

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ



ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

«Καθαρισμός βιομηχανικών υγρών αποβλήτων βιομηχανίας
μετάλλου με τη χρήση ζεολίθων»

Ειρήνη Παπαδημητρίου

Επιβλέπουσα : Χ.Καραγιάννη, Αναπλ. Καθηγήτρια

Αθήνα, Οκτώβριος 2010

Πίνακας Περιεχομένων:

Ευχαριστίες.....	5
Περίληψη... ..	7-8
Abstract	10-11
A: Θεωρητικό μέρος	13
A.1: Εισαγωγή	14-16
A.2: Επικίνδυνα βιομηχανικά απόβλητα στην Ελλάδα	18-21
A.2.1:Θεσμικό πλαίσιο για την προώθηση της καθαρής παραγωγής.....	22
A.3:Αλουμίνιο	24-27
A.3.1:Η Αποδοχή του αλουμινίου από τη βιομηχανία.....	28-29
A.3.2:Ελληνική αγορά: Η δυναμική της ελληνικής βιομηχανίας αλουμινίου συνεχίζεται με έντονους ρυθμούς.....	30-31
A.3.2.1: Βωξίτης.....	31-33
A.3.2.2: Μεταλλουργική Επεξεργασία Βωξίτη.....	34-39
A.3.2.3: Αλουμίνα.....	40
A.3.2.4: Πρωτόχυτο αλουμίνιο.....	40-41
A.3.2.5: Πρώτη μεταποίηση.....	41
A.3.2.6: Ο κλάδος της έλασης.....	41-42
A.3.2.7: Ο κλάδος της διέλασης.....	42-44
A.3.2.8: Τελικά προϊόντα	44
A.3.2.9: Αυξάνεται η κατά κεφαλή κατανάλωση αλουμινίου στην ελληνική αγορά.....	44-45
A.3.2.10: Διεθνής αγορά.....	46
A.3.3:Ιδιότητες αλουμινίου.....	47

A.3.3.1: Οι ιδιότητες του καθαρού Αλουμινίου και των κραμάτων του.	48-49
A.3.3.2: Φυσικές ιδιότητες του Αλουμινίου.....	49
A.3.3.3: Μηχανικές ιδιότητες του Αλουμινίου.....	50
A.3.3.4: Χημικές ιδιότητες του Αλουμινίου.....	50-51
A.4: Προσρόφηση.....	53- 77
A.5: Ζεόλιθοι.....	79
A.5.1: Φυσικό Ζεόλιθοι.....	79-81
A.5.5.1: Δομή.....	81-85
A.5.1.2: Πηγές.....	85-94
A.5.1.3: Διάφορα είδη ζεολίθων.....	94-96
A.5.1.4: Ιδιότητες ζεολίθων.....	96-100
A.5.1.5: Χρήσεις.....	100-104
A.5.1.6: Ορυκτολογία και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου.....	105-106
A.5.2: Συνθετικοί Ζεόλιθοι.....	107
A.5.2.1: Ανάπτυξη των συνθετικών ζεολίθων.....	107-108
A.5.2.2: Δομή και ιδιότητες των συνθετικών και μοριακών κοσκίνων.....	108-109
B: Πειραματικό μέρος.....	111
B.1: Εισαγωγή.....	112-114
B.2:Υλικά και μεθοδολογία εργασίας.....	116-117
B.3: Μετρήσεις- Αποτελέσματα- Συζητήσεις.....	119
B.3.1: Η δυναμική της προσρόφησης.....	119-126
B.3.1.1: Τα απλά κινητικά μοντέλα της προσρόφησης.....	127
B.3.1.1.1: Η εξίσωση κινητικής απλής πρώτης τάξης.....	127-129

B.3.1.1.2: Η εξίσωση κινητικής απλής δευτέρας τάξεως.....	130-133
B.3.1.2: Τα ψευδο-μοντέλα κινητικής της προσρόφησης.....	133-134
B.3.1.2.1: Η εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξεως (ή εξίσωση Lagergren).....	134-136
B.3.1.2.2: Η εξίσωση κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως.....	137-141
B.3.1.2.3: Η εξίσωση Elovich.....	142-145
B.3.1.2.4: Το κινητικό μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης	146-151
B.3.1.2.5: Η εξίσωση του μοντέλου modified- Freundlich.....	152-155
B.3.2: Ισόθερμες προσρόφησης.....	155-159
B.3.2.1: Η ισόθερμη του μοντέλου Langmuir.....	160-161
B.3.2.2: Η ισόθερμη του μοντέλου Freundlich.....	162-163
B.3.2.3: Η ισόθερμη του μοντέλου Temkin.....	163-165
B.3.2.4: Η ισόθερμη του μοντέλου Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR).....	166-172
B.4: Συμπεράσματα.....	174-175
Βιβλιογραφία κεφαλαίου.....	177-180

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία αποτελεί διπλωματική εργασία στα πλαίσια των προπτυχιακών σπουδών του τμήματος Χημικών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου, η οποία πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Φυσικοχημείας του τομέα ΙΙΙ «Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών».

Πριν την παρουσίαση των αποτελεσμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας, αισθάνομαι την υποχρέωση να ευχαριστήσω ορισμένους από τους ανθρώπους που γνώρισα, συνεργάστηκα μαζί τους και έπαιξαν πολύ σημαντικό ρόλο στη διεκπεραίωση της, που σηματοδοτεί το πέρας των σπουδών μου στο Ε.Μ.Π.

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα αναπληρώτρια καθηγήτρια Χ. Καραγιάννη για τη συνολική καθοδήγηση και βοήθεια που μου παρείχε για την υλοποίηση της παρούσης.

Θα ήθελα επίσης να ευχαριστήσω τη διδάκτορα κα Ελένη Μεταξά, η οποία με την πολύτιμη και έμπρακτη βοήθεια της, τις γνώσεις και τις κατευθύνσεις που μου προσέφερε αποτέλεσε σημαντικό αρωγός στην εκπόνηση της εργασίας μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ θέλω να δώσω στον αγαπημένο μου σύντροφο, Στέργιο Παΐδα, για την ενθάρρυνση του και την υπομονή του.

Τέλος, θα ήθελα να ευχαριστήσω ολόψυχα τους αγαπημένους μου γονείς, Ευστράτιο και Αντωνία Παπαδημητρίου, για τη στήριξη που μου παρείχαν σε όλο το διάστημα των σπουδών μου και όχι μόνο, χωρίς την οποία δε θα μπορούσα να πραγματοποιήσω τα όποια όνειρα μου, και την αγαπημένη μου αδερφή Χριστίνα για την υποστήριξη της.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το πρόβλημα επεισοδίων εκτεταμένης ρύπανσης με βαρέα μέταλλα και τοξικές χημικές ουσίες, λόγω της ανεξέλεγκτης διαχείρισης τοξικών και επικίνδυνων βιομηχανικών αποβλήτων έχει παρουσιαστεί, εκτός από την Ελλάδα και σε άλλες Ευρωπαϊκές χώρες, όπως στη Γαλλία, στην Ιταλία, στην Ιρλανδία, κ.α. αναγνωρίζεται, δε, ως ένα σοβαρότατο υπαρκτό ζήτημα, που πρέπει να αντιμετωπιστεί ως Ευρωπαϊκό Πρόβλημα, το οποίο χρειάζεται άμεση αντιμετώπιση.

Από τη μία πλευρά, προτεραιότητα αποτελεί η αποτελεσματική διαχείριση του περιβαλλοντικού κινδύνου, με σκοπό την διασφάλιση της δημόσιας υγείας και η εξασφάλιση άμεσης πρόσβασης σε καθαρό νερό· από την άλλη, η αποκατάσταση του περιβάλλοντος, όπου για πρώτη φορά θα εφαρμοστεί και η νομοθεσία για την περιβαλλοντική ευθύνη, σύμφωνα με την οποία «ο ρυπαίνων πληρώνει» το κόστος των μέτρων πρόληψης και αποκατάστασης της περιβαλλοντικής ζημίας.

Η εταιρεία «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε.» αποτελεί μία από τις μεγαλύτερες παραγωγικές βιομηχανικές μονάδες στον Ελληνικό χώρο, με ετήσιο δυναμικό παραγωγής αλουμινίου τους 165.000 τόνους. Ως πρώτη ύλη χρησιμοποιεί βωξίτη, από τον οποίο απομονώνει καθαρή αλούμινα με εφαρμογή σε αυτόν της γνωστής μεθόδου Bayer (κατεργασία του βωξίτη με πυκνό διάλυμα καυστικής σόδας, σε υψηλή θερμοκρασία και πίεση). Το διάλυμα που προκύπτει από την κατεργασία του βωξίτη με το διάλυμα καυστικού νατρίου περιέχει ιόντα νατρίου, καλίου, ασβεστίου, σιδήρου, αλουμινίου, τιτανίου και εν διαλύσει πυριτιούχες ενώσεις και θειικές ρίζες, τα οποία προέρχονται από την εκχύλιση μέρους της ποσότητας των ιόντων της στερεάς μάζας του βωξίτη στο αναφερόμενο υδατικό διάλυμα. Το τελευταίο, περιέχον και ίχνη ραδιενεργών στοιχείων, είναι ακατάλληλο για βιομηχανική χρήση, καθόσον η παρουσία των παραπάνω στοιχείων μειώνει ή/και αναστέλλει τη δράση του αρχικού διαλύματος σε νέες τροφοδοσίες βωξίτη, οπότε η ανανακύκλωσή του παραμένει δυσεπίλυτο πρόβλημα για τη βιομηχανία αλουμινίου. Συν τοις άλλοις, η διοχέτευσή του στη θάλασσα είναι επικίνδυνη για την ανθρώπινη υγεία. Είναι κρίσιμης σημασίας, επομένως, ο πλήρης καθαρισμός του αποβλήτου διαλύματος προσβολής του βωξίτη, τόσο από τα παραπάνω ιχνοστοιχεία όσο και από το NaOH, ώστε να είναι εφικτή η επαναχρησιμοποίησή του στη μέθοδο Bayer.

Στο παραπάνω πλαίσιο και προκειμένου να προταθεί μια λύση για το θέμα, εκπονήθηκε η εν λόγω Διπλωματική Εργασία. Συγκεκριμένα, επιχειρήθηκε η ενδελεχής διερεύνηση του ρόλου της προσρόφησης των συστατικών ιόντων σιδήρου και αργιλίου του παραπάνω αποβλήτου διαλύματος προσβολής του βωξίτη (κατά τη μέθοδο Bayer) σε Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο, (που είναι φθηνός, τοπικά διαθέσιμος και οικολογικός προσροφητής, δεδομένου ότι υπάρχουν άφθονα κοιτάσματα αυτού στην Ελλάδα, όπως, π.χ., το εξεταζόμενο δείγμα από τον Βόρειο Έβρο) και σε Συνθετικό Ζεόλιθο. Εκτελέστηκαν κινητικά πειράματα σε αντιδραστήρα ασυνεχούς λειτουργίας (batch-reactor), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, από τα αποτελέσματα των οποίων εξήχθησαν συμπεράσματα για το μηχανισμό της προσρόφησης και τις ισοθέριμους προσρόφησης των μελετηθέντων συστημάτων κατιόντος/ζεόλιθου. Τοιουτοτρόπως, βρέθηκε ότι η προσρόφηση των κατιόντων σιδήρου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο (87% κ.β. κλινοπτιλόλιθος), καθώς και στον Συνθετικό Ζεόλιθο (Baylith WE894: τύπου 13X)

ακολουθεί κινητική ψευδο-δευτέρας τάξεως (pseudo-second order chemical reaction kinetics) και περιγράφεται, πολύ ικανοποιητικά, από τις ισοθέρμους Freundlich, Dubinin-Kaganer-Radushkevich και Temkin, ενώ η κινητική της προσρόφησης των κατιόντων αργιλίου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο ακολουθεί μηχανισμό, ο οποίος περιγράφεται εξίσου καλά από τα απλά κινητικά μοντέλα πρώτης και δευτέρας τάξεως (simple first and second kinetic model), την ενδοσωματιδιακή διάχυση (intraparticle-diffusion model), καθώς επίσης και από τα κινητικά μοντέλα των Elovich και Freundlich. Τα εν λόγω κινητικά μοντέλα περιγράφουν, ικανοποιητικά, τον μηχανισμό της προσρόφησης των ιόντων αργιλίου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο είτε για το ίδιο χρονικό διάστημα (παράλληλοι μηχανισμοί-συνύπαρξη), είτε για αλληλοδιάδοχα χρονικά διαστήματα (αλλαγή μηχανισμού-συμμετοχή). Χημειορόφηση δεν παρατηρείται για το αργίλιο, τουλάχιστον για το συνολικό χρονικό διάστημα μελέτης των δύο ωρών, αν και μετά την παρέλευση μιάμιση ώρας, περίπου, η κινητική ψευδο-δευτέρας τάξεως φαίνεται να περιγράφει ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα. Το τελευταίο πειραματικό αποτέλεσμα ενδεχομένως σημαίνει την *αργή* δημιουργία χημικών δεσμών του προσροφημένου αργιλίου με συστατικά στοιχεία/ομάδες της επιφάνειας του Ζεόλιθου (ίσως σε ενδότερα στρώματα αυτής). Δεδομένου, όμως, της συνυπάρξεως των ιόντων σιδήρου και αργιλίου στο απόβλητο διάλυμα και του γεγονότος ότι ο σίδηρος χημειοροφάται, σχεδόν αμέσως, στην επιφάνεια του Ζεόλιθου, η πιθανότητα να επέρχεται και χημειορόφηση του αργιλίου στον ζεόλιθο, έστω και σε προχωρημένους χρόνους, μάλλον παραμένει πιθανότητα που δεν υλοποιείται, λόγω «μπλοκαρίσματος» των πόρων της επιφάνειας του στερεού προσροφητή από το ήδη σχηματισθέν ίζημα τριοξειδίου του σιδήρου. Όσον αφορά, τέλος, στο μοντέλο ισόθερμου στο οποίο υπακούει η προσρόφηση των ιόντων αργιλίου στον Ζεόλιθο (Ελληνικό Φυσικό ή Συνθετικό), τα μοντέλα ισόθερμου προσρόφησης των Freundlich, Dubinin-Kaganer-Radushkevich και Temkin περιγράφουν ικανοποιητικά την *φυσική* ρόφηση του αλουμινίου στον Ζεόλιθο.

Πάντως, κανένα από τα μελετηθέντα συστήματα προσρόφησης μεταλλοϊόντος/Ζεόλιθου δεν υπακούει στην ισόθερμο προσρόφησης του Langmuir.

ABSTRACT

The problem of episodes widespread pollution with heavy metals and toxic chemical substances, because of the uncontrolled management of toxic and hazardous industrial waste, has occurred, except Greece and other European countries, like France, Italy, Ireland, etc. it recognized as a serious real issue to be addressed as a European problem which needs immediate attention.

On the one hand, the priority is the effective management of the environmental risks, in order to ensure the public health and immediate access to the clean water on the other hand, the restoration of the environment, where for first time will be applied the law for the environmental responsibility, according to «the polluter is paying» the cost of the environmental damage's prevention and restoration.

The industry «Aluminum of Greece A.E» is one of the biggest productive industrial units in the Greek market, with production's annual capacity of 165.000 tons of aluminum. As raw material uses bauxite, from which isolates pure alumina by applying to it the known method of Bayer (treatment of bauxite with dense solution of caustic soda at high temperature and pressure). The resulting solution from the processing of bauxite with solution NaOH containing ions sodium, potassium, calcium, iron, aluminum, titanium, silicon compounds in solution and sulfuric roots, derived from the extraction by the quantity of ions of the solid mass bauxite in the present aqueous solution. The last, containing traces of radioactive elements, is unsuitable for industrial use, since the presence of these elements reduces and/or inhibits the action of the original solution into new feeds bauxite, so the recycling remains intractable problem for the aluminum industry. Moreover, the diversion to the sea is dangerous to the human health. It is critical, therefore, the complete cleaning of the waste solution breach of bauxite, both of these minerals and the NaOH, so as to be able to reuse the method of Bayer.

In the above framework and to propose a solution to the issue, this thesis is realized. Specifically, it is attempted a thorough investigation of the role of the adsorption of the components of the iron and aluminium in the above waste solution breach of bauxite (by the method of Bayer) in a Greek Natural Zeolite (which is cheap, locally available and environmentally adsorbent, since there are abundant resources in Greece, such as the test sample from the north Ebro) and Synthetic Zeolite. Kinetic experiments were performed in batch-reactor, at room temperature, the results of which concluded about the mechanism of adsorption and adsorption isotherms of the studied systems cation/ zeolite. Thus, it is found that the adsorption of iron cations in the Greek Natural Zeolite (87% clinoptilolite) and Synthetic Zeolite(Baylith WE894: τύπου 13X) follows kinetics of pseudo-second order chemical reaction kinetics and is described very well by the isotherms Freundlich, Dubinin- Kaganer – Radushkevich and Temkin, while the kinetics of adsorption of the cations of aluminium in the Greek Natural Zeolite follows complex mechanism, which is described equally well by the simple first and second kinetic model, the intraparticle-diffusion model, as well as modes kinetics Elovich and Freundlich. These kinetics models describe very well the mechanism of adsorption of aluminum ions in the Greek Natural Zeolite for the same period (parallel mechanisms – coexistence), or serial chronicle periods (change of the mechanism – participation). Chemisorption is

not observed for the aluminum, at least for the total study period of two hours, but after half an hour or so the kinetic pseudo-second order seems to describe well the experimental data. The last experimental result may mean a slow creation of chemical bonds adsorbed aluminum components/ groups of the surface of the Greek Natural Zeolite (maybe in inner layers). However, because of the coexistence of iron and aluminum ions in the waste solution and the fact that it happens chemisorption to the iron almost immediately on the surface of the Greek Natural Zeolite, the probability to be occurred chemisorption of aluminum in the zeolite, even at advanced times, rather remains probability which is not implemented, due to «blocking» of the pores in the surface of the solid adsorbent from the already formed sediment Fe_2O_3 . Finally, for the model isotherm which obeys the adsorption of aluminum ions in the Greek Natural Zeolite and Synthetic Zeolite, the models isotherms of Freundlich, Dubinin-Kaganer-Radushkevich and Temkin describe very well the physical adsorption of Al in the zeolite.

However, none of the studied adsorptions systems do not obey the isotherm adsorption of Langmuir.

A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα στοιχεία που συλλέγουν, σε καθημερινή βάση, οι κυβερνήσεις και οι φιλοπεριβαλλοντικές οργανώσεις καταδεικνύουν ότι οι δραστηριότητες του ανθρώπου συνιστούν σοβαρή απειλή για το πλανητικό περιβάλλον. Οι δραστηριότητες αυτές συντελούν, μεταξύ άλλων, στη ρύπανση του ατμοσφαιρικού αέρα και των υδάτων, στην αλόγιστη χρήση των φυσικών και ορυκτών πόρων, στην καταστροφή των ειδών, καθώς και στην ολοένα πιο ανησυχητική αλλαγή του κλίματος.

Η φύση και η βιοποικιλότητα απειλούνται, καθώς συνεχίζεται η μείωση των πληθυσμών άγριων ζώων και φυτών. Μεγάλο ποσοστό των υδροβιότοπων και ποτάμιων οικοσυστημάτων δεν υπάρχουν πια. Χαρακτηριστική είναι η δήλωση του αστροναύτη Φράνκ Κάλμπερστον, το 2001, περιγράφοντας τη θέα του πλανήτη μας από το Διάστημα:

«η άποψη της Γης είναι εντυπωσιακή και μεταβάλλεται συνεχώς. Από την πρώτη μου πτήση το 1990, έχω δει αλλαγές στα νερά ορισμένων ποταμών, στις χρήσεις της γης και στις περιοχές που καίγονται για αποψίλωση, με αποτέλεσμα την απώλεια πλήθους δέντρων. Ναι, είναι ανησυχητικό. Πρέπει να προσέχουμε πώς μεταχειριζόμαστε την καλή μας τη Γη, που μας φιλοξενεί».

Η αύξηση του όγκου των αποβλήτων που δημιουργούμε στην Ευρώπη, αλλά και σε όλες τις ανεπτυγμένες χώρες του κόσμου, αναμένεται να συνεχιστεί. Η διάθεσή τους με υγειονομική ταφή και καύση, προκειμένου για στερεά απόβλητα, ή η απόρριψή τους σε υγρούς αποδέκτες (ποτάμια, λίμνες, θάλασσα) προκειμένου για υγρά απόβλητα, έχει συσχετιστεί με ρύπανση του νερού και του εδάφους, καθώς και με προβλήματα υγείας.

Γενικά, ως προς την σημερινή κατάσταση του περιβάλλοντος, σε παγκόσμια κλίμακα, οι προκλήσεις που αντιμετωπίζουμε, σε σχέση με το παρελθόν, παρουσιάζουν τα ακόλουθα χαρακτηριστικά:

- Είναι πραγματικά παγκόσμιες και όχι τοπικές, όπως στο παρελθόν
- Παρουσιάζουν υψηλή πολυπλοκότητα, σε σχέση με το παρελθόν
- Έχουν σημαντικό κοινωνικό αντίκτυπο, σε σχέση με το παρελθόν

Όλα τα παραπάνω μας δείχνουν μια όχι και τόσο ευχάριστη κατάσταση, αναφορικά με το φυσικό περιβάλλον. Η κατάσταση, όμως, αυτή έχει αφυπνίσει τους πολίτες σε όλες τις ανεπτυγμένες χώρες, για την περιβαλλοντική προστασία. Αυτή η αφύπνιση εκφράζεται τόσο με τη μορφή πιέσεων από τους πολίτες προς τις κυβερνήσεις, για τη **θέσπιση αυστηρότερων περιβαλλοντικών κανονισμών και προστίμων**, όσο και με την **αύξηση της ζήτησης «πράσινων»**, φιλικών προς το περιβάλλον, προϊόντων. Παράλληλα, αρχίζει να γίνεται κατανοητός, στο ευρύ κοινό, ο όρος **Αειφόρος Ανάπτυξη**. Ο όρος αυτός δηλώνει την προσπάθεια να εξασφαλιστεί διαρκής οικονομική ανάπτυξη, χωρίς την εξάντληση των φυσικών πόρων, ούτε την δυσμενή επίδραση σε οποιαδήποτε κοινωνική ομάδα.

Αραγε, έχουν συνειδητοποιήσει οι επιχειρήσεις ότι η προστασία του περιβάλλοντος και η ανταγωνιστικότητα δεν είναι έννοιες αντικρουόμενες; Αρκεί να σκεφτεί κανείς ότι

η ρύπανση του περιβάλλοντος από τις επιχειρήσεις δεν είναι τίποτε άλλο παρά αναποτελεσματική χρήση των πόρων! Με άλλα λόγια, όταν άχρηστες και επιβλαβείς ουσίες, ή διάφορες μορφές ενέργειας (π.χ., ζεστά, ή ρυπασμένα με τοξικά μέταλλα ή με ραδιενεργές ουσίες, υδατικά απόβλητα) απορρίπτονται στο περιβάλλον, αυτό είναι ένα σημάδι ότι οι πόροι της επιχείρησης χρησιμοποιούνται ανεπαρκώς και αναποτελεσματικά. Επιπλέον, οι επιχειρήσεις είναι αναγκασμένες να προχωρήσουν σε «διορθωτικές» ενέργειες, με επιπλέον κόστος γι' αυτές, προκειμένου να συμμορφωθούν με τους περιβαλλοντικούς κανονισμούς, σχετικά με την διαχείριση, την αποθήκευση και την διάθεση των αποβλήτων τους. Ασφαλώς, η γνώση της νομοθεσίας που διέπει την προστασία του περιβάλλοντος αποτελεί το πρώτο βήμα για την αναγνώριση πιθανών επιχειρηματικών ευκαιριών. Όσο για το επόμενο βήμα, «ο τολμών...δεν χάνει»!

Το αντικείμενο της παρούσης Διπλωματικής Εργασίας εμπίπτει στα παραπάνω πλαίσια, αυτά δηλαδή μιας πιθανής *αειφορικής επιχειρηματικής ανάπτυξης* για την βιομηχανία «ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε.», επιδιώκοντας να συνεισφέρει ένα λιθαράκι στην προσπάθεια ανακύκλωσης και επαναχρησιμοποίησης του αποβλήτου διαλύματος του προκύπτοντος από την αλκαλική κατεργασία του βωξίτη με την μέθοδο Bayer, ούτως ώστε το απόβλητο αυτό διάλυμα να μην απορρίπτεται στη θάλασσα, αλλά να επιστρέφει «καθαρό» για επαναχρησιμοποίηση στην παραγωγική διαδικασία. Βεβαίως, για την επίτευξη του εν λόγω στόχου απαιτείται μακρά και ενδελεχής μελέτη, καθώς και η δοκιμασία σειράς στερεών προσροφητικών υλικών, ούτως ώστε να επιλεγεί ο καταλληλότερος (από τη άποψη της αποτελεσματικότητάς του στην απομάκρυνση των περιεχομένων ιόντων στο απόβλητο διάλυμα, της εύκολης διαθεσιμότητάς του, του χαμηλού κόστους του, της δυνατότητας αναγέννησής του, κλπ.). Το αντικείμενο της εν λόγω Διπλωματικής ήταν η ενδελεχής μελέτη της προσρόφησης ιόντων σιδήρου και αλουμινίου σε δύο τύπους ζεολίθων, έναν φυσικό (κλινοπτιλόλιθο) και έναν συνθετικό (τύπου 13X).

Ως γνωστόν, το πρώτο χημικό στάδιο της κατεργασίας του βωξίτη είναι η διαλυτοποίηση όλου του περιεχομένου σε αυτόν Al_2O_3 με την επίδραση – εκχύλιση υπό πίεση – ισχυρά αλκαλικού διαλύματος $NaOH$. Από την εν λόγω κατεργασία προκύπτει απόβλητο υδατικό διάλυμα μικρής περιεκτικότητας σε $NaOH$ και σε κάποια άλλα (ιχνο)στοιχεία ($Fe^{2+/3+}$, Ca^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , οργανική ύλη (κυρίως ως $C_2O_4^{2-}$), κ.α.). Το εν λόγω απόβλητο υδατικό διάλυμα δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως έχει για προσβολή στο βωξίτη, διότι τα περιεχόμενα σε αυτό (ιχνο)στοιχεία λειτουργούν παρεμποδιστικά. Επιβάλλεται, επομένως, η ανάπτυξη μεθοδολογίας για τον χαρακτηρισμό του αποβλήτου αυτού διαλύματος και τον καθαρισμό του από τα περιεχόμενα παρεμποδίζοντα ιόντα. Προτείνεται, έτσι, σύστημα φυσικοχημικού καθαρισμού του αποβλήτου διαλύματος προσβολής του βωξίτη, που βασίζεται στην προσρόφηση ή/και ιονανταλλαγή από κλίνες καταλλήλων στερεών υλικών, τα οποία εμφανίζουν, σύμφωνα με βιβλιογραφικά δεδομένα, άριστες ροφητικές και ιονανταλλακτικές ιδιότητες, αντίστοιχα. Ως τέτοια υλικά χρησιμοποιήθηκαν ζεόλιθοι δύο τύπων: ελληνικός φυσικός ζεόλιθος (κλινοπτιλόλιθος) και συνθετικός ζεόλιθος (Baylith WE 894), δηλαδή ζεόλιθος τύπου 13X, εμπλουτισμένος σε αλουμίνιο σε σχέση με το πυρίτιο που περιέχει. Όπως προαναφέρθηκε, στην παρούσα Διπλωματική διεξήχθησαν κινητικές μελέτες (σε batch-reactor) στην προσρόφηση ιόντων σιδήρου και αλουμινίου

στους εν λόγω ζεολίθους. Αποτελέσματα εξήχθησαν σχετικά με το μηχανισμό της προσρόφησης σιδήρου και αλουμινίου στους ζεολίθους και τις ισοθέρμους που περιγράφουν την προσρόφηση εκάστου ιόντος.

A.2. ΕΠΙΚΙΝΔΥΝΑ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΚΑ ΑΠΟΒΛΗΤΑ ΣΤΗΝ ΕΛΛΑΔΑ

Με τον όρο επικίνδυνα απόβλητα (ΕΠ.ΑΠ) εννοούμε εκείνα τα απόβλητα που περιέχουν ουσίες που χαρακτηρίζονται ως τοξικές, εκρηκτικές, εύφλεκτες, καρκινογόνες, ραδιενεργές, ερεθιστικές και μεταλλαξιογόνες καθώς και κάθε ουσία που μπορεί να προκαλέσει αλλοιώσεις στα νερά (επιφανειακά ή υπόγεια), τον αέρα ή το έδαφος.

Οι πλέον σημαντικές κατηγορίες επικινδύνων αποβλήτων είναι:

- Τα βιομηχανικά απόβλητα
- Τα νοσοκομειακά απόβλητα
- Τα χρησιμοποιημένα ορυκτέλαια
- Τα πολυχλωροδιφαινύλια και πολυχλωροτριφαινύλια (PCB / PCT)
- Οι συσσωρευτές μολύβδου και οι ηλεκτρικές στήλες

Τα επικίνδυνα απόβλητα προέρχονται από βιομηχανίες, όπως βυρσοδεψία, μονάδες επιφανειακής επεξεργασίας μετάλλων, κλωστοϋφαντουργία, βαφεία-φινιριστήρια, μονάδες παραγωγής γεωργικών φαρμάκων και συσσωρευτών μολύβδου. Στην κατηγορία των επικινδύνων αποβλήτων εντάσσονται και τα πολυχλωριωμένα διφαινύλια (PCB's), τα οποία χρησιμοποιούνται ακόμη σε μεγάλο βαθμό ως διηλεκτρικά υγρά σε μετασχηματιστές της ΔΕΗ. Επίσης, εκτός από τους βιομηχανικούς κλάδους, επικίνδυνα απόβλητα παράγονται και από τα ναυπηγεία, από τα οποία το 1998 παρήχθησαν 850 τόνοι πετρελαιοειδών καταλοίπων, ενώ 1000 τόνοι παρήχθησαν το 1998 (κυρίως, από επεξεργασία slops και ερμάτων).

Η διαχείριση των ΕΠ.ΑΠ αποτελεί ιδιαίτερα σημαντικό πρόβλημα για τη χώρα μας αφενός λόγω της επικίνδυνης φύσης τους και αφετέρου λόγω της ανεπάρκειας υποδομών ασφαλούς διαχείρισης τους.

Βασικά χαρακτηριστικά των επικινδύνων βιομηχανικών αποβλήτων, είναι:

1. Αναφλεξιμότητα.
2. Διαβρωτικότητα.
3. Δραστικότητα.
4. Τοξικότητα.

Χημικές ενώσεις, που θεωρούνται επικίνδυνα απόβλητα, περιέχουν μία ποικιλία από στερεά, πτητικά και λιγότερο πτητικά συστατικά, τα οποία σχηματίζουν ένα στερεό σύνολο. Πολλές από τις ενώσεις, κυρίως όσα απόβλητα περιέχουν οργανικές ουσίες, ή είναι εξ' ολοκλήρου οργανικά, αυτές είναι κατάλληλες για αποτέφρωση.

Μία ειδική κατηγορία επικινδύνων αποβλήτων αποτελούν τα PCB's, τα οποία χρησιμοποιήθηκαν στο παρελθόν και ακόμη χρησιμοποιούνται σε σημαντικό αριθμό συσκευών κλειστού κυκλώματος (μετασχηματιστές και πυκνωτές), ως διηλεκτρικό υγρό. Κατά εφαρμογή του Νόμου 1310/86 έχει σταματήσει η προμήθεια – αγορά συσκευών που περιέχουν PCB's. Το 1991 οι ποσότητες PCB's σε υφιστάμενες εγκαταστάσεις στην Ελλάδα εκτιμάται ότι ανέρχονταν σε 1400 τόνους, περίπου. Στο διάστημα 1991-1998 μεταφέρθηκαν στο εξωτερικό, από τέσσερις εταιρείες μεταφοράς επικινδύνων

αποβλήτων, 794 τόνοι μολυσμένων συσκευών, συμπεριλαμβανομένων των περιεχόμενων PCB's (ΑΝΑΤΟΛΙΚΗ ΑΕ, 1999).

Σύμφωνα με το ΥΠΕΧΩΔΕ, τα τοξικά και επικίνδυνα απόβλητα (στερεά και λάσπες) που παράγονται στην Ελλάδα ανέρχονται σε 280.000 τόνους το χρόνο. Στις ποσότητες αυτές δεν περιλαμβάνονται όμως απόβλητα που κατά το ΥΠΕΧΩΔΕ "ανακυκλώνονται", χρησιμοποιούνται δηλαδή για το μπάζωμα δρόμων ή ως πρόσθετα σε τσιμέντα. Αν μάλιστα προσθέσει κανείς και **απόβλητα που χρήζουν ειδικής προσοχής και διαχείρισης**, όπως είναι π.χ. οι σκουριές από την εκμετάλλευση του σιδηρονικελίου (2.000.000 τον/χρόνο), η φωσφογύψος από τις βιομηχανίες λιπασμάτων (1.000.000 τον/χρόνο) και η ιπτάμενη τέφρα από την καύση του λιγνίτη (9.320.000 τον/χρόνο), αλλά και τους 4.500.000 τον/χρόνο οικιακών απορριμμάτων, τότε αναφερόμαστε στη **διαχείριση 18-20 εκατ. τόνων στερεών και ημίρρευστων αποβλήτων ετησίως**. Το 40%, περίπου, των τοξικών και επικίνδυνων βιομηχανικών αποβλήτων παράγονται στην περιοχή της Αττικοβοιωτίας, το 30% στην ευρύτερη περιοχή της Θεσσαλονίκης, και το υπόλοιπο 30% στις υπόλοιπες βιομηχανικές περιοχές της χώρας.

Η παρακάτω λίστα δίνει τη γκάμα των μεθόδων "διαχείρισης" των επικίνδυνων αποβλήτων:

- Θάψιμο μαζί με τα σκουπίδια σε χωματερές
- Διάθεση στο έδαφος
- Διάθεση σε ορυχεία, μεταλλεία
- Προσωρινή αποθήκευση στο χώρο παραγωγής
- Ως "αδρανή" για μπάζωμα δρόμων
- Πρόσθετα σε τσιμέντα
- Καύση
- Πόντιση στη θάλασσα

Η βασική φιλοσοφία του εθνικού σχεδιασμού για τη διαχείριση των επικίνδυνων αποβλήτων περιγράφεται στην ΚΥΑ 14312/1302 (ΦΕΚ 723Β', 9-6-2000). Σύμφωνα με το σχεδιασμό αυτό, οι κύριοι στόχοι του εθνικού σχεδιασμού είναι οι εξής:

- Δυνατότητα διαρκούς παροχής στοιχείων σχετικά με τις ποσότητες και τα είδη των παραγόμενων επικίνδυνων αποβλήτων (κάτι που δεν γίνεται σήμερα).
- Μείωση του συνολικού όγκου των παραγόμενων επικίνδυνων αποβλήτων (χωρίς να τίθενται όμως συγκεκριμένοι στόχοι και χρονοδιαγράμματα).
- Σταδιακή μείωση της επικινδυνότητας των αποβλήτων (αυτό προϋποθέτει κατάργηση συγκεκριμένων ουσιών ή διεργασιών, απαιτεί δηλαδή νομοθετικά μέτρα και προώθηση πρακτικών μέτρων για την Καθαρή Παραγωγή).
- Αύξηση του ποσοστού επαναχρησιμοποίησης, αξιοποίησης και επεξεργασίας των επικίνδυνων αποβλήτων (χωρίς σαφή περιγραφή του τι μπορεί να σημαίνει "αξιοποίηση", το θετικό κατά τα άλλα αυτό μέτρο μπορεί απλώς να οδηγήσει σε ανακύκλωση της ρύπανσης, όπως έδειξε π.χ. η περίπτωση των αποβλήτων της Ελληνικής Χαλυβουργίας τα οποία περιέχουν διοξίνες).
- Σταδιακή μείωση των ποσοτήτων που αποθηκεύονται προσωρινά σε χώρους των παραγωγών και ελαχιστοποίηση της διασυνοριακής μεταφοράς σε άλλες χώρες μέλη της Ευρωπαϊκής Ένωσης (αυτό προϋποθέτει κεντρικούς χώρους διάθεσης και μονάδες επεξεργασίας, κάτι απαραίτητο μεν αλλά που υποκρύπτει σοβαρούς

κινδύνους αν επιλεγούν οι λάθος τεχνολογίες καταστροφής και διαχείρισης των αποβλήτων).

- Επιτάχυνση της διαδικασίας κατασκευής κέντρων επεξεργασίας και τελικής διάθεσης επικίνδυνων αποβλήτων "κυρίως μέσω της χρήσης εργαλείων επικοινωνίας με την τοπική αυτοδιοίκηση, τους φορείς και τους πολίτες, προκειμένου να αντιμετωπιστεί το σύνδρομο NIMBY" (φαίνεται πως το πρόβλημα κατά τους σχεδιάζοντες δεν είναι η επικινδυνότητα των αποβλήτων αλλά η επικινδυνότητα των κινητοποιήσεων πολιτών σε λαθεμένες αποφάσεις της Διοίκησης).
- Ανάπτυξη ιδιωτικής πρωτοβουλίας σχετικά με τη δημιουργία μονάδων επεξεργασίας και τελικής διάθεσης οι οποίες θα ελέγχονται από το ΥΠΕΧΩΔΕ μέσα από κατάλληλο νομοθετικό πλαίσιο.

Ο τελευταίος στόχος μαρτυρά τις προτεραιότητες του ΥΠΕΧΩΔΕ που δεν είναι άλλες παρά η δημιουργία δύο χώρων διάθεσης επικίνδυνων αποβλήτων (στη βόρεια και νότια Ελλάδα αντίστοιχα) και η κατασκευή ενός εργοστασίου καύσης τοξικών αποβλήτων. Παρά τα όσα ωραία περί μείωσης του όγκου των αποβλήτων ως βασικής φιλοσοφίας της ηγεσίας του ΥΠΕΧΩΔΕ, ιδού τι προτείνει εδώ και χρόνια το αρμόδιο τμήμα διαχείρισης στερεών αποβλήτων του υπουργείου (ΥΠΕΧΩΔΕ, 14/12/1994):

"Στην Ελλάδα θεωρείται πολύ χρήσιμη και απαραίτητη η ίδρυση τουλάχιστον ενός κέντρου επεξεργασίας και εναπόθεσης τοξικών και επικίνδυνων αποβλήτων (υγρών, λασπών και στερεών). Το κέντρο αυτό θα περιλαμβάνει:
A) Μονάδα επεξεργασίας υγρών τοξικών αποβλήτων και λασπών.
B) Μονάδα αποτέφρωσης με δυναμικότητα 50.000-60.000 τον/έτος.
Γ) Κατάλληλο χώρο ελεγχόμενης εναπόθεσης (ταφής) των στερεών τοξικών αποβλήτων και λασπών..."

Οι χωματερές τοξικών αποβλήτων αποτελούν, σύμφωνα με τις διεθνώς παραδεκτές απόψεις, την τελευταία επιλογή στον τομέα της διαχείρισης των αποβλήτων. Ακόμη και η πιο εξελιγμένη εκδοχή τους απλώς επιβραδύνει τη διασπορά των τοξικών ουσιών στο περιβάλλον, αφού κάθε μορφή στεγανοποίησης αυτών των χώρων είναι τρωτή στον χρόνο. Η εμπειρία άλλων χωρών που εφαρμόζουν την ταφή εδώ και δεκαετίες είναι δυστυχώς πικρή. Στις ΗΠΑ για παράδειγμα, εκτιμάται ότι ο στοιχειώδης καθαρισμός των παλιών χώρων διάθεσης τοξικών αποβλήτων θα στοιχίσει από 40 έως 700 δις. δολάρια! Όσον αφορά δε στις επιπτώσεις στην υγεία, η έρευνα έδειξε ότι οι κάτοικοι περιοχών κοντά στους χώρους διάθεσης τοξικών αποβλήτων παρουσιάζουν, μεταξύ των άλλων, 6,5 φορές περισσότερες πιθανότητες εμφάνισης καρκίνου του μαστού σε σχέση με άλλες περιοχές. Η επισήμανση, άλλωστε, των σοβαρών κινδύνων αυτής της πρακτικής, οδήγησε την αμερικάνικη κυβέρνηση να απαγορεύσει ήδη από το 1986 την ταφή των πιο επικίνδυνων αποβλήτων.

Η διεθνής εμπειρία από τις μονάδες καύσης έχει δείξει, επίσης, ότι η τεχνολογία αυτή επιβραδύνει σημαντικά το περιβάλλον, χωρίς να πετυχαίνει τελικά αυτό που υπόσχεται, δηλαδή την ασφαλή διαχείριση των αποβλήτων.

Η Greenpeace πιστεύει, ότι, για την επίλυση του υπαρκτού και οξύτατου προβλήματος των επικίνδυνων αποβλήτων πρέπει να υπάρξει μια εθνική πολιτική που να βασίζεται στις παρακάτω κατευθύνσεις:

1. **Προώθηση της Καθαρής Παραγωγής ως βασικής φιλοσοφίας για τη διαχείριση των επικίνδυνων ουσιών.**
2. **Ελαχιστοποίηση του όγκου των παραγόμενων αποβλήτων με παρέμβαση στην πηγή δημιουργίας τους, δηλαδή στη βιομηχανία.** Η υπάρχουσα τεχνολογία δίνει τη δυνατότητα για μείωση των αποβλήτων από 50-100% σε ελάχιστο χρονικό διάστημα και με πολύ μικρούς χρόνους απόσβεσης της αρχικής επένδυσης. Η πρακτική αυτή εκσυγχρονίζει και εξυγιαίνει ταυτόχρονα τις βιομηχανίες, καθιστώντας τις ανταγωνιστικότερες στη διεθνή αγορά.
3. **Επαναχρησιμοποίηση ή ανάκτηση κάποιων επικίνδυνων ουσιών που περιέχονται στα απόβλητα.**
4. **Καταστροφή και αδρανοποίηση των υπολοίπων και των ήδη συσσωρευμένων αποβλήτων.** Παρέχονται μια σειρά από τεχνολογίες (που βασίζονται σε βιολογικές ή φυσικοχημικές μεθόδους). Από τις μεθόδους αυτές **θα πρέπει να αποκλειστεί η μη φιλική προς το περιβάλλον τεχνολογία της καύσης των επικίνδυνων αποβλήτων.**

Είναι πολύ εκείνοι που, συμφωνώντας με τα παραπάνω, επικαλούνται τον προσωρινό και άμεσο χαρακτήρα της ταφής των αποβλήτων, μέχρις ότου εφαρμοστούν οι εναλλακτικές λύσεις. Αγνοούν ή αποκρύπτουν όμως το γεγονός ότι χρειάζονται 3 με 5 χρόνια για την κατασκευή μιας χωματερής τοξικών, ένα χρονικό διάστημα αρκετό για να εφαρμοστεί οποιαδήποτε άλλη επιλογή. Επιπλέον, η υιοθέτηση της λύσης των χωματερών, θα αποστερήσει, λόγω του υψηλού της κόστους, τους οικονομικούς πόρους για τις εναλλακτικές λύσεις. Η απόφαση για δημιουργία χωματερών θα δεσμεύσει τη χώρα μας για δεκαετίες και θα απομακρύνει την προοπτική της καθαρής παραγωγής. Θα πρέπει να τονίσουμε, ακόμη, πως η δημιουργία των χωματερών τοξικών αποβλήτων προϋποθέτει **την συναίνεση ή ανοχή έστω των κατοίκων** που θα γειτνιάζουν μ' αυτές. Η συναίνεση αυτή δεν είναι δεδομένη. Αντίθετα, είναι εκφρασμένη η αντίθεση πολλών τοπικών κοινωνιών που στο παρελθόν έχουν προεπιλεγεί ως υποψήφιος να δεχθούν τους χώρους αυτούς.

A.2.1. ΘΕΣΜΙΚΟ ΠΛΑΙΣΙΟ ΓΙΑ ΤΗΝ ΠΡΟΩΘΗΣΗ ΤΗΣ ΚΑΘΑΡΗΣ ΠΑΡΑΓΩΓΗΣ

Επειδή το θέμα της διαχείρισης των αποβλήτων έχει μέχρι σήμερα αντιμετωπιστεί χωριστά από τις διαδικασίες παραγωγής τους, η σχετική νομοθεσία (εθνική και κοινοτική) περιορίζεται στις λύσεις "στο τέλος του αγωγού" και θεωρεί λίγο πολύ δεδομένη την παραγωγή αυτών των αποβλήτων, αποφεύγοντας κατ' αυτόν τον τρόπο την παρέμβαση στην πηγή με βάση τη φιλοσοφία της καθαρής παραγωγής. Έτσι οι διακηρύξεις προς αυτή την κατεύθυνση, και οι πολιτικές αποφάσεις για πρόληψη, αειφορία και μείωση του όγκου των αποβλήτων, δεν μεταφράζονται σε συγκεκριμένες πράξεις και αλλαγές στο θεσμικό και νομοθετικό πλαίσιο.

Η βιομηχανία από την πλευρά της, με ελάχιστες φωτεινές εξαιρέσεις, θεωρεί ότι η παρέμβαση στην πηγή, στην κατεύθυνση της καθαρής παραγωγής, απειλεί να θέσει εκτός ανταγωνισμού τα προϊόντα της, και αρνείται ριζικές αλλαγές, επιμένοντας σε λύσεις όπως οι χωματερές. Κι όμως, η προώθηση της καθαρής παραγωγής, όχι μόνο επιβάλλεται για περιβαλλοντικούς λόγους, αλλά αποτελεί και μια μοναδική ευκαιρία εκσυγχρονισμού και ανάπτυξης της βιομηχανίας και ενίσχυσης της θέσης της στη διεθνή αγορά. Η Greenpeace πιστεύει ότι τα αρμόδια υπουργεία πρέπει να υιοθετήσουν μια διαφορετική φιλοσοφία που θα θέτει την καθαρή παραγωγή ως ύψιστη προτεραιότητα και να προχωρήσουν στη σύνταξη σχετικής νομοθεσίας που να θέτει συγκεκριμένους ποσοτικούς και χρονικούς στόχους για την υλοποίηση της καθαρής παραγωγής. Σε καμιά περίπτωση δεν πρέπει η χώρα μας να επαναλαμβάνει αποτυχημένες πρακτικές άλλων χωρών που στήριζαν επί δεκαετίες την πολιτική τους στις τεχνολογίες "στο τέλος του αγωγού". Αντίθετα, η Ελλάδα έχει την ευκαιρία να διδαχθεί από τα λάθη άλλων χωρών και να εκμεταλλευτεί την συσσωρευθείσα εμπειρία για την προώθηση της καθαρής παραγωγής. Όπως δείχνει η θετική εμπειρία εκατοντάδων αντίστοιχων προσπαθειών τα τελευταία χρόνια, η καθαρή παραγωγή δεν αποτελεί μια υπόθεση του μέλλοντος, αλλά μια ώριμη και άμεσα εφαρμόσιμη επιλογή για το παρόν.

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

Χριστούλας Δ., Ανδρεαδάκης Α., Σταθόπουλος Α., Καββαδάς Μ., Στάμου Α., Χατζημίρος Κ., «Περιβαλλοντική τεχνολογία», Εκδόσεις Ε.Μ.Π., 1996.

<http://www.wastetreatment.gr/apovlita.asp>

<http://www.greenpeace.org/.../31705>

http://www.ekke.gr/.../Eis_Kollanou.htm

A.3. ΑΛΟΥΜΙΝΙΟ

Ο άνθρωπος χρησιμοποιεί μέταλλα εδώ και περίπου 7 χιλιάδες χρόνια. Τα 200 χρόνια από την βιομηχανική επανάσταση και τα περίπου 100 από την βιομηχανική παραγωγή του αλουμινίου, μοιάζουν σαν ένας κόκκος άμμου στην κλεψύδρα της ιστορίας. Σε αντίθεση με τον χαλκό, τον χρυσό και τον σίδηρο, το αλουμίνιο δεν υπάρχει στην φύση σε απλές χημικές ενώσεις εύκολα διασπάσιμες, έτσι η απομόνωση του μετάλλου αυτού καθυστέρησε ιδιαίτερα. Η ανακάλυψή του, αλλά και η παραγωγή του, έγινε δυνατή μόνον μετά την ανακάλυψη και ευρεία χρήση του ηλεκτρισμού και μόνον όταν η χημεία αποχωρίστηκε από το φάντασμα της αλχημείας.



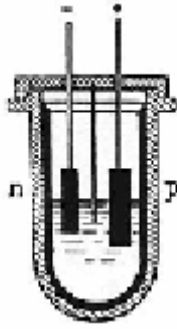
Ο Δανός φυσικός Hans Christian Oersted που παρήγαγε το πρώτο καθαρό αλουμίνιο το 1825.



Ο Γερμανός Friedrich Wohler πετυχαίνει το 1827 την παραγωγή αλουμινίου μέσω της αντίδρασης ποτάσας με άνυδρο χλωρίδιο του αλουμινίου.



Η πρώτη εγκατάσταση βιομηχανικής παραγωγής αλουμινίου το 1888 ικανότητας 20 κιλών ημερησίως, στο Πίτσμπουργκ των Η.Π.Α.



Ηλεκτρολυτική κυψέλη που χρησιμοποιήθηκε στη διαδικασία αναγωγής

Αν και το αλουμίνιο δεν έγινε γνωστό παρά μόνο στις αρχές του 19ου αιώνα, παρόλα αυτά χρησιμοποιήθηκε από την αρχαιότητα με την μορφή του αργίλου σαν πρώτη ύλη για την κατασκευή αγγείων, άλατα περιέχοντα αλουμίνιο για βαφές και φαρμακευτικά παρασκευάσματα. Οι αρχαίοι Κινέζοι, οι Αιγύπτιοι, οι Έλληνες και οι Ρωμαίοι, χρησιμοποίησαν το αλουμίνιο στις φυσικές του ενώσεις χωρίς κατά πάσα πιθανότητα να έχουν πλήρη γνώση της ύπαρξης ενός μετάλλου που έδινε τις ειδικές αυτές ιδιότητες στις δημιουργίες τους. Στον μεσαίωνα οι επιστήμονες - αλχημιστές της εποχής, υποπτεύθηκαν την ύπαρξη ενός μετάλλου στον κοινό και τόσο φτηνό άργιλο, που θα τους έδινε την πολυπόθητη λύση δημιουργίας χρυσού με την μετάλλαξή του. Έπρεπε να φτάσει το 1761 για να προταθεί πρώτη φορά στην Ιστορία το όνομα "alume" από τον de Morveau, ως η βάση του "alum", δηλαδή του μετάλλου που δεν υπήρχε ακόμη στην καθαρή του μορφή. Αργότερα, το 1807, ο Sir Humphrey Davy πρότεινε το όνομα "aluminium" για το μέταλλο, αν και λίγο αργότερα συμφώνησε με το όνομα "aluminum", όρος που χρησιμοποιείται και σήμερα ακόμα για το αλουμίνιο στην βόρεια Αμερική. Λίγο αργότερα το όνομα "aluminium" (αλουμίνιο) καθιερώθηκε για να μην διαφέρει το όνομα του νέου μετάλλου από τα άλλα καθιερωμένα ονόματα των φυσικών στοιχείων που έχουν κατάληξη σε "-ium". Η διεθνής, λοιπόν, χημική ονομασία του νέου μετάλλου είναι "αλουμίνιο" μέχρι και τις μέρες μας. Το ίδιο ίσχυσε και στις ΗΠΑ μέχρι το 1925, όταν η Αμερικανική Εταιρία Χημείας αποφάσισε να αλλάξει το όνομα ξανά σε "aluminum", έτσι ακόμα και σήμερα οι Αμερικάνοι χρησιμοποιούν αυτή την ονομασία, σε αντίθεση με τον υπόλοιπο κόσμο. Ας επιστρέψουμε, όμως, στην ιστορική μας διαδρομή. Ο Hans Christian Oersted ήταν ο πρώτος επιστήμονας που παρήγαγε καθαρό αλουμίνιο το 1825, με την χρήση χλωριδίου του αλουμινίου ($AlCl_3$) και αμάλγαμα ποτάσας, ένα κράμα δηλαδή ποτάσας και ψευδαργύρου. Ο Oersted ανεβάζοντας την θερμοκρασία του μίγματος, σε κατάσταση χαμηλής πίεσης πέτυχε την απομάκρυνση του ψευδαργύρου, το εναπομείναν δε υλικό ήταν το αλουμίνιο. Έτσι γεννήθηκε το μέταλλο που άλλαξε την ιστορία και οδήγησε τον άνθρωπο στο φεγγάρι, δίνοντάς του παράλληλα την δυνατότητα να μπορεί να εκσφενδονίζει πυραύλους μαζικής καταστροφής κατά του εαυτού του. Η ανακάλυψη αυτή δεν δημιούργησε παρά "ένα πολύτιμο" μέταλλο, μια και ήταν πολύ δύσκολη και ακριβή η παραγωγή του. Όντως για αρκετά χρόνια το αλουμίνιο θεωρούνταν πολύτιμο μέταλλο, που χρησιμοποιούσαν

μόνον πάμπλουτοι για την κατασκευή των πιάτων τους ας πούμε, κάτι σαν πιάτα από χρυσάφι θα λέγαμε.

