές εφαρμογές μεγάλης κλίμακας του στοιχειακού σιδήρου. Στη συνέχεια αναλύονται τα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά

των νανοσωματιδίων στοιχειακού σιδήρου, οι μέθοδοι σύνθεσης και η χρήση τους για τον καθαρισμό ρυπασμένων νερών και δίνεται έμφαση στις περιβαλλοντικές επιπτώσεις της χρήσης του.

1.1 Χρήση στοιχειακού σιδήρου σε Ενεργά Διαπερατά Φράγματα

Ένα πλήθος συνδυασμών αντιδρώντων μέσων μπορεί να θεωρηθεί κατάλληλο για χρήση στα ενεργά διαπερατά φράγματα (PRBs-Permiabile Reactive Barriers). Έχει εξετασθεί μία πληθώρα υλικών και μιγμάτων, για την εξουδετέρωση διαφόρων ρύπων (Powell et al., 1998).

Από αυτά τα υλικά, ο στοιχειακός σίδηρος, αποτελεί το πλέον διαδεδομένο αντιδρών, για τις περισσότερες εμπορικές εφαρμογές και εφαρμογές μεγάλης κλίμακας. Ο κύριος λόγος χρήσης του είναι το μικρό κόστος του παλαιοσιδήρου (scrap iron), ο οποίος παρέχεται σε μεγάλες ποσότητες. Υπό την κοκκώδη μορφή του, διαθέτει την ιδιότητα της ελάττωσης των οξειδωμένων ανοργάνων ρυπογόνων ουσιών και των αναγωγικά αποαλογωνομένων υδρογονανθρακικών ενώσεων.

Στα PRBs οι αντιδράσεις πραγματοποιούνται μέσω διάβρωσης. Η αναγωγή του χρωμίου από Cr(VI) σε Cr(III) είναι από τις πιο βασικές επί τόπου (in situ) εφαρμογές αυτού του μηχανισμού. Άλλα παραδείγματα αποτελούν τα χλωριωμένα αιθυλένια και το χλωροαιθυλένιο ή βινυλοχλωρίδιο, από την διάβρωση των οποίων παράγονται αιθυλένιο ή αιθάνιο, τα οποία μετατρέπονται σε στερεά μέσω βίο-αποικοδόμησης.

Στον Πίνακα 1.1 παρουσιάζονται οι κατεργάσιμοι, εντός των PRBs, ρύποι και στον Πίνακα 1.2 οι αντίστοιχοι μη κατεργάσιμοι ρύποι.

Πίνακας 1.1 Κατεργάσιμοι, εντός των PRBs, ρύποι. (Powell et al., 1998)

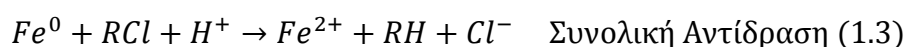
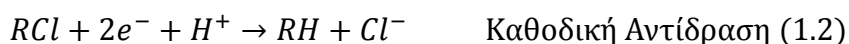
Οργανικές Ενώσεις		Ανόργανες Ενώσεις	
Μεθάνιο	Τετρα-χλωρο-μεθάνιο Τρι-χλωρο-μεθάνιο Δι-χλωρο-μεθάνιο	Ίχνη Μετάλλων	Χρώμιο Νικέλιο Μόλυβδος Ουράνιο Τεχνητίο Σίδηρος Μαγγάνιο Σελήνιο Χαλκός Κοβάλτιο Κάδμιο Ψευδάργυρος
Αιθάνιο	Εξα-χλωρο-αιθάνιο 1,1,1- τρι-χλωρο-αιθάνιο 1,1,2- τρι-χλωρο-αιθάνιο 1,1- δι-χλωρο-αιθάνιο		
Αιθυλένιο	Τετρα-χλωρο-αιθυλένιο Τρι-χλωρο-αιθυλένιο Cis-1,2-δι-χλωρο-αιθυλένιο Trans-1,2-δι-χλωρο-αιθυλένιο 1,1-δι-χλωρο-αιθυλένιο Χλωροαιθυλένιο		
Προπάνιο	1,2,3-τρι-χλωρο-προπάνιο 1,2-δι-χλωρο-προπάνιο	Ανιονικοί Ρύποι	Θεικό άλας, Νιτρικό άλας, Φωσφορικό άλας, Αρσενικό
Αρωματικές ενώσεις	Βενζόλιο Τολουόλιο Αιθυλοβενζόλιο		
Άλλα	Εξα-χλωρο-βουταδιένιο 1,2-δι-βρωμο-αιθάνιο Φρέον 113 N-νιτροδοδιμεθυλαμίνη		

Πίνακας 1.2 Μη κατεργάσιμοι, μέσω στοιχειακού σιδήρου Fe⁰, ρύποι. (Powell et al., 1998)

Οργανικές Ενώσεις	Ανόργανες Ενώσεις
Δι-χλωρο-μεθάνιο 1,2-δι-χλωρο-αιθάνιο Χλωρο-αιθάνιο Χλωρο-μεθάνιο	Χλωριούχες ενώσεις Υπερχλωρικό οξύ

1.1.1 Επίδραση του Fe^0 σε Αλογονωμένες Οργανικές Ενώσεις

Η διαδικασία διάβρωσης κατά την παρουσία σιδήρου σε υδατικά συστήματα έχει καθοριστεί και εκφραστεί ως το άθροισμα (1.3) δύο επιμέρους αντιδράσεων, μίας καθοδικής και μίας ανοδικής αντίδρασης. Η καθοδική αντίδραση (1.1) αποτελεί την αναγωγή του σιδήρου από Fe^0 σε Fe^{2+} , ενώ η ανοδική αντίδραση (1.2) παρατηρείται λόγω της διάσπασης του χλωριόντος από την ένωση RCl και την αντικατάστασή του από ένα κατιόν υδρογόνου (Powell et al., 1998).



Εάν στο σύστημα προστεθεί ποσότητα διαλυμένου οξυγόνου, ο χλωριωμένος υδρογονάνθρακας περιορίζεται από αυτό. Σε περίπτωση επάρκειας οξυγόνου, ο σίδηρος της ανοδικής αντίδρασης οξειδώνεται σε Fe^{3+} .

Η δράση του στοιχειακού σιδήρου ως ήπιο αναγωγικό έχει ως αποτέλεσμα την διακύμανση του ρυθμού αποαλογόνωσης των διαφόρων χλωριούχων διαλυμάτων. Άμεση σχέση με αυτόν τον ρυθμό έχει η ειδική επιφάνεια του σιδήρου ανά μονάδα όγκου ενδοπορικού νερού.

Η κινητική των αντιδράσεων προσομοιάζει με μία κινητική πρώτης τάξης (pseudo-first-order) ως προς τον αλογονωμένο υδρογονάνθρακα, όπου η σταθερά του ρυθμού αντίδρασης δεν επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την συγκέντρωση του υδρογονάνθρακα.

Κατά τον σχεδιασμό ενός PRB προνοείται η απόδοση επαρκούς χρόνου παραμονής εντός των αντιδρώντων στην ζώνη κατεργασίας, με σκοπό την μείωση της συγκέντρωσης των επιβλαβών ενώσεων και των τοξικών προϊόντων τους. Κατά την ύπαρξη χλωριούχων υδρογονανθράκων, ο σχεδιασμός γίνεται με βάση το λιγότερο δραστικό συστατικό. Σε πολλές περιπτώσεις, αυτό το συστατικό είναι κάποιος ακόρεστος άνθρακας (π.χ. TCE ή VC) (Powell et al., 1998).

1.1.2 Επίδραση του Fe^0 σε Οξειδω-αναγωγικώς ευαίσθητα Ανόργανα Στοιχεία

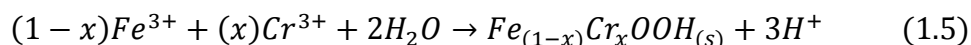
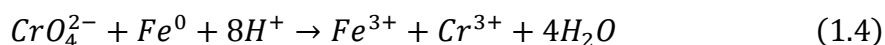
Τα προϊόντα των οξέων Lewis, τα οποία παρουσιάζονται κατά την υδρόλυση κατιόντων, αποτελούν σημαντικό παράγοντα μόλυνσης των υπογείων υδάτων. Κάποια από αυτά τα προϊόντα είναι το Χρώμιο (Cr), το Αρσενικό (As), το Σελήνιο (Se) και το Αντιμόνιο (Sb). Ανιονική συμπεριφορά παρουσιάζουν και τα διαλυμένα νιτρικά, φωσφορικά και θειικά άλατα.

Τα ανιόντα δεν έλκονται στις αρνητικά φορτισμένες μεταλλικές επιφάνειες που παρουσιάζονται σε όξινα pH, με αποτέλεσμα οι τιμές συγκέντρωσης των ανιόντων να μην παρουσιάζουν ιδιαίτερη πτώση. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος έχουν πραγματοποιηθεί πολλαπλές έρευνες, πιλοτικές δοκιμές και πραγματικής κλίμακας έργα, τα οποία στόχευσαν ουσίες όπως τα Cr(VI), As(III), As(V), Se(VI) και SO_4^{2-} .

Το μεγαλύτερο μέρος των ερευνών έχει ως στόχο το Cr(VI), το οποίο αποτελεί μέρος της ένωσης CrO_4^{2-} , και είναι η συνηθέστερη τοξική μορφή του. Κατά την κατεργασία των ενώσεων χρωμίου συνιστάται η μετατροπή του εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) σε τρισθενές χρώμιο Cr(III). Ενώ το εξασθενές χρώμιο κατηγοριοποιείται ως μία μερικώς διαλυτή καρκινογόνος ουσία, το τρισθενές είναι σχετικά μη τοξικό.

Για την ενίσχυση της αναγωγής και της καταβύθισης του εξασθενούς χρωμίου έχουν χρησιμοποιηθεί στερεές φάσεις που εμπεριέχουν σίδηρο σε διάφορες μορφές (στοιχειακό σίδηρο, υδροξείδια σιδήρου, κ.α.). Η σύγκριση του ρυθμού αντίδρασης των διαφόρων μορφών σιδήρου έχει ως αποτέλεσμα την αναγνώριση του στοιχειακού σιδήρου ως τον δραστικότερο όλων, όσον αφορά την ταχύτητα αναγωγής του Cr(VI).

Οι αντιδράσεις που παρατηρούνται κατά την αναγωγή του Cr(VI) από τον Fe^0 δίνονται παρακάτω:



Ο ρυθμός κατανάλωσης του εξασθενούς χρωμίου με την χρήση στοιχειακού σιδήρου έχει ελεγχθεί σε διάφορων ειδών αντιδραστήρες και εφαρμογές κλίμακας πεδίου, με τα αποτελέσματα να αποδεικνύουν επάρκεια του μηχανισμού για χρήση σε συστήματα εξυγίανσης υπογείων υδάτων.

Η απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση του δυναμικού οξειδοαναγωγής του διαλύματος από οξειδωμένες συνθήκες, όπου $E_h > 100mV$, σε

ανηγμένες συνθήκες, όπου $E_h < -300\text{mV}$. Επιπλέον, το pH του διαλύματος αυξάνεται από τις σχετικά ουδέτερες τιμές 6.5 έως 8.5, σε βασικές τιμές μεγαλύτερες του 9.5 .

Μετά την κατεργασία, το κυρίαρχο προϊόν της αντίδρασης είναι ένα μικτό οξυ-υδροξείδιο σιδήρου-χαλκού (Fe-Cr), του οποίου η δομή ομοιάζει με αυτή του γκαιτίτη. Οι θέσεις του χρωμίου σε αυτήν την δομή δεν είναι καθορισμένες, υποδεικνύοντας την διενέργεια του μηχανισμού της αντικατάστασης μεταξύ στερεού και διαλύματος. Επιπλέον, η καταβυθιζόμενη μορφή του προϊόντος έχει την δομή του αιματίτη, με τόσο τον σίδηρο όσο και τον χαλκό να σχηματίζουν τα οξείδια Fe_2O_3 και Cr_2O_3 , αντίστοιχα.

Η αναγωγή και η καταβύθιση άλλων ανιονικών στοιχείων από τον στοιχειακό σίδηρο έχει μελετηθεί σε εργαστηριακή κλίμακα. Διαλύματα που εμπεριέχουν τεχνητίο, σελήνιο και αρσενικό παρουσιάζουν ικανοποιητικά αποτελέσματα κατά την κατεργασία τους με στοιχειακό σίδηρο, με το τεχνητίο να έχει την πιο ραγδαία αναγωγική μεταβολή. Όσον αφορά τα διαλύματα που περιέχουν σελήνιο και αρσενικό δεν έχει εξερευνηθεί σε αρκετό βαθμό η επίδραση του στοιχειακού σιδήρου σε αυτά.

Τέλος, έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί και για τα νιτρικά ανιόντα (NO_3^-). Το αποτέλεσμα της κατεργασίας είναι η παραγωγή διοξειδίου του αζώτου (NO_2) και η μετατροπή του σε αμμώνιο (NH_4^+). Η κινητική της αντίδρασης των νιτρικών ιόντων ως προς τον Fe^0 φαίνεται να είναι πρώτης τάξεως, με την συγκέντρωση του αμμωνίου να μειώνεται με την ύπαρξη μικροβιακών παραγόντων. (Powell et al., 1998)

1.2 Νανοςωματίδια στοιχειακού σιδήρου, χρήσεις, ιδιότητες, σύνθεση

Η πιο βασική μορφή του nZVI είναι αυτή των σφαιρικών σωματιδίων, με τις διαστάσεις των κόκκων να είναι μικρότερες των 100 nm. Λόγω του μεγέθους τους, τα νανοςωματίδια διαθέτουν αυξημένη επιφάνεια αντίδρασης, σε σχέση με τα μεγαλύτερου μεγέθους σωματίδια που χρησιμοποιούνται σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Συνεπώς, ο nZVI παρουσιάζει υψηλότερους ρυθμούς αντίδρασης, κατά την απομάκρυνση των ρύπων.

Κάποιες ιδιότητες των σωματιδίων μπορεί να διακυμαίνονται ανάλογα με την μέθοδο σύνθεσης. Αυτές οι ιδιότητες μπορεί να είναι το μέσο μέγεθος και το εύρος μεγέθους των σωματιδίων, η ειδική επιφάνειά τους και η παρουσία άλλων μεταλλικών στοιχείων. Επιπροσθέτως, κάποια νανοςωματίδια παρασκευάζονται με επιστρώσεις διαφόρων

υλικών, κυρίως οργανικών μακρομορίων, με σκοπό τον καλύτερο έλεγχο της δραστηριότητας και της κινητικότητάς τους.

Οι παραπάνω διαφοροποιήσεις των νανοσωματιδίων οδηγούν σε μεταβολές της ποιότητας και της αποδοτικότητάς τους ανά κατασκευαστή, προμηθευτή και μέθοδο σύνθεσης. Ως εκ τούτου, ο ακριβής προσδιορισμός των χαρακτηριστικών των σωματιδίων nZVI αποτελεί σημαντική πληροφορία για κάθε διερεύνηση εφαρμογής του υλικού.

Κατά την παρουσία οξυγόνου, η επιφάνεια του nZVI οξειδώνεται με ταχείς ρυθμούς σε υδροξείδια σιδήρου ή οξυ-υδροξείδια, καθώς ο στοιχειακός σίδηρος δεν είναι σταθερός στο οξειδωτικό περιβάλλον που δημιουργείται. Ως συνέπεια, η δραστηριότητα του nZVI μειώνεται, με τον στοιχειακό σίδηρο να οξειδώνεται σε μαγνητίτη (Fe_3O_4) και αιματίτη (Fe_2O_3), με βάση την ένταση του οξειδωτικού περιβάλλοντος.

Η ευαισθησία που παρουσιάζουν τα νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου επηρεάζεται σε σημαντικό βαθμό από την συγκέντρωσή τους στο υδατικό περιβάλλον και οι μηχανισμοί που διέπουν τις δράσεις που πραγματοποιούνται είναι η διάχυση Brown, η συγκράτηση και η βαρυτική καθίζηση (Grieger et al., 2010).

1.2.1 Τα Νανοσωματίδια Σιδήρου ως Μέσο Καθαρισμού Υδάτων

Τα νανοσωματίδια σιδήρου διαθέτουν ιδιαίτερες ηλεκτρονικές, καταλυτικές, μαγνητικές, μηχανικές, οπτικές και χημικές ιδιότητες. Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει εξετασθεί μία ευρεία γκάμα πιθανών οικιακών και βιομηχανικών εφαρμογών του νανοσιδήρου, εντός της οποίας βρίσκεται και η κατεργασία και εξυγίανση ρυπασμένων υδάτων.

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων σιδήρου δίνει την δυνατότητα χρήσης του σε υδατικά αιωρήματα, όπου συμπεριφέρεται ως κolloειδές υλικό. Ταυτοχρόνως, ο νανοσίδηρος έχει αυξημένη ικανότητα αλληλεπίδρασης με άλλα άτομα, μόρια και σύμπλοκα.

Η χρήση του νανοσιδήρου για την επεξεργασία ρυπασμένων υδάτων έχει συγκριθεί με τα συμβατικά και διαδεδομένα υλικά που χρησιμοποιούνται σε αντίστοιχες εφαρμογές. Χρησιμοποιώντας υλικά της τάξεως των δεκάδων και εκατοντάδων νανομέτρων είναι δυνατόν να επιτευχθούν οι ίδιοι στόχοι επεξεργασίας, καταναλώνοντας μικρότερες ποσότητες υλικών και λιγότερη ενέργεια (Crane and Scott, 2011).

Ο στοιχειακός σίδηρος (ZVI) κλίμακας μικρομέτρων ή χιλιοστομέτρων χρησιμοποιείται από το 1994 (Gillham και O'Hannesin) και η εφαρμογή του γίνεται, κυρίως, σε ενεργούς

διαπερατούς φραγμούς. Παρότι η χρήση του έχει επανειλημμένα στεφθεί με επιτυχία, ο ZVI έχει περιοριστεί σε εφαρμογές υδροφόρων μικρού βάθους.

Η σύσταση του ZVI ναοκλίμακας αυξάνει τις δυνατότητες εφαρμογής του υλικού. Η δραστικότητα του βοηθά στην αντιμετώπιση περιβαλλοντικών προβλημάτων ενός ευρέως συνόλου ρύπων και, λόγω μεγέθους, μπορεί να γίνει απευθείας έγχυσή του ναοσιδήρου σε σχεδόν κάθε είδους ρυπασμένη περιοχή υπογείων νερών και σε κάθε απαιτούμενο βάθος (Grieger et al., 2010).

Ο καθαρισμός ρυπασμένων υδάτων επιτυγχάνεται όταν τα ναοσωματίδια διαθέτουν ως κύριες ιδιότητες τις παρακάτω:

- Υψηλή δραστικότητα για την απομάκρυνση των ρύπων
- Επαρκή κινητικότητα εντός του πορώδους υλικού
- Επαρκή διάρκεια ζωής
- Χαμηλή τοξικότητα.

Είναι απαραίτητη τόσο η επίτευξη αυτών των ιδιοτήτων, όσο και η διατήρηση του κόστους παραγωγής των ναοσωματιδίων σε ανταγωνιστικές τιμές, σε σχέση με τις ήδη υπάρχουσες τεχνολογίες. Ο ναοσίδηρος είναι ένα υλικό το οποίο μπορεί να συνδυάσει τις απαιτούμενες ιδιότητες με αποδεκτό κόστος παραγωγής και, συνεπώς, αποτελεί το πιο ευρέως μελετημένο ναουλικό για την επεξεργασία υδάτων.

Κάθε προσπάθεια εφαρμογής του nZVI σε μία ρυπασμένη τοποθεσία πρέπει να συνοδεύεται από μία ανάλυση διαφόρων κριτηρίων, όπως του κόστους, του χρόνου, της αποδοτικότητας της αποκατάστασης, των δευτερογενών περιβαλλοντικών επιπτώσεων, της δημόσιας αποδοχής, κ.α.. Η ανάλυση θα οδηγήσει στην επιλογή του βέλτιστου και πιο αποδεκτού τρόπου αποκατάστασης.

Η επί τόπου εφαρμογή του nZVI αποτελεί μία ελκυστική βραχυπρόθεσμη λύση, σε σχέση με τις μεθόδους επεξεργασίας εκτός χώρου (ex situ) μετά από άντληση των νερών, αφού η αποκατάσταση μέσω nZVI είναι ταχύτερη και πιο αποτελεσματική. Για παράδειγμα, σε ρυπασμένα ύδατα βάθους πέντε μέτρων και άνω μπορεί να εξετασθεί η επιλογή της επί τόπου κατεργασίας, καθώς το βάθος και τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται αυξάνουν το κόστος αποκατάστασης και το περιβαλλοντικό αποτύπωμα.

1.2.2 Ο ρόλος του μεγέθους των νανοσωματιδίων

Το μέγεθος των νανοσωματιδίων στοιχειακού σιδήρου προσδίδει στο υλικό μεγάλη ειδική επιφάνεια και αυξημένη δραστηριότητα. Τα σωματίδια μεγέθους μικρότερου των 20nm διαθέτουν πολύ ισχυρή δραστηριότητα και συνήθως καταναλώνονται σε παράπλευρες αντιδράσεις, με αποτέλεσμα να μην μπορούν να χρησιμοποιηθούν με αποτελεσματικότητα σε επί τόπου περιβαλλοντικές εφαρμογές.

Για την βελτιστοποίηση της απόδοσης του nZVI θα πρέπει να επιτευχθεί ισορροπία μεταξύ της δραστηριότητας και της διάρκειας ζωής των σωματιδίων. Ο σχεδιασμός του υλικού επιβάλλεται να οδηγεί στην αποφυγή αλλοίωσής του κατά την αποθήκευση, την μεταφορά και την εφαρμογή του.

Ένας σημαντικός παράγοντας, που θα πρέπει να ληφθεί υπόψη, είναι το ποσοστό των οξειδωμένων προϊόντων στην επιφάνεια ως προς τον πυρήνα του στοιχειακού σιδήρου, σε σχέση με το μέγεθος. Τα σωματίδια με μέγεθος μικρότερο των 10 nm εμφανίζουν πολύ μικρό ποσοστό Fe^0 σε σχέση με τα οξείδια του σιδήρου, καθιστώντας τα λιγότερο δραστικά και χαμηλότερης ποιότητας (Crane and Scott, 2011).

1.2.3 Κινητικότητα του νανοσιδήρου στα υδατικά διαλύματα

Η κινητικότητα του nZVI κατά την παραμονή του σε υδατικά διαλύματα είναι αρκετά περιορισμένη. Ως αποτέλεσμα, η δραστηριότητα του υλικού σε μακροσκοπικό επίπεδο μειώνεται σε σημαντικό βαθμό κατά την διάρκεια της επεξεργασίας των υδάτων. Ο νανοσίδηρος δεν μετακινείται με ικανοποιητικό ρυθμό προς την υπόγεια περιοχή των ρυπασμένων υδάτων, περιορίζοντας την εφαρμογή σε αποστάσεις μερικών μέτρων.

Η περιορισμένη κινητικότητα οφείλεται σε τρεις κύριους μηχανισμούς:

- στην συσσωμάτωση των σωματιδίων, που προκαλείται από την ασθενή κολλοειδή σταθερότητά τους,
- στον σχηματισμό διαβρωμένων προϊόντων καταβύθισης, λόγω της οξείδωσης των σωματιδίων και
- στην απομάκρυνση των νανοσωματιδίων από την υδατική φάση, κατά την αλληλεπίδρασή τους με τα στερεά σωματίδια του εδάφους.

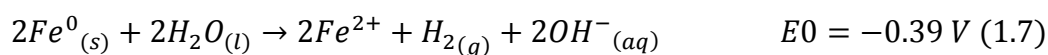
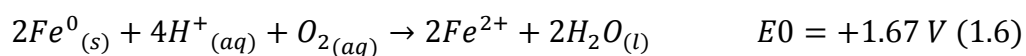
Λύση στο πρόβλημα της κινητικότητας αποτελεί η επικάλυψη της επιφάνειας των σωματιδίων, με στόχο την ενίσχυση της κολλοειδούς σταθερότητάς τους (Phenrat et al.,

2009). Με αυτόν τον τρόπο μειώνονται οι συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων, οι οποίες ελαττώνουν την κινητικότητα του υλικού. Ωστόσο, παρατηρείται μείωση της δραστηριότητας της επιφάνειας των σωματιδίων, όταν χρησιμοποιούνται υψηλές συγκεντρώσεις των επιφανειοδραστικών ουσιών (surfactants), καθώς καλύπτονται οι ενεργές θέσεις αντίδρασης.

Εναλλακτικά, η αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων νανοσιδήρου αυξάνει και την κινητικότητά τους, χωρίς να απαιτείται η τροποποίηση της επιφάνειάς του. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται η ειδική επιφάνεια των σωματιδίων και, κατ' επέκταση, η δραστηριότητά τους. Η κινητικότητα μεγιστοποιείται για μεγέθη σωματιδίων μεταξύ των 0.1 μm και 2 μm. Η αύξηση του μεγέθους του υλικού, σε κόκκους μεγαλύτερους των 0.5 μm, βοηθά και στην ευχέρεια χρήσης του σιδήρου, καθώς είναι δυνατή η διαχείρισή του ως σκόνη και όχι ως αιώρημα (Crane and Scott, 2011).

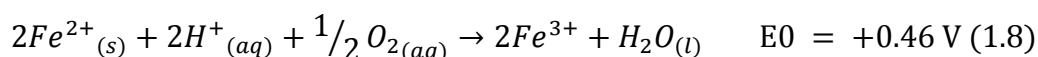
1.2.4 Υδατική διάβρωση του σιδήρου

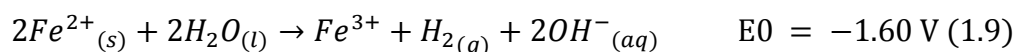
Κατά την παραμονή του σε υδατικά διαλύματα, ο μεταλλικός σίδηρος αποσυντίθεται με ευκολία, μέσω μίας ηλεκτροχημικής διαδικασίας. Αυτή η διαδικασία περιλαμβάνει την ανοδική αντίδραση, όπου ο σίδηρος διαλύεται στο υδατικό μέσο και παράγονται διαλυτά ιόντα ή αδιάλυτα υδροξείδια, και την καθοδική αντίδραση, όπου ανάγονται τα οξειδοαναγωγικά ευαίσθητα στοιχεία. Σε φυσικά ύδατα, τα κύρια συστατικά διάβρωσης που εμφανίζονται είναι το διαλελυμένο οξυγόνο και το νερό. Οι αντιδράσεις με βάση το οξυγόνο ευνοούνται σε σχέση με τις αντίστοιχες του νερού, παράγοντας δισθενή σίδηρο ως το κύριο προϊόν της αντίδρασης.



Εάν η παρουσία οξειδωτικών παραγόντων είναι αυξημένη και μετά τις αντιδράσεις (1.6) και (1.7), τότε συνεχίζεται ο μετασχηματισμός του δισθενούς σιδήρου σε τρισθενή. Ως αποτέλεσμα, το pH του διαλύματος αυξάνεται.

Οι αντιδράσεις (1.8) και (1.9) παρατηρούνται εκτενώς στις αρχικές φάσεις των εργαστηριακών πειραμάτων που βασίζονται στον στοιχειακό νανοσίδηρο:





Όταν προστίθεται σημαντική ποσότητα nZVI και λόγω της αυξημένης δραστηριότητας του επιφάνειας (έως 100 m²/g), δημιουργούνται αναγωγικές συνθήκες, οι οποίες ευνοούν τις αντιδράσεις (1.7) και (1.9), με αποτέλεσμα την ταχεία παραγωγή αερίου υδρογόνου (H₂) (Crane and Scott, 2011).

1.2.5 Η δομή των νανοσωματιδίων σιδήρου σε πραγματικές συνθήκες

Κατά την υδατική διάβρωση ο στοιχειακός σίδηρος και ο δισθενής σίδηρος οδηγούν στον σχηματισμό διαλύματος τρισθενούς σιδήρου, στον σχηματισμό αερίου υδρογόνου και σε οξειδία σιδήρου ως προϊόντα καταβύθισης. Τα συνήθη προϊόντα καταβύθισης είναι τα υδροξείδια του σιδήρου Fe(OH)₂ και Fe(OH)₃, ο αιματίτης Fe₂O₃, ο μαγνητίτης Fe₃O₄, ο γκαιτίτης FeOOH και ο φερρυδρίτης Fe₅HO₈·4H₂O.

Με βάση την δημιουργία των παραπάνω προϊόντων και τις αντιδράσεις από τις οποίες παράγονται, τα χημικά στοιχεία που παρουσιάζονται στα φυσικά ύδατα αντιδρούν και ανάγονται ή απομακρύνονται με φυσικό τρόπο. Καθώς η επιφάνεια των νανοσωματιδίων καλύπτεται, από τα οξειδία του σιδήρου, δημιουργείται ένα περίβλημα γύρω από τους κόκκους. Με την πρόοδο της αντίδρασης, η άμεση επαφή σιδήρου-νερού/οξυγόνου και σιδήρου-ρύπου μειώνεται.

Όταν τα σωματίδια του nZVI είναι «γυμνά», χωρίς επιφανειακή τροποποίηση με οργανικά μακρομόρια, τα οποία λειτουργούν προστατευτικά, ο έλεγχος αυτής της εξέλιξης δεν είναι εφικτός, καθώς η διάβρωση είναι ταχεία ακόμη και σε ελεγχόμενες συνθήκες. Κατ' επέκταση, η δημιουργία αυτού του κελύφους είναι αναπόφευκτη και μειώνει την δραστηριότητα των κόκκων, αφού ο στοιχειακός νανοσίδηρος δεν βρίσκεται σχεδόν ποτέ σε άμεση επαφή με το υδατικό διάλυμα (Crane and Scott, 2011).

1.2.6 Σύνθεση των νανοσωματιδίων σιδήρου

Ένα σύνολο μεθόδων έχει αναπτυχθεί και χρησιμοποιηθεί για την σύνθεση μεταλλικών νανοσωματιδίων. Κάποιες από αυτές είναι η χημική εναπόθεση υπό ατμό, η συμπύκνωση μέσω αδρανών αερίων, η απόσπαση μέσω παλμικού laser, η δημιουργία σπιθών, η εναπόθεση συμπυκνώματος αερίων, η θερμική διάσπαση, η θερμική αναγωγή συμπλόκων οξειδίων, η υδρογόνωση των μεταλλικών συμπλόκων και η υδατική αναγωγή των σιδηρούχων αλάτων.

Οι μέθοδοι σύνθεσης μπορούν να χωριστούν σε δύο κατηγορίες:

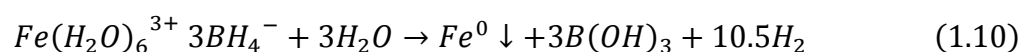
- στην κατηγορία "bottom up", όπου τα νανοσωματίδια συντίθενται από βασικά δομικά στοιχεία, όπως άτομα ή μόρια.
- στην κατηγορία "top down", στην οποία υλικό μεγαλύτερης κοκκομετρίας διασπάται, με φυσικές ή χημικές μεθόδους, σε μεγέθη της κλίμακας των νανομέτρων.

Ένας ακόμα διαχωρισμός των μεθόδων σύνθεσης του nZVI είναι αυτός μεταξύ των φυσικών και χημικών μεθόδων. Κάποιες από τις φυσικές μεθόδους είναι η λειοτρίβηση, η απόξεση, η λιθογραφία, και πιο πρόσφατα, η πυρηνοποίηση από ομογενή διαλύματα ή αέρια, ο διαχωρισμός φάσεων, ή η ανόπτηση σε αυξημένες θερμοκρασίες (Shang et al., 2009).

Η δυσκολία σύνθεσης ικανοποιητικής ποιότητας νανοσιδήρου, σε συνδυασμό με το κόστος των υλικών παραγωγής, δυσχεραίνει την βιομηχανική εφαρμογή του. Η επιφανειακή τροποποίηση των σωματιδίων επιβαρύνει ακόμα περισσότερο το κόστος του υλικού. Για αυτούς τους λόγους, η ανάπτυξη νέων, τεχνοοικονομικά βελτιωμένων μεθόδων σύνθεσης nZVI αποτελεί ένα πεδίο έντονης ερευνητικής δραστηριότητας.

Η σύνθεση ποσοτήτων για εργαστηριακή χρήση δεν είναι απαγορευτική. Πλέον, η σύνθεση του nZVI μπορεί να πραγματοποιηθεί με ευκολία, από απλές χημικές ύλες και με κοινό εργαστηριακό εξοπλισμό. Η πιο διαδεδομένη μέθοδος είναι αυτή της αναγωγής αλάτων σιδήρου, η οποία καταλήγει στην δημιουργία nZVI υψηλής δραστηριότητας, με κόκκους της τάξεως των δεκάδων ή εκατοντάδων nm, οι οποίοι είναι επιρρεπείς σε συσσωμάτωση (Crane and Scott, 2011).

Η βασικότερη χημική μέθοδος σύνθεσης πραγματοποιείται με βάση την αντίδραση 1.10, όπου το αναγωγικό μέσο είναι το βοροϋβρίδιο του νατρίου NaBH₄ (Wang et al., 1997):



Επίσης, σε αυξημένες θερμοκρασίες είναι δυνατή η αναγωγή του γκαιτίτη (α-FeOOH) ή του αιματίτη (α-Fe₂O₃) με αέριο υδρογόνο (H₂), (Nurmi et al., 2005) και η αποσύνθεση πεντακαρβονυλικού σιδήρου σε οργανικά διαλύματα ή αργό (Ar) (Sun et al., 2007). Η

χημική αναγωγή είναι η πιο συχνά εφαρμοζόμενη μέθοδος παραγωγής nZVI, κυρίως λόγω της απλότητάς της (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015).

1.3 Περιβαλλοντικές επιπτώσεις του nZVI

Η διάδοση της χρήσης των νανοσωματιδίων έχει οδηγήσει στην ανάγκη διαχείρισής τους όγκου που δημιουργούν και στην αποτροπή από την είσοδό τους σε ευαίσθητα οικοσυστήματα. Καθώς η εφαρμογή τους πραγματοποιείται μέσω έγχυσης σε υδατικά συστήματα, έχουν εκφραστεί ανησυχίες για την επίδραση που θα έχουν σε αυτά και στο περιβάλλον (Crane and Scott, 2011).

Οι ανησυχίες δημιουργούνται λόγω της επικινδυνότητας που έχουν παρουσιάσει άλλα τεχνητά νανοσωματίδια σε ανάλογες περιπτώσεις (Aitken et al., 2009). Πρέπει να αναφερθεί ότι δεν έχουν πραγματοποιηθεί αρκετές έρευνες, που να εξετάζουν τις επιπτώσεις του ίδιου του nZVI στην υγεία και στο περιβάλλον. Μόνο ένας μικρός αριθμός ερευνών έχει ασχοληθεί με τις πιθανές περιβαλλοντικές επιπτώσεις και ακόμα λιγότερο έχει ερευνηθεί η τοξικότητα των σωματιδίων σε διαφόρους οργανισμούς.

Καθώς η χρήση του nZVI μπορεί να καταλήξει σε δευτερογενείς επιπτώσεις, είναι αναγκαίο να αναλυθούν εκτενώς οι επιπτώσεις που μπορεί να έχει, ώστε να αξιολογηθούν τα περιβαλλοντικά του οφέλη και οι πιθανοί κίνδυνοι. Γι' αυτό, επιβάλλεται η διερεύνηση της επίδρασής του nZVI ανά περίπτωση και η λήψη των απαραίτητων μέτρων κατά την εφαρμογή του (Grieger et al., 2010).

Αν και τα επίπεδα τοξικότητας στα συστήματα που εισέρχεται ο νανοσίδηρος παραμένουν χαμηλά, θεωρείται πως ο nZVI μπορεί να προκαλέσει βλάβες στα κύτταρα και στις εσωτερικές δομές τους. Η περιβαλλοντική τοξικότητα του στοιχειακού νανοσιδήρου θεωρείται μεγαλύτερη από αυτήν του αντίστοιχου μαγνητίτη, λόγω της παρουσίας του ανηγμένου σιδήρου.

Τα οξειδία και υδροξειδία που παράγονται από την διάβρωση του nZVI παρουσιάζουν μικρότερο βαθμό επικινδυνότητας, από τον ίδιο τον στοιχειακό νανοσίδηρο, καθώς αποτελούν λιγότερο τοξικές μορφές και το μέγεθός τους είναι της κλίμακας των μm. Έτσι, η πιθανότητα να επηρεάσουν τα κύτταρα είναι μειωμένη.

Η επικάλυψη της επιφάνειας των νανοσωματιδίων με σταθεροποιητικούς παράγοντες, για την αύξηση της κινητικότητάς τους, οδηγεί σε αύξηση της κυτταρικής ζημίας που μπορεί

να προκαλέσει. Ο λόγος είναι το ότι τα σωματίδια παραμένουν σε ανηγμένη μορφή για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα, χάρη στην επίστρωσή τους.

Τέλος, τόσο το σχήμα, όσο και το μέγεθος των σωματιδίων επιδρούν στην πρόσληψή τους από τα κύτταρα και στην τοξικότητά τους, με τα μικρότερου μεγέθους σωματίδια να επιδεικνύουν αυξημένη τοξικότητα.

Η εφαρμογή των νανοσωματιδίων στο φυσικό περιβάλλον δείχνει να διαφέρει από τις εργαστηριακές έρευνες, όσον αφορά την επικινδυνότητά τους. Στο περιβάλλον, τα σωματίδια φαίνεται να είναι λιγότερο τοξικά απ' ό τι υποδεικνύουν τα εργαστηριακά πειράματα. Η αναγνώριση της απόκλισης των εργαστηριακών ερευνών, σε σχέση με τις πρακτικές εφαρμογές τους σε υπόγεια ύδατα, γίνεται πιο εμφανής όσο περισσότερο κατανοούνται οι αντιδράσεις που διέπουν τον μηχανισμό της διάβρωσης του στοιχειακού σιδήρου.

Το γεγονός ότι ο nZVI δεν έχει την ικανότητα να διατηρεί την σύστασή του για μεγάλα χρονικά διαστήματα και οξειδώνεται ταχύτατα, σε λιγότερο τοξικές μορφές, σημαίνει την μείωση της πιθανότητας που έχουν τα σωματίδια να φτάσουν σε κάποιον ζωντανό οργανισμό και να προκαλέσουν βλάβες. Είναι πιθανότερο να προκληθούν προβλήματα κατά την διαχείριση του υλικού πριν καν την εφαρμογή του, εάν αυτό εισπνευσθεί, γι' αυτό και είναι απαραίτητη η εφαρμογή κανονισμών προστασίας του προσωπικού, ειδικά στην περίπτωση που ο nZVI βρίσκεται υπό μορφή σκόνης (Crane and Scott, 2011).

1.3.1 Περιβαλλοντική συμπεριφορά

Η παρακολούθηση της συμπεριφοράς του nZVI στις επί τόπου εφαρμογές γίνεται εμμέσως, χρησιμοποιώντας γεωχημικές παραμέτρους, όπως το pH, το διαλελυμένο οξυγόνο και το οξειδοαναγωγικό δυναμικό.

Η εκτίμηση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων του nZVI γίνεται με βάση την προβλεπόμενη περιβαλλοντική συμπεριφορά και, συγκεκριμένα, την δυνατότητά του να μεταφέρεται σε περιοχές μακριά από την αρχική θέση του. Η κινητικότητα εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τα χαρακτηριστικά του νανοσιδήρου και της τοποθεσίας.

Η μεταφορά του nZVI παρατηρείται και για την πρόβλεψη της συγκέντρωσής του στο περιβάλλον, αφού μπορεί να οδηγήσει σε ευρύτερη κατανομή σωματιδίων με χαμηλότερη

συγκέντρωση. Κατ' επέκταση, είναι πιθανόν να δημιουργηθούν εστίες υψηλής συγκέντρωσης nZVI κοντά στο σημείο έγχυσης ή εντός της περιοχής αποκατάστασης.

Όταν η επιφάνεια του nZVI δεν έχει τροποποιηθεί, δεν αναμένεται η μεταφορά του σε αποστάσεις άνω των μερικών εκατοστών. Ο λόγος είναι οι συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων και η επαφή τους με την επιφάνεια των στερεών εδαφικών σωματιδίων καθώς μετακινούνται στο πορώδες του υδροφόρου στρώματος (Grieger et al., 2010)

1.3.2 Μετασηματισμός και αποδόμηση

Η υψηλή δραστηριότητα του nZVI αναμένεται να οδηγεί σε έναν αριθμό μετασηματισμών τόσο μέσω χημικών όσο και μέσω μικροβιακών διεργασιών. Για παράδειγμα, μαζί με τα οξείδια σιδήρου και τις εν δυνάμει επιστρώσεις φυσικών οργανικών υλών, μπορεί να καταβυθιστούν ανθρακικά και θειούχα ορυκτά. Επιπλέον, δεν είναι γνωστό το μέγεθος της αποικοδόμησης των επιστρώσεων του nZVI μέσω αβιοτικών ή βιοτικών διεργασιών, συμπεριλαμβανομένης και της μικροβιακής αποδόμησης.

Έχει καταγραφεί πως ένα σύνολο βακτηρίων συντηρείται μέσω των οξειδίων νανοσιδήρου και πιθανότατα να έχουν την ικανότητα να αλλάζουν την επιφάνεια των σωματιδίων, είτε διαλύοντας τα οξείδια, είτε παράγοντας δισθενή σίδηρο. Επίσης, είναι πιθανό η μικροβιακή διάβρωση να μειώνει τις πιθανότητες μεταφοράς του nZVI.

Η περιβαλλοντική παραμονή του nZVI ερευνάται τόσο ως προς τα σωματίδια που εφαρμόζονται κατά την έγχυση, όσο ως προς τα οξείδια σιδήρου, τα οποία σχηματίζονται κατά την αντίδραση του nZVI με τα ρυπασμένα ύδατα. Παρ' όλα αυτά, δεν υπάρχουν πολλές έρευνες που να έχουν ασχοληθεί με τον χρόνο ζωής του nZVI (Grieger et al., 2010).

1.3.3 Έκθεση οργανισμών σε nZVI και βιοσυσσώρευση

Εκτός από τα περιβαλλοντικά πλεονεκτήματα του nZVI, τα σωματίδια αποτελούν πιθανή απειλή για τους έμβιους οργανισμούς, λόγω της ασαφώς διεκρινισμένης τοξικότητάς τους. Η τοξικότητα του nZVI δημιουργείται από τους ίδιους παράγοντες που καθορίζουν την δραστηριότητά του, όπως η ισχυρή αναγωγική ικανότητά του και το μέγεθος των σωματιδίων του (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015).

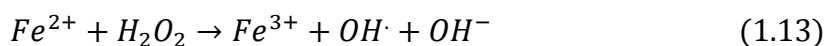
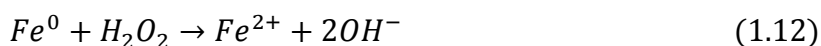
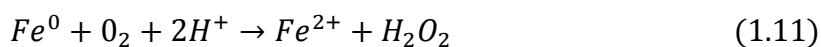
Οι έρευνες που αφορούν την τοξικότητα του nZVI έχουν ασχοληθεί με την σχέση των νανοϋλικών με τα ανθρακικά και μεταλλικά οξείδια. Με βάση την υπάρχουσα γνώση, η οποία αναφέρεται σε μικροοργανισμούς και σε κύτταρα μερικών αρθροπόδων, γόνων ψαριών, οστρακόδερμων, σκωλήκων, φυτών και θηλαστικών, ο nZVI επηρεάζει τους περισσότερους από αυτούς τους οργανισμούς έως έναν βαθμό. Ο Πίνακας 1.3 παραθέτει τις τοξικές επιπτώσεις που αφορούν την έκθεση διαφόρων ομάδων οργανισμών στον nZVI, όπως έχουν κωδικοποιηθεί από τους Stefaniuk και Oleszczuk, με βάση διάφορες δημοσιευμένες εργασίες.

Επίδραση σε μικροοργανισμούς

Οι τρέχουσες μελέτες επικεντρώνονται στην τοξική επίδραση του nZVI στους μικροοργανισμούς, γιατί αυτοί αντιπροσωπεύουν τη βάση της τροφικής αλυσίδας (Keane and Giulio, 2009).

Ο nZVI έχει την ιδιότητα να απορροφάται από τις κυτταρικές μεμβράνες των βακτηρίων, ή να διεισδύει μέσα από αυτές, με αποτέλεσμα την διατάραξη της λειτουργίας των κυττάρων. Οι επιπτώσεις των σωματιδίων στα κύτταρα μπορεί να συμπεριλαμβάνουν την φραγή των κυτταρικών αγωγών, την αλλαγή της δομής των κυτταρικών μεμβρανών ή να παρεμποδίζουν την κινητικότητα και την λήψη θρεπτικών στοιχείων που να οδηγούν στον θάνατο των βακτηρίων (Xiu et al., 2010).

Επίσης, είναι πιθανός ο σχηματισμός ενεργών μορφών οξυγόνου (ROS-Reactive Oxygen Species), με βάση τις παρακάτω αντιδράσεις (Auffan et al., 2008):



Τα ROS μπορεί να προκαλέσουν υπεροξειδωση των λιπιδίων και ζημιές στο DNA, καθώς και θάνατο των κυττάρων. Η εφαρμογή πολυμερούς επίστρωσης ή άλλων ουσιών στην επιφάνεια των σωματιδίων nZVI μπορεί να μειώσει την τοξικότητά του σε βακτήρια.

Πίνακας 1.3 Τοξικότητα του nZVI σε διάφορους οργανισμούς (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015).

Test organisms	Type of nZVI	nZVI dose	Toxic effect	Reference
Microorganisms				
Dehalococcoides culture	nZVI	100 mg/l	Biostimulation of bacteria in the presence of nZVI	[18]
Nitrate-reducing culture	nZVI	5 g/l	Increase microbial reduction of nitrate in the presence of nZVI	[19]
Escherichia coli	nZVI	1.2-110 mg/l	Bactericidal effect of nZVI towards E. coli	[20]
Escherichia coli	nZVI, nFe ₃ O ₄ , nFe ₂ O ₃	7.0-700 mg/l	With increasing concentration of Fe ⁰ and Fe ²⁺ the mortality of E. coli raised, the presence of Fe ³⁺ did not induce cytotoxicity	[21]
Escherichia coli	PAP-nZVI, PSS-nZVI, NOM-nZVI	N.A.	The presence of polymer coating or adsorbed organic matter on nZVI caused reduced toxicity compared to the bare nZVI	[22]
Viruses	nZVI	4.0 g/l	Most of the viruses removed from solution were either inactivated or irreversibly adsorbed on iron	[23]
Soil and water organisms				
Folsomia candida	CMC-nZVI	1.0-10 g/l	Total mortality of F. candida in soil after 7 days after application nZVI, complete inhibition of reproduction of F. candida in soil after 30 days after application nZVI	[17]
Heterocypris incongruens			Total mortality of F. candida	
Larvae Oryzias latipes	CMC-nZVI, aged nanoscale iron oxides (nFe-oxides), ferrous ion (Fe ²⁺)	1.0-100 mg/l	Toxic effects of all the tested compounds against larvae of O. latipes fish, nFe-oxides caused the smallest harmful effect	[24]
Eisenia fetida, Lumbricus rubellus	CMC-nZVI	0-2000 mg/kg	A negative impact on both test organisms P500 mg CMC-nZVI/kg of soil, inhibition of reproduction P100 mg CMC-nZVI/kg soil	[25]
Plants				
Lolium perenne, Hordeum vulgare, Linum usitatissimum	nZVI	300-5000 mg/l	Observed negative effect on germination and root growth inhibition of test plants at concentration of nZVI P500 mg/l and P200 mg/l, total inhibition of germination occurred at concentration greater than 1000 mg nZVI/L	[26]
Typha latifolia, Populus deltoides - Populus nigra	nZVI	0-1000 mg/l	Toxic effect of nZVI on T. latifolia and hybrid poplars at concentrations >200 mg nZVI/L, increase the growth of T. latifolia, and no change in hybrid poplars <50 mg nZVI/L	[27]
Flax, barley	CMC-nZVI	N.A.	Inhibition of germination and root growth of the test plants in comparison to control	[28]
Mammalian cells				
Rodent microglial cells, neurons	nZVI, aged nZVI, Fe ₃ O ₄ oraz SM-nZVI	N.A.	Fresh nZVI was the most toxic iron compound tested, the coating of SM resulted in the reduction of nZVI toxicity	[29]
Human bronchial epithelial cells	nZVI, Fe ²⁺	N.A.	The nZVI and Fe ²⁺ dissolved in physiological saline showed equivalent negative impact on tested cells	[30]

NOM - natural organic matter, PSS - poly(styrene sulfonate), PAP, SM - poly(aspartate), N.A. - not available.

Καθώς οι περισσότερες έρευνες γίνονται με βάση τον μικροοργανισμό *Escherichia coli*, πρέπει να λαμβάνεται υπόψη η αυξημένη επίδραση του σιδήρου σε αυτόν, ειδικά των Fe^{2+} και nZVI. Σε άλλα είδη βακτηρίων, η επίδραση δεν είναι τόσο ισχυρή, υποδεικνύοντας μία σχέση μεταξύ της ευαισθησίας των βακτηριδίων σε οξειδωτικούς παράγοντες και των μικροβιακών στελεχών τους.

Το φαινόμενο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό για την αντικειμενική γενίκευση της επίδρασης του nZVI στους μικροοργανισμούς. Έχει διαπιστωθεί πως οι αρνητικές επιπτώσεις των νανοσωματιδίων μπορεί να αναστραφούν και ότι υπάρχουν περιπτώσεις όπου παρατηρούνται θετικά αποτελέσματα από την εφαρμογή του nZVI, όπως η αύξηση της αναγωγής των νιτρικών αλάτων και η αύξηση του ρυθμού ανάπτυξης των βακτηρίων. (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015)

Επίδραση σε υδρόβιους και εδαφικούς οργανισμούς

Έρευνες της επίδρασης του nZVI σε υδρόβιους και εδαφικούς οργανισμούς έχουν αναδείξει τις αρνητικές του επιπτώσεις προς αυτούς (Li et al., 2009). Η τοξικότητα αυξάνεται με βάση τις συγκεντρώσεις των $Fe(II)$, $Fe(III)$ και ROS. Η επιρροή του nZVI διαφέρει μεταξύ των οργανισμών, αν και η βιβλιογραφία πάνω σε αυτό το αντικείμενο είναι περιορισμένη. Οι αρνητικές επιπτώσεις συμπεριλαμβάνουν επιπλοκές στην αναπαραγωγή, την ανάπτυξη και τη μάζα των οργανισμών. Για κάποιους οργανισμούς, τα σωματίδια nZVI αποδεικνύονται θανατηφόρα, ενώ σε μία περίπτωση, αυτή του *C. elegans*, δεν υπάρχουν αρνητικές επιπλοκές, ακόμη και κατά την αύξηση της δόσης του nZVI σε 17g/kg χώματος (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015).

Η επίδραση του nZVI σε φυτικούς οργανισμούς

Οι πληροφορίες για την τοξικότητα του nZVI στα φυτά είναι ελάχιστες. Θεωρείται ότι η επιρροή του είναι αντίστοιχη με αυτή άλλων μαγνητικών νανοσωματιδίων. Η τοξικότητά του nZVI εξαρτάται από το είδος των φυτών, την συγκέντρωσή του, την μέθοδο που χρησιμοποιείται και τις ιδιότητές του, όπως το μέγεθος των σωματιδίων και η επιφάνειά τους.

Οι El-Temsay και Joneer ανέφεραν ανασταλτική επίδραση του nZVI στην βλάστηση και στην ανάπτυξη των οργανισμών *Lolium perenne*, *Hordeum vulgare* και *Linum*

usitatissimum. Η αρνητική δράση αποδόθηκε στην συσσώρευση του nZVI στις ρίζες των φυτών, η οποία έχει ως αποτέλεσμα την μείωση των προσλαμβανόμενων θρεπτικών συστατικών και του νερού από το φυτό.

Η δημιουργία οξειδίων του σιδήρου, τα οποία μπορεί να συσσωρευτούν στα κύτταρα των φυτικών οργανισμών, οδηγεί τα κύτταρα στον θάνατο. Η χαμηλή διαλυτότητα του nZVI στο νερό ενισχύει την διάρκεια παραμονής των σωματιδίων του σε βιολογικά συστήματα προκαλώντας μακροπρόθεσμες επιπλοκές, έως και μεταλλάξεις οργανισμών.

Έχουν παρατηρηθεί και άλλες αρνητικές επιπτώσεις στους φυτικούς οργανισμούς. Το παραγόμενο, από την οξείδωση του Fe^0 , $FeO(OH)$ είναι ένα σύμπλοκο που μπορεί να προκαλέσει βλάβες στο DNA των κυττάρων και υπεροξείδωση των λιπιδίων. Ο σχηματισμός βορίου είναι άλλο ένα αρνητικό στοιχείο. Εμφανίζεται στην επιφάνεια του nZVI ως κατάλοιπο καταβύθισης κατά την χημική αναγωγή των ιόντων σιδήρου, σχηματίζοντας βοροϋβρίδιο του νατρίου.

Όπως και στην περίπτωση των βακτηρίων, έχουν παρατηρηθεί και θετικές επιδράσεις στην ανάπτυξη ορισμένων φυτικών οργανισμών. Συγκεκριμένα, το *Typha latifolia* δεν παρουσίασε αρνητικά αποτελέσματα με την προσθήκη κατάλληλων ποσοτήτων nZVI (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015).

Επίδραση του nZVI σε κύτταρα θηλαστικών

Η βιβλιογραφία δίνει λίγες πληροφορίες για την επίδραση του nZVI στα κύτταρα των θηλαστικών. Τα ανθρώπινα κύτταρα βρογχικού επιθηλίου θανατώνονται από τα σωματίδια του nZVI, όταν αυτός είναι διαλελυμένος σε αλατούχο φυσιολογικό ύδωρ. Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκε ότι τα διαλελυμένα ιόντα δισθενούς σιδήρου είχαν αρνητική επίδραση σε κύτταρα θηλαστικών (Phenrat et al., 2009).

Έρευνες έχουν δείξει πως ο nZVI μπορεί να προκαλέσει νευροτοξικές επιπλοκές στην μικρογλυκόλη τρωκτικών και νευρώνων. Η τροποποίηση του nZVI, π.χ. μέσω της επίστρωσής του με πολυασπαραγίνη, μειώνει την τοξικότητά του, περιορίζοντας την επαφή του νανοσωματιδίου με τα κύτταρα (Keenan et al., 2009).

1.3.4 Εκτίμηση τοξικότητας του nZVI

Με βάση τις προηγούμενες παραγράφους, γίνεται φανερό ότι ο nZVI μπορεί να έχει επιβλαβείς επιδράσεις σε μικροοργανισμούς, σε κύτταρα ζώων και φυτών, καθώς και σε ανθρώπινα κύτταρα. Λόγω αυτού, η αποκατάσταση θα πρέπει να διεξάγεται υπό ελεγχόμενες συνθήκες και να λαμβάνονται όλα τα απαραίτητα μέτρα για την μείωση των πιθανοτήτων μεταφοράς του nZVI πέρα από την επεξεργαζόμενη περιοχή (Stefaniuk and Oleszczuk, 2015).

Ωστόσο, η επίδραση και η τοξικότητα του nZVI είναι ηπιότερη, από τις αντίστοιχες άλλων νανοσωματιδίων, και θεωρείται πως οφείλεται στην συχνότητα εμφάνισης του σιδήρου στο έδαφος και στην χρήση του ως δομικό συστατικό όλων των οργανισμών.

Ενώ δεν είναι δυνατή η απόδοση μίας γενικευμένης θέσης, ως προς την καταλληλότητα του υλικού, είναι σημαντικό να σημειωθεί πως κατάλληλες τροποποιήσεις, κατάλληλες μέθοδοι σύνθεσης και κατάλληλα επιλεγμένες δόσεις του nZVI μπορούν να μειώσουν τα αρνητικά περιβαλλοντικά του αποτελέσματα. (Grieger et al., 2010). Ένας τρόπος για να μειωθούν οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις του nZVI είναι η εφαρμογή του μετά από την σύνθεσή του σε ρητίνες.

1.4 Συμπεράσματα ως προς τα προβλήματα και τις προοπτικές σχετικά με τη χρήση νανοσιδήρου σε περιβαλλοντικές εφαρμογές

Πολυάριθμες εργαστηριακές δοκιμές έχουν δείξει ότι ο στοιχειακός νανοσίδηρος, σε μορφή αιωρήματος, είναι ιδιαίτερα αποτελεσματικός για ένα μεγάλο εύρος ρύπων. Κατά την προσπάθεια όμως εφαρμογής του νανοσιδήρου σε μεγαλύτερη κλίμακα παρουσιάστηκαν διάφορα προβλήματα, όπως η ταχεία κατανάλωση του nZVI από το διαλυμένο οξυγόνο ή άλλα διαβρωτικά συστατικά των νερών, η τάση συσσωμάτωσης των νανοσωματιδίων και η χαμηλή κινητικότητά τους κατά την έγχυση στο υπέδαφος. Τα προβλήματα αυτά έθεσαν εμπόδια στην αξιοποίηση του νανοσιδήρου σε έργα αποκατάστασης μεγάλης κλίμακας.

Ωστόσο, παρά τα προβλήματα που έχουν παρουσιαστεί, τα τελευταία χρόνια έχουν υπάρξει πολλές καινοτομίες για την επέκταση των εφαρμογών του nZVI. Οι καινοτομίες αυτές περιλαμβάνουν κυρίως την χρήση επιφανειοδραστικών και άλλων ουσιών για την επιφανειακή κάλυψη των νανοσωματιδίων με στόχο την προστασία τους από την ταχεία

οξειδωση, την αποφυγή της συσσωμάτωσης και την βελτίωση της διεισδυτικότητας τους στο υπέδαφος. Μια άλλη κατηγορία καινοτομιών αφορά τις μεθόδους σύνθεσης των νανοσωματιδίων με στόχο την μείωση του κόστους παραγωγής και την ανάπτυξη περιβαλλοντικά τεχνολογιών, όπως αυτή της αξιοποίησης των φυτικών πολυφαινολών.

Εν τούτοις η ανταγωνιστικότητα του προϊόντος, σε σχέση με τις υπάρχουσες επί τόπου εφαρμογές στον τομέα της περιβαλλοντικής αποκατάστασης, συνεχίζει να αμφισβητείται. Σημαντικό πρόβλημα αποτελούν οι επιφυλάξεις που έχουν διατυπωθεί σχετικά με πιθανές αρνητικές συνέπειες των νανοϋλικών, και μεταξύ αυτών και του νανοσιδήρου, σε όλη την αλυσίδα των έμβιων οργανισμών. Έχουν διεξαχθεί ήδη κάποιες έρευνες σχετικά με την επίδραση του nZVI στους διαφόρους οργανισμούς, θα πρέπει όμως οι έρευνες αυτές να συνεχίσουν ώστε να υπάρξουν οριστικά συμπεράσματα.

Οι περιβαλλοντικές επιφυλάξεις που υπάρχουν σχετικά με την χρήση του nZVI περιορίζουν προς το παρόν, αλλά δεν αποκλείουν την εφαρμογή του. Σε κάποιες περιπτώσεις μπορεί να αποτελεί την καλύτερη περιβαλλοντική λύση αποκατάστασης ρυπασμένων υδάτων. Τέτοιες περιπτώσεις μπορεί να αφορούν περιοχές με ρύπανση από ισχυρά τοξικούς ρύπους ή κατά την αποκατάσταση θέσεων που δεν είναι δυνατόν να προσεγγιστούν με κάποιο άλλο τρόπο.

Στην περίπτωση εφαρμογής του nZVI, θεωρείται απαραίτητη η παρακολούθηση των περιοχών αποκατάστασης, για τον εντοπισμό και την αποφυγή ενδεχόμενων περιβαλλοντικών προβλημάτων. Επίσης, το προσωπικό, το οποίο διαχειρίζεται τον nZVI θα πρέπει να είναι πλήρως εξοπλισμένο και καταρτισμένο για την αποφυγή ατυχημάτων κατά την εφαρμογή του νανοϋλικού.

Επιπλέον, οι περισσότερες βιβλιογραφικές πηγές συμφωνούν ως προς την δυσκολία οικονομικής εφαρμογής της μεθόδου. Το υψηλό κόστος σύνθεσης του υλικού αποτρέπει τις εταιρείες από την διάθεση κεφαλαίου για την εκτεταμένη χρήση του nZVI ως υλικό αποκατάστασης. Το κόστος αναμένεται να πέσει σε χαμηλότερα επίπεδα με την πάροδο των χρόνων, καθώς η παραγωγή νανοϋλικών βρίσκεται σε σταθερή άνοδο και το ενδιαφέρον για αυτά τα υλικά αυξάνεται.

Ο συνδυασμός του nZVI με ρητίνες αποτελεί ένα εναλλακτικό πεδίο αξιοποίησης του νανοσιδήρου στον τομέα των περιβαλλοντικών τεχνολογιών. Η διατήρηση του nZVI στην δομή των σωματιδίων ρητίνης, όπως και η δυνατότητα αναγέννησης των σύνθετων αυτών

υλικών παρουσιάζει ενδιαφέρον για την ανάπτυξη του νανοσιδήρου ως υλικό επεξεργασίας υγρών αποβλήτων ή ρυπασμένων νερών.

Στα συστήματα nZVI-ρητίνης, τα προβλήματα που παρουσιάζονται κατά την χρήση των κολλοειδών αιωρημάτων nZVI εξαλείφονται ή μειώνονται σε σημαντικό βαθμό. Συνεπώς, οι περιβαλλοντικές επιπτώσεις της μεθόδου αναμένονται να είναι μειωμένες, καθιστώντας ικανή την αύξηση της αποτελεσματικότητας των εφαρμογών του nZVI.

Κεφάλαιο 2 : Αξιοποίηση νανοσιδήρου σε Νανοςύνθετα Υλικά

Ο nZVI έχει χρησιμοποιηθεί για την αποκατάσταση ρυπασμένων υδάτων που εμπεριέχουν Cr(VI), λόγω της υψηλής δραστηριότητάς του. Ωστόσο, η εφαρμογή του nZVI έχει δημιουργήσει άλλα προβλήματα, όπως η απελευθέρωση των τοξικών ουσιών ή του ίδιου του νανοσιδήρου στο περιβάλλον.

Εκτός από τον nZVI έχουν εισέλθει στις έρευνες περισσότερα μέταλλα, όπως το παλλάδιο, το νικέλιο και ο ψευδάργυρος. Αυτά τα μέταλλα αυξάνουν την ταχύτητα αναγωγής των συστημάτων και, πολλές φορές, χρησιμοποιούνται ως διμεταλλικά νανοσωματίδια σε συνδυασμό με τον σίδηρο (O'Carroll et al., 2012).

Για τον περιορισμό των περιβαλλοντικών επιπτώσεων του nZVI και των υπολοίπων μετάλλων έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι, μεταξύ των οποίων και η απομάκρυνση από το μοντέλο ομογενούς κατάλυσης.

Οι ρητίνες εναλλαγής ιόντων έχουν χρησιμοποιηθεί με επιτυχία για την απομάκρυνση βαρέων μετάλλων από υγρά απόβλητα. Όμως, οι εν λόγω ρητίνες απομακρύνουν είτε κατιονικά είτε ανιονικά βαρέα μέταλλα. Μετά από έρευνα, βρέθηκε πως η υποβοήθηση των εφαρμογών του nZVI με ρητίνη D001 μπορεί να οδηγήσει σε απομάκρυνση τόσο κατιονικών, όσο και ανιονικών μετάλλων (Fu et al., 2013).

Η ανάπτυξη αυτών των μεθόδων δράσης βρίσκεται υπό διερεύνηση. Τα τελευταία χρόνια, οι εναλλάκτες ανιόντων/κατιόντων πολυστυρενίου έχουν εξετασθεί για τον εγκλωβισμό ανοργάνων νανοσωματιδίων σε περιβαλλοντικές εφαρμογές. Λόγω του σφαιρικού σχήματός τους, οι ρητίνες πολυμερών διαθέτουν αρκετές επιθυμητές ιδιότητες, όπως η υψηλή μηχανική και χημική ευστάθειά τους (Du et al., 2013).

2.1 Ομογενή και ετερογενή συστήματα

Οι ρητίνες που περιέχουν ενσωματωμένο nZVI παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες με τα συστήματα ετερογενούς κατάλυσης, στα οποία οι λειτουργικές ομάδες στο εσωτερικό του πορώδους σωματιδίου ή τα ενσωματωμένα νανοσωματίδια πολύτιμων μετάλλων συμβάλλουν στην πραγματοποίηση μίας χημικής αντίδρασης με καθαρά καταλυτικό ρόλο. Στην περίπτωση μας, ο nZVI καταναλώνεται, λόγω όμως των σημαντικών ομοιοτήτων με

τα καταλυτικά συστήματα, στις παραγράφους που ακολουθούν γίνεται αναφορά και στα συγκριτικά πλεονεκτήματα των ετερογενών ως προς τα ομογενή καταλυτικά συστήματα.

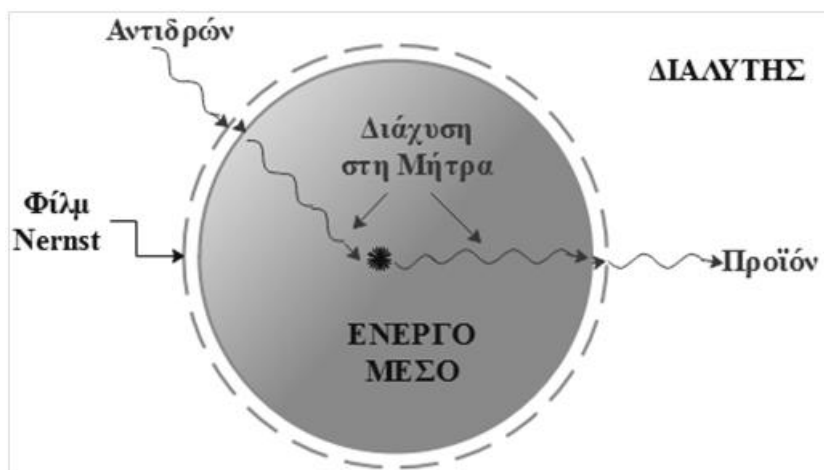
Οι εναλλάκτες ιόντων προσφέρουν ένα συνδυασμό των πλεονεκτημάτων των ομογενών και ετερογενών συστημάτων αντίδρασης. Τα ομογενή συστήματα χαρακτηρίζονται από υψηλό λόγο αλληλεπίδρασης μεταξύ των αντιδρώντων και, συχνά, παρουσιάζουν μεγαλύτερη δραστηριότητα ως προς τα ετερογενή, στα οποία, όμως, διαχωρίζονται με μεγαλύτερη ευκολία τα προϊόντα.

Γενικά, τα χημικά πλεονεκτήματα των ομογενών συστημάτων και τα φυσικά και μηχανικά πλεονεκτήματα των ετερογενών συστημάτων είναι αυτά που αναδεικνύουν τις ρητίνες εναλλαγής ιόντων ως κατάλληλο μέσο ενσωμάτωσης του nZVI. Συγκεκριμένα:

- Οι ρητίνες διαχειρίζονται και αποθηκεύονται με ευκολία.
- Είναι εφικτή η συνεχής επεξεργασία ή η επεξεργασία ανά παρτίδα. Έτσι, υπάρχει ευελιξία στον σχεδιασμό της διεργασίας και μπορεί να ρυθμίζεται ο χρόνος παραμονής, κατά την συνεχή λειτουργία.
- Η αντίδραση με την χρήση ρητινών απλοποιεί τον σχεδιασμό και την λειτουργία των διεργασιών. Εξαλείφονται ορισμένα βήματα και η ανάγκη του αντιστοίχου εξοπλισμού για την απομάκρυνση του nZVI, μειώνοντας το κόστος της διεργασίας και το απαιτούμενο κεφάλαιο επένδυσης.
- Προβλήματα που αφορούν την απόρριψη των αποβλήτων εξαλείφονται, καθώς δεν απαιτείται η απόρριψη ισχυρά όξινων ή βασικών αποβλήτων.
- Το κόστος nZVI εκτιμάται ότι μπορεί να είναι χαμηλότερο από αυτό των ομογενών συστημάτων. Το κόστος αγοράς των ρητινών μπορεί να θεωρηθεί ως μέρος του κεφαλαίου επένδυσης, όπου το κόστος αξιολογείται με βάση τον χρόνο ζωής της ρητίνης, ο οποίος μπορεί να φτάσει και τους εκατοντάδες κύκλους διεργασίας.
- Οι χρησιμοποιημένες ρητίνες μπορούν να καθαριστούν με την απομάκρυνση του εξοφλημένου νανοσιδήρου. Επίσης, μπορούν να αναγεννηθούν με την ενσωμάτωση φρέσκου nZVI. Οργανικά υπολείμματα γίνεται να απομακρυνθούν ξεπλένοντας την ρητίνη με κατάλληλους διαλύτες.
- Η πυκνότητα των ρητινών πλησιάζει αυτή των οργανικών διαλυτών και του νερού, με αποτέλεσμα τον εύκολο διασκορπισμό τους σε μεγάλης κλίμακας εφαρμογές παρτίδας, χωρίς μεγάλες απαιτήσεις ανάδευσης. Έτσι, μειώνονται οι πιθανότητες να θραυστούν τα σφαιρίδια της ρητίνης.

- Οι μακροπορώδεις ρητίνες επιτρέπουν την αξιοποίησή τους σε μη υδατικούς, μη πολικούς και μη διογκωμένους διαλύτες και αντιδραστήρια.
- Οι μακροπορώδεις ρητίνες χρησιμοποιούνται και ως όξινοι καταλύτες σε υδρόφοβα συστήματα χωρίς νερό. Για την ξήρανσή τους εφαρμόζεται είτε αζεοτροπική απόσταξης είτε ξήρανση υπό κενό.
- Είναι ασφαλής η διαχείριση ρητινών οξέων, χωρίς να εκτεθεί το προσωπικό σε κίνδυνο.
- Η διάβρωση μειώνεται σε σημαντικό βαθμό. Οι ρητίνες εμπεριέχουν οξέα σε πολύ μεγαλύτερες συγκεντρώσεις από αυτές που χρησιμοποιούνται στον εξοπλισμό μαλακού χάλυβα, αλλά ο αριθμός των ομάδων οξέων που έρχονται σε επαφή με αυτόν τον εξοπλισμό, είναι πολύ περιορισμένος.

Στα ομογενή συστήματα το ένα αντιδρών ή ο καταλύτης, που μπορεί να είναι οξύ ή βάση είναι διαλελυμένο στο μέσο αντίδρασης και σε ομοιόμορφη συγκέντρωση, καθ' όλη την έκταση του συστήματος. Στις ετερογενείς αντιδράσεις με ρητίνες, δεν υπάρχουν ελεύθερα νανοσωματίδια, οξέα ή βάσεις. Όλοι οι ενεργοί παράγοντες βρίσκονται εντός της δομής της ρητίνης και επάνω στην επιφάνεια αυτής. Το μεγαλύτερο μέρος του όγκου του διαλύτη είναι ελεύθερο από δρώντα σωματίδια ή καταλύτη και, ως συνέπεια, είναι χημικά αδρανές.



Σχήμα 2-1 Ο βασικός μηχανισμός των ρητινών τύπου γέλης. (Pitochelli et al., 1975)

Το σχήμα 2.1 απεικονίζει τα βήματα της αντίδρασης με ρητίνες τύπου γέλης. Το αντιδρών που υπάρχει στον διαλύτη πλησιάζει το σωματίδιο της ρητίνης και περνάει από το στρώμα του Nernst. Αφού περάσει αυτό το εμπόδιο, έρχεται σε επαφή με τα εξωτερικά μόρια

του πολυμερούς. Εάν τα μόρια του αντιδρώντος δεν έρθουν σε επαφή με καταλυτικές ομάδες μορίων, εισχωρούν στην δομή των σφαιριδίων, μέσω των πόρων. Η αλληλεπίδραση του διαχεόμενου αντιδρώντος και των ενσωματωμένων ενεργών-καταλυτικών μορίων γίνεται μέσω ενός μηχανισμού, ο οποίος αντιστοιχεί στην χημική αντίδραση που παρατηρείται στα ομογενή συστήματα. Το προϊόν της αντίδρασης εξέρχεται από το σφαιρίδιο μέσω των πόρων και επιστρέφει στο διάλυμα.

Με βάση τα παραπάνω, γίνεται αντιληπτό ότι οι ρητίνες τύπου γέλης προσθέτουν στο σύστημα δύο τύπους διάχυσης:

- την διάχυση δια του στρώματος Nernst, ώστε να προσεγγίσει η ρητίνη το σφαιρίδιο, και
- την διάχυση μέσω των πόρων, ώστε η ρητίνη να εισχωρήσει εντός του σφαιριδίου.

Η διάχυση μέσω των πόρων εξαρτάται από δύο παράγοντες: την πυκνότητα των διασυνδέσεων (crosslinks) της δομής τύπου γέλης και την διόγκωση του σφαιριδίου. Η δομή τύπου γέλης διογκώνεται μέσω οσμωτικών δυνάμεων. Οι οσμωτικές δυνάμεις παράγονται μεταξύ πολικών διαλυτών και ιοντικών σημείων εναλλαγής ή με την ηλεκτροστατική απόθεση μεταξύ των ιοντικών σημείων εναλλαγής.

Κατά την απουσία διασυνδέσεων, οι δυνάμεις που αναφέρθηκαν είναι αρκετές για την επέκταση της δομής. Οι διασυνδέσεις αποτρέπουν τον αλυσιδωτό διαχωρισμό, με την δομή που δημιουργείται να είναι ελαστική και αδιάλυτη. Διαλύτες ορισμένων προδιαγραφών ενσωματώνονται στην δομή, η οποία επεκτείνεται λόγω των οσμωτικών και ηλεκτροστατικών δυνάμεων, έως ότου αυτές οι δυνάμεις εξισορροπηθούν από την αντίσταση που δημιουργείται στο σωματίδιο.

Για κάθε διαλύτη, ισχύει μία αντίστροφη σχέση μεταξύ της χωρητικότητας της δομής και του αριθμού των διασυνδέσεων ανά μονάδα όγκου. Δομές με χαμηλή πυκνότητα διασυνδέσεων διογκώνονται σημαντικά, δίνοντας μεγάλες διαστάσεις μικροπόρων και διευκολύνοντας την είσοδο των αντιδρώντων. Δομές με υψηλή πυκνότητα διασυνδέσεων διογκώνονται σε μικρότερο βαθμό. Οι διαστάσεις των μικροπόρων είναι μειωμένες και η διάχυση του αντιδρώντος εντός της δομής είναι πιο αργή.

Μία άλλη μέθοδος τροποποίησης των διαστάσεων της δομής είναι η εκμετάλλευση της διαφοράς διόγκωσης, κατά την μεταβολή της διηλεκτρικής σταθεράς. Για οποιαδήποτε πυκνότητα διασυνδέσεων, η διόγκωση αυξάνεται με την αύξηση της διηλεκτρικής σταθεράς. Συνεπώς, ελέγχοντας την πυκνότητα των διασυνδέσεων και/ή του διαλυτικού

μέσου, μπορούν να διαμορφωθούν μικροπόροι που να επιτρέπουν μεγάλο βαθμό διάχυσης των αντιδρώντων, διατηρώντας έναν ικανοποιητικό βαθμό εκλεκτικότητας σε μίγματα πολλών συστατικών.

Είναι επιθυμητό το πορώδες υπόστρωμα να έχει υψηλή ικανότητα διάχυσης, λόγω των διαφορών μεταξύ του ρυθμού διάχυσης και του ρυθμού της χημικής αντίδρασης. Ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης εξαρτάται από τις χημικές παραμέτρους που σχετίζονται με την αλληλεπίδραση αντιδρώντος και καταλύτη εντός των μικροπόρων. Αυτός ο ρυθμός είναι ανεξάρτητος της δομής των σφαιριδίων.

Εάν ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης είναι ταχύτερος του ρυθμού της διάχυσης, το αντιδρών δεν εισχωρεί στα ενεργά σημεία σε αρκετό όγκο πορώδους. Ως συνέπεια, η αντίδραση πραγματοποιείται στα εξωτερικά στρώματα των σφαιριδίων πριν τα μόρια του αντιδρώντος μπορέσουν να διαχυθούν στον πυρήνα. Τα σημεία κατάλυσης ή ο ενσωματωμένος $nZVI$ του πυρήνα δεν χρησιμοποιούνται και ένα μέρος των ενεργών συστατικών παραμένει εντελώς ανενεργό.

Αυτό μπορεί να αποφευχθεί αυξάνοντας τον ρυθμό της διάχυσης σε επίπεδα μεγαλύτερα από τον ρυθμό της χημικής αντίδρασης. Σε αυτή την περίπτωση, το αντιδρών θα εισέρχεται εντός της δομής με ρυθμό που θα διατηρεί την ισορροπία της συγκέντρωσής του, καθ' όλη την έκταση του σφαιριδίου και έτσι θα χρησιμοποιούνται όλα τα σημεία κατάλυσης-δράσης.

Η εσωτερική αντίδραση μπορεί να ελεγχθεί με την χρήση ρητίνης χαμηλούς πυκνότητας διασυνδέσεων. Η χαμηλότερη πυκνότητα διασυνδέσεων χρησιμοποιείται για αυξημένα μεγέθη μορίων αντιδρώντων ή/και αυξημένο αριθμό διακλαδώσεων αντιδρώντων μορίων.

Επίσης, η θερμοκρασία στην οποία πραγματοποιείται η αντίδραση μπορεί να επηρεάσει την βέλτιστη πυκνότητα διασυνδέσεων. Ο ρυθμός διάχυσης δεν είναι τόσο ευαίσθητος στις αλλαγές της θερμοκρασίας όσο ο ρυθμός χημικής αντίδρασης. Ως αποτέλεσμα, η αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί την ταχύτητα της χημικής αντίδρασης. Όμως, μειώνεται ο έλεγχος επί της εσωτερικής χημικής αντίδρασης. Συνεπώς, ανεξαρτήτως του μεγέθους του αντιδρώντος, ο βαθμός έλεγχου της εσωτερικής χημικής αντίδρασης είναι αντιστρόφως ανάλογος της πυκνότητας των διασυνδέσεων του σφαιριδίου.

Άλλη μία τεχνική αύξησης του ρυθμού διάχυσης εντός της δομής, σε σχέση με τον ρυθμό της χημικής αντίδρασης, είναι η χρήση σφαιριδίων μικρότερου μεγέθους. Κατά την μείωση του μεγέθους της σφαίρας, ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο αυξάνεται. Αυτό

σημαίνει την αύξηση του αριθμού των ενεργών σημείων της επιφάνειας, σε σχέση με αυτά που βρίσκονται εντός του πορώδους. Ως αποτέλεσμα, μειώνεται η σημασία ελέγχου της εσωτερικής χημικής αντίδρασης.

Η μείωση του μεγέθους των σφαιριδίων της ρητίνης μπορεί να οδηγήσει και σε πιο αποδοτική δράση, καθώς ο χρόνος που απαιτείται για την διάχυση του αντιδρώντος στον πυρήνα είναι ανάλογος του μεγέθους των σφαιριδίων. Επίσης, η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί η διάχυση πριν την επιφανειακή χημική αντίδραση αυξάνεται και ευνοείται ο έλεγχος της εσωτερικής χημικής αντίδρασης.

Στον αντίποδα, η χρήση χαμηλής πυκνότητας διασυνδέσεων και μικρού μεγέθους σφαιριδίων έχει ως συνέπεια την μηχανική αστάθεια του υλικού και την δυσκολία διαχείρισής του.

2.2 Μακροπορώδεις ρητίνες

Οι ρητίνες τύπου γέλης δεν είναι σε θέση να καλύψουν όλες τις παραπάνω απαιτήσεις, κάτι που δεν ισχύει στις μακροπορώδεις ρητίνες. Η μικροσφαιρική δομή των μακροπορωδών σφαιριδίων παρέχει το απαιτούμενο μέγεθος ανά συγκολλημένη σφαίρα, σε συνδυασμό με την αυξημένη σταθερότητα του συσσωματώματος.

Επιπλέον, οι μακροπορώδεις ρητίνες διαθέτουν υψηλότερη πυκνότητα διασυνδέσεων, προσδίδοντας μεγαλύτερη αντίσταση στην μηχανική φθορά. Εάν χρησιμοποιούνταν ρητίνες τύπου γέλης διασυνδεδεμένες στο τυπικό μέγεθος των μακροπορωδών ρητινών, θα παρουσίαζαν μεγάλη αντίσταση στην διόγκωση. Ως αποτέλεσμα, η διάχυση θα μειωνόταν και η κινητική του συστήματος θα ήταν σε μη αποδεκτά επίπεδα.

Η Amberlyst 15 χρησιμοποιείται ως ένας μη υδατικός καταλύτης για την αλκυλίωση των φαινολών. Για παράδειγμα, χρησιμοποιείται για την άμεση ενυδάτωση των ολεφινών για την δημιουργία ισοπροπυλικής αλκοόλης. Γενικότερα, οι καταλύτες εναλλαγής ιόντων έχουν καθιερωθεί ως μία οικονομική λύση κατάλυσης σε ένα μεγάλο φάσμα βιομηχανικών διεργασιών. (Pitochelli et al., 1975)

Πίνακας 2.2.1 Ιδιότητες της ρητίνης Amberlyst 15.

Επωνυμία ρητίνης	Δομή	Ιοντική Λειτουργικότητα	Πορώδες %	Ειδική επιφάνεια m^2/g	Χωρητικότητα Ιοντικής εναλλαγής	Τυπική καταλυτική εφαρμογή
Amberlyst 15 H ⁺	Στυρένιο-DVB	RSO_3H	32	45	4.6	Αλκυλίωση

Ενώ τα σφαιρίδια τύπου γέλης είναι ομογενή με μικροπορώδη δομικά χαρακτηριστικά, οι μακροπορώδεις ρητίνες έχουν ετερογενείς δομές, καθώς αποτελούνται από συσσωματώματα μικροσφαιριδίων τύπου γέλης. Κάθε μικροσφαιρίδιο έχει μικροπορώδη δομή όμοια με αυτή των ρητινών τύπου γέλης, αλλά πολύ μικρότερη από την τυπική. Οι συνθήκες διαμόρφωσης είναι τέτοιες που τα μικροσφαιρίδια συγκολλούνται μεταξύ τους, σχηματίζοντας μακροσφαιρίδια μεγέθους παρομοίου με αυτού των συνηθισμένων σφαιρών τύπου γέλης. Οι μακροπόροι είναι μέρος της άκαμπτης δομής των τελικών αδιαφανών σφαιρών, με αποτέλεσμα τα μικροσφαιρίδια τύπου γέλης να διογκώνονται παρά την απουσία διαλύτη.

Επομένως, οι μακροπορώδεις ρητίνες έχουν ζελατινώδεις περιοχές και περιοχές μικροπορώδους διεσπαρμένες εντός των μακροπόρων. Τα αντιδρώντα που εισέρχονται στο πορώδες του καταλύτη κινούνται με μεγαλύτερη ευχέρεια στο εσωτερικό λόγω των μακροπόρων.

Αντιδρώντα που μεταφέρονται εντός των πόρων, έρχονται σε επαφή με μεγαλύτερο μέρος των ενεργών επιφανειών των σφαιρών. Οι μη διογκωμένες μακροπορώδεις ρητίνες, λόγω της μεγάλης εσωτερικής επιφάνειας, παρουσιάζουν καλύτερα αποτελέσματα από τις μη διογκωμένες ρητίνες τύπου γέλης. Οι μακροπορώδεις ρητίνες είναι αποτελεσματικές, τόσο σε διογκωτικούς όσο και σε μη διογκωτικούς διαλύτες, επεκτείνοντας τις δυνατότητες εφαρμογής τους.

Στον Πίνακα 2.2 παρουσιάζονται τρεις τύποι ισχυρά όξινων μακροπορωδών καταλυτών Amberlyst.

Πίνακας 2.2 Σύγκριση ιδιοτήτων ισχυρά όξινων μακροπορωδών ρητινών. (Pitochelli et al., 1975)

Ρητίνη	Χωρητικότητα βάρους ξηρής ρητίνης $meq * g^{-1}$	Υπολογισμένη χωρητικότητα βάρους εσωτερικής επιφάνειας $meq * g^{-1}$	Εσωτερική επιφάνεια $m^2 g^{-1}$	Όγκος Πορώδους %	Μέση διάμετρος πόρων Å
Amberlyst 15	4.40	0.193	55	36	265
Amberlyst XN-1005	3.50	0.716	120	40	175
Amberlyst XN-1010	3.60	1.90	540	50	51

Η μακροπορώδης ρητίνη Amberlyst 15 έχει χρησιμοποιηθεί σε έναν μεγάλο αριθμό πειραμάτων, όπως αυτά του B.C.Gates για την αφυδάτωση τ-βουτανόλης. Σε αντίθεση με τις ρητίνες τύπου γέλης, η Amberlyst 15 δεν χρειάζεται χρονικό διάστημα επαγωγής για τον σχηματισμό ικανοποιητικής ποσότητας προϊόντων, λόγω της αυξημένης επιφάνειας αντίδρασης που παρέχει η ρητίνη (Pitochelli et al., 1975).

Η διεσταλμένη δομή της μακροπορώδους ρητίνης διευκολύνει την διεξαγωγή της κάθε αντίδρασης και οδηγεί σε αύξηση της αποτελεσματικότητάς της. Οι μακροπόροι της ρητίνης είναι πολύ μεγάλοι σε σχέση με τα περισσότερα οργανικά είδη και η κίνηση μέσα σε αυτούς είναι ανεμπόδιστη για σχεδόν όλα τα μη πολυμερικά μόρια.

Οι μακροπορώδεις ρητίνες έχουν και άλλα πλεονεκτήματα σε σύγκριση με τις ρητίνες τύπου γέλης. Διαθέτουν υψηλή αντίσταση σε διαφόρους τύπους τριβής, με τους οποίους οι ρητίνες τύπου γέλης θρυμματίζονται, όπως στην περίπτωση ύπαρξης οργανικών διαλυτών αντί για ύδωρ. Πραγματοποιούν την ανταλλαγή διαλυτών χωρίς δυσκολία και είναι αδρανείς σε ισχυρά οξέα, συμπυκνωμένα αλκάλια, αλιφατικούς και αρωματικούς υδρογονάνθρακες, αλκοόλες, αιθέρες και στους πιο κοινούς διαλύτες. Όπως όλα τα οργανικά είδη, είναι ευαίσθητες σε υψηλές συγκεντρώσεις χημικών οξειδωτικών, αλλά όχι στον βαθμό των ρητινών τύπου γέλης. Τέλος, είναι ανθεκτικές κατά την παρατεταμένη χρήση σε θερμοκρασίες έως 150°C.

Το πιο συχνά αναφερόμενο πλεονέκτημα των μακροπορωδών ρητινών είναι η ευκολία διαχωρισμού τους από τα προϊόντα των αντιδράσεων, στις οποίες συμμετέχουν. Είναι εφικτός ο διαχωρισμός τους μέσω διήθησης και καθίζησης, εξαλείφοντας την ανάγκη απομόνωσης των προϊόντων μέσω διύλισης ή εκχύλισης (Pitochelli et al., 1975).

Κεφάλαιο 3 : Το θεωρητικό μαθηματικό μοντέλο

Η έρευνα των φαινομένων που υπεισέρχονται στο υπό μελέτη σύστημα και η προσπάθεια μαθηματικής περιγραφής τους πραγματοποιείται ώστε να είναι δυνατή η πρόβλεψη της αποτελεσματικότητας του συστήματος σε ένα εύρος λειτουργίας διαφορετικό και ευρύτερο από αυτό των εργαστηριακών δοκιμών. Το μαθηματικό μοντέλο μπορεί να αποτελέσει ένα χρήσιμο εργαλείο για την βελτιστοποίηση της σύνθεσης και της λειτουργίας των αντίστοιχων συστημάτων.

Το μαθηματικό μοντέλο που αναπτύχθηκε, για το σύστημα nZVI-Cr(VI) με υπόστρωμα την ρητίνη Amberlyst 15 H⁺, χρησιμοποιεί βασικές αρχές των ετερογενών αντιδράσεων και περιλαμβάνει την περιγραφή φυσικών και χημικών δράσεων με τη μορφή μερικών διαφορικών.

Ως βάση του μοντέλου χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα που έχουν αναπτυχθεί για την περιγραφή των καταλυτικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα με χρήση στερεών καταλυτών πορώδους δομής. Τα μοντέλα αυτά περιγράφονται αναλυτικά στα συγγράμματα των Levenspiel (1999) και Froment et al (2011). Τα κύρια χαρακτηριστικά των μοντέλων αυτών αναλύονται στις ενότητες που ακολουθούν.

3.1 Συστήματα ετερογενών αντιδράσεων

Ο Levenspiel (1999), στο σύγγραμμά του Chemical Reaction Engineering, αναφέρει ότι στα ετερογενή συστήματα παρουσιάζονται δύο κύριες επιπλοκές, όσων αφορά την μορφή των μαθηματικών εκφράσεων. Αυτές σχετίζονται με:

- τον ρυθμό αντίδρασης και
- το μοντέλο μεταξύ δύο φάσεων.

3.1.1 Η έκφραση του ρυθμού αντίδρασης.

Λόγω της παρουσίας περισσοτέρων από μία φάσης, η κίνηση του υλικού μεταξύ των υπαρχόντων φάσεων πρέπει να συμπεριληφθεί στην εξίσωση του ρυθμού αντίδρασης. Με αυτή την λογική, εισέρχονται στην εξίσωση όροι για την έκφραση της μεταφοράς μάζας. Το πλήθος και το είδος αυτών των όρων μεταβάλλεται ανά ετερογενές σύστημα. Συνεπώς, δεν μπορεί να προσδιορισθεί μία καθολική έκφραση του ρυθμού αντίδρασης.

Σε ένα σύστημα υγρού – στερεού, ο ρυθμός αντίδρασης ενός συμμετέχοντος υλικού A μπορεί να εκφραστεί με βάση τρία διαφορετικά μεγέθη αναφοράς, όπως φαίνεται στις εξισώσεις που ακολουθούν. Η πρώτη έκφραση (3.1) γίνεται ως προς τον όγκο του αντιδρώντος υγρού, (3.2) η δεύτερη ως προς την μάζα του στερεού και η τρίτη (3.3) ως προς την έκταση της διεπιφάνειας αντίδρασης.

$$-r_A = \frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{αντιδρώντα mol A}}{\text{όγκος υγρού αντιδραστήρα} * \text{χρόνος}} \quad (3.1)$$

$$-r'_A = \frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{αντιδρώντα mol A}}{\text{μάζα στερεών} * \text{χρόνος}} \quad (3.2)$$

$$-r''_A = \frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = \frac{\text{αντιδρώντα mol A}}{\text{επιφάνεια διεπαφής} * \text{χρόνος}} \quad (3.3)$$

όπου

r_A ο ρυθμός κατανάλωσης του αντιδρώντος A, ως προς τον όγκο V

r'_A ο ρυθμός κατανάλωσης του αντιδρώντος A, ως προς την μάζα W

r''_A ο ρυθμός κατανάλωσης του αντιδρώντος A, ως προς την επιφάνεια S

dN_A η διαφορά των mol του A, σε χρόνο dt

Συνεπώς, όλα τα βήματα μεταφοράς μάζας και αντίδρασης μπορούν να συνδυαστούν, όπως φαίνεται στις εξισώσεις (3.4) και (3.5).

$$\frac{\text{αντιδρώντα mol A}}{\text{χρόνος}} = (-r_A)V = (-r'_A)W = (-r''_A)S \quad (3.4)$$

$$r_A = \frac{W}{V} r'_A, \quad r''_A = \frac{V}{S} r_A, \quad r'_A = \frac{S}{W} r''_A \quad (3.5)$$

Εάν τα βήματα βρίσκονται σε σειρά η έκφραση του συνολικού ρυθμού αντίδρασης είναι αυτή της εξίσωσης (3.6). Εάν βρίσκονται εν παραλλήλω, χρησιμοποιείται η εξίσωση (3.7).

$$r_{\text{overall}} = r_1 = r_2 = r_3 \quad (3.6)$$

$$r_{\text{overall}} = r_1 + r_2 \quad (3.7)$$

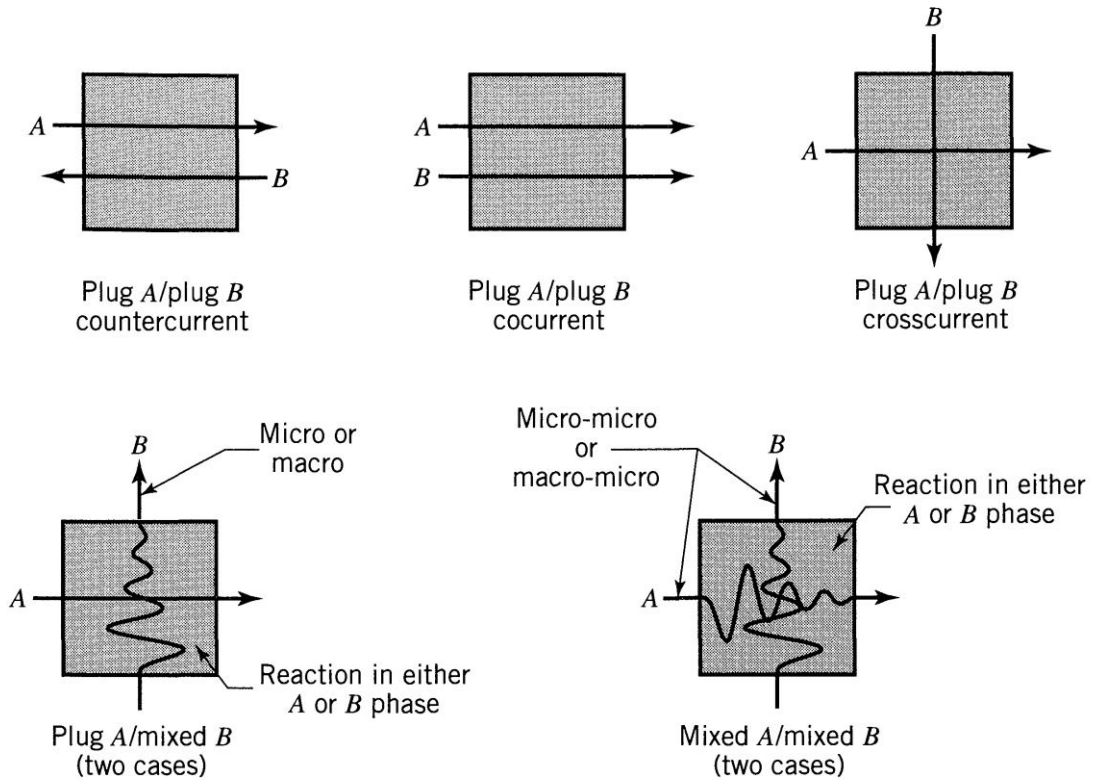
Στην περίπτωση της σειράς βημάτων και εάν υπάρχει γραμμική συσχέτιση των συγκεντρώσεων αυτών των βημάτων, ο συνδυασμός τους είναι εύκολος. Στην περίπτωση που δεν υπάρχει γραμμική συσχέτιση, οι επιπλοκές παρακάμπτονται προσεγγίζοντας την καμπύλη του ρυθμού r_A ως προς την συγκέντρωση C_A , μέσω μίας έκφρασης κινητικής ψεύδο-πρώτου βαθμού.

3.1.2 Το μοντέλο επαφής για συστήματα δύο φάσεων

Ο σχεδιασμός των εξισώσεων του μοντέλου επαφής είναι μοναδικός για κάθε σύστημα δύο φάσεων. Οι εξισώσεις που προκύπτουν από μοντέλα ιδανικής ροής αναπτύσσονται χωρίς δυσκολία, σε αντίθεση με αυτές των πραγματικών ροών. Εάν η ροή που παρατηρείται παρεκκλίνει σε μεγάλο βαθμό από την ιδανική, μπορούν να εφαρμοσθούν δύο τεχνικές:

- πρώτον, μπορούν να αναπτυχθούν μοντέλα τα οποία να αντικατοπτρίζουν την πραγματική ροή, ή
- δεύτερον, μπορεί να υπολογισθεί η απόδοση μέσω ιδανικών μοντέλων και να γίνει μία προσέγγιση προς την πραγματική ροή.

Η λειτουργία των περισσοτέρων αντιδραστήρων ετερογενών συστημάτων μπορεί να προσεγγισθεί μέσω ενός εκ των πέντε μοντέλων ροής που παρουσιάζονται στο σχήμα 3.1.



Σχήμα 3-1 Ιδανικά μοντέλα επαφής για δύο ρέοντα υγρά.

3.1.3 Αντιδράσεις που καταλύονται από ενεργές θέσεις

Οι πολλαπλές βιομηχανικές εφαρμογές των καταλυτικών αντιδράσεων έχουν οδηγήσει στην ανάπτυξη θεωριών, από τις οποίες μπορούν να αναπτυχθούν εξισώσεις κινητικής. Για λόγους ευκολίας, θα θεωρηθεί ότι η αντίδραση πραγματοποιείται σε ένα σημείο εναλλαγής της επιφάνειας του καταλύτη.

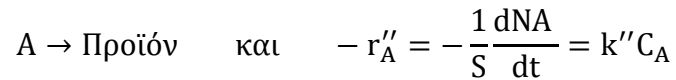
Προβλέπεται η διεκπεραίωση τριών διαδοχικών βημάτων επί της επιφάνειας:

- Ένα μόριο απορροφάται πάνω στην επιφάνεια και προσκολλάται σε ένα ενεργό σημείο εναλλαγής.
- Το μόριο είτε αντιδρά με ένα άλλο μόριο κάποιου κοντινού σημείου, με ένα εκ των δύο να προέρχεται από το κύριο ρεύμα αερίου, είτε αποσυντίθεται επί του σημείου.
- Τα προϊόντα αποκολλούνται από την επιφάνεια και το σημείο ελευθερώνεται.

Στις παραγράφους που ακολουθούν περιγράφεται η περίπτωση μίας αντίδρασης που πραγματοποιείται στην εσωτερική επιφάνεια ενός κυλινδρικού πόρου. Η αντίδραση θεωρείται πρώτης τάξης ως προς το διαχεόμενο συστατικό A.

3.1.4 Διάχυση σε κυλινδρικό πόρο με ταυτόχρονη αντίδραση στην επιφάνεια

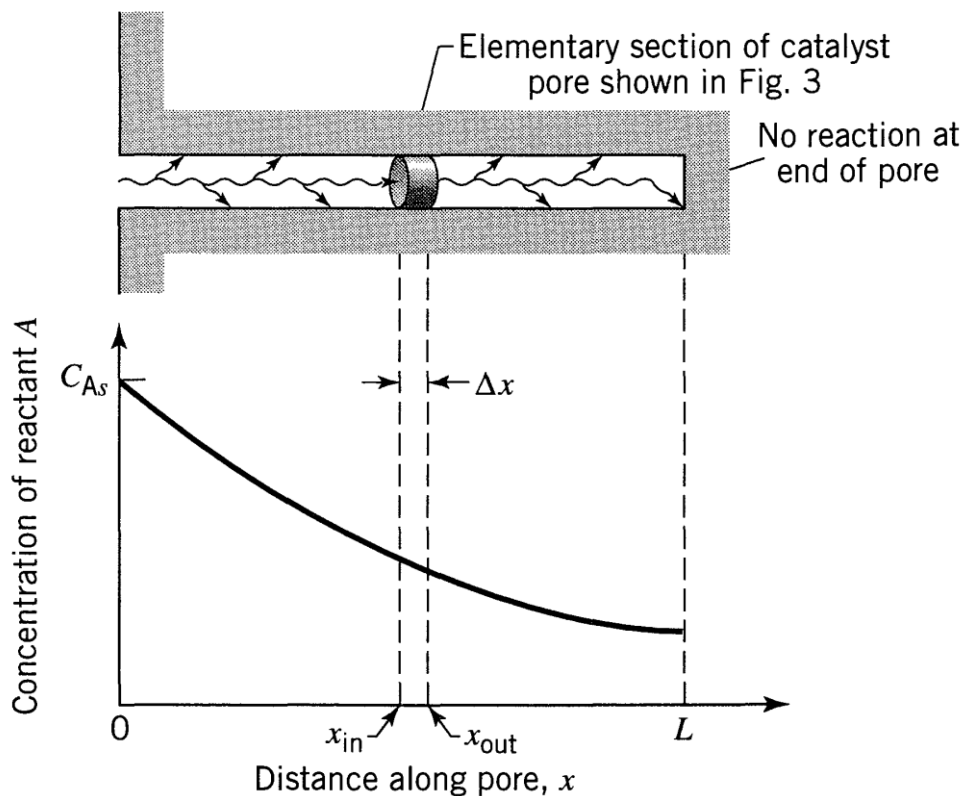
Ας θεωρηθεί πόρος κυλινδρικής διατομής και μήκους L , στον οποίο διαχέεται ένα αντιδρών A . Έστω ότι, στα τοιχώματα του πόρου, το A αντιδρά μέσω κινητικής πρώτης τάξης και το προϊόν της αντίδρασης διαχέεται εκτός του πόρου. Το σχήμα 3.2 παρουσιάζει το μοντέλο αυτής της διεργασίας. Συνεπώς, θα ισχύουν τα παρακάτω:



όπου

k'' η κινητική σταθερά της αντίδρασης

C_A η συγκέντρωση του αντιδρώντος A , σε μία χρονική στιγμή t



Σχήμα 3-2 Αναπαράσταση ενός κυλινδρικού πόρου καταλύτη.