Ας δούμε, όμως, με μια γρήγορη ματιά, πώς εξελίχθηκε η παραγωγή του μετάλλου από τις αρχές του 19ου αιώνα:

- 1808: Ο Βρετανός Davy ανακαλύπτει την ύπαρξη του μετάλλου
- 1821: Ο P. Berthier ανακαλύπτει κοντά στο χωριό Les Baux στην Γαλλία μια σκληρή, κοκκινωπή ουσία που περιέχει 52 % αλουμίνιο και την ονομάζει Βωξίτη.
- 1825: Ο Δανός Hans Christian Oersted παράγει μια μικρή ποσότητα αλουμινίου χρησιμοποιώντας διάλυμα ποτάσας.
- 1827: Ο Γερμανός Friedrich Wohler ανακοινώνει την ανακάλυψή του για την παραγωγή αλουμινίου μέσω της αντίδρασης ποτάσας με άνυδρο χλωρίδιο του αλουμινίου.
- 1845: Ο Wohler ανακάλυψε και κατέγραψε την πυκνότητα του αλουμινίου και μία από τις βασικές του ιδιότητες, την ελαφρότητα.
- 1854: Ο Γάλλος Henri Saite-Claire Deville βελτιώνει την μέθοδο του Wohler και παράγει βιομηχανικά αλουμίνιο, για πρώτη φορά στην ιστορία. Η τιμή του μετάλλου ξεπερνά αυτή του χρυσού και της πλατίνας.
- 1855: Μία ράβδος αλουμινίου εκτίθεται στην Διεθνή Έκθεση των Παρισίων μαζί με άλλα πολύτιμα μέταλλα.
- 1886: Δύο νέοι και άγνωστοι επιστήμονες, ο Γάλλος Paul Louis Toussaint Heroult και ο Αμερικάνος Charles Martin Hall, εφευρίσκουν την μέθοδο παραγωγής αλουμινίου μέσω της ηλεκτρόλυσης διαλύματος αλουμίνας. Οι δύο επιστήμονες εργάστηκαν ξεχωριστά, χωρίς να ξέρουν ο ένας την εργασία του άλλου.
- 1888: Οι πρώτες εταιρίες παραγωγής αλουμινίου γεννήθηκαν στην Γαλλία, την Ελβετία και τις ΗΠΑ.
- 1889: Ο Αυστριακός Friedrich Bayer, γιος του ιδρυτή της περίφημης εταιρίας χημικών ουσιών, εφευρίσκει την μέθοδο παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων αλουμίνας από τον βωξίτη.
- 1900: Η ετήσια παραγωγή αλουμινίου σπάει κάθε ρεκόρ, φτάνοντας τους 8 τόνους σε ετήσια βάση.

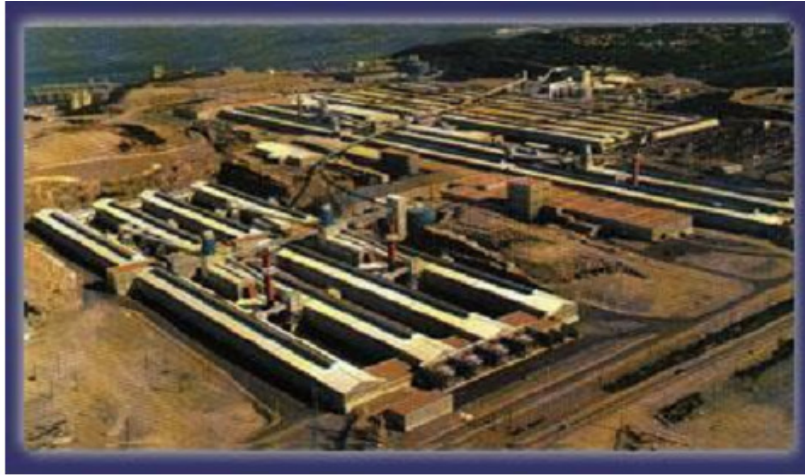
Α.3.1. Η ΑΠΟΔΟΧΗ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΑΠΟ ΤΗΝ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑ

Το αλουμίνιο άρχισε να δημιουργεί την δική του αγορά, καθώς η παραγωγή του στις αρχές του αιώνα έβγαλε το μέταλλο αυτό από τους πίνακες των πολυτίμων μετάλλων. Τότε, λοιπόν, στις αρχές του αιώνα, η παραγωγή έφτασε σε μερικούς χιλιάδες τόνους, δικαιώνοντας την «προφητεία» του Ιουλίου Βερν "Από την Γη στη Σελήνη" (φωτογραφία κάτω).



Οι πρώτες χρήσεις του αλουμινίου σε βιομηχανικές εφαρμογές ξεκίνησαν:

- 1908, με την παραγωγή καλωδίων μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας υψηλής τάσης
- 1910, με την παραγωγή καλωδίων για χρήση σε υπόγειες γραμμές μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας, μονωμένες με μολύβι και χαρτί. Χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά στην Βοστώνη.
- 1912, με την παραγωγή κουπαστών εσωτερικών χώρων από αλουμίνιο για το επιβατικό πλοίο AQUITANA
- 1917, με την παραγωγή καλωδίου για μετασχηματιστές ηλεκτρικής ενέργειας.
- 1920, με την παραγωγή μηχανικών μερών για μηχανές.



Η πρώτη μεγάλη βιομηχανική μονάδα παραγωγής αλουμινίου που δημιουργήθηκε από την ALCAN το 1925.

Η πρώτη μονάδα παραγωγής πρωτόχυτου αλουμινίου σε βιομηχανικές ποσότητες δημιουργήθηκε στον Καναδά από την Northern Aluminium Company, που αργότερα έγινε η γνωστή σε όλους Alcoa. Η μονάδα παρήγαγε έναν τόνο αλουμινίου την ημέρα από το 1901, όταν ξεκίνησε παραγωγή. Η πατρίδα της πρώτης αυτή μονάδας ήταν το Shawinigan Falls Quibec, κοντά στον ποταμό Saint Maurice, ιδανική τοποθεσία για την παραγωγή υδροηλεκτρικής ενέργειας. Το 1925, καθώς η ζήτηση για αλουμίνιο αυξάνονταν, η Alcan αύξησε την παραγωγή της κατασκευάζοντας νέα μονάδα παραγωγής αλουμινίου και ηλεκτρικής ενέργειας στην πόλη Arvida της ίδιας Καναδικής πολιτείας.

Α.3.2. ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΑΓΟΡΑ: Η ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΕΛΛΗΝΙΚΗΣ ΒΙΟΜΗΧΑΝΙΑΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ ΣΥΝΕΧΙΖΕΤΑΙ ΜΕ ΕΝΤΟΝΟΥΣ ΡΥΘΜΟΥΣ

Κατά την διάρκεια της τελευταίας 12ετίας, ο κλάδος του αλουμινίου πέτυχε υψηλούς ρυθμούς ανάπτυξης, που ήταν από τους υψηλότερους στην Ευρώπη. Ο κλάδος του αλουμινίου στην Ελλάδα χαρακτηρίζεται από έντονο δυναμισμό, από την εποχή των νηπιακών του βημάτων της δεκαετίας του 1960. Οι ρυθμοί ανάπτυξής του ήταν και είναι από τους σταθερότερους και υψηλότερους της ελληνικής οικονομίας.



Από την ίδρυση της βιομηχανικής μονάδας παραγωγής πρωτόχτου Αλουμινίου της Ελλάδος, στις αρχές της δεκαετίας του 1960, που επέτρεψε την εκμετάλλευση του μεγάλου όγκου εγχώριων κοιτασμάτων βωξίτη, ο κλάδος γνώρισε μια συνεχή δυναμική άνοδο, φτάνοντας σήμερα να αντιπροσωπεύει το 1,7% του ακαθάριστου εθνικού προϊόντος (Α.Ε.Π.) παρέχοντας πάνω από 50.000 θέσεις εργασίας στον ευρύτερο εργασιακό χώρο. Οι συνεχείς επενδύσεις σε τεχνολογία και τεχνογνωσία, κατέστησαν τον κλάδο αφ' ενός πρότυπο για την εσωτερική οικονομική ανάπτυξη και επιχειρηματική δράση και αφ' ετέρου κατέστησαν τα προϊόντα της ελληνικής βιομηχανίας ανταγωνιστικά, όχι μόνον στην εσωτερική αγορά, αλλά και στην απαιτητική ευρωπαϊκή αγορά. Οι εξαγωγές αφορούν κυρίως τον πλεονάζοντα βωξίτη,

αλουμίνα, πρωτόχυτο αλουμίνιο και προϊόντα πρώτης μεταποίησης, ενώ πρόσφατα διελάσεις προωθούν ολοκληρωμένα συστήματα κουφωμάτων, ακόμη και σε πολύ ανταγωνιστικές αγορές, όπως αυτή της Γερμανίας, ενώ έχουν κατακτήσει μεγάλο μέρος των αγορών στις χώρες των Βαλκανίων και της Ανατολικής και Κεντρικής Ευρώπης. Τα βασικά προϊόντα πρώτης μεταποίησης που εξάγονται είναι αυτά της έλασης καλωδίων και χυτών, που συνολικά αφορούν περίπου το 58% της συνολικής εγχώριας παραγωγής. Αναλυτικότερα, η σημερινή κατάσταση του κλάδου αποτυπώνεται με διαύγεια στα παρακάτω στοιχεία.

A.3.2.1. Βωξίτης

Ο βωξίτης αποτελεί το κύριο μέταλλευμα από το οποίο εξάγεται πάνω από 99% του αλουμινίου παγκοσμίως. Είναι ένα ετερογενές μίγμα ορυκτών, που συντίθεται, συνήθως, από ένα ή και περισσότερα ένυδρα οξείδια του αλουμινίου. Τα ορυκτά αυτά είναι:

- Γιββσίτης ($\text{Al}(\text{OH})_3$ or $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)
- Βαιμίτης (AlOOH or $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)
- Διάσπορο (AlOOH or $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$)





Ο βωξίτης είναι ένα ιζηματογενές πέτρωμα, το οποίο παράγεται επιτόπου από την χημική αποσάθρωση, κάτω από τροπικές ή υποτροπικές συνθήκες, αργιλοπυριτικών ορυκτών με υψηλό περιεχόμενο σε αστρίους.

Η τυπική χημική ανάλυση του βωξίτη είναι η εξής:

Συστατικό	% κατά βάρος
Al ₂ O ₃	30-60
Fe ₂ O ₃	1-30
SiO ₂	0,5-10
TiO ₂	0,5-10
CaO	0,1-2
P ₂ O ₅	0,02-1
Organic Carbon	0,02-0,4

Οι κατηγορίες των βωξιτών είναι οι εξής:

Είδος βωξιτών	Περιεκτικότητα % σε Fe₂O₃
Ερυθροί	15 - 30 % Fe ₂ O ₃
Κίτρινοι	10 - 25 % Fe ₂ O ₃
Λευκοί	0,5 - 5 % Fe ₂ O ₃

Εναλλακτικές πρώτες ύλες χωρίς, όμως, οικονομικό ενδιαφέρον:

Καολίνης [kaolinite - Al₂Si₂O₅(OH)₄],

Ανορθοσίτης [Anorthite – CaAl₂Si₂O₈],

Αλουνίτης [Alunite – KAl₃(SO₄)₂(OH)₆],

Νεφελίνης [Nepheline–(Na,K)AlSiO₄]

Ο βωξίτης, η βασική πρώτη ύλη για την παραγωγή πρωτόχυτου αλουμινίου, υπάρχει σε μεγάλες ποσότητες στο υπέδαφος της ελληνικής επικράτειας. Με βεβαιωμένα αποθέματα 120 εκατ. τόνων, η Ελλάδα κατέχει, παγκοσμίως, την 8η θέση των περιοχών με τα μεγαλύτερα αποθέματα βωξίτη (πρώτη ύλη για την παραγωγή αλουμίνιας) και πρακτικώς είναι η μόνη βωξιτοπαραγωγός χώρα της Ευρωπαϊκής Ένωσης.

Σύμφωνα με στοιχεία του Συνδέσμου Μεταλλευτικών Επιχειρήσεων, το έτος 2002 παρήχθησαν 2.492.000 τόνοι βωξίτη, παρουσιάζοντας ετήσια αύξηση 21% σε σχέση με το 2001. Τα κύρια χαρακτηριστικά του Ελληνικού βωξίτη είναι:

- Πλούσιος σε περιεκτικότητα αλουμίνιας
- Δύσκολα κοιτάσματα ορυκτού (υψηλή σκληρότητα)
- Μικρά και διασκορπισμένα κοιτάσματα
- Υψηλότερο κόστος εξόρυξης από αυτό άλλων παραγωγών χωρών (Αυστραλίας, Τζαμάϊκας, Ινδιών, Βραζιλίας), όπου το βάθος εξόρυξης ξεκινά στο ένα μέτρο του υπεδάφους, πολλές φορές.

Τα παγκόσμια αποθέματα βωξίτη αρκούν για να τροφοδοτήσουν την βιομηχανία αλουμινίου για μερικούς αιώνες.

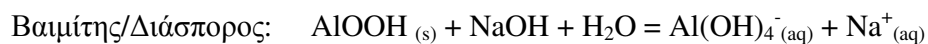
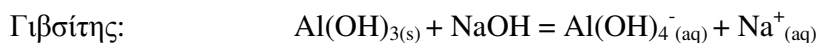
A.3.2.2. Μεταλλουργική Επεξεργασία Βωξίτη

Ο βωξίτης υποβάλλεται στην παγκοσμίως γνωστή διεργασία Bayer (εκχύλιση υπό πίεση και υψηλή θερμοκρασία με πυκνό διάλυμα καυστικού νατρίου), αφού προηγουμένως υποστεί κατάλληλη επεξεργασία (θραύση, λειοτρίβηση, ανάμιξη βωξιτών διαφορετικής προελεύσεως) για την αποδοτικότερη παραγωγή αλουμίνας. Συγκεκριμένα:

Το πρώτο χημικό στάδιο της κατεργασίας βωξίτη είναι η διάλυση όλου του περιεχομένου σε αυτόν Al_2O_3 σε ισχυρά αλκαλικό διάλυμα NaOH , με στόχους:

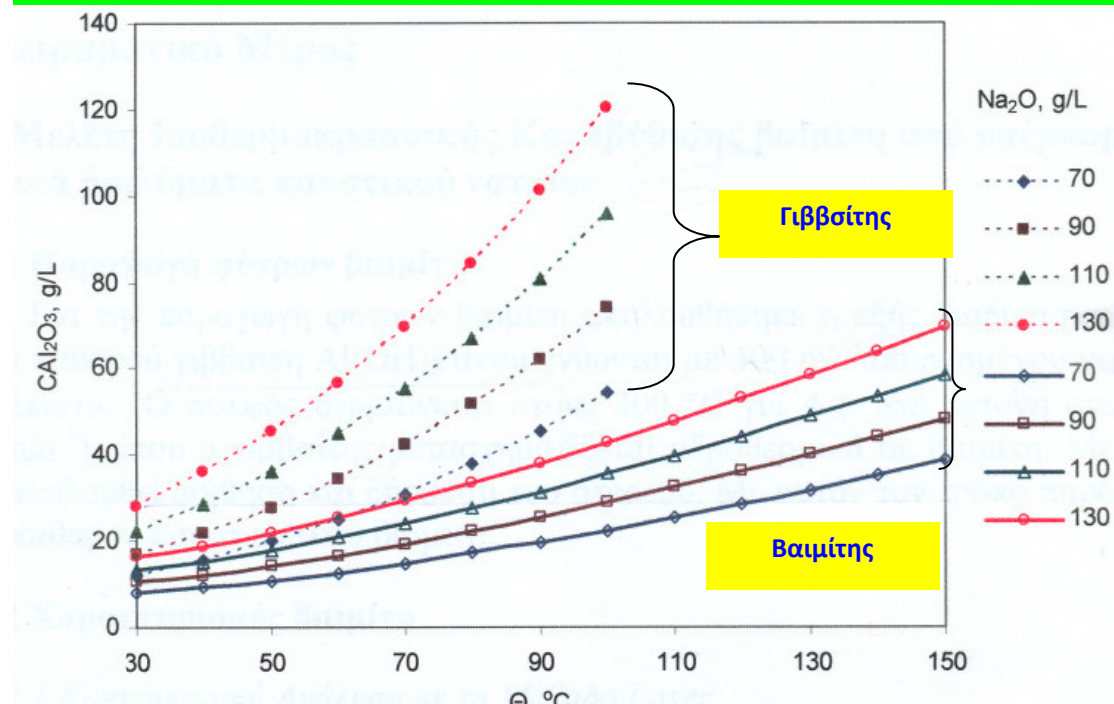
1. τη λήψη σταθερού διαλύματος με τη μέγιστη δυνατή συγκέντρωση σε Al και
2. τη χρησιμοποίηση της ελάχιστης δυνατής ποσότητας ενέργειας.

Βασικές Χημικές Αντιδράσεις:



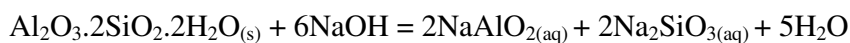
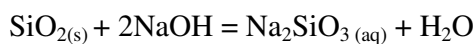
Στο σχήμα που ακολουθεί απεικονίζεται η διαλυτότητα του γιβσίτη και του βαιμίτη σε διαλύματα καυστικού νατρίου, ως συνάρτηση της αλκαλικότητας του διαλύματος και της θερμοκρασίας. Από το εν λόγω σχήμα συμπεραίνεται ότι η διαλυτότητα αυξάνει με τη θερμοκρασία και την αλκαλικότητα του διαλύματος και επιπλέον, η διαλυτότητα του γιβσίτη είναι πολλαπλάσια της διαλυτότητας του βαιμίτη κάτω από τις ίδιες συνθήκες.

Διαλυτότητα Γιββοσίτη & Βαιμίτη σε Διαλύματα NaOH

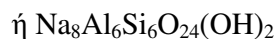
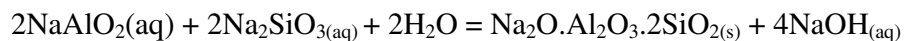


Δευτερεύουσες Χημικές Αντιδράσεις – Συμπεριφορά Fe/Ti/Si:

1. Ο Fe και το Ti παραμένουν αδιάλυτα κατά τη διάρκεια της εκχύλισης
2. Το Si διαλύεται εν μέρει, σύμφωνα με τις παρακάτω αντιδράσεις:



Τα διαλυτά προϊόντα (NaAlO_2 και Na_2SiO_3) αντιδρούν μεταξύ τους, σχηματίζοντας μια σειρά αργιλοπυριτικών δυσδιάλυτων ιζημάτων που έχουν ζεολιθική δομή του τύπου $\text{Na}_8\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{OH})_2$.

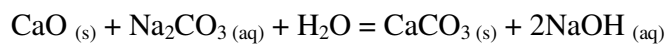


(Disilication Products, DSP)

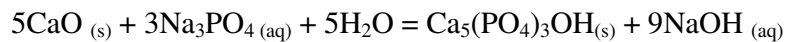
Η διαδικασία σχηματισμού του DSP οδηγεί αναπόφευκτα σε απώλειες NaOH και Al κατά τη διάρκεια της εκχύλισης. Παρόλα αυτά, ο σχηματισμός του DSP είναι απαραίτητος για τον έλεγχο της συγκέντρωσης του διαλυμένου Si σε τιμές μικρότερες από 0,6g/L που αποτελεί τη μέγιστη αποδεκτή τιμή.

Τα χαρακτηριστικά διαδικασίας σχηματισμού DSP είναι τα εξής:

- Η κινητική της αντίδρασης απομάκρυνσης Si ελέγχεται από το στάδιο πρωτογενούς πυρηνοποίησης και γι αυτό είναι πάρα πολύ αργή. Η επιτάχυνση επιτυγχάνεται μέσω της παρουσίας φύτρων που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια παραμονής του πολφού τροφοδοσίας στα δοχεία ανάμιξης για 8h σε θερμοκρασία μεγαλύτερη των 80°C.
- Εάν ο βωξίτης δεν περιέχει σημαντικό ποσοστό εύκολα διαλυτού Si τότε η ανωτέρω διαδικασία δεν γίνεται ικανοποιητικά και συνεπώς ο βαθμός απομάκρυνσης Si μέσω του DSP δεν είναι ικανοποιητικός κατά τη διαδικασία της εκχύλισης.
- Πολύ χαμηλή συγκέντρωση Si στο διάλυμα εκχύλισης μπορεί να επιτευχθεί παρουσία περίσσειας CaO στο φορτίο τροφοδοσίας. Στη περίπτωση αυτή το DSP συντίθεται από κανκρινίτη $\text{Na}_6\text{Ca}_2\text{Al}_6\text{Si}_6\text{O}_{24}(\text{CO}_3)_2$ που είναι μια ελάχιστα διαλυτή φάση. Προσθήκη CaO στη τροφοδοσία απαιτείται και για τον έλεγχο της συγκέντρωσης CO_3^{2-} και PO_4^{3-} στο διάλυμα της εκχύλισης.

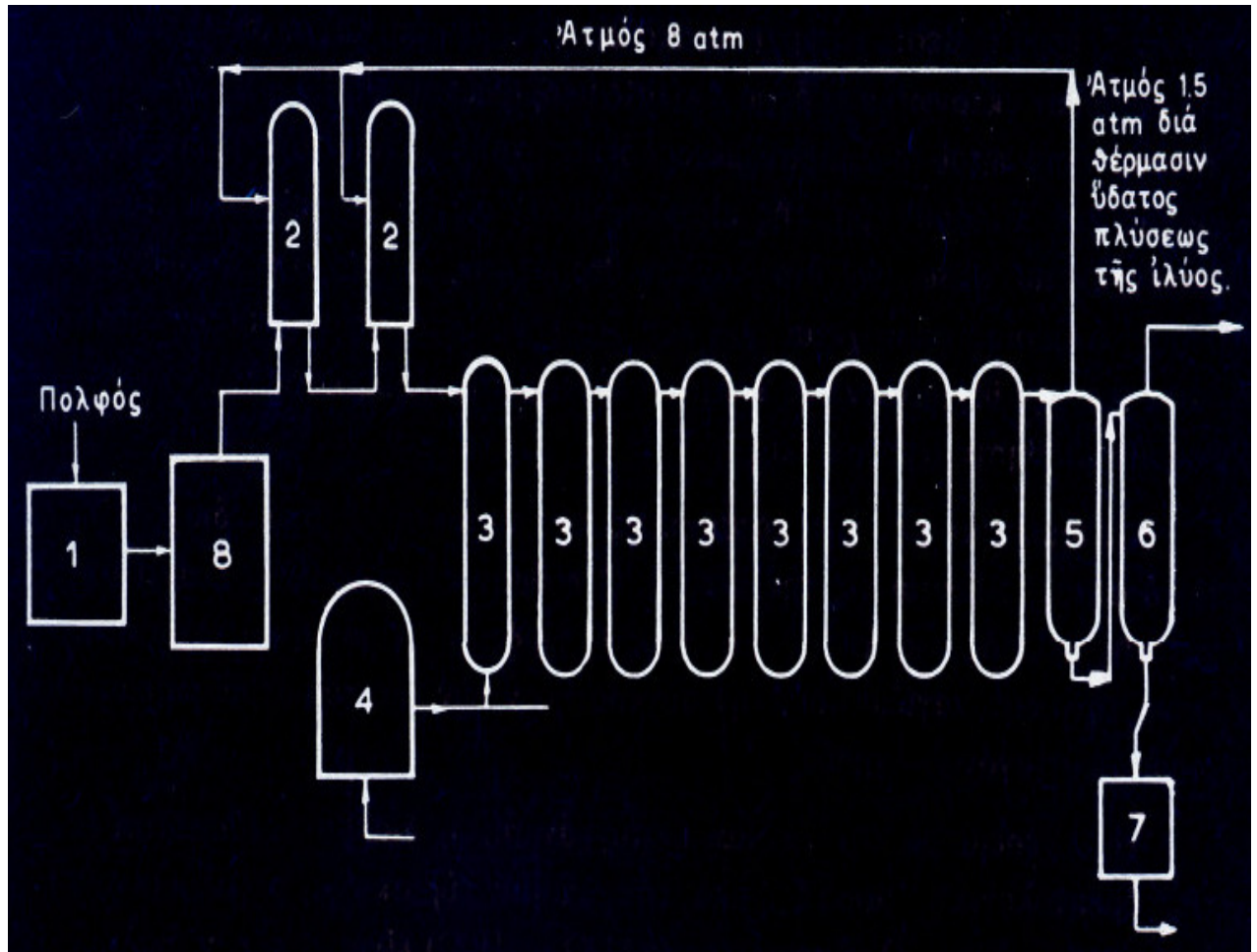


(Υψηλές συγκεντρώσεις CO_3^{2-} στο διάλυμα της εκχύλισης επηρεάζουν αρνητικά τη μετέπειτα φάση της καταβύθισης)



(Υψηλές συγκεντρώσεις PO_4^{3-} στο διάλυμα της εκχύλισης επηρεάζουν αρνητικά τις μετέπειτα φυσικές διεργασίες διαύγασής του)

Διάταξη αντιδραστήρων εκχύλισης υπό πίεση



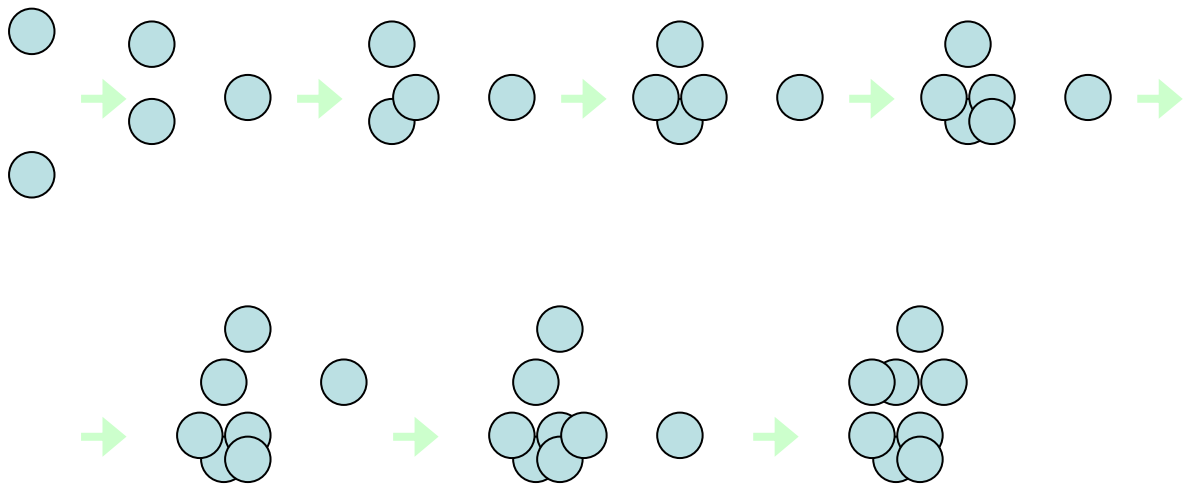
1. Δοχείο τροφοδοσίας, 2. Εναλλάκτες θερμότητας, 3. Αυτόκλειστα, 4. Αποθήκη ατμού,
5. Εκτονωτής σε 8atm, 6. Εκτονωτής σε 1,5atm, 7. Συλλέκτης διαλύματος εκχύλισης, 8. Αντλία

Τα στερεά μετά την εκχύλιση περιέχουν σωματίδια με μέγεθος $>100\mu\text{m}$, τα οποία αποκαλούνται «άμμος» και πολύ λεπτότερα σωματίδια με μέγεθος $<10\mu\text{m}$. Η άμμος διαχωρίζεται πρώτα μέσα σε υδροκυκλώνες, μετά πλένεται με νερό κατά αντιροή για να απομακρυνθεί το αργλικό διάλυμα που τυχόν έχει συγκρατηθεί και τελικά απορρίπτεται στους χώρους απόθεσης στερεών παραπροϊόντων. Τα λεπτομερή σωματίδια καθιζάνουν σε παχυντές δίνοντας ένα απόρριμμα γνωστό με το όνομα *ερυθρά ιλύς*.

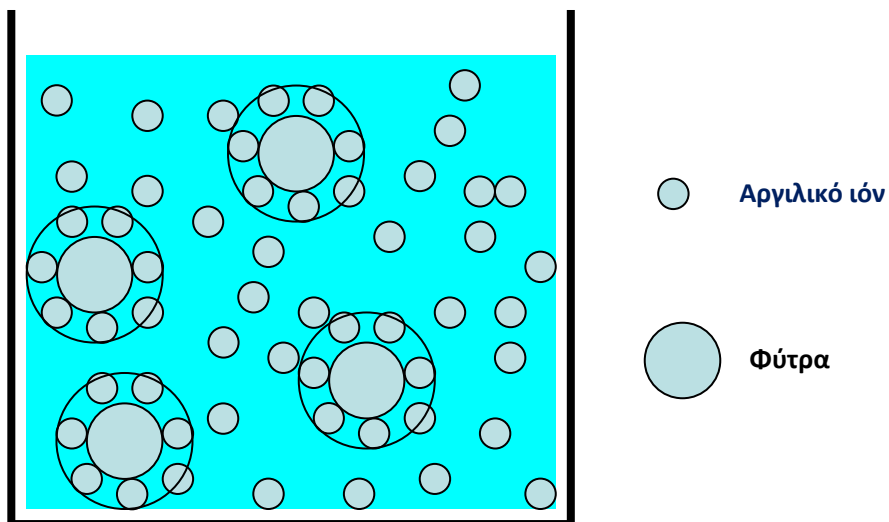
Η ερυθρά ιλύς από το παχυντή πρέπει να υποστεί πλύση με νερό για να απομακρυνθεί το αργιλικό διάλυμα από αυτή και εν συνεχεία να αποθεθεί σε κατάλληλα σχεδιασμένους χώρους. Στόχος της φυσικής αυτής διαδικασίας είναι η μεγιστοποίηση της ανάκτησης του αργιλικού διαλύματος χρησιμοποιώντας το ελάχιστο δυνατό νερό πλύσης έτσι ώστε να ελαχιστοποιηθεί το ενεργειακό κόστος για την εξάτμιση του νερού σε παρακάτω στάδια. Αυτό επιτυγχάνεται με πλύση κατά αντιροή σε σειρά παχυντών.

Σύσταση Ερυθράς Ιλύος στο Αλουμίνιο της Ελλάδος	
Fe ₂ O ₃	38,30%
SiO ₂	6,02%
TiO ₂	>4,8%
Al ₂ O ₃	14,45%
CaO	9,89%
Na ₂ O	0,56%

Τα υπέρκορα αργιλικά διαλύματα είναι αρκούντως σταθερά (βρίσκονται σε μια μετασταθή κατάσταση). Στην πραγματικότητα, η Θερμοδυναμική υπαγορεύει την διάσπασή τους, αλλά η Κινητική της εν λόγω διάσπασης και καθίζησης της αλουμίνας είναι πολύ αργή. Το καθορίζον την ταχύτητα της διεργασίας στάδιο είναι η *πρωτογενής (ή ομογενής) πυρηνοποίηση* (homogeneous or primary nucleation), δηλαδή η δημιουργία ενός συμπλέγματος αργιλικών ιόντων (clustering) που, όταν αποκτά μέγεθος μεγαλύτερο από μια κρίσιμη τιμή, οδηγεί στη δημιουργία ενός κρυστάλλου με ευδιάκριτα όρια από το υδατικό περιβάλλον του (πυρήνας κρυστάλλωσης).



Για να επιταχυνθεί η διάσπαση του αργλικού διαλύματος και να καταβυθιστεί, τελικά, η αλουμίνα απαιτείται να παρακαμφθεί το χρονοβόρο στάδιο της πρωτογενούς (ή ομογενούς) πυρηνοποίησης, πράγμα που επιτυγχάνεται με την προσθήκη *έτοιμων* πυρήνων κρυστάλλωσης γιβσίτη, που ονομάζονται *φύτρα* γιβσίτη (seeds).



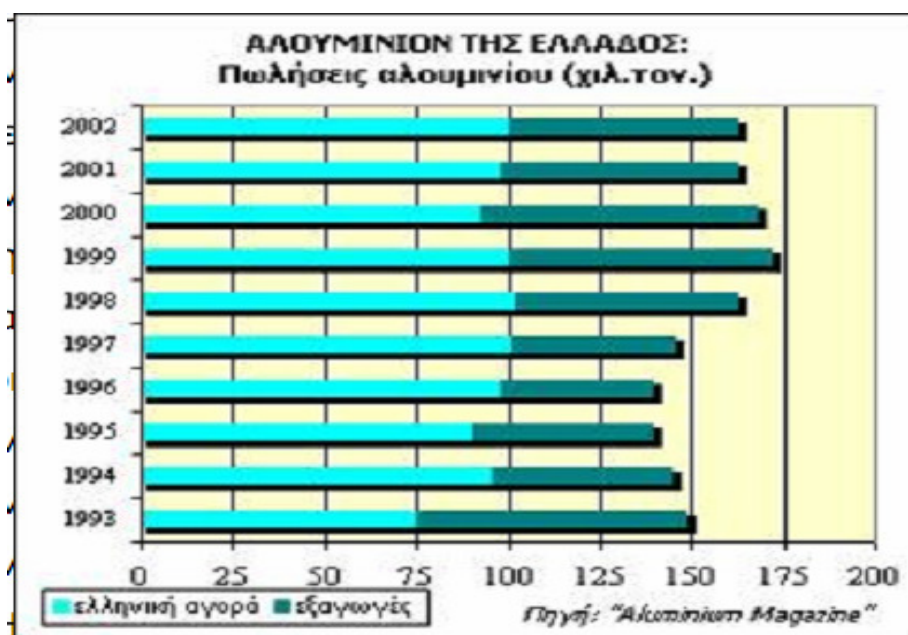
Η προσθήκη φύτρων γιβσίτη παρέχει στο σύστημα ενεργές επιφάνειες, πάνω στις οποίες ροφώνται, χημικά, αργλικά ιόντα και συνεπώς δημιουργείται ένας άλλος δρόμος διάσπασης του αργλικού διαλύματος, που ονομάζεται *ετερογενής πυρηνοποίηση* (heterogeneous nucleation) και ο οποίος είναι κινητικά πολύ ταχύτερος από αυτό της ομογενούς πυρηνοποίησης.

Α.3.2.3. Αλουμίνα

Η αλουμίνα είναι το βασικό ενδιάμεσο προϊόν για τη μεταλλουργία αλουμινίου. Όπως σε όλο τον κόσμο, έτσι και στην Ελλάδα, το 90% της παραγωγής αλουμίνας, χρησιμοποιείται για την παραγωγή αλουμινίου και το υπόλοιπο στη χημική βιομηχανία πυριμάχων. Με παραγωγή ένυδρης αλουμίνας 750.000 τόνων - κατά 31.000 τόνους ανώτερη της περσινής - από την Αλουμίνιον της Ελλάδος, επετεύχθη ρεκόρ παραγωγής κατά το 2002. Σε αυτό συνετέλεσε η διαδικασία του sweetening, που είχε ξεκινήσει το 2000 και λειτούργησε επιτυχώς. Οι βελτιώσεις της χημικής διαδικασίας και της ακρίβειας των μηχανολογικών εξοπλισμών, αποτέλεσαν τους παράγοντες αυτής της επιτυχίας. Κατά τη διάρκεια του 2002 πωλήθηκαν από την Αλουμίνιον της Ελλάδος, τη μοναδική παραγωγό στη χώρα μας, 433.000 τόνοι αλουμίνας, και οι οποίοι είναι αυξημένοι κατά 9% σε σχέση με το 2001. Όπως και τα προηγούμενα χρόνια, κατά την περσινή χρονιά το μεγαλύτερο μέρος του όγκου των πωλήσεων εσωτερικού - κυρίως σε ένυδρη μορφή - αντιπροσωπεύει μόλις το 1% του συνολικού όγκου των πωλήσεων. Η αύξηση της παραγωγής πρωτόχυτου αλουμινίου είχε ως αποτέλεσμα την απορρόφηση του πλεονάσματος στην αγορά αλουμίνας, γεγονός που σε συνδυασμό με τις καλύτερες προοπτικές ζήτησης οδήγησε σε σημαντική αύξηση των τιμών. Αξίζει να σημειωθεί ότι το ήμισυ της παραγωγής εξάγεται, ενώ οι άλλες ευρωπαϊκές χώρες εισάγουν το 35% των αναγκών τους σε αλουμίνα.

Α.3.2.4. Πρωτόχυτο αλουμίνιο

Οι πωλήσεις πρωτόχυτου αλουμινίου σύμφωνα με στοιχεία της Αλουμίνιον της Ελλάδος, έφτασαν τους 163.900 τόνους το 2002, σημειώθηκε δε ρεκόρ παραγωγής στην ηλεκτρόλυση για την εταιρία καθώς αυτή αυξήθηκε κατά 1% σε σχέση με το 2001, οπότε η εταιρία είχε πετύχει άλλο ένα ρεκόρ παραγωγής.



Σημειώνεται, ότι, το 1990 οι πωλήσεις πρωτόχυτου αλουμινίου, τόσο στην εσωτερική αγορά όσο και στις εξαγωγές, ήταν 155.000 τόνοι. Παράλληλα, η

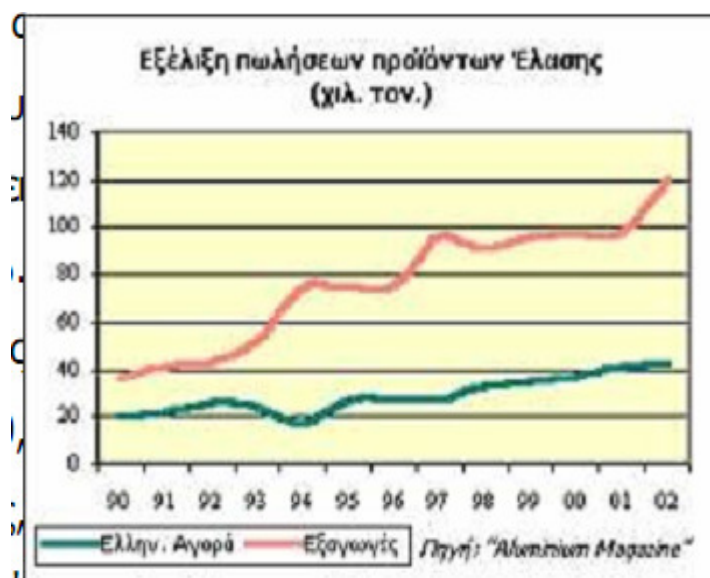
παραγωγή κολώνων έφτασε στους 108.500 τόνους, άλλο ένα ρεκόρ. Η βιομηχανία πρωτόχυτου αλουμινίου είναι επίσης μια βαριά βιομηχανία εντάσεως κεφαλαίου που υπόκειται στην κυκλικότητα των χρηματιστηριακών τιμών του μετάλλου και κατ' εξοχήν ενεργοβόρος βιομηχανία. Το κόστος ενέργειας κυμαίνεται συνήθως μεταξύ 30 - 40% του κόστους παραγωγής.

4.3.2.5. Πρώτη μεταποίηση

Από τις αρχές της δεκαετίας του '70, η ελληνική βιομηχανία πρώτης μεταποίησης αλουμινίου (έλαση, διέλαση, καλώδια, χυτήρια) αναπτύχθηκε με εντυπωσιακούς ρυθμούς. Στην εξέλιξη αυτή επέδρασαν από την μια πλευρά η ύπαρξη εγχώριας πρώτης ύλης αλουμινίου και από την άλλη η ευρεία χρήση του αλουμινίου σε διάφορες εφαρμογές. Η παραγωγή του κλάδου, από μερικές χιλιάδες τόνους προϊόντων το 1970, έφτασε το 2002 στους 297 χιλ. τόνους. Οι πωλήσεις προϊόντων πρώτης μεταποίησης αλουμινίου κατά το 2002 απευθύνθηκαν κατά 41,6% στην εσωτερική αγορά και το υπόλοιπο 58,4% σε εξαγωγές. Σημειώνεται ότι η έλλειψη εγχώριας αυτοκινητοβιομηχανίας και ανεπτυγμένων κλάδων μηχανολογικών και ηλεκτρολογικών κατασκευών στη χώρα μας, έχει περιορίσει τη βιομηχανία πρώτης μεταποίησης αλουμινίου σε δύο βασικούς τομείς: την έλαση και την διέλαση.

4.3.2.6. Ο κλάδος της έλασης

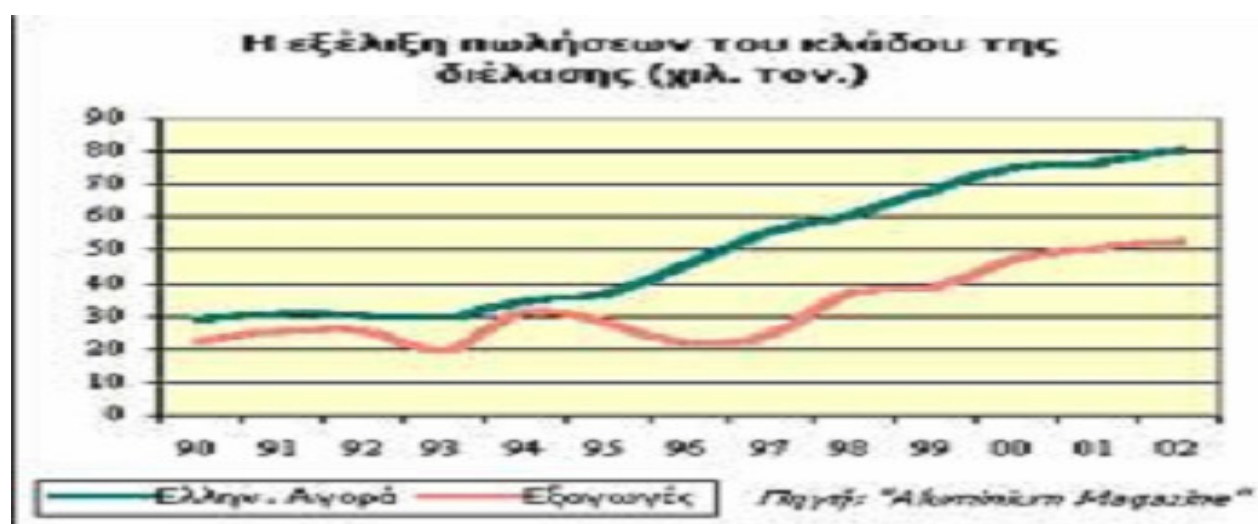
Με εντυπωσιακούς ρυθμούς ανάπτυξης κινείται η εγχώρια αγορά έλασης αλουμινίου την τελευταία 12ετία, καθώς παρουσιάζει μέσο ρυθμό αύξησης σε ποσοστό 13,09%. Πιο συγκεκριμένα, από τους 57.000 τόνους που ήταν η παραγωγή στις αρχές του 1990, το 2002 ανήλθε στους 163 χιλ. τόνους, παρουσιάζοντας ετήσια αύξηση σε ποσοστό 15,4% έναντι του 2001. Σε μεγάλο βαθμό, η εξέλιξη αυτή οφείλεται στις υψηλές επενδύσεις που έχει πραγματοποιήσει ο μοναδικός εκπρόσωπος του κλάδου στην Ελλάδα, η ΕΛΒΑΛ, η οποία για το 2003 αναμένεται να αυξήσει την παραγωγή της στους 200.000 τόνους.



Οι εξαγωγές του 2002 αντιπροσωπεύουν το 73,9% των συνολικών πωλήσεων και ανήλθαν στους 97,9 χιλ. τόνους. Όσον αφορά στις προοπτικές, ο κλάδος, τουλάχιστον στην εγχώρια αγορά, δεν αναμένεται να δώσει στοιχεία περαιτέρω ανόδου την αμέσως προσεχή περίοδο, καθώς η αγορά δεν έχει περαιτέρω περιθώρια απορρόφησης περισσότερων τελικών προϊόντων. Η αναμενόμενη περαιτέρω ανάπτυξη έχει επικεντρωθεί στην συνεχή αύξηση της παραγωγής ημι-προϊόντων προς εξαγωγή. Επενδύσεις στο εξωτερικό (Βρετανία, εξαγορά της Mardon Star από τον βασικό παραγωγό ΕΛΒΑΛ) διευρύνουν τους ορίζοντες της ελληνικής έλασης σε Ευρωπαϊκό και διεθνές επίπεδο, με αξιώσεις ποιότητας και αντοχές στον ανταγωνισμό.

Α.3.2.7. Ο κλάδος της διέλασης

Σημαντική αύξηση παρουσίασαν την τελευταία 12ετία οι πωλήσεις των προϊόντων διέλασης, καθώς σημείωσαν αύξηση σε ποσοστό 157%. Συγκεκριμένα, από τους 52.000 τόνους που ήταν οι συνολικές πωλήσεις το 1990, ανήλθαν στους 134.000 τόνους το 2002, παρουσιάζοντας μέσο ετήσιο ρυθμό αύξησης 11,9%. Οι πωλήσεις του κλάδου στην εσωτερική αγορά από τους 31.000 τόνους που ήταν το 1990, το 2002 ανήλθαν στους 81 χιλ. τόνους. Οι εξαγωγές το 2002 αντιπροσωπεύουν το 39% των συνολικών πωλήσεων του κλάδου, ενώ το 1990 αντιπροσώπευαν το 43% των συνολικών πωλήσεων, γεγονός, που μαζί με την αλματώδη αύξηση της παραγωγής την έντονη κατάκτηση της εσωτερικής αγοράς από το αλουμίνιο.



Τα προϊόντα διέλασης (προφίλ) στην εγχώρια αγορά αφορούν τις αρχιτεκτονικές και κατασκευαστικές εφαρμογές. Χαρακτηριστικά προϊόντα στον τομέα αυτό αποτελούν τα εξωτερικά κουφώματα του αλουμινίου. Τα κουφώματα αλουμινίου για εξωτερικά ανοίγματα οικοδομών κατέχουν ποσοστό πάνω από το 75% σε σχέση με τα αντίστοιχα προϊόντα άλλων υλικών (ξύλο 10%, PVC 15%, εκτιμήσεις του περιοδικού μας). Η προτίμηση του ελληνικού καταναλωτικού κοινού για τα κουφώματα αλουμινίου δεν είναι τυχαία. Έχει αποδειχθεί ότι το αλουμίνιο είναι το πλέον κατάλληλο υλικό για εξωτερικά κουφώματα στις κλιματολογικές συνθήκες της Ελλάδος. Τα συστήματα κουφωμάτων αλουμινίου που κυκλοφορούν σήμερα στην ελληνική αγορά ικανοποιούν στο ακέραιο τις απαιτήσεις σε σχεδιασμό, λειτουργικότητα, αεροστεγάνωση, θερμομόνωση, ηχομόνωση και αντοχή στο χρόνο, με ελάχιστο κόστος συντήρησης. Στην εγχώρια αγορά, ο κλάδος της διέλασης αναμένεται να επωφεληθεί από την αύξηση της οικοδομικής δραστηριότητας, που παρατηρείται με την ένταση της λήψης στεγαστικών δανείων, αλλά και των νέων μέτρων που βρίσκονται υπό επεξεργασία από την κυβέρνηση και που έχουν στόχο την βελτίωση της καταναλισκόμενης ενέργειας από νέα και υπάρχοντα κτίρια. Επίσης, επωφελείται και από τις αντικαταστάσεις παλαιών κουφωμάτων, αφού κατά την συντριπτική πλειοψηφία τους τοποθετούνται κουφώματα από αλουμίνιο, ακόμα και σε παραδοσιακές περιοχές λόγω των νέων βαφών αποχρώσεων ξύλου. Πάντως, για τα επόμενα χρόνια είναι σίγουρο ότι η αύξηση της κατανάλωσης στην ελληνική αγορά θα επιβραδύνεται. Όμως, ο σχεδόν μονομερής προσανατολισμός των εταιριών του κλάδου προς τα οικοδομικά προφίλ δημιουργεί ανησυχίες για πιθανά προβλήματα ανταγωνισμού. Οι εταιρίες του κλάδου της διέλασης θα πρέπει να αναζητήσουν (και μερικές έχουν αρχίσει αντίστοιχες κινήσεις) και άλλες λύσεις προς άλλους τομείς δραστηριότητας. Τέτοιου είδους δραστηριότητες είναι η παραγωγή ειδικών προφίλ και βιομηχανικού προφίλ. Τέλος, οι εξαγωγές θα πρέπει να αποτελούν - και αποτελούν ήδη - βασικό στόχο των εταιριών για την περαιτέρω αύξηση των πωλήσεών τους. Ήδη ένας σημαντικός αριθμός βιομηχανιών διέλασης έχει “πατήσει πόδι” σε χώρες, όχι μόνον των Βαλκανίων και της Ανατολικής Ευρώπης, αλλά έχει εισβάλει και στην καρδιά της Ευρωπαϊκής Ένωσης. Σύντομα και με όπλο το περίφημο CE, η κατάκτηση αυτή θα γίνει πιο εύκολη για τους παραγωγούς ποιοτικού προφίλ. Επιπρόσθετα όπλα μπορούν να θεωρηθούν οι συνεχείς επενδύσεις σε τεχνογνωσία, τεχνολογία, σχεδίαση, μάρκετινγκ και φυσικά στην συνεχή εκπαίδευση του προσωπικού.

A.3.2.8. Τελικά προϊόντα

Ο τομέας αυτός της δεύτερης μεταποίησης, αφορά την παραγωγή τελικών προϊόντων με χρήση στην οικοδομή, συσκευασία, μεταφορές, οικιακό εξοπλισμό κλπ. Εκτιμάται ότι πάνω από 8.000 επιχειρήσεις από μεγάλες βιομηχανίες μέχρι μικρές οικογενειακές βιοτεχνίες, δραστηριοποιούνται στον τομέα αυτόν. Είναι, δε, αξιοσημείωτο ότι ο κύκλος εργασιών της δεύτερης μεταποίησης αντιπροσωπεύει το 42% του συνόλου του κλάδου. Ωστόσο, στην ελληνική αγορά υπάρχουν ακόμη μεγάλα περιθώρια ανάπτυξης του κλάδου, ιδιαίτερα μέσω εξειδικευμένων προϊόντων. Η κατανάλωση αλουμινίου στην Ελλάδα είναι σήμερα 15 κιλά ανά κάτοικο, έναντι 21 κιλών κατά μέσο όρο στην Ευρώπη, 34 κιλών στις Η.Π.Α. και 27 κιλών στην Ιαπωνία. Η μειωμένη κατανάλωση αλουμινίου στην Ελλάδα οφείλεται στο γεγονός ότι στην χώρα μας δεν υπάρχουν βασικοί βιομηχανικοί τομείς απορρόφησης αλουμινίου, όπως της αυτοκινητοβιομηχανίας και της ναυπηγικής, που είναι πρακτικά ανύπαρκτοι, και οι τομείς του οικιακού εξοπλισμού, των μηχανολογικών και ηλεκτρολογικών εφαρμογών που παρουσιάζουν πολύ μικρή ανάπτυξη. Αν και για τα επόμενα χρόνια τα εγχώρια προϊόντα αλουμινίου θα απευθύνονται κυρίως στους τομείς των οικοδομών και της συσκευασίας, ο κλάδος σίγουρα θα επωφεληθεί, μέσω των εξαγωγών, από τη διεύρυνση της χρήσης του αλουμινίου στις διεθνείς αγορές.

A.3.2.9. Αυξάνεται η κατά κεφαλή κατανάλωση αλουμινίου στην ελληνική αγορά

Τα περιθώρια περαιτέρω ανάπτυξης των χρήσεων αλουμινίου στην ελληνική αγορά είναι ακόμη μεγάλα, παρόλο που η κατά κεφαλή κατανάλωση έχει αυξηθεί σημαντικά. Σήμερα οι μισές και πλέον ποσότητες που καταναλώνονται, προορίζονται για χρήσεις στην οικοδομή μέσω κυρίως της κατασκευής των κουφωμάτων.



Υπάρχει, δηλαδή, μία μεγάλη εξάρτηση της εγχώριας κατανάλωσης προϊόντων αλουμινίου από την οικοδομή και την κατασκευή πορτοπαρθύρων, όπου στις δραστηριότητες αυτές πηγαίνει σύμφωνα με τα τελευταία στοιχεία του 2000, το 60% περίπου των ποσοτήτων που απορροφούνται, όπως παρατηρούμε και στο παρατιθέμενο γράφημα. Η Ελλάδα, παρόλο που ήταν πριν μία 5ετία, μετά την Τουρκία ουραγός χώρα στην Ευρώπη στη κατά κεφαλή κατανάλωση αλουμινίου με 6 kg, έχει καταφέρει να ξεπεράσει την Ισπανία και έχει φθάσει στα 13 kg, όπως χαρακτηριστικά φαίνεται στο κατωτέρω γράφημα. Χαρακτηριστικό είναι ότι, τα τελευταία χρόνια, έχει σχεδόν διπλασιαστεί η εγχώρια απορρόφηση αλουμινίου, ενώ με την αναμενόμενη ανάπτυξη και άλλων βιομηχανικών κλάδων, όπως της ναυπηγικής, των μηχανολογικών και ηλεκτρικών εφαρμογών, των μεταφορών και της συσκευασίας, που ήδη αναπτύσσονται διεθνώς, πιστεύεται ότι θα επιτευχθεί περαιτέρω δυναμική ανάπτυξη του κλάδου.



A.3.2.10. Διεθνής αγορά

Η ιστορία της Alcan ήταν παράλληλη με την ιστορία παραγωγής πρωτόχυτου αλουμινίου στις ΗΠΑ από την Alcoa και αργότερα από άλλες Ευρωπαϊκές εταιρίες. Η άνοδος της κατανάλωσης αλουμινίου σήμανε την μείωση κατανάλωσης χαλκού.

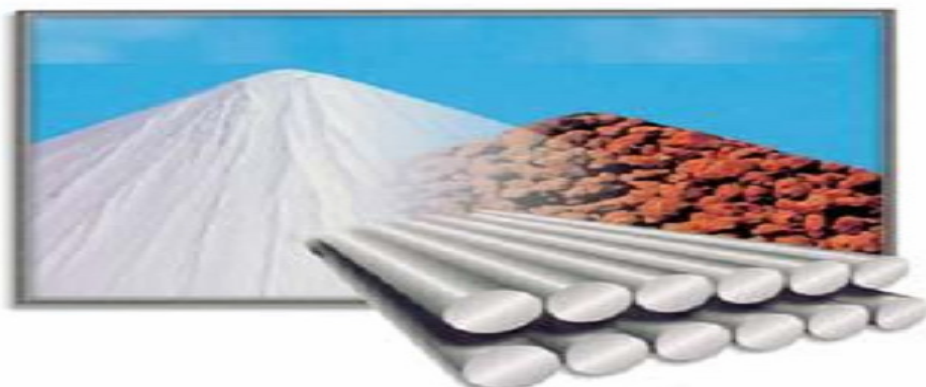
Year	Copper	Aluminum	Cu/Al Ratio	Year	Copper	Aluminum	Cu/Al Ratio
1978	710	610	1,16	1988	1500	1450	1,03
1979	1040	785	1,32	1989	1750	1290	1,35
1980	930	845	1,10	1990	1500	900	1,66
1981	800	650	1,23	1991	1350	700	1,92
1982	800	585	1,36	1992	1300	710	1,83
1983	1100	900	1,22	1993	1250	675	1,85
1984	1180	970	1,21	1994	1485	950	1.56
1985	1080	690	1,56	1995	1860	1150	1.61
1986	935	785	1,19	1996	1475	970	1,52
1987	1050	1000	1,05	1997	1395	980	1,42

London Metal Exchange (LME): Μέση ετήσια τιμή χαλκού και αλουμινίου (Αγγλική λίρα/τόνος) (Πηγή: περιοδικό «Αλουμίνιο», Alcan, Alcoa)

A.3.3. ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ

Αλουμίνιο: *Το υλικό του 21ου αιώνα*

Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες του αλουμινίου το καθιστούν μία από τις πλέον χρήσιμες βιομηχανικές πρώτες ύλες, που χαρακτήρισαν μεγάλα βήματα της ανθρωπότητας το δεύτερο μισό του 20^{ου} αιώνα, όπως η κατάκτηση του διαστήματος. Το αλουμίνιο ή αργίλιο είναι το τρίτο κατά σειρά στοιχείο μετά το οξυγόνο και το πυρίτιο που συναντάτε στο φλοιό της γης. Σε αντίθεση με τον χαλκό, τον χρυσό και τον σίδηρο το αλουμίνιο δεν υπάρχει στην φύση σε απλές χημικές ενώσεις εύκολα διασπασίμες, έτσι η απομόνωση του μετάλλου αυτού καθυστέρησε ιδιαίτερα. Η ανακάλυψη του, αλλά και η παραγωγή του έγινε δυνατή μόνον μετά την ανακάλυψη και ευρεία χρήση του ηλεκτρισμού και όταν η χημεία αποχωρίστηκε από το φάντασμα της αλχημείας. Το αλουμίνιο προέρχεται από το ορυκτό βωξίτης, που μετά την εξόρυξη του μετατρέπεται σε αλουμίνα και στη συνέχεια με ηλεκτρόλυση μετατρέπεται σε μέταλλο αλουμίνιο. Η σημερινή υψηλή τεχνολογία και οι ιδιότητες του αλουμινίου και των κραμάτων του, εξηγούν το σημερινό ευρύ φάσμα εφαρμογών του.



Το αλουμίνιο μεταποιείται με διέλαση, με έλαση, με χύτευση, με μηχανουργικά εργαλεία για την παραγωγή προϊόντων ή τμημάτων διαφόρων προϊόντων, οπότε και τα αποκαλούμε ημι-προϊόντα για χρήση σε μηχανολογικές και ηλεκτρικές εφαρμογές. Η χρήση του αλουμινίου και των κραμάτων του εξασφαλίζουν σε κάθε περίπτωση πολύ μεγάλη μηχανική αντοχή του σε σχέση με το βάρος του, καθιστούν το αλουμίνιο ένα ιδανικό υλικό για την κατασκευή μεταφορικών μέσων λόγω της εξοικονόμησης ενέργειας που επιτυγχάνεται.

Το αλουμίνιο ως υλικό συσκευασίας δεν είναι τοξικό, είναι αδιαπέραστο από υγρά και αέρια και εξασφαλίζει την υγιεινή των τροφίμων όταν και όπου χρησιμοποιείται για την συσκευασία τους. Στην οικοδομή αποτελεί ένα από τα βασικά υλικά. Είναι αδιάβρωτο από καιρικούς παράγοντες και δίνει μοναδικές λύσεις στην κατασκευή μοντέρνων κτιρίων, στην ανακατασκευή, την ανακαίνιση ή συντήρηση παλαιών κτιρίων με ιστορική και αρχιτεκτονική αξία.

Α.3.3.1. Οι ιδιότητες του καθαρού αλουμινίου και των κραμάτων του

Το αλουμίνιο διατίθεται σε μεγάλη ποικιλία κραμάτων. Η επιλογή του κατάλληλου κράματος γίνεται ανάλογα με την χρήση του τελικού προϊόντος και τις ιδιαίτερες απαιτήσεις, καθώς και από την μέθοδο της παραγωγικής επεξεργασίας. Η δυνατότητα που έχει το αλουμίνιο, να επιτυγχάνει διαφορετικές ιδιότητες προκειμένου να καλύψει τις ειδικές απαιτήσεις κάθε προϊόντος, οφείλεται στο γεγονός της εύκολης κραματοποίησής του. Με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων κραματοποιών (χημικών) στοιχείων (π.χ., χαλκός, μαγνήσιο, πυρίτιο, μαγγάνιο, ψευδάργυρος, κλπ), μπορούμε να επιτύχουμε πρώτη ύλη αλουμινίου με τις επιθυμητές και κατάλληλες ιδιότητες για κάθε τύπο προϊόντος.

ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΑΘΑΡΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ		
	Στοιχεία	Μον. μέτρ.
Ατομικό βάρος	26,98	
Πυκνότητα (20 °C)	2,6898	gr/cm ³
Σημείο Τήξη	660,2	°C
Γραμμική διαστολή (0-100 °C)	23,5X10 ⁻⁶	(m/m)/°C
Ηλεκτρική Αντίσταση (20 °C)	2,69	μΩcm
Μέτρο Ελαστικότητας (E)	68,3	GPa
Μέτρο Στρέψης (G)	25,5	GPa
Συντελεστής Poisson	0,34	

Οι τελικές ιδιότητες κάθε προϊόντος που θα παραχθεί από αλουμίνιο, επιτυγχάνονται με την επιλογή του κατάλληλου κράματος αλουμινίου, την μέθοδο επεξεργασίας του (μηχανική πλαστική διαμόρφωση ή χύτευση) και τις θερμικές κατεργασίες (βαφή, τεχνητή γήρανση, ανόπτηση κλπ) που θα υποστεί.



Το αλουμίνιο και τα κράματά του, (είτε πρωτόχυτο είτε δευτερόχυτο), διαιρούνται σε δύο κύριες κατηγορίες :

- Αλουμίνιο ή κράματα αλουμινίου για χρήση σε χυτήρια (παραγωγή χυτών αντικειμένων).
- Αλουμίνιο ή κράματα αλουμινίου για μηχανική μεταποίηση (παραγωγή προϊόντων έλασης, διέλασης, ολκής, κλπ).

Οι ιδιότητες των προϊόντων του αλουμινίου ή των κραμάτων του εξαρτώνται τόσο από την κραματοποίηση, όσο και από τις μηχανικές ή θερμικές κατεργασίες που θα υποστεί.

A.3.3.2. Φυσικές ιδιότητες του Αλουμινίου

Σημείο τήξης	933,5K ή 660°C
Σημείο βρασμού	2767K ή 2494°C
Πυκνότητα (στερεό)	2697 – 2699kg/m ³
Θερμική αγωγιμότητα (k)	2,37W/cm K στους 298K
Ηλεκτρική ειδική αντίσταση	2,655x10 ⁻⁸ Ωm στους 298K

- Αγωγιμότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος ίση με το 65% του χαλκού
- Στους 50K έχει μεγαλύτερη αγωγιμότητα από αυτήν του χαλκού
- Γίνεται υπεραγώγιμο υλικό κάτω των 1.2K

A.3.3.3. Μηχανικές ιδιότητες του Αλουμινίου

Οι ποιότητες του αλουμινίου φαίνονται στον παρακάτω πίνακα:

% Αλουμίνιο	Τύπος
<99,5%	Scrap ή κραματομένο ΑΙ
99,5-99,9	Εμπορική καθαρότητα
99,9-99,99	Υψηλή καθαρότητα
>99,99	Υπερυψηλή καθαρότητα

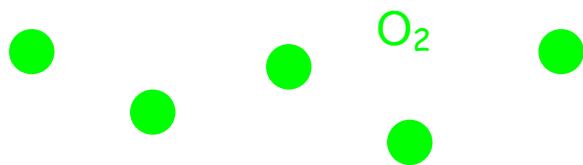
Οι μηχανικές ιδιότητες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι οι εξής:

Καθαρότητα %	Αντοχή σε εφελκυσμό,MPa	Επιμήκυνση ράβδου διαμέτρου 50mm
99,99	45	50
99,8	60	45
99,6	70	43

A.3.3.4. Χημικές ιδιότητες του Αλουμινίου

Η ηλεκτρονική δομή του αλουμινίου είναι: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$. Άρα ο αριθμός οξειδωσης είναι 3+.

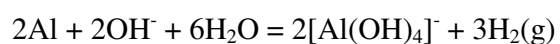
Το ΑΙ είναι ισχυρά ηλεκτροθετικό μέταλλο και γι' αυτό οξειδώνεται εύκολα, όταν εκτίθεται σε οξυγόνο, νερό και σε άλλα οξειδωτικά μέσα, σχηματίζοντας ένα προστατευτικό στρώμα οξειδίου.



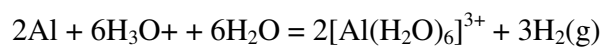
2,5 – 3nm σε ξηρή ατμόσφαιρα O₂

5 – 6nm σε ατμόσφαιρα 100% υγρασίας

Είναι *επαμφοτερίζον* μέταλλο: ➤ Αλκαλικό περιβάλλον – Αριθμός συναρμογής 4



➤ Όξινο περιβάλλον – Αριθμός συναρμογής 6



Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

<http://www.atem-oe.gr/aluminio-plirofories/istorika-stoixeia-aluminio/>

<http://www.mytilineos.gr/.../default.aspx>

http://www.metal.ntua.gr/uploads/3266/_ppt

<http://www.aluminium.org.gr/SingleCgAllObj.asp>

A.4. ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗ

Γενικά, οι διεργασίες ρόφησης μελετούν τη μεταφορά και την προκύπτουσα κατανομή ισορροπίας μιας ή περισσότερων ουσιών (ρόφημα, solute) μεταξύ μιας ρευστής και μιας στερεής φάσης (ροφητικό υλικό, sorbent). Ενώ η προσρόφηση είναι ένα επιφανειακό φαινόμενο, η απορρόφηση (absorption) είναι η διεργασία κατά την οποία μία ουσία συσσωρεύεται μέσα σε μία άλλη φάση και, συνεπώς, δεν είναι επιφανειακό φαινόμενο.

Στην προσρόφηση συμβαίνει η συσσώρευση διαλυμένων μορίων στη διεπιφάνεια, συνήθως στερεού-υγρού και στερεού-αερίου, με αποτέλεσμα την κατανομή των μορίων μεταξύ στερεού και ρευστού. Για να αυξηθεί η συσσώρευση της διαλυμένης ουσίας ανά μονάδα επιφάνειας ροφητικού υλικού χρησιμοποιούνται πορώδη υλικά με μεγάλη εσωτερική επιφάνεια. Παρόμοια με την επιφανειακή τάση, η προσρόφηση αποτελεί συνέπεια της επιφανειακής ενέργειας. Σ' ένα ασυσκεύαστο υλικό, όλες οι απαιτήσεις των δεσμών (είτε αυτοί είναι ιοντικοί, ομοιοπολικοί ή μεταλλικοί) των συστατικών ατόμων του υλικού γεμίζονται από άλλα άτομα στο υλικό. Ωστόσο, τα άτομα στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού δεν περιβάλλονται εντελώς από άλλα προσροφητικά άτομα και επομένως μπορούν να προσελκύσουν άλλες προσροφούμενες ουσίες. Η ακριβής φύση των δεσμών εξαρτάται από τις λεπτομέρειες των εμπλεκόμενων ειδών, αλλά η διαδικασία της προσρόφησης ταξινομείται γενικά στη φυσική ρόφηση (physisorption, χαρακτηριστική των ασθενών δυνάμεων van der Waals) και στη χημειορόφηση (chemisorption, χαρακτηριστική των ομοιοπολικών δυνάμεων).

ΠΙΝΑΚΑΣ 1: Παράμετροι φυσιο-ρόφησης και χημειο-ρόφησης

Παράμετρος	Φυσιο-ρόφηση	Χημειορόφηση
Θερμότητα ρόφησης (ΔH)	Μικρή <10Kcal/mol	Μεγάλη>100kcal/mol
Εκλεκτικότητα	Μη εκλεκτική	Εξαιρετικά εκλεκτική
Φύση της ροφημένης φάσης	Μονο/πολυ-στοιβαδική (μονο/πολυ-μοριακή)	Μονοστοιβαδική (μονομοριακή)
Επίδραση θερμοκρασίας	Σημαντική σε χαμηλές	Σημαντική
Δυνάμεις ρόφησης	Μη μεταφορά ηλεκτρονίων	Μεταφορά ηλεκτρονίων
Αντιστρεψιμότητα	Μη ενεργοποιημένη/αντιστρέψιμη	Ενεργοποιημένη/μη αντιστρέψιμη

Η προσρόφηση είναι παρούσα σε πολλά φυσικά, χημικά και βιολογικά συστήματα, και χρησιμοποιείται ευρέως σε βιομηχανικές εφαρμογές όπως στον ενεργό άνθρακα, συλλαμβάνοντας και χρησιμοποιώντας την θερμότητα των αποβλήτων για να παρέχουν κρύο νερό για τον κλιματισμό και σε λοιπές απαιτήσεις της διαδικασίας (ψύκτες

προσρόφησης), σε συνθετικές ρητίνες, σε αύξηση της ικανότητας αποθήκευσης καρβιδίων που προέρχονται από άνθρακες για ρυθμιζόμενο νανοπορώδη άνθρακα και στον καθαρισμό του νερού.

Τα ροφητικά υλικά είναι φυσικά ή συνθετικά υλικά κρυσταλλικής ή άμορφης και πολυμερούς δομής. Τα κυρίως εφαρμοζόμενα από άποψη όγκου πωλήσεων είναι ο ενεργός άνθρακας, τα μοριακά κόσκινα, silica gel και η ενεργοποιημένη αλούμινα. Ιδιότητες και εφαρμογές ροφητικών υλικών παρουσιάζονται στους Πίνακες 2-4.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2: Ιδιότητες και εφαρμογές άμορφων προσροφητικών υλικών

Προσροφητικό	Διάμετρος πόρων (nm)	Ειδική επιφάνεια m ² /g	Εφαρμογή
Ενεργός άνθρακας	1-10 ³ 1-10	200-600 400-1200	Καθαρισμός νερού, αποχρωματισμός Απομάκρυνση οργανικών
Άνθρακας	0-4-0.5 , 10-10 ²	100-300	Παραγωγή αζώτου
Μοριακό κόσκινο			
Silica gel	2 -10 10-50	800 300	Γενικής χρήσης αφυγραντικά
Αλούμινα	2-10	300-400	

ΠΙΝΑΚΑΣ 3: Ιδιότητες και εφαρμογές πολυμερικών προσροφητικών υλικών

Πολυμερές	Εμπορική ονομασία	Ιδιότητες	Εφαρμογές
Sulfonated styrene /divinylbenzene	Dowex-50 Amberlite-IR120B	Κυμαίνονται ανάλογα με το βαθμό ενυδάτωσης	Διαχωρισμός σακχάρων
Macroporous Sulfonated styrene /divinylbenzene	Diaion HPK-25	Πορώδες ~0.33 $D_p \sim 80\mu\text{m}$	Απομάκρυνση NH_3 ή αμινών

ΠΙΝΑΚΑΣ 4: Ιδιότητες και εφαρμογές άμορφων προσροφητικών υλικών

Δομή	Κατιόν	Χημικός Τύπος	Εφαρμογή
4A	Na^+	$\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	CO_2 απομάκρυνση Παραγωγή αζώτου
5A	Ca^{2+}	$\text{Ca}_5\text{Na}_2[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	Γραμμικές ολεφίνες Παραγωγή οξυγόνου
3A	K^+	$\text{K}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12}]$	Ξήρανση αερίων
13X	Na^+	$\text{Na}_{86}[(\text{AlO}_2)_{86}(\text{SiO}_2)_{106}]$	Παραγωγή οξυγόνου Απομάκρυνση μερκαπτανών
Mordenite Silicalite/HZSM5	H^+	$\text{H}_8[(\text{AlO}_2)_8(\text{SiO}_2)_{40}]$ $(\text{SiO}_2)_{96}$	Δέσμευση Kr από πυρηνικά απαέρια Απομάκρυνση οργανικών από υδατικά συστήματα

Ο σχεδιασμός ενός συστήματος ρόφησης βασίζεται σε δύο κυρίως αρχές: στην ισορροπία και στην κινητική:

- Η επιλογή του ροφητικού υλικού είναι πρωταρχικής σημασίας και απαιτείται η γνώση των ιδιοτήτων ισορροπίας, όπως η χωρητικότητα και η εκλεκτικότητα ως συνάρτηση της θερμοκρασίας, του pH και της σύστασης της ρευστής φάσης,
- Επειδή οι διεργασίες ρόφησης πραγματοποιούνται είτε σε αντιδραστήρες πλήρους ανάμιξης είτε σε σταθερές κλίνες είτε σε ρευστοστερεά κλίνη, οι διεργασίες έχουν δυναμικό χαρακτήρα. Τέτοιες διεργασίες δεν πραγματοποιούνται σε μόνιμη κατάσταση, με αποτέλεσμα να είναι σημαντική η γνώση του ρυθμού ρόφησης.

Η κατάσταση ισορροπίας της ουσίας μεταξύ της ρευστής και στερεάς φάσης είναι ο σημαντικότερος παράγοντας που επηρεάζει τη διεργασία. Στις περισσότερες περιπτώσεις είναι πλέον σημαντικός ο διπλασιασμός της ροφητικής χωρητικότητας από τον διπλασιασμό του ρυθμού ρόφησης.

Η χωρητικότητα ενός ροφητικού υλικού εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως:

- πίεση και θερμοκρασία στην περίπτωση που το ρευστό είναι αέριο και
- θερμοκρασία, συγκέντρωση, pH στην περίπτωση που το ρευστό είναι υγρό.

Η γραφική απεικόνιση των δεδομένων ισορροπίας είναι συνήθως με τη μορφή ισόθερμων (isotherms) ή ισοστερικών (isosters). Ιστορικά οι ισόθερμες διακρίνονται ως ευνοούμενες ή μη ευνοούμενες.

Υδρόφιλα-Υδρόφοβα ροφητικά: Το μόριο του νερού, που είναι ισχυρά πολικό μόριο προσροφάται ισχυρώς σε πολικές επιφάνειες. Τα ροφητικά υλικά διακρίνονται σε πολικά και μη πολικά. Τα πολικά ροφητικά υλικά, όπως ζεόλιθοι silica gel, ενεργή αλούμινα ροφούν μόρια νερού ισχυρότερα από οργανικά μόρια και ως τέτοια αποκαλούνται υδρόφιλα. Σε αντίθεση, σε μια μη πολική επιφάνεια ροφητικού όπου δεν υπάρχει ηλεκτροστατική δράση του νερού, οπότε εύκολα αντικαθίσταται από οργανικά μόρια. Τέτοια ροφητικά χαρακτηρίζονται υδρόφοβα και αποτελούν την πρακτική επιλογή για την απομάκρυνση οργανικών από υδατικά συστήματα. Τα πλέον συνηθισμένα υδρόφοβα ροφητικά είναι ο ενεργός άνθρακας και ο silicalite.

ΠΙΝΑΚΑΣ 5: Ταξινόμηση των πόρων ροφητικών υλικών

Τύπος	Εύρος πόρου (w)	Χαρακτηριστικά
Μικρο-πόροι	$w < 2\text{nm}$	Δυναμικά τοιχωμάτων
Μεσο-πόροι	$2\text{nm} < w < 50\text{nm}$	Τριχοειδής συμπύκνωση
Μακρο-πόροι	$w > 50\text{nm}$	Αποτελεσματική επίπεδη επιφάνεια

Ο Πίνακας 5 παρουσιάζει την ταξινόμηση, κατά IUPAC, των πόρων ροφητικών υλικών βάσει του εύρους τους. Η ταξινόμηση αυτή είναι σχετικά αυθαίρετη αφού η συμπεριφορά καθορίζεται από το σχετικό μέγεθος του πόρου ως προς το μέγεθος του ροφούμενου μορίου. Παρόλα αυτά το γενικό σκεπτικό είναι χρήσιμο. Στους μικροπόρους (πόροι που είναι ελάχιστα μεγαλύτεροι από μέγεθος του ροφημένου μορίου) το μόριο δε διαφεύγει από την επίδραση του πεδίου δυνάμεων των τοιχωμάτων. Τέτοιοι πόροι συνεισφέρουν ιδιαίτερα στη χωρητικότητα του ροφητικού για μόρια αρκετά μικρά να διεισδύσουν. Η μεταφορά μέσα σε τέτοιους πόρους μπορεί να περιοριστεί από στερικά φαινόμενα, οδηγώντας σε συμπεριφορά μοριακού κόσκινου. Οι μεσοπόροι συνεισφέρουν στην ροφητική χωρητικότητα, αλλά ο κύριος ρόλος τους είναι να λειτουργούν ως αγωγοί για τους μικρο-πόρους. Οι μακρο-πόροι συνεισφέρουν ελάχιστα στη χωρητικότητα, αλλά συνήθως συνεισφέρουν στην κινητική. Το Σχήμα 1 παρουσιάζει την πορώδη δομή ενεργού άνθρακα, λιγνιτικής προέλευσης.

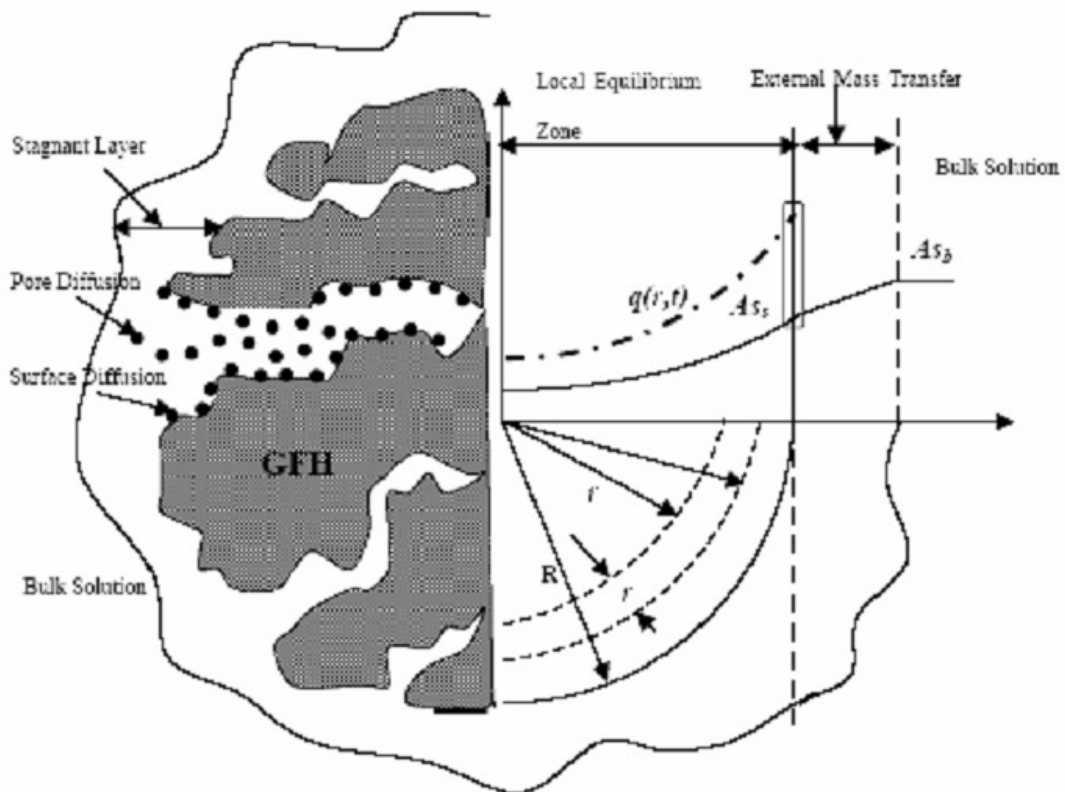


Σχήμα 1: Φωτογραφία (SEM) ενεργού άνθρακα, λιγνιτικής προέλευσης.

ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΤΗΣ ΡΟΦΗΣΗΣ :

Γενικά, θεωρείται ότι η κινητική ρόφησης ενός συστατικού (π.χ. αρσενικών) σε κοκκώδη μεταλλικά οξείδια (π.χ. granular ferric hydroxide, GFH) περιλαμβάνει μια διαδοχική ακολουθία τεσσάρων βημάτων:

- 1) διάχυσης των ιόντων μέσα στο διάλυμα (bulk diffusion),
- 2) διάχυση των ιόντων μέσα από στάσιμο υμένιο που περιβάλλει το στερεό (film diffusion),
- 3) ενδοσωματιδιακή διάχυση των ιόντων (intraparticle diffusion) και
- 4) ρόφηση στη στερεή επιφάνεια (sorption on the solid surface). Η διάχυση των ιόντων διαμέσου του στάσιμου υμενίου που περιβάλλει το ροφητικό υλικό είναι ανάλογο με τη γραμμική βαθμίδα συγκέντρωσης εγκαρσίως του υμενίου. Η ενδοσωματιδιακή διάχυση μπορεί να συμβαίνει εντός του χώρου των πόρων (διάχυση πόρου, pore diffusion) ή κατά μήκος της επιφάνειας του ροφητικού εντός των πόρων (επιφανειακή διάχυση, surface diffusion).



Σχήμα 2: Προσρόφηση αρσενικών ιόντων σε πορώδες GFH.

→ Εξισώσεις ισόθερμων:

Η προσρόφηση συνήθως περιγράφεται μέσα από τις ισόθερμες, δηλαδή, η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας στο προσροφητικό υλικό ως συνάρτηση της πίεσης του (εάν αέριο) ή της συγκέντρωσης του (εάν υγρό) σε σταθερή θερμοκρασία. Η προσροφημένη ποσότητα σχεδόν πάντα κανονικοποιείται από τη μάζα του προσροφητικού υλικού επιτρέποντας τη σύγκριση των διαφορετικών υλικών. Τα δεδομένα ισορροπίας πρέπει να περιγραφούν με κάποιο μαθηματικό μοντέλο για να γίνει ο κατάλληλος σχεδιασμός σε σταθερή κλίνη. Έχουν προταθεί διάφορες εξισώσεις είτε εμπειρικές είτε βασισμένες σε φυσικοχημικά ή θερμοδυναμικά μοντέλα.

• Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ LANGMUIR:

Η εξίσωση αυτή αναπτύχθηκε για την περιγραφή της ρόφησης αερίων σε στερεές επιφάνειες (Langmuir, 1918). Μπορεί να προκύψει είτε από τη στατιστική θερμοδυναμική είτε από την απλή κινητική (Adamson, 1982). Στην τελευταία περίπτωση θεωρείται μια αμφίδρομη εξίσωση ως ακολούθως:

$$r_{ads} = K_1(q_m - q)C_e$$

$$r_{des} = K_2q$$

r : ρυθμός ρόφησης/εκρόφησης

K : σταθερές ρυθμού

q_e : συγκέντρωση ισορροπίας προσροφημένης ουσίας στη στερεή φάση

q_m : μέγιστη μονομοριακή συγκέντρωση ισορροπίας προσροφημένης ουσίας στη στερεή φάση

C_e : συγκέντρωση ισορροπίας προσροφημένης ουσίας στην υγρή φάση

Οι προϋποθέσεις για την παραγωγή της εν λόγω ισόθερμου είναι οι παρακάτω:

- Υπάρχει σταθερός αριθμός θέσεων ρόφησης στο προσροφητικό υλικό.
- Σε κατάσταση ισορροπίας, σχηματίζεται μία μόνο στοιβάδα προσροφημένης ουσίας στο προσροφητικό υλικό (δηλαδή ένα μόριο προσροφημένης ουσίας ανά θέση ρόφησης).
- Η θερμότητα ρόφησης (ΔH) είναι σταθερή για όλα τα σημεία, δηλαδή υπάρχει ομοιογενής επιφάνεια προσροφητικού υλικού.
- Τα προσροφημένα μόρια δεν αλληλεπιδρούν.

Μετά την επίτευξη ισορροπίας οι ρυθμοί ρόφησης εκρόφησης εξισώνονται και θα ισχύει:

$$K_2 q = K_1 (q_m - q) C_e$$

Ορίζοντας ως $b = K_2 / K_1$, παίρνουμε:

$$q_e = q_m \left(\frac{C_e}{b + C_e} \right)$$

Η τιμή της q_m είναι σταθερή για συγκεκριμένο σύστημα προσροφητικού υλικού/προσροφημένης ουσίας και κατά το μάλλον ανεξάρτητη της θερμοκρασίας. Αντίθετα, η τιμή της b εξαρτάται από τη θερμοκρασία και από τη σχέση προσροφητικού υλικού/προσροφημένης ουσίας. Οι δύο σταθερές της ισόθερμης Langmuir μπορούν να βρεθούν από τα δεδομένα ισορροπίας εφαρμόζοντας μη γραμμική παλινδρόμηση ή με γραμμική παλινδρόμηση ή γραφικό προσδιορισμό, εάν τα δεδομένα τεθούν με κατάλληλο τρόπο. Συνήθως χρησιμοποιείται η παρακάτω μορφή της εξίσωσης:

$$q_e = q_m \left(\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right)$$

όπου $K_L = 1/b$. Συνήθως η εξίσωση γραμμικοποιείται με τους παρακάτω δύο τρόπους :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L C_e}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} C_e$$

Βάσει των παραπάνω εξισώσεων εάν γίνει διάγραμμα του $1/q_e$ έναντι του $1/C_e$ τότε μπορούν να υπολογιστούν οι σταθερές q_m και K_L .

• Η ΕΞΙΣΩΣΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ FREUNDLICH :

Η ισόθερμος Freundlich χρησιμοποιήθηκε αρχικά για την εμπειρική περιγραφή πειραματικών δεδομένων προσρόφησης. Αργότερα, έγινε η θεωρητική της παραγωγή για μία ετερογενή επιφάνεια προσροφητικού υλικού, θεωρώντας ότι αποτελείται από τμήματα της ίδιας ενέργειας αλληλεπιδράσεως με την προσροφημένη ουσία. Σε κάθε τέτοιο τμήμα έγινε η παραδοχή ότι ισχύει η εξίσωση Langmuir. Η ισόθερμος Freundlich είναι μία από τις συχνότερα χρησιμοποιούμενες ισόθερμους και έχει τη μορφή:

$$q_e = K_F C_e^{1/n}$$

K_F : σταθερά Freundlich (ένδειξη της μέγιστης ποσότητας προσρόφησης)

n : εκθέτης Freundlich (ένδειξη της ενέργειας προσρόφησης)

Με βάση την τιμή του $1/n$, διακρίνονται οι εξής περιπτώσεις προσροφήσεως:

- Εάν $1/n = 0$, η προσρόφηση είναι μη αντιστρεπτή.
- Εάν $1/n = 1$, η ισόθερμος είναι γραμμική. Στην περίπτωση αυτή, η παράμετρος A είναι ίση με τη σταθερά K του νόμου του Henry.
- Εάν $1/n < 1$, η ισόθερμος είναι ευνοϊκή (favorable).
- Εάν $1/n > 1$, η ισόθερμος είναι μη ευνοϊκή (unfavorable).

Όπως η ισόθερμος Langmuir, έτσι και η ισόθερμος Freundlich αποτελεί διπαραμετρική εξίσωση. Οι παράμετροι K_F και $1/n$ μπορούν να προσδιορισθούν από την προσαρμογή πειραματικών δεδομένων με τη χρήση της γραμμικοποιημένης μορφής της παρακάτω σχέσης :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e$$

Σύμφωνα με την παραπάνω σχέση, εάν τα πειραματικά δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης παρασταθούν σε άξονες $\log q_e$ και $\log C_e$, θα διαγράφουν ευθεία γραμμή (εφόσον λαμβάνει χώρα προσρόφηση κατά Freundlich). Οι παράμετροι K_F και $1/n$ της

ισοθέρμου, μπορούν τότε εύκολά να προσδιορισθούν από την τεταγμένη επί την αρχή και την κλίση της εν λόγω ευθείας αντίστοιχα.

• ΕΞΙΣΩΣΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ LANGMUIR-FREUNDLICH:

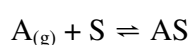
Η ισόθερμος Langmuir-Freundlich αποτελεί συνδυασμό των ισόθερμων Langmuir και Freundlich και δίνεται από τη σχέση:

$$q = q_m \frac{K_{LF} C_e^{1/n}}{1 + K_{LF} C_e^{1/n}}$$

Η ισόθερμος Langmuir-Freundlich αποτελεί τριπαραμετρική εξίσωση και έχει σε ορισμένες περιπτώσεις αποδειχθεί ανώτερη τόσο της ισόθερμου Langmuir, όσο και της ισόθερμου Freundlich, ως προς τη συσχέτιση πειραματικών δεδομένων ισορροπίας .

• ΕΞΙΣΩΣΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ BET:

Συχνά τα μόρια κάνουν πολυστρωματικές μορφές, δηλαδή, κάποια προσροφώνται σε ήδη προσροφημένα μόρια και η ισόθερμος Langmuir δεν είναι έγκυρη. Το 1938 Stephan Brunauer, Paul Emmett και Edward Teller ανέπτυξαν ένα μοντέλο ισόθερμης. Η θεωρία τους ονομάζεται BET , που προκύπτει από τα πρώτα γράμματα των επιθέτων τους. Αυτοί τροποποίησαν τον μηχανισμό Langmuir ως εξής:



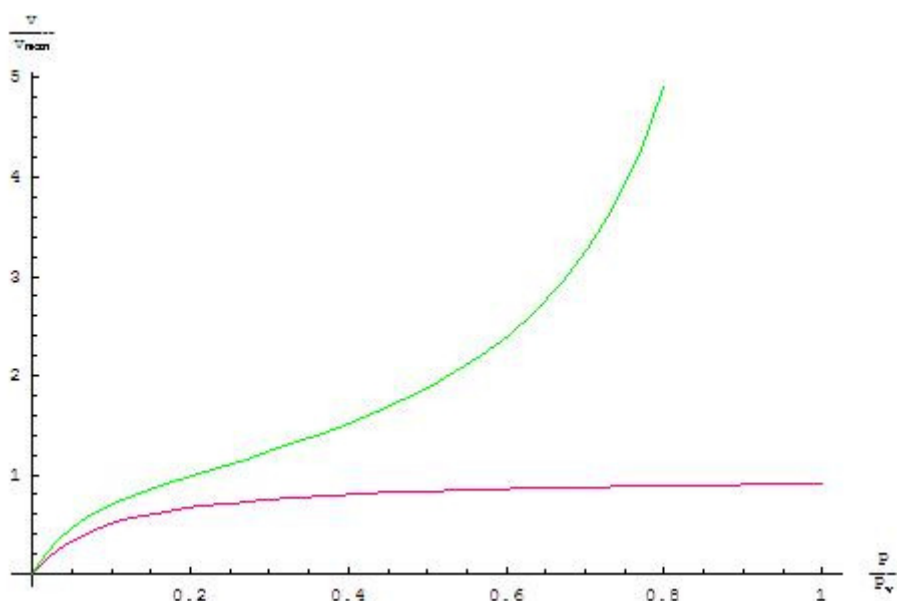
Η προέλευση του τύπου είναι πιο περίπλοκη από ότι η αντίστοιχη του Langmuir. Εμείς λαμβάνουμε:

$$\frac{x}{v(1-x)} = \frac{1}{v_{\text{mon}}c} + \frac{x(c-1)}{v_{\text{mon}}c}$$

όπου x είναι η πίεση που χωρίζεται από την πίεση ατμών για την προσροφούμενη ουσία σε αυτή την θερμοκρασία (συνήθως συμβολίζεται P / P^0), v είναι ο όγκος σε συνθήκες

STP της προσροφούμενης ουσίας, v_{mon} είναι ο όγκος σε συνθήκες STP της ποσότητας της προσροφούμενης ουσίας που απαιτείται για τη συγκρότηση της μία στιβάδας και c είναι η σταθερά ισορροπίας K που χρησιμοποιήσαμε στην ισόθερμο Langmuir πολλαπλασιασμένη με την πίεση ατμών της προσροφούμενης ουσίας. Η βασική παραδοχή που χρησιμοποιείται κατά τον υπολογισμό της εξίσωσης BET είναι ότι οι διαδοχικές θερμότητες της προσρόφησης για όλα τα στρώματα εκτός της πρώτης είναι ίσες με τη θερμότητα της συμπύκνωσης της προσροφούμενης ουσίας.

Η ισόθερμος Langmuir είναι συνήθως καλύτερη για χημειορρόφηση και η ισόθερμος BET λειτουργεί καλύτερα για την φυσική ρόφηση για μη μικροπορώδεις επιφάνειες.

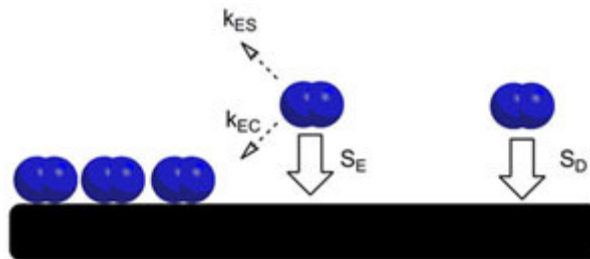


«Με κόκκινο χρώμα είναι η ισόθερμος Langmuir και με πράσινο χρώμα είναι η ισόθερμος BET»

• ΕΞΙΣΩΣΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ KISLIUK:

Σε άλλες περιπτώσεις, οι μοριακές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων του αερίου που είχαν προηγουμένως προσροφηθεί στην στερεά επιφάνεια σχηματίζουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις με τα μόρια του αερίου στην αέρια φάση. Ως εκ τούτου, η προσρόφηση των αέριων μορίων στην επιφάνεια είναι περισσότερο πιθανό να συμβεί γύρω από τα μόρια του αερίου που είναι ήδη παρόντα στη στερεά επιφάνεια, καθιστώντας την ισόθερμη Langmuir ακατάλληλη για μοντελοποίηση. Το φαινόμενο αυτό μελετήθηκε σε ένα σύστημα όπου το άζωτο ήταν η προσροφούμενη ουσία και το βολφράμιο ήταν το απορροφητικό υλικό από τον Paul Kisliuk το 1957. Για να αντισταθμίσει την αυξημένη πιθανότητα προσρόφησης που συμβαίνει γύρω από τα μόρια στην επιφάνεια του υποστρώματος, ο Kisliuk ανέπτυξε τη θεωρία της πρόδρομης κατάστασης, σύμφωνα με την οποία τα μόρια θα εισέλθουν σε πρόδρομη κατάσταση στην επιφάνεια μεταξύ του προσροφητικού υλικού και της προσροφούμενης ουσίας στην αέρια φάση. Από εδώ, τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας είτε θα προσροφήσουν είτε θα αποβάλλουν το

προσροφηθέν αέριο στην αέρια φάση. Η πιθανότητα της προσρόφησης να συμβεί από την πρόδρομη κατάσταση εξαρτάται από την εγγύτητα της προσροφούμενης ουσίας σε άλλα μόρια προσροφούμενης ουσίας που έχουν ήδη προσροφηθεί. Εάν το μόριο της προσροφούμενης ουσίας στην πρόδρομη κατάσταση είναι πολύ κοντά με ένα μόριο προσροφούμενης ουσίας που έχει ήδη σχηματιστεί στην επιφάνεια, έχει μεγάλη πιθανότητα να προσκολληθεί η οποία αποτυπώνεται από το μέγεθος της σταθεράς S_E και είτε θα προσροφηθεί από την πρόδρομη κατάσταση σε βαθμό του k_{EC} είτε στην αέρια φάση σε βαθμό του k_{ES} . Εάν τα μόρια της προσροφούμενης ουσίας εισέλθουν στην πρόδρομη κατάσταση σε θέση που είναι απομακρυσμένη από άλλα προηγούμενα προσροφημένα μόρια προσροφούμενης ουσίας, τότε η πιθανότητα να προσκολληθεί εξαρτάται από το μέγεθος της σταθεράς S_D .



« Δύο μόρια αζώτου της προσροφούμενης ουσίας προσροφούνται σε προσροφητικό υλικό βολφραμίου από την πρόδρομη κατάσταση γύρω από ένα νησί προηγούμενων προσροφημένων μορίων της προσροφούμενης ουσίας (αριστερά) και τυχαία προσρόφηση (δεξιά)»

Αυτοί οι παράγοντες συμπεριλήφθηκαν ως μέρος μιας ενιαίας σταθεράς που χαρακτηρίζεται από τον όρο «συντελεστής προσκόλλησης» k_E που περιγράφεται παρακάτω:

$$k_E = \frac{S_E}{k_{ES} \cdot S_D}$$

Ως S_D υπαγορεύεται από παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη από το μοντέλο Langmuir, S_D μπορεί να θεωρηθεί ότι πρόκειται για σταθερά ταχύτητας προσρόφησης. Ωστόσο, η σταθερά ταχύτητας προσρόφησης για το μοντέλο του Kisliuk (R') είναι διαφορετική από εκείνη του μοντέλου Langmuir, ως R' χρησιμοποιείται για να εκπροσωπεί την επίδραση της διάχυσης σε μονοστρωματική διαμόρφωση και είναι ανάλογη προς την τετραγωνική ρίζα του συντελεστή διάχυσης του συστήματος. Η ισόθερμη προσρόφησης κατά Kisliuk γράφεται ως εξής:

$$\frac{d\theta(t)}{dt} = R'(1 - \theta)(1 + k_E\theta).$$

όπου $\theta_{(t)}$ είναι η τμηματική κάλυψη του προσροφητικού υλικού με προσροφούμενη ουσία και t είναι ο χρόνος βύθισης.

Λύνοντας για $\theta_{(t)}$ αποδόσεις έχουμε:

$$\theta_{(t)} = \frac{1 - e^{-R'(1+k_E)t}}{1 + k_E e^{-R'(1+k_E)t}}$$

• **ΕΞΙΣΩΣΗ ΙΣΟΘΕΡΜΗΣ Henderson-Kisliuk:**

Αυτή η εξίσωση αναπτύχθηκε για χρήση με το νέο πεδίο της αυτοδημιουργούμενης μονοστρωματικής προσρόφησης (SAM από τις αγγλικές λέξεις Self Assembling Monolayer adsorption). Τα SAM μόρια προσροφούν στην επιφάνεια ενός προσροφητικού υλικού μέχρι η επιφάνεια να γίνει κορεσμένη με μόρια SAM των αλυσίδων των υδρογονανθράκων απλωμένα επίπεδα πάνω στην προσροφούμενη ουσία. Αυτό καλείται «lying down» δομή (1^η δομή). Περαιτέρω προσρόφηση τότε συμβαίνει, με αποτέλεσμα οι αλυσίδες των υδρογονανθράκων να εκτοπιστούν από ομάδες θειόλης που βρίσκονται στα πρόσφατα προσροφημένα μόρια SAM. Όταν το βήμα της προσρόφησης λαμβάνει χώρα, ηλεκτροστατικές δυνάμεις μεταξύ των πρόσφατων προσροφημένων μορίων SAM και αυτών που είχαν προηγουμένως προσροφηθεί, προκαλεί μια νέα δομή στο σχήμα, όπου όλα τα SAM μόρια καταλαμβάνουν έναν όρθιο προσανατολισμό («standing up» orientation, 2^η δομή). Όσο περαιτέρω προσρόφηση λαμβάνει χώρα, το σύνολο του προσροφητικού υλικού γίνεται κορεσμένο με μόρια SAM σε όρθιο προσανατολισμό, και δεν χρειάζεται περαιτέρω προσρόφηση να λάβει χώρα.

Τα SAM της προσροφούμενης ουσίας είναι συνήθως παρόντα στην υγρή φάση και το προσροφητικό υλικό είναι συνήθως ένα στερεό. Ως εκ τούτου, οι διαμοριακές αμοιβαίες επιδράσεις είναι σημαντικές και η ισόθερμη προσρόφησης Kisliuk ισχύει. Η διαδοχική εξέλιξη των «lying down» «standing up» των MPA (από τις αγγλικές λέξεις mercaptopropionic acid, που σημαίνει μερκαπτοπροπιονικό οξύ) SAM δομών σε χρυσό προσροφητικό υλικό, από την υγρή φάση της προσροφούμενης ουσίας MPA-αιθανόλης, μελετήθηκε από τον Andrew P. Henderson το 2009. Ο Henderson χρησιμοποίησε την ηλεκτροχημική αντίσταση της φασματοσκοπίας για την ποσοτικοποίηση της προσρόφησης και έγινε μάρτυρας ότι η 1^η δομή έχει διαφορετικές ιδιότητες αντίστασης στην 2^η δομή και ότι οι δύο δομές εξελίχθηκαν διαδοχικά. Αυτό επέτρεψε να εκφραστούν τέσσερις κανόνες και είναι οι εξής:

- Η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού είναι ίση με το άθροισμα της προσροφούμενης ουσίας που κατείχαν η 1^η δομή και η 2^η δομή.

- Το ποσοστό σχηματισμού της 1^{ης} δομής εξαρτάται από την διαθεσιμότητα πιθανών θέσεων προσρόφησης και διαμοριακών αμοιβαίων επιδράσεων.

- Η ποσότητα της 1^{ης} δομής εξαντλείται καθώς η 2^η δομή διαμορφώνεται.

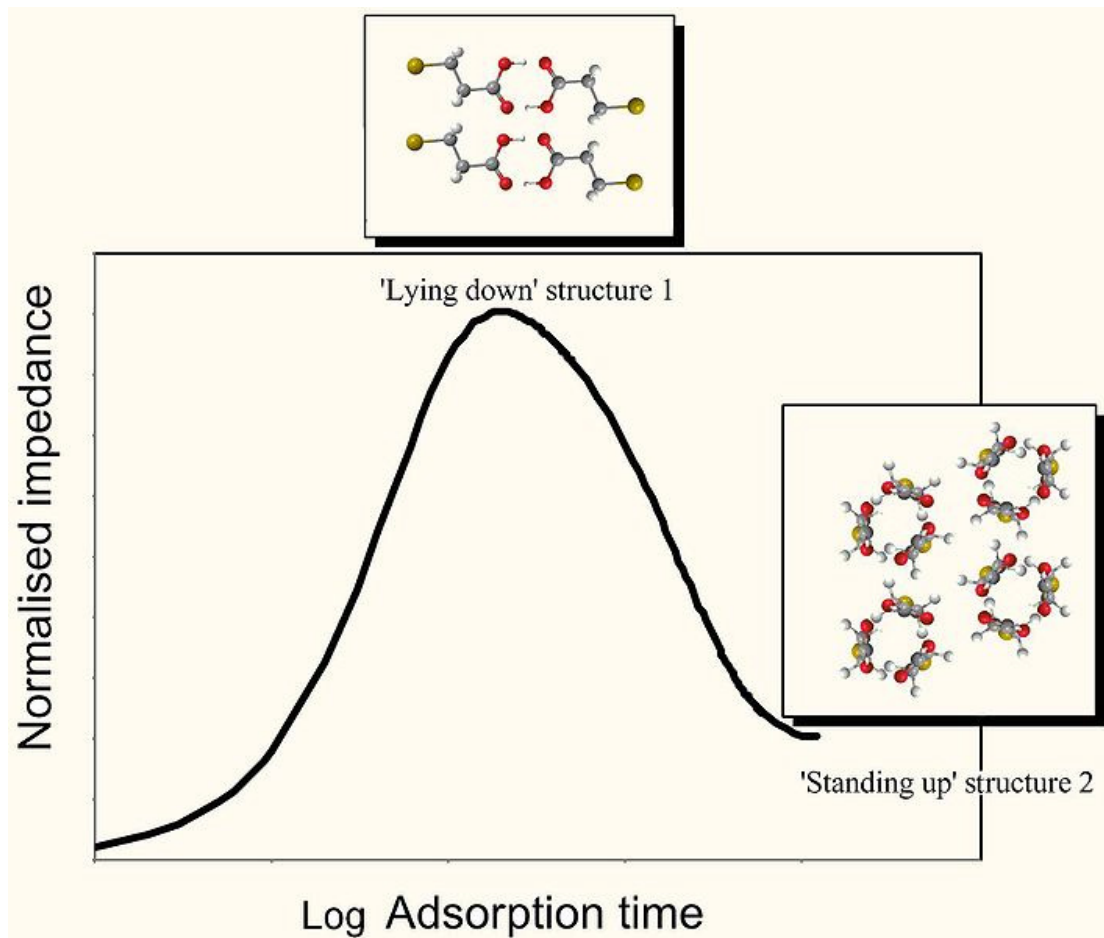
- Το ποσοστό σχηματισμού της 2^{ης} δομής υπαγορεύεται από την ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας που κατείχε η 1^η δομή και από τις διαμοριακές αμοιβαίες επιδράσεις σε χρόνο βύθισης, t .

Από τους κανόνες αυτούς, ο Henderson χρησιμοποίησε ξεχωριστούς όρους για να περιγράψει το ποσοστό της τμηματικής προσρόφησης για την 1^η δομή [$\Theta_{1(t)}$] και για την 2^η δομή [$\Theta_{2(t)}$] ως συνάρτηση του χρόνου βύθισης (t). Και οι δύο αυτοί όροι υπαγορεύθηκαν από την ισοθερμική καμπύλη προσρόφησης Kisliuk, όπου οι μεταβλητές με δείκτη 1 αφορούν την δημιουργία της 1^{ης} δομής και οι μεταβλητές με δείκτη 2 αφορούν την δημιουργία της 2^{ης} δομής.

Αυτοί οι όροι συνδυάστηκαν με την ισόθερμη προσρόφησης Henderson , η οποία καθορίζει την συνολική εξομαλυσμένη σύνθετη αντίσταση ανίχνευσης ισχύς σήματος που προκαλείται από την μονοστρωματική προσροφούμενη ουσία (z_t) ως συνάρτηση των $\Theta_{1(t)}$, $\Theta_{2(t)}$, φ_1 και φ_2 . Οι τιμές του φ είναι σταθερές στάθμισης, που είναι εξομαλυσμένες τιμές σημάτων που θα προκύψουν από ένα προσροφητικό υλικό καλυμμένο εξ ολοκλήρου είτε με τη 1^η δομή είτε με τη 2^η δομή. Η εξίσωση αυτή της ισόθερμου παρουσιάζεται παρακάτω:

$$z_t = \theta_{1(t)} \cdot [\varphi_1 \cdot (1 - \theta_{2(t)}) + \varphi_2 \cdot \theta_{2(t)}].$$

Αν και η ισόθερμος προσρόφησης κατά Henderson – Kisliuk εφαρμόστηκε αρχικά για την προσρόφηση SAM, ο Henderson υπέθεσε ότι η ισόθερμος προσρόφησης μπορεί να εφαρμοστεί σε πολλές άλλες περιπτώσεις προσρόφησης και ότι τα $\Theta_{1(t)}$ και $\Theta_{2(t)}$ μπορούν να υπολογιστούν χρησιμοποιώντας άλλες ισόθερμες προσρόφησης , σε αντικατάσταση του μοντέλου Kisliuk (όπως η εξίσωση των ισόθερμων προσρόφησης κατά Langmuir).