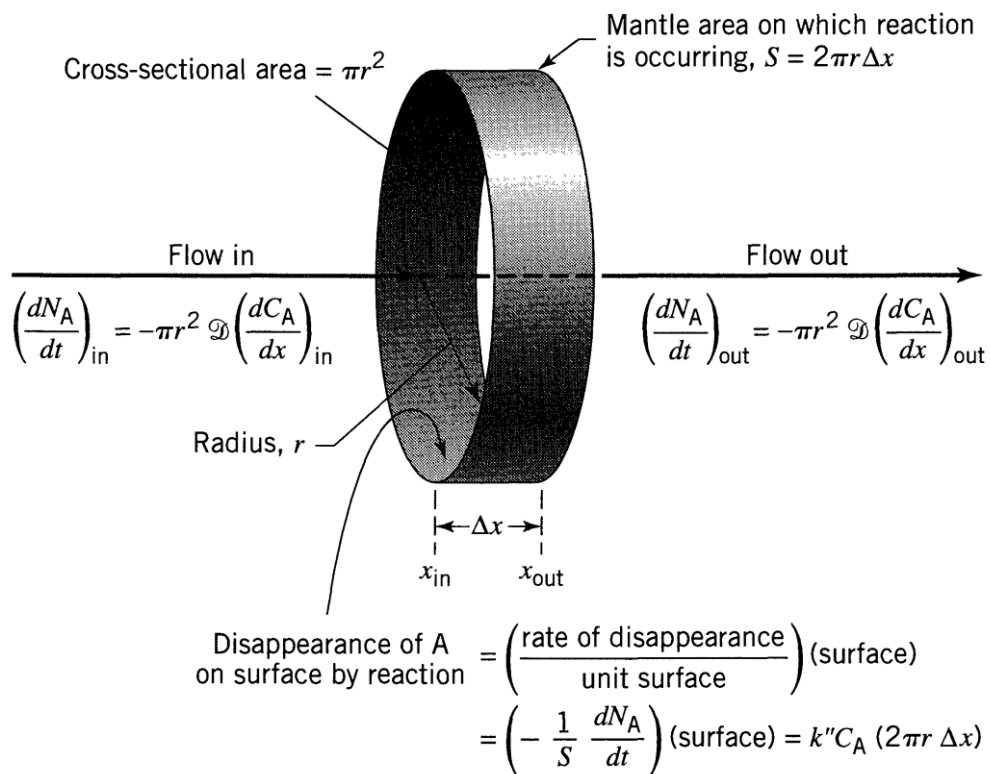
Για το αντιδρών A και για σταθερή ροή, ισχύει η εξίσωση (3.8). Η ροή του εισερχόμενου και του εξερχόμενου υλικού στον πόρο παρουσιάζεται στο σχήμα 3.3.

$$-\pi r^2 \mathcal{D} \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{out} + \pi r^2 \mathcal{D} \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{in} + k'' C_A (2\pi r \Delta x) = 0 \quad (3.8)$$

όπου

\mathcal{D} ο συντελεστής μοριακής διάχυσης, σε (m^2/s)

r η ακτίνα του πόρου



Σχήμα 3-3 Το ισοζύγιο υλικού για καταλυτικό πόρο στοιχειώδους διατομής.

Μέσω αναδιατάξεως της εξίσωσης (3.8) προκύπτει η εξίσωση (3.9).

$$\frac{\left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{out} - \left(\frac{dC_A}{dx} \right)_{in}}{\Delta x} - \frac{2k''}{Dr} C_A = 0 \quad (3.9)$$

Είναι γνωστό πως για μία ποσότητα Q , η οποία είναι συνεχής συνάρτηση μίας μεταβλητής l , ισχύει η εξίσωση (3.10).

$$\lim_{l_2 \rightarrow l_1} \frac{Q_2 - Q_1}{l_2 - l_1} = \lim_{\Delta l \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta l} = \frac{dQ}{dl} \quad (3.10)$$

Οπότε, η εξίσωση (3.9) μπορεί να εκφραστεί ως εξής:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{2k''}{Dr} C_A = 0 \quad (3.11)$$

Η σταθερά k'' της εξίσωσης (3.11) έχει ως μονάδες τα m/s , αφού η πρώτη τάξεως χημική αντίδραση εκφράζεται με όρους μονάδων επιφάνειας των τοιχωμάτων του καταλυτικού πόρου.

Γενικότερα, η σχέση μεταξύ των σταθερών k , που χρησιμοποιούνται στις κινητικές εξισώσεις, δίνεται από την εξίσωση (3.12). Με βάση αυτήν την εξίσωση, για έναν κυλινδρικό πόρο καταλύτη λαμβάνεται η εξίσωση (3.13).

$$kV = k'W = k''S \quad (3.12)$$

$$k = k'' \left(\frac{\text{επιφάνεια}}{\text{όγκος}} \right) = k'' \left(\frac{2\pi r L}{\pi r^2 L} \right) = \frac{2k''}{r} \quad (3.13)$$

Οπότε, χρησιμοποιώντας ογκομετρικούς όρους, η εξίσωση (3.11) διαμορφώνεται ως εξής:

$$\frac{d^2 C_A}{dx^2} - \frac{k}{D} C_A = 0 \quad (3.14)$$

Η γενική λύση της εξίσωσης (3.14) είναι μία βασική μορφή λύσης διαφορικών εξισώσεων δευτέρας τάξης:

$$C_A = M_1 e^{mx} + M_2 e^{-mx} \quad (3.15)$$

όπου,

$$m = \sqrt{\frac{k}{D}} = \sqrt{\frac{2k''}{Dr}}$$

Οι όροι M_1 και M_2 αποτελούν σταθερές, από την εκτίμηση των οποίων περιορίζεται η λύση του συστήματος. Η εκτίμηση γίνεται μέσω του καθορισμού των οριακών συνθηκών του προβλήματος. Για την εύρεση των οριακών συνθηκών, εξετάζεται ο υποθετικός κυλινδρικός πόρος. Σε αυτόν ορίζονται οι συνθήκες των εξισώσεων (3.16), για την είσοδο του πόρου, και οι συνθήκες των εξισώσεων (3.17), για το εσωτερικό τέλος του πόρου.

Στην είσοδο του πόρου, όπου η απόσταση ορίζεται ως μηδενική, η συγκέντρωση του αντιδρώντος A είναι ίση με την συγκέντρωση του στο διάλυμα. Στο τέλος του πόρου, όπου η απόσταση ορίζεται ως το συνολικό μήκος του πόρου, η διαφορά της συγκέντρωσης ως προς την θέση είναι μηδενική.

$$C_A = C_{As}, \quad x = 0 \quad (3.16)$$

$$\frac{dC_A}{dx} = 0, \quad x = L \quad (3.17)$$

όπου

C_{As} η συγκέντρωση του αντιδρώντος A στο διάλυμα

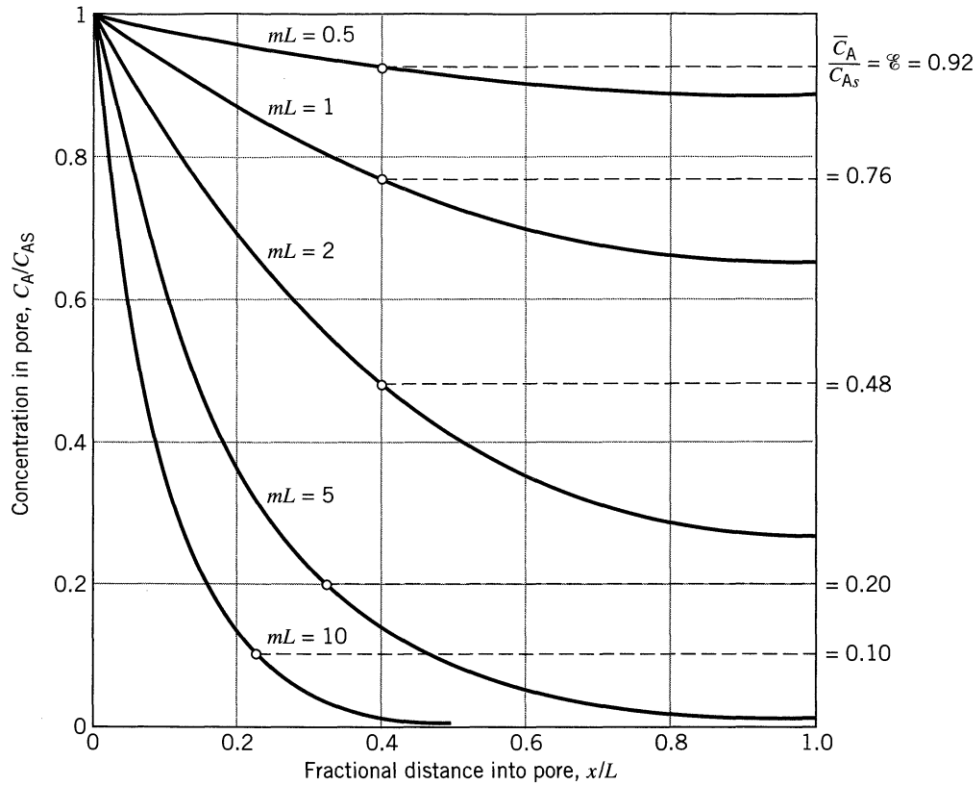
Από τις εξισώσεις (3.15), (3.16) και (3.17), λαμβάνονται οι εκφράσεις των σταθερών M_1 και M_2 .

$$M_1 = \frac{C_{As}e^{-mL}}{e^{mL} + e^{-mL}}, \quad M_2 = \frac{C_{As}e^{mL}}{e^{mL} + e^{-mL}} \quad (3.18)$$

Ως εκ τούτου, η συγκέντρωση του αντιδρώντος εντός του πόρου προσδιορίζεται από την εξίσωση (3.19).

$$\frac{C_A}{C_{As}} = \frac{e^{m(L-x)} + e^{-m(L-x)}}{e^{mL} + e^{-mL}} = \frac{\cosh m(L-x)}{\cosh mL} \quad (3.19)$$

Όπως αναμένεται, η συγκέντρωση από την είσοδο και κατά μήκος του πόρου μειώνεται, όπως φαίνεται και στο σχήμα 3.4. Η πτώση της συγκέντρωσης εξαρτάται από την αδιάστατη ποσότητα mL , η οποία ονομάζεται ως "Μέτρο Thiele" (Thiele Modulus).



Σχήμα 3-4 Κατανομή και μέσες τιμές συγκεντρώσεων αντιδρώντων εντός ενός πόρου, ως συνάρτηση της παραμέτρου mL .

3.1.5 Επέκταση του μοντέλου από έναν καταλυτικό πόρο σε ένα σωματίδιο ρητίνης.

Το μοντέλο ενός πόρου μπορεί να προσαρμοσθεί για την μαθηματική προσέγγιση σωματιδίων διαφόρων σχημάτων. Για να εφαρμοσθεί το μοντέλο σε σωματίδια είναι απαραίτητο να πραγματοποιηθούν τα επόμενα βήματα:

- Χρήση του κατάλληλου συντελεστή διάχυσης, αντικαθιστώντας τον συντελεστή μοριακής διάχυσης D με τον πραγματικό συντελεστή διάχυσης (effective diffusion coefficient) D_e , στην πορώδη δομή.
- Κατάλληλη έκφραση του μεγέθους του σωματιδίου. Ανάλογα με το σχήμα του σωματιδίου, χρησιμοποιούνται διαφορετικές εξισώσεις έκφρασης του μεγέθους L .

Για σωματίδια οποιουδήποτε σχήματος ισχύει:

$$L = \left(\frac{\text{όγκος σωματιδίου}}{\text{διαθέσιμη εξωτερική επιφάνεια}}, \text{για την διεύθυνση αντιδρώντος} \right)$$

Για σωματίδια σχήματος επίπεδης πλάκας ισχύει:

$$L = \frac{\text{πάχος}}{2}$$

Για κυλινδρικά σωματίδια ισχύει:

$$L = \frac{R}{2}$$

Για σφαιρικά σωματίδια ισχύει:

$$L = \frac{R}{3}$$

- Μέτρηση του ρυθμού αντίδρασης, ο οποίος μπορεί να εκφραστεί με διαφορετικούς ισοδύναμους τρόπους. Για παράδειγμα, για ένα μοντέλο κινητικής πρώτου βαθμού:

Με βάση τον όγκο των πόρων στον αντιδραστήρα:

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{dN_A}{dt} = kC_A, \quad \left[\frac{\text{moles που αντιδράσανε}}{\text{m}^3 \text{όγκου ρευστού} * \text{s}} \right]$$

Με βάση το βάρος των σφαιριδίων καταλύτη:

$$-r'_A = -\frac{1}{W} \frac{dN_A}{dt} = k'C_A, \quad \left[\frac{\text{moles που αντιδράσανε}}{\text{kg καταλύτη} * \text{s}} \right]$$

Με βάση την επιφάνεια του καταλύτη:

$$-r''_A = -\frac{1}{S} \frac{dN_A}{dt} = k''C_A, \quad \left[\frac{\text{moles που αντιδράσανε}}{\text{m}^2 \text{επιφάνειας καταλύτη} * \text{s}} \right]$$

Με βάση τον όγκο των σωματιδίων του καταλύτη:

$$-r_A''' = -\frac{1}{V_p} \frac{dN_A}{dt} = k''' C_A, \quad \left[\frac{\text{moles που αντιδράσανε}}{\text{m}^3 \text{ στερεού} * s} \right]$$

Με βάση τον συνολικό όγκο του αντιδραστήρα:

$$-r_A'''' = -\frac{1}{V_r} \frac{dN_A}{dt} = k'''' C_A, \quad \left[\frac{\text{moles που αντιδράσανε}}{\text{m}^3 \text{ αντιδραστήρα} * s} \right]$$

3.2 Σύγκριση φαινομένων διάχυσης – χημικής αντίδρασης με τη μέθοδο Thiele

Ο Thiele ανέπτυξε το μέτρο ϕ , αλλιώς h_T ή M_T , για την αξιολόγηση των φαινομένων της διάχυσης και στον παρατηρούμενο βαθμό με τον ρυθμό της χημικής αντίδρασης, χωρίς την ύπαρξη περιορισμών μεταφοράς μάζας. Το μέτρο M_T σχετίζεται με τον συντελεστή αποτελεσματικότητας E και έχουν αναπτυχθεί εξισώσεις για όλα τα σχήματα σωματιδίων καταλύτη.

Το μέτρο του Thiele έχει εφαρμοστεί για την επεξεργασία πειραματικών δεδομένων, κατά την ανάλυση συστημάτων ετερογενούς κατάλυσης. Στην παρούσα εργασία, προσφέρει μία διευκόλυνση στον υπολογισμό των παραμέτρων του διαφορικού μοντέλου, περιορίζοντας τις πιθανές τιμές αυτών των παραμέτρων και δίνοντας την δυνατότητα απόρριψης κάποιων από αυτών.

3.2.1 Συντελεστής αποτελεσματικότητας

Για την μέτρηση της μείωσης του ρυθμού αντίδρασης, λόγω της αντίστασης διάχυσης στους πόρους, ορίζεται η αδιάστατη ποσότητα E ως συντελεστής αποτελεσματικότητας:

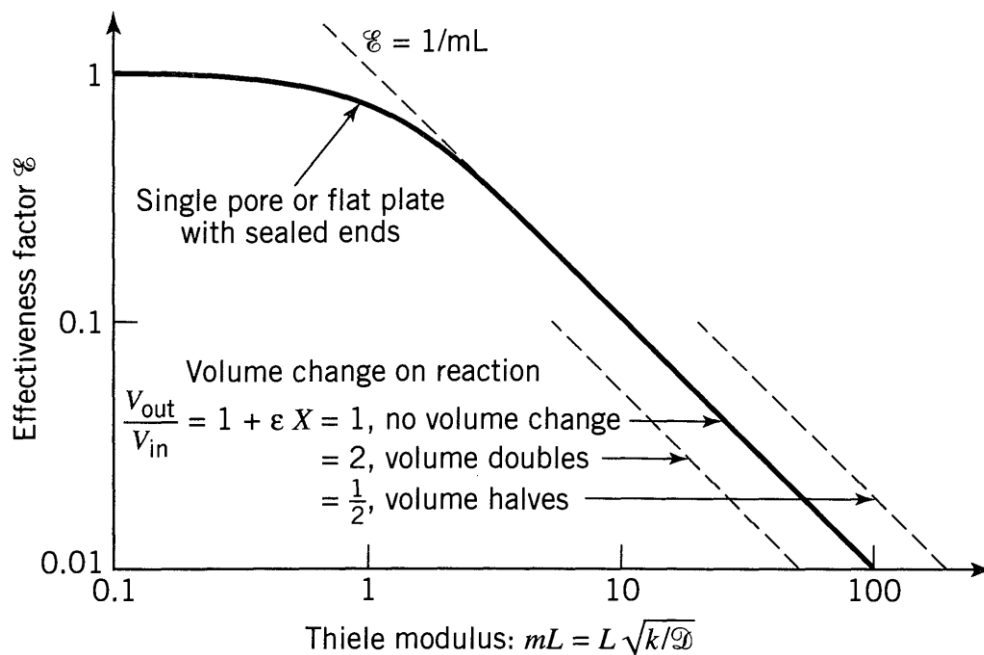
$$E = \frac{\text{(πραγματικός μέσος ρυθμός αντίδρασης εντός του πόρου)}}{\text{(ρυθμός αντίδρασης εάν δεν παρεμποδίζεται από την διάχυση)}} \\ = \frac{\bar{r}_{A,\text{με αντίσταση διάχυσης}}}{r_{A,\text{χωρίς αντίσταση διάχυσης}}}$$

Συγκεκριμένα, για αντιδράσεις κινητικής πρώτης τάξεως ισχύει η εξίσωση (3.20), καθώς ο ρυθμός είναι ανάλογος της συγκέντρωσης. Μέσω της εξίσωσης (3.17) και περιγράφοντας τον μέσο ρυθμό στον πόρο, δίνεται η εξίσωση (3.21).

$$E = \frac{C_A}{C_{A_s}} \quad (3.20)$$

$$E_{\text{πρώτης τάξης}} = \frac{\bar{C}_A}{C_{A_s}} = \frac{\tanh mL}{mL} \quad (3.21)$$

Το σχήμα 3.5 δείχνει τις τιμές κατά τις οποίες ο ρυθμός της αντίδρασης εξαρτάται από την διάχυση του αντιδρώντος στους πόρους. Η τιμή του γινομένου mL καθορίζει την επίδραση της διάχυσης στον ρυθμό αντίδρασης.



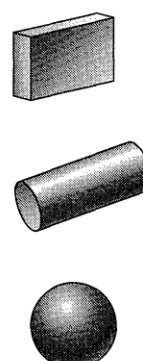
Σχήμα 3-5 Ο συντελεστής αποτελεσματικότητας συναρτήσει της παραμέτρου mL ή M_T , η οποία ονομάζεται μέτρο του Thiele.

Για τιμές $mL < 0.4$, ο συντελεστής E ισούται με την μονάδα, με αποτέλεσμα να μην υπάρχει αξιοσημείωτη αντίσταση. Πρακτικά, η μικρή τιμή του mL σημαίνει έναν πόρο μικρού μήκους ή ότι η χημική αντίδραση αποτελεί τον περιοριστικό παράγοντα του συστήματος.

Για τιμές $mL > 4$, βρίσκεται πως $E = 1/mL$. Συνεπώς, η συγκέντρωση του αντιδρώντος μειώνεται ραγδαία κατά την είσοδό του στον πόρο, οπότε η διάχυση επηρεάζει έντονα τον ρυθμό αντίδρασης και υπάρχει ισχυρή αντίσταση πόρων.

3.2.2 Το μέτρο του Thiele

Οι Thiele (1939) και Aris (1957) συσχέτισαν τον συντελεστή αποτελεσματικότητας E με το μέτρο του Thiele M_T , για τα διάφορα σχήματα σωματιδίων. Στο σχήμα 4.6 παρουσιάζεται η προσέγγισή τους για σωματίδια σχήματος επιμηκών πλακών, κυλίνδρων και σφαιρών.

$$\left. \begin{array}{l} A \rightarrow R \\ -r_A''' = k''' C_A \mathcal{E} \\ \text{mol/m}^3 \text{ cat} \cdot \text{s} \end{array} \right\} \dots \text{where } \mathcal{E} \left\{ \begin{array}{l} = \frac{1}{M_T} \cdot \tanh M_T \\ = \frac{1}{M_T} \cdot \frac{I_1(2M_T)}{I_0(2M_T)} \\ = \frac{1}{M_T} \cdot \left(\frac{1}{\tanh 3M_T} - \frac{1}{3M_T} \right) \end{array} \right.$$


Σχήμα 3-6 Συσχέτιση των συντελεστών E και M_T , με βάση το σχήμα των σωματιδίων

Με βάση τα παραπάνω είναι φανερό πως ο συντελεστής M_T ορίζεται ίσος με το γινόμενο mL :

$$M_T = mL = L\sqrt{k'''/D_e}$$

Η προσέγγιση του προβλήματος γίνεται μέσω των μεταβλητών L , k''' και D_e . Με αναφορά στο διάγραμμα του σχήματος 3.7, μπορεί να βρεθεί ο ρυθμός αντίδρασης από το μέτρο M_T . Εάν δεν είναι γνωστή η επίδραση της διάχυσης στον ρυθμό της αντίδρασης, τότε θα πρέπει να υπάρξει μία διαφορετική πορεία για την επεξεργασία των πειραματικών αποτελεσμάτων.

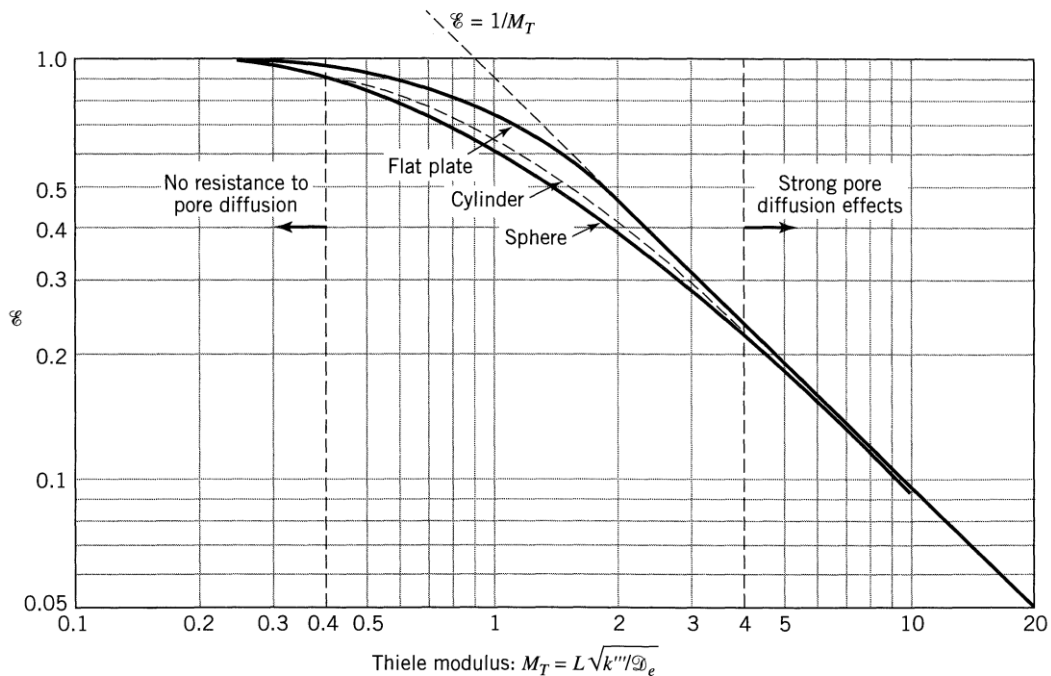
Για σωματίδια διαφορετικού μεγέθους (R1 και R2) βρίσκεται, μέσω της εξίσωσης κινητικής πρώτου βαθμού, για το αντιδρών A και κατά τις συνθήκες αμελητέας αντίστασης διάχυσης:

$$\frac{r'_{A1}}{r'_{A2}} = \frac{E_1 k' C_A}{E_2 k' C_A} = \frac{E_1}{E_2} = 1 \quad (3.22)$$

Αντίστοιχα, για συνθήκες ισχυρής αντίστασης διάχυσης:

$$\frac{r'_{A1}}{r'_{A2}} = \frac{E_1}{E_2} = \frac{M_{T2}}{M_{T1}} = \frac{R_2}{R_1} \quad (3.23)$$

Συνεπώς, το μέγεθος των σωματιδίων είναι αντιστρόφως ανάλογο του ρυθμού της αντίδρασης.



Σχήμα 3-7 Ο συντελεστής αποτελεσματικότητας E συναρτήσει του μέτρου του Thiele M_T για πορώδη σωματίδια διαφόρων σχημάτων.

3.2.3 Εύρεση της αντίστασης διάχυσης μέσω πειραματικών δεδομένων

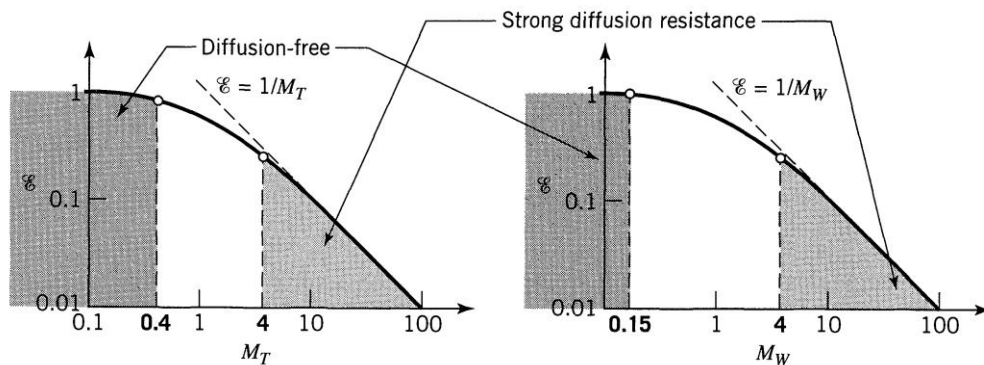
Για την εύρεση της αντίστασης διάχυσης, κατά την ύπαρξη πειραματικών δεδομένων, μπορεί να γίνει χρήση μίας παραλλαγής του μέτρου του Thiele, το μέτρο των Wagner-Weisz-Wheeler (M_W), ή μέτρο του Wagner (Wagner modulus). Το μέτρο M_W ορίζεται ως το γινόμενο του τετραγώνου του μέτρου M_T επί τον συντελεστή αποτελεσματικότητας E , όπως φαίνεται στην εξίσωση (3.24).

$$M_W = M_T^2 E = L^2 \frac{(-r_A''' / C_A)_{obs}}{D_e} \quad (3.24)$$

Όταν το αντιδρών διεισδύει πλήρως στο σωματίδιο και καλύπτει όλες τις επιφάνειες αυτού, τότε το σωματίδιο αποτελεί σύστημα ανεξάρτητο από το φαινόμενο της διάχυσης. Αυτό παρατηρείται για τιμές $M_T < 0.4$ ή $M_W < 0.15$.

Στο άλλο άκρο, όταν το κέντρο του σωματιδίου δεν διαθέτει ποσότητα αντιδρώντος, τότε η διάχυση ελέγχει σε μεγάλο βαθμό τον ρυθμό της αντίδρασης. Άρα, η ισχυρή αντίσταση παρατηρείται για τιμές $M_T, M_W > 4$.

Οι παραπάνω τιμές αποτελούν και τις οριακές συνθήκες της επίδρασης της διάχυσης και παρουσιάζονται διαγραμματικά στο σχήμα 3.8.



Σχήμα 3-8 Οι οριακές συνθήκες, από αμελητέα μέχρι ισχυρή αντίσταση διάχυσης, με βάση τα μέτρα M_T και M_W .

3.3 Η περιγραφή των φαινομένων διάχυσης – χημικής αντίδρασης σε πορώδεις καταλύτες από τους Froment et al.

Οι Froment et al (2011), στο σύγγραμμά τους *Chemical Reactor Analysis and Design* αναπτύσσουν το μαθηματικό μοντέλο για τα συνδυαζόμενα φαινόμενα της διάχυσης και της χημικής αντίδρασης, κατά την ετερογενή κατάλυση ακολουθώντας παραπλήσια μεθοδολογία με αυτή του Levenspiel. Το μοντέλο τους επικεντρώνεται στην επίδραση του κάθε φαινομένου και στην εφαρμογή του μέτρου του Thiele.

Κατά την ταυτόχρονη αντίδραση επί των τοιχωμάτων του πορώδους και την διάχυση του αντιδρώντος, η διεργασία δεν είναι πλήρως σειριακή. Ως εκ τούτου, τα δύο φαινόμενα πρέπει να μελετώνται παράλληλα.

Σε αντιδράσεις πρώτης τάξης, υπό ισοθερμικές συνθήκες και ισομοριακή αντιδιαστολή, η εξίσωση συνέχειας του αντιδρώντος A μπορεί να γραφθεί με βάση την διεύθυνση y. Όταν η διεύθυνση y έχει προσανατολισμό από το κέντρο και προς την επιφάνεια της διερευνούμενης πλάκας, ισχύει η εξίσωση (3.25).

$$D_{eA} \frac{d^2 C_s}{dy^2} - k \rho_s C_s = 0 \quad (3.25)$$

όπου

k ο συντελεστής του ρυθμού αντίδρασης ($m^3 g/kg \text{ cat. s}$)

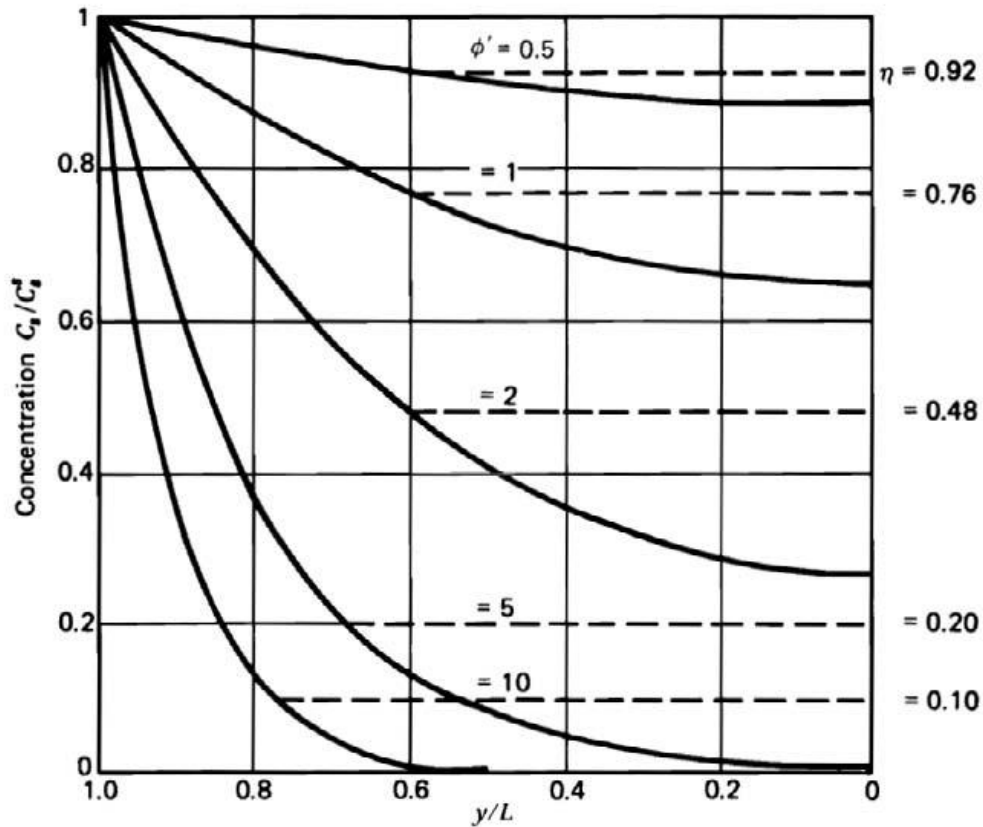
Στο συγκεκριμένο σύστημα, οι οριακές συνθήκες στην επιφάνεια δίνονται από την εξίσωση (3.26) και οι οριακές συνθήκες στο κέντρο δίνονται από την εξίσωση (3.27). Η λύση του συνδυασμού των δύο εξισώσεων δίνει την εξίσωση (3.28).

$$C_s(L) = C_s^s \quad (3.26)$$

$$\frac{dC_s(0)}{dy} = 0 \quad (3.27)$$

$$\frac{C_s(y)}{C_s^s} = \frac{\cosh \sqrt{\frac{k \rho_s}{D_{eA}}} y}{\cosh \sqrt{\frac{k \rho_s}{D_{eA}}} L} \quad (3.28)$$

Στο σχήμα 3.9 παρουσιάζονται τα προφίλ συγκέντρωσης ενός καταλύτη σχήματος επιμήκους πλάκας. Η αντίσταση διάχυσης μεταβάλλει το προφίλ της συγκέντρωσης, καθώς το αντιδρών δεν μπορεί να διαχυθεί σε ικανοποιητικό βαθμό ανά μονάδα χρόνου. Όταν η αντίσταση διάχυσης είναι μειωμένη, το προφίλ είναι σχετικά επίπεδο, ενώ όταν είναι αυξημένη, το προφίλ χαρακτηρίζεται από μία απότομα μεταβαλλόμενη καμπύλη.



Σχήμα 3-9 Κατανομή και μέσες τιμές συγκεντρώσεων αντιδρώντων, εντός επιμήκουσ πλάκας καταλύτη, συναρτήσει του μέτρου Thiele M_T (ϕ').

Η ολοκληρωτική μορφή του συντελεστή αποδοτικότητας E δίνεται στην εξίσωση (3.29). Ο παρατηρούμενος ρυθμός αντίδρασης είναι ανάλογος του πραγματικού ρυθμού αντίδρασης. Εξαρτάται από τον συντελεστή αποτελεσματικότητας και την συγκέντρωση του διαλύματος, όπως φαίνεται στην εξίσωση (3.30).

$$E = \frac{\frac{1}{W_c} \int r_A(C_s) dW_c}{r_A(C_s^s)} \quad (3.29)$$

$$(r_A)_{obs} = E r_A(C_s^s) \quad (3.30)$$

Για μία αντίδραση πρώτης τάξης, αντικαθιστώντας το προφίλ της συγκέντρωσης της εξίσωσης (3.28) στην εξίσωση (3.29), δίνεται ως αποτέλεσμα η εξίσωση (3.31). Η εξίσωση ορίζει τον συντελεστή αποδοτικότητας ως προς το μέτρο M_T και την υπερβολική εφαπτομένη του.

$$E = \frac{\tanh M_T}{M_T} \quad (3.31)$$

όπου, για μία επιμήκη πλάκα πάχους L

$$M_T = L \sqrt{k\rho_s D_{eA}} \quad (3.32)$$

Επιλύοντας την εξίσωση συνέχειας για το αντιδρών A και για σφαιρικό σχήμα σωματιδίων, λαμβάνεται η εξίσωση (3.33). Ορίζοντας τις ίδιες οριακές συνθήκες, λαμβάνεται η σχέση των συντελεστών E και M_T , στην εξίσωση (3.34).

$$D_{eA} \frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dC_{AS}}{dr} \right) = r_A \rho_s \quad (3.33)$$

$$E = \frac{3}{M_T'} \frac{M_T' \coth M_T' - 1}{M_T'} \quad (3.34)$$

όπου

$$M_T' = R \sqrt{k\rho_s / D_{eA}} \quad (3.35)$$

και R η ακτίνα της σφαίρας.

Η εξίσωση (3.34) είναι η αντίστοιχη της (3.31), για διαφορετικό σχήμα σωματιδίων, με την ασύμπτωτη ευθεία όταν $M_T' \rightarrow \infty$ να είναι:

$$E_\infty \sim \frac{3}{M_T'} \quad (3.36)$$

Εάν ορισθεί το μέτρο M_T με ένα χαρακτηριστικό μήκος που να ισούται με $R/3$, τότε θα προκύψει μία σειρά λογικών βημάτων που θα καταλήξουν σε μία εξίσωση όμοια της (3.31).

$$\varphi = \frac{R}{3} \sqrt{k\rho_s / D_{eA}} = \frac{M_T'}{3} \quad (3.37)$$

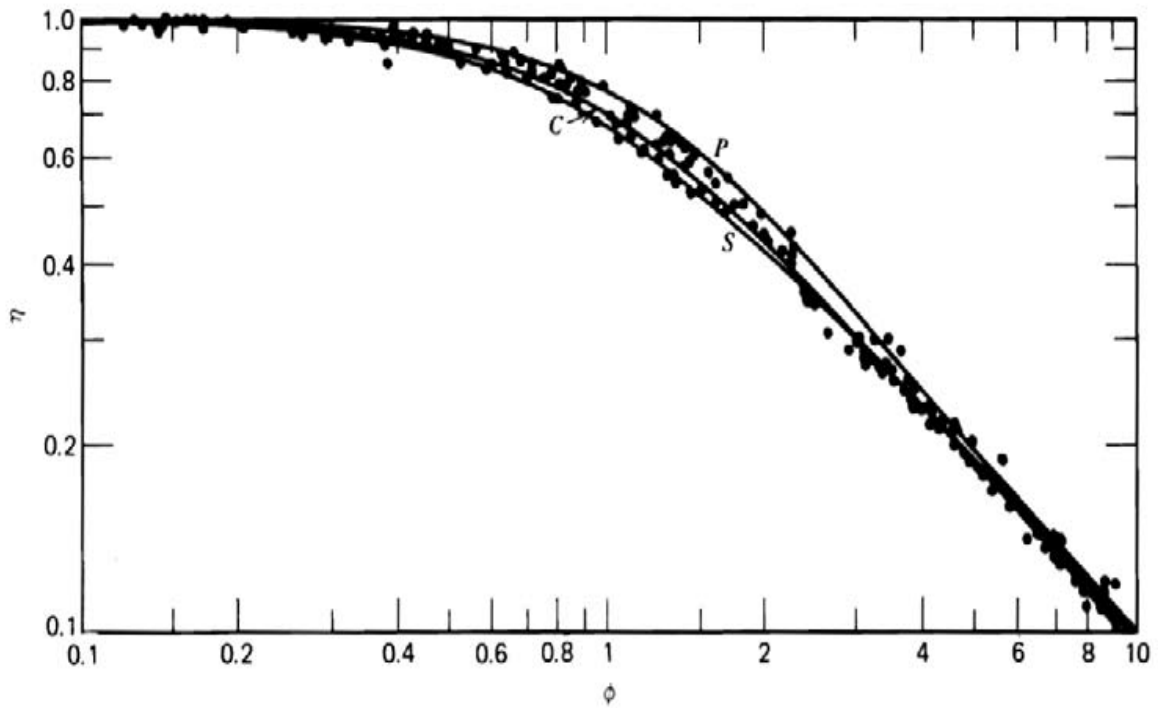
$$E = \frac{1}{\varphi} \frac{(3\varphi) \coth(3\varphi) - 1}{(3\varphi)} \quad (3.38)$$

$$E_{\infty} \sim \frac{1}{\varphi} \quad \varphi \rightarrow \infty \quad (3.39)$$

Αυτή η παρατήρηση πραγματοποιήθηκε από τον Aris (1957), ο οποίος πρότεινε ένα μέτρο εφαρμόσιμο για όλα τα σχήματα σωματιδίων, όπως φαίνεται στην εξίσωση (3.40).

$$\varphi = M_T = \frac{V}{S} = \sqrt{\frac{k\rho_s}{De_A}} \quad (3.40)$$

όπου S είναι η εξωτερική επιφάνεια του σφαιριδίου.



Σχήμα 3-10 Οι συντελεστές αποτελεσματικότητας για σωματίδια σχήματος επιμήκους πλάκας (P), κυλίνδρου(C) και σφαίρας (S), συναρτήσεως του μέτρου Thiele.

Τέλος, για σφαιρικά σωματίδια, προκύπτει η εξίσωση (3.41).

$$L = \frac{V}{S} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\pi R^2} = \frac{R}{3} \quad (3.41)$$

Επομένως, η εξίσωση (3.25) είναι κατά προσέγγιση αληθής για μία αντίδραση πρώτης τάξης και για οποιοδήποτε σχήμα σωματιδίου, εφόσον επιλεγθεί το κατάλληλο μέτρο, όπως ορίζεται στην εξίσωση (3.31).

Η χρήση του μέτρου φ έχει ως συνέπεια την πρακτική υπέρθεση των καμπυλών $\varphi - E$, για όλα τα σχήματα, όπως φαίνεται στο σχήμα 3.10. Για λόγους ευχέρειας, το μέτρο φ μπορεί να τεθεί ως M_T , καθώς είναι πρακτικά μία παραλλαγή του μέτρου του Thiele.

Κεφάλαιο 4 : Πειράματα ενσωμάτωσης νανοσιδήρου στη ρητίνη και αναγωγής Cr(VI) με το σύνθετο υλικό

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο σκοπός της εργασίας είναι η ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου για την περιγραφή της αναγωγής του Cr(VI) από νανοσωματίδια nZVI ενσωματωμένα σε κατιονική ρητίνη.

Οι εργαστηριακές δοκιμές έλαβαν χώρα σε δύο φάσεις:

(α) Η πρώτη φάση ήταν η σύνθεση του συστήματος ρητίνης-νανοσιδήρου κατά την οποία προετοιμάζεται το ετερογενές σύστημα. Η σύνθεση γίνεται σε δύο στάδια:

- i. Το πρώτο στάδιο σύνθεσης περιλαμβάνει την προσρόφηση του τρισθενούς σιδήρου μέσα στο πορώδες υπόστρωμα της ρητίνης (**R-Fe**).
- ii. Το δεύτερο στάδιο σύνθεσης περιλαμβάνει την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε μεταλλικό με τη χρήση εκχυλίσματος πράσινου τσαγιού (**R-nFe**).

(β) Η δεύτερη φάση των εργαστηριακών δοκιμών περιλαμβάνει τα πειράματα αναγωγής του Cr(VI). Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν με ανάμιξη των φορτισμένων σωματιδίων της ρητίνης R-nFe με διάλυμα Cr(VI) και διατήρηση του αιωρήματος υπό ανάδευση στις 200rpm και θερμοκρασία 25°C. Οι παράμετροι που εξετάστηκαν ήταν το μέγεθος σφαιριδίων της ρητίνης, η αρχική συγκέντρωση Cr(VI) και η ποσότητα της R-nFe ως προς τον όγκο του διαλύματος.

4.1 Υλικά και αντιδραστήρια

Για την εκτέλεση των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε η ιοντοανταλλακτική ρητίνη πολυστυρενίου Amberlyst 15, μορφής H⁺ (Sigma Aldrich, China). Η ρητίνη αυτή είναι κατιονικής μορφής, μακροπορώδης, ισχυρά όξινη με σουλφονικές λειτουργικές ομάδες. Όλα τα χημικά αντιδραστήρια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν αναλυτικού βαθμού. Επίσης χρησιμοποιήθηκαν:

- 1,5-diphenylcarbazine (Alfa Aesar),
- NaCl (Merck, Germany),
- Θεικό οξύ (H₂SO₄),
- δισόξινο φωσφορικό νάτριο (NaH₂PO₄) (Merck, Germany),

- οξικό Νάτριο (CH_3COONa) και οξικό οξύ (CH_3COOH) (Merck, Germany),
- τριχλωριούχος σίδηρος ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ >99.0%, Merck, Germany),
- διχρωμικό κάλιο ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ >99.0%, Mallinckrodt Chemical Works, USA).

Τέλος τα εμπορικά φύλλα πράσινου τσαγιού με εμπορική ονομασία Pure Green Tea (Twinings) χρησιμοποιήθηκαν ως πηγές πολυφαινολών.



Εικόνα 4-1 Απεικόνιση του υλικού (α) ρητίνη R (pure), (β) ρητίνη με προσροφημένα ιόντα Fe(III) , R-Fe, (γ) ρητίνη με νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου, R-nFe

4.2 Μέρος Πρώτο. Σύνθεση ρητίνης-νανοσιδήρου.

Όπως αναφέρθηκε η διαδικασία σύνθεσης χωρίζεται σε δύο κύρια στάδια σύνθεσης (i) της ρητίνης (**R-Fe**) και (ii).σύνθεση της ρητίνης (**R-nFe**).

Παρακάτω αναπτύσσεται η διαδικασία σύνθεσης του ετερογενούς συστήματος, αναλυτικά.

4.2.1 Χαρακτηριστικά της κατιονικής ρητίνης

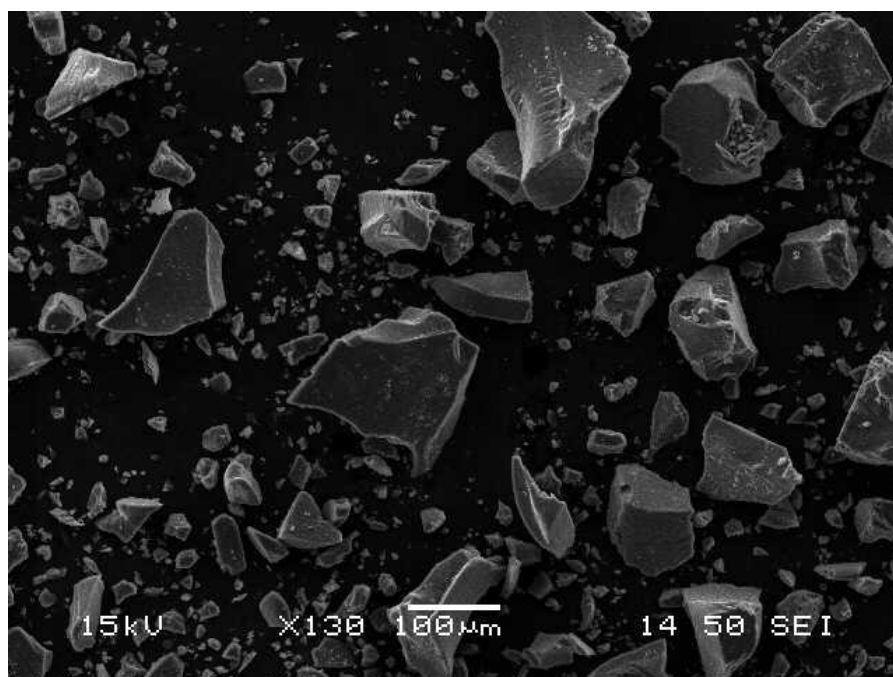
Η συγκεκριμένη ρητίνη αγοράστηκε από την Sigma Aldrich, Κίνα. Η ρητίνη μελετήθηκε με διάφορες μεθόδους και βρέθηκαν τα εξής χαρακτηριστικά:

- Το μέγεθος των κόκκων κατά την παρατήρηση της ρητίνης στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης διαπιστώθηκε ότι κυμαίνεται μεταξύ 300- 1000 μm .
- Η υγρασία της ρητίνης υπολογίστηκε σε δείγμα που ξηράνθηκε στους 40°C για 24 ώρες και βρέθηκε ίση με 41,5% (0,415 g νερού ανά γραμμάριο υγρής ρητίνης).
- Το θείο της ρητίνης προσδιορίστηκε σε συσκευή LECO και βρέθηκε ίση με 13,39% άνα ξηρό βάρος.

- Με μέθοδο προσρόφησης N₂ σε συσκευή BET προσδιορήθηκε ότι η **ειδική επιφάνεια** της ρητίνης αντιστοιχεί σε 33m²/g και το μέσο μέγεθος πόρων σε 38,4nm.

Βάσει του ποσοστού θείου που αντιστοιχεί σε σουλφονικές ομάδες υπολογίζεται ότι η συγκεκριμένη ρητίνη έχει ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ίση με 4,18 meq ανά g ξηρής ρητίνης (dR) ή 2,45 meq ανά g υγρής ρητίνης (wR).

Στην εικόνα (4.2) παρουσιάζονται οι τομές των κόκκων της λειοτριβημένης ρητίνης.



Εικόνα 4-2 Εικόνα από ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε λειοτριβημένο δείγμα ρητίνης R-nFe

4.2.2 Διαχωρισμός ρητίνης σε κοκκομετρικά κλάσματα .

Η κατιονική ρητίνη διαχωρίστηκε με υγρή κοσκίνιση σε τρία επιμέρους κοκκομετρικά κλάσματα. Συγκεκριμένα το 13% κ.β. (σε υγρή βάση) των σφαιριδίων της ρητίνης είχε διάμετρο μετεξύ 1.0 και 0.85mm, το 62% κ.β. 0.5-0.7mm και το 23% 0.3-0.5mm. Μία μικρή ποσότητα της ρητίνης λειοτριβήθηκε έτσι ώστε να προκύψει υλικό με χαρακτηριστικά αντίστοιχα της ρητίνης, αλλά με πολύ μικρότερο μέγεθος ώστε να ελαχιστοποιούνται τα φαινόμενα της διάχυσης στο εσωτερικό πορώδες. Στην εικόνα 4.2 φαίνεται ότι το μέγεθος των λειοτριβημένων κόκκων είναι μικρότερο των 100μm. Η λειοτρίβηση πραγματοποιήθηκε χειροκίνητα, με την βοήθεια γουδιού, (Εικόνα 4.3). Η

σύνθεση (R-nFe) και οι πειραματικές δοκιμές πραγματοποιήθηκαν σε όλα τα παραπάνω μεγέθη κλασμάτων.



Εικόνα 4-3 Λειοτριβήση της ρητίνης σε μέγεθος <math><45\mu\text{m}</math>.

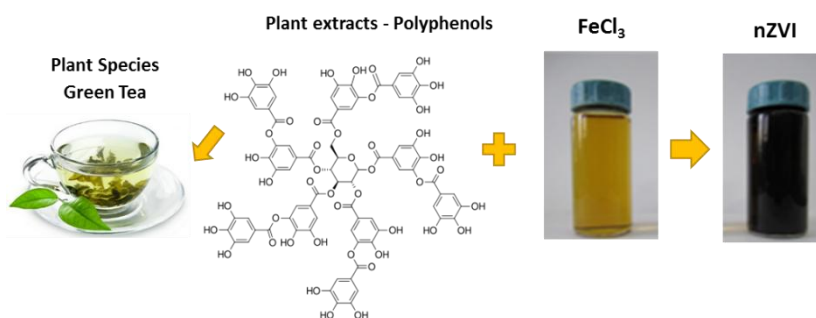
4.2.3 Σύνθεση της R-Fe .