« Πρόβλεψη της εξίσωσης ισόθερμης κατά Henderson – Kisliuk της εξομαλυσμένης αντίστασης ως συνάρτηση του χρόνου προσρόφησης, όπου η πρώτη κορυφή αντιστοιχεί στο σχηματισμό της επιφάνειας του προσροφητικού υλικού που είναι κορεσμένη με MPA (mercaptopropionic acid) στη 'lying down' δομή του»

→ Ενθαλπία προσρόφησης:

Οι σταθερές της προσρόφησης είναι σταθερές ισορροπίας, με αποτέλεσμα να υπακούουν στην εξίσωση van't Hoff's :

$$\left(\frac{\partial \ln K}{\partial \frac{1}{T}} \right)_{\theta} = - \frac{\Delta H}{R}.$$

Όπως φαίνεται από τον τύπο, η απόκλιση του K πρέπει να είναι ισοστερική (isosteric), δηλαδή, σε σταθερή κάλυψη. Εάν αρχίσουμε από την ισόθερμη BET και υποθέσουμε ότι η αλλαγή εντροπίας είναι το ίδιο για την υγροποίηση και την προσρόφηση τότε αποκτούμε $\Delta H_{\text{ads}} = \Delta H_{\text{liq}} - RT \ln c$, δηλαδή η προσρόφηση είναι περισσότερο εξώθερμη από την υγροποίηση

→ Επίδραση της θερμοκρασίας στην ρόφηση:

Η επίδραση της θερμοκρασίας στην ρόφηση επιτυγχάνεται είτε καλοριμετρικά είτε με τη χρήση της παρακάτω εξίσωσης Clausius-Clapeyron:

$$\left(\frac{d \ln C_e}{dT} \right)_{qe} = \frac{\Delta H}{RT^2}$$

Με ολοκλήρωση της παραπάνω σχέσης μεταξύ δύο ορίων T_1 και T_2 , παίρνουμε:

$$\ln \frac{(C_e)_2}{(C_e)_1} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$$

→ Προσροφητικά υλικά:

• Χαρακτηριστικά και γενικές απαιτήσεις:

Τα προσροφητικά υλικά χρησιμοποιούνται συνήθως στο σχήμα των σφαιρικών σφαιριδίων, ράβδων, καλουπιών και μονόλιθων με υδροδυναμικές διαμέτρους μεταξύ 0.5 και 10mm. Πρέπει να έχουν υψηλή αντοχή στη διάβρωση, υψηλή θερμική σταθερότητα και μικρή διάμετρο πόρων, γεγονός που οδηγεί σε μεγαλύτερες εκτεθειμένες επιφάνειες και επομένως μεγάλη χωρητικότητα επιφάνειας για προσρόφηση. Αυτά τα προσροφητικά υλικά πρέπει επίσης να έχουν μία ξεχωριστή δομή πόρων που επιτρέπει την γρήγορη μεταφορά των αέριων ατμών.

Τα περισσότερα βιομηχανικά προσροφητικά υλικά εμπίπτουν σε μία από τις τρεις κατηγορίες:

- Οξυγονούχες ενώσεις, που είναι συνήθως υδρόφιλες και πολικές, περιλαμβάνοντας υλικά όπως είναι οι ζεόλιθοι και το silica gel.
- Ουσίες βασισμένες στον άνθρακα, που είναι συνήθως υδρόφοβες και μη πολικές, περιλαμβάνοντας υλικά όπως είναι ο ενεργός άνθρακας και ο γραφίτης.

- Ενώσεις βασισμένες στα πολυμερή, που είναι πολικές ή μη πολικές χαρακτηριστικές ομάδες σε πορώδη μήτρα πολυμερούς.

• **Silica gel:**

Το silica gel είναι χημικά αδρανές, μη τοξικό, πολικό και σταθερών διαστάσεων άμορφης μορφής SiO₂. Παρασκευάζεται από την αντίδραση μεταξύ του πυριτικού νατρίου και του οξικού οξέος, που ακολουθείται από μια σειρά μετά – χρήσης διαδικασιών όπως είναι η αποσκωρίωση με διάλυμα οξέος, κ.α. Αυτές οι μέθοδοι επεξεργασίας έχουν ως αποτέλεσμα τις κατανομές πόρων διαφόρων μεγεθών. Το silica gel χρησιμοποιείται για τη διαδικασία της ξήρανσης του αέρα (π.χ. οξυγόνο, φυσικό αέριο) και για προσρόφηση βαρέων (πολικών) υδρογονανθράκων από φυσικό αέριο.

• **Ζεόλιθοι:**

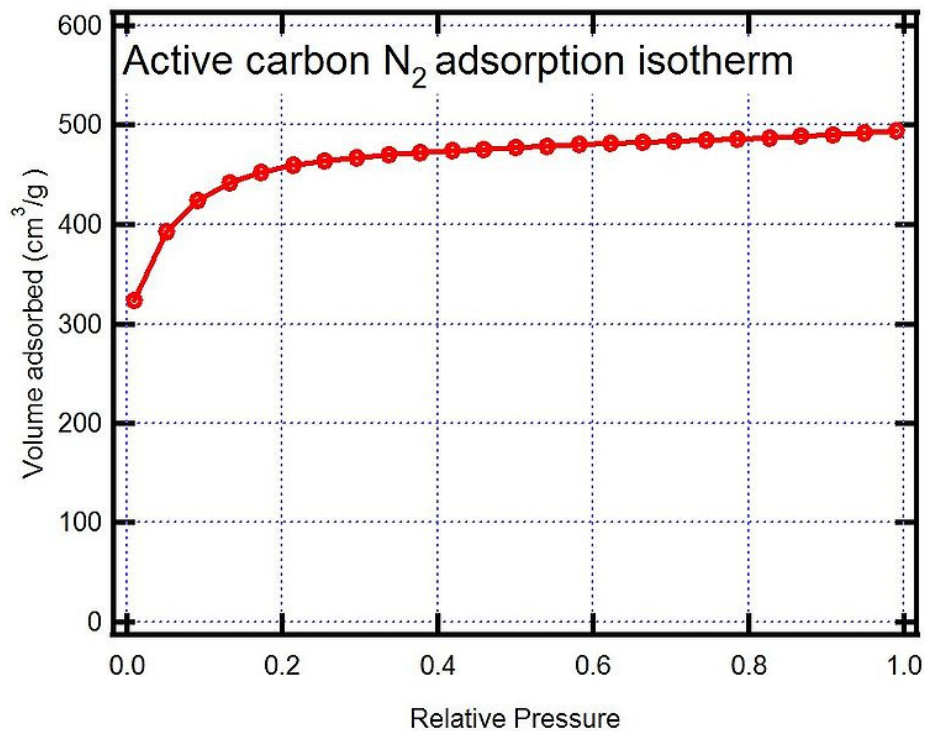
Οι ζεόλιθοι είναι φυσικά ή συνθετικά κρυσταλλικά αργιλοπυριτικά τα οποία έχουν ένα επαναλαμβανόμενο δίκτυο πόρων και απελευθερώνουν νερό σε υψηλή θερμοκρασία.

Οι ζεόλιθοι κατασκευάζονται από υδροθερμική σύνθεση αργιλοπυριτικού νατρίου ή από άλλη πηγή διοξειδίου του πυριτίου σε ένα αυτόκλειστο ακολουθούμενο από ανταλλαγή ιόντων με ορισμένα κατιόντα (Na⁺, Li⁺, Ca²⁺, K⁺, NH₄⁺). Η διάμετρος των καναλιών του ζεόλιθου κυμαίνεται συνήθως από 2 έως 9 Å (200 – 900 pm). Η διαδικασία ανταλλαγής ιόντων ακολουθείται από την ξήρανση των κρυστάλλων, που μπορούν να μετατραπούν σε σφαιρίδια με μία συνδετική ουσία για να σχηματίσουν μακροπορώδη σφαιρίδια.

Οι ζεόλιθοι εφαρμόζονται για τη διαδικασία της ξήρανσης του αέρα, για την απομάκρυνση του CO₂ από το φυσικό αέριο, για την απομάκρυνση του CO από αέρα, για τον διαχωρισμό του αέρα, για την καταλυτική πυρόλυση και για την καταλυτική σύνθεση.

Μη πολικοί ζεόλιθοι συντίθενται από πηγές διοξειδίου του πυριτίου ελεύθερες από αλουμίνιο ή από dealumination των ζεόλιθων που περιέχουν αλουμίνιο. Η διαδικασία dealumination γίνεται με κατεργασία του ζεόλιθου με ατμό σε υψηλές θερμοκρασίες, συνήθως μεγαλύτερες από 500°C (930 °F). Αυτή η υψηλή θερμοκή επεξεργασία σπάει τους δεσμούς αλουμινίου - οξυγόνου και το άτομο του αλουμινίου έχει απαλλαγεί από το σκελετό του ζεόλιθου.

• Ενεργός άνθρακας:



Ο ενεργός άνθρακας ένα εξαιρετικά πορώδες, άμορφο στερεό αποτελούμενο από μικροκρυσταλλίτες με ένα πλέγμα γραφίτη, συνήθως προετοιμάζεται σε μικρά σφαιρίδια ή σε σκόνη. Είναι μη τοξικό και φτηνό. Ένα από τα κύρια μειονεκτήματα του είναι ότι είναι εύφλεκτο.

Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παρασκευαστεί από ανθρακούχα υλικά, περιλαμβάνοντας τον άνθρακα (ασφαλτούχο, υποασφαλτούχο και λιγνίτη), την τύρφη, το ξύλο ή κελύφη (όπως η καρύδα). Η διαδικασία κατασκευής αποτελείται από δύο φάσεις, την απανθράκωση και την ενεργοποίηση. Η διαδικασία της απανθράκωσης περιλαμβάνει την ξήρανση και στην συνέχεια θέρμανση για τον διαχωρισμό των υποπροϊόντων,

περιλαμβάνοντας τις πίσσες και άλλους υδρογονάνθρακες από την πρώτη ύλη, καθώς και για να εκδιωχθούν τυχόν αέρια που παράγονται. Η διαδικασία της απανθράκωσης ολοκληρώνεται με τη θέρμανση του υλικού σε 400–600 °C (750–1,100 °F) σε ατμόσφαιρα ανεπαρκής σε οξυγόνο που δεν μπορεί να υποστηρίξει την καύση.

Τα ανθρακούχα σωματίδια είναι ενεργά από την έκθεσή τους σε ένα οξειδωτικό μέσο, συνήθως ατμός ή διοξείδιο του άνθρακα σε υψηλή θερμοκρασία. Αυτό το μέσο καίει τη δομή των πόρων που δημιουργήθηκαν κατά τη φάση της απανθράκωσης και έτσι αναπτύσσουν μια πορώδη, τρισδιάστατη δομή πλέγματος γραφίτη. Το μέγεθος των πόρων, που αναπτύχθηκαν κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης, είναι μια συνάρτηση του χρόνου που περνούν σε αυτό το στάδιο. Μεγαλύτεροι χρόνοι έκθεσης έχουν ως αποτέλεσμα μεγαλύτερο μέγεθος πόρων. Οι πιο δημοφιλείς υδατικές φάσεις άνθρακα είναι βασισμένες στην άσφαλτο λόγω της σκληρότητας του, της αντοχής του σε διάβρωση, της κατανομής του μεγέθους των πόρων και του χαμηλού κόστους, αλλά η αποτελεσματικότητά τους πρέπει να ελέγχεται σε κάθε εφαρμογή για τον προσδιορισμό του βελτιωμένου προϊόντος.

Ο ενεργός άνθρακας χρησιμοποιείται για την προσρόφηση οργανικών ουσιών και μη πολικών προσροφούμενων ουσιών και επίσης χρησιμοποιείται συνήθως για την μεταχείριση των αέριων αποβλήτων (ή αποβλήτων νερού). Είναι το πιο ευρέως διαδεδομένο χρησιμοποιούμενο προσροφητικό υλικό. Η χρησιμότητα του προέρχεται κυρίως από τους μεγάλους όγκους μικροπόρων και μεσοπόρων και από τις επακόλουθες υψηλές επιφάνειες του.

«Χημειορόφηση»

Η χημειορόφηση είναι μια ταξινόμηση της προσρόφησης που χαρακτηρίζεται από μία έντονη αλληλεπίδραση μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας του υποστρώματος, σε αντίθεση με την φυσιορόφηση που χαρακτηρίζεται από ασθενείς δυνάμεις Van der Waals. Η διάκριση μεταξύ των δύο μπορεί να είναι δύσκολη και είναι τυπικά αποδεκτό ότι είναι περίπου 0,5 eV της ενέργειας συνδέσεως ανά άτομο ή μόριο. Οι τύποι των ισχυρών αλληλεπιδράσεων περιλαμβάνουν χημικούς δεσμούς της ιοντικής ή ομοιοπολικής ποικιλίας, ανάλογα με τα εμπλεκόμενα αποθέματα.

Χαρακτηρίζεται από:

- Υψηλές θερμοκρασίες
- Ισχυρό ομοιοπολικό δεσμό μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας
- Υψηλή ενθαλπία: $-50 \text{ kJ/mol} > \Delta H > -800 \text{ kJ/mol}$
- Προσρόφηση που λαμβάνει χώρα μόνο σε μονοστρωματικά
- Υψηλή ενέργεια ενεργοποίησης

- Αύξηση της πυκνότητας των ηλεκτρονίων στην επιφάνεια συνεπαφής της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού υλικού
- Η χημειορόφηση είναι αντιστρέψιμη μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες.

Λόγω της ιδιαιτερότητας, η φύση της χημειορόφησης μπορεί να διαφέρει σημαντικά από σύστημα σε σύστημα, ανάλογα με τη χημική ταυτότητα και τη δομή της επιφάνειας.

→ Χρήσεις:

Ο κύριος τρόπος με τον οποίο οι χημικοί χρησιμοποιούν την επίδραση της χημειορόφησης είναι σε καταλυόμενες αντιδράσεις. Η διαδικασία της χημειορόφησης είναι πραγματικά ζωτικής σημασίας στην ετερογενή κατάλυση όπου ο καταλύτης είναι σε στερεά φάση, όπως είναι οι καταλύτες μετάπτωσης μετάλλων. Σε πολλές περιπτώσεις τα χημικά αντιδραστήρια θα συνδεθούν με την καταλυτική επιφάνεια.

Οι χημικοί δεσμοί τότε σχηματίζουν και εκτοπίζουν μακριά τα ηλεκτρόνια από τους δεσμούς της χημειορόφησης. Το μόριο τότε αποβάλλει το προσροφηθέν μόριο και είναι ελεύθερο να φύγει από την επιφάνεια.

→ Παραδείγματα:

Τα αυτοδημιουργούμενα μονοστρωματικά (SAM) συχνά σχηματίζονται από chemisorbing θειόλες (RS – H) πάνω σε επιφάνειες χρυσού σχηματίζοντας δεσμούς Au – SR δεσμούς.

Συνεχίζονται οι έρευνες για την προσρόφηση του υδρογόνου πάνω σε νανοσωλήνες άνθρακα με στόχο την παραγωγή ενός κελιού καυσίμου που μπορεί να αντικαταστήσει την εξάρτηση μας από τα ορυκτά καύσιμα.

→ Χημειορόφηση στην επιφάνεια των αερίων:

• Κινητικές προσρόφησης:

Ως ουσία της προσρόφησης, η χημειορόφηση ακολουθεί την διαδικασία της προσρόφησης. Το πρώτο στάδιο είναι για τα σωματίδια της προσροφούμενης ουσίας να έρθουν σε επαφή με την επιφάνεια. Τα σωματίδια πρέπει να παγιδευτούν στην επιφάνεια, όχι όμως διαθέτοντας αρκετή ενέργεια για να αφήσουν την επιφάνεια του αερίου. Εάν συγκρουστούν ελαστικά με την επιφάνεια, τότε θα επιστρέψουν στο μεγαλύτερο μέρος του αερίου. Εάν χάσουν αρκετή ροπή μέσω μιας μη ελαστικής σύγκρουσης, τότε αυτά κολλάνε πάνω στην επιφάνεια, σχηματίζοντας μία πρόδρομη κατάσταση προσκολλημένη πάνω στην επιφάνεια από ασθενείς δυνάμεις, παρόμοια με την

φυσιορόφηση. Τα σωματίδια διαχέονται στην επιφάνεια. Στη συνέχεια αντιδρούν με την επιφάνεια ή απλά αποβάλλουν το προσροφηθέν αέριο μετά από αρκετή ενέργεια και χρόνο.

Η αντίδραση με την επιφάνεια εξαρτάται από τα χημικά είδη που συμμετέχουν. Εφαρμόζοντας την εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας κατά Gibbs για αντιδράσεις:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Γενικά η θερμοδυναμική αναφέρει ότι για τις αντιδράσεις, η μεταβολή στην ελεύθερη ενέργεια θα πρέπει να είναι αρνητική. Δεδομένου ότι ένα ελεύθερο σωματίδιο συγκρατείται στην επιφάνεια, και εκτός αν το άτομο της επιφάνειας είναι ιδιαίτερα ευκίνητο, η εντροπία μειώνεται. Αυτό σημαίνει ότι ο όρος της ενθαλπίας πρέπει να είναι αρνητικός, γεγονός που υποδηλώνει μια εξώθερμη αντίδραση.

• Μοντελοποίηση:

Για τις πειραματικές ρυθμίσεις της χημειορόφησης, η ποσότητα της προσρόφησης ενός συγκεκριμένου συστήματος ποσοτικοποιείται από μία ευαίσθητη τιμή πιθανότητας.

Ωστόσο, η χημειορόφηση είναι δύσκολο να διατυπωθεί σε θεωρία. Ένα πολυδιάστατο δυναμικό ενέργειας της επιφάνειας (PES από τις αγγλικές λέξεις potential energy surface) που προέρχεται από την αποτελεσματική μέση θεωρία (effective medium theory) χρησιμοποιείται για να περιγράψει την επίδραση της επιφάνειας στην προσρόφηση, αλλά μόνο ορισμένα τμήματα του χρησιμοποιούνται ανάλογα με το τι πρέπει να μελετηθεί. Ένα απλό παράδειγμα PES, που λαμβάνει το σύνολο της ενέργειας ως συνάρτηση της θέσης:

$$E(\{R_i\}) = E_{el}(\{R_i\}) + V_{ion-ion}(\{R_i\})$$

όπου E_{el} είναι η ιδιοτιμή της ενέργειας της εξίσωσης Schrödinger για ηλεκτρονικούς βαθμούς ελευθερίας και $V_{ion-ion}$ είναι οι αλληλεπιδράσεις ιόντων. Αυτή η έκφραση είναι χωρίς μεταφορική ενέργεια, περιστροφική ενέργεια, δονητικές διεγέρσεις και άλλα τέτοια ζητήματα.

Υπάρχουν πολλά μοντέλα που περιγράφουν τις αντιδράσεις επιφάνειας: ο μηχανισμός Langmuir – Hinshelwood όπου τα αντιδρώντα είδη προσροφώνται και ο μηχανισμός Eley – Rideal όπου το ένα προσροφάται και το άλλο αντιδρά με αυτό.

Τα πραγματικά συστήματα έχουν πολλά εμπόδια καθιστώντας τους θεωρητικούς υπολογισμούς πιο δύσκολους:

- Στερεές επιφάνειες δεν είναι κατ' ανάγκη σε κατάσταση ισορροπίας
- Μπορούν να διαταραχθούν και να εμφανίσουν ελαττώματα
- Κατανομή των ενεργειών προσρόφησης και παράδοξες θέσεις προσρόφησης
- Δεσμοί που σχηματίζονται μεταξύ των προσροφούμενων ουσιών

Σε σύγκριση με την φυσιορόφηση όπου οι προσροφούμενες ουσίες απλώς κάθονται στην επιφάνεια, οι προσροφούμενες ουσίες μπορούν να αλλάξουν την επιφάνεια, μαζί με την δομή τους. Η δομή μπορεί να πάει μέσω της χαλάρωσης, όπου τα πρώτα λίγα στρώματα αλλάζουν τις πλεγματικές τους αποστάσεις χωρίς να μεταβάλλεται η δομή της επιφάνειας, ή μέσω ανασυγκρότησης όπου η δομή της επιφάνειας έχει αλλάξει.

• Διαχωρισμός χημειορόφησης:

Ένα ιδιαίτερο στίγμα της χημειορόφησης αερίου – επιφάνειας είναι ο διαχωρισμός των διατομικών αερίων, όπως το υδρογόνο, το οξυγόνο και το άζωτο. Ένα μοντέλο που χρησιμοποιείται για να περιγράψει τη διαδικασία είναι precursor – mediation. Το προσροφημένο μόριο προσροφάται επάνω στην επιφάνεια μιας πρόδρομης κατάστασης. Το μόριο τότε διαχέεται σε όλη την επιφάνεια στους χώρους χημειορόφησης. Αυτοί σπάνε το μοριακό δεσμό υπέρ των νέων δεσμών στην επιφάνεια. Η ενέργεια για να ξεπεράσει το δυναμικό ενεργοποίησης του διαχωρισμού συνήθως προέρχεται από την μεταφορική και περιστροφική ενέργεια.

Και παράδειγμα είναι το σύστημα υδρογόνου και χαλκού, που έχει μελετηθεί πολλές φορές. Έχει μεγάλη ενέργεια ενεργοποίησης της τάξεως 35 – 85 eV. Η δονητική διέγερση του μορίου του υδρογόνου προωθεί τον διαχωρισμό σε επιφάνειες του χαλκού με χαμηλό δείκτη.

«Φυσιορόφηση και χημειορόφηση»

Χημειορόφηση (ή χημική προσρόφηση) είναι προσρόφηση κατά την οποία οι δυνάμεις, που συμμετέχουν, είναι δυνάμεις σθένους του ίδιου τύπου με αυτές που λειτουργούν στον σχηματισμό των χημικών ενώσεων. Το πρόβλημα της διάκρισης μεταξύ της χημειορόφησης και της φυσιορόφησης είναι βασικά το ίδιο με εκείνο της διάκρισης μεταξύ χημικών και φυσικών αλληλεπιδράσεων γενικότερα.

Μερικά χαρακτηριστικά που είναι χρήσιμα για την αναγνώριση της φυσικής ρόφησης είναι τα εξής:

- Το φαινόμενο χαρακτηρίζεται από χημική ιδιαιτερότητα
- Οι αλλαγές στην ηλεκτρονική κατάσταση μπορούν να ανιχνευθούν με κατάλληλες φυσικές μεθόδους (π.χ. με υπέρυθη φασματοσκοπία, ηλεκτρική αγωγιμότητα)
- Η χημική φύση της προσροφούμενης ουσίας και του προσροφητικού υλικού μπορεί να ποικίλλουν ανάλογα με τον διαχωρισμό ή την αντίδραση των επιφανειών με τέτοιο τρόπο ώστε στην προσρόφηση τα αρχικά είδη δεν μπορούν να ανακτηθούν. Με αυτή την έννοια η χημειορόφηση δεν μπορεί να είναι αναστρέψιμη
- Η ενέργεια της χημειορόφησης είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με τη μεταβολή ενέργειας σε μια χημική αντίδραση μεταξύ ενός στερεού και ενός υγρού. Έτσι, η χημειορόφηση, όπως οι χημικές αντιδράσεις σε γενικές γραμμές, μπορεί να εξώθερμη ή ενδόθερμη και τα μεγέθη των μεταβολών ενέργειας μπορεί να κυμαίνονται από πολύ μικρές μέχρι πολύ μεγάλες.
- Το στοιχειώδες βήμα για χημειορόφηση συχνά περιλαμβάνει μια ενέργεια ενεργοποίησης.
- Όπου η ενέργεια ενεργοποίησης για προσρόφηση είναι μεγάλη (ενεργή προσρόφηση), η αληθινή ισορροπία μπορεί να επιτευχθεί αργά ή στην πράξη όχι σε όλα. Για παράδειγμα, στην προσρόφηση των αερίων από στερεά η παρατηρούμενη έκταση της προσρόφησης, σε σταθερή πίεση του αερίου μετά από ένα προκαθορισμένο χρονικό διάστημα , μπορεί σε ορισμένες περιοχές της θερμοκρασίας να αυξηθεί μαζί με την άνοδο της θερμοκρασίας. Επιπλέον, όταν η ενέργεια ενεργοποίησης για αποβολή προσροφηθέντος αερίου είναι μεγάλη, η απομάκρυνση των ειδών από την επιφάνεια μπορεί να είναι δυνατή μόνο κάτω από ακραίες συνθήκες θερμοκρασίας ή υψηλού κενού, ή με κάποια ειδική επεξεργασία της επιφάνειας.

- Δεδομένου ότι τα προσροφημένα μόρια συνδέονται με την επιφάνεια με δυνάμεις σθένους, αυτά θα καταλαμβάνουν συνήθως ορισμένες θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια και μόνο ένα στρώμα των μορίων, που υφίστανται χημειορόφηση, σχηματίζεται (μονοστρωματική προσρόφηση).

Η φυσιορόφηση (ή φυσική ρόφηση) είναι προσρόφηση κατά την οποία οι δυνάμεις που συμμετέχουν είναι διαμοριακές δυνάμεις (δυνάμεις van der Waals) του ίδιου τύπου με εκείνες που είναι υπεύθυνες για τις ατέλειες των πραγματικών αερίων και τη συμπύκνωση των ατμών, και οι οποίες δεν συνεπάγονται σημαντική μεταβολή στα ηλεκτρονικά τροχιακά πρότυπα των εμπλεκόμενων ειδών. Ο όρος van der Waals προσρόφηση είναι συνώνυμος με την φυσική προσρόφηση, αλλά η χρήση του δεν συνίσταται.

Μερικά χαρακτηριστικά που είναι χρήσιμα για την αναγνώριση της φυσικής ρόφησης είναι τα εξής:

- Το φαινόμενο είναι γενικής φύσεως και εμφανίζεται σε οποιοδήποτε σύστημα στερεού/ρευστού αν και ορισμένες μοριακές αλληλεπιδράσεις μπορεί να εμφανιστούν, που προκύπτουν από συγκεκριμένες γεωμετρικές και ηλεκτρονικές ιδιότητες του προσροφητικού υλικού και της προσροφούμενης ουσίας.
- Τα αποδεικτικά στοιχεία για τη διατάραξη των ηλεκτρονικών καταστάσεων του προσροφητικού υλικού και της προσροφούμενης ουσίας είναι ελάχιστα.
- Τα προσροφημένα είδη είναι χημικά ταυτόσημα με εκείνα της ρευστής φάσης, έτσι ώστε η χημική φύση του ρευστού δεν μεταβάλλεται με προσρόφηση και στη συνέχεια με αποβολή του προσροφηθέντος αερίου.
- Η ενέργεια της αλληλεπίδρασης μεταξύ των μορίων του προσροφητικού υλικού και της προσροφούμενης ουσίας είναι της ίδιας τάξης μεγέθους, αλλά είναι συνήθως μεγαλύτερη από την ενέργεια συμπύκνωσης της προσροφούμενης ουσίας.
- Το στοιχειώδες βήμα στην φυσική προσρόφηση από αέρια φάση δεν συνεπάγεται μια ενέργεια ενεργοποίησης.
- Στην φυσική προσρόφηση, η ισορροπία αποκαθίσταται μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και της ρευστής φάσης. Σε συστήματα στερεού/αερίου σε όχι υπερβολικά υψηλές πιέσεις ο βαθμός της φυσικής προσρόφησης αυξάνει με την αύξηση της πίεσης του αερίου και συνήθως μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Στην περίπτωση των συστημάτων δείχνοντας την υστέρηση της ισορροπίας μπορεί να είναι μετασταθής.
- Υπό κατάλληλες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας, τα μόρια από την αέρια φάση μπορεί να προσροφηθούν καθ' υπέρβαση των όσων έρχονται σε άμεση επαφή με την επιφάνεια (πολυστρωματική προσρόφηση ή πλήρωση των μικροπόρων).

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

P. W. Atkins, *ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ (Τόμος III)*, Κεφ. 31, σελ. 145-147, Πανεπιστημιακές Εκδόσεις Κρήτης, Ηράκλειο, 2001.

A. W. Adamson, *PHYSICAL CHEMISTRY OF SURFACES (5th Edition)*, Ch. XI, pages 421-453 & Ch. XVII, pages 682-734, Wiley-Interscience Publication, U.S.A., 1990.

A. Dabrowski, *Adsorption-from theory to practice*, Advances in Colloid and Interface Science 93, 135-224, 2001.

Y.S. Ho, G. McKay, *A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents*, Process Safety and Environmental Protection 76(B4), 332-340, 1998.

Y.S. Ho, G. McKay, *Pseudo-second order model for sorption processes*, Process Biochemistry 34, 451-465, 1999.

Y.S. Ho, G. McKay, *Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash*, Journal of Environmental Science and Health. Part A-Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering 34, 1179-1204, 1999.

Y.S. Ho, Y. Bulut, Z. Tez, *Removal of heavy metal ions by modified sawdust of walnut*, Fresenius Environmental Bulletin 13, 370-373, 2004.

A.5. ΖΕΟΛΙΘΟΙ

Οι ζεόλιθοι είναι μικροπορώδη, αργιλλοπυριτικά ορυκτά τα οποία χρησιμοποιούνται συνήθως ως εμπορικά προσροφητικά. Ο όρος ζεόλιθος επινοήθηκε αρχικά το 1756 από τον Σουηδό ορυκτολόγο Axel Fredrik Cronstedt, ο οποίος παρατήρησε ότι κατά την ταχεία θέρμανση του ορυκτού stilbite (ένα είδος του ζεόλιθου), παράγονται μεγάλες ποσότητες ατμού από το νερό οι οποίες απορροφούνται από το ορυκτό. Βασιζόμενος σ' αυτό το γεγονός, ο επιστήμονας ονόμασε αυτό το ορυκτό ζεόλιθο ή στα αγγλικά zeolite, από την ελληνική λέξη ζέω (*zeō*), που σημαίνει βράζω από την αγγλική λέξη «boil» και λίθος (*lithos*), που σημαίνει πέτρα από την αγγλική λέξη «stone».

A.5.1. ΦΥΣΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ

Σήμερα έχουν αναγνωρισθεί και περιγραφεί περισσότερα από 45 είδη φυσικών ζεόλιθων (Gottardi and Galli, 1985) και άλλα 100, περίπου, έχουν παρασκευαστεί στο εργαστήριο (συνθετικοί ζεόλιθοι). Εν τούτοις, μόνο 7 από αυτά και συγκεκριμένα τα ορυκτά **μορντενίτης, κλινοπτιλόλιθος, φερριερίτης, χαμπαζίτης, εριονίτης, φιλλιπσίτης και ανάλκιμο** απαντούν σε ικανοποιητικές ποσότητες, ώστε να θεωρούνται εκμεταλλεύσιμα υλικά (Hanson, 1995). Από αυτά ο μορντενίτης και ο χαμπαζίτης θεωρούνται ως τα πλέον ενδιαφέροντα είδη όσον αφορά την ικανότητα προσρόφησης. Μέχρι σήμερα έχουν ανακαλυφθεί περισσότερες από 1000 εμφανίσεις ζεολιθικών κοιτασμάτων, σε 40 περίπου χώρες, εντός ηφαιστειοκλαστικών πετρωμάτων.

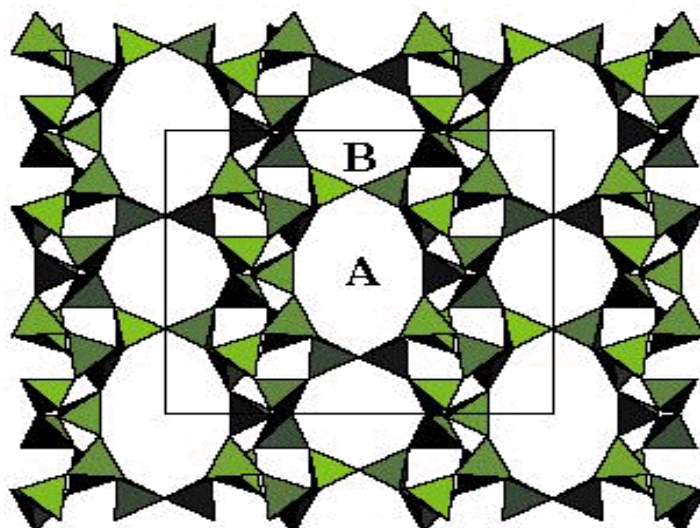


χιουλανδίτης[(Na,K)Ca₄(Al₉Si₂₇O₇₂) · 24 H₂O]



κλινοπτιλόλιθος $[(\text{Na},\text{K})_6(\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}) \cdot 20 \text{H}_2\text{O}]$

Οι ζεόλιθοι έχουν μια πορώδη δομή που μπορεί να φιλοξενήσει ένα ευρύ φάσμα κατιόντων, όπως Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} και άλλα. Αυτά τα θετικά ιόντα συγκρατούνται χαλαρά και μπορούν εύκολα να ανταλλάσσονται σε μία λύση επαφής. Το πλέγμα τους σχηματίζει διαύλους (channels) ή κοιλότητες (cavities) με διάμετρο 2-7 nm, εντός των οποίων συγκρατούνται, συνήθως χαλαρά, μόρια νερού και κατιόντα (κυρίως Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή (όπως φαίνεται στο σχήμα που ακολουθεί).



Κρυσταλλική δομή του κλινοπτιλόλιθου

Η ύπαρξη αυτών των μεγάλων κοιλότητων που γεμίζουν με μόρια νερού, διαφοροποιεί τους ζεόλιθους από τις άλλες ομάδες των τεκτοπυριτικών ορυκτών (άστριους και αστριοειδή), τα οποία, σε αντίθεση με τους ζεόλιθους, έχουν συμπαγή δομή. Τα μόρια νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν την δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται, σημαντικά, η δομή του πλέγματος, προσδίδοντας στους ζεόλιθους την ικανότητα της ιοντοεναλλαγής.

Η ποσότητα του προσροφημένου νερού στους διαύλους (ζεολιθικό νερό) κυμαίνεται από 10-25% του αφυδατωμένου μέλους. Το νερό αυτό αποβάλλεται, συνεχώς, με θέρμανση πάνω από 100°C και μπορεί, να επαναπροσροφηθεί, με σταδιακή μείωση

της θερμοκρασίας. Συνήθης ανταλλαγή εντός των καναλιών του πλέγματος των ζεόλιθων, είναι η αντικατάσταση του Ca από Na^+ , K^+ και αντίθετα.

Οι ζεόλιθοι είναι λευκοί ή άχρωμοι όταν είναι καθαροί, ενώ η παρουσία προσμίξεων (π.χ. λεπτομερέστατων οξειδίων σιδήρου) καθιστά πολλούς από αυτούς έγχρωμους. Η πυκνότητά τους κυμαίνεται από 2-2,3 g/cm^3 , ενώ ποικιλίες ζεόλιθων πλούσιες σε Βα έχουν πυκνότητα που κυμαίνεται από 2,5-2,8 g/cm^3 . Η μικρή σχετικά πυκνότητά τους οφείλεται στην παρουσία του νερού, που πληρεί τους διαύλους του πλέγματος.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι σχηματίζονται όταν ηφαιστειακά πετρώματα και στρώματα τέφρας αντιδρούν με αλκαλικά υπόγεια νερά. Επίσης, οι ζεόλιθοι αποκρυσταλλώνονται σε περιβάλλον αποθέσεων για περιόδους που κυμαίνονται από χιλιάδες σε εκατομμύρια χρόνια σε αβαθείς θαλάσσιες λεκάνες. Οι φυσικοί ζεόλιθοι είναι σπάνια καθαροί και μολύνονται σε διαφορετικούς βαθμούς από άλλα ορυκτά, μέταλλα, χαλαζίες ή άλλους ζεόλιθους. Για το λόγο αυτό, οι φυσικοί ζεόλιθοι αποκλείονται από πολλές σημαντικές εμπορικές εφαρμογές, όπου η ομοιομορφία και η καθαρότητα είναι ουσιαστικής σημασίας.

A.5.1.1. Δομή

Οι ζεόλιθοι είναι αργιλοπυριτικά μέλη μιας οικογένειας μικροπορωδών στερεών γνωστή ως «μοριακά κόσκινα». Ο όρος μοριακό κόσκινο αναφέρεται σε μια συγκεκριμένη ιδιότητα των υλικών αυτών, δηλαδή, την ικανότητα να ταξινομούν επιλεκτικά μόρια που βασίζεται κυρίως σε μια διαδικασία αποκλεισμού μεγέθους. Αυτό οφείλεται στη πολύ τακτική πορώδη δομή των μοριακών διαστάσεων. Το μέγιστο μέγεθος των μοριακών ή ιοντικών ειδών, που μπορούν να εισέλθουν στους πόρους του ζεόλιθου, ελέγχεται από τις διαστάσεις των καναλιών ή διαύλων (channels). Αυτά ορίζονται συμβατικά από το μέγεθος του δακτυλίου του ανοίγματος, όπου, για παράδειγμα, ο όρος "8-δακτυλίδι" αναφέρεται σε έναν κλειστό βρόχο, που χτίζεται από 8 τετραεδρικά συντονισμένα άτομα πυριτίου ή αλουμινίου και 8 άτομα οξυγόνου. Αυτά τα δακτυλίδια δεν είναι πάντα απόλυτα συμμετρικά λόγω της ποικιλίας των επιπτώσεων, περιλαμβάνοντας στελέχη που επηρεάζονται από τη σύνδεση μεταξύ των μονάδων που είναι αναγκαία για την παραγωγή της συνολικής δομής, ή τον συντονισμό ορισμένων από τα άτομα οξυγόνου των δακτυλίων στα κατιόντα μέσα στη δομή. Ως εκ τούτου, οι πόροι σε πολλούς ζεόλιθους δεν είναι κυλινδρικοί.

Η δομή των ζεόλιθων είναι αξιοσημείωτα ανοικτή, με όγκους κενών που φθάνουν το 50% του αφυδατωμένου μέλους.

Επιτρέπουν χώρο σε μεγάλα κατιόντα, σε ομάδες κατιόντων και σε σχετικά μεγάλα μόρια.

Χαρακτηρίζονται από την ικανότητα να αποβάλλουν και να προσλαμβάνουν νερό αντίστροφα χωρίς ζημία στην δομή του κρυστάλλου και να ανταλλάσσουν τα συστατικά τους κατιόντα.

Η αποβολή του νερού επιτυγχάνεται με θέρμανση στους 350°C και η πρόσληψη με ψύξη σε θερμοκρασία δωματίου.

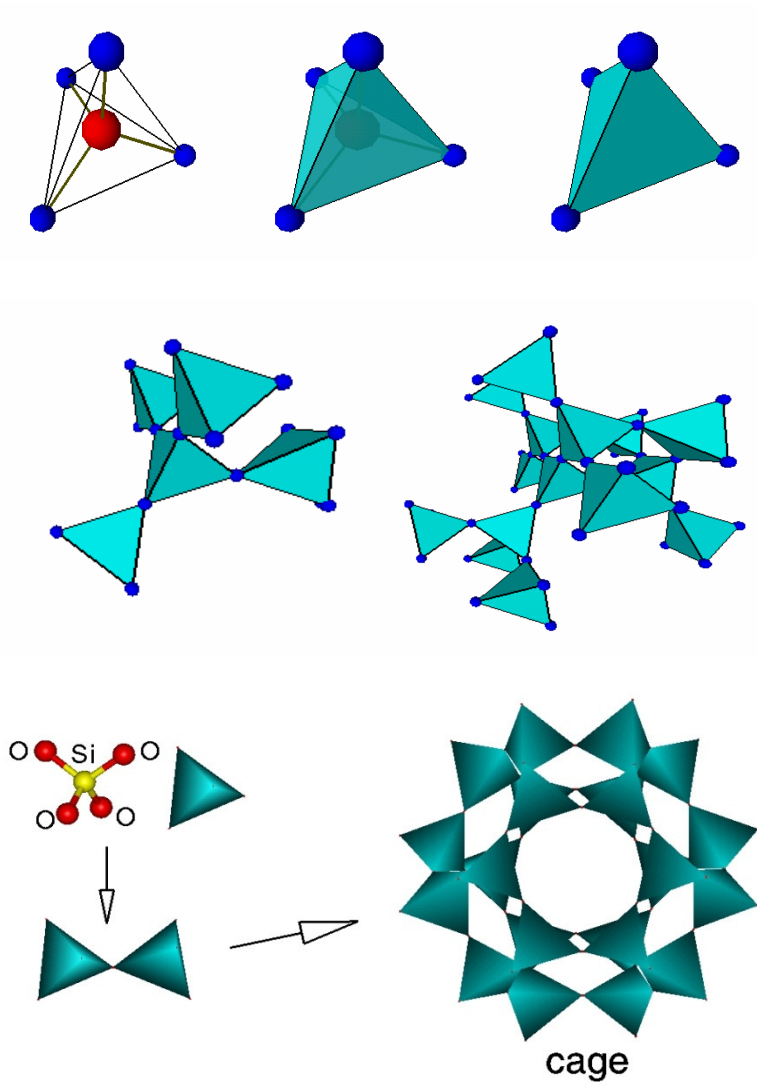
Τα μεγάλα κενά στη δομή τους εξηγούν τη χαμηλή πυκνότητα.

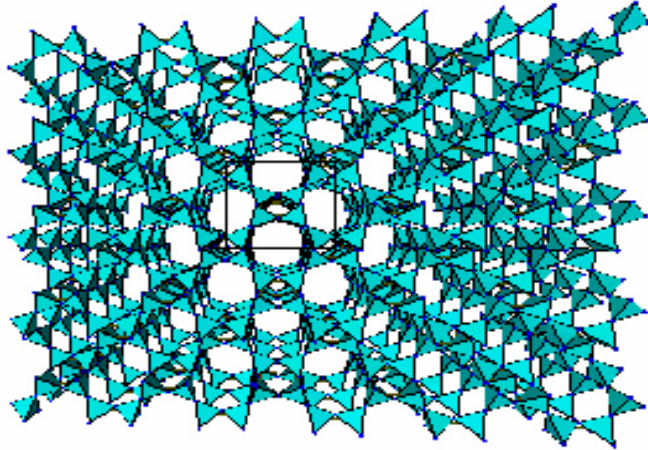
- Βασική δομική μονάδα: Το τετράεδρο $[(\text{Si,Al})\text{O}_4]^{-4}$. Ο γενικός χημικός τύπος είναι: $\text{M}_{2/n}\text{O}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot x\text{SiO}_2\cdot y\text{H}_2\text{O}$

όπου M=άλκαλι ή αλκαλική γαία

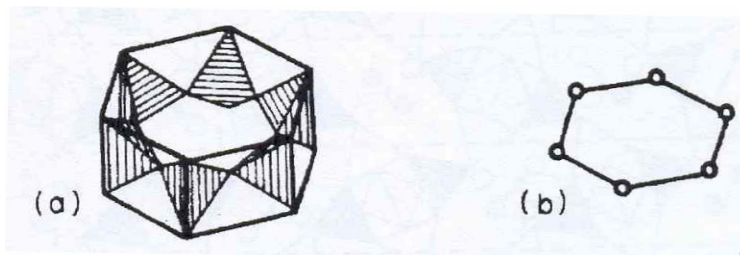
n=σθένος κατιόντος

x=αριθμός από 2 μέχρι 10 και y=αριθμός από 2 μέχρι 7

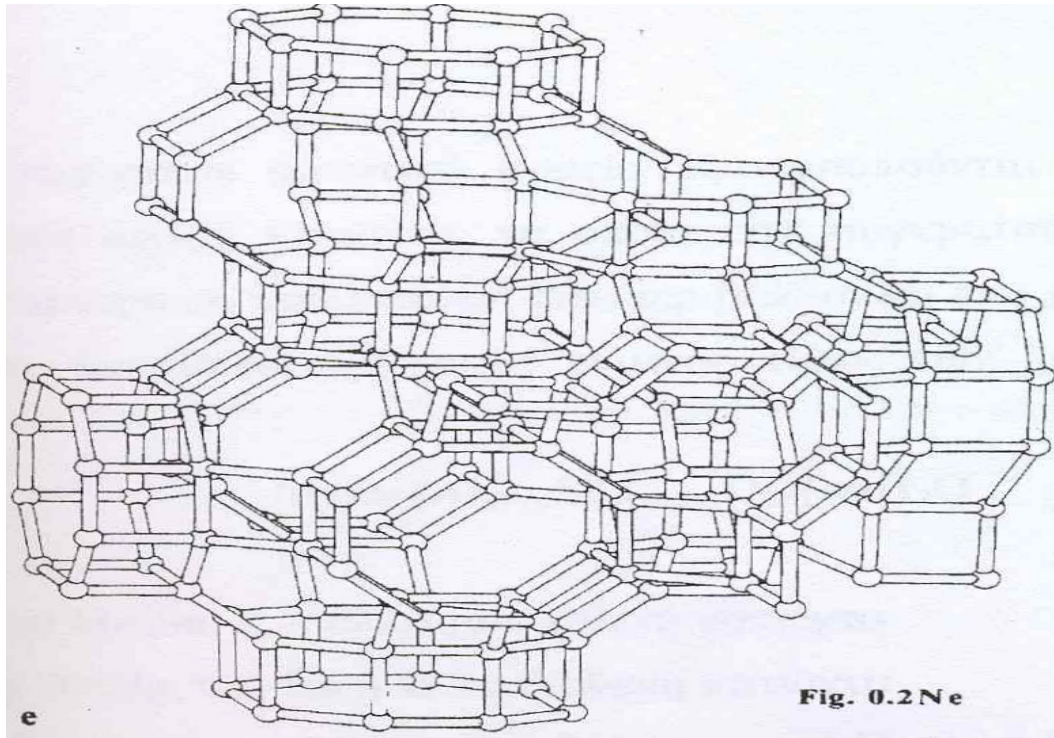




Τα τετράεδρα $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{-4}$ ενώνονται μεταξύ τους (με τα κοινά οξυγόνα των κορυφών τους) και σχηματίζουν πολύεδρα, δημιουργώντας, ανάλογα με τον τρόπο σύνδεσής τους, τρισδιάστατα πλέγματα με διαύλους ή κοιλότητες, γεμάτα αφενός μεν με νερό και αφετέρου, με κατιόντα (Ca, Na, K), υπό ανταλλάξιμη μορφή. Τα μόρια νερού, από κοινού με τα κατιόντα, έχουν τη δυνατότητα να μετακινούνται εντός των διαύλων του κρυστάλλου και να ανταλλάσσονται με άλλα κατιόντα, χωρίς να επηρεάζεται, σημαντικά, η δομή του πλέγματος.

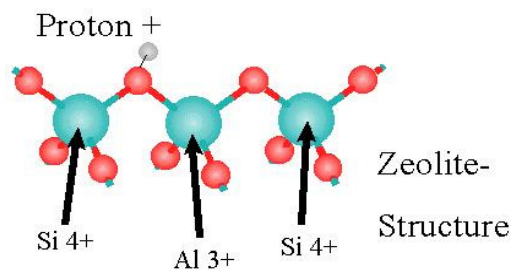


Σχ. 13.3. α) Εξαμελής δακτύλιος από τετράεδρα $[(\text{Si},\text{Al})\text{O}_4]^{-4}$
β) Σχηματική παράσταση του δακτυλίου με τις θέσεις των ατόμων Si



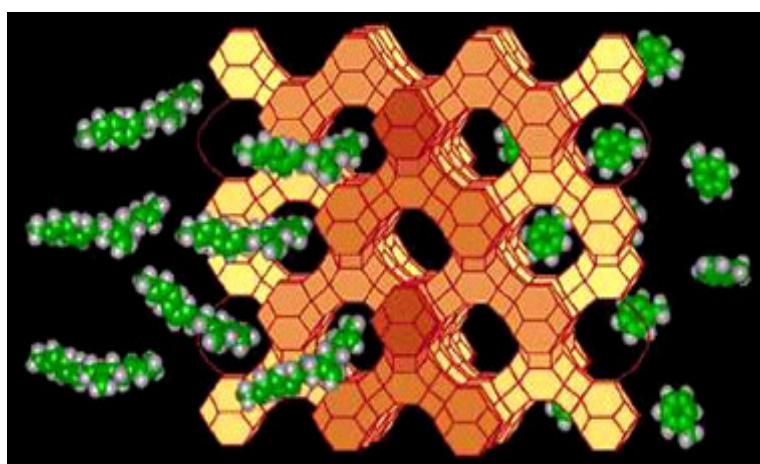
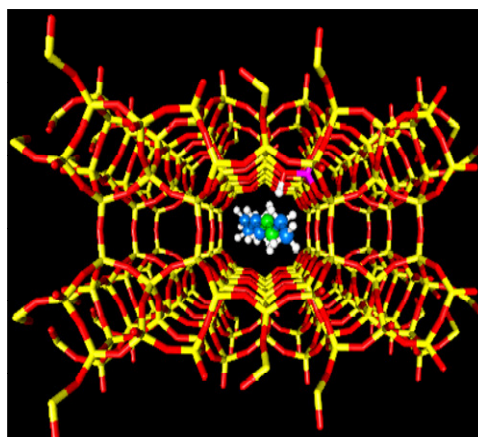
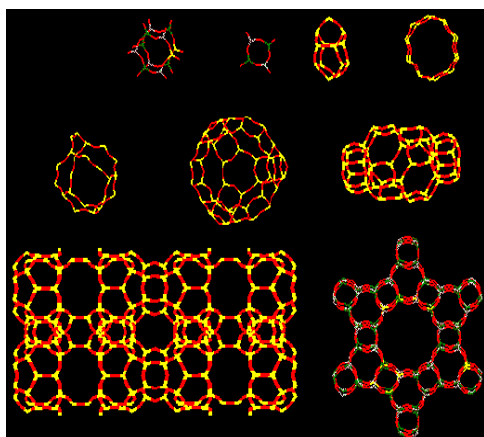
Σχ. 13.4. Τρισδιάστατο πλέγμα από εξαμελείς δακτύλιους

Ανάλογα με το είδος του ζεόλιθου έχουμε περισσότερες ή λιγότερες υποκαταστάσεις Si από Al. Η έκταση της υποκατάστασης ιόντων Si^{4+} από ιόντα Al^{3+} (αναλογία **Si/Al**) είναι πολύ χαρακτηριστική για τα διάφορα είδη ζεόλιθων.



Όσο περισσότερες υποκαταστάσεις Si από Al έχουμε, τόσο ασθενέστεροι γίνονται οι δεσμοί (δεδομένου ότι οι δεσμοί Si-O είναι ισχυρότεροι από τους δεσμούς Al-O), επομένως τόσο περισσότερο δραστικό γίνεται το υλικό.

Ο αριθμός των τετραέδρων που συνδέονται για το σχηματισμό του τρισδιάστατου πλέγματος διαφοροποιεί τα είδη των ζεόλιθων. Ανάλογα με τον αριθμό των τετραέδρων δημιουργούνται δακτύλιοι με μικρότερα ή μεγαλύτερα ανοίγματα. Το άνοιγμα των διαύλων έχει ιδιαίτερη σημασία για τις ιδιότητες των ζεόλιθων.



A.5.1.2. Πηγές

Οι συμβατικές τεχνικές ανοιχτής εξόρυξης του Αρκάνσας, Idaho και του Νέου Μεξικού χρησιμοποιούνται για τους φυσικούς ζεόλιθους. Τα υπερκείμενα αφαιρούνται για να επιτρέψουν την πρόσβαση στο μέταλλευμα. Το μέταλλευμα μπορεί να είναι καταστραφεί ή να αφαιρεθεί για επεξεργασία με τη χρήση ελκυστήρων εξοπλισμένοι με λεπίδες σπαστήρα και φορτωτές. Στην επεξεργασία, το μέταλλευμα θρυμματίζεται, αποξηραίνεται και αλέθεται. Το λευκό μέταλλευμα μπορεί να ταξινομηθεί σε συγκεκριμένα μεγέθη και να αποσταλεί σε σάκους. Το προϊόν που έχει θρυμματιστεί, μπορεί να ελεγχθεί για την αφαίρεση υλικών όταν ένα κοκκώδες προϊόν είναι απαραίτητο, και απ' αυτά τα υλικά παράγονται και άλλα προϊόντα. Συγκεκριμένα, η ετήσια παραγωγή στον κόσμο των φυσικών ζεόλιθων είναι περίπου 4 εκατομμύρια τόνους. Από την ποσότητα αυτή, τα 2,6 εκατομμύρια τόνοι στέλνονται στις κινεζικές αγορές που πρέπει να χρησιμοποιούνται για την βιομηχανία του σκυροδέματος. Οι ανατολική Ευρώπη, δυτική Ευρώπη, η Αυστραλία και η Ασία είναι οι παγκόσμιοι ηγέτες παροχής στη παγκόσμια ζήτηση των φυσικών ζεόλιθων. Συγκριτικά, μόνο 57.400 μετρικοί τόνοι του ζεόλιθου παράγονται στη βόρεια Αμερική.

Οι ζεόλιθοι είναι συνηθισμένα συστατικά στα κενά και στις κοιλότητες των βασαλτών και άλλων τύπων πετρωμάτων, όπου οι ιδιόμορφοι κρύσταλλοι τους φθάνουν μέχρι μερικές δεκάδες εκατοστά στο μέγεθος. Οι ζεόλιθοι στα ιζηματογενή πετρώματα έχουν σχεδόν αποκλειστικά αυθιγενή προέλευση. Επιπλέον σήμερα έχει διαπιστωθεί ότι είναι τα αφθονότερα και πιο διαδεδομένα πυριτικά ορυκτά στα ιζηματογενή πετρώματα. Σχηματίζονται, σε μεγάλη έκταση, από την αντίδραση ηφαιστειακών τόφφων και τοφφικών ιζηματογενών πετρωμάτων με ποτάμια, λιμναία, θαλάσσια ή υπεδάφια νερά και την εξαλλοίωση τους σε ένα πλήθος γεωλογικών περιβαλλόντων, ως αποτέλεσμα πολύ χαμηλού βαθμού μεταμόρφωσης. Βρίσκονται, κυρίως, σε τοφφικούς ψαμμίτες και πηλόλιθους. Σε ελάχιστα ποσά σε αρκόζες, γραουβάκες, ανθρακικά πετρώματα, ορυκτούς άνθρακες, βωξίτες και σιδηρούχα ιζηματογενή πετρώματα.