Το πρώτο στάδιο σύνθεσης αναφέρεται στην προσρόφηση του Fe(III) από την πορώδη μήτρα της ρητίνης. Αρχικά, η ρητίνη μορφής υδρογόνου (R^{H+}) μετατρέπεται σε ρητίνη μορφής νατρίου (R^{Na+}). Αυτό επιτυγχάνεται με την ανάμιξή της με διάλυμα NaCl (1N) για 2 ώρες προκειμένου να απομακρυνθούν τα κατιόντα υδρογόνου και τις κενές θέσεις τους να καταλείψουν τα κατιόντα του νατρίου ώστε να απομακρυνθεί η οξύτητα, R^{Na+} . Η ανάδευση έγινε στον επωαστήρα (incubator) για δύο ώρες στα 200rpm με αναλογία στερεού προς υγρού (S/L) ίση με 1/10. Στη συνέχεια η ρητίνη (RNa^+) αναμιγνύεται με διάλυμα τριχλωριούχου σιδήρου $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ (0,05M) με σκοπό την προσρόφηση των ιόντων του τρισθενούς σιδήρου στη μήτρα της ρητίνης σε αναλογία ανάμιξης στερεού υγρού S/L = 1/10. Η ανάδευση έγινε στον επωαστήρα για 4 ώρες στίς 200rpm.

Μετά το πέρας κάθε ανάδευσης ρητίνης – διαλύματος πραγματοποιείται διήθηση της ρητίνης σε διαδοχικούς ηθμούς, σε πτυχωτό ηθμό (4-12 μm) και σε ηθμό 2-4 μm και έκπλυση με 300mL απιονισμένο νερό ώστε να απομακρυνθούν τυχόν ιόντα χλωρίου και διαλυτά ιόντα σιδήρου αντίστοιχα από την επιφάνεια της ρητίνης.

4.2.4 Σύνθεση ρητίνης R-nFe.

Στο δεύτερο στάδιο σύνθεσης η φορτισμένη με σίδηρο ρητίνη, R-Fe, αναμειχθηκε με ένα φυτικό διάλυμα πολυφαινόλης (GT) με σκοπό την αναγωγή του τρισθενούς σιδήρου σε μεταλλικό. Το εκχύλισμα πράσινου τσαγιού παρασκευάστηκε με την εμβάπτιση των φύλλων πράσινου τσαγιού, σε συγκέντρωση 20 g/L, σε απιονισμένο νερό στους 80°C για 5min. Στη συνέχεια το διάλυμα αφήνεται να επιστρέψει σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και διηθείται με χρήση ηθμών με μέγεθος πόρων 0.45μm. Στη διαδικασία σύνθεσης με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, είκοσι γραμμάρια R-Fe αναμειχθηκαν με 150ml διαλύματος πολυφαινόλης και 100ml DW για 20 ώρες στον επωαστήρα στα 200rpm. Μετά το πέρας των 20 ωρών η ρητίνη διηθείται σε πτυχωτούς ηθμούς, 4-12 μm και ηθμούς 2-4 μm.



Εικόνα 4-4 Σύνθεση nZVI με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού .

Στην συνέχεια, η ρητίνη R-nFe αναμειγνύεται με διάλυμα οξικού νατρίου (CH_3COONa 0.1 M) σε αναλογία στερεού/ υγρού S/L = 1/25 για την σταθεροποίηση του pH της ρητίνης. Το διάλυμα αναδεύεται επί 24 ώρες στον επωαστήρα στα 200 rpm.

4.2.5 Χαρακτηριστικά ρητών R-nFe

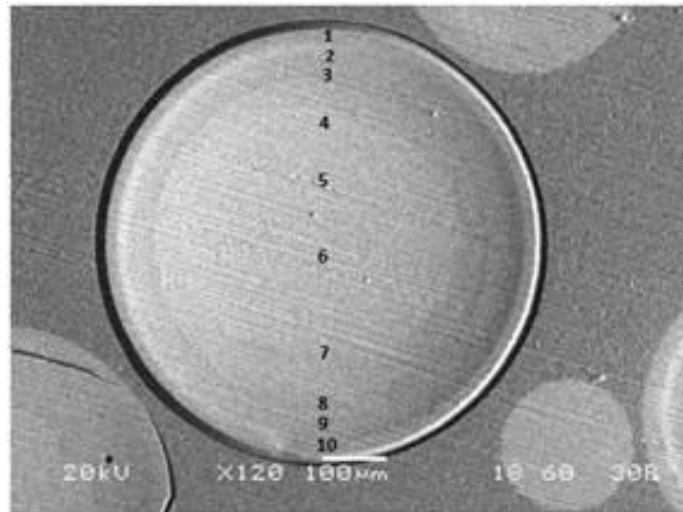
Στα διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα της ρητίνης, μετά την φόρτισή τους με nZVI, εφαρμόστηκε όξινη κατεργασία με στόχο την μέτρηση του νανοσιδήρου που ενσωματώθηκε στο κάθε διαφορετικό κλάσμα. Η όξινη κατεργασία συνίσταται στην ανάμιξη 0.5 g R-nFe με 50 mL HCl 4N, ανάδευση του αιωρήματος επί 24 ώρες και μέτρηση του Fe στο διάλυμα. Στις συνθήκες αυτές ο νανοσίδηρος διαλυτοποιείται και μεταφέρεται στην υδατική φάση.

Τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον Πίνακα 4.1. Η φόρτιση στα σφαιρίδια κυμαίνεται από 0.47 μέχρι 0.53 mmol Fe/g , με μέση τιμή 0.50 mmol Fe/g, ενώ στο λειοτριβημένο δείγμα είναι 0.46 mmol Fe/g.

Πίνακας 4.1 Περιεκτικότητα nZVI στα επιμέρους κοκκομετρικά κλάσματα της ρητίνης

Κοκκομετρικό κλάσμα μm	nZVI	
	mg Fe/g	mmol Fe/g
-1000 +850	26.49	0.47
-850 +700	29.64	0.53
-700+500	27.64	0.49
Μέση τιμή	27.92	0.50
Λειοτριβημένο	25.64	0.46

Προγενέστερες μελέτες που πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλουργίας έδειξαν ότι ο ενσωματωμένος σίδηρος μετά την επεξεργασία με τις φυτικές πολυφαινόλες έχει μετατραπεί σε στοιχειακό (Toli et al., 2016a, b). Εξέταση του υλικού με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με στοιχειακές αναλύσεις EDS έδειξαν ότι ο στοιχειακός νανοσίδηρος βρίσκεται ομοιόμορφα διεσπαρμένος σε όλη τη μάζα του πορώδους σωματιδίου. Στο σχήμα 4.1 δίνεται η μικροφωτογραφία της τομής ενός σφαιριδίου Amberlyst 15 και οι αναλύσεις EDS κατά μήκος μιας διαμέτρου, όπου φαίνεται η ομοιόμορφη κατανομή της περιεκτικότητας του Fe κατά μήκος της διαμέτρου.



(α)

	Atomic%									
Element	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Na K			0.5	0.4	0.5	0.6	0.9	0.3	0.1	0.4
S K	23.4	23.1	22.7	23.0	22.8	23.1	23.0	22.9	22.8	22.8
Fe K	3.3	3.9	4.2	3.7	4.0	3.4	3.3	4.1	4.3	4.1
O	73.4	73.0	72.6	72.9	72.7	72.9	72.8	72.8	72.8	72.7

(β)

Σχήμα 4-1 (α) Τομή σφαιριδίου R-nFe. (β) Αναλύσεις EDS κατά μήκος της διαμέτρου (Toli et al., 2016b).

4.3 Μέρος Δεύτερο . Αναγωγή εξασθενούς χρωμίου σε πειράματα παρτίδας.

Η πρώτη σειρά δοκιμών αναγωγής Cr(VI), πραγματοποιήθηκε σε όλα τα κοκκομετρικά κλάσματα για την αξιολόγηση της αναγωγικής ικανότητας του R-nFe συναρτήσει του μεγέθους των σωματιδίων της ρητίνης. Η πρώτη σειρά πειραμάτων εκτελέστηκε με ποσότητα ρητίνης 20g/L και συγκέντρωση χρωμίου 20mg/L.

Το δεύτερο σέτ δοκιμών επικεντρώθηκε στην κινητική μελέτη του ενός κοκκομετρικού κλάσματος, **388 μm**, και αποτελείται από δύο σειρές πειραμάτων παρτίδας. Τα πειράματα

πραγματοποιήθηκαν σε διαφορετική ποσότητα ρητίνης και σε διαφορετική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου. Στον Πίνακα 4.1 παρουσιάζονται αναλυτικά οι συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων.

Πίνακας 4.2 Πειραματικές συνθήκες λειτουργίας για την αξιολόγηση της αναγωγικής ικανότητας της R-nFe.

<i>Συνθήκες λειτουργίας</i>	
Δοχεία πειραμάτων	Κωνικές φιάλες 500mL
Θερμοκρασία	25 °C
Ανάδευση	200rpm
Όγκος διαλύματος	100 mL
pH διαλύματος	4.5
Χρόνος δειγματοληψίας (λεπτά)	0, 30, 60, 90, 120
<i>Πρώτη Σειρά Πειραμάτων</i>	
Κοκκομετρικά κλάσματα	462.5 μm, 388 μm, 300 μm
Ποσότητα ρητίνης	20g/L
Συγκέντρωση χρωμίου	20mg/L
<i>Δεύτερη σειρά πειραμάτων – Κοκκομετρικό κλάσμα <u>388 μm</u></i>	
Εξεταζόμενες παράμετροι	
Συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου Cr(VI) 5, 10, 20 ppm / 0,10, 0,19, 0,38 mM	
Ποσότητα ρητίνης R-nFe : 20, 40, 60 g/L	

Σε όλα τα διαλύματα που χρησιμοποιήθηκαν στις δοκιμές αναγωγής του Cr(VI) μετρήθηκαν οι τιμές **pH** και **οξειδοαναγωγικού δυναμικού (ORP-Redox)**, τόσο πριν την έναρξη των πειραμάτων κινητικής, όσο και μετά την λήξη τους. Στην εικόνα 4.5 απεικονίζονται τα όργανα μέτρησης ORP-Redox και pH.



Εικόνα 4-5 Όργανα μέτρησης ORP-Redox (αριστερά) και pH (δεξιά).

Τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε κωνικές φιάλες των 500mL, οι οποίες τοποθετήθηκαν εντός επωαστήρα. Ο ρυθμός ανάδευσης τέθηκε στις 200 στροφές ανά λεπτό και η θερμοκρασία στους 25 °C. Δείγματα λήφθηκαν σε χρόνους 30, 60, 90 και 120 λεπτών ανάδευσης. Στη συνέχεια τα δείγματα μετρήθηκαν ως προς την συγκέντρωσή τους σε εξασθενές χρώμιο. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν εις διπλούν.

Η μέτρηση του εξασθενούς χρωμίου στα δείγματα, τα οποία λήφθηκαν κατά την διεξαγωγή των κινητικών πειραμάτων χρωμίου για την αξιολόγηση της αναγωγικής ικανότητας της ρητίνης έγινε με τη μέθοδο USEPA 7196a που περιλαμβάνει την προσθήκη στο προς μέτρηση διάλυμα, διαλύματος diphenylcarbazide και μέτρηση του χρώματος με το φασματοφωτόμετρο υπερύθρου-ορατού Hitachi U-1100. Στην εικόνα 4.5 φαίνονται τα έτοιμα προς ανάλυση δείγματα.



Εικόνα 4-6 Απεικόνιση δειγμάτων προς μέτρηση εξασθενούς χρωμίου, μεταφορά τους σε κυψελίδες και μέτρηση στο φασματοφωτόμετρο UV-Vis σε μήκος κύματος 540nm.

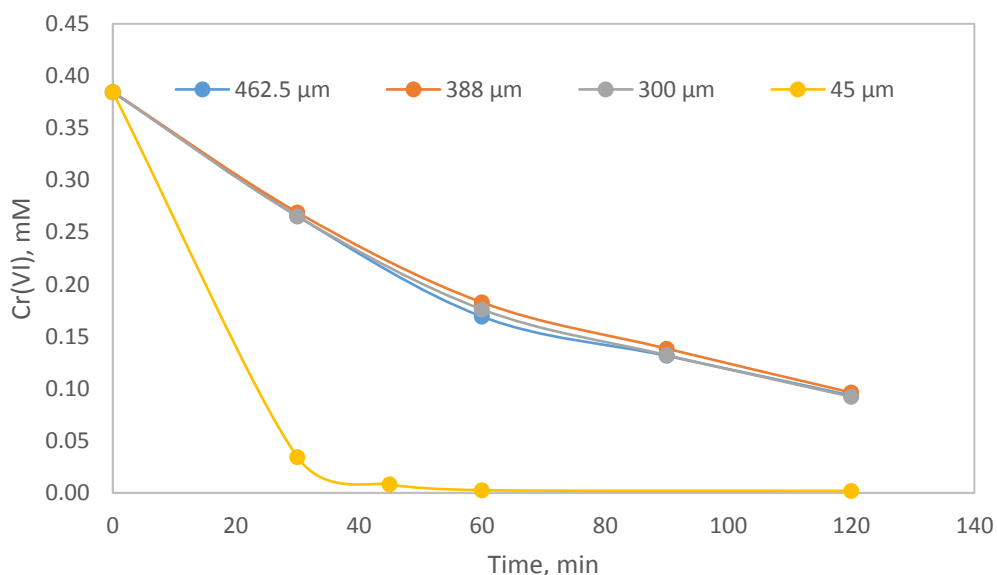
4.4 Αποτελέσματα αναγωγής Cr(VI) – Αξιολόγηση

4.4.1 Σχέση συγκεντρώσεων εξασθενούς χρωμίου συναρτήσει του χρόνου αναγωγής για διάφορα κοκκομετρικά κλάσματα .

Από τις δοκιμές κινητικής που πραγματοποιήθηκαν προέκυψαν τα παρακάτω διαγράμματα.

- Παρατηρείται ταχύτερη αναγωγή του εξασθενούς χρωμίου στην λειοτριβημένη ρητίνη (~45 μm) σε σχέση με τα υπόλοιπα τρία κλάσματα.
- Το εξασθενές χρώμιο στα πειράματα που διενεργήθηκαν με το λειοτριβημένο υλικό (~45 μm) απομακρύνεται από την υδατική φάση σε ποσοστό 91% εντός 30 λεπτών, ενώ στις δοκιμές με τα υπόλοιπα κοκκομετρικά κλάσματα η απομάκρυνση αγγίζει μόλις το 31%.
- Τα κλάσματα +850 - 1000 μm , +700 - 850 μm και +500 - 700 μm παρουσιάζουν όμοιες καμπύλες αναγωγής χρωμίου.

Στις επαναληπτικές δοκιμές υπήρχαν διακυμάνσεις μεταξύ των μετρήσεων, με ποσοστιαία σχετική διαφορά που κυμαινόταν από 0 μέχρι 20%. Εν τούτοις, οι μέσες τιμές των μετρήσεων ήταν σχεδόν ταυτόσημες στα 3 κοκκομετρικά κλάσματα.



Σχήμα 4-2 Συγκέντρωση Cr(VI) σε σχέση με τον χρόνο για διαφορά κοκκομετρικά κλάσματα.

Η μεγάλη διαφορά στην κινητική αναγωγής του Cr(VI) μεταξύ της λειοτριβημένης ρητίνης και των σφαιριδίων ρητίνης, υποδεικνύει ότι στην περίπτωση του λειοτριβημένου υλικού το Cr(VI) «συναντάει» άμεσα τα νανοσωματίδια σιδήρου, χωρίς να παρεμβάλλεται η αντίσταση που οφείλεται στη διάχυση του υλικού μέσα στο πορώδες υλικό. Για τον λόγο αυτό τα αποτελέσματα της αναγωγής με το λειοτριβημένο υλικό χρησιμοποιήθηκαν για να γίνει μία αρχική εκτίμηση της τιμής της ενδογενούς κινητικής σταθεράς.

Αντίστοιχη μεθοδολογία ακολουθήθηκε από τους Gilliland et al. (1971) κατά την μελέτη της χρήσης κατιονικής ρητίνης DOWEX 50W στην όξινη μορφή της για την καταλυτική μετατροπή της σακχαρόζης σε γλυκόζη και φρουκτόζη.

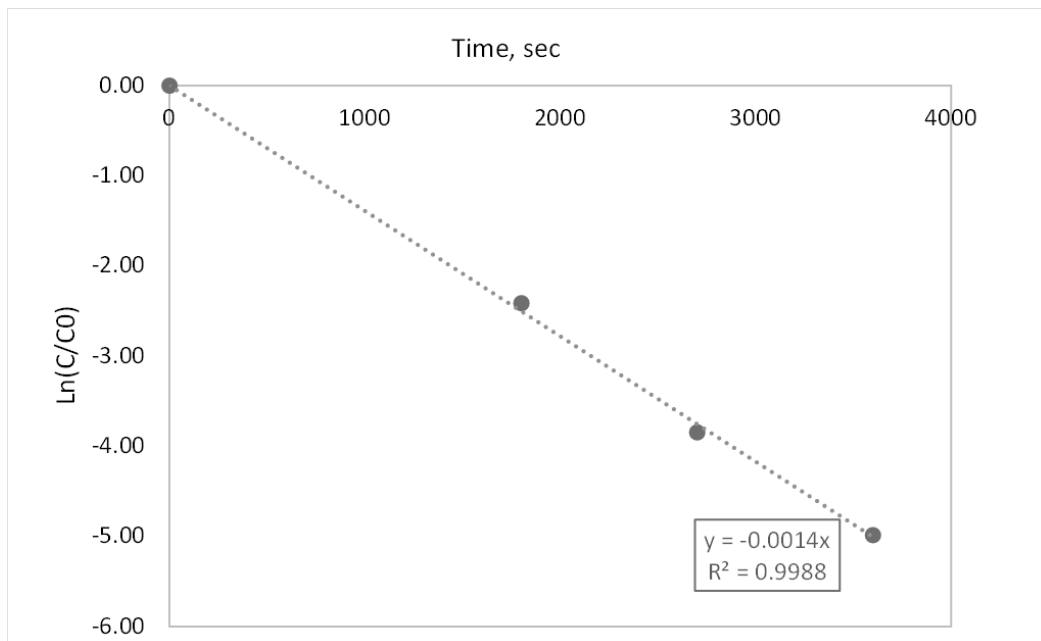
Προγενέστερες μελέτες έχουν δείξει ότι η αναγωγή του χρωμίου με nZVI ακολουθεί κινητική πρώτης τάξης ως προς το Cr(VI) και ως προς το διαθέσιμο nZVI, όπως φαίνεται στην εξίσωση (4.1)

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_2 \cdot C_{BL} \cdot C_A \quad (4.1)$$

Όπου ο δείκτης A αντιστοιχεί στο Cr(VI), ο δείκτης B στο nZVI και ο δείκτης L υποδεικνύει ότι η συγκέντρωση του nZVI εκφράζεται ως προς τον όγκο της υδατικής φάσης. Όταν η ποσότητα του nZVI βρίσκεται σε μεγάλη περίσσεια ως προς την αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), η κατανάλωσή του κατά τη διάρκεια της αντίδρασης μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα, και συνεπώς ο όρος $k_1 = k_2 C_{BL}$ μπορεί να θεωρηθεί σταθερός. Αυτό επιτρέπει την ολοκλήρωση της εξίσωσης (4.1) ως προς το χρόνο.

$$\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = -k_1 \cdot t = -k_2 C_{BL} \cdot t \quad (4.2)$$

Η εξίσωση 4.2 δείχνει ότι εάν τα πειραματικά αποτελέσματα μεταφερθούν σε διάγραμμα με τις τιμές $\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)$ στο άξονα των Y και τις τιμές t στον άξονα των X, τα πειραματικά σημεία πρέπει να βρίσκονται σε μια ευθεία που διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Το αντίστοιχο διάγραμμα με τα πειραματικά δεδομένα της δοκιμής με τη λειοτριβημένη ρητίνη παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.3. Από την ευθεία γραμμικής παρεμβολής υπολογίζεται η τιμή της σταθεράς $k_1 = 1.4 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$. Η ποσότητα του nZVI σε αυτή τη δοκιμή αντιστοιχεί σε $C_{BL} = 9.2 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$. Συνεπώς η σταθερά k_2 είναι ίση με $1.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$.

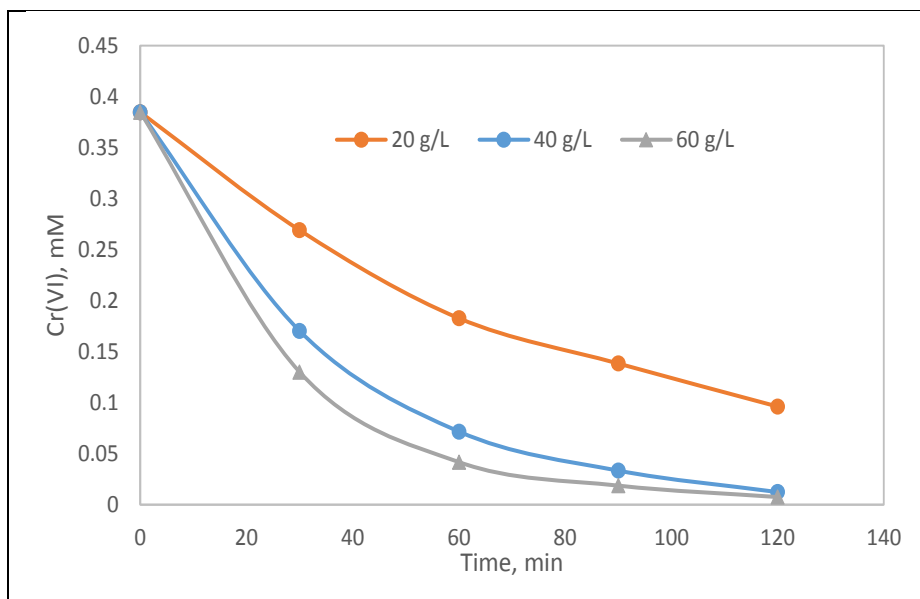


Σχήμα 4-3 Αποτελέσματα της δοκιμής αναγωγής του Cr(VI) με τη λειοτριβημένη ρητίνη σε διάγραμμα $\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right)$ ως προς t και η ευθεία γραμμικής παρεμβολής.

4.4.2 Κινητική μελέτη σε κοκκομετρικό κλάσμα 388 μ m.

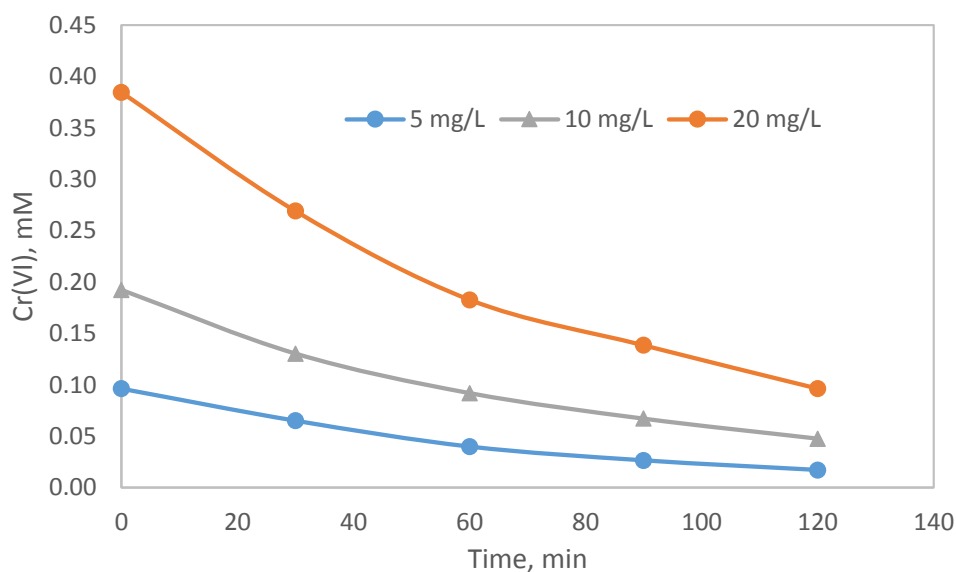
Στην σειρά πειραμάτων με το κοκκομετρικό κλάσμα 388 μ m., που παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.4, παρατηρήθηκαν τα εξής :

- Αύξηση του ρυθμού κατανάλωσης του εξασθενούς χρωμίου, δηλαδή αύξηση του ρυθμού αντίδρασης, κατά την αύξηση της ποσότητας της ρητίνης. Συγκεκριμένα, για τις διαφορετικές ποσότητες της ρητίνης 40 και 60 g/L, ο ρυθμός αντίδρασης είναι μεγαλύτερος από τον ρυθμό που παρατηρήθηκε κατά τα πειράματα των 20 g/L. Η συγκέντρωση του χρωμίου στα πειράματα των 20 g/L βρέθηκε μειωμένη κατά 75%, ενώ στα πειράματα των 40 g/L και 60 g/L υπήρξε μείωση της τάξης του 96.8% και 98%.



Σχήμα 4-4 Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου για για διαφορετικές ποσότητες ρητίνης.

- Τα πειράματα όπου μεταβλήθηκε η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, παρουσιάζονται στο σχήμα 4.5. Εντός 120 λεπτών, για τα πειράματα των 20 mg Cr(VI) / L, η κατά μέσο όρο κατανάλωση χρωμίου ήταν στο 75%, για τα πειράματα των 10 mg Cr(VI) / L βρέθηκε στο 75.3% και για τα πειράματα των 5 mg Cr(VI) / L βρέθηκε ως μέσος όρος το 82.2%.

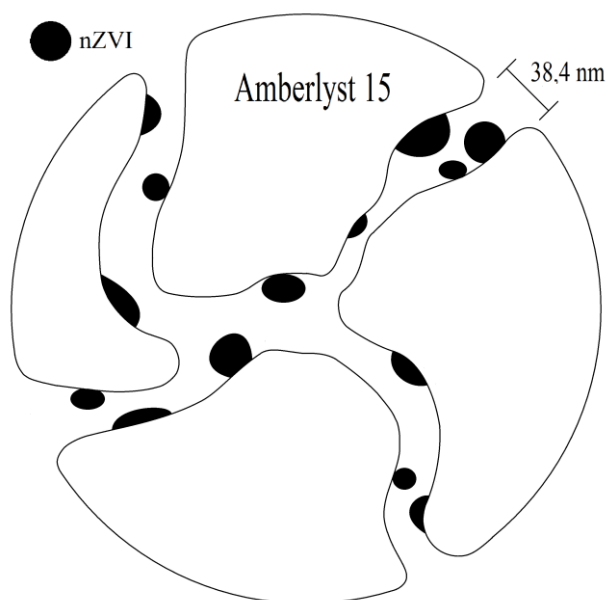


Σχήμα 4-5 Συγκέντρωση Cr(VI) συναρτήσει του χρόνου για διαφορετικές συγκεντρώσεις χρωμίου

Κεφάλαιο 5 : Ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου

Το μαθηματικό μοντέλο, το οποίο διαμορφώθηκε κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής εργασίας, στηρίχθηκε στα μοντέλα που παρουσιάζονται στο κεφάλαιο 3 και αφορούν την περιγραφή των αντιδράσεων ετερογενούς κατάλυσης με διάχυση του αντιδρώντος σε πορώδη καταλύτη. Με κατάλληλη προσαρμογή των υπαρχόντων μοντέλων, λαμβάνεται η βάση του τελικώς εφαρμοζόμενου μοντέλου.

Στην περίπτωση του συστήματος που εξετάζουμε, το διαχεόμενο αντιδρών δεν αντιδρά με ενεργές θέσεις στην εσωτερική επιφάνεια των πόρων αλλά με τα νανοσωματίδια σιδήρου, τα οποία βρίσκονται διεσπαρμένα μέσα στους πόρους. Μία σχηματική αναπαράσταση του περιγραφόμενου συστήματος δίνεται στο σχήμα 5.1.



Σχήμα 5-1 Αναπαράσταση σφαιρικού κόκκου ρητίνης με νανοσωματίδια σιδήρου στο δίκτυο των πόρων.

Το μοντέλο συμπληρώνεται με τις εξισώσεις που περιγράφουν την πρόοδο της αντίδρασης που προκαλεί την κατανάλωση τόσο του αντιδρώντος της ρευστής φάσης A (Cr(VI)), όσο και την κατανάλωση του αντιδρώντος B (nZVI) μέσα στο πορώδες στερεό. Με βάση την πρόοδο της αντίδρασης εκφράζονται τα ισοζύγια μάζας των αντιδρώντων και από τα ισοζύγια μάζας υπολογίζονται, μεταξύ των άλλων, οι μεταβολές της συγκέντρωσης του αντιδρώντος A στο διάλυμα συναρτήσει του χρόνου. Αυτή η συγκέντρωση αποτελεί το μέγεθος που μπορούμε να μετρήσουμε πειραματικά.

Τέλος, το μοντέλο μεταφέρεται στη γλώσσα του λογισμικού Berkeley Madonna, υπό την κατάλληλη μορφή και τα δεδομένα που προκύπτουν αναλύονται και συγκρίνονται με τα πειραματικά αποτελέσματα.

5.1 Σύστημα Εξισώσεων

Το σύστημα το οποίο εξετάζεται ασχολείται με την περιγραφή του συνδυασμού της διάχυσης του χρωμίου εντός ενός πόρου και της χημικής αντίδρασης που πραγματοποιείται εντός αυτού.

Η έκφραση της εξίσωσης (5.1) παρουσιάζει τον παραπάνω συνδυασμό, λαμβάνοντας υπόψη τις παραμέτρους των δύο φαινομένων. Το φαινόμενο της διάχυσης εξαρτάται από την ευκολία διάχυσης του αντιδρώντος εντός του πόρου, την απόσταση της εξωτερικής επιφάνειας του πόρου από το κέντρο της σφαίρας και την συγκέντρωση του αντιδρώντος στον πόρο, κατά την αντίδραση. Το φαινόμενο της χημικής αντίδρασης θεωρείται ότι ακολουθεί κινητική πρώτης τάξεως, όπου ο ρυθμός κατανάλωσης του αντιδρώντος δίνεται από το γινόμενο της σταθεράς της αντίδρασης και της συγκέντρωσης του διαχεόμενου αντιδρώντος.

$$D_e \frac{1}{r_p^2} \frac{\partial}{\partial r_p} \left(r_p^2 \frac{\partial C_A}{\partial r_p} \right) - k_{1p} C_A = \varphi \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (5.1)$$

r_p : ακτινική απόσταση από το κέντρο της σφαίρας (m)

D_e : συντελεστής διάχυσης δια μέσου του πορώδους σωματιδίου (m^2/s)

k_{1p} : η κινητική σταθερά για κινητική αντίδραση πρώτης τάξης, όταν ο ρυθμός εκφράζεται ως προς τον συνολικό όγκο του σωματιδίου (s^{-1})

φ : πορώδες των σωματιδίων κατάλυσης

C_A : η συγκέντρωση ενός αντιδρώντος A

Διαιρώντας την εξίσωση (5.1) με τον συντελεστή διάχυσης D_e και αναπτύσσοντας την παρένθεση του πρώτου μέλους, λαμβάνεται η εξίσωση (5.2).

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial r_p^2} + \frac{2}{r_p} \frac{\partial C_A}{\partial r_p} - \frac{k_{1p}}{D_e} C_A = \frac{\varphi}{D_e} \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (5.2)$$

Η απόσταση dr_p μπορεί να θεωρηθεί αμελητέα σε σχέση με τις αποστάσεις x , r_p και R , εξαλείφοντάς την από την εξίσωση (5.3).

$$x = R - r_p + dr_p = R - r_p \quad (5.3)$$

Αντικαθιστώντας, ως χωρική μεταβλητή, την ακτινική απόσταση r_p , με την απόσταση x , ισχύουν οι παρακάτω ισότητες:

$$\frac{\partial C_A}{\partial r_p} = - \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad (5.4)$$

και

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial r_p^2} = \frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \quad (5.5)$$

Με βάση τις εξισώσεις (5.4) και (5.5), η εξίσωση (5.2) γίνεται:

$$\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} - \frac{2}{R-x} \frac{\partial C_A}{\partial x} - \frac{k_{1p}}{D_e} C_A = \frac{\varphi}{D_e} \frac{\partial C_A}{\partial t} \quad (5.6)$$

Ως συνοριακές συνθήκες θεωρούνται η επιφάνεια του σωματιδίου, όπου $x = 0$, και το κέντρο του, όπου $x = R$. Άρα, για κάθε χρονική στιγμή t , ισχύουν τα παρακάτω:

$$x = 0, \quad C_A = C_{AS}(t)$$

και

$$x = R, \quad \frac{\partial C_A}{\partial x} = 0$$

όπου,

$C_{AS}(t)$: η συγκέντρωση του χρωμίου στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, εντός του διαλύματος

Οι αρχικές συνθήκες των πειραμάτων, για κάθε $x > 0$, είναι οι ακόλουθες:

$$t = 0, \quad C_A = 0$$

Στο σύστημα που εξετάζεται, η χημική αντίδραση δεν εξαρτάται μόνο από το διαχεόμενο αντιδρών A, αλλά εξαρτάται και από την διαθέσιμη ποσότητα του nZVI, δηλαδή του αντιδρώντος B. Προηγούμενες μελέτες έδειξαν ότι η κινητική της αντίδρασης είναι πρώτης τάξης τόσο ως προς το Cr(VI), όσο και ως προς τον nZVI (Toli et al. α,β, 2016).

Συνεπώς, η k_{1p} δεν είναι πραγματική σταθερά, αλλά ενσωματώνει την επίδραση της συγκέντρωσης του nZVI, όπως εκφράζεται από την εξίσωση (5.7):

$$k_{1p} = k_{2p} \cdot C_B \rho_a \quad (5.7)$$

όπου:

k_{2p} : η κινητική σταθερά για μία κινητική αντίδραση δεύτερης τάξης, όταν ο ρυθμός εκφράζεται ως προς τον όγκο του σωματιδίου ($(\text{mol}/\text{m}^3)^{-1} \text{s}^{-1}$)

C_B : συγκέντρωση σιδήρου στην ρητίνη (mol/kg)

ρ_a : φαινόμενη πυκνότητα των σωματιδίων ρητίνης (kg/m^3)

5.2 Αριθμητική επίλυση με πεπερασμένες διαφορές

Η περαιτέρω ανάπτυξη των διαφορικών εξισώσεων του μοντέλου πραγματοποιείται με αριθμητικές μεθόδους. Λαμβάνεται υπόψη ότι τα κύρια μεγέθη μεταβάλλονται τόσο ως προς τον χρόνο όσο ως προς την ακτινική θέση μέσα στα σφαιρικά σωματίδια.

Για διαδοχικούς χρόνους t_j , με βήμα Δt , και για διαδοχικές ακτινικές θέσεις x_i , με βήμα Δx , ισχύουν οι εξισώσεις (5.8) και (5.9).

$$x_i = x_0 + i\Delta x = i\Delta x \quad (5.8)$$

$$t_j = t_0 + j\Delta t = j\Delta t \quad (5.9)$$

Εφαρμόζοντας την μέθοδο της *κεντρικής διαφοράς*, για την πρώτη και την δεύτερη μερική παράγωγο των διαφορικών όρων ως προς x που εμφανίζονται στην εξίσωση (5.6) προκύπτουν οι εξισώσεις (5.10) και (5.11):

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{i,j} = \frac{C_{A_{i+1,j}} - C_{A_{i-1,j}}}{2\Delta x} \quad (5.10)$$

$$\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}\right)_{i,j} = \frac{C_{A_{i+1,j}} - 2C_{A_{i,j}} + C_{A_{i-1,j}}}{\Delta x^2} \quad (5.11)$$

Η μερική παράγωγος του διαφορικού όρου της συγκέντρωσης ως προς τον χρόνο υπολογίζεται άμεσα, μέσω της εξίσωσης (5.12):

$$\left(\frac{\partial C_A}{\partial t}\right)_{i,j} = \frac{D_e}{\varphi} \cdot \left\{ \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}\right)_{i,j} - \frac{2}{R-x} \left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{i,j} - \frac{k_{2p} \cdot C_{B_{i,j}} \cdot \rho_a}{D_e} C_{A_{i,j}} \right\} \quad (5.12)$$

Έχοντας ορίσει τους διαφορικούς όρους, είναι δυνατόν να δοθεί η σχέση μεταξύ της επομένης, χρονικά, συγκέντρωσης χρωμίου $C_{A_{i,j+1}}$ και της υπάρχουσας $C_{A_{i,j}}$ σε μία συγκεκριμένη θέση x_i και σε χρόνο t_j :

$$C_{A,i,j+1} = C_{A,i,j} + \left(\frac{\partial C_A}{\partial t}\right)_{i,j} \cdot \Delta t \quad (5.13)$$

Ο ρυθμός της αντίδρασης $r_{i,j}$ υπολογίζεται για κάθε ακτινική θέση i και για κάθε χρονική στιγμή j , με βάση την εξίσωση (5.14):

$$r_{i,j} = k_{2p} \cdot C_{B,i,j} \cdot \rho_a \cdot C_{A,i,j} \quad (5.14)$$

Ο ρυθμός $r_{i,j}$ εκφράζεται σε mol αντιδρώντος που καταναλώνεται στην μονάδα του χρόνου και στην μονάδα όγκου των σωματιδίων της ρητίνης ($\text{mol} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$). Η στοιχειομετρία της αντίδρασης δείχνει ότι 1mol Cr(VI) ανάγεται από 1mol nZVI. Για το λόγο αυτό, η εξίσωση (5.11) εκφράζει τόσο την κατανάλωση του Cr(VI), όσο και την κατανάλωση του nZVI.

Με βάση την έννοια της «προόδου» μίας αντίδρασης και σε ένα σύστημα σταθερού όγκου, στο οποίο μεταβάλλονται οι συγκεντρώσεις των αντιδρώντων με τον χρόνο, η πρόοδος της αντίδρασης συσχετίζεται με τον ρυθμό κατανάλωσης του A, r_A , με βάση την διαφορική εξίσωση (5.15α):

$$\frac{d\xi}{dt} = \frac{r_A}{\alpha} V \quad (5.15a)$$

όπου α ο στοιχειομετρικός συντελεστής του A στην χημική αντίδραση.

Στην περίπτωση μας το διαφορικό $\frac{d\xi}{dt}$ της προόδου της αντίδρασης μπορεί να υπολογιστεί για κάθε χρονική στιγμή t_j και για κάθε ακτινική θέση x_i και για το σύνολο των σωματιδίων n_B , με βάση την εξίσωση (5.15β):

$$\left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{i,j} = r_{i,j} \cdot dV_i \cdot n_B \quad (5.15\beta)$$

όπου

$r_{i,j}$ ο ρυθμός κατανάλωσης του A στην ακτινική θέση x_i σε χρόνο t_j ($\text{mol}/\text{m}^3/\text{s}$).

dV_i : ο όγκος σφαιρικού κελύφους πάχους Δx σε ακτινική θέση x_i (m^3)

Η πρόοδος της αντίδρασης $\xi_{i,j}$ υπολογίζεται από την εξίσωση (5.15γ):

$$\xi_{i,j+1} = \xi_{i,j} + \left(\frac{d\xi}{dt}\right)_{i,j} \Delta t \quad (5.15\gamma)$$

Ο όγκος ΔV_i μπορεί να εκφραστεί ως συνάρτηση της απόστασης x από την επιφάνεια και της ακτίνας R . Η έκφραση φαίνεται στην εξίσωση (5.16).

$$\Delta V_i = 4\pi(R - x_i)^2 \Delta x \quad (5.16)$$

Το σύνολο των σωματιδίων σιδήρου n_B εξαρτάται από τα αρχικά mol και την αρχική συγκέντρωση σιδήρου στο σύστημα, όπως παρουσιάζεται παρακάτω:

$$n_B = \frac{N_{B0}}{\frac{4}{3}\pi R^3 \rho_a C_{B0}} \quad (5.17)$$

όπου

N_{B0} : αρχικά mol του B στο σύστημα (mol)

Για τα mol σιδήρου στο αρχικό διάλυμα, μπορεί να γίνει άμεση μετατροπή της συγκέντρωσης, πολλαπλασιάζοντάς την επί την μάζα της ρητίνης του συστήματος M_R :

$$N_{B0} = C_{B0} M_R \quad (5.18)$$

Η συγκέντρωση του σιδήρου $C_{B(i,j)}$, στην ακτινική θέση x_i και σε χρόνο t_j , υπολογίζεται με βάση την αρχική συγκέντρωση σιδήρου C_{B0} και την πρόοδο της αντίδρασης $\xi_{i,j}$. Στην γενική περίπτωση χημικής αντίδρασης με στοιχειομετρία $A + bB \rightarrow C$, προκύπτει η εξίσωση (5.19).

$$C_{B(i,j)} = C_{B0} - \frac{b\xi_{i,j}}{n_B \rho_a \Delta V_i} \quad (5.19)$$

Όπως έχει αναφερθεί, στο εξεταζόμενο σύστημα ισχύει ότι $b = 1$.

Η συνολική ποσότητα mol αντιδρώντων που έχουν αντιδράσει σε μία χρονική στιγμή t_j μπορεί να ορισθεί ως η διαφορά των αρχικών mol και των mol την χρονική στιγμή t_j . Η διαφορά εκφράζεται ως το άθροισμα των τιμών της προόδου σε όλες τις ακτινικές θέσεις. Οι στοιχειομετρικοί συντελεστές, που έχουν θεωρηθεί παραπάνω, πολλαπλασιάζονται με την πρόοδο της αντίδρασης, και καθορίζουν τα καταναλωμένα mol κάθε αντιδρώντος.

$$N_{A0} - N_{Aj} = \sum_{i=1}^I \xi_{ij} \quad (5.20)$$

$$N_{B0} - N_{Bj} = b \sum_{i=1}^I \xi_{ij} \quad (5.21)$$

όπου

N_{A0} : αρχικά mol του A στο σύστημα,

N_{Aj} : mol του A στο σύστημα σε χρόνο t_j ,

N_{Bj} : mol του B στο σύστημα σε χρόνο t_j .

Για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης του εξασθενούς χρωμίου στην εξωτερική επιφάνεια του σωματιδίου, γίνεται η υπόθεση ότι δεν υπάρχει αντίσταση κατά την μεταφορά του αντιδρώντος από τον κύριο όγκο του ρευστού προς την εξωτερική επιφάνεια. Συνεπάγεται ότι η συγκέντρωση του A στο διάλυμα δίπλα στην επιφάνεια των σωματιδίων σε κάθε χρονική στιγμή t_j μπορεί να υπολογισθεί από την σχέση (5.22):

$$C_{AS,j} = \frac{N_{Aj} - N_{Apj}}{V_L} \quad (5.22)$$

όπου

V_L : όγκος υδατικού διαλύματος (m^3)

N_{Apj} : η ποσότητα εξασθενούς χρωμίου μέσα στα πορώδη σωματίδια σε όλες τις ακτινικές θέσεις και σε χρόνο t_j (mol)

Τα mol εξασθενούς χρωμίου N_{Apj} εντός του πορώδους των σωματιδίων μπορούν να βρεθούν μέσω του συνόλου των σωματιδίων σιδήρου επί το σύνολο του γινομένου $C_{Aij} * \Delta V_i$:

$$N_{Apj} = n_B \sum_{i=1}^I C_{Aij} \Delta V_i \quad (5.23)$$

Οι αρχικές τιμές των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων και της προόδου της αντίδρασης είναι οι ακόλουθες:

$$t_j = 0, \quad \forall x_i > 0$$

$$C_{A_i,0} = 0$$

$$C_{B_i,0} = C_{B0}$$

$$\xi_{i,0} = 0$$

$$C_{AS,j} = C_{AS,0}$$

όπου

$C_{AS,0}$: η αρχική συγκέντρωση του A στο διάλυμα (mol/m^3) και

C_{B0} : η αρχική συγκέντρωση του B στην ρητίνη (mol/kg)

5.3 Ανάπτυξη του μαθηματικού μοντέλου στο πρόγραμμα Berkeley Madonna

Για την επίλυση του μοντέλου, με συγκεκριμένες αρχικές συνθήκες, πρέπει να γραφτεί ένα σύστημα, στο οποίο να είναι σαφής η διάκριση μεταξύ τόσο των ακτινικών θέσεων x_i , όσο και των χρονικών στιγμών t_j .

Μία πρώτη προσπάθεια επίλυσης του μοντέλου σε περιβάλλον απλών φύλλων εργασίας, τύπου Excel, έδειξε ότι για να επιτευχθεί ακριβής επίλυση των εξισώσεων απαιτείται πολύ μικρό χρονικό βήμα, το οποίο προϋπέθετε την δημιουργία πινάκων με περισσότερες από μισό εκατομμύριο γραμμές επί 39 στήλες, για κάθε σειρά πειραμάτων. Επειδή είναι αδύνατον να γίνουν με αυτόν τον τρόπο οι υπολογισμοί, κρίθηκε απαραίτητη η χρήση λογισμικού επίλυσης διαφορικών συστημάτων.

Το λογισμικό που χρησιμοποιήθηκε είναι το πρόγραμμα Berkeley Madonna 8.3.18. Το πρόγραμμα δέχεται εξισώσεις απλής μαθηματικής και διαφορικής μορφής και δημιουργεί πίνακες και διαγράμματα για τις μεταβλητές που δόθηκαν.

Η επίλυση του συστήματος γίνεται ως προς τον χρόνο, με τις χρονικές στιγμές έναρξης (STARTTIME) και λήξης (STOPTIME) του προγράμματος να δίνονται πριν την επίλυση, σε συνδυασμό με το χρονικό βήμα Δt (DT).

Η σύνταξη του μοντέλου στο πρόγραμμα πραγματοποιείται με την χρήση των συνήθων μαθηματικών τελεστών και εκφράσεων. Το πρόγραμμα αναγνωρίζει την εισαγωγή πολύπλοκων μαθηματικών μορφών, όπως την τετραγωνική ρίζα παράστασης, μονοδιάστατους πίνακες και βασικές λειτουργίες προγραμματισμού.

Επίσης, το σύστημα εκφράζεται σε μορφή εξισώσεων κειμένου, διευκολύνοντας την συγγραφή του μοντέλου. Τα μπλοκ κώδικα του μοντέλου για το πείραμα κοκκομετρίας 387.5 μm , 20 g R-Fe/L και 20 mg Cr(VI)/L δίνονται στις εικόνες 5.1 έως και 5.8.

```
METHOD RK4

STARTTIME = 0
STOPTIME=7200
DT =0.01           {Time in seconds}
DTOUT=10          {Output time interval}
```

Εικόνα 5-1 Δήλωση μεθόδου και χρονικών παραμέτρων του μοντέλου.

Στην εικόνα 5.1 εμφανίζεται η μέθοδος των υπολογισμών που θα ακολουθήσει το πρόγραμμα. Οι μέθοδοι που υποστηρίζει το πρόγραμμα ακολουθούν μαθηματικούς συλλογισμούς επίλυσης διαφορικών συστημάτων. Για την επίλυση του συστήματος χρησιμοποιήθηκε η προκαθορισμένη μέθοδος RK4.

Ως χρόνος έναρξης ορίστηκε η χρονική στιγμή $t=0$ και ως χρόνος λήξης τα 120 min, δηλαδή τα 7200 s. Το βήμα Δt τέθηκε στα 0.01 s και το διάστημα καταχώρισης δεδομένων στους πίνακες επίλυσης στα 10 s.

Στην εικόνα 5.2 φαίνονται οι παράμετροι του μοντέλου και οι τιμές τους. Δεν πραγματοποιείται προσδιορισμός της κάθε σταθεράς από το ίδιο το πρόγραμμα, με αποτέλεσμα οι μονάδες των παραμέτρων να δίνονται με βάση το σύστημα S.I. και ο συμβολισμός τους να διαφέρει από αυτόν που παρουσιάζεται στα κεφάλαια του μαθηματικού μοντέλου. Τα μεγέθη που ορίζονται και ο συμβολισμός τους στο πρόγραμμα φαίνονται στον πίνακα 5.1.

{Constants}
MR=0.02 {kg}
VL=0.001 {m ³ }
CB0=0.51 {mol/kg}
CA0=0.385 {mol/m ³ }
<u>ra</u> =1012 {kg/m ³ }
f=0.319
De=7.46e-10 {m ² /s}
b=1
k2=2.31e-5 {m ³ /mol/s}
R=0.0003875 {m}
MT=R/3* <u>sqrt</u> (k2*CB0* <u>ra</u> /De)
NB0=CB0*MR {mol}
<u>nB</u> =NB0/(4/3*PI*R ³ * <u>ra</u> *CB0)
NA0=CA0*VL {mol}
I=50 {number of DX}
DX=R/I {m}

Εικόνα 5-2 Οι παράμετροι του μαθηματικού μοντέλου και οι τιμές τους για το αντίστοιχο πείραμα.

Για την αποδοτική μορφοποίηση του μοντέλου στο πρόγραμμα χρησιμοποιήθηκαν εκφράσεις δημιουργίας μονοδιάστατων πινάκων για τις περισσότερες μεταβλητές. Αυτό

έγινε ώστε να εκφραστούν όλες οι ακτινικές θέσεις σε μία μόλις εξίσωση, για κάθε μεταβλητή. Επιλέχθηκε ο προσδιορισμός 50 ακτινικών θέσεων, ως βάση του μοντέλου.

Πίνακας 5.1 Οι παράμετροι του μαθηματικού μοντέλου και ο συμβολισμός που τους δόθηκε στο Berkeley Madonna.

Παράμετρος	Επεξήγηση	Συμβολισμός στο Berkeley Madonna	Μονάδες
M_R	Η μάζα της ρητίνης στο σύστημα.	MR	kg
V_L	Ο όγκος του διαλύματος.	VL	m^3
C_{B0}	Η συγκέντρωση σιδήρου εντός της ρητίνης, την χρονική στιγμή $t = 0$.	CB0	mol/kg
C_{AS0}	Η συγκέντρωση χρωμίου στο διάλυμα, την χρονική στιγμή $t = 0$.	CA0	mol/kg
ρ_a	Η φαινόμενη πυκνότητα των σωματιδίων της ρητίνης.	ra	kg/m^3
φ	Ο συντελεστής πορώδους.	f	
D_e	Ο συντελεστής διάχυσης εντός του πορώδους.	De	m^2/s
b	Ο στοιχειομετρικός συντελεστής του σιδήρου.	b	
k_{2p}	Η κινητική σταθερά αντίδρασης δευτέρας τάξης, κατά την έκφραση ως προς τον όγκο των σωματιδίων.	k2	$\left(\frac{mol}{m^3}\right)^{-1} * s^{-1}$
R	Η ακτίνα από το κέντρο του σωματιδίου έως την εξωτερική του επιφάνεια.	R	m
M_T	Το μέτρο του Thiele.	MT	
N_{B0}	Τα αρχικά mol σιδήρου στο σύστημα.	NB0	mol
n_B	Ο αριθμός των σωματιδίων σιδήρου στο σύστημα.	nB	
N_{A0}	Τα αρχικά mol εξασθενούς χρωμίου στο σύστημα.	NA0	mol
i	Ο αριθμός ακτινικών θέσεων x_i .	I	
dx	Η απόσταση μεταξύ των ακτινικών θέσεων x_i .	DX	m

Με την παραπάνω λογική, δημιουργήθηκαν σταθεροί μονοδιάστατοι πίνακες για τις ακτινικές θέσεις x_i και τον όγκο σφαιρικού κελύφους dV_i σε κάθε θέση, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.3. Οι τιμές των δύο παραμέτρων στις θέσεις μηδέν, δηλαδή στα σημεία επί της εξωτερικής επιφάνειας των σωματιδίων, ορίστηκαν ως μηδενικές.


```

{Positions}

x[0]=0
x[1..49]=(i)*DX

{Volume Differential}

DV[0]=0
DV[1..49]=4*PI*DX*(R-x[i])^2

```

Εικόνα 5-3 Σταθεροί πίνακες ακτινικών θέσεων και διαφορικού όγκου για τα σφαιρικά κελύφη.

Η συγκέντρωση του σιδήρου $C_{B,i,j}$ στα σωματίδια της ρητίνης εκφράστηκε ως προς την πρόοδο της αντίδρασης. Ως αποτέλεσμα, ο πίνακας της μεταβλητής εμφανίζεται με την μορφή του πίνακα ακτινικών θέσεων, αλλά, σε αντίθεση με αυτόν, δεν είναι σταθερός για κάθε χρονική στιγμή t_j

Η πρόοδος της αντίδρασης $\xi_{i,j}$, καθορισμένη ως J_{ij} στο Berkeley Madonna, και η συγκέντρωση του χρωμίου $C_{A,i,j}$ ή CA_{ij} , στο πρόγραμμα, ορίζονται ως διαφορικοί όροι και υπολογίζονται σε δύο διαφορετικά μπλοκ κώδικα. Στην εικόνα 5.4 παρουσιάζεται η αρχική τιμή των δύο παραμέτρων, σε χρόνο $t = 0$. Σε επόμενο μπλοκ κώδικα, θα ορισθούν οι διαφορικοί όροι, για κάθε επόμενο χρονικό βήμα Δt .

```

{Conversion Rate}

INIT Jij[0]=0
INIT Jij[1..49]=0

{Concentration of Reactant B}

CBij[0]=0
CBij[1..49]=CB0-b*Jij[i]/(nB*ra*DV[i])

{Concentration of Reactant A}

INIT CAij[0]=CA0
INIT CAij[1..50]=0
INIT CADisplay=CA0

```

Εικόνα 5-4 Εκφράσεις της προόδου αντίδρασης και των συγκεντρώσεων σιδήρου και χρωμίου.

Για τα mol εξασθενούς χρωμίου N_{Apj} εντός του πορώδους των σωματιδίων (N_{Apj} στο πρόγραμμα) και για άλλες θετικές παραμέτρους, λήφθηκε ως μέτρο ασφαλείας η διεξαγωγή ελέγχου μέσω της χρήσης δομών επιλογής. Η επιλογή των τιμών πραγματοποιείται πριν την απόδοσή τους στις μεταβλητές και την καταχώρισή τους σε πίνακες, όπως δείχνει η εικόνα 5.5.

Στην εικόνα 5.6 παρουσιάζεται η δήλωση του πίνακα για τον ρυθμό της αντίδρασης, η οποία ακολουθεί την έκφραση της εξίσωσης (5.14) και προσδιορίζεται μέσω τόσο των σταθερών τιμών k_{2p} και r_a , όσο και των μεταβαλλόμενων συγκεντρώσεων των αντιδρώντων.

```

{Moles of reactant A}

NAPij[0]=0
NAPij[1..49]=IF (nB*f*CAij[i]*DV[i])>0 THEN (nB*f*CAij[i]*DV[i])
ELSE 0

```

Εικόνα 5-5 Ορισμός πίνακα για τα mol εξασθενούς χρωμίου N_{Apj} εντός του πορώδους των σωματιδίων. Χρησιμοποιείται η έκφραση υπό όρων συνθήκης (IF-THEN-ELSE).

```

{Rate of Reaction}

rij[0]=0
rij[1..49]=k2*ra*CBij[i]*CAij[i]

```

Εικόνα 5-6 Δημιουργία μονοδιάστατου πίνακα για τον ρυθμό αντίδρασης ανά ακτινική θέση.

Οι μερικές παράγωγοι της συγκέντρωσης χρωμίου στο σύστημα και ανά ακτινική θέση $\left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{i,j}$ και $\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}\right)_{i,j}$, όπως και η αντίστοιχη μερική παράγωγος ως προς τον χρόνο C , δηλώνονται σε μονοδιάστατους πίνακες. Οι μερικές παράγωγοι εκφράζονται με τους αντίστοιχους περιορισμούς των δομών επιλογής. Ο συμβολισμός των παραγώγων, εντός του Berkeley Madonna, είναι ο ακόλουθος:

- $\left(\frac{\partial C_A}{\partial x}\right)_{i,j} = CAX$
- $\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}\right)_{i,j} = CAXX$
- $\left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2}\right)_{i,j} = CAT$

Οι αρχικοί όροι της προόδου αντίδρασης και της συγκέντρωσης χρωμίου μεταβάλλονται, σύμφωνα με τις αντίστοιχες εξισώσεις, όπως φαίνεται στην εικόνα 5.7. Για την εύρεση της συγκέντρωσης $C_{A,i,j}$ υπολογίζεται η διαφορά των υπαρχόντων mol εξασθενούς χρωμίου με το άθροισμα των mol που βρίσκονται εντός των σωματιδίων και την πρόοδο της αντίδρασης, σε όλες τις θέσεις. Στη συνέχεια, η διαφορά διαιρείται με τον όγκο του διαλύματος. Η πρόοδος της αντίδρασης $\xi_{i,j}$, στο επόμενο βήμα, θα είναι ίση με την υπάρχουσα τιμή, στην οποία προστίθεται μία μεταβαλλόμενη τιμή του ρυθμού αντίδρασης.

```
{Partial Derivatives of CA (x,x^2,t)}

CAX[0]=0
CAX[1..49]=IF ((CAij[i+1]-CAij[i-1])/(2*DX))>0 THEN CAX[i-1] ELSE
              ((CAij[i+1]-CAij[i-1])/(2*DX))

CAXX[0]=0
CAXX[1..49]=IF ((CAij[i+1]-2*CAij[i]+CAij[i-1])/DX^2)<0 THEN
              CAXX[i-1] ELSE ((CAij[i+1]-2*CAij[i]+CAij[i-1])/DX^2)

CAT[0]=0
CAT[1..49]=De/f*(CAXX[i]-2/(R-x[i])*CAX[i]-rij[i]/De)
```

Εικόνα 5-7 Οι μερικές παράγωγοι του συστήματος, με βάση τις εξισώσεις 5.2-3, 5.2-4 και 5.2-5.

Τέλος, ορίζονται μεταβλητές για την διαχείριση των επομένων όρων συγκεντρώσεων (CACalc) και την εύκολη μεταχείριση του διαγράμματος συγκέντρωσης χρωμίου, εντός του προγράμματος (CADisplay).

{Concentration of Reactant A}

```
CACalc[1..49]=CAij[i]+CAT[i]*DT  
NEXT CAij[0]=(NA0-ARRAYSUM(NAPij[*])-ARRAYSUM(Jij[*]))/VL  
NEXT CAij[1..49]=IF (CACalc[i]>0 THEN (IF (CACalc[i]>CAij[i-1]  
    THEN CAij[i-1] ELSE (CACalc[i])) ELSE 0  
NEXT CAij[50]=CAij[49]  
NEXT CADisplay=CAij[0]
```

{Next Conversion Rate}

```
NEXT Jij[1..49]=Jij[i]+DT*Dv[i]*nB*rij[i]
```

Εικόνα 5-8 Οι διαφορικοί όροι της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου και της προόδου της αντίδρασης. Παραθέτονται και μεταβλητές διαχείρισης διαγραμμάτων.

Κεφάλαιο 6 : Αποτελέσματα επίλυσης του μαθηματικού μοντέλου

6.1 Γνωστές και άγνωστες παράμετροι του μοντέλου

Στο Πίνακα 6.1 συνοψίζονται οι κύριες γνωστές παράμετροι του μοντέλου. Σχετίζονται με τις συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων και τις ιδιότητες της ρητίνης. Όλα τα άλλα μεγέθη εκτός από τον συντελεστή διάχυσης, D_e , και την κινητική σταθερά, k_{2p} , μπορούν να υπολογιστούν με βάση αυτό το σύνολο των παραμέτρων.

Πίνακας 6.1 Γνωστές παράμετροι του μοντέλου

Παράμετρος	Μονάδες	Τιμή
M_R	kg	0.02, 0.04, 0.06
V_L	m ³	0.001
C_{B0}	mol/kg	0.51
C_{A0}	mol/m ³	0.385, 0.192, 0.096
ρ_a	kg/m ³	1012
φ		0.319
b		1
R	m	0.0003, 0.003875, 0.004625

Για να καθοριστεί ένα εύρος ρεαλιστικών τιμών για τις δύο άγνωστες παραμέτρους, έγιναν μια σειρά από παραδοχές και υπολογισμούς οι οποίοι παρουσιάζονται στην συνέχεια.

Προσέγγιση των τιμών της ενδογενούς κινητικής σταθεράς, k_{2p}

Για την ενδογενή κινητική σταθερά (intrinsic constant) θεωρήθηκε ότι μια αρχική προσέγγιση της πιθανής τιμής της δίνουν τα αποτελέσματα της δοκιμής με την λειοτριβημένη ρητίνη. Στην δοκιμή αυτή προσδιορίστηκε η τιμή $k_2 = 1.5 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$. Κατά τον προσδιορισμό των τιμών της k_{2p} με προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα, η αναζήτηση των βέλτιστων τιμών έγινε στο εύρος $1.5 \cdot 10^{-5}$ έως $1.5 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3$.

Προσέγγιση των τιμών του συντελεστή διάχυσης, D_e

Η τιμή του συντελεστή διάχυσης ενός συστατικού A σε ένα πορώδες μέσο μπορεί να υπολογιστεί προσεγγιστικά με βάση την εξίσωση 6-1 (Fogler, 2006).

$$D_e = \frac{D_{AB}\varphi\sigma_c}{\tilde{\tau}} \quad (6-1)$$

όπου D_{AB} είναι ο συντελεστής διάχυσης του A στο ελεύθερο ρευστό B (στην περίπτωση μας το νερό), φ το πορώδες, σ_c ένας αδιάστατος συντελεστής στένωσης και $\tilde{\tau}$ ένας

συντελεστής δαιδαλώδους. Όταν δεν υπάρχουν ειδικά δεδομένα χρησιμοποιούνται οι τιμές 0.8 για το σ_c και 3 για το $\tilde{\tau}$. Για τον συντελεστή διάχυσης του Cr(VI) στο νερό, D_{AB} , χρησιμοποιήθηκε η τιμή $1.27 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (Li et al., 2007). Ο συντελεστής διάχυσης στο πορώδες μέσω D_e υπολογίζεται ίσος με $1.08 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Προσέγγιση των τιμών του μέτρου Thiele, M_T

Όπως αναφέρεται στο κεφάλαιο 3, στο σύστημα “διάχυση σε πορώδες μέσω με χημική αντίδραση” η σχέση μεταξύ χημικής αντίδρασης και διάχυσης περιγράφεται από το μέτρο Thiele.

$$M_T = \frac{R}{3} \sqrt{\frac{k_{1p}}{D_e}} \quad (6-2)$$

Όταν το M_T είναι μικρό, π.χ. $M_T < 0.4$, η διάχυση δεν δημιουργεί σημαντική αντίσταση στην όλη διεργασία. Στην περίπτωση αυτή το μέγεθος των κόκκων του πορώδους υλικού δεν επηρεάζει την κινητική της δράσης (βλ. εξ. 3.22).

Αντίθετα όταν το M_T είναι μεγάλο, δηλαδή $M_T > 4$, η διάχυση επηρεάζει σημαντικά την κινητική. Στην περιοχή αυτή η παρατηρούμενη ταχύτητα της αντίδρασης είναι αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους των κόκκων (βλ. εξ. 3.23).

Τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικά μεγέθη κόκκων υποδεικνύουν ότι στο σύστημα που μελετάμε το μέγεθος των κόκκων της ρητίνης έχει σχεδόν αμελητέα επίδραση. Για τον λόγο αυτό θεωρήθηκε ότι οι τιμές του μέτρου Thiele πρέπει να είναι σχετικά μικρές, δηλαδή $M_T > 1$.

6.2 Προσδιορισμός παραμέτρων k_{2p} και M_T με προσαρμογή στα δεδομένα της δοκιμής με $R=462.5 \mu\text{m}$

Οι τιμές των k_{2p} και M_T προσδιορίστηκαν αρχικά με προσαρμογή των υπολογισμών του μοντέλου στα πειραματικά αποτελέσματα της δοκιμής, που πραγματοποιήθηκε με το μεγαλύτερο μέγεθος κόκκων, δηλαδή $R=462.5 \mu\text{m}$. Προτιμήθηκε η προσαρμογή να πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους k_{2p} και M_T , αντί των k_{2p} και D_e , για να είναι βέβαιο ότι ικανοποιείται ο περιορισμός των χαμηλών τιμών του M_T , όπως υποδεικνύουν τα αποτελέσματα με τα διαφορετικά μεγέθη κόκκων. Έτσι η αρχική επίλυση πραγματοποιήθηκε με ταυτόχρονη αναζήτηση των βέλτιστων τιμών για τις παραμέτρους k_{2p} και M_T , μέσα στο εύρος τιμών:

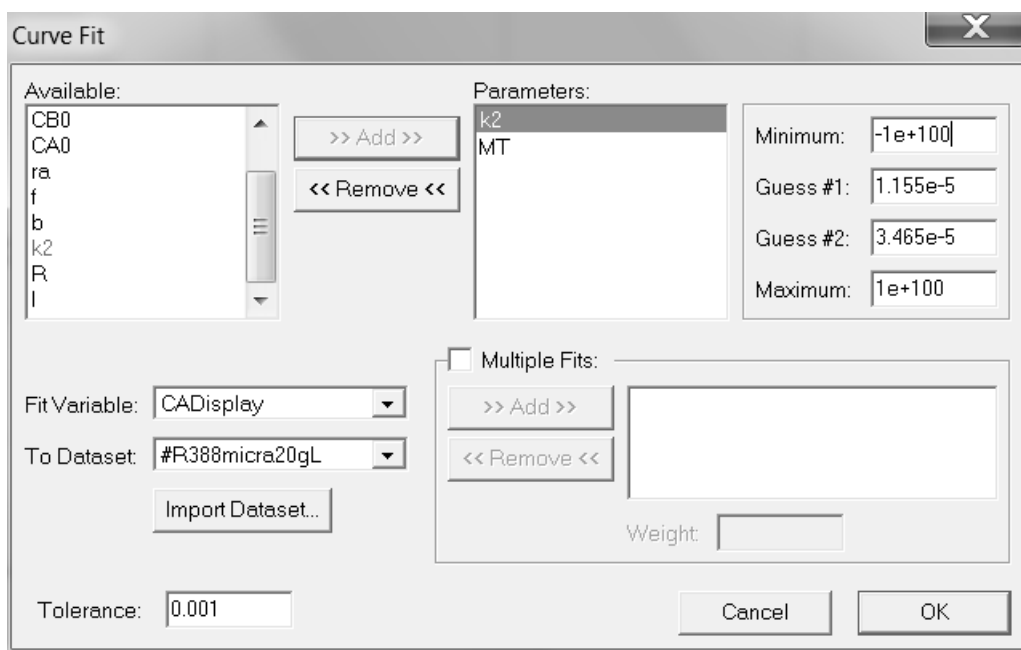
$$\begin{aligned} 0.1 < M_T < 1 \\ 1.5 \cdot 10^{-5} < k_{2p} < 1.5 \cdot 10^{-3} \end{aligned}$$

Η επίλυση του μοντέλου με το πρόγραμμα Berkeley Madonna, οδήγησε στην δημιουργία πινάκων δεδομένων των διαφορών μεταβλητών που ορίστηκαν. Όμως, οι οριζόμενες τιμές της κινητικής σταθεράς k_{2p} και του συντελεστή διάχυσης De έχουν επιλεγθεί με βάση τους υπολογισμούς των πειραμάτων της λειοτριβημένης ρητίνης. Άρα, είναι απαραίτητη η προσαρμογή των δύο παραμέτρων σε κάθε σειρά πειραμάτων. Η προσαρμογή πραγματοποιείται σε δύο στάδια.

Το πρώτο στάδιο είναι η εύρεση του συντελεστή διάχυσης De , μέσω του μέτρου του Thiele. Αυτό το στάδιο πραγματοποιείται μόνο μία φορά και η αποδιδόμενη τιμή θεωρείται ως παράμετρος όλων των μετέπειτα επιλύσεων.

Σε μία πρώτη έκδοση του μοντέλου αγνοήθηκε ο συντελεστής διάχυσης De ως παράμετρος και χρησιμοποιήθηκε, αντί αυτού, το μέτρο του Thiele.

Η υπολογιζόμενη καμπύλη της συγκέντρωσης χρωμίου στο διάλυμα (CADisplay) προσαρμόστηκε στην αντίστοιχη καμπύλη των πειραματικών δεδομένων. Για την προσαρμογή της καμπύλης χρησιμοποιήθηκε η λειτουργία Curve Fit του Berkeley Madonna. Το παράθυρο της λειτουργίας φαίνεται στην εικόνα 6.1.



Εικόνα 6-1 Η λειτουργία προσαρμογής καμπύλης (Curve Fit) του προγράμματος Berkeley Madonna.

Το κριτήριο βελτιστοποίησης ήταν η ελαχιστοποίηση των ριζών μέσης τετραγωνικής απόκλισης. Το μέγεθος αυτό αντιστοιχεί στη διαφορά μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των αντιστοίχων υπολογιζόμενων τιμών του μοντέλου. Για τις χρονικές στιγμές στις οποίες δεν υπάρχουν πειραματικά δεδομένα το λογισμικό προσεγγίζει τιμές με γραμμική παρεμβολή μεταξύ των διαθέσιμων μετρήσεων. Σημειώνεται ότι το μέγεθος RMSE έχει μονάδες συγκέντρωσης.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{j} \sum_{1}^j (C_{AS,j,calc} - C_{A,j,exp})^2} \quad (6.3)$$

Η κατάληξη της λειτουργίας του προγράμματος είχε ως αποτέλεσμα τον υπολογισμό των τιμών $M_T = 0.639$ και $k_{2p} = 2.48 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Με βάση αυτές τις τιμές υπολογίστηκε ο συντελεστής διάχυσης $De = 7.46e - 10 \text{ m}^2/\text{s}$. Το κριτήριο βελτιστοποίησης είχε την τιμή $0.00584 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$.

Η τιμή της σταθεράς k_{2p} , που υπολογίστηκε από την επίλυση του μοντέλου, είναι ε΄ξι φορές μικρότερη σε σύγκριση με αυτήν που είχε προσδιορισθεί με το πείραμα της λειοτριβημένης ρητίνης. Αυτό υποδεικνύει ότι ο nZVI που έχει ενσωματωθεί στο πορώδες της ρητίνης είναι λιγότερο ενεργός σε σύγκριση με αυτόν που έχει προσδεθεί πάνω στην λειοτριβημένη ρητίνη, πιθανώς λόγω μερικής έμφραξης των πόρων.

Η τιμή του De είναι υψηλότερη από αυτή που προσδιορίζεται μέσω της εξίσωσης (6-1) αλλά μπορεί να θεωρηθεί ως αποδεκτή δεδομένου ότι είναι χαμηλότερη σε σύγκριση με τον συντελεστή διάχυσης του χρωμίου στο νερό.

Στο δεύτερο στάδιο, χρησιμοποιείται η μεταβλητή De αντί του μέτρου M_T , για την προσαρμογή της καμπύλης C_{AS} στα πειραματικά δεδομένα. Η διαδικασία παραμένει ίδια, με τις τιμές της σταθεράς k_{2p} να μεταβάλλονται ανά σειρά πειραμάτων. Στον πίνακα 6.1 δίνονται οι τιμές k_{2p} μετά την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων στο μαθηματικό μοντέλο και οι ρίζες μέσης τετραγωνικής απόκλισης, ανά σειρά πειραμάτων.

6.3 Επίλυση του μοντέλου με χρήση σταθερών τιμών των παραμέτρων k_{2p} και De στις συνθήκες εκτέλεσης των άλλων εργαστηριακών δοκιμών

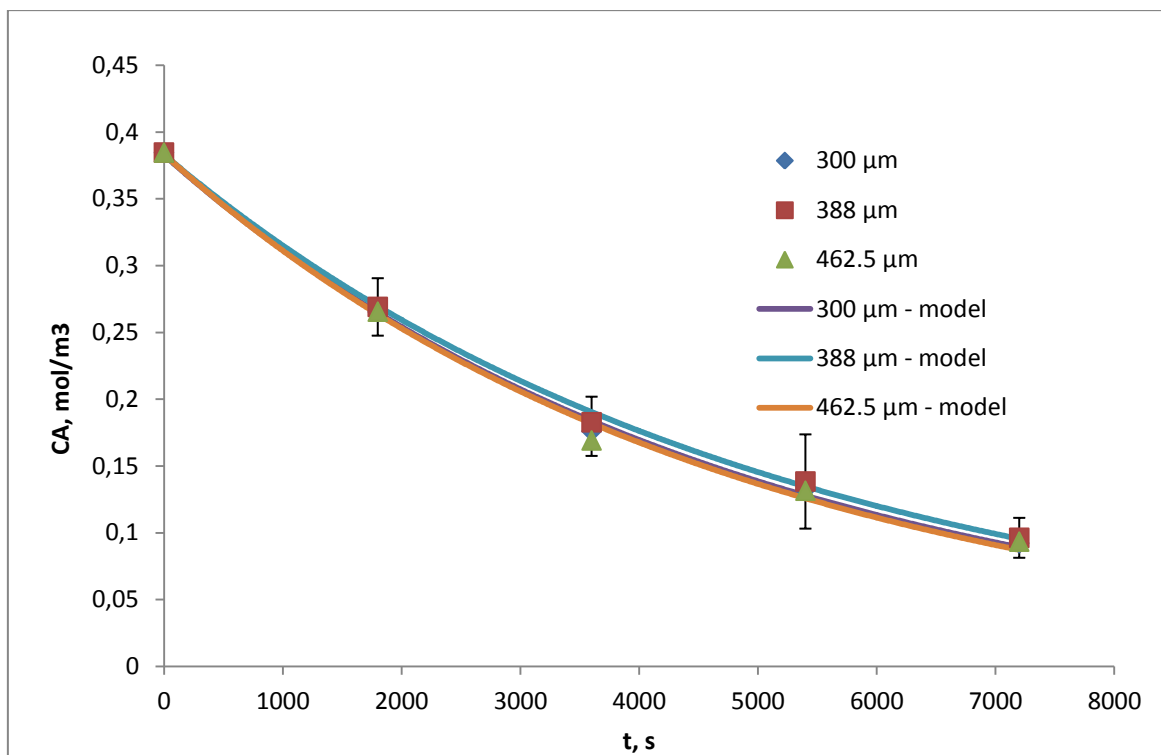
Για την αξιολόγηση της αξιοπιστίας του μοντέλου, καθώς και των τιμών των δύο παραμέτρων k_{2p} και De που προσδιορίστηκαν στο προηγούμενο στάδιο, έγιναν διαδοχικές επιλύσεις του μοντέλου, λαμβάνοντας υπόψη τις συνθήκες εκτέλεσης όλων των άλλων εργαστηριακών δοκιμών και διατηρώντας σταθερές τις τιμές των παραμέτρων k_{2p} και De .

Οι υπολογιζόμενες καμπύλες, σε σύγκριση με τα πειραματικά δεδομένα, παρουσιάζονται στα σχήματα 6.1, 6.2 και 6.3 για τα πειράματα που πραγματοποιήθηκαν για διαφορετικό μέγεθος κόκκων, διαφορετική δόση ρητίνης και διαφορετική αρχική συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου, αντίστοιχα.

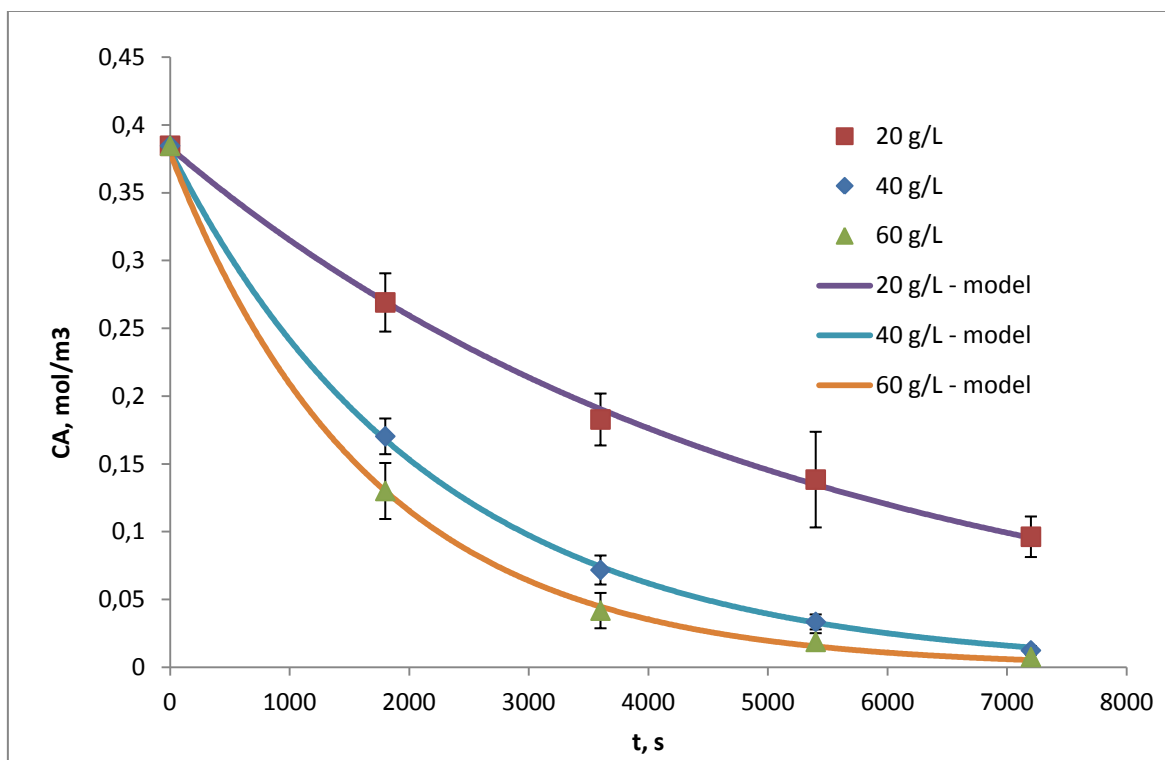
Είναι φανερό ότι επιτυγχάνεται πολύ ικανοποιητική περιγραφή των πειραματικών δεδομένων. Στον πίνακα 6.2 παρουσιάζεται και το υπολογιζόμενο σφάλμα (RMSE). Στην τελευταία στήλη του πίνακα, το σφάλμα RMSE συγκρίνεται με τις πειραματικές τιμές των συγκεντρώσεων. Χρησιμοποιήθηκε το $\frac{1}{2}$ της αρχικής συγκέντρωσης κάθε πειράματος, για να ληφθεί υπόψη η μείωση της συγκέντρωσης στη διάρκεια του χρόνου. Όπως φαίνεται στον πίνακα, το σφάλμα κυμαίνεται από 0,76% έως 2,14% σε σύγκριση με τις πειραματικές τιμές.

Πίνακας 6.2 Ρίζες μέσης τετραγωνικής απόκλισης (Root Mean Square error - RMSE) μεταξύ των αποτελεσμάτων του μοντέλου και των πειραματικών δεδομένων, χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους $k_{2p}=2.48 \cdot 10^{-5}$ ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) και $D_e=7.46 \cdot 10^{-10}$ (m^2/s).

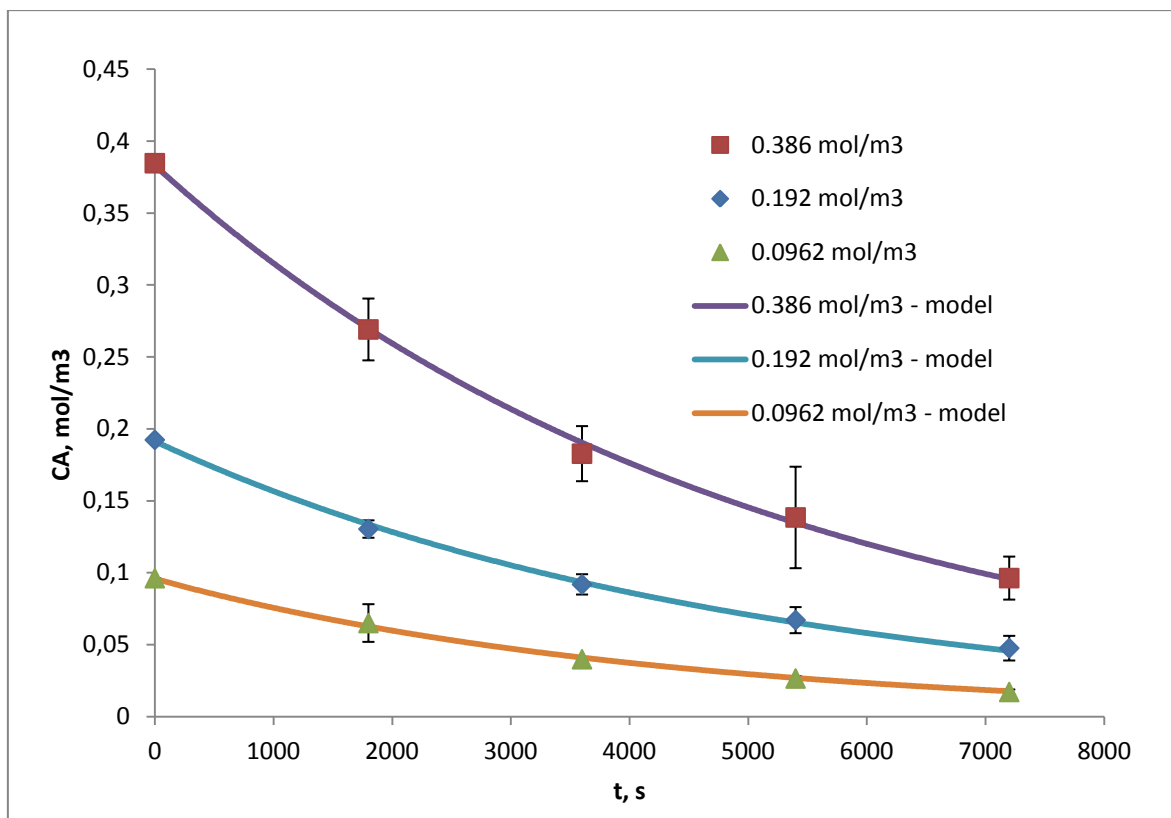
Parameters			RMSE* ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\frac{RMSE}{\frac{C_{A0}}{2}}$ %
Μέγεθος κόκκων (μm)	Δόση Ρητίνης (g R/L)	Αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)		
300	20	0.385	0.01028	1.34%
388	20	0.385	0.00862	1.12%
462.5	20	0.385	0.00584	0.76%
388	20	0.0962	0.00353	1.83%
388	20	0.192	0.00336	0.88%
388	40	0.385	0.00882	1.15%
388	60	0.385	0.01644	2.14%



Σχήμα 6-1. Σύγκριση πειραματικών τιμών με τους υπολογισμούς του μοντέλου στα πειράματα με διαφορετικό μέγεθος κόκκων ρητίνης. Επίλυση με σταθερές τιμές παραμέτρων D_e και k_{2p}



Σχήμα 6-2 Σύγκριση πειραματικών τιμών με τους υπολογισμούς του μοντέλου στα πειράματα με διαφορετική ποσότητα ρητίνης. Επίλυση με σταθερές τιμές παραμέτρων D_e και k_{2p} .



Σχήμα 6-3 Σύγκριση πειραματικών τιμών με τους υπολογισμούς του μοντέλου στα πειράματα με διαφορετική αρχική συγκέντρωση χρωμίου. Επίλυση με σταθερές τιμές παραμέτρων D_e και k_{2p}

6.4 Επίλυση του μοντέλου με σταθερή τιμή De και προσαρμογή της παραμέτρου k_{2p} στα πειραματικά δεδομένα των εργαστηριακών δοκιμών

Ένας επόμενος κύκλος επίλυσης του μοντέλου πραγματοποιήθηκε και προσαρμογή της παραμέτρου k_{2p} στα πειραματικά δεδομένα των εργαστηριακών δοκιμών. Οι τιμές των παραμέτρων και οι τιμές σφάλματος που προέκυψαν κατά την σειρά αυτή παρουσιάζονται στον πίνακα 6.2.

Βλέπουμε ότι οι τιμές της κινητικής σταθεράς που υπολογίσθηκαν με βάση τον αλγόριθμο βελτιστοποίησης κυμαίνονται από 2.1 έως $2.84 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Η μέση τιμή είναι $2.46 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ και η τυπική απόκλιση $0.24 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Το σφάλμα της βέλτιστης προσαρμογής είναι όπως αναμένεται χαμηλότερο και κυμαίνεται σε ποσοστά από 0.44% μέχρι 1.82%.

Πίνακας 6.2 Αποτελέσματα επιλύσεων του μοντέλου με σταθερή τιμή De και προσαρμογή της παραμέτρου k_{2p} στα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών.

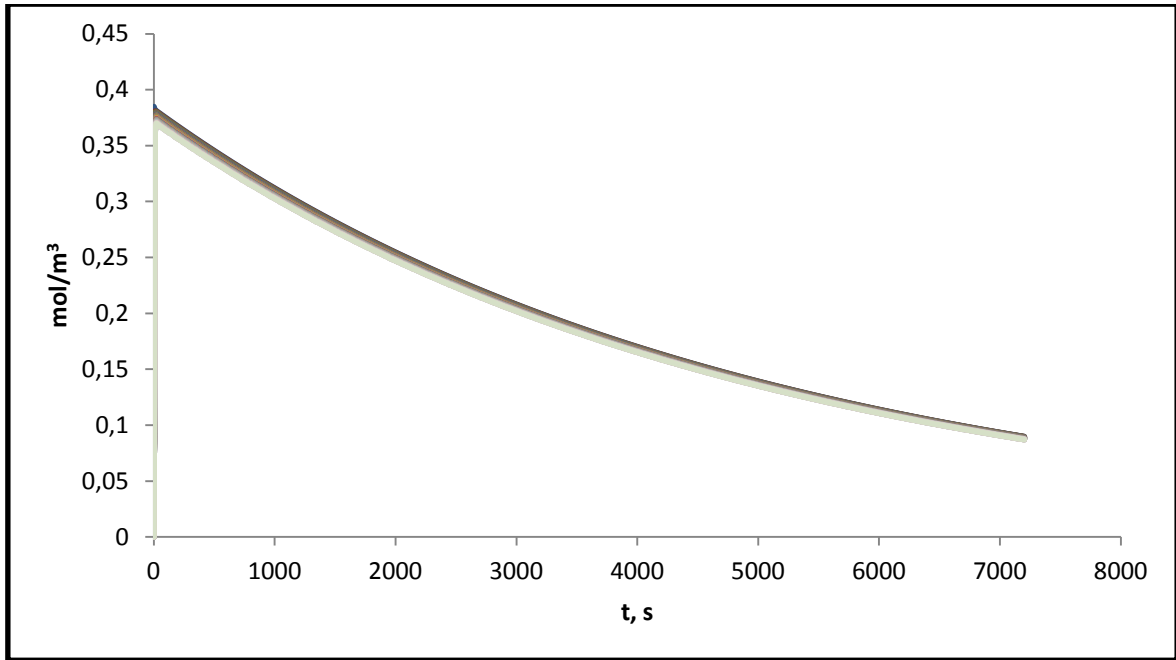
Parameters			Fitted $k_{2p} \times 10^5$ ($\text{mol}^{-1}\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) and constant $De = 0.746 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$		
Μέγεθος κόκκων (μm)	Δόση Ρητίνης (g R/L)	Αρχική συγκέντρωση Cr(VI) ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	Κινητική σταθερά k_2	RMSE ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	$\frac{RMSE}{\frac{C_{A0}}{2}}$
300	20	0.385	2.11	0.00425	0.55%
388	20	0.385	2.31	0.00352	0.46%
462.5	20	0.385	2.48	0.00598	0.78%
388	20	0.0962	2.84	0.00162	0.84%
388	20	0.192	2.35	0.00168	0.44%
388	40	0.385	2.76	0.0089	1.16%
388	60	0.385	2.36	0.0140	1.82%

6.5 Διερεύνηση της συμπεριφοράς άλλων κρίσιμων μεταβλητών του συστήματος

Η επιβεβαίωση της αξιοπιστίας του μαθηματικού μοντέλου με βάση τις συγκρίσεις υπολογιζόμενων και πειραματικών τιμών επιτρέπει την διερεύνηση της συμπεριφοράς άλλων κρίσιμων μεταβλητών του μοντέλου με σχετική ασφάλεια. Η ανάλυση αυτών των δεδομένων βοηθά στην καλύτερη κατανόηση του συστήματος.

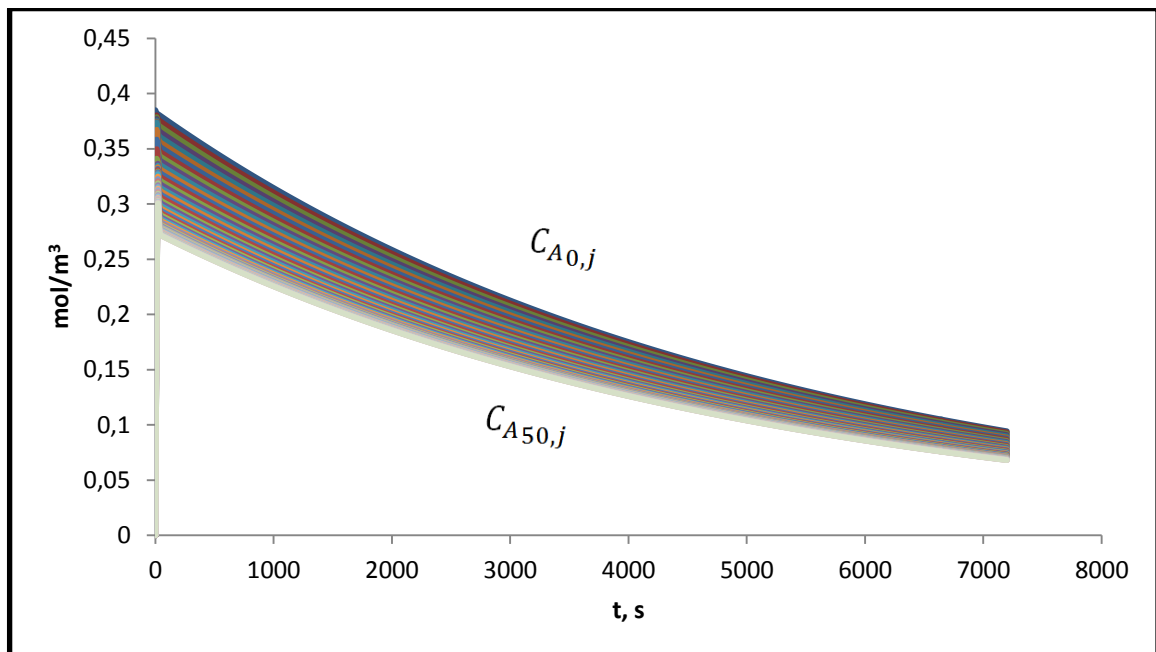
Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η διερεύνηση της εξέλιξης των συγκεντρώσεων του Cr(VI) στις διάφορες ακτινικές θέσεις των κόκκων της ρητίνης, στις διαφορετικές συνθήκες διεξαγωγής των πειραμάτων. Στα διαγράμματα των σχημάτων 6.4, 6.5 και 6.6 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα για τα διαφορετικά μεγέθη κόκκων, και στα σχήματα 6.7 και 6.8 για δύο διαφορετικές ποσότητες ρητίνης.

Όπως φαίνεται στο σχήμα 6.4, στην περίπτωση των σωματιδίων ακτίνας $R=300\mu\text{m}$, η συγκέντρωση του Cr(VI) είναι ίδια σε όλες τις ακτινικές θέσεις και σε κάθε χρονική στιγμή. Αυτό υποδεικνύει πως το εξασθενές χρώμιο μεταφέρεται ταχέως εντός των πόρων, δημιουργώντας μία κατάσταση ομογενής συγκέντρωσης εντός του όγκου του σωματιδίου.

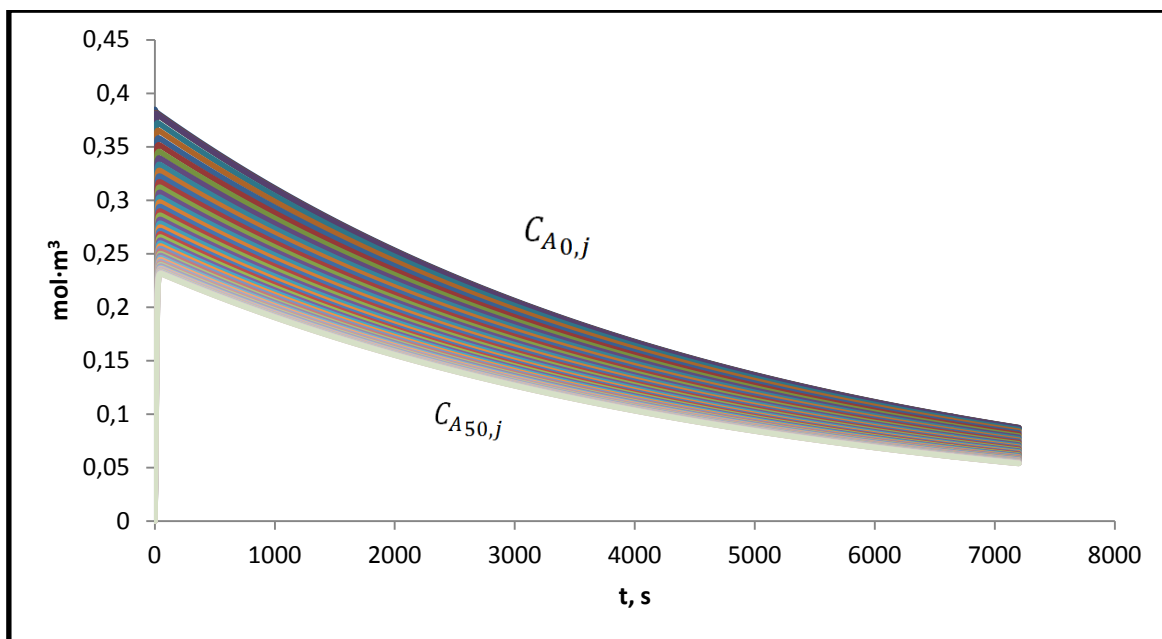


Σχήμα 6-4 Η εξέλιξη της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου ανά ακτινική θέση, κατά τα πειράματα με ακτίνα σωματιδίων 300μm. Οι ακτινικές θέσεις παρουσιάζονται σε φθίνουσα σειρά, κατά τον κατακόρυφο άξονα.

Στην περίπτωση των μεγαλύτερων σωματιδίων (σχήματα 6.5 και 6.6), η συγκέντρωση χρωμίου είναι μεγαλύτερη στην επιφάνεια και μειώνεται συνεχώς προς το κέντρο του σωματιδίου. Αυτό υποδεικνύει ότι η διάχυση αρχίζει να επηρεάζει την κινητική.



Σχήμα 6-5 Η εξέλιξη της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου ανά ακτινική θέση, κατά τα πειράματα με ακτίνα σωματιδίων 387,5μm σε δόση ρητίνης των 20 g/L.

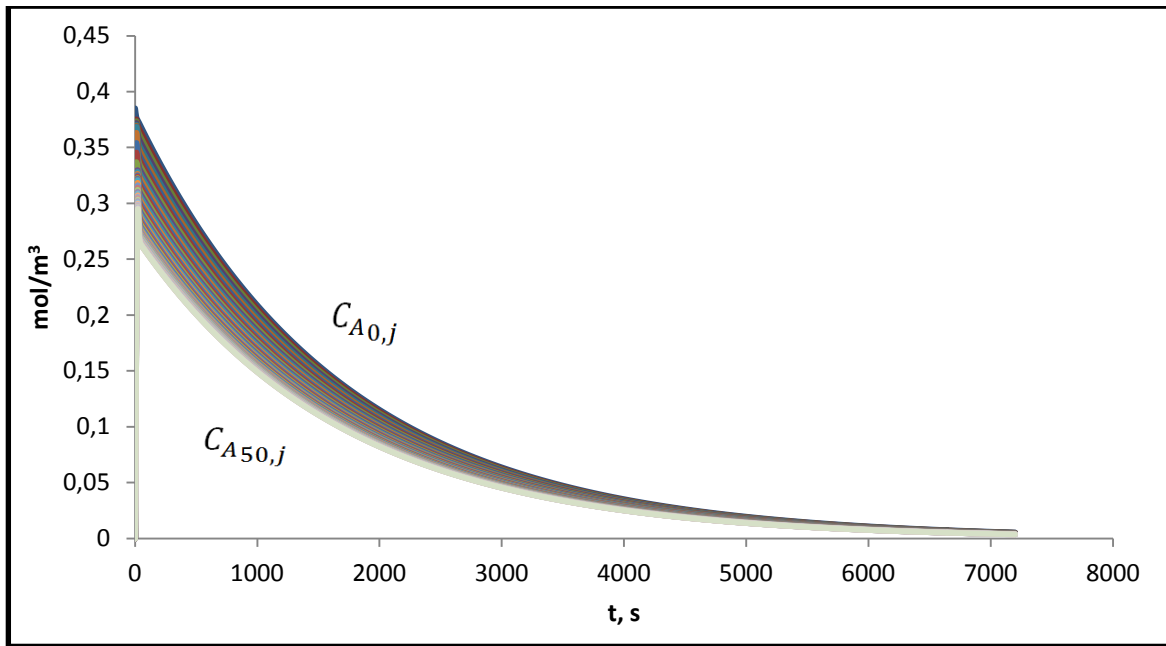


Σχήμα 6-6 Η εξέλιξη της συγκέντρωσης εξασθενούς χρωμίου ανά ακτινική θέση, κατά τα πειράματα με ακτίνα σωματιδίων 462,5μm.

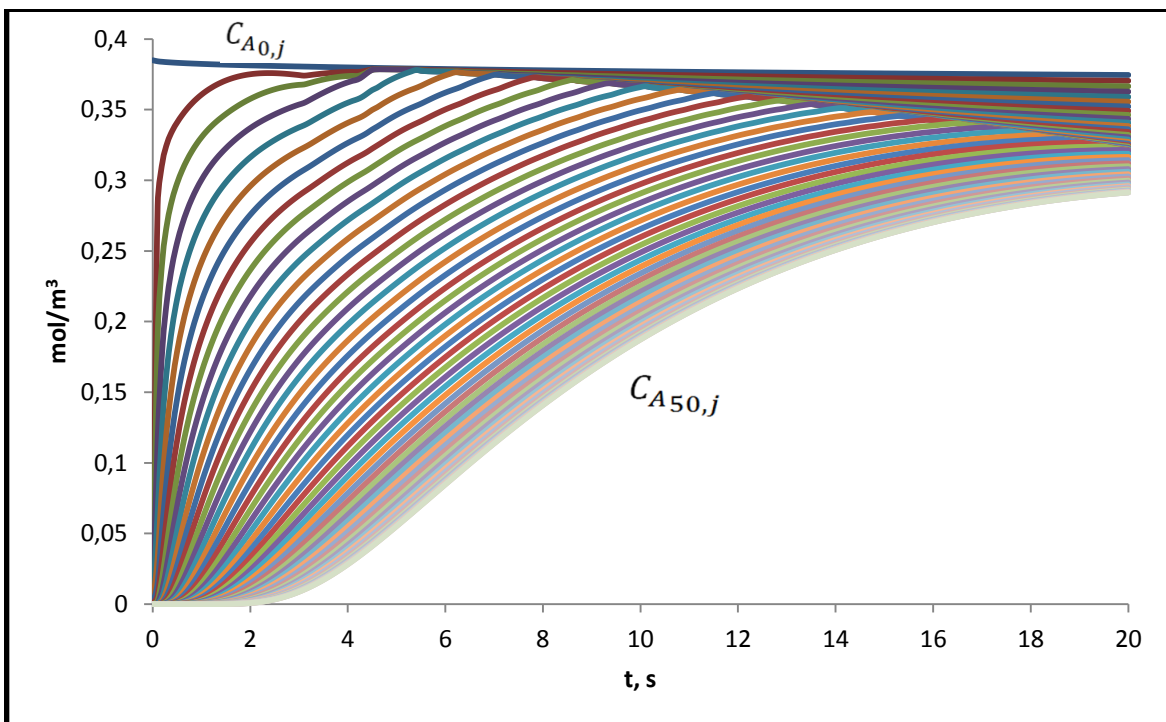
Η αρχική διάχυση του χρωμίου στα σωματίδια της ρητίνης γίνεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα και για αυτό δεν διακρίνεται με ευκρίνεια στα διαγράμματα 6.4 έως 6.7. Παρατηρείται μία ανομοιογένεια κατά τα πρώτα δευτερόλεπτα της αντίδρασης. Αυτό οφείλεται στην διάχυση του εξασθενούς χρωμίου εντός των ανεπηρέαστων σωματιδίων σιδηρούχου ρητίνης.

Το σχήμα 6.8 αντικατοπτρίζει αυτό το φαινόμενο. Παρατηρείται απότομη αύξηση της συγκέντρωσης στις πρώτες, από την επιφάνεια, ακτινικές θέσεις. Ταυτόχρονα, οι τελευταίες ακτινικές θέσεις, οι οποίες βρίσκονται κοντά στο κέντρο του σωματιδίου ρητίνης, δέχονται μικρότερη μάζα χρωμίου στον ίδιο χρόνο. Άρα, η χημική αντίδραση δρα άμεσα, από τα πρώτα δευτερόλεπτα της διάχυσης, και η μεταφορά του χρωμίου εντός του πόρου δεν είναι ομοιόμορφη, προς το κέντρο του σωματιδίου.

Κατά το δωδέκατο δευτερόλεπτο αντίδρασης, η συγκέντρωση εξασθενούς χρωμίου έχει φτάσει το μέγιστο και ο ρυθμός της χημικής αντίδρασης είναι επαρκής για την βαθμιαία κατανάλωση του χρωμίου.



Σχήμα 6-7 Η κατανάλωση εξασθενούς χρωμίου ανά ακτινική θέση, κατά τα πειράματα δόσης ρητίνης των 60 g/L.



Σχήμα 6-8 Τα πρώτα 20 δευτερόλεπτα κατανάλωση εξασθενούς χρωμίου ανά ακτινική θέση, κατά τα πειράματα δόσης ρητίνης των 60 g/L.

Αναλυτικά διαγράμματα για όλες τις παραμέτρους του μαθηματικού μοντέλου διαθέτονται στο παράρτημα της εν λόγω εργασίας.