Οι διάφοροι τύποι γεωλογικών περιβαλλόντων ή υδρολογικών συστημάτων των ζεόλιθων είναι οι εξής:

(α) Οι αλμυρές αλκαλικές λίμνες, οι οποίες χαρακτηρίζονται από ξηρό κλίμα και $pH \sim 9,5$, ως αποτέλεσμα του διαλυμένου ανθρακικού νατρίου. Παραδείγματα αυτού του τύπου ζεόλιθων έχουν εντοπιστεί:

- Στον Ηωκαινικό σχηματισμό Green River.
- Στις Πλειο-Πλειστόκαινες λιμναίες αποθέσεις των δυτικών Ηνωμένων Πολιτειών.

Ακολουθούν και κάποιες εικόνες από αλμυρές αλκαλικές λίμνες:





(β) Τα εδάφη και οι επιφανειακές αποθέσεις, που χαρακτηρίζονται από ξηρό κλίμα και υψηλό pH, ως αποτέλεσμα της συγκέντρωσης ανθρακικού νατρίου.

Οι τραχειτικοί τόφοι εξαλλοιώνονται σε ζεόλιθους σε ένα μέγιστο βάθος 18m. Η χαμηλότερη επιφάνεια της ζεολιθικής εξαλλοίωσης αντιπροσωπεύει πιθανώς τη στάθμη νερού.

Οι αιολικοί τόφοι, συνήθως της σύστασης νεφελινίτη, μετατράπηκαν σε φίλιψίτη, χαμπασίτη, νατρόλιθο και ανάλκιμο κατά τη διάρκεια της απόθεσης.

Μη τοφική ποτάμια άργιλος εξαλλοιώνεται σε πλημμυρικές κοίτες και δίνει ανάλκιμο και μικρότερα ποσά άλλων ζεόλιθων. Οι αργιλοσχιστόλιθοι οι οποίοι είναι πλουσιότεροι σε ζεόλιθους (15-40%) είναι έντονα καφεκόκκινοι.

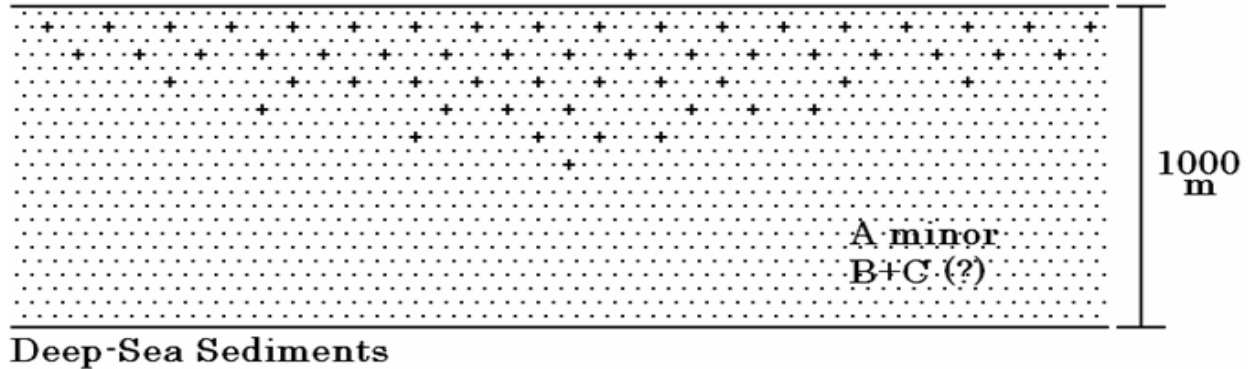
Μια ευρεία ποικιλία ζεόλιθων έχουν σχηματισθεί σε έδαφος από τοφικά και μη τοφικά ιζήματα της Πλειστόκαινης και Ολοκαινικής ηλικίας στην περιοχή Olduvai Gorge, Τανζανία.



(γ) Τα ιζήματα βαθέων θαλασσών. Ζεόλιθοι έχουν σχηματισθεί σε σχετικά χαμηλές θερμοκρασίες στα θαλάσσια ιζήματα.

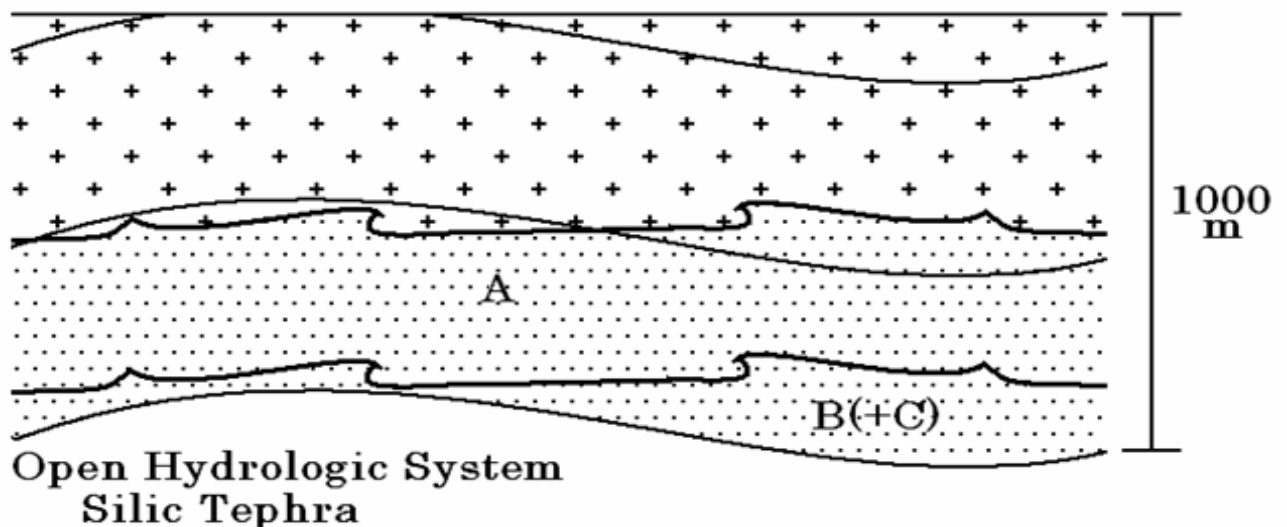
- Ο φιλιπσίτης και ο κλινοπτιλόλιθος είναι οι κυρίαρχοι ζεόλιθοι.
- Το ανάλκιμο είναι το επόμενο σε αφθονία.
- Ο νατρόλιθος, ο μορντενίτης και ο εριονίτης εμφανίζονται σπάνια.

Τα ορυκτά που συνδέονται με ζεόλιθους περιλαμβάνουν σμεκτίτη, χριστοβαλίτη και χαλαζία.



- Ο κλινοπτιλόλιθος:
 - συνδέεται με την πυριτική τέφρα.
 - βρίσκεται στον Ατλαντικό Ωκεανό.
- Ο φιλλιπσίτης:
 - συνδέεται με τη χαμηλή σε πυρίτιο τέφρα (βασαλτική).
 - τοποθετείται στον Ινδικό κ Ειρηνικό Ωκεανό.
 - παρόλα αυτά ο κλινοπτιλόλιθος γίνεται αφθονότερος σε βάθος και είναι ο κύριος ζεόλιθος στα κρητιδικά πετρώματα.
- Το ανάλκιμο:
 - εντοπίζεται κυρίως σε φεμικές ηφαιστειακές αποθέσεις.

(δ) Τα ανοικτά υδρολογικά συστήματα. Σε αυτά παρουσιάζεται, συνήθως, κάθετη ζώνωση ζεόλιθων.



Οι παχιές, μη-θαλάσσιες συσσωρεύσεις της πυριτικής τέφρας περιέχουν:

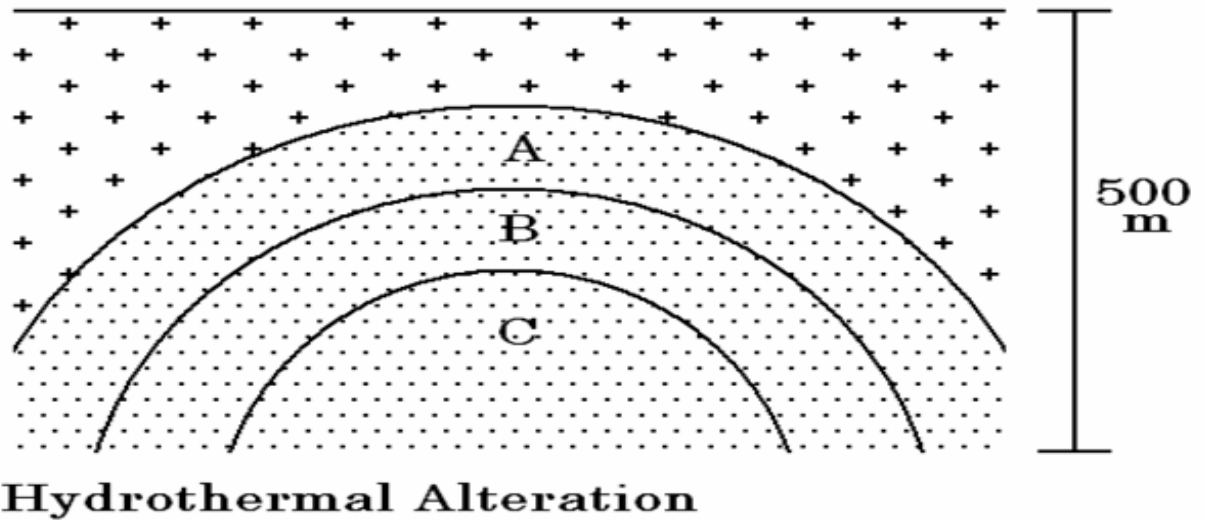
- Μια ανώτερη ζώνη, 200-500m πάχους, που περιέχει γυαλί, μοντμοριλονίτη και οπάλιο.
- Η επόμενη ζώνη, περίπου 500 m πάχους, χαρακτηρίζεται γενικά από πυριτικούς ζεόλιθους όπως ο κλινοπιλόλιθος.
- Η κατώτερη ζώνη μπορεί να χαρακτηριστεί από ανάλκιμο, με ή χωρίς τον Κ-άστριο και χαλαζία.

Παραδείγματα αυτού του τρόπου σχηματισμού έχουν εντοπιστεί:

- Στο σχηματισμό John Day στο κεντρικό Oregon (Ολιγόκαινο-Μειόκαινο), ζώνωση ζεόλιθων πάχους δέκα μέτρων.
- Στον κρατήρα Κοκο στη Χαβάη και στη Neapolitan yellow Tuff της Νάπολης. Αυτή η ζώνωση είναι σε σχετικά ρηχά βάθη.



(ε) Οι υδροθερμικές ζώνες εξαλλοίωσης.



Οι ζεόλιθοι είναι διαδεδομένοι σε περιοχές υδροθερμικής εξαλλοίωσης. Η ορυκτολογική ζώνωση αντιπροσωπεύει την προοδευτική αφυδάτωση με την αυξανόμενη θερμοκρασία.

- Στις πιο ρηχές και πιο κρύες ζώνες εμφανίζεται:
 - ο κλινοπιλόλιθος ή ο μορντενίτης.
- Στις σταδιακά βαθύτερες ζώνες εμφανίζεται συνήθως:
 - Το ανάλκιμο ή ο χιουλανδίτης και ο λαυμοντίτης.

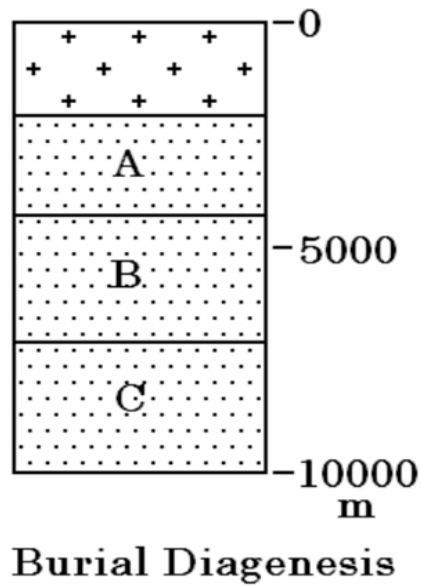
Ο λαυμοντίτης σχηματίζεται εύκολα από υδροθερμική εξαλλοίωση και συναντάται συχνά σε θερμές πηγές.

Τα γνωστά παραδείγματα είναι στο πάρκο Yellowstone του Wyoming, στο Wairakei της Νέα Ζηλανδίας και Onikobe της Ιαπωνίας.



(στ) Τα διαγενετικά και μεταμορφικά περιβάλλοντα. Περιλαμβάνει τις παχιές (μέχρι και 12 χλμ) αποθέσεις των ηφαιστειοκλαστικών ιζημάτων με την χαρακτηριστική κάθετη ζώνωση. Οι ορυκτολογικές ζώνες αντιπροσωπεύουν μια μείωση στην ενυδάτωση με το βάθος που προκαλείται από αύξηση στη θερμοκρασία. Στις καινοζωικές ακολουθίες παρατηρείται:

- μια επιφανειακή ζώνη πάχους 2 χλμ που μπορεί να περιέχει φρέσκο γυαλί.
- διαδοχικά οι χαμηλότερες ζώνες περιέχουν
 - 1. Μορντενίτη και κλινοπτιλόλιθο.
 - 2. Ανάλκιμο και χιουλανδίτη.
 - 3. Λαυμοντίτη και αλβίτη.



Παραδείγματα αυτού του τρόπου σχηματισμού έχουν εντοπιστεί:

- Στο Green Tuff region της Ιαπωνίας συναντάμε πρόσφατα καινοζωικά ηφαιστειοκλαστικά ιζήματα.
- Στις πετρελαιοπηγές του Niigata στην Ιαπωνία έχουμε θαλάσσια στρώματα ιζημάτων πάχους 5km.



- Η ανώτατη ζώνη 0.9-1.9 χλμ πάχους περιέχει το φρέσκο γυαλί
- Η επόμενη ζώνη, 1.6-2.5 χλμ πάχους περιέχει μορντενίτη και κλινοπιλόλιθο
- Η διαδοχικά χαμηλότερη ζώνη χαρακτηρίζεται από ανάγκιμο 1km πάχος
- Τέλος μια ζώνη με αλβίτη.

(ζ) Οι ζεόλιθοι στα πυριγενή πετρώματα: πρόκειται για τους ζεολίθους που βρίσκονται στις κοιλότητες των πυριγενών πετρωμάτων και ιδιαίτερα στις βασικές λάβες.

- Οι χαμηλές σε πυρίτιο λάβες περιέχουν συνήθως ποικιλία ζεόλιθων αυτού του τύπου.
- Οι πιο κοινοί ζεόλιθοι που εμφανίζονται είναι ο μορντενίτης και ο κλινοπτιλόλιθος.
- Το ανάλκιμο(χαμηλός σε πυρίτιο ζεόλιθος): Εμφανίζεται συχνά σε πολλούς αλκαλικούς τύπους λαβών, χαμηλής περιεκτικότητας σε πυρίτιο που δεν έχουν θαφτεί ούτε εξαλλοιωθεί υδροθερμικά.
- Η προέλευση αυτών είναι αβέβαιη και μπορεί να είχαν κρυσταλλωθεί, μεταγενέστερα, σε χαμηλή θερμοκρασία από την αντίδραση του μετεωρικού νερού με τη λάβα.

Παραδείγματα αυτού του τρόπου σχηματισμού έχουν εντοπιστεί:

- Στις λάβες Καινοζωικού, πάχους 10000 μ. στην Ισλανδία.
- Στις λάβες Τριαδικού στο New Jersey.
- Σε θερμές πηγές ή σε περιοχές εξόδων των ηφαιστειών, όπου είναι το αποτέλεσμα της τοπικής υδροθερμικής εξαλλοίωσης της λάβας.

Ακολουθούν κάποιες εικόνες ζεόλιθων σε πυριγενή πετρώματα:





A.5.1.3. Διάφορα είδη ζεολίθων



Ανάγκιμο



Εριονίτης



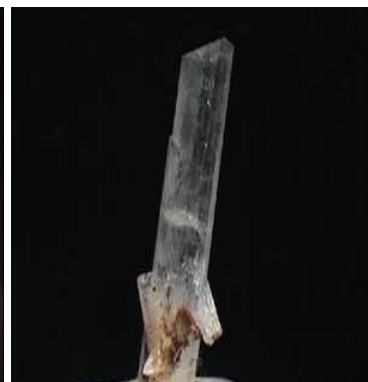
Κλινοπιλόλιθος



Λαυμονίτης



Μορντενίτης



Νατρόλιθος



Φιλίπσιτης



Χαμπασίτης



Χιουλανδίτης



Αμασίτης



Αρμότονο



Στιλβίτης



Επιστιλβίτης



Τομσονίτης



Τομσονίτης



Μεσόλιθος

Στελλερίτης

Βαρακίτης

A.5.1.4. Ιδιότητες ζεολίθων

Οι ζεόλιθοι χαρακτηρίζονται από τις ακόλουθες ιδιότητες:

1. Αφυδατώνονται σε υψηλό βαθμό
2. Έχουν μικρή πυκνότητα και μεγάλο όγκο κενών, κατά την αφυδάτωση
3. Έχουν σταθερότητα κρυσταλλικής δομής
4. Έχουν μεγάλη ιονταλλακτική ικανότητα
5. Χαρακτηρίζονται από ομοιομορφία διαύλων, μοριακού μεγέθους
6. Έχουν ικανότητα προσρόφησης (αερίων και ατμών)
7. Έχουν ικανότητα κατάλυσης

Ικανότητα προσρόφησης ζεολίθων: Οι ζεόλιθοι βρίσκουν ευρεία εφαρμογή ως **προσροφητικά υλικά**. Τα μόρια H_2O πληρούν τα κενά του πλέγματος και σχηματίζουν υδάτινες σφαίρες γύρω από τα ανταλλάξιμα κατιόντα. Όταν το H_2O απομακρυνθεί, προσροφώνται επιλεκτικά, από τα άδεια κανάλια, μόρια μικρής διαμέτρου, ενώ τα μεγαλύτερου μεγέθους μόρια εκδιώκονται. Αυτή η ιδιότητα των ζεολίθων, που επιτρέπει σε μια μεγάλη ποικιλία υλικών να δεσμεύονται, τους δίνει τον χαρακτηρισμό “**μοριακά κόσκινα**”. Η ικανότητα των ζεολίθων για **προσρόφηση**, εξαρτάται, κύρια, από το εύρος των διαύλων και είναι συνάρτηση του αριθμού των ατόμων οξυγόνου (6, 8, 10 ή 12), που οριοθετούν το εύρος αυτό. Έτσι, ζεόλιθοι, των οποίων οι δακτύλιοι αποτελούνται από 8-12 τετράεδρα, είναι δυνατό να προσροφήσουν εκτός από τα απλά κατιόντα και οργανικά μόρια. Η ικανότητά τους αυτή προσδιορίζεται από την ποσότητα του περιεχόμενου H_2O , όταν οι ζεόλιθοι είναι πλήρως ενυδατωμένοι. Σε μερικούς ζεόλιθους ο όγκος αυτών των διαύλων, ο οποίος περιέχει H_2O , μπορεί να φτάσει και 50% του συνολικού τους όγκου.

Ικανότητα ιοντοανταλλαγής: Τα ανταλλάξιμα κατιόντα ζεολίθων, ως χαλαρά συνδεδεμένα στο πλέγμα τους, είναι εύκολο να ανταλλάγουν ή να απομακρυνθούν, αν εκπλυθούν με διάλυμα κάποιου άλλου ιόντος. Η ικανότητά τους αυτή ονομάζεται **ιοντοανταλλακτική** (CAC από τις αγγλικές λέξεις cation – exchange capacity) και μετρείται σε χιλιοστοϊσοδύναμα ανταλλασσόμενου ιόντος ανά 100 gr προσροφητικού μέσου (meq/100gr). Λόγω της δομής τους, οι περισσότεροι ζεόλιθοι δεν υφίστανται

καμιά αξιοσημείωτη αλλαγή στις διαστάσεις τους με την ιοντοανταλλαγή, η οποία εν τούτοις, συνοδεύεται, από σημαντικές αλλαγές στη σταθερότητα, την προσροφητική συμπεριφορά και την εκλεκτικότητα των ζεόλιθων, όσον αφορά στις καταλυτικές και άλλες σημαντικές φυσικές τους ιδιότητες.

Η ιοντοανταλλακτική ικανότητα των ζεόλιθων εξαρτάται, κύρια, από :

1. Τη φύση του κατιόντος, το μέγεθος και το σθένος του άνυδρου και του ενυδατωμένου κατιόντος
2. Τη θερμοκρασία του διαλύματος
3. Το pH
4. Το βαθμό υποκατάστασης των ιόντων Si από ιόντα Al
5. Τη συγκέντρωση των διάφορων κατιόντων στο διάλυμα
6. Τα διάφορα ανιόντα που συνυπάρχουν με τα κατιόντα στο διάλυμα
7. Το διαλυτικό μέσο (συνήθως νερό, αλλά και οργανικοί διαλύτες)
8. Τα χαρακτηριστικά της δομής του κάθε ζεόλιθου

Ο εμπειρικός τύπος ενός ζεόλιθου είναι ο εξής: $M_{2n}O \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$,

όπου M = αλκάλι ή αλκαλική γαία, n = σθένος κατιόντος, x = αριθμός από 2 έως 10 και y = αριθμός από 2 έως 7.

Ο χημικός τύπος του κλινοπτιλόλιθου, που είναι ένας συνήθης φυσικός ζεόλιθος, είναι ο εξής: $(Na_3K_3)(Al_6Si_{40})O_{96} \cdot 24H_2O$.

Άτομα ή κατιόντα στο πλαίσιο της δεύτερης σειράς των παρενθέσεων είναι γνωστά ως διαρθρωτικά άτομα, διότι με το οξυγόνο αυτά αποτελούν το άκαμπτο πλαίσιο της δομής. Εκείνα, εντός της πρώτης σειράς των παρενθέσεων είναι γνωστά ως ανταλλάξιμα ιόντα, δεδομένου ότι μπορούν να αντικατασταθούν ή να ανταλλαχθούν λιγότερο ή περισσότερο εύκολα με άλλα κατιόντα σε υδατικά διαλύματα, χωρίς να επηρεαστεί το αργιλοπυριτικό πλαίσιο. Το φαινόμενο αυτό είναι γνωστό ως ανταλλαγή ιόντων ή πιο συχνά ανταλλαγή κατιόντων. Η διαδικασία ανταλλαγής περιλαμβάνει την αντικατάσταση ενός μονού φορτισμένου ανταλλάξιμου ατόμου στο ζεόλιθο από ένα μονό φορτισμένο άτομο από το διάλυμα ή την αντικατάσταση δύο μονά φορτισμένων ανταλλάξιμων ατόμων στο ζεόλιθο από ένα διπλά φορτισμένο άτομο στο διάλυμα.

Ένα μόριο ενός ατόμου ή κατιόντος είναι το μοριακό ή ατομικό του βάρος γραμμένο σε όρους κόκκων (γραμμομόρια). Έτσι, ένα μόριο του νατρίου ζυγίζει 22,99 γραμμάρια και ένα μόριο του ασβεστίου ζυγίζει αντίστοιχα 40,08 γραμμάρια. Επειδή ο αριθμός των κατιόντων σε ένα διάλυμα που μπορεί να αντικαταστήσει ανταλλάξιμα

ιόντα στο ζεόλιθο εξαρτάται από το φορτίο των ειδών που ανταλλάσσονται, για παράδειγμα 2 κατιόντα Na^+ μπορούν να ανταλλαχθούν για ένα κατιόν Ca^{2+} ή ένα κατιόν Ca^{2+} μπορεί να γίνει ανταλλαγή για 2 κατιόντα K^+ , όπου εκφράζοντας την ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων ενός συγκεκριμένου ζεόλιθου σε όρους των moles απαιτεί η φύση των κατιόντων ανταλλαγής να αναφέρεται σε κάθε αντίδραση ανταλλαγής. Εκφράζοντας την CEC σε όρους των ισοδύναμων ή των χιλιοισοδύναμων εξαλείφει την ανάγκη για τέτοιες βαριές εκφράσεις, επειδή ο αριθμός των ισοδύναμων που ανταλλάσσονται είναι ο ίδιος ανεξάρτητα από το φορτίο των κατιόντων. Για τον υπολογισμό του ισοδύναμου ή του γραμμοισοδύναμου βάρους ενός δεδομένου κατιόντος, το γραμμομοριακό βάρος (mole) πρέπει να διαιρείται με το φορτίο του κατιόντος. Επομένως, το γραμμοισοδύναμο βάρος του Ca^{2+} είναι $40,08/2=20,04$, το ήμισυ του γραμμομοριακού βάρους. Ως εκ τούτου, ένα mol του Ca^{2+} (40,08g) θα ισούται με τα δύο ισοδύναμα του Ca^{2+} (20,04g), αλλά ένα μόριο Na^+ θα ισούται με το ένα ισοδύναμο του Na^+ (22,99g).

Για τον υπολογισμό του CEC ενός συγκεκριμένου ζεόλιθου, κάποιος πρέπει να ξέρει τον χημικό τύπο του ζεόλιθου. Για παράδειγμα, σύμφωνα με τον τύπο του κλινοπτιλόλιθου που αναφέρθηκε παραπάνω, σημειώνεται ότι για κάθε τύπο μονάδας $3\text{Na} + 3\text{K}$ είναι ανταλλάξιμα ή ότι 6 ισοδύναμα των κατιόντων είναι ανταλλάξιμα για κάθε τύπο μονάδας. Το βάρος του τύπου της μονάδας μπορεί να υπολογιστεί προσθέτοντας τα ατομικά βάρη των συστατικών ατόμων. Για τον παραπάνω τύπο, αυτό υπολογίζεται σε 2774,37 g. Έτσι, αυτός ο συγκεκριμένος κλινοπτιλόλιθος θα έχει CEC των 6 ισοδύναμων ανά 2774,37 γραμμάρια ή 0,00216 ισοδύναμα ανά γραμμάριο ή 216 ισοδύναμα ανά 100 γραμμάρια ή 2,16 χιλιοστοισοδύναμα (meq) ανά γραμμάριο. Εάν επρόκειτο να ανταλλάξουμε το μονά φορτισμένο Na και K σε αυτό τον τύπο με διπλά φορτισμένο Ca, η προκύπτουσα φόρμουλα θα ήταν η εξής: $(\text{Ca}_3)(\text{Al}_8\text{Si}_{40})\text{O}_{96} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$. Σημειωτέον ότι μόνο τα μισά από τα πολλά διπλά φορτισμένα ανταλλάξιμα ιόντα ασβεστίου είναι απαραίτητα για να εξισορροπήσουν τον αριθμό των μονά φορτισμένων ιόντων νατρίου και καλίου. Υπολογίζοντας την CEC του Ca-ανταλλάξιμου κλινοπτιλόλιθου αποδίδει την ίδια τιμή σε όρους meq/g (στην πραγματικότητα, πολύ λίγο περισσότερο, επειδή το μοριακό βάρος των 4 Ca είναι ελαφρώς μικρότερο από το μοριακό βάρος των $4\text{Na} + 4\text{K}$).

Χρησιμοποιώντας CEC εκφρασμένη σε όρους των χιλιοστοισοδύναμων (mcc) ανά γραμμάριο (ή 100 γραμμάρια), το καθιστά εύκολο να συγκρίνει ένα μεγάλο μέρος των κατιόντων που μπορούν να ανταλλαχθούν ενός συγκεκριμένου ζεόλιθου, χωρίς να χρειάζεται να ανησυχούν για το φορτίο των εμπλεκόμενων κατιόντων. Οι υπολογισμένες CEC των κοινών ζεόλιθων, βάσει θεωρητικών τύπων, ακολουθεί:

Clinoptilolite	$(\text{NaK}_3)(\text{Al}_6\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	[2.16 meq/g]
Mordenite	$(\text{Na}_8)(\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}) \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	[2.29 meq/g]
Erionite	$(\text{Na}_3\text{Ca}_3\text{K}_2)(\text{Al}_9\text{Si}_{27}\text{O}_{72}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	[3.14 meq/g]
Chabazite	$(\text{Na}_6\text{K}_6)(\text{Al}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72}) \cdot 40\text{H}_2\text{O}$	[3.70 meq/g]
Phillipsite	$(\text{Na}_5\text{K}_6)(\text{Al}_{10}\text{Si}_{22}\text{O}_{64}) \cdot 20\text{H}_2\text{O}$	[3.87 meq/g]
Analcime	$(\text{Na}_{16})(\text{Al}_{16}\text{Si}_{32}\text{O}_{96}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	[4.54 meq/g]
Laumontite	$(\text{Ca}_4)(\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	[4.25 meq/g]
Natrolite	$(\text{Na}_{16})(\text{Al}_{16}\text{Si}_{24}\text{O}_{80}) \cdot 16\text{H}_2\text{O}$	[5.25 meq/g]
Faujasite	$(\text{Na}_{58})(\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}) \cdot 240\text{H}_2\text{O}$	[3.39 meq/g]
Synthetic zeolite A	$(\text{Na}_{12})(\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}) \cdot 27\text{H}_2\text{O}$	[5.48 meq/g]
Synthetic zeolite X	$(\text{Na}_{86})(\text{Al}_{86}\text{Si}_{106}\text{O}_{384}) \cdot 264\text{H}_2\text{O}$	[4.73 meq/g]

Αφυδάτωση – Ενυδάτωση: Με βάση τη συμπεριφορά τους κατά την αφυδάτωση, οι ζεόλιθοι ταξινομούνται ως:

- Ζεόλιθοι, οι οποίοι δεν υφίστανται αισθητές δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσής τους και στους οποίους αυξανόμενης της θερμοκρασίας, η απώλεια βάρους είναι συνεχής και σταδιακή. Στην κατηγορία αυτή ανήκουν ο κλινοπτιλόλιθος, ο μορντενίτης, ο εριονίτης και ο χαμπαζίτης, και οι συνθετικές μορφές ζεόλιθων (ζεόλιθος-A και ζεόλιθος-X), οι οποίοι είναι χημικά σταθεροί μέχρι τους 700 °C ή τους 800 °C.
- Ζεόλιθοι, οι οποίοι υφίστανται μεγάλες δομικές αλλαγές κατά τη διάρκεια της αφυδάτωσης και στους οποίους η απώλεια βάρους είναι ασυνεχής κατά την αύξηση της θερμοκρασίας.

Ικανότητα κατάλυσης: Οι καταλυτικές ικανότητες των ζεόλιθων εξαρτώνται από το μέγεθος των επιφανειακών τους πόρων, όπως και από το μέγεθος των εσωτερικών τους κοιλοτήτων, όπου λαμβάνουν χώρα οι αντιδράσεις. Το μέγεθος των πόρων (άνοιγμα διαύλων) προσδιορίζει ποια μόρια είναι δυνατό να εισέλθουν στις κοιλοότητες και να υποστούν κατάλυση και ποια μόρια είναι δυνατό να εξέλθουν από τις κοιλοότητες ως προϊόν των καταλυτικών αντιδράσεων. Έχουμε, δηλαδή, επιλεκτικότητα στο μέγεθος των

εισερχόμενων μορίων, όπως επίσης και των εξερχόμενων προϊόντων μιας αντίδρασης. Σημαντική παράμετρος στην καταλυτική ικανότητα των ζεόλιθων είναι οι ομάδες OH, οι οποίες συνδέουν τα άτομα Si και Al σχηματίζοντας γέφυρες Si-OH-Al.

A.5.1.5. Χρήσεις

➤ Εμπορικές και οικιακές χρήσεις: Οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ευρέως ως κρεβάτια ανταλλαγής ιόντων σε οικιακές και εμπορικές χρήσεις για τον καθαρισμό και την αποσκλήρυνση του νερού και άλλων εφαρμογών. Στη χημεία, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται για το διαχωρισμό μορίων (μόνο μόρια ορισμένων μεγεθών και σχημάτων), ως παγίδες για τα μόρια έτσι ώστε να μπορεί να αναλυθούν. Οι ζεόλιθοι έχουν την δυνατότητα να ακριβή και συγκεκριμένο διαχωρισμό αερίων συμπεριλαμβάνοντας την απομάκρυνση H₂O, CO₂ και SO₂ από ρεύματα χαμηλής ποιότητας φυσικού αερίου. Άλλοι διαχωρισμοί περιλαμβάνουν ευγενή αέρια, δηλαδή N₂, O₂, φρέον και φορμαλδεΰδη. Ωστόσο, προς το παρόν, η πραγματική δυνατότητα για τη βελτίωση της διαχείρισης των αερίων αυτών κατά τον τρόπο αυτό παραμένει άγνωστη.

➤ Χρήσεις στην πυρηνική βιομηχανία: Οι ζεόλιθοι έχουν χρήσεις σε προηγμένες μεθόδους επεξεργασίας, όπου η μικρό-πορώδη ικανότητα τους να συλλαμβάνουν ορισμένα ιόντα ενώ άλλα να περάσουν ελεύθερα, επιτρέπουν πολλά προϊόντα σχάσης να απομακρύνονται αποτελεσματικά από πυρηνικά απόβλητα. Εξίσου σημαντικές είναι και οι ορυκτολογικές ιδιότητες των ζεόλιθων. Η αλουμινο-πυριτική τους κατασκευή είναι εξαιρετικά στερεή και ανθεκτική σε ακτινοβολία, ακόμα και σε πορώδη μορφή. Επιπλέον, από τη στιγμή που φορτώνονται με παγιδευμένα προϊόντα σχάσης, ο συνδυασμός ζεόλιθων και απόβλητων μπορεί να πιεστεί σε μία εξαιρετικά ανθεκτική κεραμική μορφή, κλείνοντας τους πόρους και παγιδεύοντας τα απόβλητα σε έναν στερεό όγκο πέτρας. Αυτό είναι ένας παράγοντας της μορφής των αποβλήτων που μειώνει σε μεγάλο βαθμό την επικινδυνότητα τους σε σύγκριση με τα συμβατικά συστήματα επεξεργασίας.

➤ Χρήσεις στην θέρμανση και στην ψύξη: Οι ζεόλιθοι μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως ηλιακοί συλλέκτες θερμότητας και για προσρόφηση ψύξεως. Σ' αυτές τις εφαρμογές, η υψηλή τους θερμότητα για προσρόφηση και η ικανότητα τους να αφυδατώνουν και να ενυδατώνουν καθώς διατηρούν τη δομική τους σταθερότητα αξιοποιείται. Αυτή η υγροσκοπική τους ιδιότητα συνδυάζεται με μία εξώθερμη αντίδραση κατά τη μετάβαση από ένα αφυδατωμένο σε ένυδρα κάνει του φυσικούς ζεόλιθους χρήσιμους για την συγκομιδή της θερμότητας των απόβλητων και της ηλιακής θερμικής ενέργειας.

➤ Χρήσεις σε απορρυπαντικά: Η μεγαλύτερη μεμονωμένη χρήση των ζεόλιθων είναι στη παγκόσμια αγορά των απορρυπαντικών. Αυτό ανήλθε σε 1,44 εκατ. μετρικούς τόνους ετησίως άνυδρου ζεόλιθου A το 1992.

Οι ζεόλιθοι, με τα πολλά λειτουργικά τους οφέλη, είναι σημαντικά συστατικά στη σύνθεση των απορρυπαντικών σήμερα. Οι ζεόλιθοι καταστούν δυνατή τη δημιουργία υψηλών επιδόσεων, χαμηλού κόστους και φιλικών προς το περιβάλλον απορρυπαντικά που είναι απαλλαγμένα από φωσφορικά άλατα.

Σε γενικές γραμμές, οι ζεόλιθοι κατέχουν μια σειρά από πλεονεκτήματα έναντι άλλων κατασκευαστών κατά τη διάρκεια παραγωγής των απορρυπαντικών. Για παράδειγμα, οι ζεόλιθοι παρουσιάζουν μια παραγωγή υψηλής σταθερότητας, ανεξάρτητα

από τη συγκεκριμένη διαδικασία που εφαρμόζεται (διέλαση, κοκκοποίηση). Οι ζεόλιθοι εμφανίζουν μια αδράνεια όταν εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες, μηχανικές επιδράσεις ή αλκαλικότητα. Μερική αποσύνθεση ή χημική μετατροπή, όπως μπορεί να συμβεί με τριφωσφορικό νάτριο ή με ειδικές στρώσεις πυριτίου ανάλογα με το σχεδιασμό της διαδικασίας, δεν έχουν αναφερθεί με ζεόλιθους. Το γεγονός αυτό καθιστά τους ζεόλιθους ιδιαίτερα εύκαμπτα υλικά για την παραγωγή των απορρυπαντικών.

Επιπλέον, οι ζεόλιθοι χρησιμοποιούνται ως ενισχυτικό ροής για τον χειρισμό της σκόνης. Ένα άλλο εξέχον χαρακτηριστικό των ζεόλιθων είναι η υψηλή τους προσροφητική τους ικανότητα για τα υγρά συστατικά, όπως τα επιφανειακά ενεργά αντιδραστήρια. Η ιδιότητα αυτή διευκόλυνε την ανάπτυξη των συμπαγών απορρυπαντικών πλούσια σε επιφανειακά ενεργά αντιδραστήρια τα οποία απορρυπαντικά έχουν μπει στην αγορά από τα τέλη της δεκαετίας του 1980. Στην Ευρώπη (1980) ,το μερίδιο αγοράς των συμπαγών σκονών αντιπροσώπευε περίπου το 30% της αξίας που αντιπροσωπεύει το 37% του συνολικού τμήματος των σκονών. Στις ΗΠΑ (1998), πάνω από το 90% των σκονών της αγοράς είχαν ήδη αντιπροσωπευθεί από τα συμπυκνωμένα απορρυπαντικά.

Τα συμπαγή απορρυπαντικά της πιο πρόσφατης γενιάς, ονομάζονται συχνά super συμπαγή απορρυπαντικά, χαρακτηρίζονται όχι μόνο από ιδιαίτερα χαμηλή δόση και επομένως υψηλή περιεκτικότητα σε επιφανειακά ενεργά αντιδραστήρια, αλλά επίσης και από την αύξηση των ολικών πυκνοτήτων σε περίπου 700 – 900 g/L. Για την επίτευξη αυτών των ολικών πυκνοτήτων, ειδικές τεχνολογίες όπως η διέλαση και η υγρή κοκκοποίηση απαιτούνται.

Ανεξάρτητα από τον τρόπο συμπίεσης, οι ζεόλιθοι έχουν αποδείξει ότι είναι ιδιαίτερα κατάλληλοι κατασκευαστές για την επίτευξη των επιθυμητών ολικών πυκνοτήτων και των ιδιοτήτων της σκόνης. Σήμερα τα συμπαγή και super συμπαγή απορρυπαντικά είναι κατά κύριο λόγο βασισμένα στο ζεόλιθο. Αυτό ισχύει και για τις ταμπλέτες ή δισκία που χρειάζονται ιδιαίτερα προσροφητικούς κατασκευαστές όπως είναι οι ζεόλιθοι. Τα δισκία αντιπροσωπεύουν την τελευταία εξέλιξη στα απορρυπαντικά πλυντηρίου. Μόνο ένα χρόνο μετά την έναρξη τους το 1998, έχουν ήδη αποκτήσει μερίδιο αγοράς της τάξεως του 8 % στη δυτική Ευρώπη, ενώ το 2000 έφτασαν το ποσοστό των 15 έως 20%.

Η προσροφητική ικανότητα των υγρών συστατικών αυξήθηκε σημαντικά για άλλη μια φορά, όταν οι νέοι ζεόλιθοι τύπου X, P και AX αναπτύχθηκαν. Σε ορισμένες περιπτώσεις η προσροφητική ικανότητα που αναπτύχθηκε με αυτούς τους νέους τύπους ζεόλιθου είναι περισσότερη από το διπλάσιο από αυτή που αναπτύχθηκε με τον ζεόλιθο A. Η μεγάλη ευελιξία των ζεόλιθων σε συνδυασμό με το οικονομικό πλεονέκτημα της πρώτης ύλης οδήγησαν για να γίνει ένα ελκυστικό υλικό.

Ιδιότητες των απορρυπαντικών με ζεόλιθους:

- ελαχιστοποίηση της καταστροφής των ινών μέσω σωματιδίων ειδικής μορφολογίας
- ελαχιστοποίηση της περίπληξης λόγω της βελτιστοποιημένης κατανομής του μεγέθους των σωματιδίων
- σταθερή καλή απόδοση κάτω από ένα ευρύ φάσμα συνθηκών
- υψηλή ικανότητα αποσκλήρυνσης του νερού
- υψηλή ικανότητα προσρόφησης των υγρών συστατικών
- υψηλή σταθερότητα κατά τη διάρκεια της επεξεργασίας
- αποτελεσματικό ενισχυτικό της ροής για το χειρισμό της σκόνης

➤ Χρήσεις των ζεολίθων στην Ιατρική: Ένας τύπος ζεολίθου που χρησιμοποιείται σε ιατρικούς τομείς είναι μια κρυσταλλική μορφή που περιλαμβάνει υψηλές ποσότητες του ορυκτού κλινοπτιλόλιθου. Είναι εξαιρετικά σκληρό, μικροπορώδες και έχει μια δομή που μοιάζει με κυψέλη που διαπερνάται από κοιλότητες και αγωγούς. Αυτά τα κανάλια είναι τα ανοίγματα στα οποία τα μέταλλα ή βαρέα μέταλλα μπορούν να συνδεθούν. Η δομική μονάδα του πυριτίου είναι ηλεκτρικά ουδέτερη, αλλά η δομική μονάδα του αλουμινίου φέρει αρνητικό φορτίο, δημιουργώντας τροφοδοτημένες θέσεις σε όλη την κρυσταλλική δομή.

Η διαδικασία εξισορρόπησης ,που εργάζεται για να διατηρήσει την ηλεκτρική ουδετερότητα στον κλινοπτιλόλιθο, προσελκύει θετικά μέταλλα όπως ασβέστιο, μαγνήσιο, κάλιο, νάτριο και σίδηρο. Αυτά τα κοινά θετικά ιόντα μπορούν εύκολα να εκτοπιστούν από τα βαρέα μέταλλα όπως το κάδμιο, τον υδράργυρο, το νικέλιο και το αρσενικό και αφαιρούνται από το σώμα.

Ο ζεόλιθος σε ιατρικές εφαρμογές:

- Σταματά την οξεία διάρροια από τροφικές δηλητηριάσεις
- Δεσμεύει τις μικτοξίνες σχηματίζοντας σταθερά σύμπλοκα
- Αυξάνει τα επίπεδα αντιοξειδωτικών στο σώμα
- Συνδέεται με τις ελεύθερες ρίζες στο σώμα
- Βοηθά στην αλκαλοποίηση του pH
- Σταματά την εξωτερική αιμορραγία
- Δεσμεύει ραδιενεργές ουσίες
- Σταματά τον πόνο των μυών από το γαλακτικό οξύ
- Μειώνει τις μυκητιάσεις των ποδιών
- Μειώνει τα επακόλουθα από τις κραιπάλες
- Μειώνει την νικοτίνη και την πίσσα στα φίλτρα των τσιγάρων

- Αδρανοποιεί το αποτέλεσμα των ιών ηπατίτιδας
- Σταθεροποιεί και ρυθμίζει το ανοσοποιητικό σύστημα
- Μειώνει τις παρενέργειες της χημειοθεραπείας/ακτινοβολίας
- Σε ορισμένες μορφές καρκίνου στον άνθρωπο (μελάνωμα, νεφρικά κύτταρα, πνεύμονες), οι ασθενείς μπορεί να εμφανίσουν παράταση της επιβίωσης, μείωση των όγκων ή ακόμα και πλήρη ύφεση

➤ Χρήσεις των ζεολιθών στη Γεωργία: Στη γεωργία, ο κλινοπτιλόλιθος (ένα είδος φυσικού ζεόλιθου) χρησιμοποιείται ως επεξεργαστής εδάφους. Παρέχει μια πηγή που απελευθερώνει αργά κάλιο. Εάν φορτωθεί προηγουμένως με αμμώνιο, ο ζεόλιθος μπορεί να εξυπηρετήσει μια παρόμοια λειτουργία της αργής απελευθέρωσης του αζώτου. Οι ζεόλιθοι μπορούν επίσης να λειτουργήσουν ως επιβραδυντές ύδατος, όπου θα απορροφήσουν πάνω από το 55% του βάρους τους σε νερό και θα το απελευθερώσουν αργά κάτω από την απαίτηση των φυτών. Αυτή η ιδιότητα μπορεί να εμποδίσει την αποσύνθεση της ρίζας και των μέτριων κύκλων ξηρασίας.

Ο ζεόλιθος είναι ένα ορυκτό που υπάρχει στην Ελλάδα σε μεγάλα αποθέματα εξαιρετικής ποιότητας και κάθε χρόνο χρησιμοποιούνται τουλάχιστον 20.000 τόνοι ζεόλιθου ως εδαφοβελτιωτικό για γεωργική χρήση.

Ο ζεόλιθος έχει χρησιμοποιηθεί στη γεωργία εδώ και δεκαετίες σε όλο τον κόσμο, αλλά μόλις πρόσφατα αναγνωρίστηκε στη Μαλαισία ως μια κερδοφόρα και υπεύθυνη προσθήκη σε πολλές γεωργικές πρακτικές . Οι γεωργοί στην Ιαπωνία έχουν χρησιμοποιήσει τον ζεόλιθο από το 1965 ως συμπλήρωμα διατροφής για τα ζώα και ως εδαφοβελτιωτικό για αμμώδη και φτωχά σε άργιλο εδάφη. Η Βουλγαρία ήταν το σπίτι του πρώτου τεχνητού εδάφους χρησιμοποιώντας ζεόλιθο στα τέλη τα δεκαετίας του 1970 και οι Ιταλοί χρησιμοποιούν ζεόλιθο για να εξοντώσουν τις ψείρες σε οπωροφόρα δέντρα.

Ο ζεόλιθος είναι ένα εκπληκτικό φυσικό ορυκτό λόγω της ικανότητας του να απορροφά, να κατέχει, να απελευθερώνει και να ανταλλάσσει διάφορες χημικές ουσίες, θρεπτικά συστατικά, τοξίνες και ιόντα ανάλογα με τις ανάγκες. Ο ζεόλιθος είναι ένα ορυκτό σαν μια άπειρη, τρισδιάστατη κηρήθρα , όπως τα κανάλια, που του επιτρέπει να χάνει και να κερδίζει νερό αναστρέψιμα. Ο ζεόλιθος είναι επίσης αρνητικά φορτισμένος από τη φύση που το κάνει να προσελκύει ορισμένα θετικά φορτισμένα ιόντα όπως οι θρεπτικές ουσίες, βαρέα μέταλλα και δυσσομίες σε μοριακό επίπεδο. Η υψηλή ικανότητα ανταλλαγής κατιόντων είναι ο λόγος που ο ζεόλιθος είναι ένα από τα καλύτερα γεωργικά εργαλεία που είναι διαθέσιμα στον κόσμο.

Zeolite is a natural super porous mineral.Ο ζεόλιθος είναι ένα φυσικά σούπερ-πορώδες υλικό. Μεταφέρει αρνητικό φορτίο εξισορροπημένο από ελεύθερα κινούμενα κατιόντα με θετικά φορτία, γεγονός που προσφέρει την ιδανική παγίδα για τα θετικά κατιόντα όπως το άζωτο πλούσιο σε αμμώνιο και κάλιο που απελευθερώνονται όταν απαιτείται από τα φυτά. Οι ζεόλιθοι έχουν έναν πολύ ανοιχτό σκελετό με ένα δίκτυο

πόρων δίνοντας τους μια μεγάλη περιοχή επιφάνειας για παγίδευση και ανταλλαγή πολύτιμων θρεπτικών ουσιών.

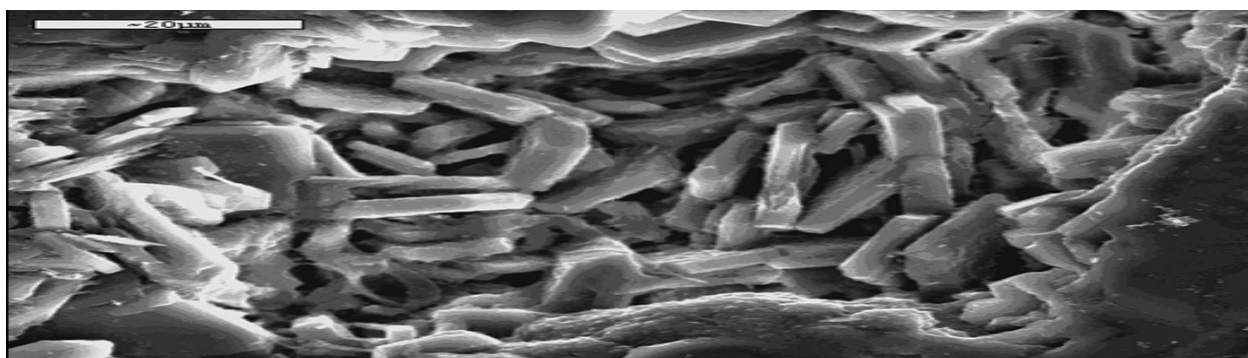
Με την τρέχουσα υψηλή τιμή των χημικών λιπασμάτων ο ζεόλιθος μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να επεκτείνει την επίδοση και την αποτελεσματικότητα των λιπασμάτων. Αναμειγνύοντας λίπασμα με ζεόλιθο μπορεί να παραχθεί ίδια σοδειά με λιγότερο εφοδιασμένη σε λίπασμα λόγω της μείωσης της εξαέρωσης και των ζημιών έκπλυσης. Είναι ιδιαίτερα κατάλληλο για banding υπό σταγόνες άρδευση φύτευση, όπου θα βοηθήσει τη διήθηση του νερού, τη διανομή και την συγκράτηση. Όταν η υδρολίπανση ασκείται, θα κατέχει ενεργά τα θρεπτικά συστατικά στη ζώνη της ρίζας. Ο ζεόλιθος μπορεί να κρατήσει τα θρεπτικά συστατικά στη ζώνη της ρίζας και να τα χρησιμοποιήσει όταν θα είναι αναγκαίο.

Ένα πρόσθετο όφελος των εφαρμογών των ζεόλιθων είναι ότι σε αντίθεση με άλλες τροπολογίες του εδάφους (γύψος και ασβέστης) δεν σπάει με την πάροδο του χρόνου αλλά παραμένει στο έδαφος συμβάλλοντας στην βελτίωση των θρεπτικών και στην συγκράτηση του νερού σε μόνιμη βάση. Με μεταγενέστερες εφαρμογές ο ζεόλιθος θα βελτιώσει περαιτέρω την ικανότητα του εδάφους να διατηρεί θρεπτικές ουσίες και να παράγει βελτιωμένες σοδειές. Επιπλέον, ο ζεόλιθος δεν είναι όξινος. Στην πραγματικότητα, ο ζεόλιθος είναι οριακά αλκαλικό και η χρήση του με τα λιπάσματα μπορεί να βοηθήσει στην ρύθμιση των επιπέδων pH του εδάφους μειώνοντας μειώνοντας την ανάγκη για εφαρμογές ασβέστη.

Ο ζεόλιθος μπορεί επίσης να βοηθήσει στην διήθηση του νερού και στη συγκράτηση του στο έδαφος λόγω των ιδιοτήτων του πορώδους του και της τριχοειδούς απορρόφησης που ασκεί. Ενεργώντας ως φυσικός παράγοντας διαβροχής, είναι μια εξαιρετικά τροπολογία για μη διαβρεγμένα εδάφη και για να βοηθήσει τη διανομή του νερού διαμέσου των εδαφών.

A.5.1.6. Ορυκτολογία και φυσικοχημικά χαρακτηριστικά του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου

Τυπικοί πλακώδεις κρύσταλλοι κλινοπτιλόλιθου, που χαρακτηρίζουν ιζηματογενείς σχηματισμούς, παρουσιάζονται στη μικροφωτογραφία (**Φωτογραφία 1**) του Σαρωτικού Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου, Scanning Electron Microscope (SEM).



Φωτογραφία 1. Μικροφωτογραφία SEM, κρύσταλλοι Ζεόλιθου (κλινοπτιλόλιθου).

Η ορυκτολογική σύσταση προσδιορίστηκε με τη μέθοδο της X-Ray Powder Diffraction (XRPD). Η περιεκτικότητα σε κλινοπτιλόλιθο είναι 89 wt.%, ενώ το σύνολο των μικρο-πορωδών ορυκτών είναι 92 wt.% (**Πίνακας 1**).

Ορυκτά	wt.%	Ορυκτά	wt.%
Ζεόλιθος (Κλινοπτιλόλιθος)	89	Σύνολο μικρο-πορωδών ορυκτών	92
Μαρμαρυγίας + αργιλικά ορυκτά	3		
Αστριοι	6	Σύνολο μη μικρο-πορωδών ορυκτών	8
Χαλαζίας	2		
Σύνολο	100	Σύνολο	100

Τα κύρια στοιχεία αναλύθηκαν με τη μέθοδο Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP-OES). Οι περιεκτικότητες των κύριων στοιχείων (Πίνακας 2) βρίσκονται σε πολύ καλή συμφωνία με την ορυκτολογική σύσταση.

	(wt.%)		(wt.%)		(wt.%)		(wt.%)
SiO ₂	68,62	Fe ₂ O ₃ tot	0,07	CaO	2,14	P ₂ O ₅	0,04
TiO ₂	0,02	MnO	0,02	Na ₂ O	1,13	L.O.I.	12,34
Al ₂ O ₃	11,80	MgO	0,75	K ₂ O	2,92	Σύν.	99,85

Πίνακας 2. Χημική σύσταση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου.