Κεφάλαιο 7 : Ανακεφαλαίωση και κύρια συμπεράσματα

Ο κύριος στόχος της Διπλωματικής αυτής εργασίας ήταν η ανάπτυξη ενός μαθηματικού μοντέλου για την περιγραφή της αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου σε ρυπασμένα νερά με χρήση ενός νανοσύνθετου υλικού που αποτελείται από κόκκους κατιονικής ρητίνης στους οποίους έχουν ενσωματωθεί νανοσωματίδια στοιχειακού σιδήρου.

Το πειραματικό μέρος της εργασίας περιλάμβανε την παρασκευή του νανοσύνθετου υλικού ρητίνης-νανοσιδήρου (R-nFe) και την διεξαγωγή πειραμάτων αναγωγής του εξασθενούς χρωμίου.

Η παρασκευή του υλικού πραγματοποιήθηκε εφαρμόζοντας μια «πράσινη» μέθοδο σύνθεσης, η οποία περιλάμβανε δύο στάδια. Στο πρώτο στάδιο έγινε προσρόφηση κατιόντων Fe(III) στη ισχυρώς κατιονική ρητίνη Amberlyst 15 και στο δεύτερο στάδιο πραγματοποιήθηκε ανάμιξη της φορτισμένης ρητίνης με εκχύλισμα πράσινου τσαγιού, οι πολυφαινόλες του οποίου μετέτρεψαν τον τρισθενή σίδηρο σε στοιχειακό. Το σύνθετο αυτό υλικό χρησιμοποιήθηκε για την απομάκρυνση του εξασθενούς χρωμίου από υδατικά διαλύματα. Στα πειράματα αναγωγής του Cr(VI) οι παράμετροι που διερευνήθηκαν ήταν (α) το μέγεθος των κόκκων της ρητίνης, με μέση ακτίνα 300, 388 και 463 μm , (β) η αρχική συγκέντρωση του Cr(VI), 0.385, 0.192 και 0.096 mM, και (γ) η ποσότητα της ρητίνης R-nFe, 20, 40 και 60 g/L.

Το μοντέλο το οποίο αναπτύχθηκε περιγράφει την διάχυση του εξασθενούς χρωμίου από την διεπιφάνεια υδατικού διαλύματος – κόκκων ρητίνης προς το εσωτερικό των κόκκων, διαμέσου των πόρων της ρητίνης και την ταυτόχρονη αντίδρασή του Cr(VI) με τα νανοσωματίδια σιδήρου, τα οποία θεωρούνται ομοιογενώς διεσπαρμένα μέσα στο δίκτυο των πόρων. Τα δύο φαινόμενα διάχυση και χημική αντίδραση δεν λαμβάνουν χώρα σειριακά, όπως συμβαίνει σε άλλα συστήματα ετερογενών αντιδράσεων, αλλά συμπλέκονται. Ο πυρήνας του μαθηματικού μοντέλου είναι μια μερική διαφορική εξίσωση δεύτερου βαθμού ως προς τις χωρικές συντεταγμένες και πρώτου βαθμού ως προς τις χρονικές μεταβολές. Η επίλυση πραγματοποιήθηκε με αριθμητικές μεθόδους. Για τις χωρικές συντεταγμένες χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος της κεντρικής διαφοράς και για τις χρονικές μεταβολές η μέθοδος Runge-Kutta 4, όπως αυτή είναι ενσωματωμένη στο λογισμικό Berkeley Madonna.

Το μοντέλο συμπληρώνεται με τις εξισώσεις που περιγράφουν την πρόοδο της αντίδρασης που προκαλεί την κατανάλωση τόσο του αντιδρώντος της ρευστής φάσης, Cr(VI), όσο και την κατανάλωση του αντιδρώντος nZVI μέσα στο πορώδες στερεό. Με βάση την πρόοδο της αντίδρασης εκφράζονται τα ισοζύγια μάζας των αντιδρώντων και από τα ισοζύγια μάζας υπολογίζονται, μεταξύ των άλλων, οι μεταβολές της συγκέντρωσης του Cr(VI) στο διάλυμα συναρτήσει του χρόνου. Αυτή η συγκέντρωση αποτελεί το μέγεθος που μπορούμε να μετρήσουμε πειραματικά. Η συνολική επίλυση πραγματοποιήθηκε στο λογισμικό Berkeley Madonna.

Οι δύο άγνωστες παράμετροι του μοντέλου είναι ο συντελεστής διάχυσης, D_e , του Cr(VI) δια μέσου των πόρων και η ενδογενής κινητική σταθερά της χημικής αντίδρασης, k_{2p} . Οι παράμετροι αυτές προσδιορίστηκαν με προσαρμογή των υπολογιστικών αποτελεσμάτων του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα μίας δοκιμής. Έγινε ταυτόχρονη προσαρμογή και των δύο παραμέτρων με χρήση του αλγορίθμου βελτιστοποίησης που είναι ενσωματωμένος στο λογισμικό Berkeley Madonna. Οι τιμές που προσδιορίστηκαν ήταν $7.46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ για τον συντελεστή διάχυσης και $2.48 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ για την κινητική σταθερά της χημικής αντίδρασης. Χρησιμοποιώντας τις δύο αυτές τιμές των παραμέτρων D_e και k_{2p} έγιναν διαδοχικές επιλύσεις του μοντέλου με βάση τις συνθήκες διεξαγωγής των άλλων εργαστηριακών δοκιμών. Διαπιστώθηκε πολύ ικανοποιητική συμφωνία μεταξύ των υπολογιζόμενων και των πειραματικών τιμών με τιμές σφάλματος που κυμαίνονται σε ποσοστά 0.76-2.14%.

Μια δεύτερη σειρά επιλύσεων πραγματοποιήθηκε διατηρώντας σταθερό τον συντελεστή διάχυσης, $D_e = 7.46 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, και αναζητώντας τις τιμές της κινητικής σταθεράς, k_{2p} , με προσαρμογή στα αποτελέσματα των διαφορετικών πειραμάτων. Οι τιμές που προέκυψαν από τις επιλύσεις βελτιστοποίησης έχουν παραπλήσιο μέγεθος, με μέση τιμή $2.46 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ και τυπική απόκλιση $0.24 \cdot 10^{-5} \text{ mol}^{-1} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Αυτό αποτελεί μία επιπλέον επιβεβαίωση της αξιοπιστίας του μοντέλου και των τιμών των παραμέτρων που προσδιορίστηκαν μέσω προσαρμογής.

Το μοντέλο χρησιμοποιήθηκε για την πληρέστερη κατανόηση των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα στο εξεταζόμενο σύστημα και την διερεύνηση της συμπεριφοράς ορισμένων μεταβλητών, των οποίων δεν είναι εύκολη η παρατήρηση με πειραματικές μεθόδους. Μία από τις ενδιαφέρουσες παρατηρήσεις είναι ότι η αρχική διάχυση του

Cr(VI) μέσα στους κόκκους της ρητίνης λαμβάνει χώρα πολύ γρήγορα και ολοκληρώνεται σε διάστημα λίγων δευτερολέπτων.

Βιβλιογραφικές Αναφορές

1. Powell, R.M., Puls, R.W., Blowes, D.W., Vogan, J.L., Gillham, R.W., Powell, P.D., Schultz, D., Sivavee, T., Landis, R., 1998. Permeable Reactive Barrier Technologies for Contaminant Remediation. *Epa/600/R-98/125* **113**. doi:EPA/600/R-98/125
2. Du, Q., Zhang, S., Pan, B., Lu, L., Zhang, W., Zhang, Q., 2013, Bifunctional resin-ZVI composites for effective removal of arsenite through simultaneous adsorption and oxidation, *Water Research* **47**, 6064-6074
3. O'Carroll, D., Sleep, B., Krol, M., Boparai, H., Kocur, C., 2012, Nanoscale zero valent iron and bimetallic particles for contaminated site remediation, *Advances in Water Resources* **51** (2013) 104–122
4. Crane, R.A., Scott, T.B., 2011, Nanoscale zero-valent iron: Future prospects for an emerging water treatment technology, *Journal of Hazardous Materials* **211–212** (2012) 112–125
5. Fu, F., Ma, J., Xie, L., Tang, B., Han, W., Lin, S., 2013, Chromium removal using resin supported nanoscale zero-valent iron, *Journal of Environmental Management* **128** (2013) 822-827
6. Grieger, K.D., Fjordbøge, A., Hartmann, N.B., Eriksson, E., Bjerg, P.L., Baun, A., 2010, Environmental benefits and risks of zero-valent iron nanoparticles (nZVI) for in situ remediation: Risk mitigation or trade-off? *Journal of Contaminant Hydrology* **118** (2010) 165–183
7. Stefaniuk, M., Oleszczuk, P., Ok, Y, S., 2015, Review on nano zerovalent iron (nZVI): From synthesis to environmental applications, *Chemical Engineering Journal* **287** (2016) 618–632
8. Levenspiel, O., 1999, Chemical Reaction Engineering, (Third Edition), *Department of Chemical Engineering, Oregon State University*, John Wiley & Sons, Inc
9. Pitochelli, A. R., 1975, Ion Exchange Catalysis and Matrix Effects, *Fluid Process Chemicals*, Philadelphia: Rohm and Haas
10. Fu, F., Dionysiou, D.D., Liu, H., 2013, The use of zero-valent iron for groundwater remediation and wastewater treatment: A review, *Journal of Hazardous Materials* **267** (2014) 194– 205
11. Froment, G. F., Bischoff, K. B., De Wilde, J., 2011, Chemical Reactor Analysis and Design, 3rd Edition, USA: John Wiley & Sons Inc

12. Shan, G., Yan, S., Tyagi, R., Surampalli, R., Zhang, T., 2009, Applications of nanomaterials in environmental science and engineering: review, *Pract. Period. Hazard. Toxic Radioact. Waste Manage.* **13** (2009) 110–119
13. Wang, C.-B., Zhang, W., 1997, Synthesizing nanoscale iron particles for rapid and complete dechlorination of TCE and PCBs, *Environ. Sci. Technol.* **31** (1997) 2154–2156
14. El-Temsah, Y.S., Joner, E.J., 2013, Effects of nano-sized zero-valent iron (nZVI) on DDT degradation in soil and its toxicity to collembola and ostracods, *Chemosphere* **92** (2013) 131–137
15. Xiu, Z.-M., Jin, Z.-H., Li, T.-L., Mahendra, S., Lowry, G.V., Alvarez, P.J.J., 2010, Effects of nano-scale zero-valent iron particles on a mixed culture dechlorinating trichloroethylene, *Bioresour. Technol.* **101** (2010) 1141–1146
16. Shin, K.-H., Cha, D.K., 2008, Microbial reduction of nitrate in the presence of nanoscale zero-valent iron, *Chemosphere* **72** (2008) 257–262
17. Lee, C., Kim, J.Y., Lee, W.I., Nelson, K.L., Yoon, J., Sedlak, D.L., 2008, Bactericidal effect of zero-valent iron nanoparticles on *Escherichia coli*, *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 4927–4933
18. Auffan, M., Achouak, W., Rose, J., Roncato, M.-A., Chanéac, C., Waite, D.T., et al., 2008, Relation between the redox state of iron-based nanoparticles and their cytotoxicity toward *Escherichia coli*, *Environ. Sci. Technol.* **42** (2008) 6730–6735
19. Li, Z., Greden, K., Alvarez, P.J.J., Gregory, K.B., Lowry, G.V., 2010, Adsorbed polymer and NOM limits adhesion and toxicity of nano scale zerovalent iron to *E. coli*, *Environ. Sci. Technol.* **44** (2010) 3462–3467
20. You, Y., Han, J., Chiu, P.C., Jin, Y., 2005, Removal and inactivation of waterborne viruses using zerovalent iron, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 9263–9269
21. Chen, P.-J., Su, C.-H., Tseng, C.-Y., Tan, S.-W., Cheng, C.-H., 2011, Toxicity assessments of nanoscale zerovalent iron and its oxidation products in medaka (*Oryzias latipes*) fish, *Mar. Pollut. Bull.* **63** (2011) 339–346
22. El-Temsah, Y.S., Joner, E.J., 2012, Ecotoxicological effects on earthworms of fresh and aged nano-sized zero-valent iron (nZVI) in soil, *Chemosphere* **89** (2012) 76–82
23. El-Temsah, Y.S., Joner, E.J., 2012, Impact of Fe and Ag nanoparticles on seed germination and differences in bioavailability during exposure in aqueous suspension and soil, *Environ. Toxicol.* **27** (2012) 42–49

24. Ma, X., Gurung, A., Deng, Y., 2013, Phytotoxicity and uptake of nanoscale zero-valent iron (nZVI) by two plant species, *Sci. Total Environ.* **443** (2013) 844–849
25. El-Temseh, Y.S., Oughton, D.H. , Joner, E.J., 2013, Effects of nano-sized zero-valent iron on DDT degradation and residual toxicity in soil: a column experiment, *Plant Soil* **368** (2013) 189–200
26. Phenrat, T., Long, T.C., Lowry, G.V., Veronesi, B., 2009, Partial oxidation (“Aging”) and surface modification decrease the toxicity of nanosized zerovalent iron, *Environ. Sci. Technol.* **43** (2009) 195–200
27. Keenan, C.R., Goth-Goldstein, R., Lucas, D., Sedlak, D.L., 2009, Oxidative stress induced by zero-valent iron nanoparticles and Fe(II) in human bronchial epithelial cells, *Environ. Sci. Technol.* **43** (2009) 4555–4560
28. Nurmi, J.T., Tratnyek, P.G., Sarathy, V., Baer, D.R., Amonette, J.E., Pecher, K., et al., 2005, Characterization and properties of metallic iron nanoparticles: spectroscopy, electrochemistry, and kinetics, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 1221–1230
29. Sun Y.-P., Li X.-Q., Zhang W.-X., Wang H.P., 2007, A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles, *Colloids Surf., A* **308** (2007) 60–66
30. Aitken, R., Hankin, S., Ross, B., Tran, C.L., Stone, V., Fernandes, T.F., Donaldson, K., Duffin, R., Chaudhry, Q., Wilkins, T.A., Wilkins, S., Levy, L., Rocks, S., Maynard, A., 2009. EMERGNANO: a review of completed and near completed environmental, health and safety research on nanomaterials and nanotechnology. *UK Department for Environment, Food and Rural Affairs (DEFRA)*, March 2009.
31. Keane, E., Giulio, D.R. Di, 2010. Fate, Transport, and Toxicity of Nanoscale Zero-Valent Iron (nZVI) Used During Superfund Remediation., 2010, *Masters project*, Nicholas Sch. Environ. Duke University
32. Fogler H.S., 2006. Diffusion and Reaction. In: *Elements of Chemical Reaction engineering* 4th ed. Prentice Hall.
33. Li, H., Cao, H., Li Y. and Zhang, Y., Mass transport model of Cr(VI) through contaminated soil under the effect of external electric field, *Proceedings of International Symposium on Ecotopia Science 2007, ISETS07*, 2007, 919-925
34. Toli, A., Chalastara, K., Mystrioti, C., Xenidis, A., Papassiopi, N., 2016. Incorporation of zero valent iron nanoparticles in the matrix of cationic resin beads for the remediation of Cr(VI) contaminated waters. *Environ. Pollut.* **214**, 419–429.

35. Toli A., Alexopoulou M, Mystrioti Ch, A. Xenidis A, Papassiopi N., 2016b. Column tests for evaluating the remediation of Cr(VI) contaminated waters using resin supported nanoiron. Presented in the *13th International Conference on Protection and Restoration of the Environment, 3rd to 8th July, 2016* | Mykonos island, Greece.
36. Gilliland E., Bixler, H. and O'Connell (1971). Catalysis of sucrose inversion in ion exchange resins. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **Vol. 10, No. 2**, 185-191.

Παράρτημα Α (Πειραματικά Δεδομένα)

Πίνακας Α.1 Μετρήσεις φασματοσκοπίας ανά κοκκομετρικό κλάσμα.

Δείγμα	Χρόνος ανάδευσης (min)	Abs	Δείγμα	Χρόνος ανάδευσης (min)	Abs
+850 μm			+500 - 700 μm		
A	0	N/A*	A	0	N/A
	30	0,785		30	0,717
	60	0,469		60	0,471
	90	0,39		90	0,303
	120	0,273		120	0,195
B	0	N/A	B	0	N/A
	30	0,796		30	0,863
	60	0,538		60	0,577
	90	0,393		90	0,484
	120	0,283		120	0,354
+700 - 850 μm			Πούδρα		
A	0	N/A	A	0	N/A
	30	0,865		30	0,542
	60	0,601		45	0,14
	90	0,517		60	0,028
	120	0,331			
B	0	N/A	B	0	N/A
	30	0,737		30	0,534
	60	0,487		45	0,117
	90	0,307		60	0,054
	120	0,242			

*N/A: Δεν παρατίθενται αποτελέσματα για τον χρόνο $t = 0$. Η αρχική συγκέντρωση χρωμίου είναι γνωστή.

Πίνακας Α.2 Μετρήσεις φασματοσκοπίας ανά συγκέντρωση ρητίνης.

Δείγμα	Χρόνος ανάδευσης (min)	Abs	Δείγμα	Χρόνος ανάδευσης (min)	Abs	Δείγμα	Χρόνος ανάδευσης (min)	Abs
20 g R-Fe/L			40 g R-Fe/L			60 g R-Fe/L		
A	0	N/A*	A	0	N/A	A	0	N/A
	30	0,865		30	0,451		30	0,264
	60	0,601		60	0,168		60	0,245
	90	0,517		90	0,076		90	0,092
	120	0,331		120	0,123		120	0,048
B	0	N/A	B	0	N/A	B	0	N/A
	30	0,737		30	0,563		30	0,51
	60	0,487		60	0,259		60	0,202
	90	0,307		90	0,123		90	0,492
	120	0,242		120	0,264		120	0,187

*N/A: Δεν παρατίθενται αποτελέσματα για τον χρόνο $t = 0$. Η αρχική συγκέντρωση χρωμίου είναι γνωστή.

Πίνακας Α.3 Μετρήσεις φασματοσκοπίας ανά αρχική συγκέντρωση χρωμίου.

Δείγμα	Χρόνος ανάδευσης (min)	Abs	Δείγμα	Χρόνος ανάδευσης (min)	Abs	Δείγμα	Χρόνος ανάδευσης (min)	Abs
5 mg Cr(VI) / L			10 mg Cr(VI) / L			20 mg Cr(VI) / L		
A	0		A	0		A	0	
	30	0,187		30	0,391		30	0,865
	60	0,623		60	0,277		60	0,601
	90	0,408		90	0,195		90	0,517
	120	0,271		120	0,133		120	0,331
B	0		B	0		B	0	
	30	0,2		30	0,385		30	0,737
	60	0,62		60	0,27		60	0,487
	90	0,417		90	0,204		90	0,307
	120	0,262		120	0,15		120	0,242

*N/A: Δεν παρατίθενται αποτελέσματα για τον χρόνο $t = 0$. Η αρχική συγκέντρωση χρωμίου είναι γνωστή.

Πίνακας Α.4 Τιμές pH και ORP-Redox μετά τα πειράματα κινητικής συγκεντρώσεων χρωμίου.

Αρχικό pH	pH μετά την σύνθεση	pH μετά το τέλος της κινητικής	Αρχικό ORP(mV)	ORP (mV) μετά την σύνθεση	ORP μετά το τέλος της κινητικής (mV)
5 mg Cr(VI)/L					
Πείραμα Α					
5,49	5,28	5,28	163,3	143,2	257,9
Πείραμα Β					
5,5	5,25	5,26	198,4	191,7	217,4
10 mg Cr(VI)/L					
Πείραμα Α					
5,46	5,26	5,18	219,9	197,2	199,2
Πείραμα Β					
5,44	5,24	5,2	209,8	212,5	164,1
20 mg Cr(VI)/L					
Πείραμα Α					
		5,32			182,9
Πείραμα Β					
		5,24			257,7

Πίνακας Α.5 Τιμές pH και ORP-Redox μετά τα πειράματα κινητικής συγκεντρώσεων χρωμίου.

Αρχικό pH	pH μετά την σύνθεση	pH μετά το τέλος της κινητικής	Αρχικό ORP(mV)	ORP (mV) μετά την σύνθεση	ORP μετά το τέλος της κινητικής (mV)
40 g R-Fe/L					
Πείραμα Α					
5,4	5,23	5,27	153,9	189,6	265,5
40 g R-Fe/L					
Πείραμα Β					
5,48	5,25	5,25	162,7	197,4	255,5
60 g R-Fe/L					
Πείραμα Α					
		5,2		173,4	228,3
60 g R-Fe/L					
Πείραμα Β					
		5,16		196,8	242,5

Παράρτημα Β (Μαθηματικό Μοντέλο)

Πίνακας Β.1 Διαμόρφωση του μαθηματικού μοντέλου, για την επίλυση του με το λογισμικό Berkeley Madonna.

METHOD RK4
STARTTIME = 0
STOPTIME=7200
DT =0.01 {Time in seconds}
DTOUT=10 {Output time interval}
{Tested on Berkeley C Madonna 8.3.18}
{Constants}
MR=0.02* {kg}
VL=0.001 {m^3}
CB0=0.51 {mol/kg}
CA0=0.385* {mol/m^3}
ra=1012 {kg/m^3}
f=0.319
De=7.46e-10 {m^2/s}
b=1
k2=2.31e-5 {m^3/mol/s}
R=0.0003875* {m}
MT=R/3*sqrt(k2*CB0*ra/De)
NB0=CB0*MR{mol}
nB=NB0/(4/3*PI*R^3*ra*CB0)
NA0=CA0*VL {mol}
I=50 {number of DX}
DX=R/I {m}
{Equations}
{Positions}
x[0]=0
x[1..49]=(i)*DX
{Volume Differential}
DV[0]=0
DV[1..49]=4*PI*DX*(R-x[i])^2
{Variables}
{Conversion Rate}

INIT Jij[0]=0
INIT Jij[1..49]=0
{ Concentration of Reactant B }
CBij[0]=0
CBij[1..49]=CB0-b*Jij[i]/(nB*ra*Dv[i])
{ Concentration of Reactant A }
INIT CAij[0]=CA0
INIT CAij[1..50]=0
INIT CADisplay=CA0
{ Moles of reactant A }
NApij[0]=0
NApij[1..49]=IF (nB*f*CAij[i]*DV[i])>0 THEN (nB*f*CAij[i]*DV[i]) ELSE 0
{ Rate of Reaction }
rij[0]=0
rij[1..49]=k2*ra*CBij[i]*CAij[i]
{ Partial Derivatives of CA (x,x^2,t) }
CAX[0]=0
CAX[1..49]=IF ((CAij[i+1]-CAij[i-1])/(2*DX))>0 THEN CAX[i-1] ELSE ((CAij[i+1]-CAij[i-1])/(2*DX))
CAXX[0]=0
CAXX[1..49]=IF ((CAij[i+1]-2*CAij[i]+CAij[i-1])/DX^2)<0 THEN CAXX[i-1] ELSE ((CAij[i+1]-2*CAij[i]+CAij[i-1])/DX^2)
CAT[0]=0
CAT[1..49]=De/f*(CAXX[i]-2/(R-x[i])*CAX[i]-rij[i]/De)
{ Concentration of Reactant A }
CACalc[1..49]=CAij[i]+CAT[i]*DT
NEXT CAij[0]=(NA0-ARRAYSUM(NApij[*])-ARRAYSUM(Jij[*]))/VL
NEXT CAij[1..49]=IF (CACalc[i])>0 THEN (IF (CACalc[i])>CAij[i-1] THEN CAij[i-1] ELSE (CACalc[i])) ELSE 0
NEXT CAij[50]=CAij[49]
NEXT CADisplay=CAij[0]
{ Next Conversion Rate }
NEXT Jij[1..49]=Jij[i]+DT*Dv[i]*nB*rij[i]

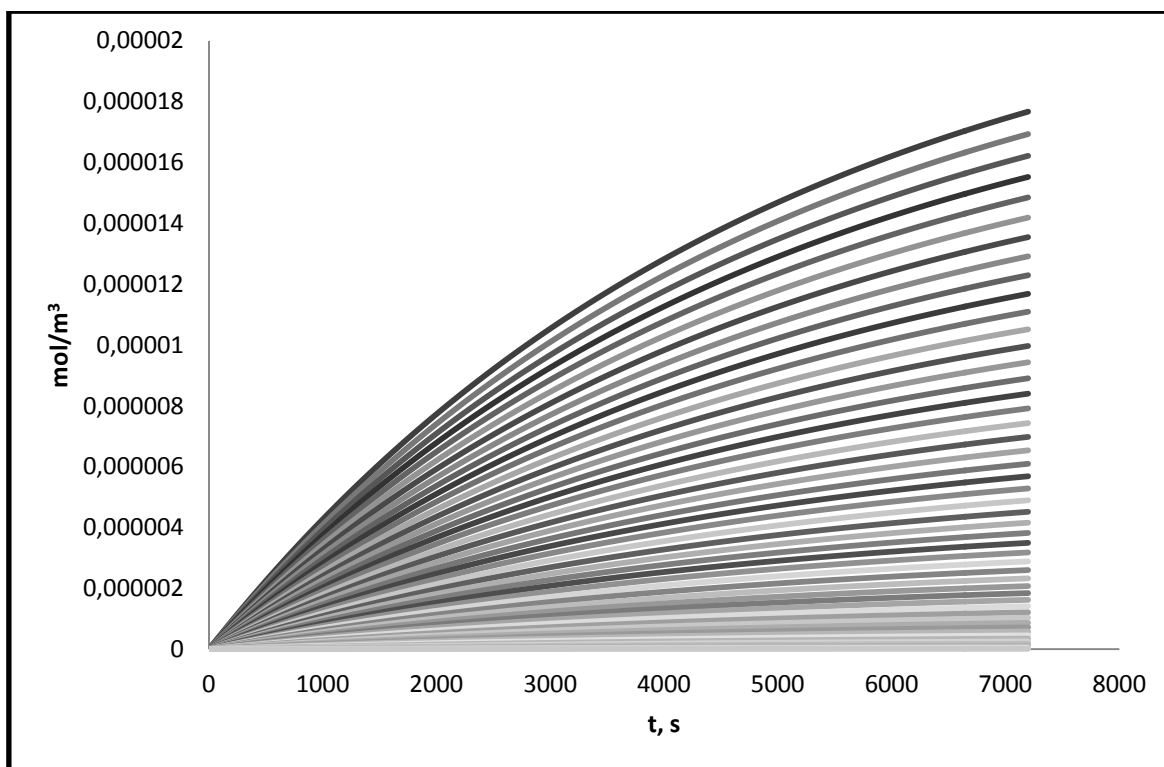
*Η παράμετρος μεταβάλλεται ανά σειρά πειραμάτων.

Πίνακας Β.2 Συγκενρωτική παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων κινητικής, πλην της πούδρας.

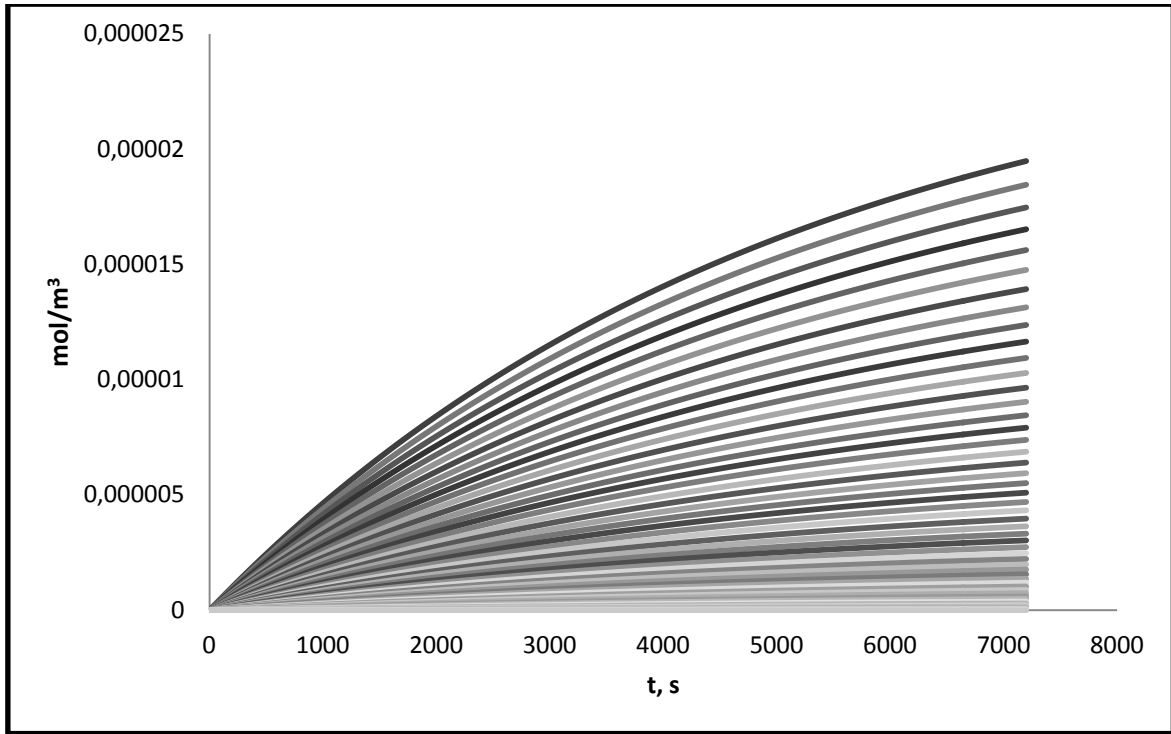
Time (s)	R 300μm 20g/L (mol/m ³)	R 388 μm 20g-L Cr5g-L (mol/m ³)	R 388 μm 20g-L Cr10g-L (mol/m ³)	R 388 μm 20g-L Cr20g-L (mol/m ³)	R388 μm 40g-L Cr20g-L (mol/m ³)	R388 μm 60g-L Cr20g-L (mol/m ³)	R462,5μm 20g-L (mol/m ³)
0	0,384615385	0,096153846	0,192307692	0,384615385	0,384615385	0,384615385	0,384615385
1800	0,26536782	0,06499832	0,13033255	0,269062815	0,170305677	0,129996641	0,265535774
3600	0,176016124	0,039839744	0,091871011	0,182734296	0,071716493	0,041779336	0,169129997
5400	0,132180047	0,026442308	0,067013772	0,138394357	0,033422909	0,018717949	0,13150823
7200	0,09220692	0,017083333	0,047531072	0,096237823	0,012403846	0,007532051	0,0933826

Πίνακας Β.3 Παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων κινητικής της πούδρας.

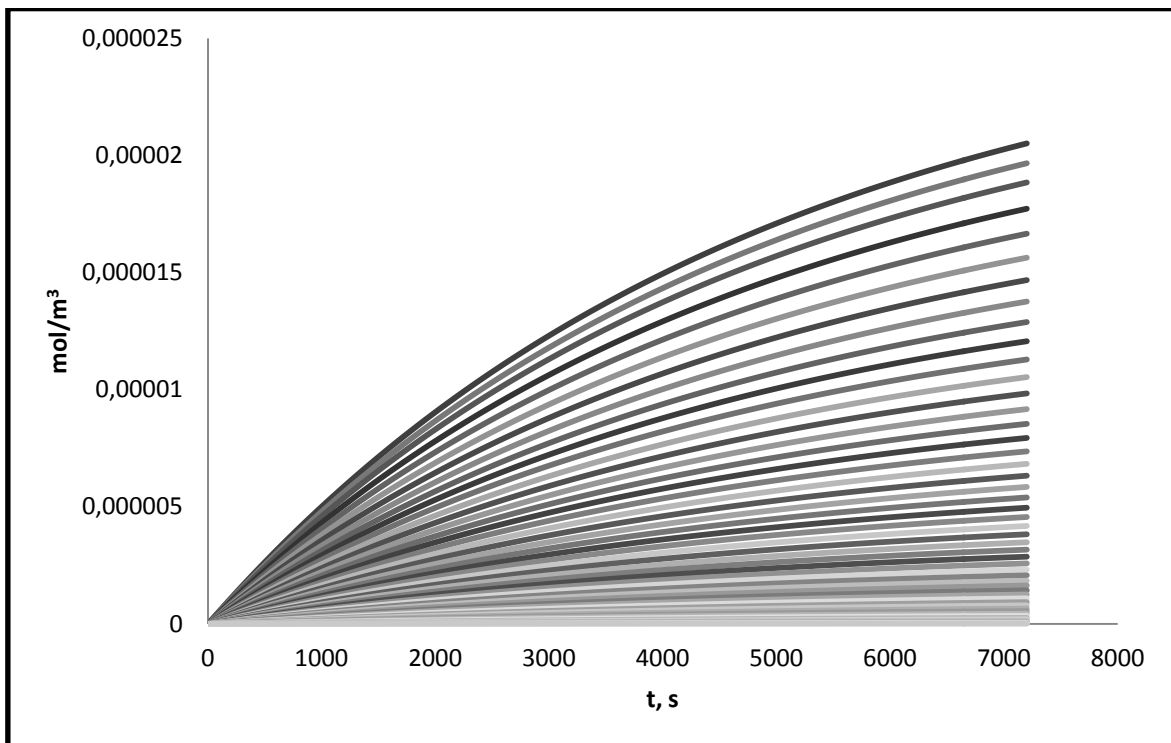
Time (s)	R Powder 20g-L (mol/m ³)
0	0,385
1800	0,034
2700	0,008
3600	0,003



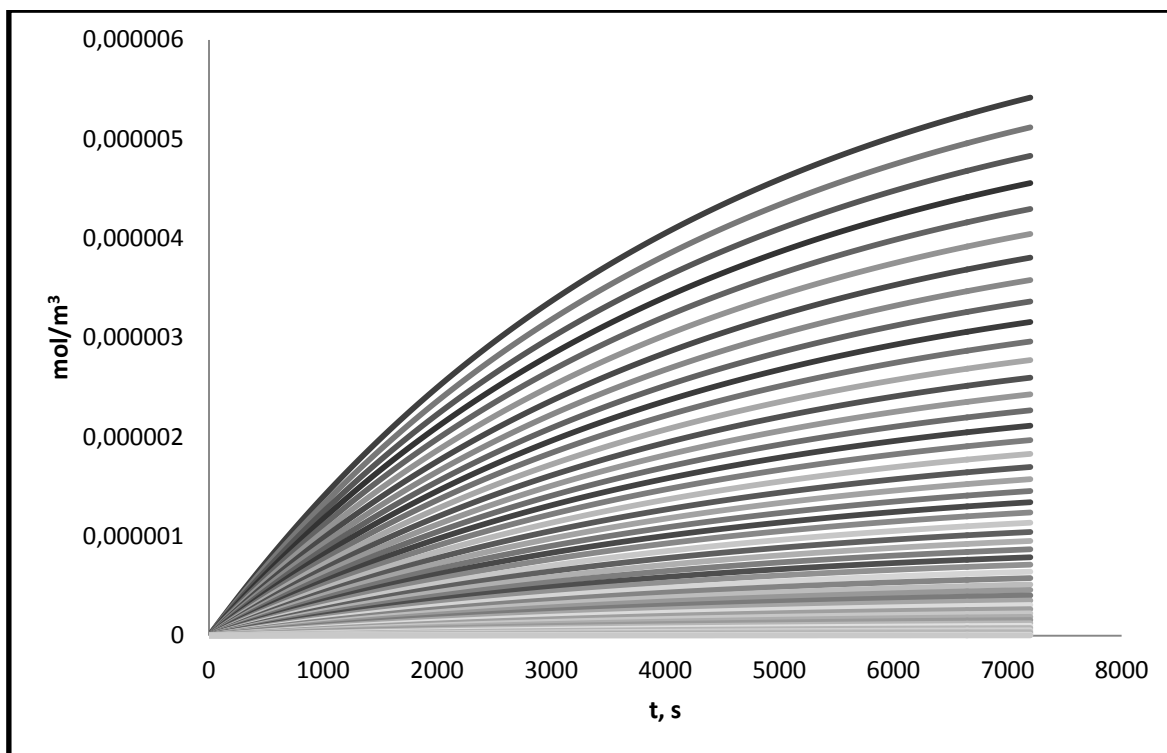
Εικόνα Β.1 Διάγραμμα προόδου αντίδρασης $\xi_{1-49,j}$. Ρητίνη 300μm & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



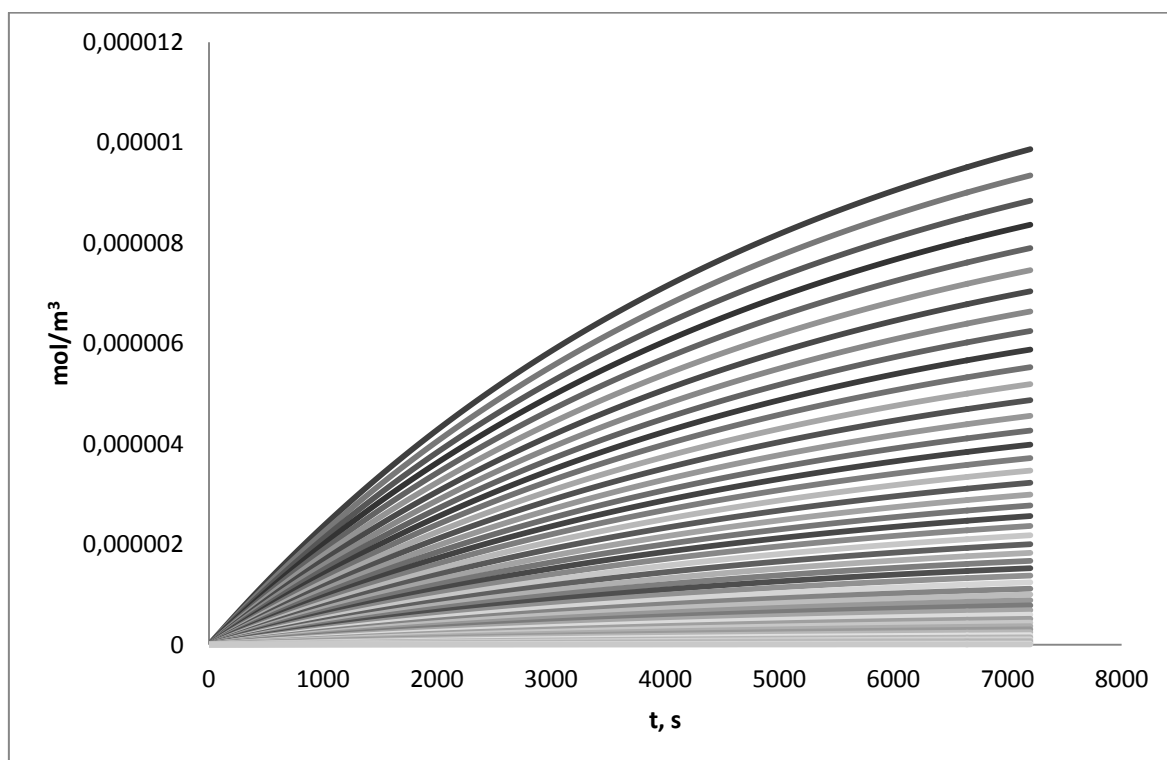
Εικόνα Β.2 Διάγραμμα προόδου αντίδρασης $\xi_{1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



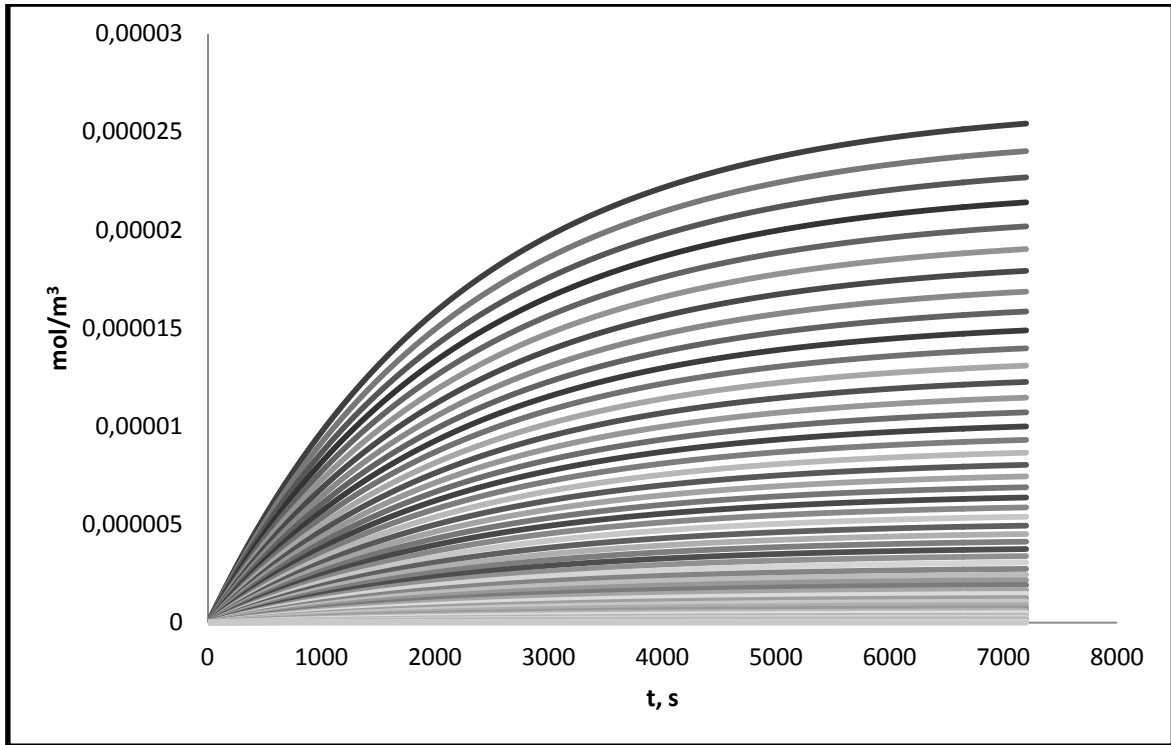
Εικόνα Β.3 Διάγραμμα προόδου αντίδρασης $\xi_{1-49,j}$. Ρητίνη 462.5 μm & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



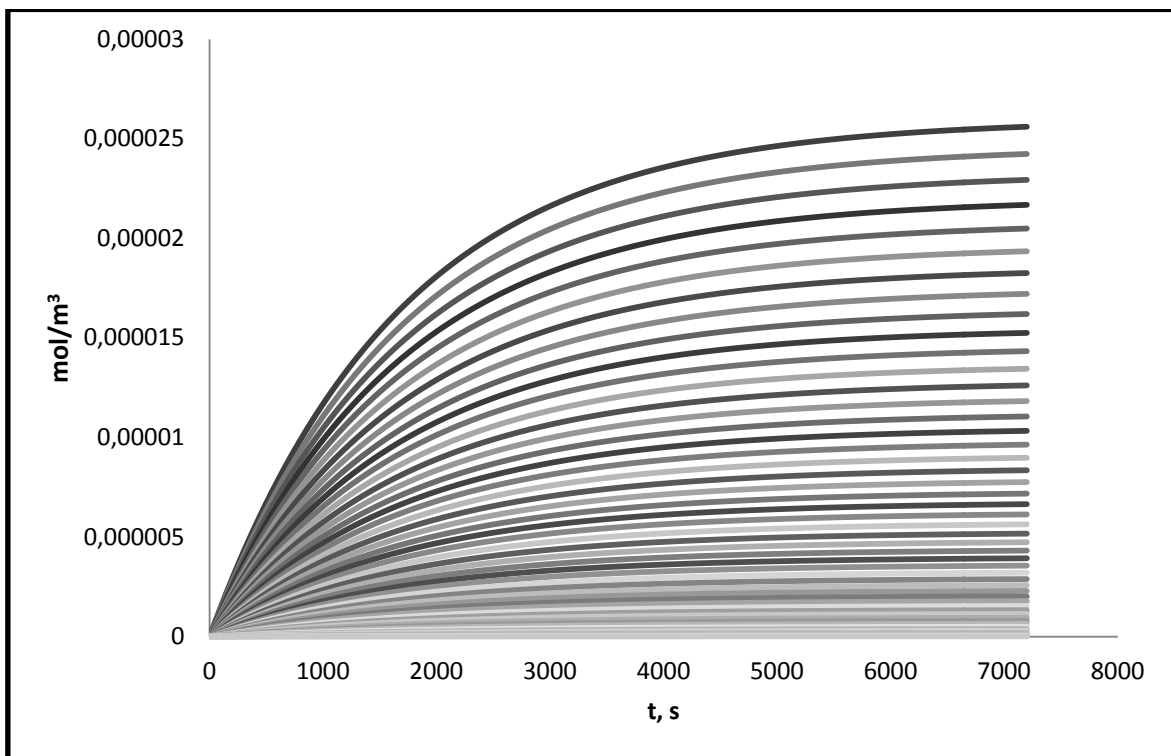
Εικόνα Β.4 Διάγραμμα προόδου αντίδρασης $\xi_{1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 5mg/L.



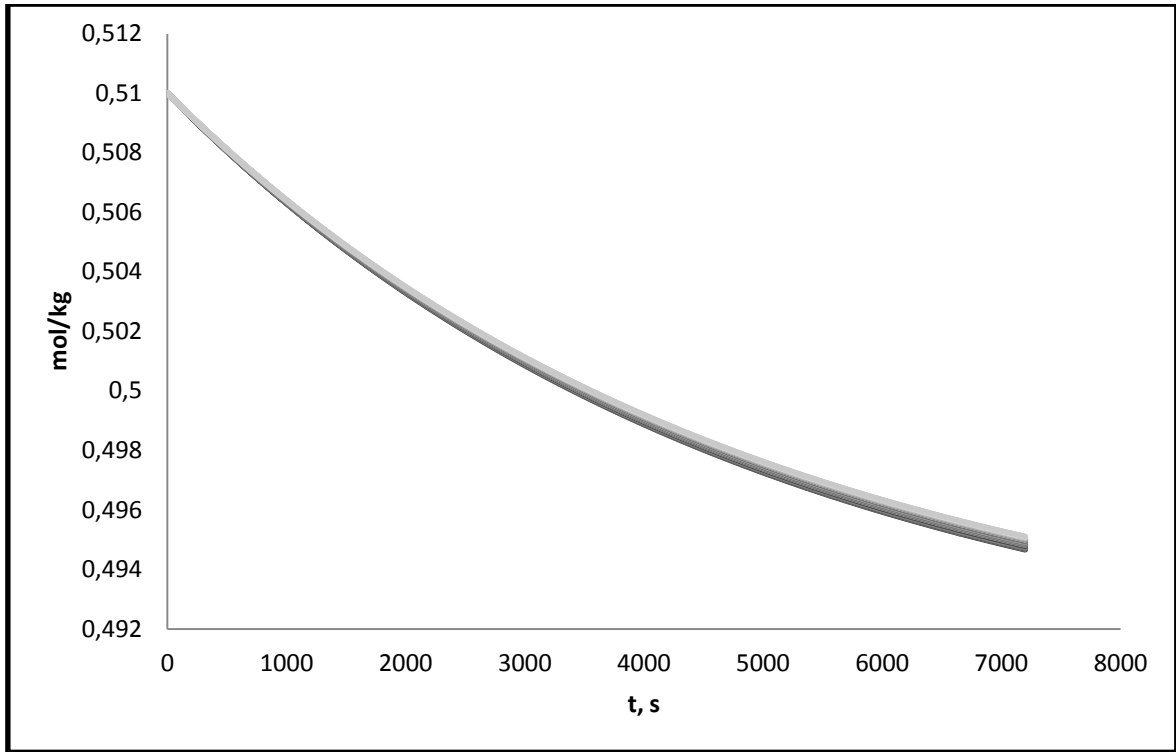
Εικόνα Β.5 Διάγραμμα προόδου αντίδρασης $\xi_{1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 10mg/L.



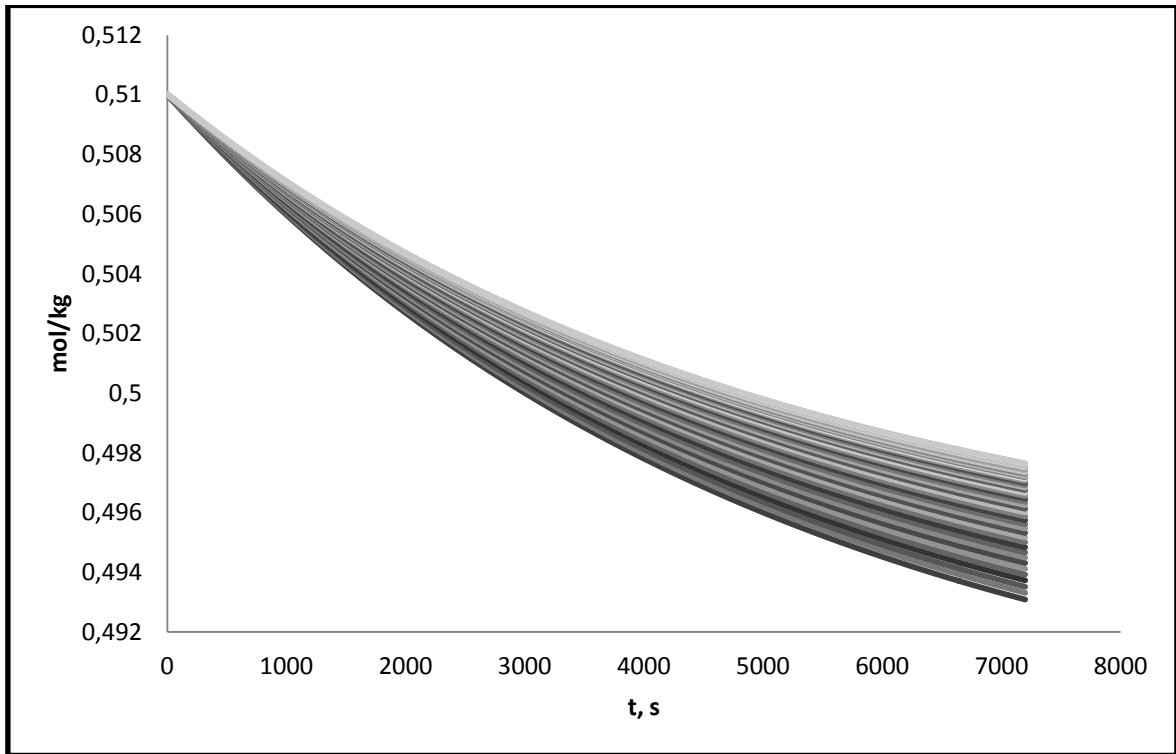
Εικόνα Β.6 Διάγραμμα προόδου αντίδρασης $\xi_{1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 40mg/L.



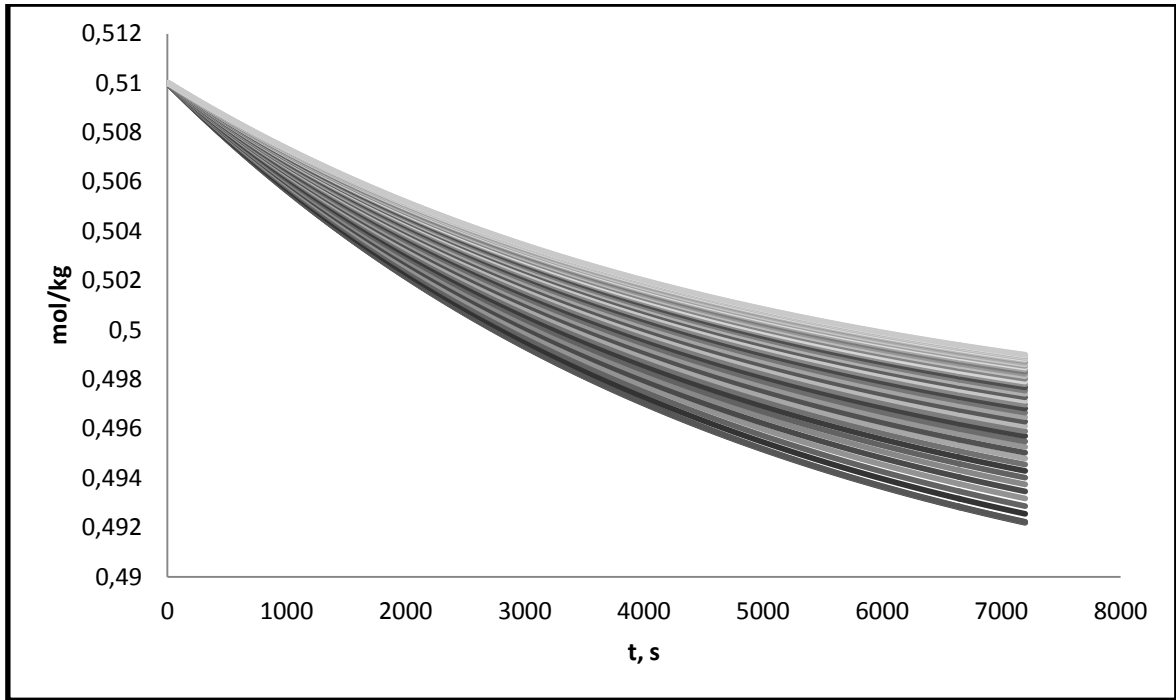
Εικόνα Β.7 Διάγραμμα προόδου αντίδρασης $\xi_{1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 60mg/L.



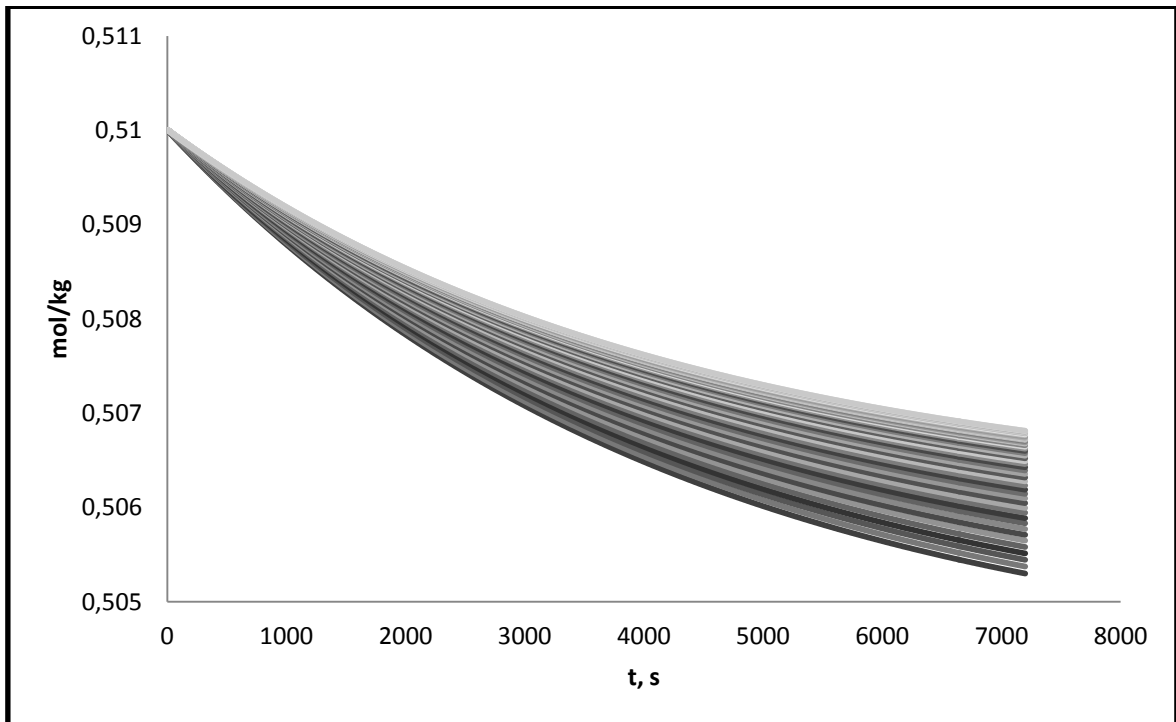
Εικόνα Β.8 Διάγραμμα κατανάλωσης σιδήρου $C_{B_{1-49,j}}$. Ρητίνη 300μm & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



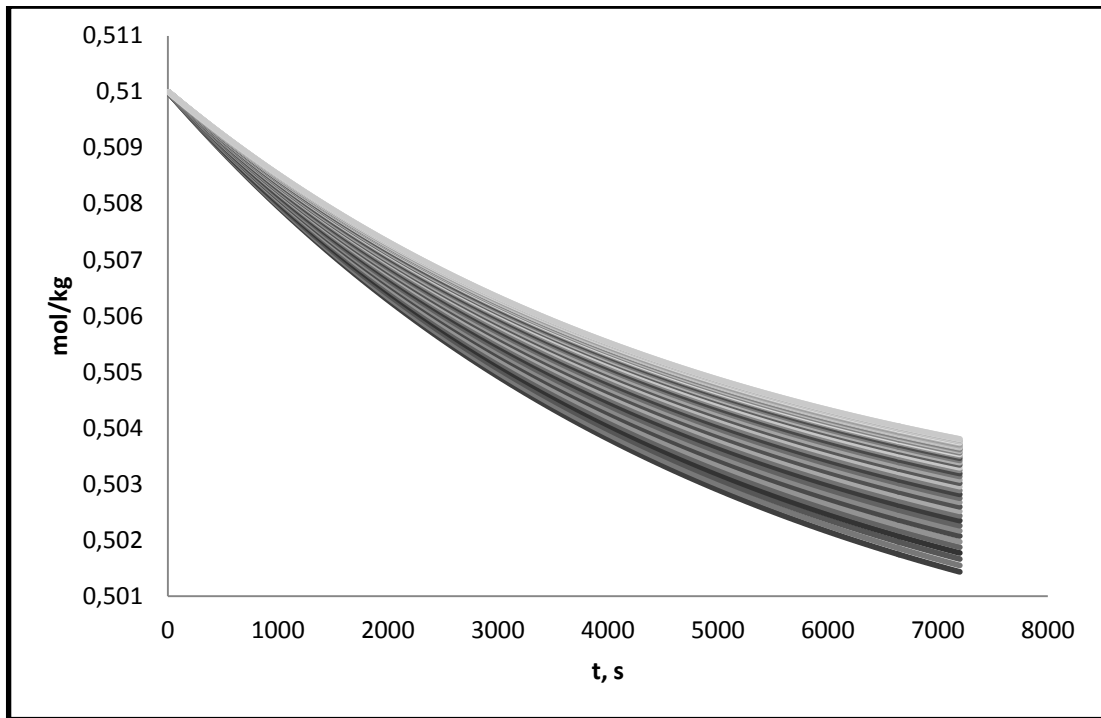
Εικόνα Β.9 Διάγραμμα κατανάλωσης σιδήρου $C_{B_{1-49,j}}$. Ρητίνη 387.5μm & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



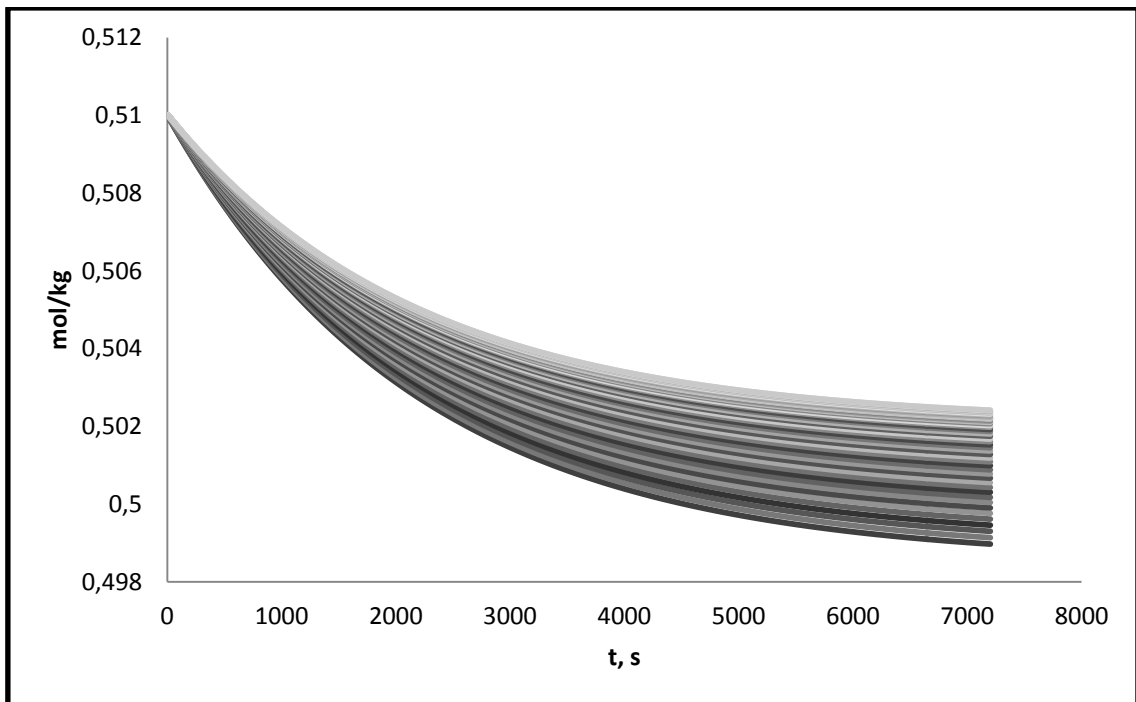
Εικόνα Β.10 Διάγραμμα κατανάλωσης σιδήρου $C_{B_{1-49,j}}$. Ρητίνη 462.5 μm & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



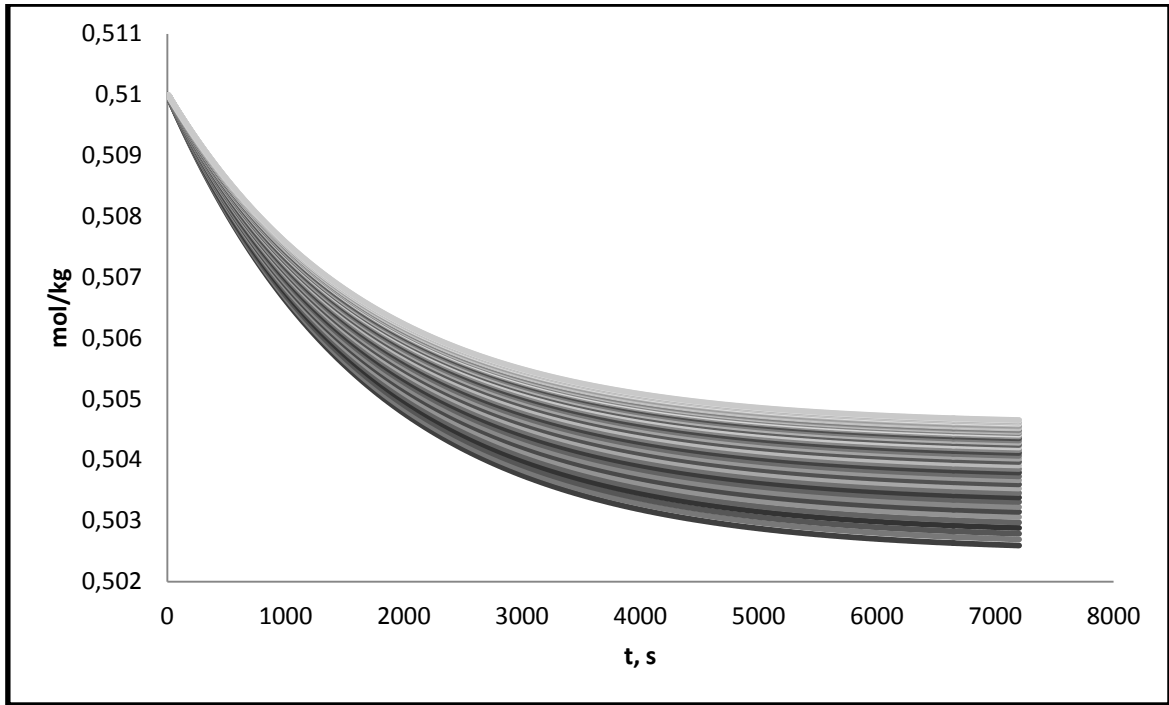
Εικόνα Β.11 Διάγραμμα κατανάλωσης σιδήρου $C_{B_{1-49,j}}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 5mg/L.



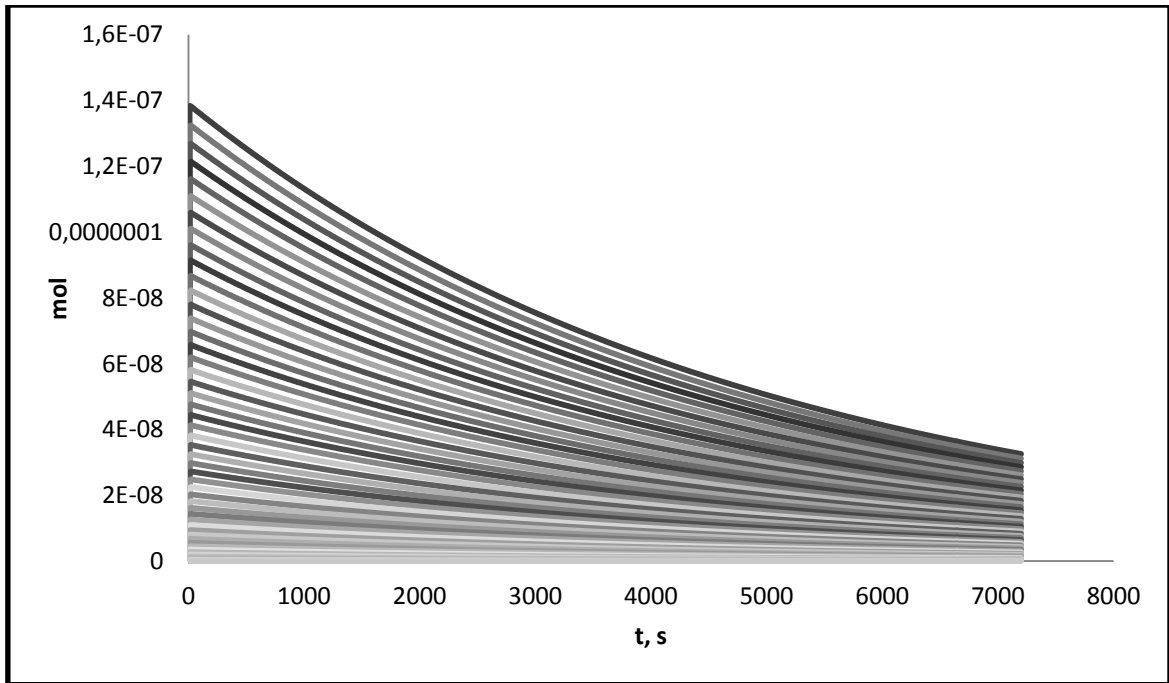
Εικόνα Β.12 Διάγραμμα κατανάλωσης σιδήρου $C_{B_{1-49,j}}$. Ρητίνη 387.5 μ m & δόση 20g/L. Cr 10mg/L.



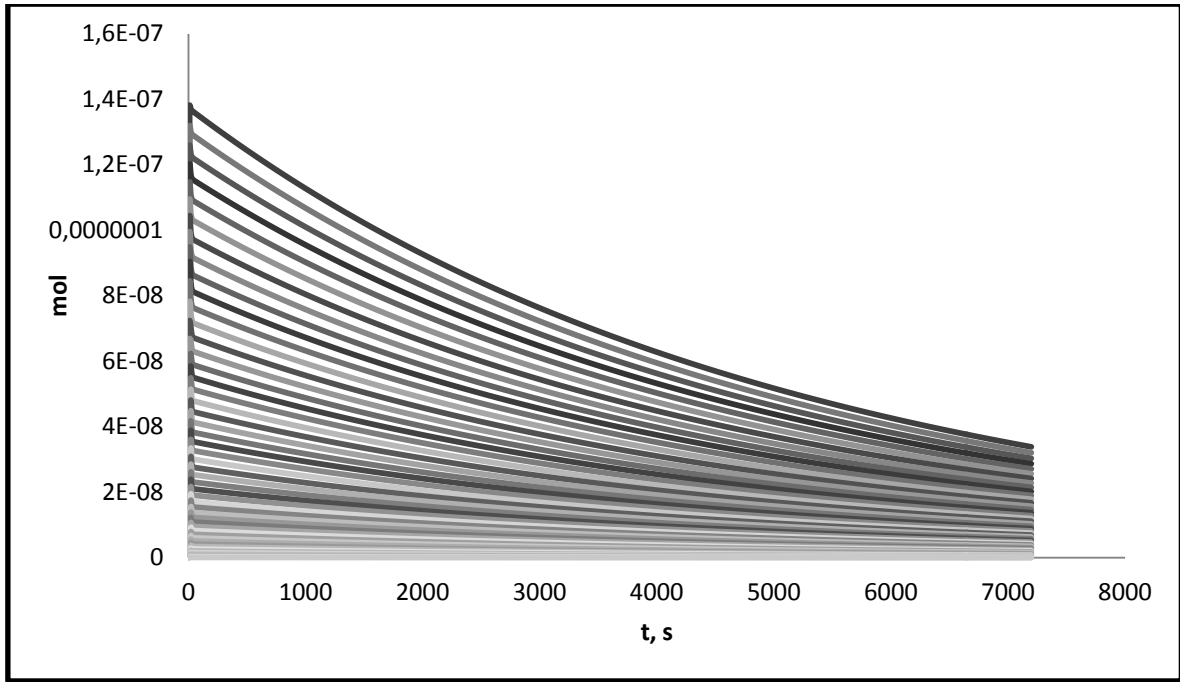
Εικόνα Β.13 Διάγραμμα κατανάλωσης σιδήρου $C_{B_{1-49,j}}$. Ρητίνη 387.5 μ m & δόση 20g/L. Cr 40mg/L.



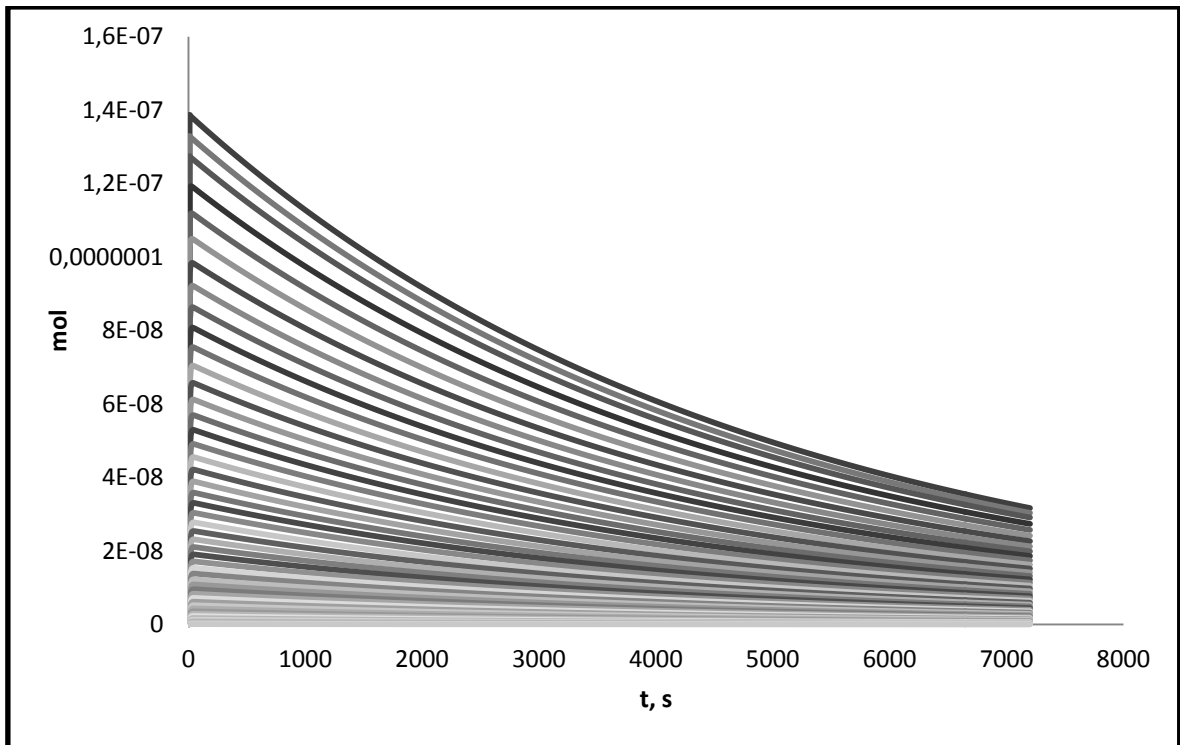
Εικόνα B.14 Διάγραμμα κατανάλωσης σιδήρου $C_{B_{1-49,j}}$. Ρητίνη 387.5 μ m & δόση 20g/L. Cr 60mg/L.



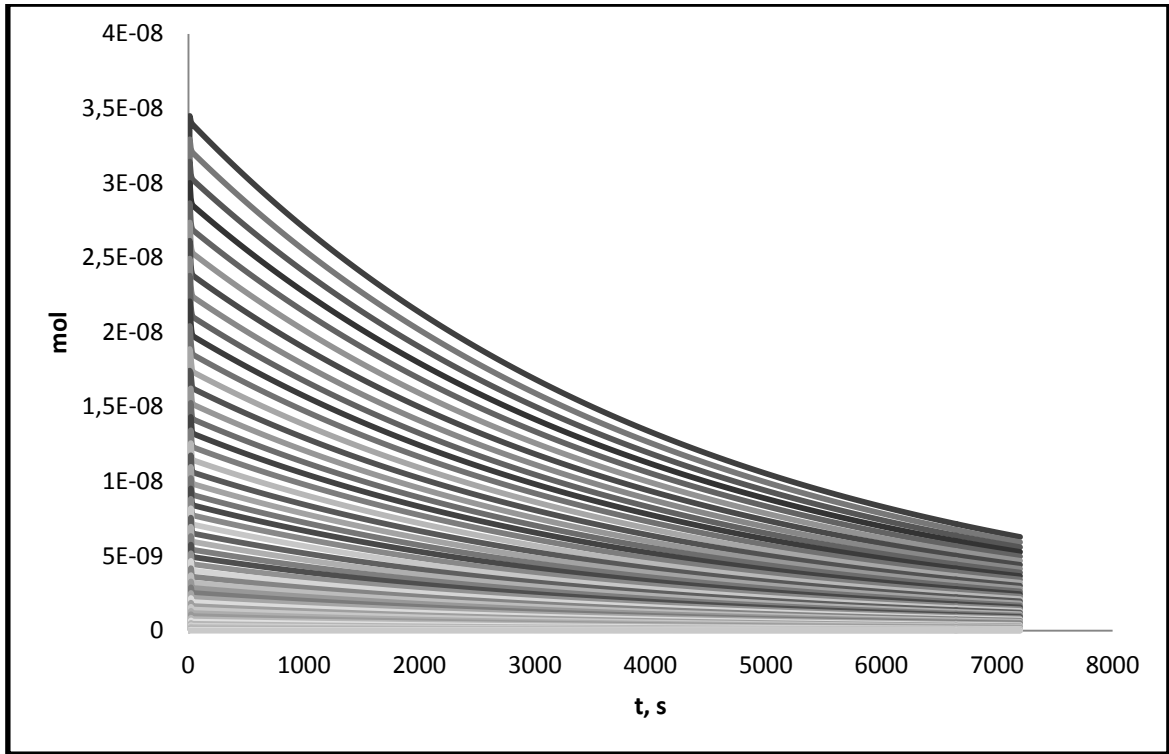
Εικόνα B.15 Διάγραμμα mol σωματιδίων $N_{Ap_{1-49,j}}$. Ρητίνη 300 μ m & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



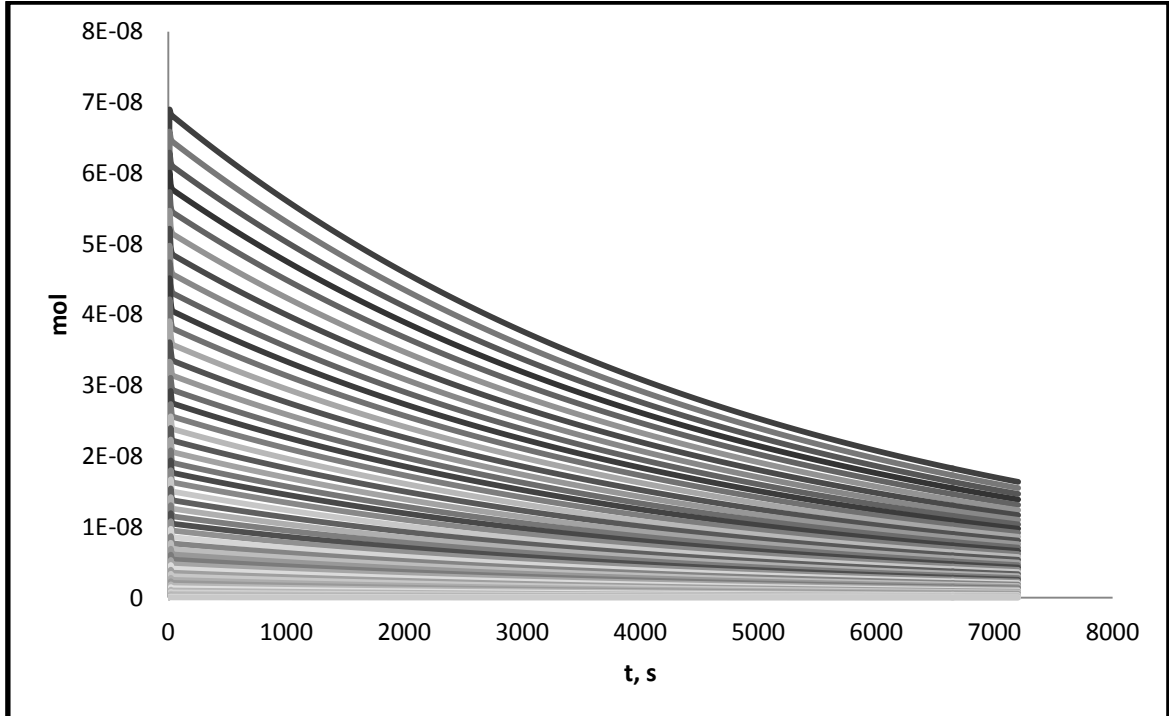
Εικόνα B.16 Διάγραμμα mol σωματιδίων $N_{Ap_{1-49,j}}$. Ρητίνη 387.5 μ m & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



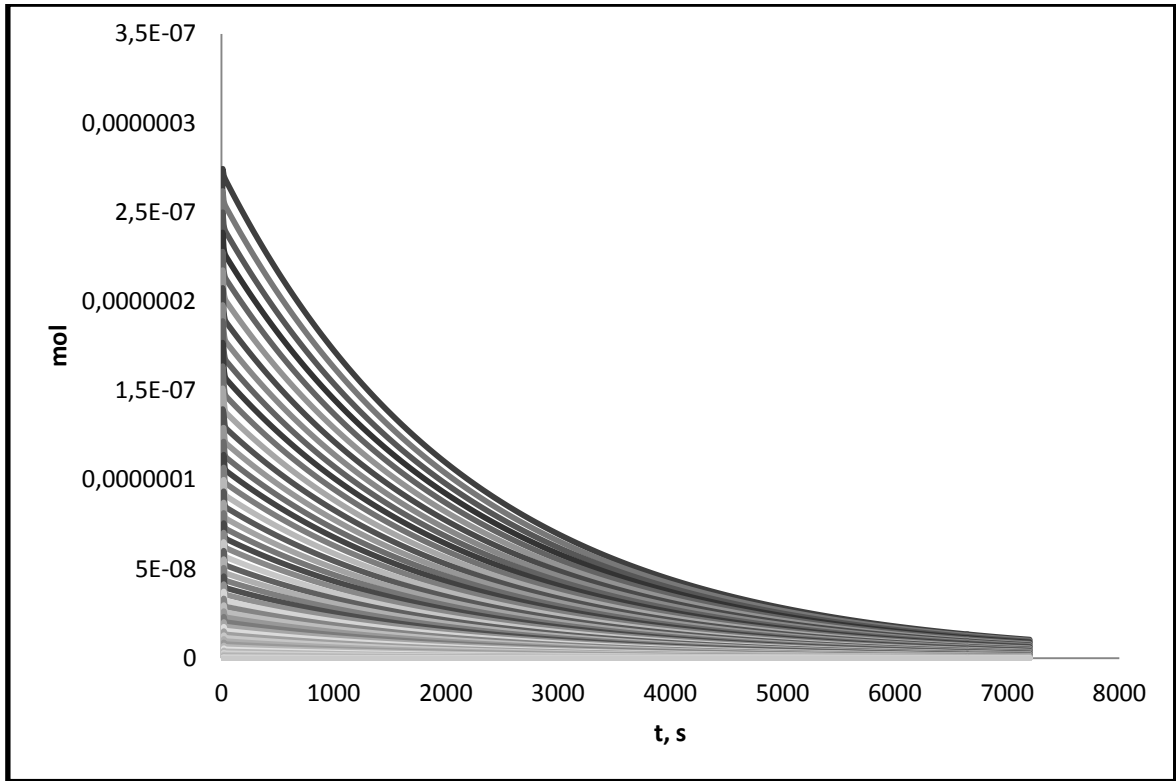
Εικόνα B.17 Διάγραμμα mol σωματιδίων $N_{Ap_{1-49,j}}$. Ρητίνη 462.5 μ m & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



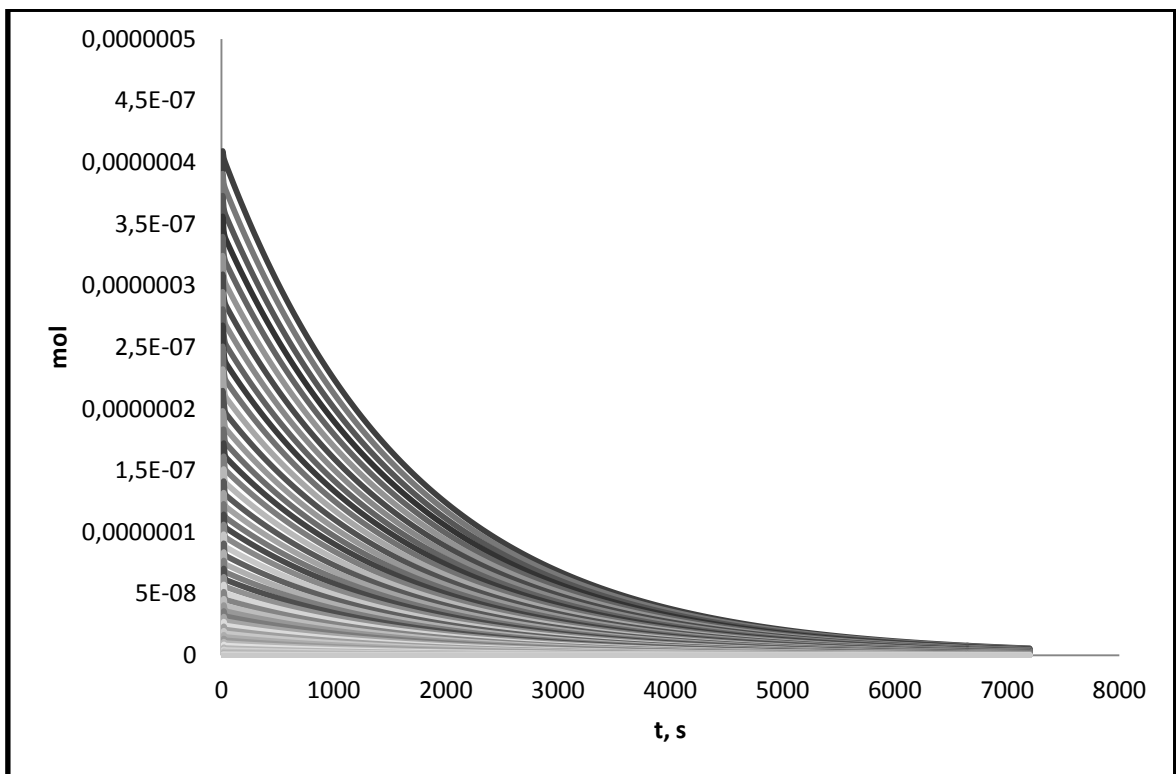
Εικόνα B.18 Διάγραμμα mol σωματιδίων $N_{Ap_{1-49,j}}$. Ρητίνη 387.5 μ m & δόση 20g/L. Cr 5mg/L.



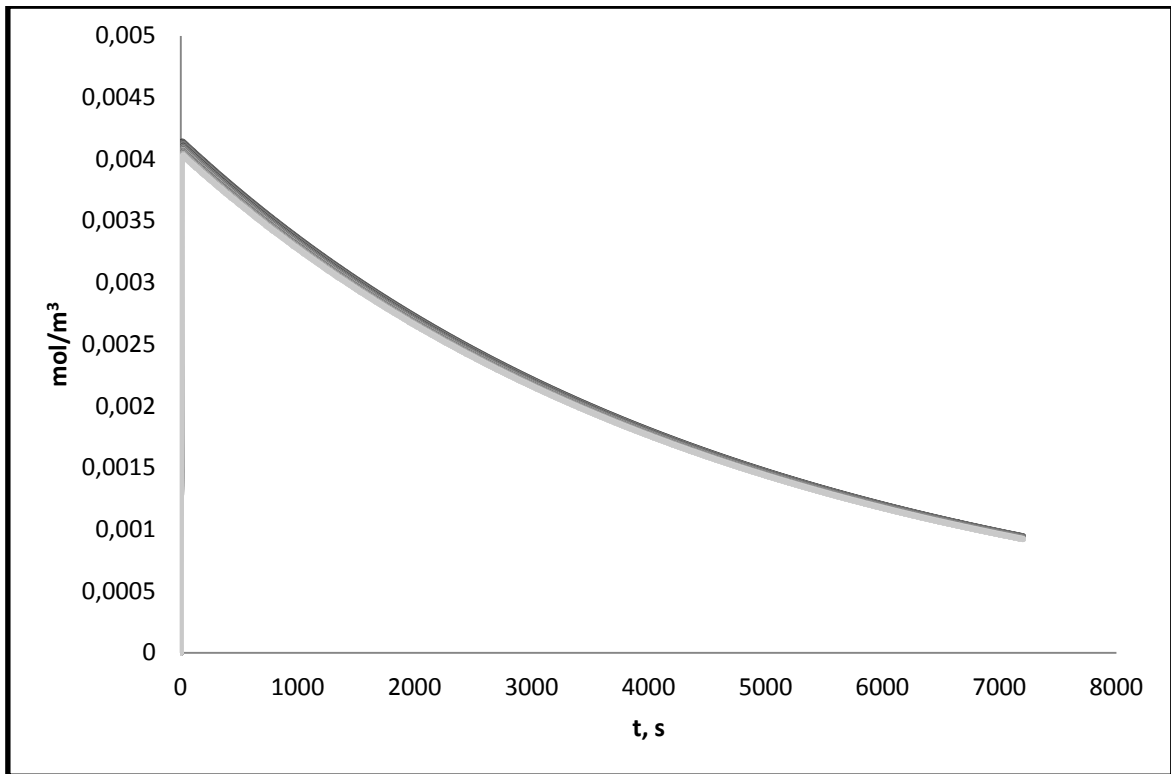
Εικόνα B.19 Διάγραμμα mol σωματιδίων $N_{Ap_{1-49,j}}$. Ρητίνη 387.5 μ m & δόση 20g/L. Cr 10mg/L.



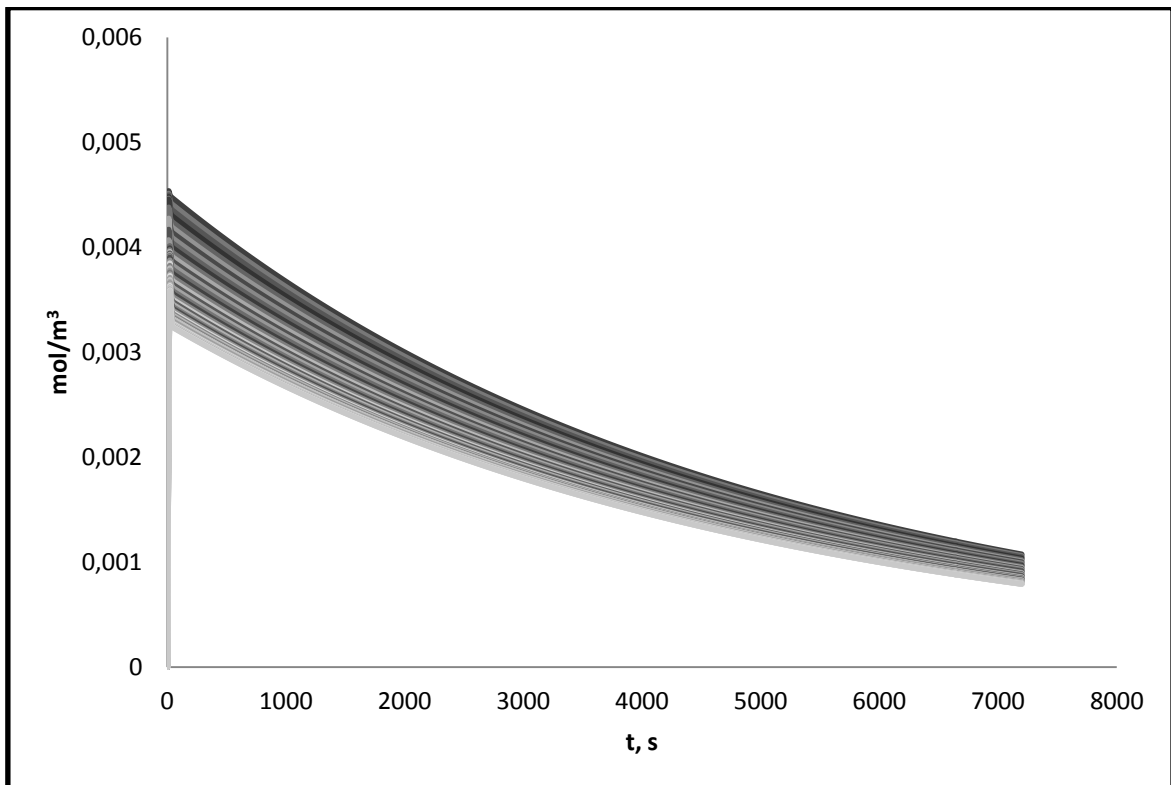
Εικόνα B.20 Διάγραμμα mol σωματιδίων $N_{Ap_{1-49,j}}$. Ρητίνη 387.5μm & δόση 20g/L. Cr 40mg/L.



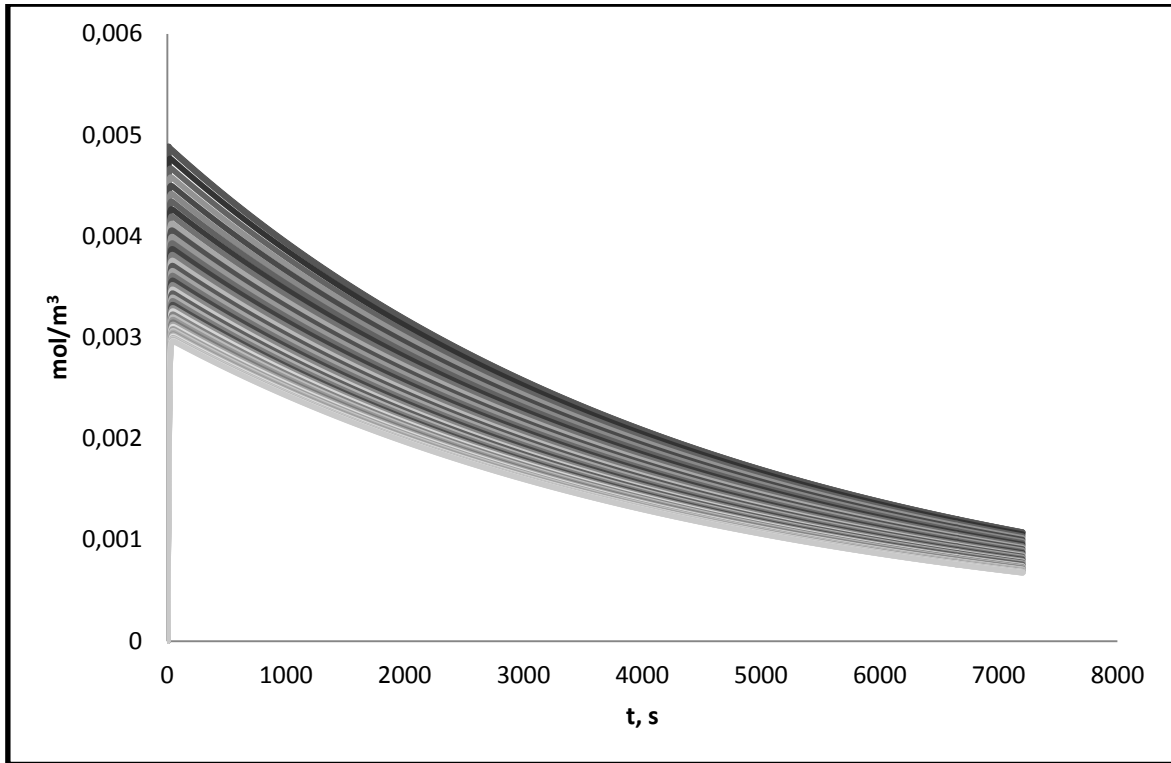
Εικόνα B.21 Διάγραμμα mol σωματιδίων $N_{Ap_{1-49,j}}$. Ρητίνη 387.5μm & δόση 20g/L. Cr 60mg/L.



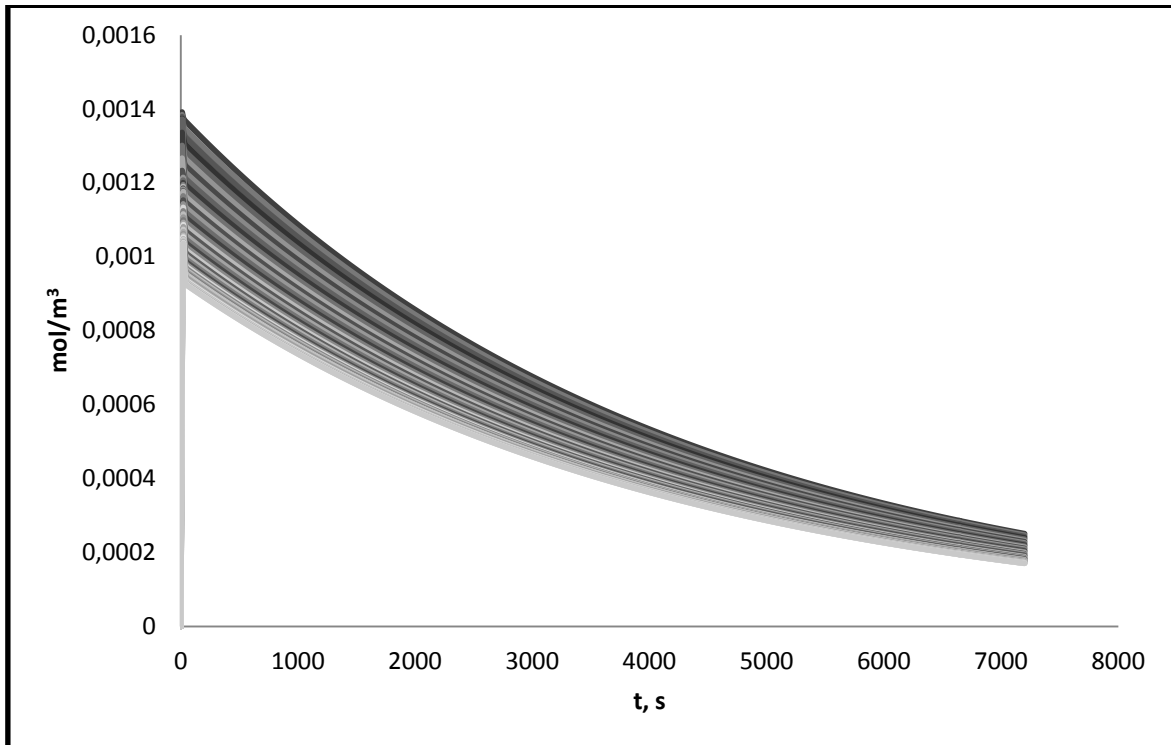
Εικόνα Β.22 Διάγραμμα ρυθμού αντίδρασης $r_{1-49,j}$. Ρητίνη 300 μm & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



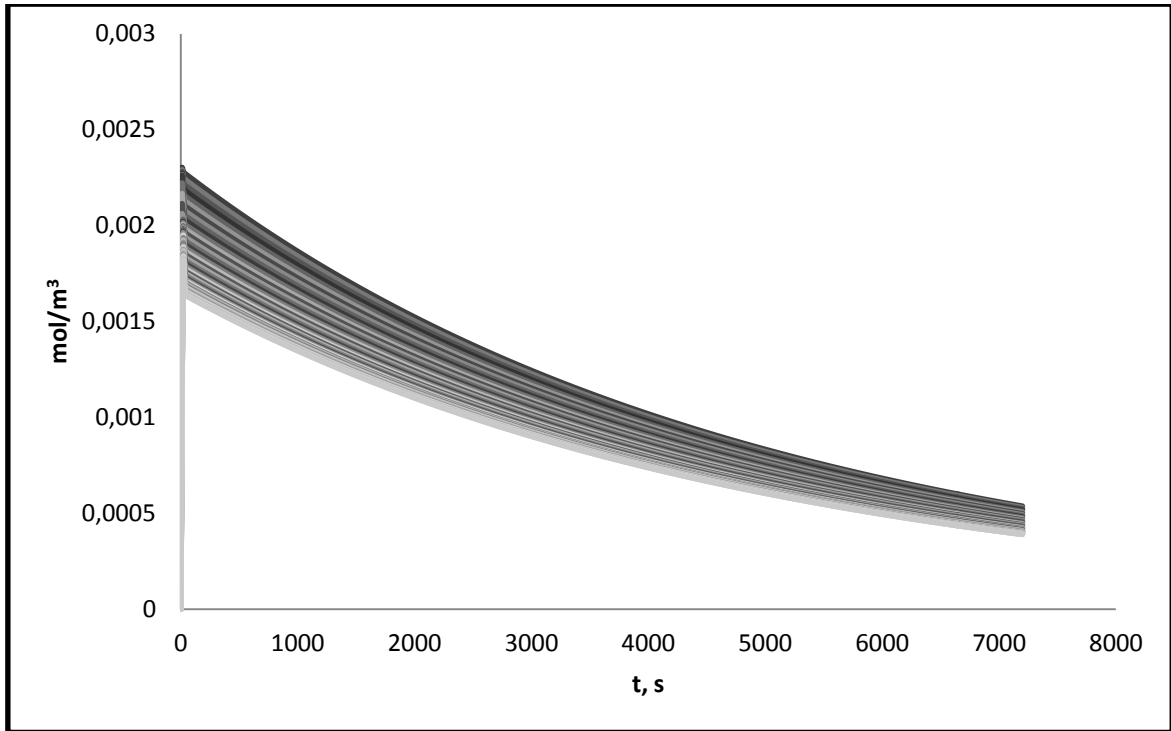
Εικόνα Β.23 Διάγραμμα ρυθμού αντίδρασης $r_{1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



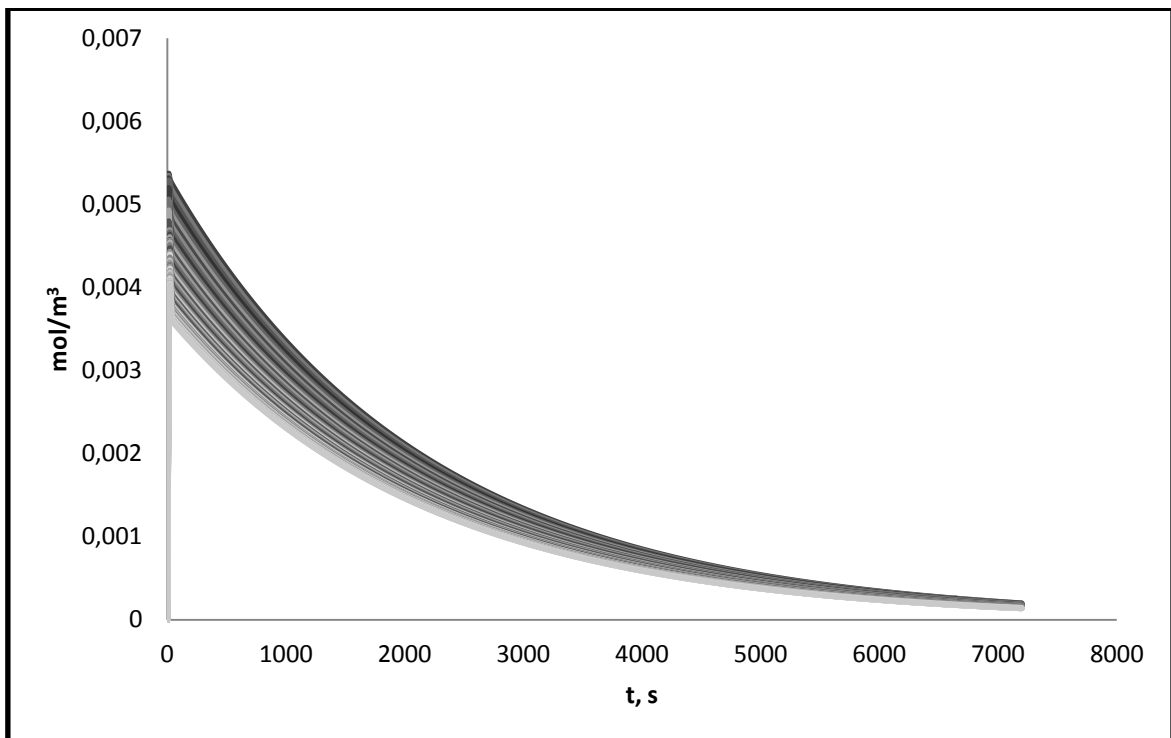
Εικόνα Β.24 Διάγραμμα ρυθμού αντίδρασης $r_{1-49,j}$. Ρητίνη 462.5 μm & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



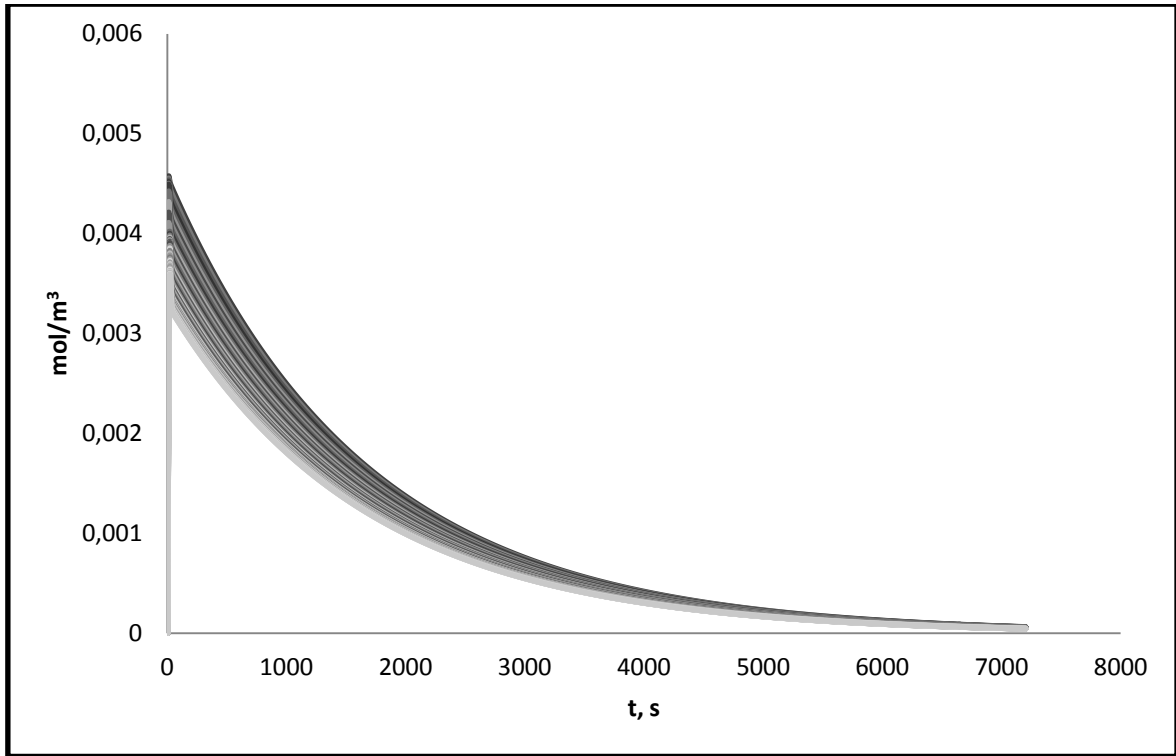
Εικόνα Β.25 Διάγραμμα ρυθμού αντίδρασης $r_{1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 5mg/L.