Οι μικροαναλύσεις που πραγματοποιήθηκαν με Scanning Electron Microscope with Energy Dispersion System (SEM-EDS), έδειξαν ότι πρόκειται για πλούσιο σε Ca και K κλινοπτιλόλιθο, με ανταλλάξιμα κατιόντα Ca, K, Mg και Na. Ο χημικός τύπος του κλινοπτιλόλιθου είναι: Ca_{1,5}K_{1,4}Mg_{0,6}Na_{0,5}Al_{6,2}Si_{29,8}O₇₂·20H₂O.

Ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος έχει την ικανότητα να δεσμεύει 74% Pb και 79% Ag. Ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος ρυθμίζει προς το ουδέτερο το pH των όξινων (pH 7.4, σε χρόνο 0.5 min) και αλκαλικών (pH 7.4 σε χρόνο 10 min) υδάτων.

Οι ζεόλιθοι είναι παρόντες σε διαφορετικούς πυροκλαστικούς βράχους σε πολλές τοποθεσίες στην Ελλάδα, και μεγάλα αποθέματα οικονομικού ενδιαφέροντος είναι παρόντα σε τρεις περιοχές: 1). την περιοχή του Έβρου από την επαρχία της Θράκης στο βόρειο – ανατολικό τμήμα της ελληνικής ηπειρωτικής χώρας, 2). τα νησιά Κίμωλος και Πολίεγος στο δυτικό Αιγαίο, 3). Το νησί της Σάμου στο ανατολικό Αιγαίο. Τα αποθέματα στη Θράκη είναι πλούσια σε heulandite και/ή κλινοπτιλόλιθο. Τα αποθέματα στην Κίμωλο και Πολίεγο είναι πλούσια σε μορντενίτη. Τα αποθέματα στη Σάμο είναι πλούσια σε κλινοπτιλόλιθο και/ή ανάκτιμο. Τα αποθέματα στη Θράκη πιστεύεται ότι έχουν σχηματιστεί σε ένα ανοιχτό υδρολογικό σύστημα με τη δράση του νερού της ατμόσφαιρας, και εκείνα από τα νησιά του δυτικού Αιγαίου με τον ίδιο τρόπο αλλά υπό συνθήκες υψηλής ροής θερμότητας, ενώ τα αποθέματα στη Σάμο σχηματίστηκαν σε αλμυρές – αλκαλικές λίμνες .

A.5.2. ΣΥΝΘΕΤΙΚΟΙ ΖΕΟΛΙΘΟΙ

Μόνο 6 από τα 63 είδη φυσικών ζεόλιθων συναντώνται συχνά σε με μεγάλες ποσότητες : κλινοπτιλόλιθος (clinoptilolite), φιλλιπσίτης (phillipsite), χαμπασίτης (chabazite), ανάλκιμο (analcime), μορντενίτης (mordenite), εριονίτης (erionite) και φερριερίτης (ferrierite). Επίσης καθένα από αυτά τα επτά έχει παραχθεί εργαστηριακά, αλλά μόνο ο μορντενίτης (mordenite) και ο φερριερίτης (ferrierite) έχουν παρασκευαστεί σε μεγάλες ποσότητες. Αξίζει να σημειωθεί ότι ο συνθετικός μορντενίτης έχει μεγάλους πόρους ενώ ο συνθετικός μορντενίτης έχει μικρούς πόρους.

Εκτός από τον μορντενίτη και τον φερριερίτη, οι κυριότεροι συνθετικοί ζεόλιθοι για εμπορική χρήση είναι τύπου A, τύπου X και Y (πλούσιοι σε αργίλιο και πυρίτιο αντίστοιχα) και τύπου B. Όλοι οι τύποι είναι ενώσεις αλουμινοπυριτικές ή καθαρές αναλογίες διοξειδίου του πυριτίου.

Πρόσφατα, νέα αλουμινοπυριτικά, συνθετικά μοριακά κόσκινα άρχισαν να διατίθενται στο εμπόριο. Αυτά περιλαμβάνουν αλουμινοφωσφορικά (οικογένειες της δομής $AlPO_4$), πυριτοαλουμινοφωσφορικά (SAPO οικογένεια, από τα αρχικά πυρίτιο Si, αργίλιο Al και φώσφορο P), διάφορα μέταλλα αντικαθίστανται από αλουμινοφωσφορικά (MeAPO οικογένεια, από τα αρχικά μέταλλο Me, αργίλιο Al και φώσφορο P) και άλλοι μικροπορώδη σκελετοί, όπως κρυσταλλικά πυριτοτιτανικά άλατα.

Οι περισσότερες συχνές εμπορικές εφαρμογές χρησιμοποιούν αλουμινοπυριτικούς ζεόλιθους ή τροποποιημένες μορφές τους. Χωρίς αμφιβολία, οι εμπορικές χρήσεις των ζεόλιθων και άλλων μοριακών κοσκίων θα συνεχίσουν ν' αυξάνονται.

A.5.2.1. Ανάπτυξη των συνθετικών ζεόλιθων

Το πρώτο ζεολιθικό ορυκτό περιγράφηκε στη Σουηδία από τον Baron Cronstedt το 1756. Τα κυριότερα σημεία στην ιστορία των μελετών προσρόφησης των ζεόλιθων εξετάστηκαν από τον Breck. Από το 1926, τα χαρακτηριστικά προσρόφησης του χαμπασίτη (chabazite) αποδόθηκαν σε μικροσκοπικούς πόρους ($<5 \text{ \AA}$ σε διάμετρο) που επιτρέπει μικρά μόρια να εισέλθουν αλλά αποκλείει μεγαλύτερα μόρια, ως εκ τούτου ο όρος «μοριακό κόσκινο».

Από το 1945, ο Barrer κατέταξε τα ορυκτά των ζεόλιθων σε τρεις τάξεις ανάλογα με το μέγεθος των προσροφήσιμων μορίων γρήγορα, αργά ή όχι αισθητά σε θερμοκρασία δωματίου ή παραπάνω. Ωστόσο, οι ζεόλιθοι δεν βρήκαν καμία σημαντική εμπορική χρήση μέχρι που οι συνθετικοί ζεόλιθοι ανακαλύφθηκαν και αναπτύχθηκαν. (μεγάλα αποθέματα των φυσικών ζεόλιθων δεν είχαν ανακαλυφθεί μέχρι τα τέλη της δεκαετίας του 1950). Κατά το 1948 ο Barrer συνέθεσε μικρές ποσότητες μορντενίτη (ένα είδος ζεόλιθου) σε υψηλές θερμοκρασίες και πιέσεις, γεγονός που προανήγγειλε την εποχή των συνθετικών ζεόλιθων.

Από το 1949 μέχρι τις αρχές της δεκαετίας του 1950, οι εμπορικοί ζεόλιθοι τύπου A, X και Y ανακαλύφθηκαν από τους Milton και Breck στην Tonawanda, New York και σε εργαστήρια της Linde Air Products Division of Union Carbide Corporation. Αυτοί οι ζεόλιθοι συντέθηκαν από άμεσα διαθέσιμες πρώτες ύλες σε πολύ χαμηλότερη

θερμοκρασία και πίεση από ότι είχε χρησιμοποιηθεί νωρίτερα. Πολλοί από τους νέους συνθετικούς ζεόλιθους είχαν μεγαλύτερο μέγεθος πόρων από ότι οι περισσότεροι από τους γνωστούς φυσικούς ζεόλιθους, επιτρέποντας εφαρμογές που περιλάμβαναν μεγαλύτερα μόρια. Επιπλέον, πολλοί είχαν μεγαλύτερο όγκο πόρων, με μεγαλύτερη χωρητικότητα.

Το 1953, οι ζεόλιθοι τύπου A έγιναν οι πρώτοι συνθετικοί ζεόλιθοι που κυκλοφόρησαν στο εμπόριο ως προσροφητικά για την απομάκρυνση προσμίξεων οξυγόνου από αργό σε εργοστάσιο της Union Carbide. Οι συνθετικοί ζεόλιθοι εισήχθησαν από την Union Carbide ως μια νέα κατηγορία των βιομηχανικών προσροφητικών το 1954 και ως καταλύτες υδρογονανθράκων το 1959. Οι καινούργιοι ζεόλιθοι και οι νέες χρήσεις εμφανίστηκαν σταθερά κατά τη δεκαετία του 1960. Μία έκρηξη των δομών και των συνθέσεων των νέων μοριακών κοσκίνων σημειώθηκε κατά τη δεκαετία του 1980 και 1990 από αργιλοπυριτικούς ζεόλιθους σε μικροπορώδη πυριτικές πολυμορφίες σε μικροπορώδη αργιλοφωσφορικές πολυμορφίες και μεταλλοπυριτικές συνθέσεις. Τα μοριακά κόσκινα σήμερα εξυπηρετούν την δύλιση του πετρελαίου και σε χημικές διαδικασίες βιομηχανιών ως επιλεκτικοί καταλύτες, προσροφητικά και εναλλάκτες ιόντων.

Πολλοί ζεόλιθοι μπορούν να συντεθούν με SiO₂ υψηλότερο ή χαμηλότερο από ότι στην φύση για τον ίδιο τύπο σκελετού. Υψηλότερο SiO₂ γενικά δίνει μεγαλύτερη υδροθερμική σταθερότητα, δυνατότερη όξινη καταλυτική δραστηριότητα και καλύτερη υδροφοβικότητα ως προσροφητικό. Αντίθετα, χαμηλότερο SiO₂ δίνει μεγαλύτερη ικανότητα ανταλλαγής ιόντων και καλύτερη προσρόφηση για πολικά μόρια. Ελέγχοντας τις διαδικασίες συνθέσεως βελτιστοποιείται ο ζεόλιθος για διάφορες εφαρμογές.

Πολλοί συνθετικοί ζεόλιθοι έχουν σκελετούς που δεν έχουν βρεθεί μεταξύ των φυσικών ζεόλιθων. Ο φυσικός ζεόλιθος faujasite έχει παρόμοιο σκελετό με τον συνθετικό ζεόλιθο τύπου Y αλλά είναι σπάνιος στη φύση.

Όταν οι φυσικές όσο και οι συνθετικές μορφές του ίδιου ζεόλιθου είναι διαθέσιμοι σε εμπορικές ποσότητες, η καθαρότητα της μεταβλητής φάσης του φυσικού ζεόλιθου και των χημικών προσμίξεων, που είναι δαπανηρές για να απομακρυνθούν, μπορεί να κάνουν τον συνθετικό ζεόλιθο πιο ελκυστικό για συγκεκριμένες εφαρμογές. Αντίθετα, όταν η ομοιομορφία και η καθαρότητα δεν είναι σημαντικές, το χαμηλό κόστος του φυσικού ζεόλιθου μπορεί να ευνοήσει τη χρήση του. Ως εκ τούτου, οι φυσικοί και οι συνθετικοί ζεόλιθοι σπάνια ανταγωνίζονται για τις ίδιες εφαρμογές.

A.5.2.2. Δομή και ιδιότητες των συνθετικών μοριακών κοσκίνων

Οι ζεόλιθοι έχουν το χημικό τύπο $M_{2/n}OAl_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$, όπου το κατιόν M έχει σθένος n, το x είναι 2 ή περισσότερο και το y είναι τα γραμμομόρια του νερού στα κενά. Τα Al και Si τετραεδρικά άτομα, ή T-άτομα, αποτελούν ένα τρισδιάστατο σκελετό των AlO₄ και SiO₄ τετράεδρα συνδεδεμένα μεταξύ τους με κοινά ιόντα οξυγόνου. Αν και τα SiO₄ τετράεδρα είναι ισορροπημένα ως προς το φορτίο, ένα AlO₄ τετράεδρο έχει αρνητικό φορτίο που αντισταθμίζεται από ένα θετικό φορτίο στο M.



Οι παραλλαγές περιλαμβάνουν υποκατάσταση Ge για Si στο σκελετό ή περιλαμβάνουν υποκατάσταση των Fe, Co, Mn, Zn, Ti ή Mg για Al. Στα αργίλλοφωσφορικά (AlPO_4), κάθε αρνητικά φορτισμένο AlO_4 τετράεδρο ισορροπείται από ένα θετικά φορτισμένο PO_4 . Ακόμα άλλες παραλλαγές περιλαμβάνουν πυριτοαργίλλοφωσφορικές δομές στις οποίες Si υποκαθιστούν P στο AlPO_4 σκελετό.

Οι εφαρμογές σε διαδικασίες διαχωρισμού και καθαρισμού χρησιμοποιούσαν συχνά την ικανότητα των ζεόλιθων και άλλων μοριακών κοσκίνων να αποκλείουν μόρια πολύ μεγάλα να εισέλθουν στους πόρους και επιτρέψουν μικρότερα μόρια. Ομοίως, η κατάλυση επωφελείται από το πλεονέκτημα των πόρων να επιτρέπουν την είσοδο σε μικρότερα μόρια των αντιδραστηρίων, την απελευθέρωση των μικρών μορίων των προϊόντων αντίδρασης ή τον περιορισμό του μεγέθους των μεταφερόμενων συγκροτημάτων στο εσωτερικό των μικροπόρων των ζεόλιθων.

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

http://www.geo.auth.gr/ege2004/articles/IM18_392.pdf

library.certh.gr/libfiles/PDF/KIKKINIDES-PT024-PP917-920.pdf

S. Kesraoui-Ouki, C. R. Cheesman, R. Pery, *Natural zeolite utilization in pollution control: A review of applications to metals' effluents*, Journal of Chemical Technology & Biotechnology 59, 121-126, 1994.

V.J. Inglezakis, M.D. Loizidou, H.P. Grigoropoulou, *Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} and Cu^{2+} on natural clinoptilolite*, Water Research 36, 2784-2792, 2002.

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

-

B.1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Ως γνωστόν, η προσρόφηση επάνω στα στερεά οδηγεί στη συσσώρευση των προσροφούμενων ουσιών επάνω στη στερεή επιφάνεια, απομακρύνοντάς τες, αποτελεσματικά, από τα υδατικά και αέρια ρεύματα. Πρόκειται για ένα σύνθετο φαινόμενο, επειδή και ο διαλύτης και η διαλυμένη ουσία ανταγωνίζονται για την στερεά επιφάνεια. Αυτή η διαδικασία έχει, επομένως, μια ιδιαίτερη σημασία στην απομάκρυνση των ρύπων. Ωστόσο, η προσρόφηση μπορεί να χρησιμοποιηθεί στη διεργασία μεγάλων ποσοτήτων νερού/αποβλήτων, μόνο εάν το προσροφητικό υλικό έχει υψηλή ικανότητα προσρόφησης και εκλεκτικότητα, είναι φθινό και έτοιμο για χρήση και *environmental-benign*. Πρόσφατα, το ενδιαφέρον των επιστημόνων έχει επικεντρωθεί στην ανάπτυξη χαμηλού κόστους προσροφητικών υλικών για εφαρμογές στην κατεργασία καθαρισμού των αποβλήτων. Φυσικά υλικά (π.χ. ζεόλιθοι) ή απόβλητα προερχόμενα από βιομηχανίες (π.χ. κόκκινη λάσπη, ιπτάμενη τέφρα, κ.α.) ή γεωργικές δραστηριότητες (π.χ. φτέρη δέντρων, ενεργός άνθρακας, κ.α.), *activities* μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως αποτελεσματικά προσροφητικά υλικά, δεδομένου ότι είναι άφθονα στη φύση, απαιτούν λίγη ή καθόλου επεξεργασία και μπορούν να διατεθούν *in a sustainable* εάν είναι αναγκαίο [Gupta et al., 2001; Kadirvelu και Namasivayam, 2003; Ho, 2003; Gupta και Ali, 2004]. Εν συντομία, η προσρόφηση μιας διαλυμένης ουσίας εξαρτάται από το μοριακό μέγεθος της και τις χημικές ιδιότητες, τις *textural* ιδιότητες του προσροφητικού υλικού και της χημείας της επιφάνειάς του. Τα προσροφητικά υλικά χαρακτηρίζονται, αρχικά, από τις ιδιότητες της επιφάνειάς τους, όπως η ειδική επιφάνεια και η πολικότητα. Μια μεγάλη ειδική επιφάνεια είναι προτιμότερη για την παροχή μεγάλης προσροφητικής ικανότητας, αλλά η δημιουργία μεγάλης εσωτερικής επιφάνειας σε περιορισμένο όγκο δίνει αναπόφευκτα μεγάλους αριθμούς από μικρού μεγέθους πόρους μεταξύ των επιφανειών προσρόφησης. Το μέγεθος των μικροπόρων καθορίζει την προσβασιμότητα των μορίων της προσροφούμενης ουσίας στην εσωτερική επιφάνεια προσρόφησης, ώστε η κατανομή του μεγέθους των πόρων των μικροπόρων είναι μία άλλη σημαντική ιδιότητα για τον χαρακτηρισμό της ικανότητας προσρόφησης των προσροφητικών υλικών. Ειδικά, υλικά όπως οι ζεόλιθοι και τα μοριακά κόσκινα από άνθρακες μπορούν ειδικά να κατασκευασθούν με ακριβείς κατανομές μεγέθους πόρων και ως εκ τούτου χρησιμοποιούνται για έναν συγκεκριμένο διαχωρισμό.

Οι φυσικοί ζεόλιθοι έχουν εντατικά μελετηθεί πρόσφατα λόγω της εφαρμογής τους στην αφαίρεση ιόντων βαρέων μετάλλων σε ίχνη από υδατικά διαλύματα αξιοποιώντας το φαινόμενο ανταλλαγής ιόντων. Οι διεργασίες ανταλλαγής ιόντων περιλαμβάνουν την αντικατάσταση ιόντων βαρέων μετάλλων από *benign counterions* με αποτέλεσμα να ισορροπείται το φορτίο της επιφάνειας από τον στερεό εναλλάκτη. Η ανταλλαγή ιόντων έχει εδραιωθεί ως μια μονάδα λειτουργίας και είναι ένα εξαιρετικά πολύτιμο συμπλήρωμα για άλλες διαδικασίες, όπως η διήθηση, η απόσταξη και η προσρόφηση [Inglezakis και Grigoropoulou, 2001].

Ο κλινοπιτλόλιθος είναι ένας φυσικός ζεόλιθος, άφθονος σε πολλές χώρες, περιλαμβάνοντας τη βόρεια Ελλάδα και τα νησιά του Αιγαίου. Ο κλινοπιτλόλιθος ανήκει

στην ομάδα Heulandite, με τρισδιάστατο σκελετό από πυρίτιο και τετράεδρα από αλουμίνιο και έχει τον τυπικό χημικό τύπο $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{30}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$.

Ο τύπος οξειδίου του ελληνικού κλινοπιλόλιθου διαπιστώθηκε ότι ήταν

$(\text{Na}_2\text{O}) 0.67(\text{CaO}) 0.11(\text{K}_2\text{O}) 0.25(\text{MgO}) 0.06(\text{Al}_2\text{O}_3) 10.29(\text{SiO}_2) 4.75(\text{H}_2\text{O})$ [Maliou et al., 1994].

Η ικανότητα ανταλλαγής του μετά τη διεργασία κυμαίνεται από 1.6 και 2.8 meq/g και η διάταξη της εκλεκτικότητας είναι $\text{Cs}^+ > \text{Rb}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Na}^+ > \text{Ca}^{2+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Al}^{3+} > \text{Mg}^{2+} > \text{Li}^+$. Έχει, επίσης, αναφερθεί ότι η τάξη της εκλεκτικότητας του τύπου του Na είναι $\text{Pb}^{2+} > \text{NH}_4^+ > \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+} > \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Hg}^{2+}$ [Blanchard et al., 1984].

Η προσρόφηση των σωματιδίων των ζεόλιθων είναι μια πολύπλοκη διαδικασία, λόγω της πορώδους δομής, των εσωτερικών και εξωτερικών φορτισμένων επιφανειών, της ορυκτολογικής ετερογένειας, της ύπαρξης κρυσταλλικών ακρών, σπασμένων δεσμών και άλλων ατελειών της επιφάνειας. Σύμφωνα με τις πειραματικές συνθήκες, η χημική αντίδραση η ίδια ή και της μεμβράνης και η διάχυση των πόρων είναι τα οριακά βήματα της διαδικασίας [Boyd et al., 1947; Turse et al., 1961; Haber-Pohlmeier και Pohlmeier, 1997].

Τα λύματα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη έχουν παραχθεί με τη μέθοδο Bayer στην ελληνική βιομηχανία Αλουμινίου και ως επί το πλείστον περιέχει ιόντα Na^+ και OH^- και κάποια άλλα στοιχεία σε ίχνη, δηλαδή, $\text{Fe}^{2+}/^{3+}$, Al^{3+} , Ca^{2+} , Si^{4+} , Cl^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , οργανική ύλη (κυρίως με τη μορφή $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$), κ.α. Το διάλυμα από αυτά τα λύματα δεν μπορεί να υποστεί περαιτέρω διεργασία με τη μέθοδο Bayer, επειδή τα περιεχόμενα ιόντα ασκούν παρεμποδιστική δράση. Ως εκ τούτου, είναι επιτακτική ανάγκη για την ανάπτυξη μεθοδολογίας απαλλαγής του διαλύματος αυτού από τα παρεμποδίζοντα ιόντα, ώστε να μπορέσει να επαναχρησιμοποιηθεί στο πλαίσιο της διαδικασίας Bayer ή να διατεθεί στη θάλασσα. Λόγω της περιβαλλοντικής σημασίας της χρήσης του φυσικού κλινοπιλόλιθου στην επεξεργασία των αποβλήτων, **ο στόχος της παρούσας μελέτης είναι να διερευνηθεί ο μηχανισμός της προσρόφησης του ολικού σιδήρου (με τη μορφή των Fe^{2+} και Fe^{3+} ιόντων) και του αλουμινίου που περιέχονται στο προαναφερόμενο απόβλητο διάλυμα, επάνω στον μη επεξεργασμένο προσροφητή ελληνικό φυσικό ζεόλιθο, καθώς και σε ένα δείγμα συνθετικού ζεολίθου (Baylith WE 894: ζεόλιθος τύπου 13X), και να προσδιοριστούν κινητικές παράμετροι, καθώς και παράμετροι ισορροπίας της διεργασίας της προσρόφησης, σε θερμοκρασία δωματίου και ατμοσφαιρική πίεση.** Για τη μέγιστη χρήση της χωρητικότητας του προσροφητικού υλικού, είναι απαραίτητο να διασφαλιστεί ένα επαρκώς μακρύς χρόνος επαφής. Έτσι, τα αποτελέσματα του χρόνου επαφής και της μάζας του προσροφητικού υλικού στο φαινόμενο της προσρόφησης έχουν διερευνηθεί. Με αυτό το στόχο κατά νου,

επτά απλοποιημένα μοντέλα κινητικής προσρόφησης, δηλαδή, **το μοντέλο πρώτης τάξης, δευτέρας τάξεως, ψευδοπρώτης τάξεως, ψευδοδευτέρας τάξεως, το μοντέλο Freundlich, το μοντέλο Elovich και το μοντέλο intraparticle diffusion**, δοκιμάστηκαν για την περιγραφή του μηχανισμού προσρόφησης και για τον προσδιορισμό των χαρακτηριστικών της διεργασίας προσρόφησης. Η συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και των προβλεπόμενων τιμών των μοντέλων εκφράστηκαν από τους συντελεστές συσχέτισης (r^2 – τιμές κοντά στο 1), καθώς και από τα σχετικά σφάλματα μεταξύ των θεωρητικών και των πειραματικών τιμών για τις παραμέτρους των μοντέλων. Ένα σχετικά μεγάλο r^2 υποδεικνύει ότι το μοντέλο περιγράφει επιτυχώς την κινητική της προσρόφησης των ιόντων επάνω στους ζεολίθους. **Οι παράμετροι των ισόθερμων προσρόφησης για τα μοντέλα Langmuir, Freundlich, Temkin και Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR) προσδιορίστηκαν, επίσης, από τα δεδομένα της προσρόφησης.** Για την αποτελεσματικότερη σύγκριση της εγκυρότητας των μοντέλων, τα συνολικά μέσα σφάλματα υπολογίστηκαν και συζητήθηκαν.

B.2. ΥΛΙΚΑ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Στην παρούσα Διπλωματική Εργασία ως στερεοί προσροφητές χρησιμοποιήθηκαν Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος και Συνθετικός Ζεόλιθος και απόβλητο διάλυμα της Ελληνικής Βιομηχανίας Αλουμινίου “ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΝ ΕΛΛΑΔΟΣ Α.Ε.”.

Ο ελληνικός φυσικός ζεόλιθος (HENZA, 87 % κλινοπιτιλόλιθος) χρησιμοποιήθηκε ως προσροφητικό υλικό για όλα τα πειράματα που έγιναν. Αυτό το ορυκτό συλλέχθηκε από ένα απόθεμα στο βόρειο τμήμα της Ελλάδας, ήταν στο έδαφος και στη συνέχεια κοσκινίστηκε σε διάφορα κλάσματα των οποίων τα δείγματα με κοκκομετρία σε μεγάλη ποικιλία από 0.6 έως 2.0 mm χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα μελέτη. Η χημική σύνθεση του υλικού έχει ήδη καθορισθεί και χαρακτηριστεί [Inglezakis et al., 2002] με αναλύσεις XRD και SED/EDS. Τα αποτελέσματα από αυτές τις αναλύσεις έδειξαν ότι η χημική σύνθεση, η θεωρητική ικανότητα ανταλλαγής και ο λόγος Si/Al, γενικά κυμαίνεται από 4.0 έως 5.5, είναι χαρακτηριστικοί για τον κλινοπιτιλόλιθο [Inglezakis et al., 2002; Loizidou et al., 1992; Kesraoui-Ouki et al., 1994].

Ο χρησιμοποιούμενος Συνθετικός Ζεόλιθος είναι τύπου 13X (Baylith WE 894, προμηθευθείς από την Bayer AG), σε μορφή πελλετών (beads), 2-3.5mm, με μέση διάμετρο πόρων 9Å και ειδική (κατά BET) επιφάνεια ίση με $365 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, σύμφωνα με τα δεδομένα του προμηθευτή.

Τα απόβλητα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα έρευνα εφοδιάστηκαν από την Ελληνική Βιομηχανία Αλουμινίου και η αρχική του μορφή ήταν ένα θολό, ασταθές διάλυμα που περιείχε κολλοειδή σωματίδια με ένα καφέ-κόκκινο χρώμα, κατά πάσα πιθανότητα ανήκαν σε $\text{Fe}(\text{OH})_3$; σε όλη τη διάρκεια το διάλυμα αφαιρούσε συνεχώς κρυστάλλους από $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Μια κατά προσέγγιση μέτρηση του pH του θολού διαλύματος είναι περίπου 11. Για να υπάρχει μια σαφής εικόνα ως προς τη σύνθεση των λυμάτων, το αρχικό δείγμα προεπεξεργάστηκε με πυκνό υδροχλωρικό οξύ (37%w/v), μέχρι το διάλυμα να γίνει διαυγές. Στη συνέχεια, αυτό το επεξεργασμένο διάλυμα χρησιμοποιήθηκε για το σύνολο της έρευνας που επακολούθησε.

Βραχυπρόθεσμα πειράματα κινητικής πραγματοποιήθηκαν σε αντιδραστήρα διαλείποντος έργου, όπου 500 ml από το οξιμισμένο διάλυμα αποβλήτων προστέθηκε πάνω από προζυγισμένο δείγμα (5-25g) του στερεού προσροφητή, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και το σύστημα τέθηκε σε συνεχή ανάδευση (400 rpm), με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Η θερμοκρασία και το pH καταγράφονταν συνεχώς. Όσον αφορά στη θερμοκρασία, σημαντικές μεταβολές δεν καταγράφηκαν, ενώ το pH σταδιακά αυξανόταν. Στο τέλος των πειραμάτων, δηλαδή μετά την πάροδο 2h, είχε ανέλθει στην τιμή 6.2. Η αρχική συγκέντρωση του ολικού περιεχόμενου σιδήρου στα οξιμισμένα διαλύματα βρέθηκε ίση με 1420 ppm, ενώ του αλουμινίου ίση με 908 ppm. Η διαδικασία δειγματοληψίας σε επιλεγμένα χρονικά διαστήματα (έως και 2 ώρες) ακολούθησε, με συνολικό όγκο δειγμάτων να μην υπερβαίνει το 0.5% του συνολικού όγκου του διαλύματος. Οι συγκεντρώσεις των ιόντων (σιδήρου και αλουμινίου) σε καθένα από αυτά τα δείγματα, καθώς και στο αρχικό απόβλητο διάλυμα μετρήθηκαν με Φασματομετρία Ατομικής Απορρόφησης (Atomic Absorption Spectrometry, AAS), χρησιμοποιώντας το Hach Lange United for Water Quality φασματόμετρο. Για το σκοπό

της αναπαραγωγής των αποτελεσμάτων, τα πειράματα έγιναν σε επαναλήψεις και τα αποτελέσματα είναι μέσοι όροι των πειραματικών δεδομένων.

B.3. ΜΕΤΡΗΣΕΙΣ-ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ-ΣΥΖΗΤΗΣΗ

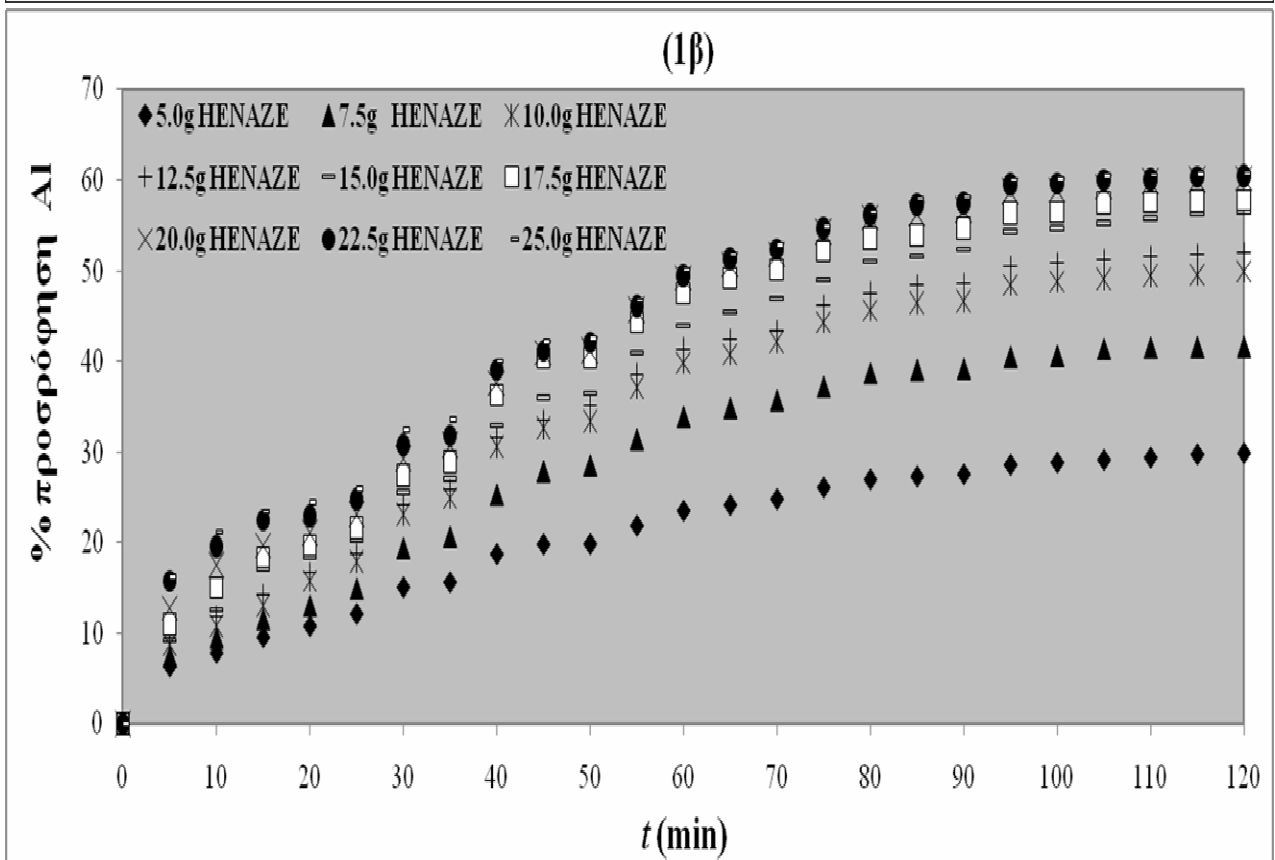
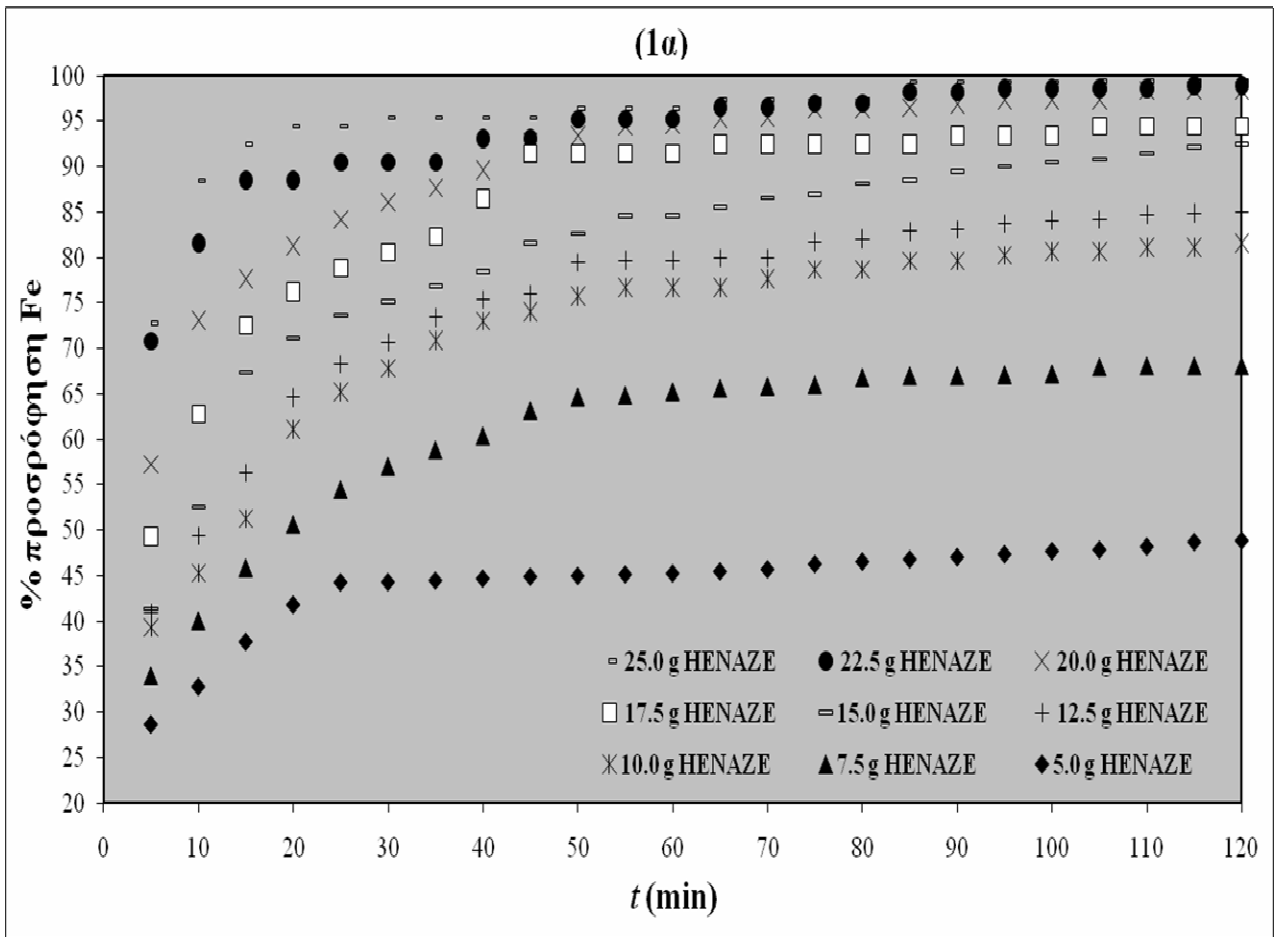
Η εκατοστιαία απόδοση της απομάκρυνσης εκάστου ιόντος (% προσρόφηση ή % απόδοση της απομάκρυνσης, % removal efficiency) υπολογίστηκε χρησιμοποιώντας την εξίσωση (1):

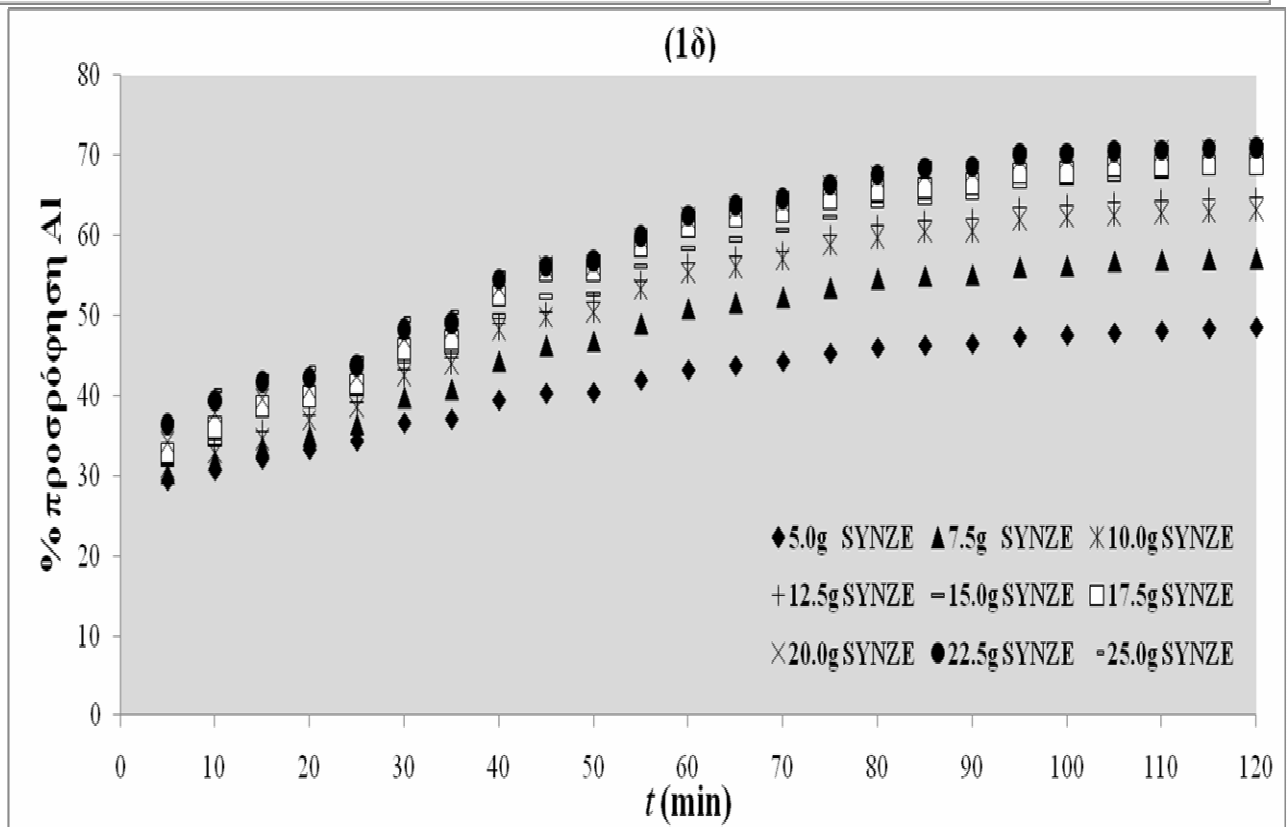
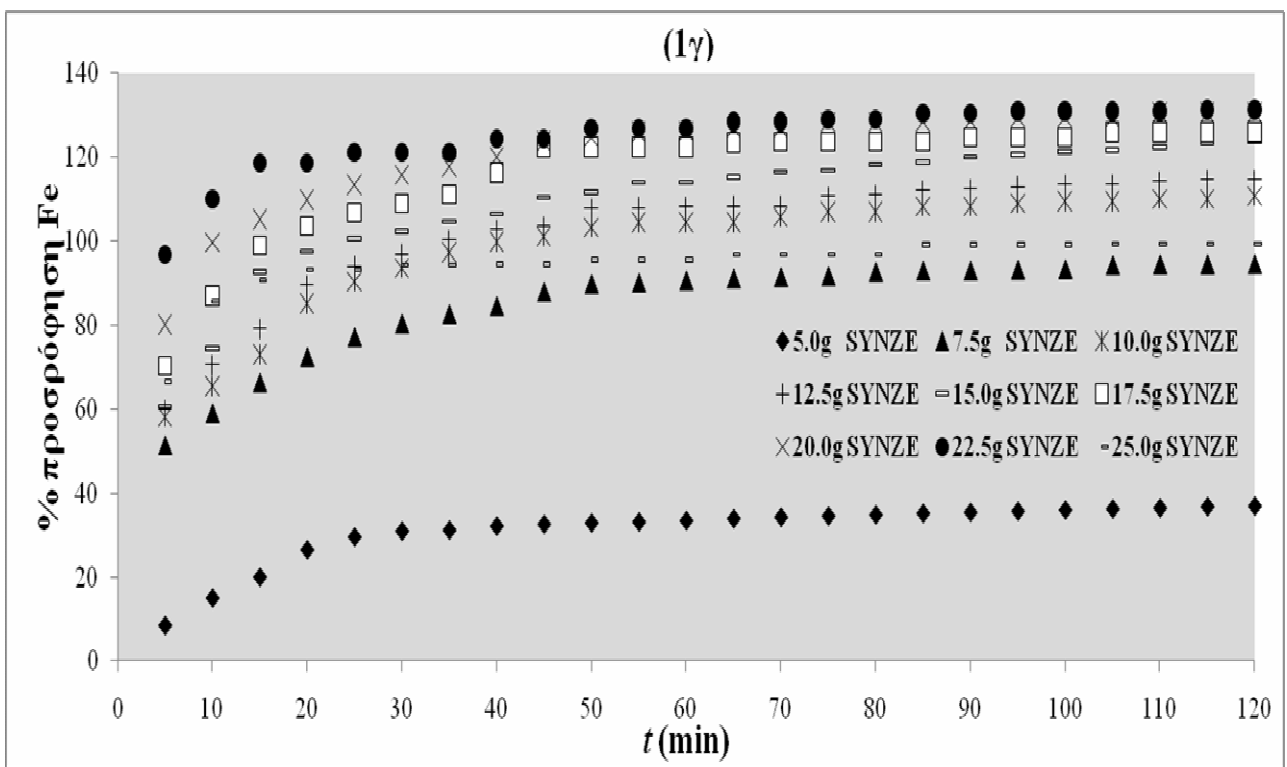
$$\% \text{ προσρόφηση} = [C_{i(i)} - C_{i(f)}] \cdot 100 / C_{i(i)} \quad (1)$$

όπου $C_{i(i)}$ και $C_{i(f)}$ είναι οι συγκεντρώσεις εκάστου ιόντος στο αρχικό και τελικό απόβλητο διάλυμα, αντίστοιχα.

B.3.1. Η ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΤΗΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Η προσρόφηση είναι μια διαδικασία εξαρτώμενη από το χρόνο και είναι πολύ σημαντική η γνώση του ρυθμού της διεργασίας για το σχεδιασμό και την αξιολόγηση του προσροφητικού υλικού όσον αφορά στην απομάκρυνση εκάστου συστατικού του αποβλήτου διαλύματος. Οι μελέτες των δυναμικών προσρόφησης αφορούν στον προσδιορισμό του ρυθμού προσρόφησης, ο οποίος καθορίζει τον χρόνο παραμονής της προσροφούμενης ουσίας στην διεπιφάνεια στερεού-διαλύματος. Τα αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων για τη μέτρηση της ποσοστιαίας αποδοτικότητας της απομάκρυνσης (% προσρόφηση) του σιδήρου και του αλουμινίου από το συγκεκριμένο διάλυμα αποβλήτων χρησιμοποιώντας Ζεόλιθο (Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο: HENAZE, ή Συνθετικό Ζεόλιθο τύπου 13X: SYNZE) ως προσροφητή, σε συνθήκες περιβάλλοντος (batch conditions), φαίνονται στο Σχήμα 1(α-δ), ως συνάρτηση της μάζας του ζεόλιθου και του χρόνου επαφής.





Σχήμα 1: % Απομάκρυνση του σιδήρου και του αλουμινίου από το απόβλητο διάλυμα, μέσω της προσρόφησης αυτών πάνω σε Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο (σχήματα α,β) και σε Συνθετικό Ζεόλιθο (σχήματα γ,δ), σε θερμοκρασία περιβάλλοντος: η επίδραση της δοσολογίας του ζεόλιθου και ο χρόνος επαφής.

Το χρονικό προφίλ της συνολικής πρόσληψης εκάστου ιόντος (% προσρόφιση Fe, Al) από τον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο και Συνθετικό Ζεόλιθο(Σχήμα 1) είναι μια ενιαία, ομαλή και συνεχής καμπύλη που οδηγεί σε κορεσμό, υποδεικνύοντας μια πιθανή πολυστρωματική κάλυψη εκάστου ιόντος στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Η

έκταση της προσρόφησης αυξάνει με τον χρόνο και με την χρησιμοποιούμενη μάζα του ζεολίθου [Ho et al., 1994; Ho et al., 1995; Ho και Ofomaja, 2006] και παραμένει σχεδόν σταθερή μετά από χρόνο επαφής περίπου 85 min για το σίδηρο και 95 min για το αλουμίνιο (δηλαδή, χρόνος ισορροπίας προσρόφησης εκάστου ιόντος) και βέλτιστη δοσολογία ζεολίθου (περίπου 20.0 g Ελληνικού Φυσικού Ζεολίθου) [Namasivayam και Ranganathan, 1995; Choy et al., 1999; Lin και Juang, 2002; Fadali et al., 2005].

Επιπλέον, τα αποτελέσματα δείχνουν ότι η προσρόφηση είναι μια ετερογενής διαδικασία με αρχικό ταχύ συντελεστή προσρόφησης και ακολουθείται ένας πιο αργός ρυθμός. Συγκεκριμένα, στα πρώτα 25-30 λεπτά, οι θέσεις προσρόφησης είναι διαθέσιμες και τα μεταλλο-κατιόντα αλληλεπιδρούν εύκολα με τις ενεργές θέσεις και ως εκ τούτου, ένα υψηλότερο ποσοστό προσρόφησης παρατηρείται. Αυτό το αρχικό γρήγορο στάδιο της προσρόφησης αντιστοιχεί σε ενδοσωματιδιακή διάχυση στους μικροπόρους της στερεάς επιφάνειας [Ho και McKay, 1998a]. Για να χρησιμοποιηθεί η μέγιστη χωρητικότητα του προσροφητικού υλικού, είναι αναγκαίο να εξασφαλισθεί ένας επαρκής χρόνος επαφής. Τότε η πυκνότητα εξαρτάται από τα εξής: το βαθμό διάχυσης της προσροφούμενης ουσίας διαμέσου της εξωτερικής υγρής στοιβάδας που περιβάλλει τα σωματίδια του προσροφητικού υλικού, το ρυθμό διάχυσης της προσροφούμενης ουσίας στο εσωτερικό των σωματιδίων και το ρυθμό της προσρόφησης στα ενεργά κέντρα του προσροφητή. Καθόσον ο ρυθμός του τρίτου σταδίου είναι συνήθως αρκετά υψηλός, ο συνολικός ρυθμός προσρόφησης πρακτικά καθορίζεται από τα δύο πρώτα βήματα. Ως εκ τούτου, τα πειραματικά αποτελέσματα των κινητικών πειραμάτων της προσρόφησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μελέτη του βραδύτερου σταδίου της διεργασίας, το οποίο καθορίζει και τον συνολικό μηχανισμό της προσρόφησης [Weber, 1967].

Σε αυτή τη βάση, τα πειραματικά δεδομένα προσρόφησης τα εξαρτώμενα από το χρόνο χρησιμοποιήθηκαν για την μοντελοποίηση της κινητικής. Πολλές προσπάθειες έγιναν για να διατυπωθεί μια γενική έκφραση που να περιγράφει την κινητική της προσρόφησης στις στερεές επιφάνειες για τα υγρή-στερεή φάση συστήματα προσρόφησης. Οι εξισώσεις των μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν στην περίπτωση αυτή για τα πειραματικά δεδομένα είναι τα εξής:

- Η εξίσωση του *απλού* κινητικού μοντέλου *πρώτης* τάξεως
- Η εξίσωση του *απλού* κινητικού μοντέλου *δευτέρας* τάξεως
- Η εξίσωση κινητικής *ψευδο-πρώτης* τάξεως (ή εξίσωση Lagergren)
- Η εξίσωση κινητικής *ψευδο-δευτέρας* τάξεως
- Η εξίσωση κινητικής του μοντέλου του Elovich
- Η εξίσωση κινητικής του μοντέλου της ενδοσωματιδιακής διάχυσης (the intraparticle-diffusion model)
- Η εξίσωση κινητικής του τροποποιημένου μοντέλου του Freundlich

Η συσχέτιση μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των τιμών των προβλεπόμενων μοντέλων εκφράστηκαν από τους συντελεστές συσχέτισης (εγγύτητα τιμών r^2 στο 1). Μια σχετικά υψηλή τιμή του r^2 υποδεικνύει ότι το μοντέλο περιγράφει επιτυχώς την κινητική προσρόφησης εκάστου ιόντος στον Ζεόλιθο. Ωστόσο, στην πλειονότητα των μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν, οι παρατηρούμενες ασυνέχειες στις κλίσεις των αντιστοίχων γραφημάτων που σχεδιάστηκαν για τις γραμμικοποιημένες μορφές των εξισώσεων που τα περιγράφουν (spread spots στα Σχήματα. 2-4,7,9,11) είχαν ως αποτέλεσμα χαμηλότερους συντελεστές συσχέτισης και χαμηλότερες προσδιορισθείσες τιμές για τις διάφορες παραμέτρους των μοντέλων που χρησιμοποιήθηκαν, κάτι που έχει αναφερθεί στη βιβλιογραφία για παρόμοια συστήματα [Wambu et al., 2009]. Οι εκτιμώμενες παράμετροι όλων των μοντέλων κινητικής που χρησιμοποιήθηκαν συνοψίζονται στον Πίνακα 1(α-δ):

ΠΙΝΑΚΑΣ 1(α)										
Παράμετροι κινητικών μοντέλων για την προσρόφηση των ιόντων σιδήρου πάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο, για διάφορες ποσότητες του στερεού προσροφητή, στους 298.2 K.										
Κινητικό μοντέλο		$m_{\text{HFAZZ}} \text{ (g)}$								
		5.0 g	7.5 g	10.0 g	12.5 g	15.0 g	17.5 g	20.0 g	22.5 g	25.0 g
κινητική απλής 1 ^{ης} -τάξεως	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.00270	0.00650	0.0115	0.0119	0.0169	0.0192	0.0282	0.0294	0.0329
	$C_{\text{sat}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	951	829	759	697	682	521	517	385	288
	$\%E_r[C_{\text{sat}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}]$	-33.1	-41.6	-46.6	-50.9	-52.0	-63.3	-63.6	-72.9	-79.7
	r^2	0.5064	0.7036	0.8075	0.8101	0.9016	0.8131	0.9313	0.9163	0.8602
κινητική απλής 2 ^{ης} -τάξεως	$k_2 \text{ (L mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$3 \cdot 10^{-6}$	10^{-5}	$2 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$7 \cdot 10^{-5}$	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1.1 \cdot 10^{-3}$
	$C_{\text{sat}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}$	909	833	714	769	1250	769	244	128	49.0
	$\%E_r[C_{\text{sat}} \text{ (mg L}^{-1}\text{)}]$	-36.0	-41.3	-49.7	-45.8	-12.0	-45.8	-82.8	-91.0	-96.6
	r^2	0.5873	0.8101	0.7962	0.9503	0.9901	0.9472	0.9025	0.8897	0.7882
κινητική ψευδο- 1 ^{ης} -τάξεως	$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.127	0.0635	0.0818	0.0436	0.0436	0.0437	0.0488	0.0425	0.0672
	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	50.5	26.8	50.6	32.1	26.9	17.2	16.0	9.08	12.6
	$\%E_r[q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}]$	-20.1	-1.87	-6.03	-33.6	-36.9	-55.1	-53.8	-70.8	-55.3
	r^2	0.9365	0.943	0.9774	0.9584	0.9453	0.9208	0.9811	0.918	0.7038
κινητική ψευδο- 2 ^{ης} -τάξεως	$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0.00250	0.00180	0.00190	0.00237	0.00250	0.00444	0.00565	0.0101	0.0177
	$h \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	13.3	8.82	7.44	6.36	5.40	7.22	7.47	10.4	14.5
	$t_{1/2} \text{ (min)}$	5.47	7.93	8.41	8.15	8.62	5.58	4.87	3.09	1.97
	$q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	73.0	69.9	62.5	51.8	46.5	40.3	36.4	32.0	28.6
	$\%E_r[q_e \text{ (mg g}^{-1}\text{)}]$	15.3	8.78	16.1	7.43	8.93	5.24	5.22	2.69	1.50
	r^2	0.9988	0.9995	0.9995	0.9997	0.9994	0.9995	0.9998	0.9998	0.9998
τροποποιημένο κινητικό μοντέλο του Freundlich	n	6.68	4.60	4.41	4.59	4.56	5.61	6.92	11.4	14.9
	$k \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0.0251	0.0174	0.0148	0.0128	0.0113	0.0122	0.0128	0.0148	0.0147
	r^2	0.8851	0.9365	0.9253	0.9337	0.9184	0.8951	0.9156	0.9092	0.7489
κινητικό μοντέλο του Elovich	$\alpha \text{ (mg g}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	326	47.1	36.2	35.1	31.6	72.2	196	10378	341465
	$\beta \text{ (g mg}^{-1}\text{)}$	0.117	0.0918	0.100	0.125	0.140	0.184	0.240	0.414	0.592
	r^2	0.9186	0.9617	0.9548	0.9663	0.9681	0.9321	0.9524	0.9356	0.7866
κινητικό μοντέλο ενδο-σωματιδιακής διάχυσης	$C_M \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	31.2	23.0	19.8	17.0	15.2	15.9	15.8	16.8	16.4
	$k_M \text{ (min}^{-1}\text{)}$	4.23	4.58	4.12	3.37	3.01	2.47	2.10	1.61	1.35
	r^2	0.6847	0.8006	0.8061	0.8014	0.8033	0.7252	0.683	0.5517	0.4712

ΠΝΑΚΑΣ 1(β)

Παράμετροι κινητικών μοντέλων για την προσρόφιση των ιόντων αλουμινίου πάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο, για διάφορες ποσότητες του στερεού τροσροφητή, στους 298.2 K.

Κινητικό μοντέλο		m _{HENAJE} (g)								
		5.0 g	7.5 g	10.0 g	12.5 g	15.0 g	17.5 g	20.0 g	22.5 g	25.0 g
κινητική απλής 1 ^{ης} τάξεως	k_1 (min ⁻¹)	0.00280	0.00460	0.00590	0.00630	0.00710	0.00730	0.00780	0.00770	0.00760
	$C_{1/0}$ (mg L ⁻¹)	848	839	833	831	832	810	803	786	774
	%E _r [C _{1/0}] (mg L ⁻¹)	-6.66	-7.61	-8.25	-8.49	-8.34	-10.8	-11.6	-13.4	-14.7
	r ²	0.9393	0.9387	0.9508	0.9557	0.9670	0.9467	0.9532	0.9518	0.9498
κινητική απλής 2 ^{ης} τάξεως	k_2 (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	1·10 ⁻³	7·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	2·10 ⁻³	2·10 ⁻³	2·10 ⁻³
	$C_{2/0}$ (mg L ⁻¹)	833	833	833	833	909	833	833	833	833
	%E _r [C _{2/0}] (mg L ⁻¹)	-8.22	-8.22	-8.22	-8.22	-0.12	-8.22	-8.22	-8.22	-8.22
	r ²	0.9566	0.9589	0.9508	0.9770	0.9859	0.9726	0.9772	0.9759	0.9757
κινητική ψευδο- 1 ^{ης} τάξεως	k_3 (min ⁻¹)	0.0378	0.0388	0.0448	0.0100	0.00820	0.00650	0.00560	0.00460	0.00390
	q_0 (mg g ⁻¹)	43.4	38.7	42.5	25.8	25.9	25.4	25.4	25.3	25.3
	%E _r [q ₀] (mg g ⁻¹)	+53.3	+49.7	+85.4	+55.3	+51.2	+67.7	+84.9	+105(!)	+127(!)
	r ²	0.9137	0.9342	0.8621	0.9719	0.9718	0.9438	0.9433	0.9365	0.9288
κινητική ψευδο- 2 ^{ης} τάξεως	k_4 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.000445	0.000349	0.000376	0.000472	0.000518	0.000756	0.000932	0.00130	0.00163
	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	0.786	0.632	0.548	0.463	0.411	0.410	0.391	0.391	0.379
	$t_{1/2}$ (min)	36.0	67.3	69.6	67.7	68.5	56.8	52.4	44.4	40.3
	q_0 (mg g ⁻¹)	42.0	42.6	38.2	31.3	28.2	23.3	20.5	17.4	15.3
	%E _r [q ₀] (mg g ⁻¹)	+48.3	+64.4	+66.5	+64.2	+64.4	+54.1	+49.1	+41.0	+36.8
	r ²	0.9702	0.9413	0.9443	0.9492	0.9543	0.9517	0.9530	0.9576	0.9661
οσοποιημένο κινητικό ιοντέλο του Freundlich	n	1.79	1.60	1.58	1.60	1.60	1.71	1.81	2.02	2.10
	k (min ⁻¹)	0.00235	0.00163	0.00138	0.00119	0.00106	0.00114	0.00119	0.00137	0.00136
	r ²	0.9867	0.9760	0.9767	0.9805	0.9864	0.9764	0.9754	0.9702	0.9747
κινητικό ιοντέλο του Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	1.87	1.56	1.36	1.14	1.02	0.981	0.932	0.934	0.902
	β (g mg ⁻¹)	0.115	0.117	0.132	0.160	0.179	0.207	0.234	0.276	0.312
	r ²	0.9501	0.9404	0.9429	0.9430	0.9434	0.9419	0.9379	0.9319	0.9383
κινητικό οντέλο ενδο- αμοιβατικής διάχυσης	C_{1d} (mg g ⁻¹)	-1.05	-1.96	-1.83	-1.46	-1.35	-0.735	-0.463	0.0069	0.220
	k_{1d} (min ⁻¹)	2.88	2.76	2.45	2.03	1.82	1.58	1.41	1.22	1.09
	r ²	0.9879	0.9739	0.9757	0.9779	0.9814	0.9735	0.9771	0.9789	0.9805

ΠΙΝΑΚΑΣ 1(γ)

Παράμετροι κινητικών μοντέλων για την προσρόφιση των ιόντων σιδήρου πάνω σε Συνθετικό Ζεόλιθο, για διάφορες ποσότητες του στερεού προσροφητή, στους 298.2 Κ.

Κινητικό μοντέλο		m _{ΣΥΝΤΕ} (g)								
		5.0 g	7.5 g	10.0 g	12.5 g	15.0 g	17.5 g	20.0 g	22.5 g	25.0 g
κινητική απλής 1 ^{ης} -τάξεως	k_1 (min ⁻¹)	0.0024	0.0061	0.0101	0.0116	0.0165	0.0188	0.0278	0.0290	0.0325
	C_{100} (mg L ⁻¹)	1156	988	794	831	813	621	616	459	344
	%E ₁ (C ₁₀₀) (mg L ⁻¹)	-18.6	-30.4	-44.1	-41.5	-42.7	-56.3	-56.6	-67.6	-75.8
	r ²	0.6255	0.7566	0.8109	0.8399	0.9223	0.8290	0.9429	0.9299	0.8709
κινητική απλής 2 ^{ης} -τάξεως	k_2 (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	2·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁴	2·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	5·10 ⁻⁴	8·10 ⁻⁴	3·10 ⁻⁴	4·10 ⁻⁴	9·10 ⁻⁴
	C_{100} (mg L ⁻¹)	1111	1000	909	909	820	879	<0(!)	<0(!)	<0(!)
	%E ₂ (C ₁₀₀) (mg L ⁻¹)	-21.8	-29.6	-36.0	-36.0	-42.3	-38.1	<<0	<<0	<<0
	r ²	0.6663	0.8315	0.9234	0.9548	0.9710	0.9474	0.9020	0.8893	0.788
κινητική ψευδο- 1 ^{ης} -τάξεως	k_3 (min ⁻¹)	0.0362	0.0370	0.0392	0.0378	0.0347	0.0326	0.0339	0.0406	0.0329
	q_1 (mg g ⁻¹)	33.1	38.3	31.8	31.8	28.4	14.5	13.7	11.2	5.19
	%E ₃ (q ₁) (mg g ⁻¹)	-35.9	-34.2	-41.9	-41.9	-32.9	-61.6	-60.5	-64.1	-81.6
	r ²	0.8915	0.9429	0.9046	0.883	0.9161	0.7698	0.8043	0.7174	0.3932
κινητική ψευδο- 2 ^{ης} -τάξεως	k_4 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.00160	0.00135	0.00151	0.00192	0.00206	0.00383	0.00476	0.00942	0.0165
	h (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	5.17	5.61	5.46	4.89	4.38	6.13	6.67	9.55	13.5
	$t_{1/2}$ (min)	11.1	11.5	11.0	10.3	10.5	6.52	5.61	3.33	15.8
	%E ₄ (q ₁) (mg g ⁻¹)	+10.1	+10.8	+9.93	+13.9	+8.69	+5.82	+8.25	+2.40	+1.61
	r ²	0.9927	0.9940	0.9944	0.9957	0.9953	0.9977	0.9987	0.9993	0.9996
οποιοδήποτε κινητικό μοντέλο του Freundlich	n	2.72	2.87	2.99	3.19	3.23	4.15	5.27	8.98	11.7
	k (min ⁻¹)	0.00720	0.00876	0.00874	0.00804	0.00745	0.00917	0.0105	0.0132	0.0136
	r ²	0.8242	0.9137	0.9077	0.9138	0.8900	0.8772	0.9006	0.9007	0.7383
κινητικό μοντέλο του Elovich	α (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	10.8	11.4	12.8	11.4	11.2	21.9	48.9	1106	18098
	β (g mg ⁻¹)	0.0858	0.0747	0.0817	0.102	0.114	0.150	0.195	0.337	0.481
	r ²	0.9172	0.9617	0.9548	0.9663	0.9681	0.9321	0.9524	0.9356	0.7866
κινητικό μοντέλο ενδο- αμοιβαϊκής διάχυσης	C_M (mg g ⁻¹)	12.5	13.0	12.9	11.8	11.0	13.0	13.7	15.6	15.6
	k_d (min ⁻¹)	4.19	4.84	4.47	3.67	3.31	2.71	2.28	1.72	1.42
	r ²	0.8237	0.8738	0.8654	0.8642	0.8631	0.7865	0.7509	0.6121	0.5140

ΠΙΝΑΚΑΣ 1(δ)

Παράμετροι κινητικών μοντέλων για την προσρόφιση των ιόντων αλουμινίου πάνω σε Συνθετικό Ζεόλιθο, για διάφορες ποσότητες του στερεού προσροφητή, στους 298.2 Κ.

Κινητικό μοντέλο		m _{ΣΥΝΔΕ} (g)								
		5.0 g	7.5 g	10.0 g	12.5 g	15.0 g	17.5 g	20.0 g	22.5 g	25.0 g
κινητική απλής 1 ^{ης} τάξεως	k_1 (min ⁻¹)	0.0033	0.0051	0.0064	0.0068	0.0076	0.0079	0.0083	0.0082	0.0081
	C_{10} (mg L ⁻¹)	668	661	656	654	656	638	632	619	610
	%E ₁ [C ₁₀] (mg L ⁻¹)	-26.5	-27.2	-27.7	-28.0	-27.7	-29.8	-30.3	-31.8	-32.8
	r ²	0.7427	0.8433	0.8848	0.8947	0.9164	0.8971	0.9055	0.8988	0.8935
κινητική απλής 2 ^{ης} τάξεως	k_2 (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	6·10 ⁻⁴	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	1·10 ⁻³	2·10 ⁻³	2·10 ⁻³	2·10 ⁻³	2·10 ⁻³	2·10 ⁻³
	C_{10} (mg L ⁻¹)	667	667	667	667	714	667	667	667	667
	%E ₂ [C ₁₀] (mg L ⁻¹)	-26.6	-26.6	-26.6	-26.6	-21.3	-26.6	-26.6	-26.6	-26.6
	r ²	0.8307	0.9154	0.9503	0.9582	0.974	0.9606	0.9672	0.9642	0.9629
κινητική ψευδο- 1 ^{ης} τάξεως	k_1 (min ⁻¹)	0.0414	0.0403	0.0460	0.0459	0.0429	0.0409	0.0450	0.0508	0.0434
	q_e (mg g ⁻¹)	37.3	32.3	34.9	29.1	24.1	18.3	18.9	19.8	13.7
	%E ₁ [q _e] (mg g ⁻¹)	-14.4	-5.91	+22.8	+24.9	+18.5	+2.71	+18.8	+39.0	+6.20
	r ²	0.8937	0.9441	0.8748	0.8642	0.8841	0.9393	0.9036	0.8131	0.8918
κινητική ψευδο- 2 ^{ης} τάξεως	k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	0.021	0.00167	0.00174	0.00206	0.00219	0.00273	0.00305	0.00369	0.00433
	h (ng g ⁻¹ m min ⁻¹)	4.18	2.53	1.87	1.50	1.23	1.16	1.03	0.978	0.924
	$t_{1/2}$ (min)	11.4	15.4	17.5	18.0	19.3	17.8	17.8	16.6	15.8
	q_e (mg g ⁻¹)	47.6	38.9	32.8	27.0	23.7	20.6	18.4	16.3	14.6
	%E ₂ [q _e] (mg g ⁻¹)	+9.42	+13.2	+15.3	+15.6	+16.4	+15.8	+15.6	+14.4	+13.6
	r ²	0.9952	0.9927	0.9912	0.9905	0.9886	0.9906	0.9899	0.9902	0.9913
οποιοδήποτε κινητικό ιοντέλο του Freundlich	n	5.34	4.07	3.68	3.64	3.31	3.59	3.66	3.93	4.05
	k (min ⁻¹)	0.00198	0.00120	0.00881	0.00710	0.00589	0.00535	0.00490	0.00476	0.00446
	r ²	0.9674	0.9585	0.9624	0.9646	0.9621	0.9621	0.9598	0.9539	0.9610
κινητικό ιοντέλο του Elovich	α (ng g ⁻¹ m min ⁻¹)	41.6	11.8	7.17	5.66	4.44	4.22	3.94	4.29	4.29
	β (g mg ⁻¹)	0.152	0.155	0.175	0.211	0.236	0.274	0.310	0.365	0.413
	r ²	0.9501	0.9404	0.9429	0.9430	0.9434	0.9419	0.9379	0.9319	0.9383
κινητικό μοντέλο ενδο-σφαίρας διάχυσης	C_{10} (mg g ⁻¹)	19.0	9.43	6.59	5.11	3.87	3.58	3.20	3.24	3.32
	k_{10} (min ⁻¹)	2.55	2.67	2.32	1.91	1.73	1.53	1.37	1.18	1.02
	r ²	0.9865	0.9811	0.9829	0.9848	0.9871	0.9698	0.9796	0.9830	0.9830

B.3.1.1: Τα απλά κινητικά μοντέλα της προσρόφησης

B.3.1.1.1.: Η εξίσωση κινητικής απλής πρώτης τάξεως

Το μοντέλο αυτό προϋποθέτει ότι ο ρυθμός της προσρόφησης επηρεάζεται από τη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο απόβλητο διάλυμα και τον αριθμό των ελεύθερων θέσεων για προσρόφηση στην επιφάνεια του στερεού προσροφητή [Sciban and Klasnja, 2003]. Τότε, η κινητική της προσρόφησης μπορεί να περιγραφεί από μια απλή πρώτη τάξεως εξίσωση, όπου η συγκέντρωση σιδήρου στο διάλυμα είναι μια εκθετική συνάρτηση του χρόνου t , σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση (2):

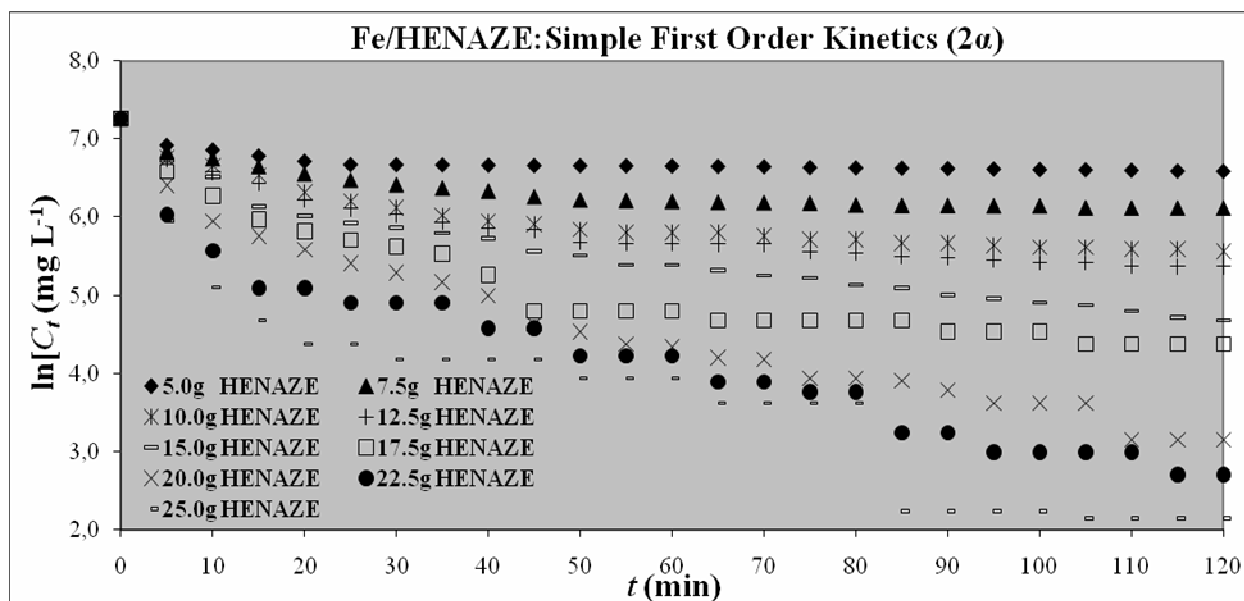
$$C_t = C_0 \cdot \exp(-k_1 t) \quad (2)$$

Η εξίσωση (2) μπορεί να αναδιαμορφωθεί για να αποκτήσει τη γραμμική μορφή της εξίσωσης (3):

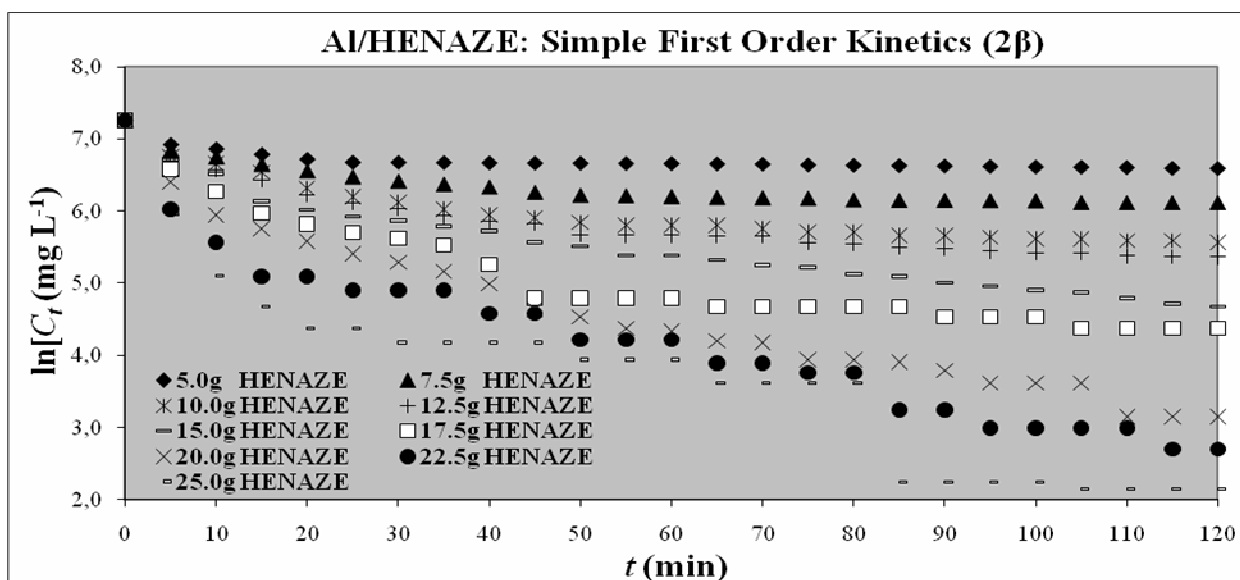
$$\ln C_t = \ln C_0 + (-k_1) \cdot t \quad (3)$$

όπου C_t και C_0 είναι οι συγκεντρώσεις του σιδήρου στο διάλυμα σε χρόνο t και αρχικά, αντίστοιχα, και οι δύο εκφρασμένες σε mg/L και k_1 είναι η σταθερά της εξίσωσης πρώτης τάξεως εκφρασμένη σε min^{-1} .

Τα πειραματικά αποτελέσματα έδειξαν (Σχήμα 2 α-δ και Πίνακας 1 α-δ) ότι τα διαγράμματα του $\ln C_t$ συναρτήσεως του t για τις διάφορες μάζες προσροφητικού υλικού παρέκκλιναν σημαντικά από τη θεωρητική γραμμικότητα, προκειμένου για την προσρόφηση του σιδήρου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. Αυτό καθορίζεται από τις τιμές των συντελεστών συσχέτισης που βρέθηκαν (r^2 – τιμές μεταξύ 0.5064 και 0.9313) και τα υπέρμετρα υψηλά αρνητικά σχετικά σφάλματα για την αρχική συγκέντρωση του σιδήρου στο απόβλητο διάλυμα που υπολογίζεται με αυτό το μοντέλο. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές της σταθεράς k_1 , που βρέθηκαν εδώ, παρουσιάζουν μια αυξανόμενη τάση από τις χαμηλότερες στις υψηλότερες μάζες του προσροφητικού υλικού. Το γεγονός αυτό θα μπορούσε, πιθανώς, να σημαίνει ότι όσο μικρότερη είναι η δοσολογία του προσροφητικού υλικού τόσο πιο έντονη είναι η επίδραση της αντίστασης στη μεταφορά της μάζας στο διάλυμα στο ρυθμό της διεργασίας της προσρόφησης. Επιπλέον, επειδή η αρχική συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας αποτελεί σημαντική κινητήρια δύναμη για να ξεπεραστούν οι αντιστάσεις στη μεταφορά μάζας προς την κατεύθυνση της μεταφοράς των ιόντων από το υδατικό διάλυμα στη στερεά φάση [Fungaro and Graciano, 2007], το γεγονός ότι η αρχική συγκέντρωση του σιδήρου στο διάλυμα αποβλήτων της παρούσας έρευνας ($C_0 = 1420 \text{ mg/L}$) είναι πολύ υψηλή, επικυρώνει τις σχεδόν αμελητέες αντιστάσεις στο φαινόμενο μεταφοράς μάζας στο διάλυμα.

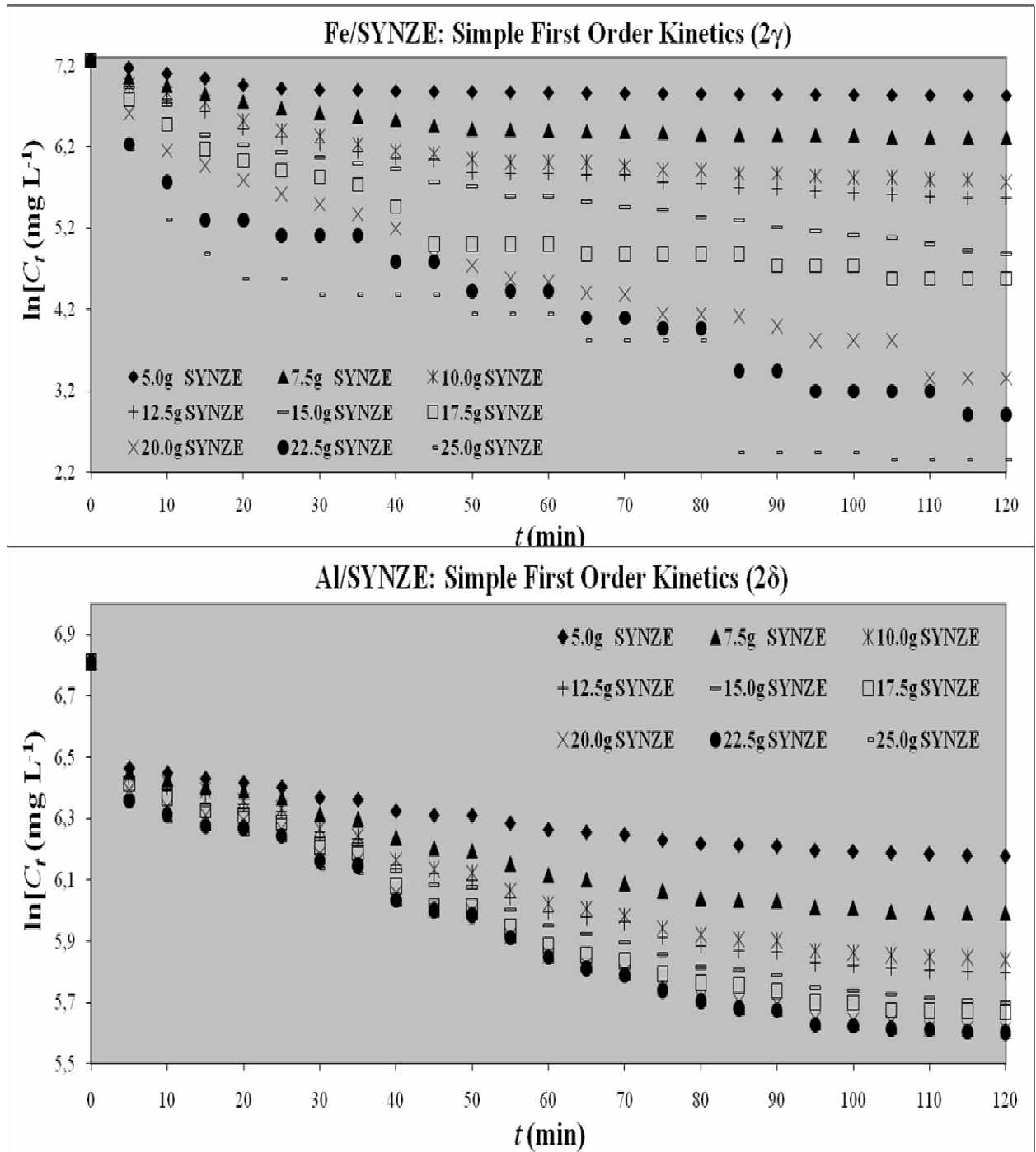


Αντίθετα, στην περίπτωση της προσρόφησης του αλουμινίου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο, η εφαρμογή του απλού κινητικού μοντέλου πρώτης τάξεως στα πειραματικά δεδομένα δίνει καλή γραμμικότητα (υψηλές τιμές r^2) και χαμηλά σχετικά σφάλματα για την αρχική συγκέντρωση του αλουμινίου στο απόβλητο διάλυμα που υπολογίζεται με αυτό το μοντέλο.



Στην περίπτωση του συστήματος προσρόφησης Fe/SYNZE, το απλό κινητικό μοντέλο πρώτης τάξεως απορρίπτεται διότι, όπως καταδεικνύεται και στον Πίνακα 1(γ), προκύπτει κακή συσχέτιση (χαμηλές τιμές r^2) και υψηλά σχετικά σφάλματα ως προς την αρχική συγκέντρωση του μεταλλοϊόντος στο απόβλητο διάλυμα. Τα αντίθετα, ακριβώς,

ισχύουν για το σύστημα Al/SYNZE, όπως καταφαίνεται στον Πίνακα 1(δ) και το Σχήμα 2(δ).



Σχήμα 2: Η κινητική απλής πρώτης τάξεως για την προσρόφιση του σιδήρου και του αλουμινίου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο (α,β) και στον Συνθετικό Ζεόλιθο (γ,δ).

B.3.1.1.2.: Η εξίσωση κινητικής απλής δευτέρας τάξεως

Η κινητική της προσρόφησης μπορεί επίσης να περιγραφεί από μια απλή δευτέρας τάξεως εξίσωση, όπου η συγκέντρωση σιδήρου στο διάλυμα είναι μια εκθετική συνάρτηση του χρόνου t , σύμφωνα με την ακόλουθη εξίσωση (2):

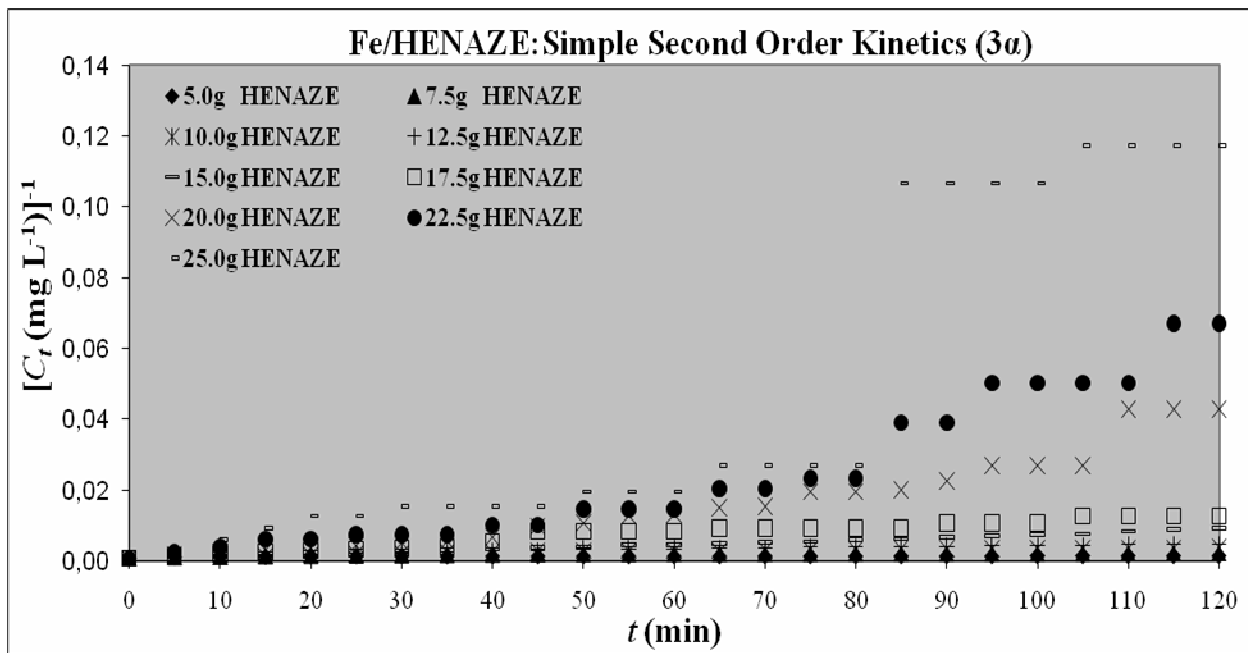
$$C_t = C_0 / (1 + k_2 t) \quad (4)$$

Η εξίσωση (4) μπορεί να αναδιαμορφωθεί για να αποκτήσει τη γραμμική μορφή της εξίσωσης (5):

$$(1/C_t) = (1/C_0) + k_2 t \quad (5)$$

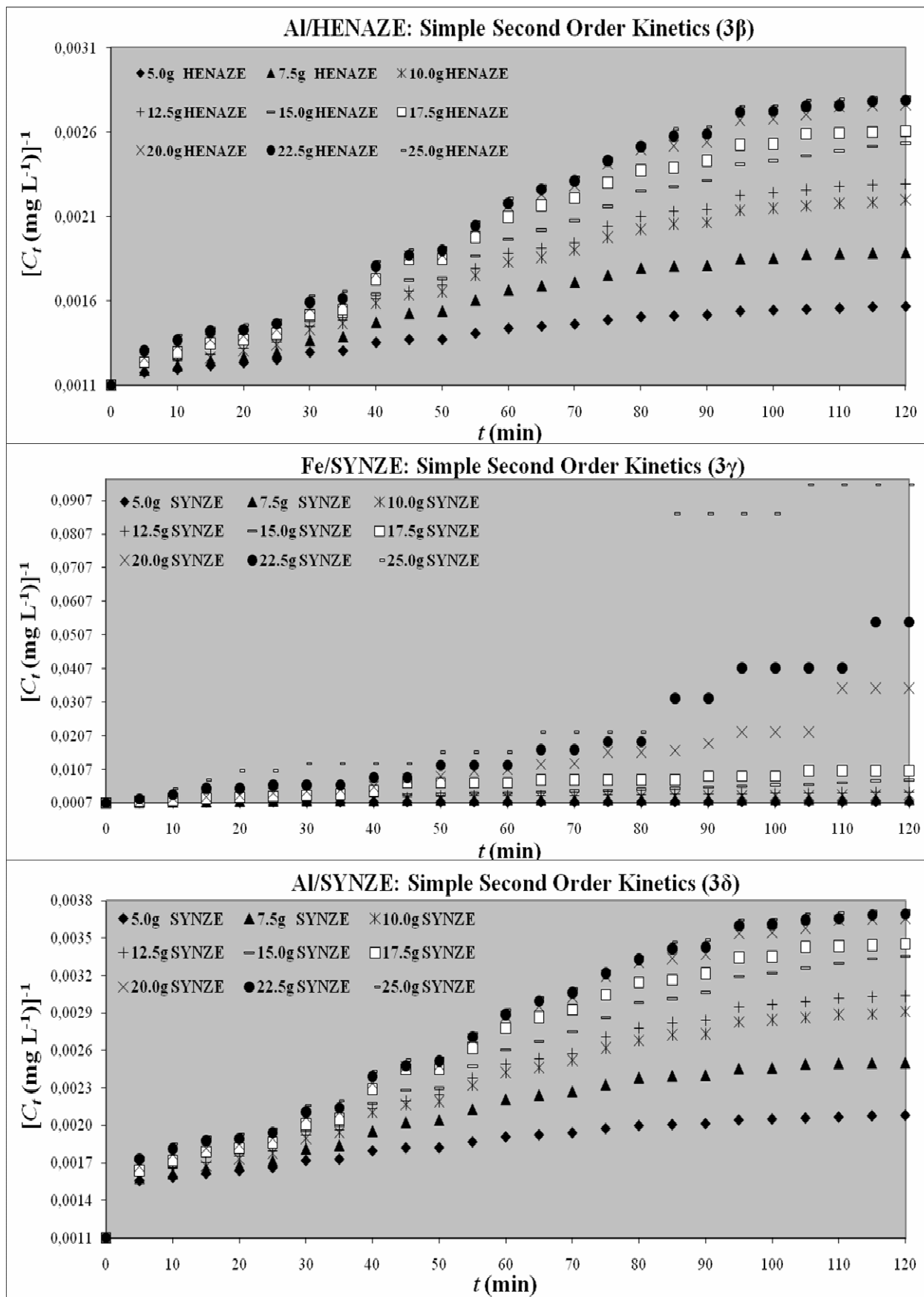
όπου C_t και C_0 είναι οι συγκεντρώσεις του σιδήρου στο διάλυμα σε χρόνο t και αρχικά, αντίστοιχα, και οι δύο εκφρασμένες σε mg/L και k_2 είναι η σταθερά της εξίσωσης δευτέρας τάξεως εκφρασμένη σε min^{-1} .

Η σύγκριση των αποτελεσμάτων (Σχήμα 3 α-δ και Πίνακας 1 α-δ), που αφορούν τόσο στις τιμές των συντελεστών συσχέτισης που βρέθηκαν (r^2 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.5873 και 0.9901) καθώς και τα υπερβολικά υψηλά αρνητικά σχετικά σφάλματα για την αρχική συγκέντρωση του σιδήρου στο απόβλητο διάλυμα που υπολογίστηκε με αυτό το μοντέλο, δείχνει ότι αποτυγχάνει το απλό κινητικό μοντέλο δευτέρας τάξεως να περιγράψει την διαδικασία προσρόφησης, όπως και στην προηγούμενη περίπτωση. Αναλογικά με την περίπτωση του απλού μοντέλου πρώτης τάξεως οι τιμές της σταθεράς k_2 , που βρέθηκαν εδώ, παρουσιάζουν αύξηση από τις χαμηλότερες προς τις υψηλότερες δοσολογίες του προσροφητικού υλικού, επικυρώνοντας την υπόθεση ότι το φαινόμενο μεταφοράς μάζας στο διάλυμα γίνεται περισσότερο σημαντικό ως το καθορίζον την ταχύτητα της διεργασίας στάδιο, ενώ η δοσολογία του προσροφητικού υλικού μειώνεται.



Αντίθετα, στην περίπτωση της προσρόφησης του αλουμινίου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο, η εφαρμογή του απλού κινητικού μοντέλου δευτέρας τάξεως στα πειραματικά δεδομένα δίνει καλή γραμμικότητα (υψηλές τιμές r^2) και χαμηλά σχετικά σφάλματα για την αρχική συγκέντρωση του αλουμινίου στο απόβλητο διάλυμα που υπολογίζεται με αυτό το μοντέλο.

Στην περίπτωση της προσρόφησης στον Συνθετικό Ζεόλιθο (SYNZE), η προσρόφηση του σιδήρου δεν ακολουθεί κινητική απλής δευτέρας τάξεως για παρόμοιους λόγους όπως και στην περίπτωση του Ελληνικού Φυσικού Ζεόλιθου (HENAZE), ενώ προκειμένου για την προσρόφηση του αλουμινίου στον SYNZE φαίνεται ότι απλή κινητική δευτέρας τάξεως προσδιορίζει τον ρυθμό της διεργασίας προσρόφησης (πολύ καλή συσχέτιση– υψηλές τιμές r^2 και χαμηλά σχετικά σφάλματα) .



Σχήμα 3: Η κινητική απλής δευτέρας τάξεως για την προσρόφηση του σιδήρου και του αλουμινίου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο (α,β) και στο Συνθετικό Ζεόλιθο (γ,δ).

Μια πιθανή εξήγηση για την παρατηρούμενη αδυναμία και των δύο απλών μοντέλων κινητικής να περιγράψουν την προσρόφηση του σιδήρου επάνω στον Ελληνικό φυσικό Ζεόλιθο θα μπορούσε να είναι η υπόθεση του Spark, ο οποίος πρότεινε ότι «τα απλά μοντέλα κινητικής, όπως οι εξισώσεις πρώτης και δευτέρας τάξεως, δεν ισχύουν για τα συστήματα προσρόφησης με στερεές επιφάνειες που είναι σπάνια ομοιογενείς», όπως ο Ελληνικός Φυσικός Ζεόλιθος, «επειδή η επίδραση των φαινομένων μεταφοράς και οι χημικές αντιδράσεις είναι συχνά πειραματικά αναπόσπαστα», [Sparks, 1989]. Αυτή η τάση επίσης ερευνήθηκε από τον Hossain το 1995, ο οποίος μελέτησε την προσρόφηση του εξασθενούς χρωμίου επάνω σε φύλλα μαύρου τσαγιού. Άλλη ερμηνεία για την μη εφαρμογή των παραπάνω απλών μοντέλων κινητικής θα μπορούσε να είναι η ύπαρξη της ανάδευσης σε όλη την πειραματική διαδικασία, η οποία εξαλείφει κάθε είδους αντιστάσεις στα φαινόμενα μεταφοράς μάζας από την κύρια μάζα του διαλύματος στην εξωτερική επιφάνεια των σωματιδίων του προσροφητικού υλικού. Ως αποτέλεσμα, η μεταφορά μάζας στο ογκώδες του διαλύματος γίνεται γρήγορα και σίγουρα δεν είναι το στάδιο προσδιορισμού της ταχύτητας της διεργασίας προσρόφησης [Arivoli et al., 2009].

B.3.1.2: Τα ψευδο-μοντέλα κινητικής της προσρόφησης

Για να διακρίνεται μια εξίσωση κινητικής που βασίζεται στην χωρητικότητα της προσρόφησης από αυτή που βασίζεται στη συγκέντρωση του διαλύματος, η πρώτη τάξεως εξίσωση του Lagergren έχει ονομαστεί εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξεως [Ho and McKay, 1998b] και η δευτέρας τάξεως εξίσωση του Ho έχει ονομαστεί εξίσωση ψευδο-δευτέρας τάξεως [Ho και McKay, 1998c; Ho και McKay, 1999; Ho και McKay, 2000; Ho et al., 2004].

Και στα δύο μοντέλα προσρόφησης, δηλαδή τα μοντέλα των εξισώσεων ψευδο-πρώτης τάξεως και ψευδο-δευτέρας τάξεως, όλα τα στάδια της προσρόφησης όπως η εξωτερική διάχυση, η εσωτερική διάχυση και η προσρόφηση συνυπολογίζονται μαζί και το ποσοστό της συνολικής προσρόφησης είναι ανάλογο είτε με την κινητήρια δύναμη (όπως στην εξίσωση ψευδο-πρώτης τάξεως) είτε με το τετράγωνο της κινητήριας δύναμης (όπως στην εξίσωση ψευδο-δευτέρας τάξεως).

Η ποσότητα των μετάλλων που έχουν απορροφηθεί από τον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο (mg σιδήρου ανά γραμμάριο ζεόλιθου) υπολογίστηκε από τη μείωση της συγκέντρωσης των μετάλλων στο απόβλητο διάλυμα, λαμβάνοντας υπόψη τον όγκο του διαλύματος και τη μάζα του ζεολίθου που χρησιμοποιούνται, σύμφωνα με τη σχέση:

$$q_t = (C_0 - C_t) V/m_s \quad (6)$$

όπου:

q_t : είναι η προσροφημένη συγκέντρωση του σιδήρου στον HENAZE, εκφρασμένη σε mg/g

C_t και C_0 : είναι οι συγκεντρώσεις του σιδήρου στο διάλυμα σε χρόνο t και αρχικά, αντίστοιχα, και οι δύο εκφρασμένες σε mg/L

V : είναι ο όγκος του διαλύματος των αποβλήτων, εκφρασμένος σε L

m_s : είναι η μάζα του HENAZE, εκφρασμένη σε g

B.3.1.2.1.: Η εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξεως (ή εξίσωση Lagergren)

Η εξίσωση κινητικής ψευδο-πρώτης τάξεως ή εξίσωση Lagergren εκφράζεται γενικά ως εξής:

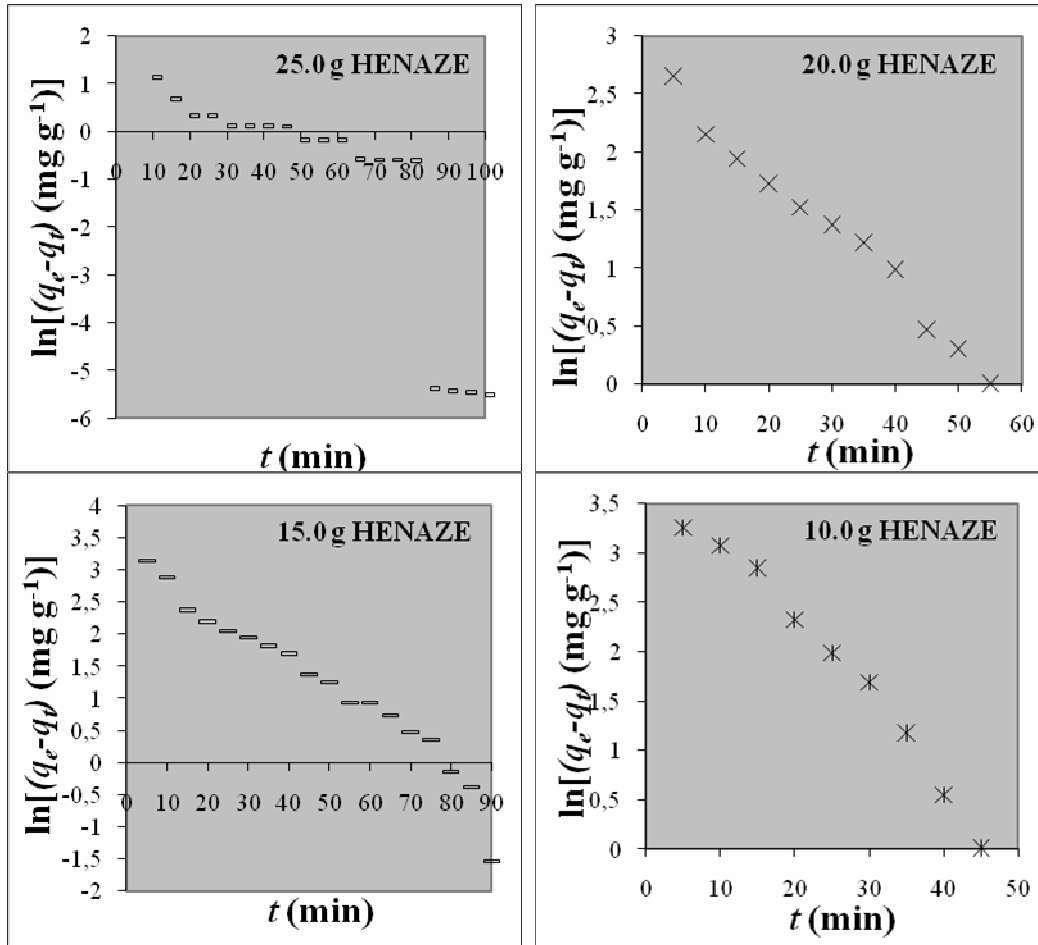
$$dq_t / dt = k_1 (q_e - q_t) \quad (7)$$

όπου q_e και q_t είναι οι χωρητικότητες προσρόφησης (εκφρασμένες σε mg/g) στην κατάσταση ισορροπίας και τη χρονική στιγμή t (εκφρασμένη σε min) αντίστοιχα, και k_1 είναι η σταθερά της ψευδο-πρώτης τάξεως προσρόφησης, εκφρασμένη σε min^{-1} . Μετά την ολοκλήρωση και την εφαρμογή των οριακών συνθηκών: $q = 0$ σε $t = 0$ και $q = q_t$ σε $t \neq 0$, έχουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

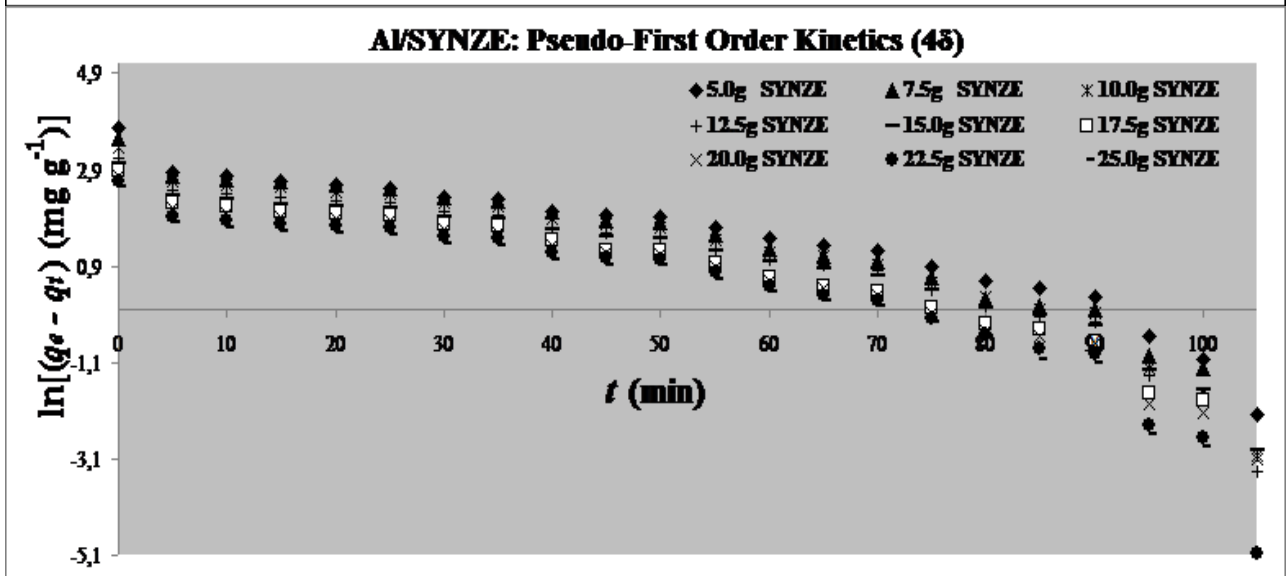
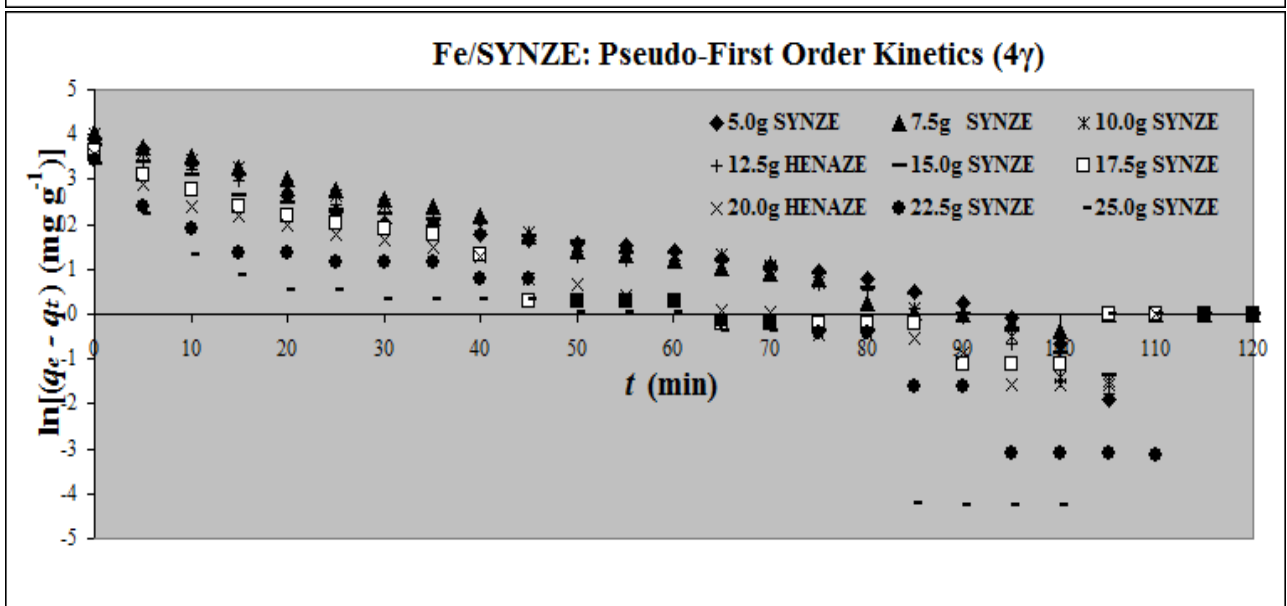
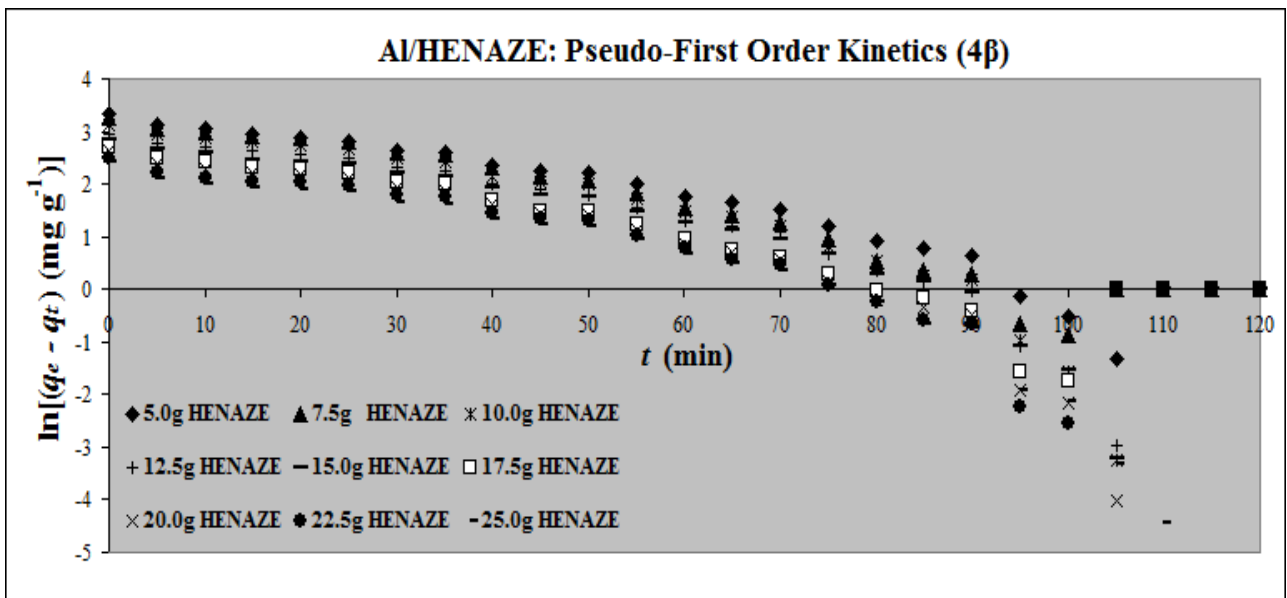
$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (8)$$

Τα αποτελέσματα από την εφαρμογή της εξίσωσης αυτού του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα του προς εξέταση συστήματος προσρόφησης δείχνουν ότι το μοντέλο αυτό είναι ανεπαρκές για να ερμηνεύσει τον μηχανισμό της προσρόφησης του σιδήρου και του αλουμινίου επάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. Συγκεκριμένα, οι τιμές των αντίστοιχων συντελεστών συσχέτισης που δόθηκαν είναι χαμηλοί (r^2 κυμαίνονται μεταξύ των τιμών 0.7038 και 0.9811) και τα σχετικά σφάλματα για την προσροφημένη συγκέντρωση του σιδήρου στην κατάσταση ισορροπίας, που υπολογίστηκαν με αυτό το μοντέλο, δεν είναι αμελητέα. Το σύνολο των πληροφοριών που ελήφθησαν από αυτό το μοντέλο εφαρμογής απεικονίζεται στο Σχήμα 4 α-δ και στον Πίνακα 1 α-δ. Το Σχήμα 4 (α) δείχνει ότι το μοντέλο μπορεί να εφαρμοστεί μόνο για μικρή χρονική περίοδο, σε οποιοδήποτε πείραμα, η οποία, γενικά, μειώνεται όσο μειώνεται η δοσολογία του προσροφητικού υλικού.