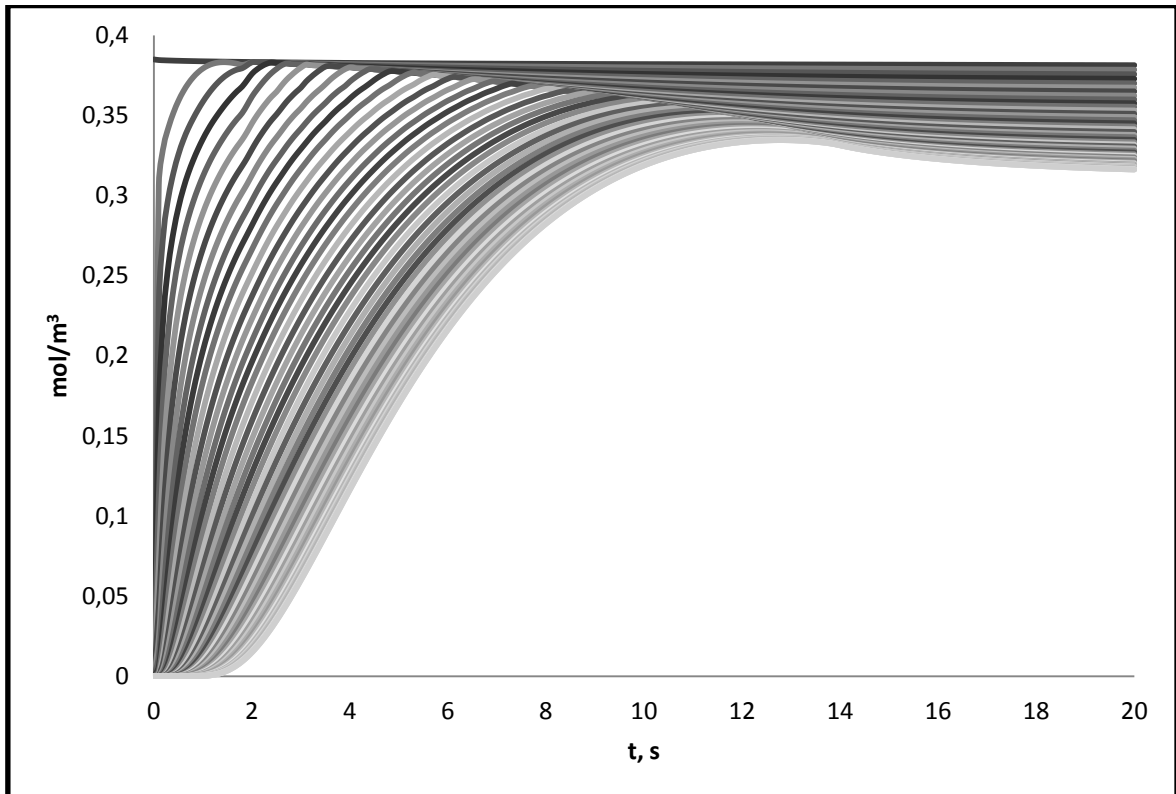
Εικόνα B.26 Διάγραμμα ρυθμού αντίδρασης $r_{1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 10mg/L.



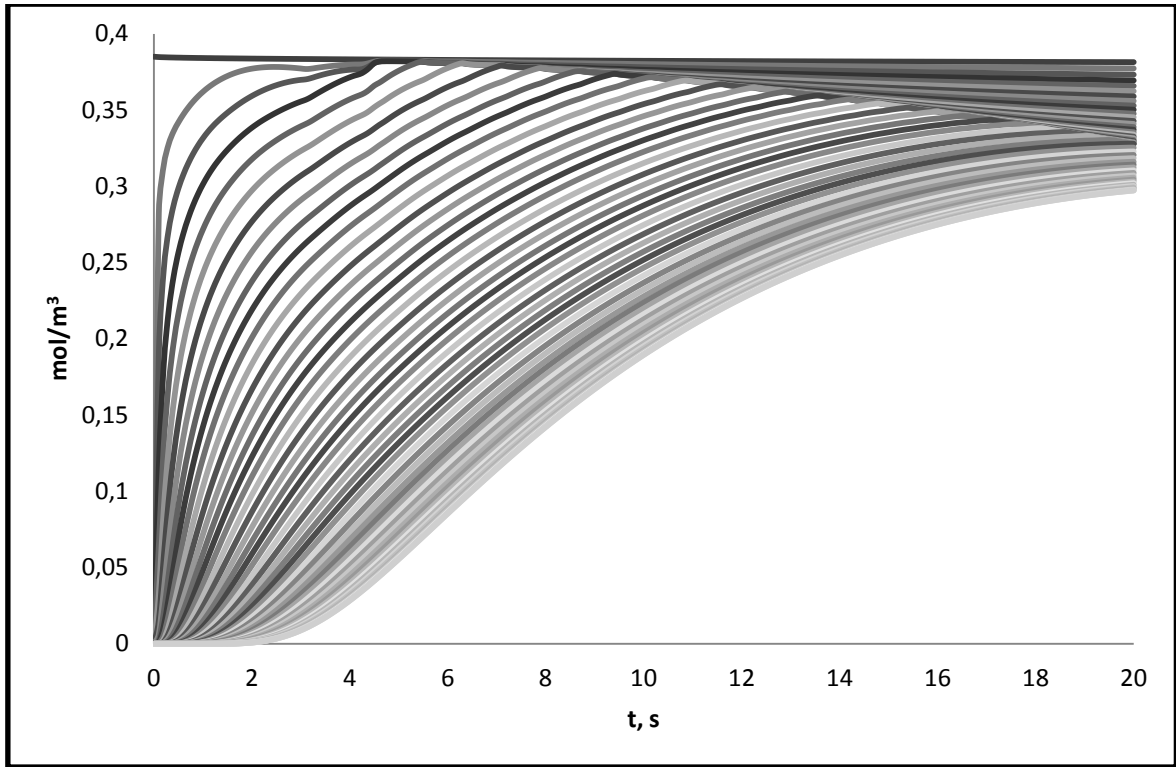
Εικόνα B.27 Διάγραμμα ρυθμού αντίδρασης $r_{1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 40mg/L.



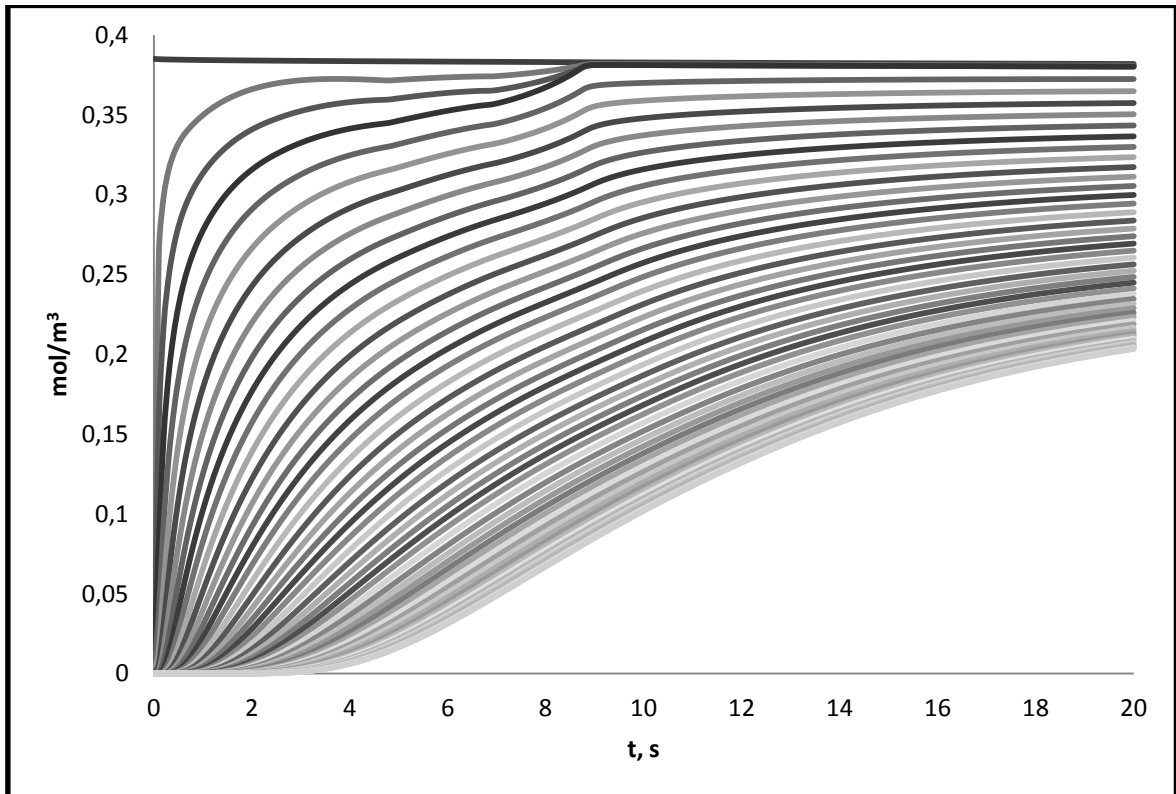
Εικόνα B.28 Διάγραμμα ρυθμού αντίδρασης $r_{1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 60mg/L.



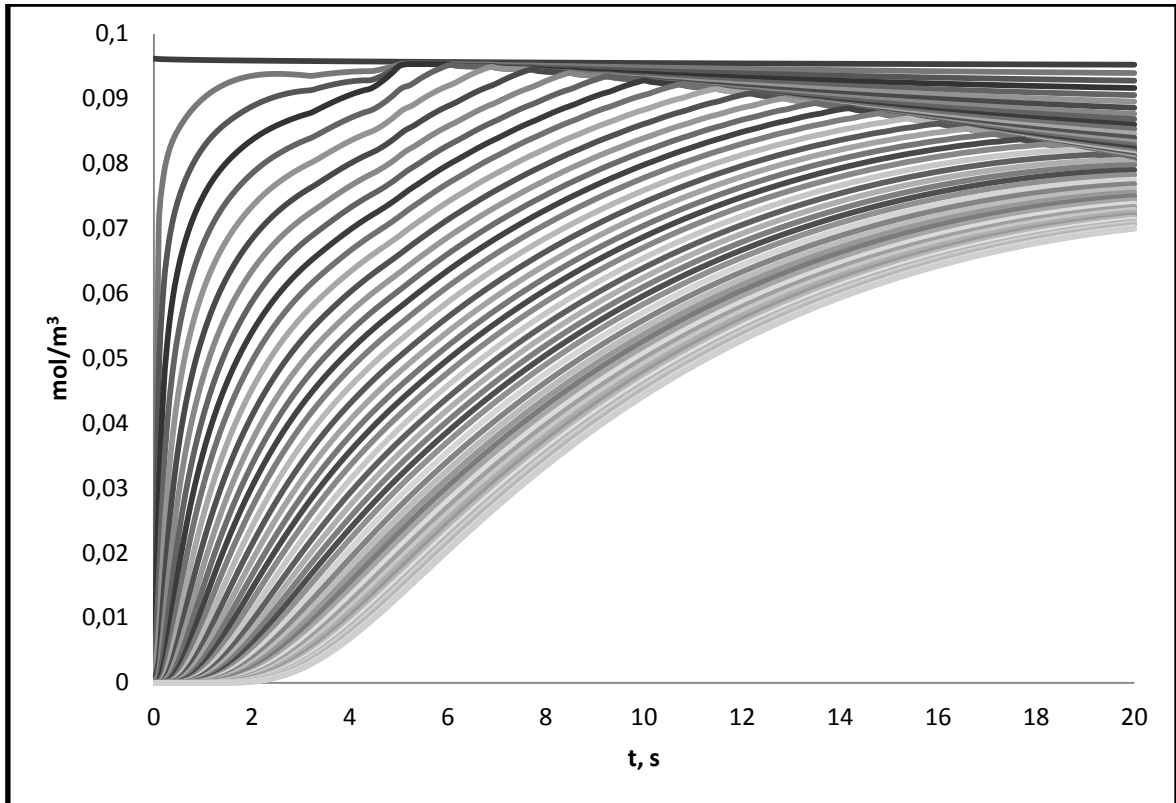
Εικόνα B.29 Διάγραμμα συγκέντρωσης χρωμίου $C_{A_{1-49,j}}$. Ρητίνη 300 μm & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



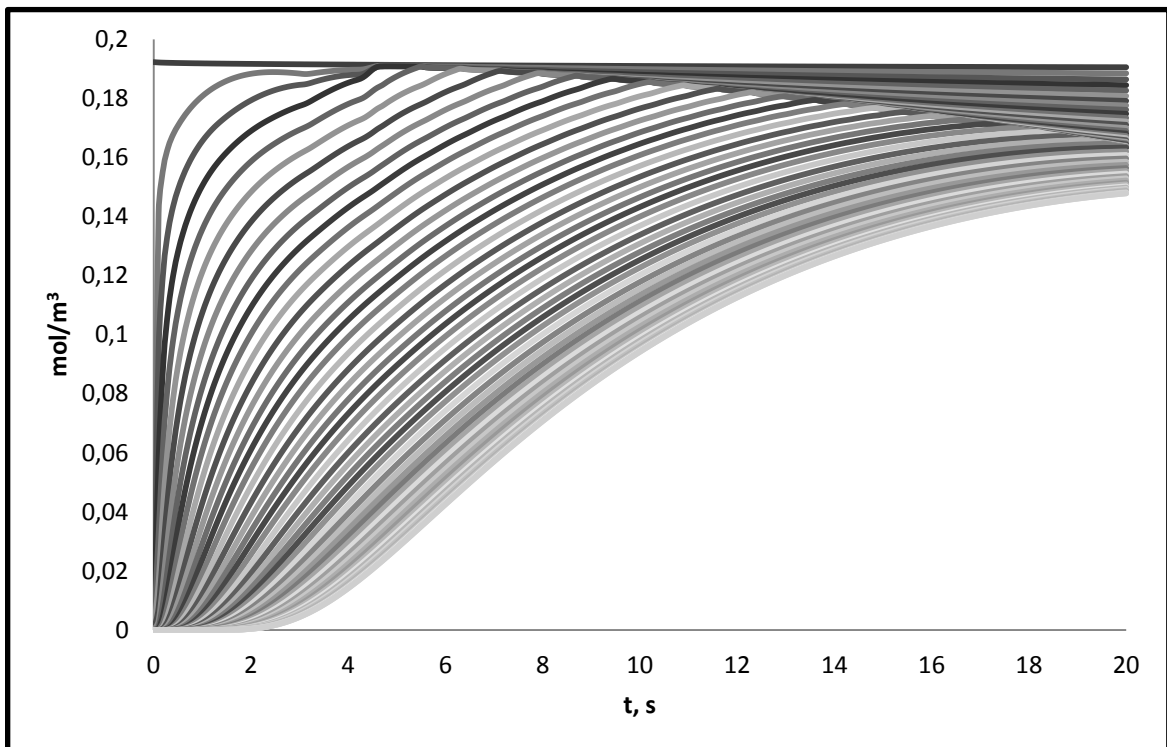
Εικόνα Β.30 Διάγραμμα συγκέντρωσης χρωμίου $C_{A1-49,j}$. Ρητίνη 387.5μm & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



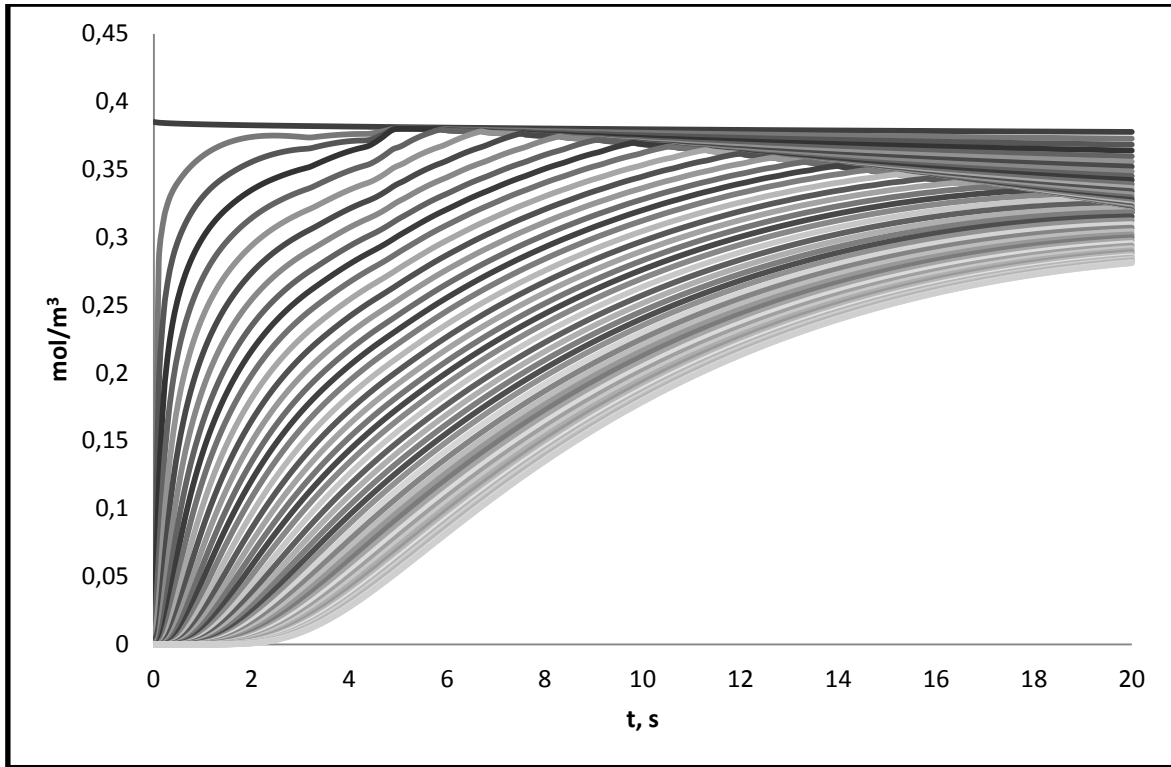
Εικόνα Β.31 Διάγραμμα συγκέντρωσης χρωμίου $C_{A1-49,j}$. Ρητίνη 462.5μm & δόση 20g/L. Cr 20mg/L.



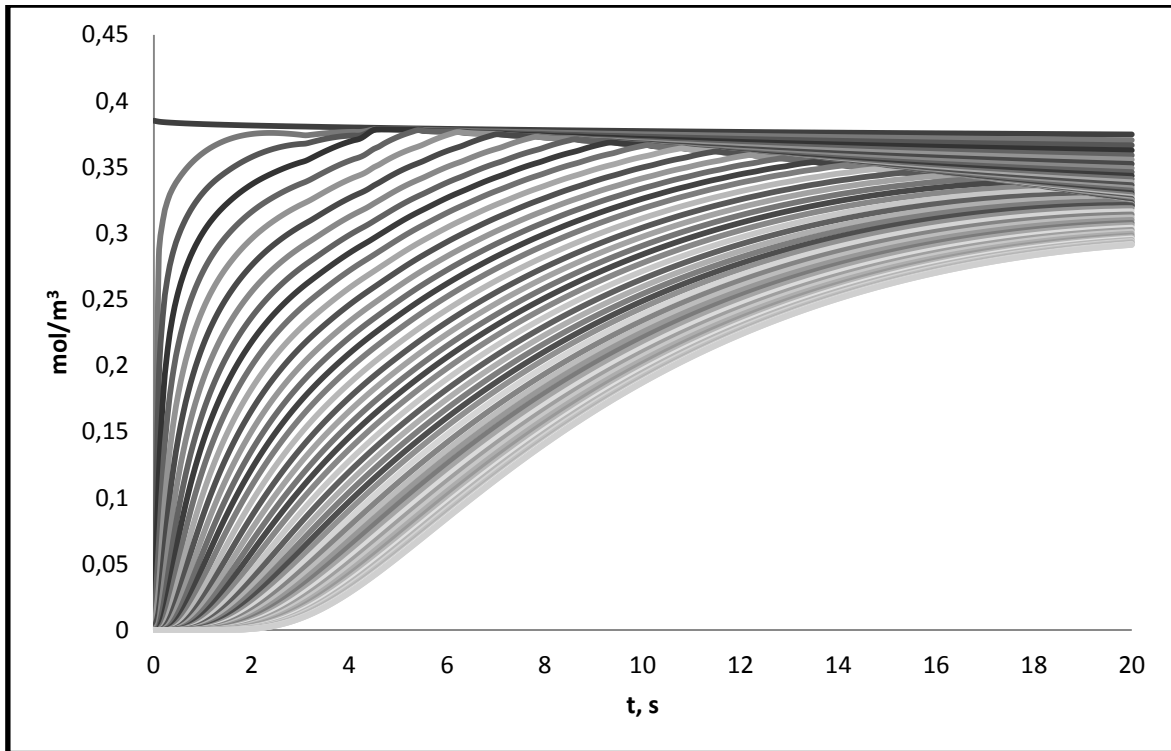
Εικόνα Β.32 Διάγραμμα συγκέντρωσης χρωμίου $C_{A1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 5mg/L.



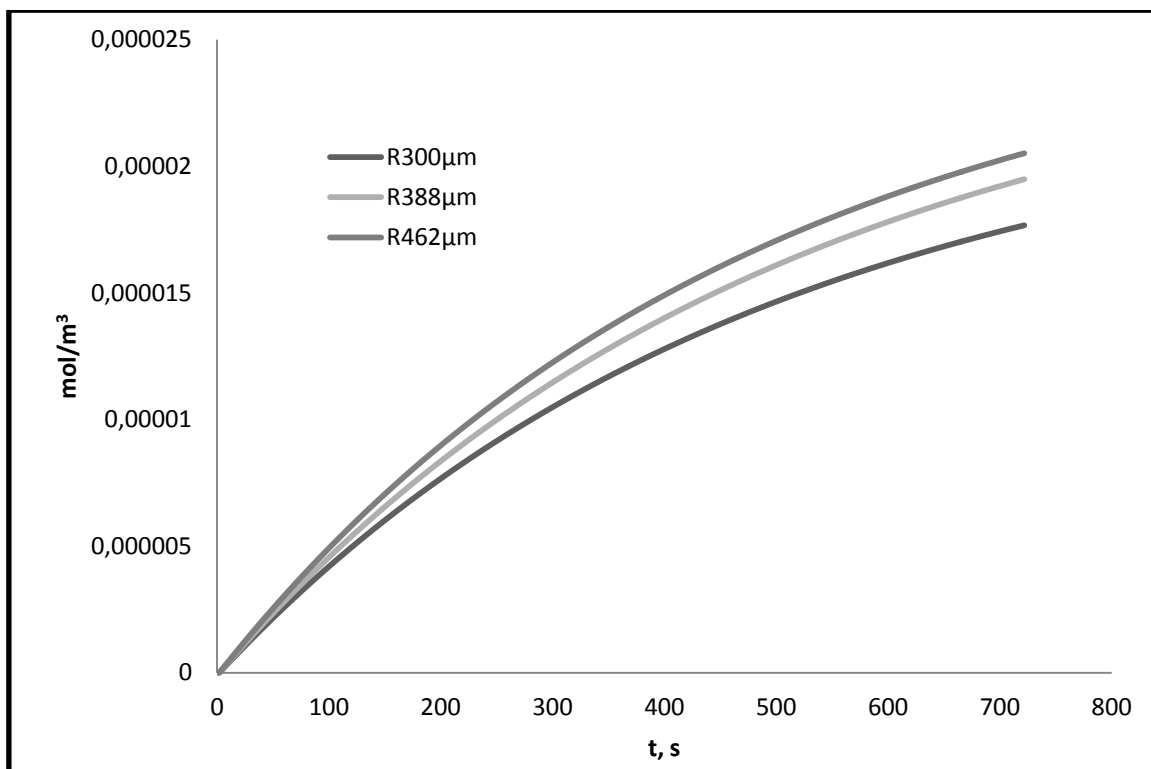
Εικόνα Β.33 Διάγραμμα συγκέντρωσης χρωμίου $C_{A1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 10mg/L.



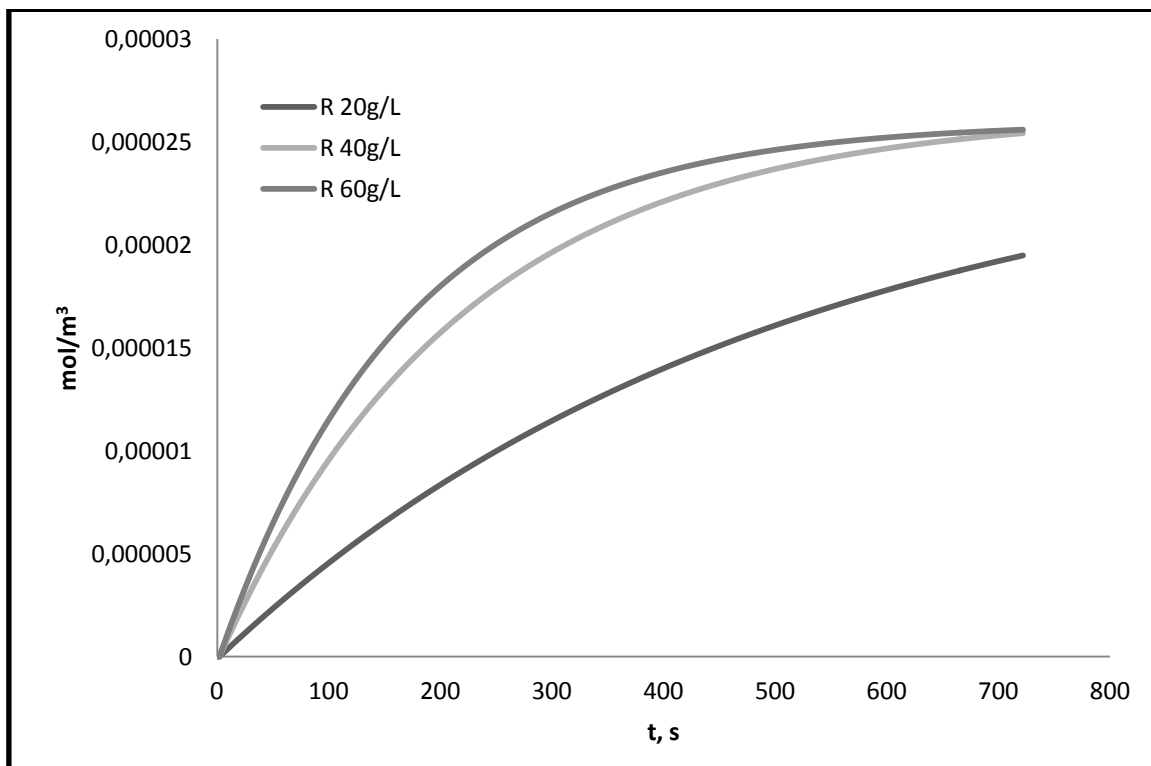
Εικόνα B.34 Διάγραμμα συγκέντρωσης χρωμίου $C_{A1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 40mg/L.



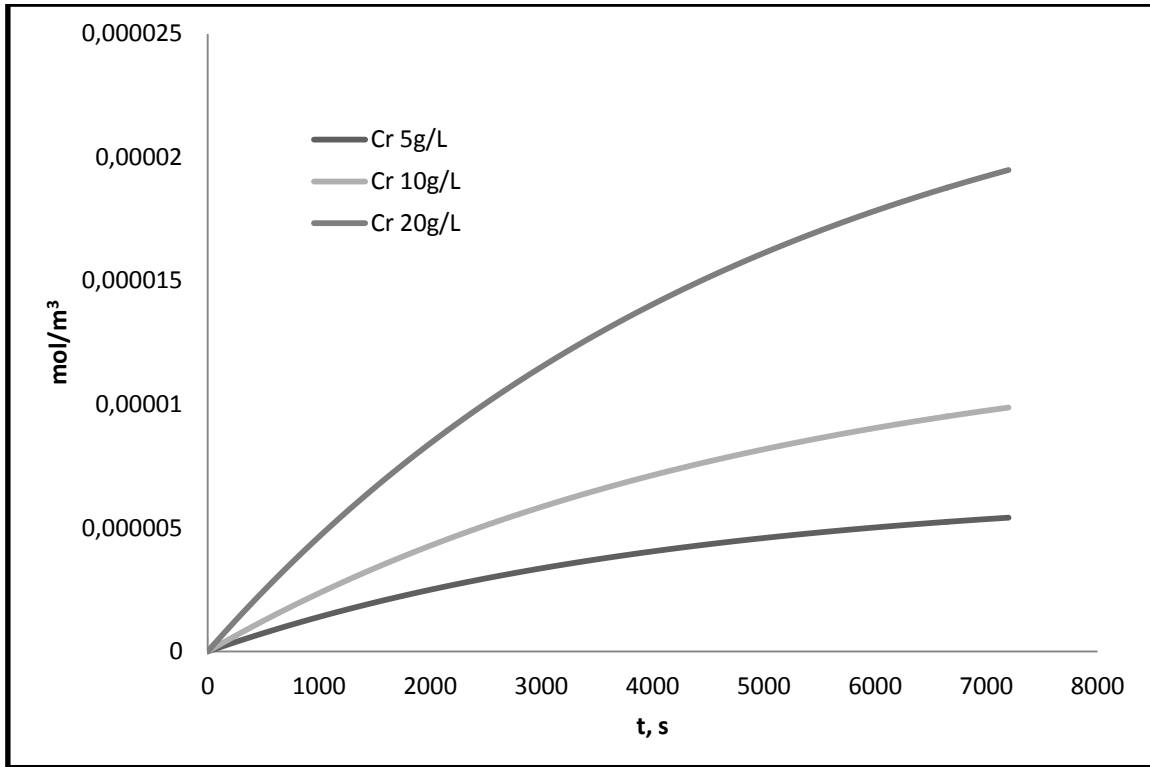
Εικόνα B.35 Διάγραμμα συγκέντρωσης χρωμίου $C_{A1-49,j}$. Ρητίνη 387.5 μm & δόση 20g/L. Cr 60mg/L.



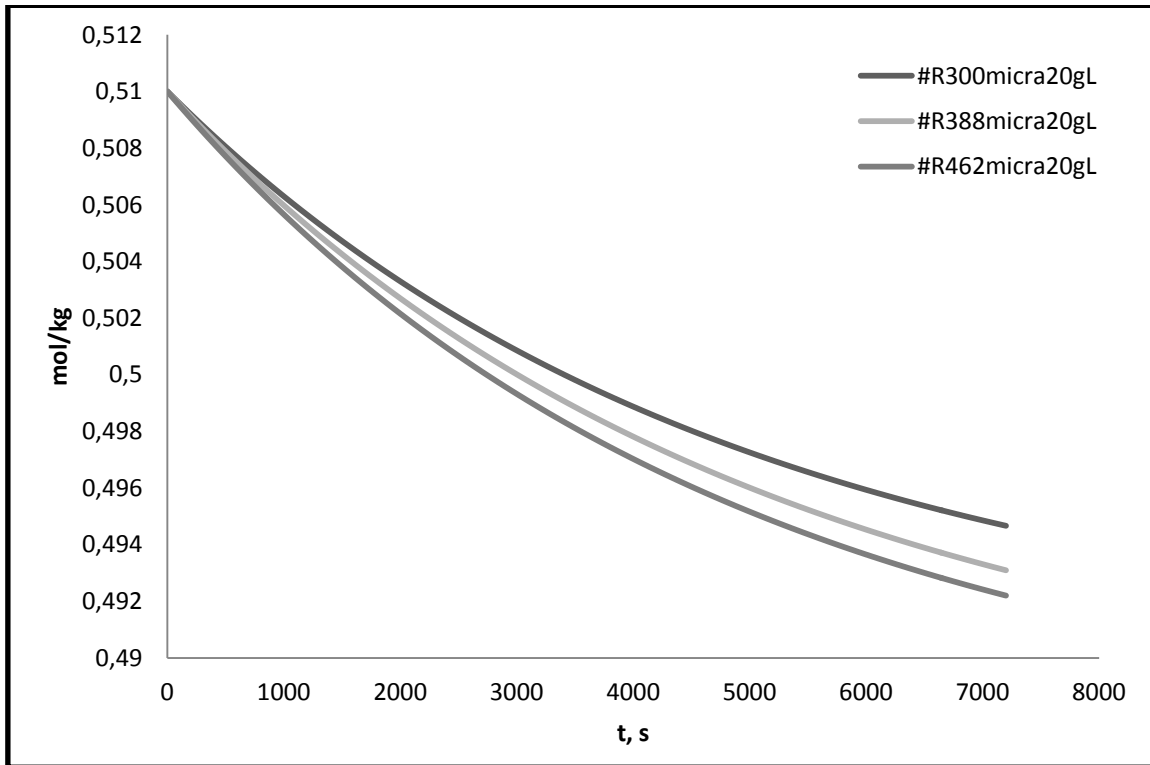
Εικόνα Β.36 Διάγραμμα σύγκρισης προόδου αντίδρασης $\xi_{1,j}$. Κοκκομετρία ρητίνης.



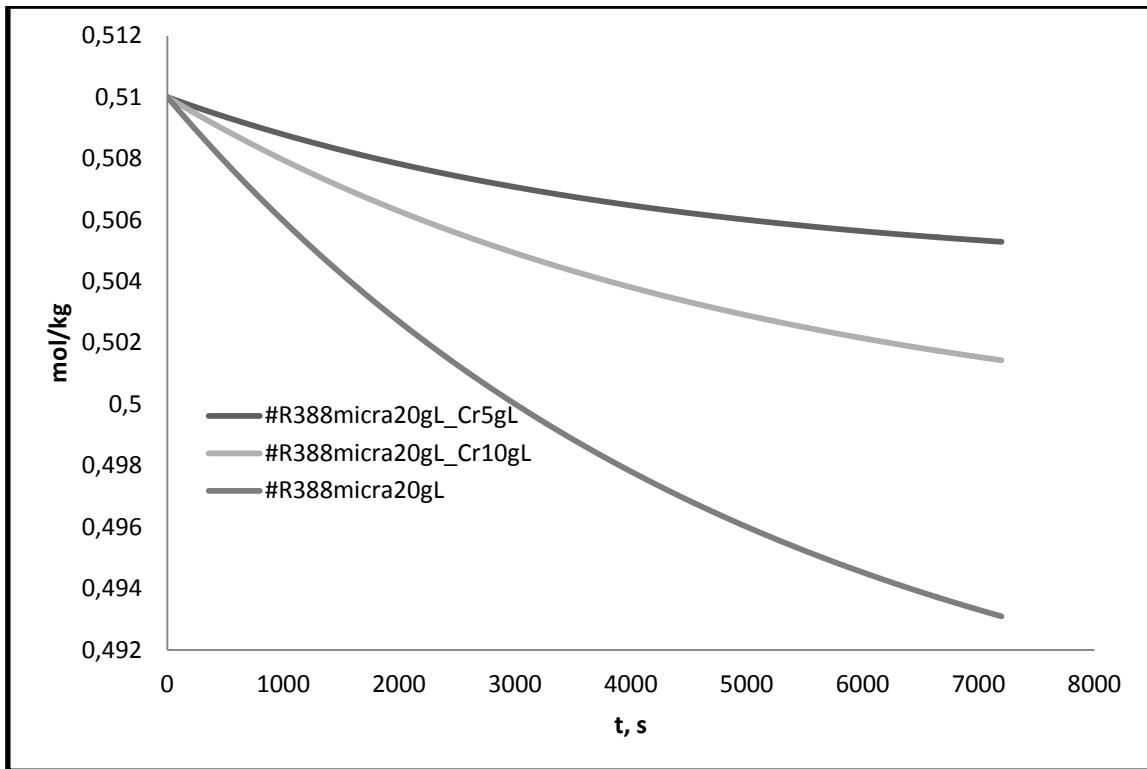
Εικόνα Β.37 Διάγραμμα σύγκρισης προόδου αντίδρασης $\xi_{1,j}$. Συγκέντρωση Χρωμίου.



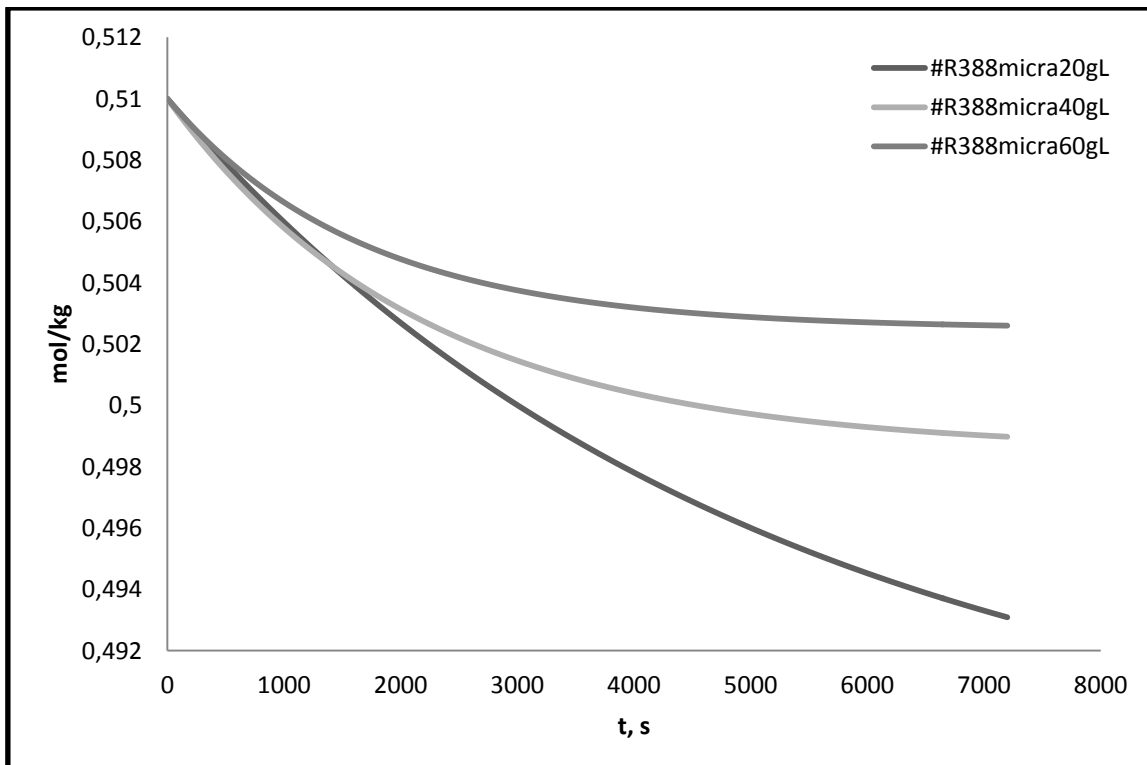
Εικόνα Β.38 Διάγραμμα σύγκρισης προόδου αντίδρασης $\xi_{1,j}$. Δόση ρητίνης.



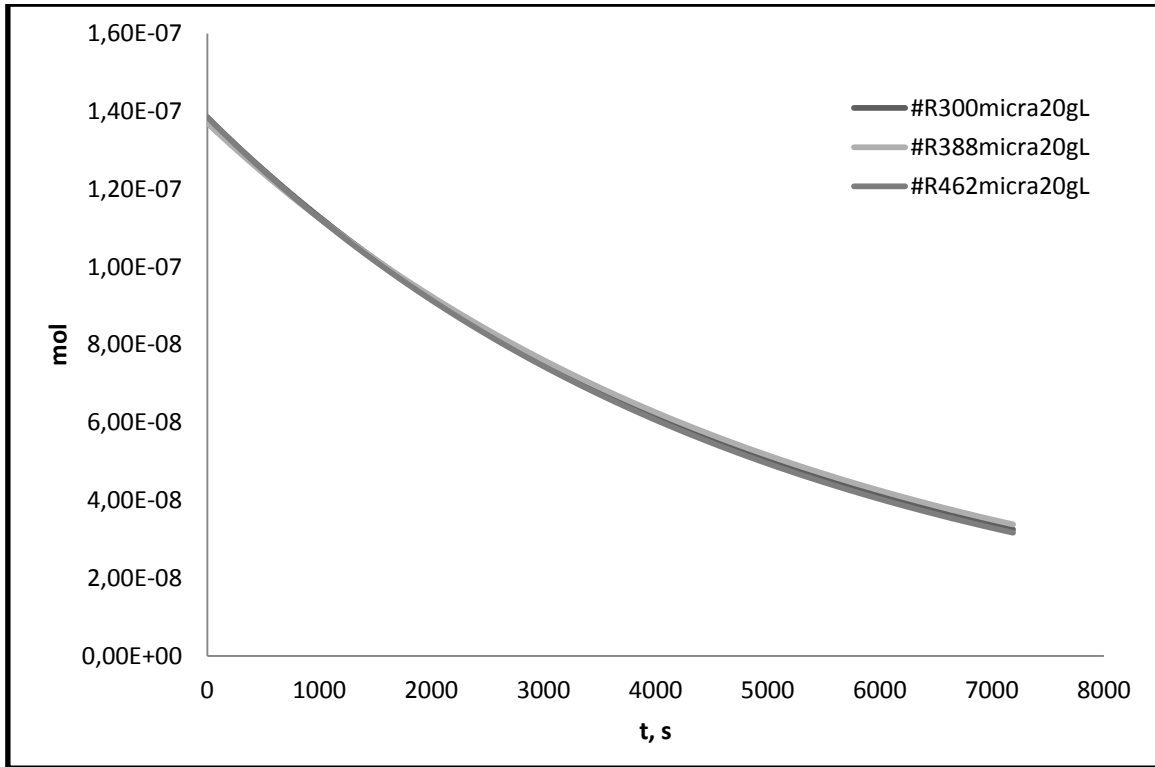
Εικόνα Β.39 Διάγραμμα σύγκρισης $C_{B,1,j}$. Κοκκομετρία ρητίνης.



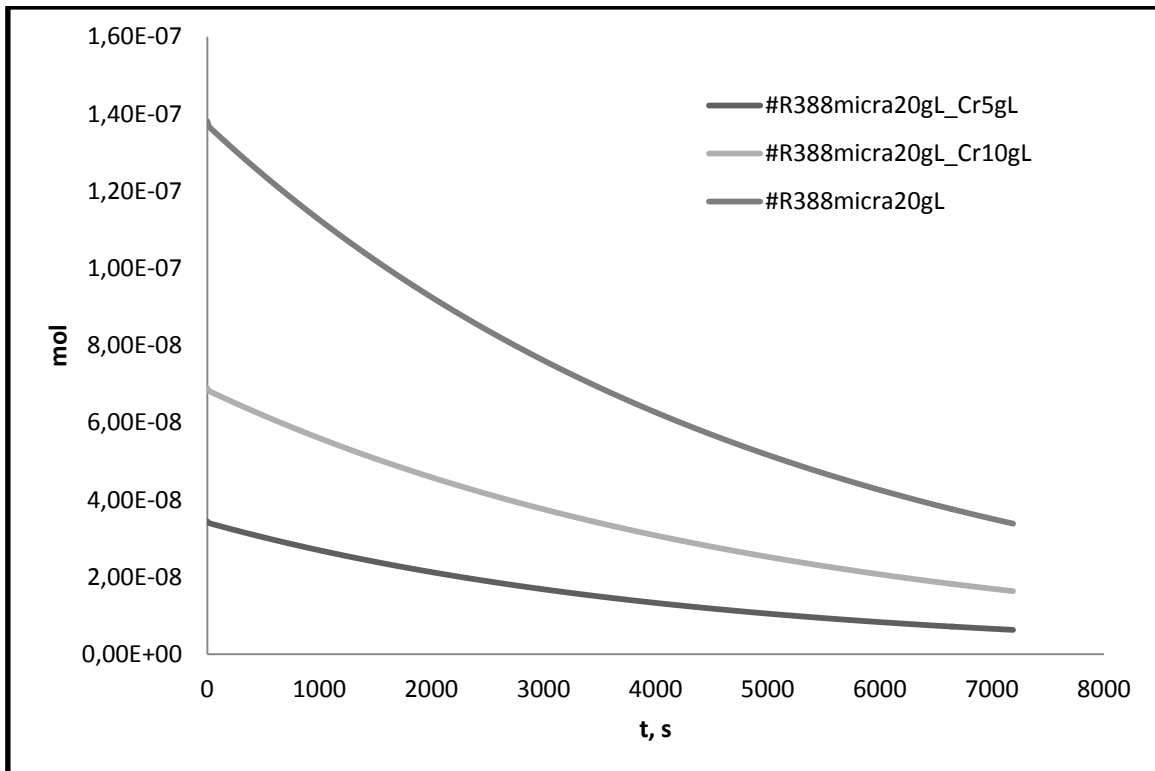
Εικόνα B.40 Διάγραμμα σύγκρισης $C_{B1,j}$. Συγκέντρωση Χρωμίου.



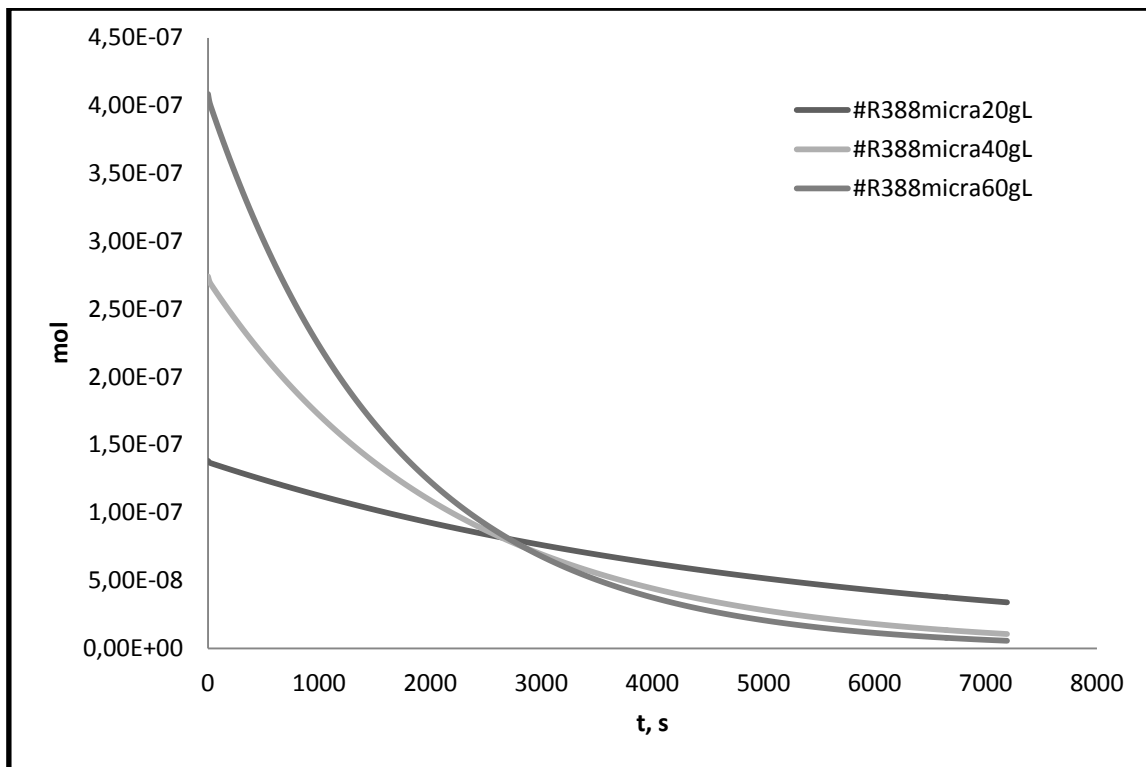
Εικόνα B.41 Διάγραμμα σύγκρισης $C_{B1,j}$. Δόση ρητίνης.



Εικόνα B.42 Διάγραμμα σύγκρισης mol σωματιδίων $N_{Ap_{1,j}}$. Κοκκομετρία ρητίνης.



Εικόνα B.43 Διάγραμμα σύγκρισης mol σωματιδίων $N_{Ap_{1,j}}$. Συγκέντρωση χρωμίου.



Εικόνα Β.44 Διάγραμμα σύγκρισης mol σωματιδίων $N_{Ap_{1,j}}$. Συγκέντρωση χρωμίου.