Fe/HENAZE: Pseudo-First Order kinetics (4α)



Το κινητικό μοντέλο ψευδο-πρώτης τάξεως δεν κρίνεται κατάλληλο να περιγράψει την προσρόφηση για τα συστήματα: Al/HENAZE, Fe/SYNZE και Al/SYNZE, λόγω της όχι πολύ καλής συσχέτισης (χαμηλές τιμές r^2) και των υψηλών σχετικών σφαλμάτων ως προς τον προσδιορισμό της προσροφημένης συγκέντρωσης μετάλλου στην ισορροπία (Πίνακας 1(β-δ)).



αλουμινίου (α,β) στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο και στο Συνθετικό Ζεόλιθο (γ,δ).

B.3.1.2.2.: Η εξίσωση κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως

Η διαφορική μορφή που περιγράφει την εξίσωση ψευδο-δευτέρας τάξεως έχει ως εξής:

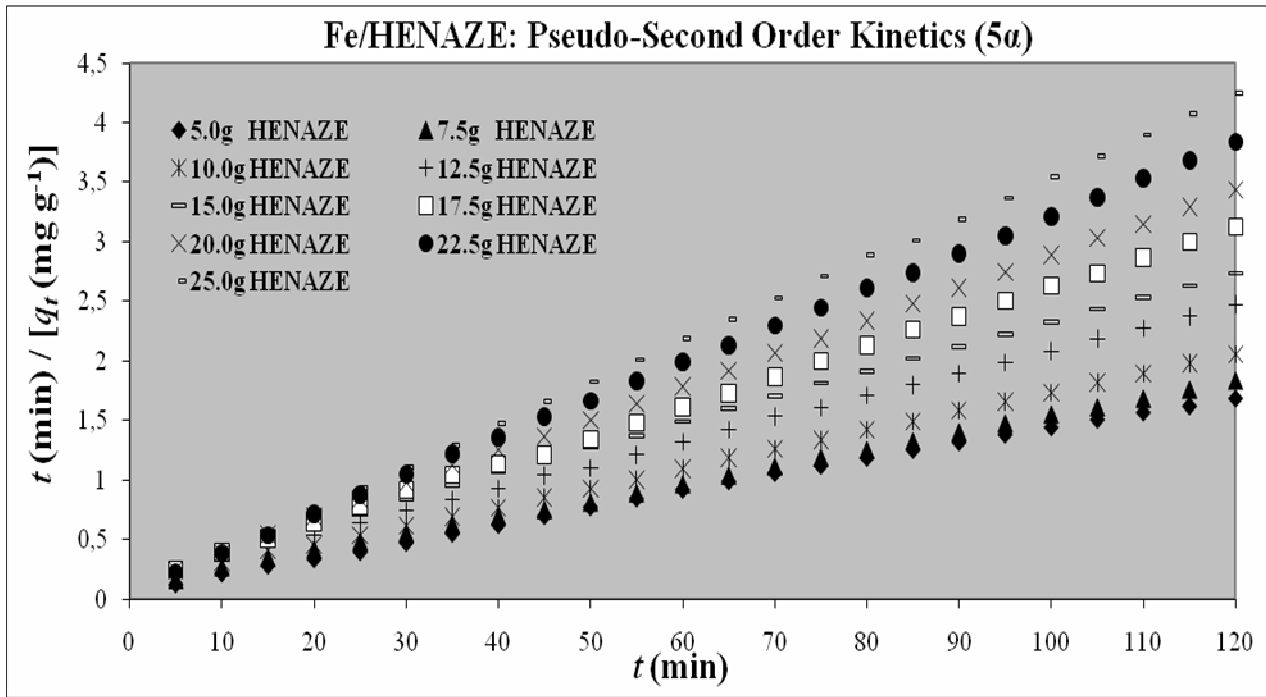
$$dq_t / dt = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (9)$$

όπου q_e και q_t είναι οι χωρητικότητες προσρόφησης (εκφρασμένες σε mg/g) στην κατάσταση ισορροπίας και τη χρονική στιγμή t (εκφρασμένη σε min) αντίστοιχα, και k_1 είναι η σταθερά της ψευδο-πρώτης τάξεως προσρόφησης, εκφρασμένη σε min^{-1} . Μετά την ολοκλήρωση και την εφαρμογή των οριακών συνθηκών: $q = 0$ σε $t = 0$ και $q = q_t$ σε $t \neq 0$, έχουμε τα ακόλουθα αποτελέσματα:

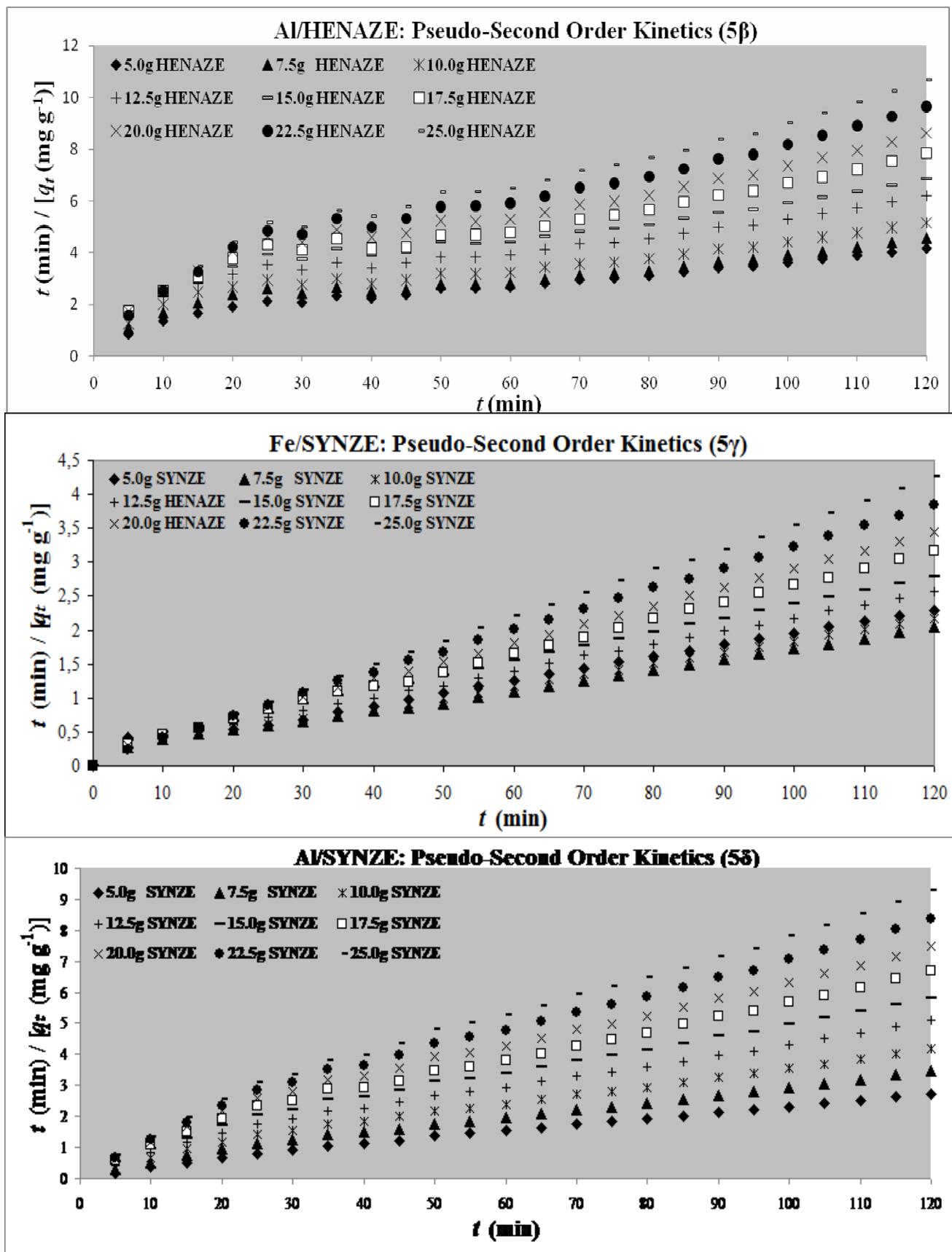
$$(t / q_t) = (1/k_2 \cdot q_e^2) + (1/q_e) \cdot t \quad (10)$$

όπου k_2 είναι η σταθερά της προσρόφησης, εκφρασμένη σε $\text{g}/(\text{mg} \cdot \text{min})$. Εάν η εξίσωση κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως είναι ισχύουσα, τότε το διάγραμμα του t/q_t σε σχέση με το t θα πρέπει να δίνει ευθεία γραμμή, από την οποία οι τιμές του k_2 και q_e μπορούν να προσδιοριστούν από το σημείο τομής και την κλίση του διαγράμματος, δηλαδή, $q_e = 1/\text{slope}$ και $k_2 = \text{slope}^2 / \text{τομή}$. Η ποσότητα που δίνεται από το αποτέλεσμα $k_2 \cdot q_e^2$ θεωρείται ότι είναι ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης (εκφρασμένος σε $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min})$) καθώς $q_t/t \rightarrow 0$ και συμβολίζεται με h . Εκτός αυτού, η ποσότητα $(1 / k_2 \cdot q_e)$ προσδιορίζει το «χρόνο μισής προσρόφησης» (half-adsorption time), $t_{1/2}$ [Ho and McKay, 1998c; Ho and McKay, 1999a].

Οι θεωρητικές καμπύλες για τις διάφορες μάζες HENAZE που χρησιμοποιήθηκαν στα κινητικά πειράματα προσρόφησης, που χρησιμοποιούνται για την απομάκρυνση του σιδήρου από το απόβλητο διάλυμα, απεικονίζονται στο Σχήμα 5 (α-δ) και οι αντίστοιχες τιμές των παραμέτρων του εν λόγω κινητικού μοντέλου για κάθε περίπτωση, ακολουθούμενες από τις τιμές των αντίστοιχων συντελεστών συσχέτισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1 (α-δ).



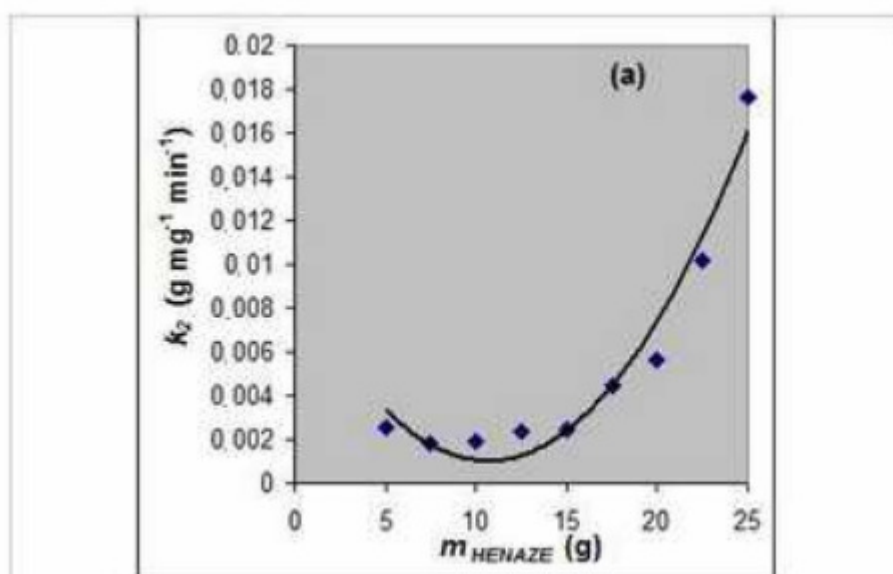
Σαφέστατα, η προσρόφηση του σιδήρου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο (HENAZE) ακολουθεί κινητική ψευδο-δευτέρας τάξεως, όπως καταδεικνύεται στο Σχήμα 5(α) και τον Πίνακα 1(α). Τα ίδια ισχύουν προκειμένου και για την προσρόφηση του σιδήρου στον Συνθετικό Ζεόλιθο (SYNZE), όπως καταδεικνύεται στο Σχήμα 5(γ) και τον Πίνακα 1(γ). Με άλλα λόγια, το στάδιο προσδιορισμού της ταχύτητας της διεργασίας προσρόφησης για το σύστημα Fe/HENAZE ή/και Fe/SYNZE μπορεί να είναι μια ενεργοποιημένη διεργασία ή χημειορόφηση, όπου λαμβάνει χώρα αμοιβαία συνεισφορά ή ανταλλαγή ηλεκτρονίων σθένους μεταξύ του προσροφητικού υλικού και της προσροφούμενης ουσίας [Ho and McKay, 1999b; Lu and Gibb, 2008; Devi-Prasad and Abdullah, 2009].

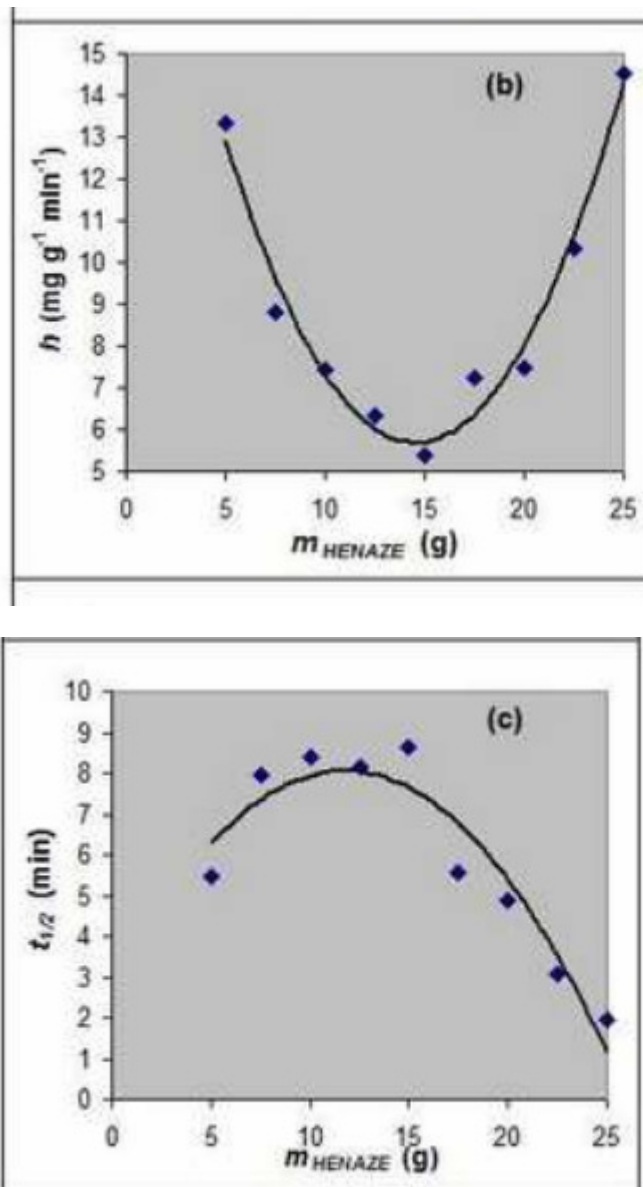


Σχήμα 5: Η κινητική ψευδο-δευτέρας τάξεως για την προσρόφηση του σιδήρου και του αλουμινίου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο (α,β) και στον Συνθετικό Ζεόλιθο (γ,δ).

Αντίθετα, η προσρόφηση του αλουμινίου δεν ακολουθεί κινητική ψευδο-δευτέρας τάξεως για κανέναν από τους δύο ζεολίθους, όπως καταφαίνεται στα Σχήματα 5(β, δ) και τον Πίνακα 1(β,δ).

Αξίζει να σημειωθεί ότι οι τιμές που υπολογίστηκαν για τη σταθερά του μοντέλου ψευδο-δευτέρας τάξεως για το σύστημα Fe/HENAZE αυξάνει από 0.00150 σε 0.0177 $\text{g}/(\text{mg}\cdot\text{min})$, για αύξηση της δοσολογίας του χρησιμοποιούμενου στερεού προσροφητή 5.0 σε 25.0g. Για να εξηγηθεί η παρατήρηση αυτή, μπορεί κανείς να προσκομίσει το γεγονός ότι η αύξηση στη μάζα του προσροφητικού υλικού προκαλεί αντίστοιχη αύξηση στην συνολική επιφάνεια του στερεού η οποία είναι διαθέσιμη για την προσρόφηση [Ho and McKay, 1998]. Όσον αφορά στη διακύμανση του αρχικού ρυθμού προσρόφησης, h , και του χρόνου μισής προσρόφησης (half-adsorption time), $t_{1/2}$, όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, δεν υπάρχει μια σταθερή συμπεριφορά στις αλλαγές των τιμών τους, καθώς η μάζα του προσροφητικού υλικού αυξάνει. Ειδικότερα, καθώς η δοσολογία του προσροφητικού υλικού αυξάνει από 5.0g σε 15.0g οι τιμές του h μειώνονται σταθερά ενώ οι τιμές του $t_{1/2}$ αυξάνονται σταθερά· επίσης, καθώς η δοσολογία του προσροφητικού υλικού αυξάνει από 15.0g σε 25.0g οι τιμές του h αυξάνονται σταθερά ενώ οι τιμές του $t_{1/2}$ μειώνονται σταθερά. Αυτοί οι τύποι των διακυμάνσεων στις τιμές του αρχικού ρυθμού προσρόφησης, h , και του «χρόνου μισής προσρόφησης» (half-adsorption time), $t_{1/2}$, που περιγράφηκαν από το μοντέλο ψευδο-δευτέρας τάξεως, σαφώς απεικονίζονται στο Σχήμα 6.





Σχήμα 6: Οι διακυμάνσεις των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως σε σχέση με τις δοσολογίες του προσροφητικού υλικού για την προσρόφιση του σιδήρου επάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο: (α) η σταθερά k_2 του μοντέλου, (β) ο αρχικός ρυθμός προσρόφισης h , και (γ) ο χρόνος μισής προσρόφισης (half-adsorption time), $t_{1/2}$

B.3.1.2.3.: Η εξίσωση Elovich

Η εξίσωση κινητικής Elovich έχει γενική εφαρμογή σε κινητικές χημειορόφησης. Αυτή η εξίσωση έχει ικανοποιητικά εφαρμοστεί σε δεδομένα μερικής χημειορόφησης και έχει βρεθεί να καλύπτει ένα ευρύ φάσμα της αργής προσρόφησης. Η εξίσωση Elovich ισχύει συχνά για συστήματα στα οποία το προσροφητικό υλικό έχει ετερογενή επιφάνεια. Αυτή η εξίσωση γενικώς εκφράζεται ως εξής [Low, 1960; Taylor et al., 1995; Cheung et al., 2000]:

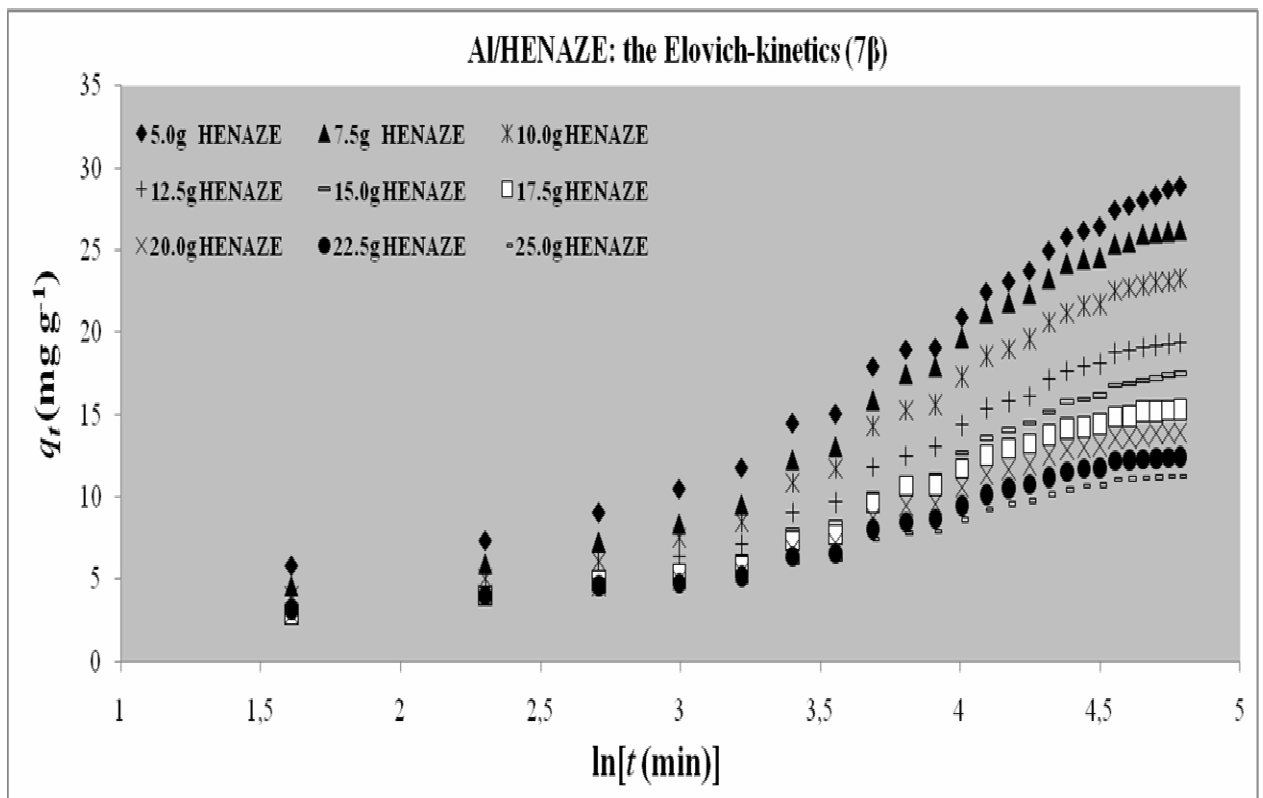
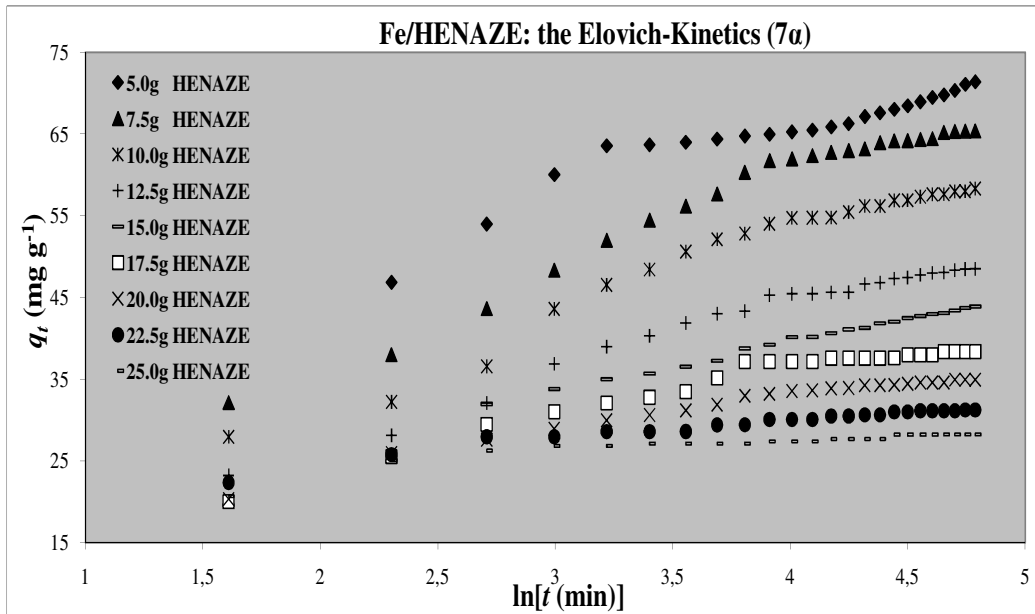
$$dq_t / dt = \alpha \cdot \exp(-\beta q_t) \quad (11)$$

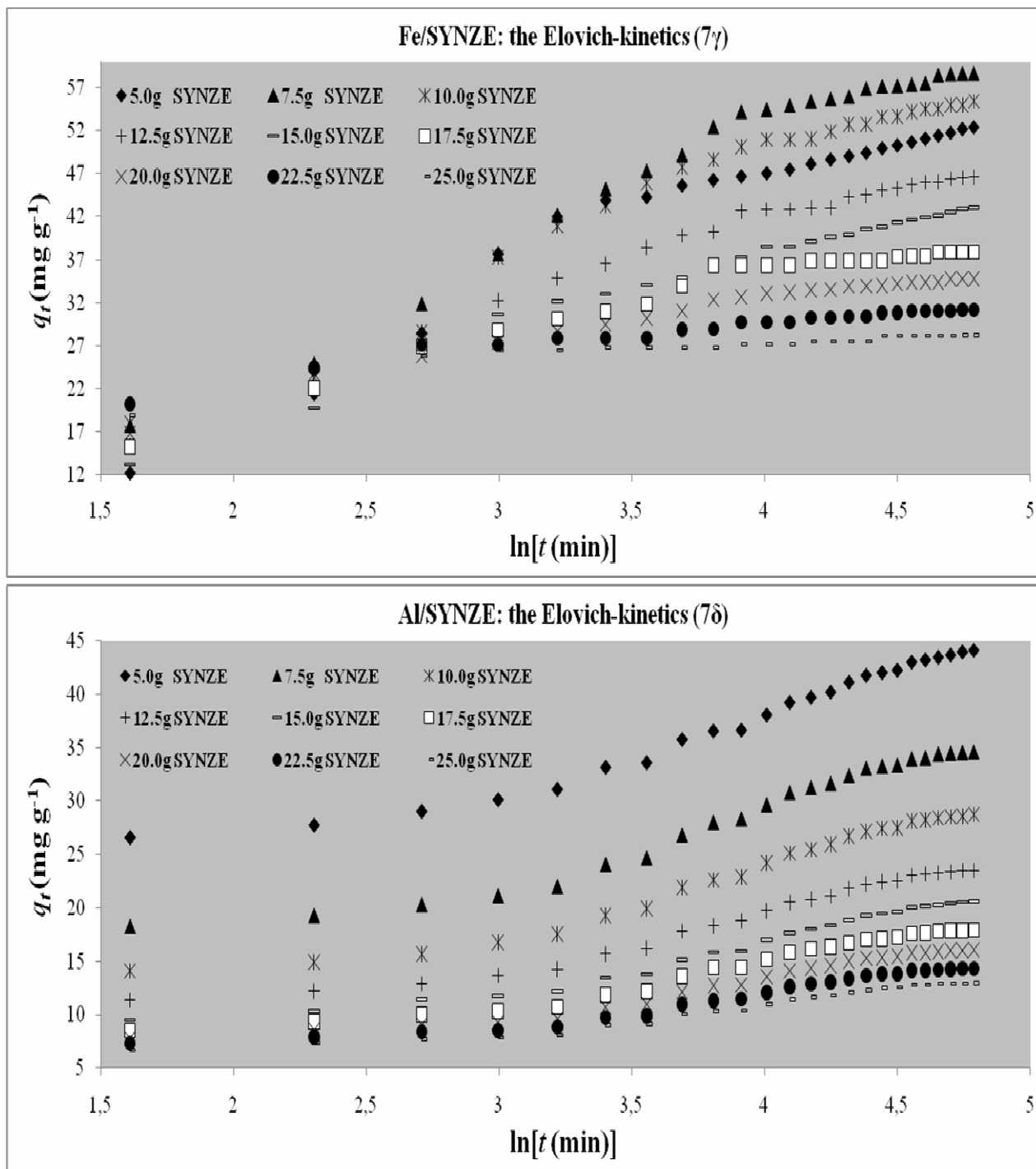
όπου q_t είναι η πυκνότητα προσρόφησης (εκφρασμένη σε mg/g) σε χρόνο t (εκφρασμένος σε min), α είναι ο αρχικός ρυθμός προσρόφησης (εκφρασμένος σε mg/(g•min) και β είναι η σταθερά εκρόφησης (desorption) (εκφρασμένη σε g/mg) κατά τη διάρκεια εκάστου πειράματος.

Για την απλούστευση της εξίσωσης Elovich υποτίθεται $\alpha \cdot \beta \cdot t \gg 1$ [Chien and Clayton, 1980] και εφαρμόζοντας τις οριακές συνθήκες : $q=0$, σε $t=0$ and $q=q_t$ σε $t \neq 0$, η παραπάνω εξίσωση γίνεται [Sparks, 1989]:

$$(1 / q_t) = [\ln(\alpha\beta) / \beta] + (q_t / \beta) \cdot \ln t \quad (12)$$

Έτσι, εάν το διάγραμμα το q_t συναρτήσει του $\ln t$ δίνει γραμμική συσχέτιση, οι σταθερές α και β μπορούν να υπολογιστούν από την κλίση και την τεταγμένη επί την αρχή του γραφήματος. Στο Σχήμα 7(α-δ) απεικονίζονται διαγράμματα αφορώντα στην κινητική προσρόφησης, σύμφωνα με το μοντέλο του Elovich, του σιδήρου και του αλουμινίου επάνω σε Ζεόλιθο, που χρησιμοποιείται για τον καθαρισμό του υπό μελέτη αποβλήτου διαλύματος. Οι παράμετροι του μοντέλου της εξίσωσης Elovich για ένα πείραμα, συνοδευόμενες από τους αντίστοιχους συντελεστές συσχέτισης παρουσιάζονται στον Πίνακα 1(α-δ).

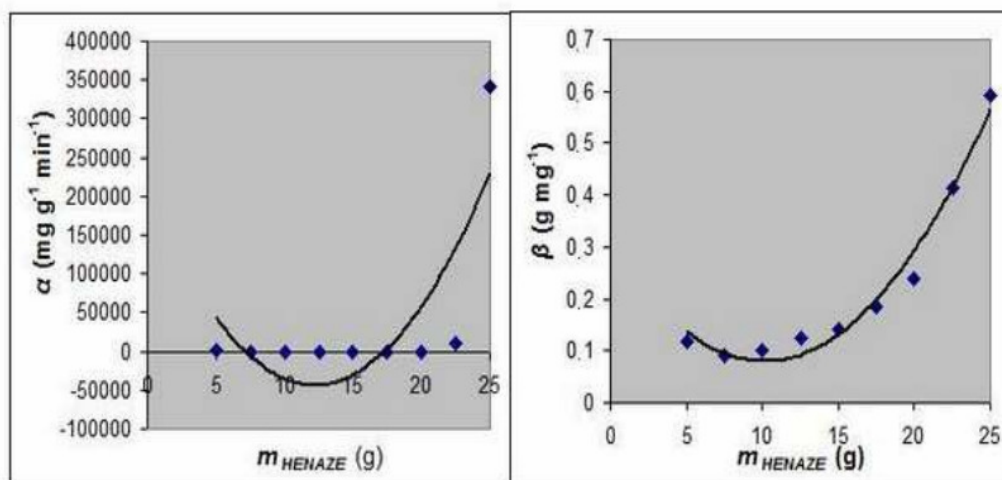




Σχήμα 7: Το κινητικό μοντέλο Elovich για την προσρόφηση του σιδήρου και του αλουμινίου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο (α,β) και στον Συνθετικό Ζεόλιθο (γ,δ).

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 1, δεν υπάρχει μια σταθερή συμπεριφορά που να χαρακτηρίζει όλα τα μελετηθέντα συστήματα προσρόφησης μεταλλοϊόντος/Ζεολίθου, σύμφωνα με το κινητικό μοντέλο του Elovich, όσον αφορά στη μεταβολή των τιμών των παραμέτρων του μοντέλου με τη μεταβολή της μάζας του προσροφητικού υλικού. Συγκεκριμένα και προκειμένου για το σύστημα «Al/Ζεόλιθος», αυξανόμενης της μάζας

του Ζεολίθου (είτε HENAZE είτε SYNZE) η τιμή της παραμέτρου «α» ελαττώνεται και της «β» αυξάνεται, ενώ στην περίπτωση του συστήματος Fe/SYNZE όταν η μάζα του SYNZE αυξάνεται αυξάνονται, συγχρόνως, οι τιμές και του «α» και του «β». Αντίθετα, στην περίπτωση του συστήματος Fe/HENAZE δεν παρατηρείται αντίστοιχη συμπεριφορά. Ειδικότερα, όσο η δοσολογία του προσροφητικού υλικού αυξάνει από 5.0g σε 15.0g τότε οι τιμές των παραμέτρων α,β μειώνονται συνεχώς, επίσης, όσο η δοσολογία του προσροφητικού υλικού αυξάνει από 15.0g σε 25.0g τότε οι τιμές των παραμέτρων «α, β» αυξάνονται συνεχώς, Αυτό το είδος διακύμανσης των τιμών των σταθερών α,β καθορίζεται σαφώς στο Σχήμα 8. Μία σύγκριση μεταξύ των Σχημάτων 6, 8 δείχνει ότι αντικατοπτρίζουν μια παρόμοια συμπεριφορά που αφορά τη διακύμανση του αρχικού ρυθμού προσρόφησης που περιγράφεται είτε από την εξίσωση ψευδο-δευτέρας τάξεως είτε από την εξίσωση Elovich. Το γεγονός αυτό ενισχύει περαιτέρω τον ισχυρισμό ότι το στάδιο προσδιορισμού της ταχύτητας για την προσρόφηση του σιδήρου επάνω στο HENAZE είναι η χημειορόφηση. Όσον αφορά, δε, στην αντιστοιχία των συντελεστών συσχέτισης για το σύστημα Fe/HENAZE, αυτοί κυμαίνονται από 0.7866 έως 0.9681, ενισχύοντας την άποψη ότι, αν και το μοντέλο Elovich αφορά χημειορόφηση, δεν είναι επαρκές να περιγράψει την προσρόφηση Fe/HENAZE.



Σχήμα 8: Οι διακυμάνσεις των παραμέτρων της κινητικής του μοντέλου Elovich συναρτήσεως της δοσολογίας του προσροφητικού υλικού για τη προσρόφηση του σιδήρου επάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο.

B.3.1.2.4.: Το κινητικό μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης

Σε γενικές γραμμές, το ποσοστό της προσρόφησης επάνω σε ένα πορώδες προσροφητικό υλικό εξαρτάται από τις ακόλουθες διεργασίες: (1) τη μεταφορά των ειδών της προσροφούμενης ουσίας από την κύρια μάζα του διαλύματος στα ενεργά κέντρα της επιφάνειας του στερεού προσροφητή και (2) τη χημική αντίδραση στην επιφάνεια. Ειδικότερα, οι διεργασίες μεταφοράς περιλαμβάνουν: (i) διάχυση στο υδατικό διάλυμα, (ii) διάχυση στη διεπιφάνεια στερεού/υγρού (και τα δύο είδη διάχυσης συνθέτουν την λεγόμενη εξωτερική διάχυση), (iii) intraparticle διάχυση (ενδοσωματιδιακή διάχυση) στους πόρους και κατά μήκος των επιφανειών των πόρων και (iv) interparticle διάχυση (διασωματιδιακή διάχυση) στο εσωτερικό των στερεών σωματιδίων (με άλλα λόγια πραγματική προσρόφηση, actual adsorption). Η τελευταία διαδικασία είναι συνήθως πολύ γρήγορη για την προσρόφηση των οργανικών ουσιών σε πορώδη προσροφητικά υλικά, σε σύγκριση με τα προηγούμενα στάδια διάχυσης και είναι γνωστό ότι η ισορροπία της προσρόφησης φτάνει σε μερικά λεπτά απουσία της εσωτερικής διάχυσης. Οι χημικές διαδικασίες μπορεί να περιλαμβάνουν αντιδράσεις, όπως την ανταλλαγή ιόντων, σχηματισμό επιφανειακών συμπλόκων εσωτερικής σφαίρας, καταβύθιση σε διάκριτες στερεές επιφάνειες ή επιφανειακή καταβύθιση σε ορυκτά [Sparks, 1998].

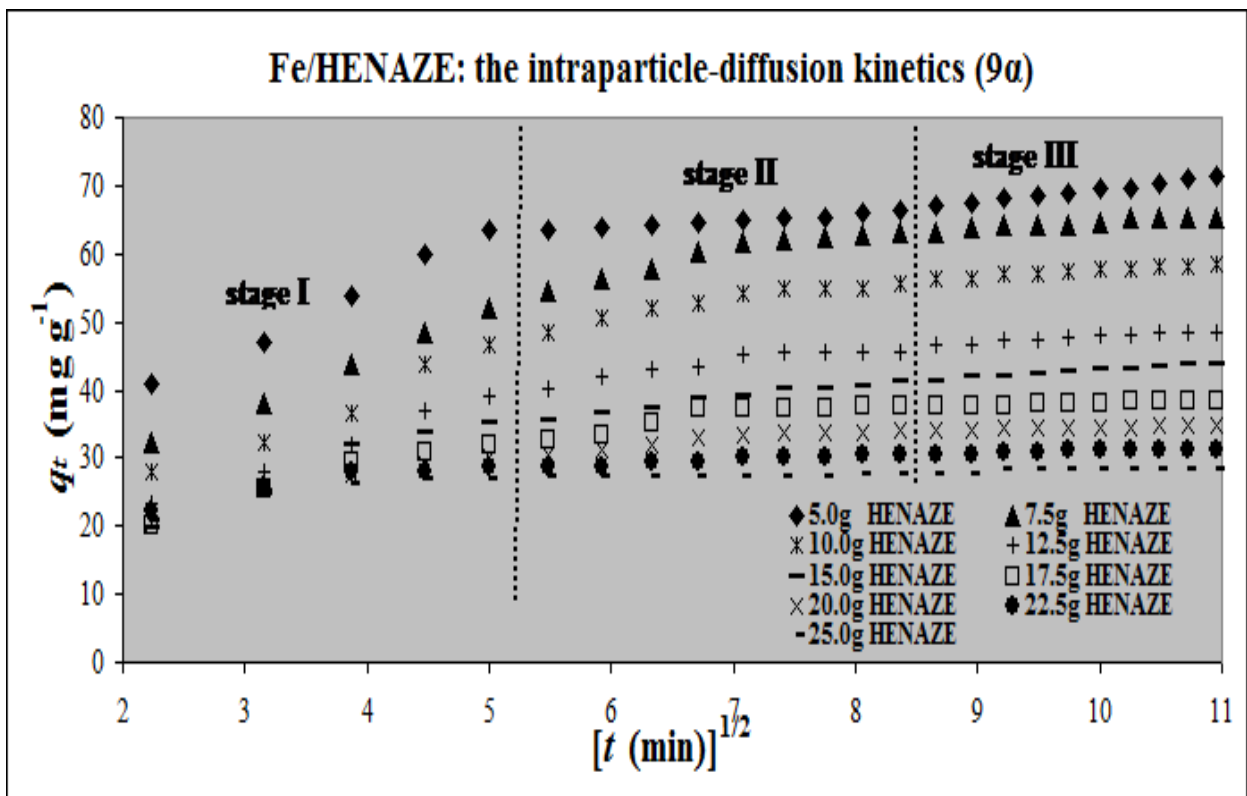
Το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης που παρουσιάζεται εδώ σχετίζεται με τη θεωρία που προτάθηκε από τους Weber και Morris (1963), οι οποίοι πρότειναν ότι η πρόσληψη της διαλυμένης ουσίας είναι ανάλογη με την τετραγωνική ρίζα του χρόνου επαφής κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, και εκφράζεται από την ακόλουθη σχέση:

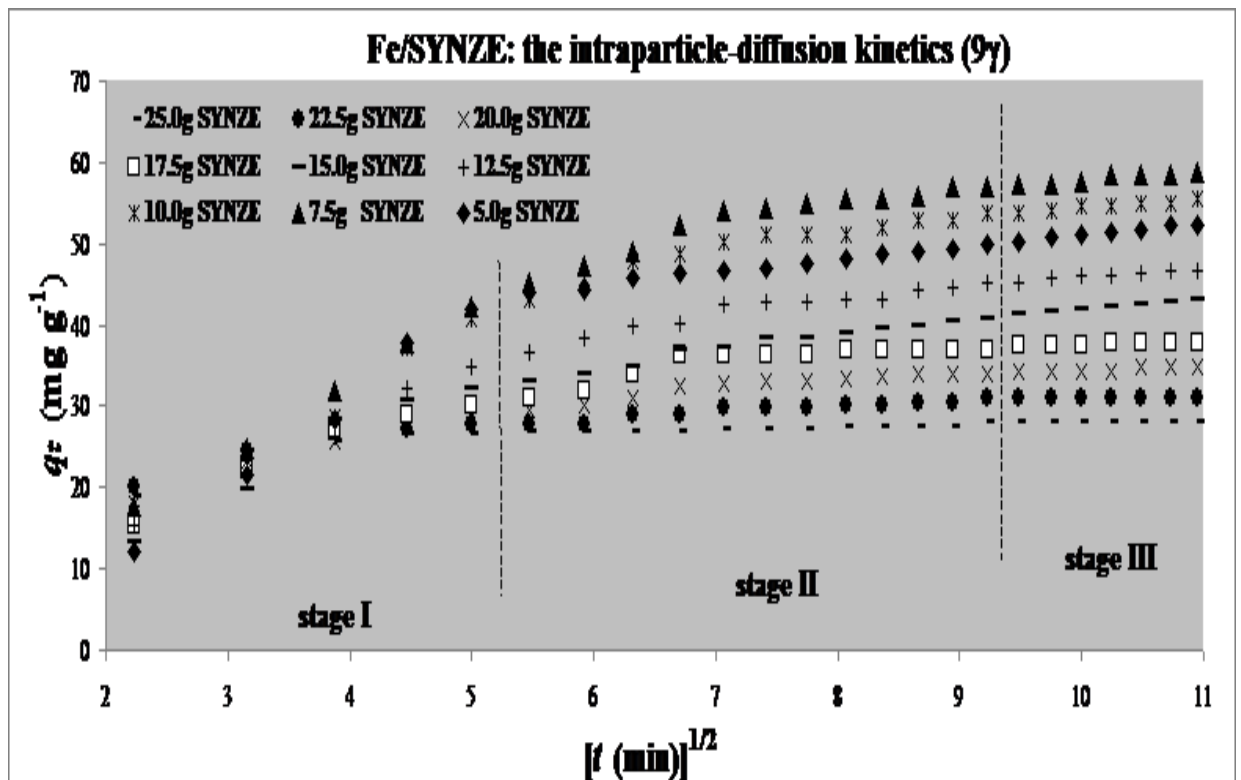
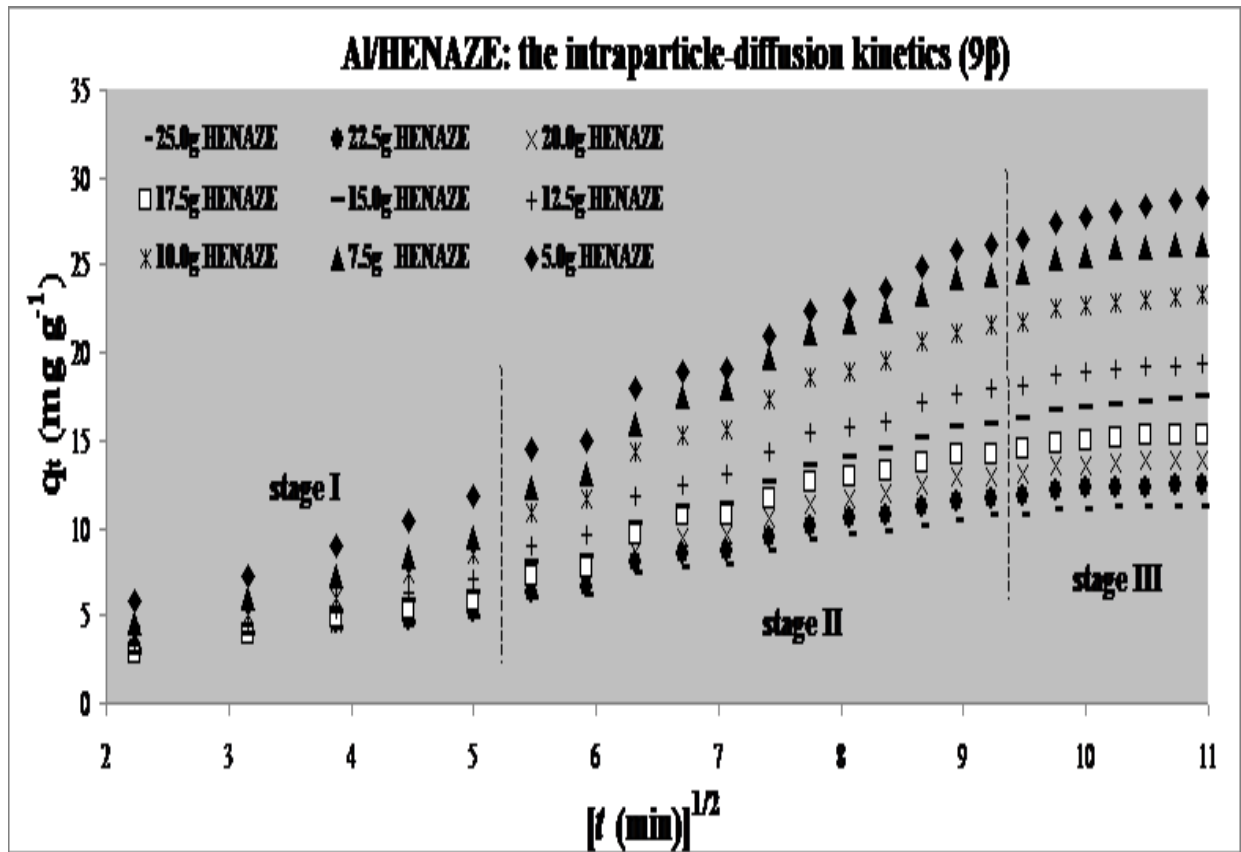
$$q_t = k_{id} \cdot t^{0.5} + C_{id} \quad (13)$$

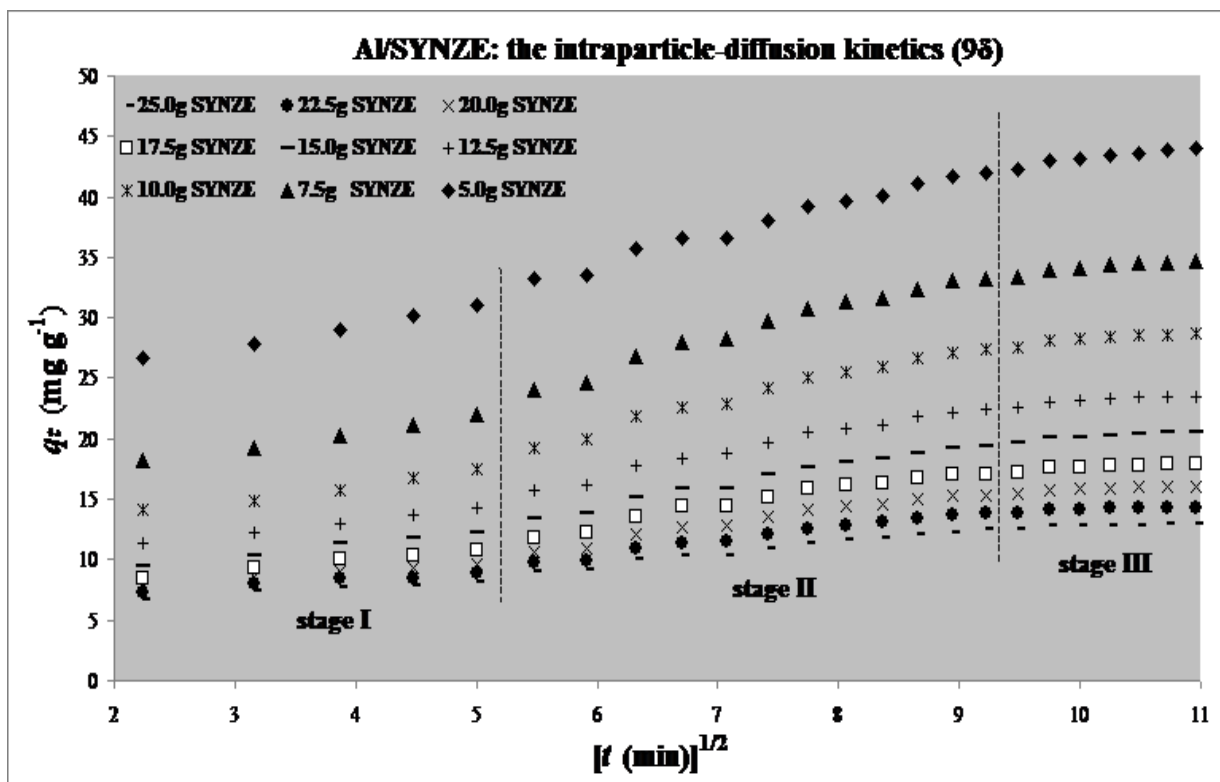
όπου q_t είναι η χωρητικότητα προσρόφησης (εκφρασμένη σε mg/g) σε χρόνο t (εκφρασμένος σε min), k_{id} είναι η σταθερά του ρυθμού του εν λόγω μοντέλου, εκφρασμένος σε $\text{mg}/(\text{g} \cdot \text{min}^{0.5})$ και C_{id} είναι η σταθερά του μοντέλου, εκφρασμένη σε mg/g, η οποία είναι ευθέως ανάλογη με το πάχος του οριακού στρώματος [Shrihari et al., 2005]. Εάν η προσρόφηση περιορίζεται από τη διαδικασία της εσωτερικής διάχυσης, το διάγραμμα του q_t συναρτήσει του χρόνου $t^{1/2}$ θα έπρεπε να δίνει μια ευθεία γραμμή με κλίση ίση με την k_{id} and μηδενική την τεταγμένη επί την αρχή (δηλαδή θα πρέπει να είναι $C_{id} = 0$). Σε κάθε άλλη περίπτωση όπου βρίσκεται να είναι $C_{id} \neq 0$, η εσωτερική διάχυση δεν είναι το the rate-controlling στάδιο στη διαδικασία της προσρόφησης. Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι τέτοιου είδους διαγράμματα είναι δυνατόν να παρουσιάζουν πολυγραμμικότητα, η οποία χαρακτηρίζει δύο ή περισσότερα στάδια που εμπλέκονται στη διαδικασία προσρόφησης [Allen et al., 1989; Jain, 2001; Singh et al., 2007; Bıyan et al., 2009].

Η σχέση μεταξύ των q_t και $t^{1/2}$ για διαφορετικές ποσότητες προσροφητικού υλικού, για την προσρόφηση του σιδήρου και του αλουμινίου επάνω σε κάθε Ζεόλιθο της παρούσας έρευνας, φαίνεται στο Σχήμα 9(α-δ), το οποίο επισημαίνει την παρουσία της ενδοσωματιδιακής διάχυσης, σε κάποιο βαθμό, στο σύστημα Fe/HENAZE (t^2 κυμαίνεται

από 0.7501 έως 0.9339), ενώ για το σύστημα Al/HENAZE (και μάλλον και για το σύστημα Al/SYNZE) η ενδοσωματιδιακή διάχυση είναι αυτή που καθορίζει την ταχύτητα της προσρόφησης του αλουμινίου στον εν λόγω ζεόλιθο. Το γεγονός ότι οι γραμμές δεν διέρχονται από την αρχή των διαγραμμάτων για το σύστημα Fe/HENAZE, δηλώνει ότι η intraparticle diffusion εμπλέκεται στη διεργασία της προσρόφησης αλλά δεν είναι το αποκλειστικό rate-controlling στάδιο [Weber and Morris, 1963]. Στην πραγματικότητα, τα διαγράμματα του Σχήματος 9(α) που αφορούν στο σύστημα Fe/HENAZE παρουσιάζουν πολυγραμμικότητα, οπότε μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η προσρόφηση του σιδήρου επάνω στο HENAZE περιλαμβάνει περισσότερα από ένα rate controlling-στάδια και σίγουρα η χημειορόφηση είναι ένα από αυτά, σύμφωνα με τις διαπιστώσεις της εφαρμογής του μοντέλου κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως στα δικά μας πειραματικά μας δεδομένα. Ενδεχομένως, η ενδοσωματιδιακή διάχυση να είναι το άλλο rate-controlling στάδιο [Allen et al., 1989; Jain, 2001; Biyan et al., 2009]. Επιπλέον, έχει ήδη διαπιστωθεί ότι η προσρόφηση σε περιπτώσεις προσρόφησης πολλών μεταλλικών ιόντων ήταν γενικά πιο γρήγορη και δεν επηρεάστηκε από intraparticle diffusion [Ho and McKay, 1998b], ενώ σε περιπτώσεις μεγαλύτερων μορίων ο συντελεστής προσρόφησης ήταν βραδύτερος και η intraparticle diffusion ήταν το rate-limiting βήμα [Jadhav και Vanjara, 2004; Krim et al., 2006]. Αντίθετα, για το σύστημα Al/HENAZE (και μάλλον και για το σύστημα Al/SYNZE), η ενδοσωματιδιακή διάχυση φαίνεται να καθορίζει την όλη διεργασία της προσρόφησης (Σχήμα 9(β, δ) και Πίνακας 1(β, δ)).







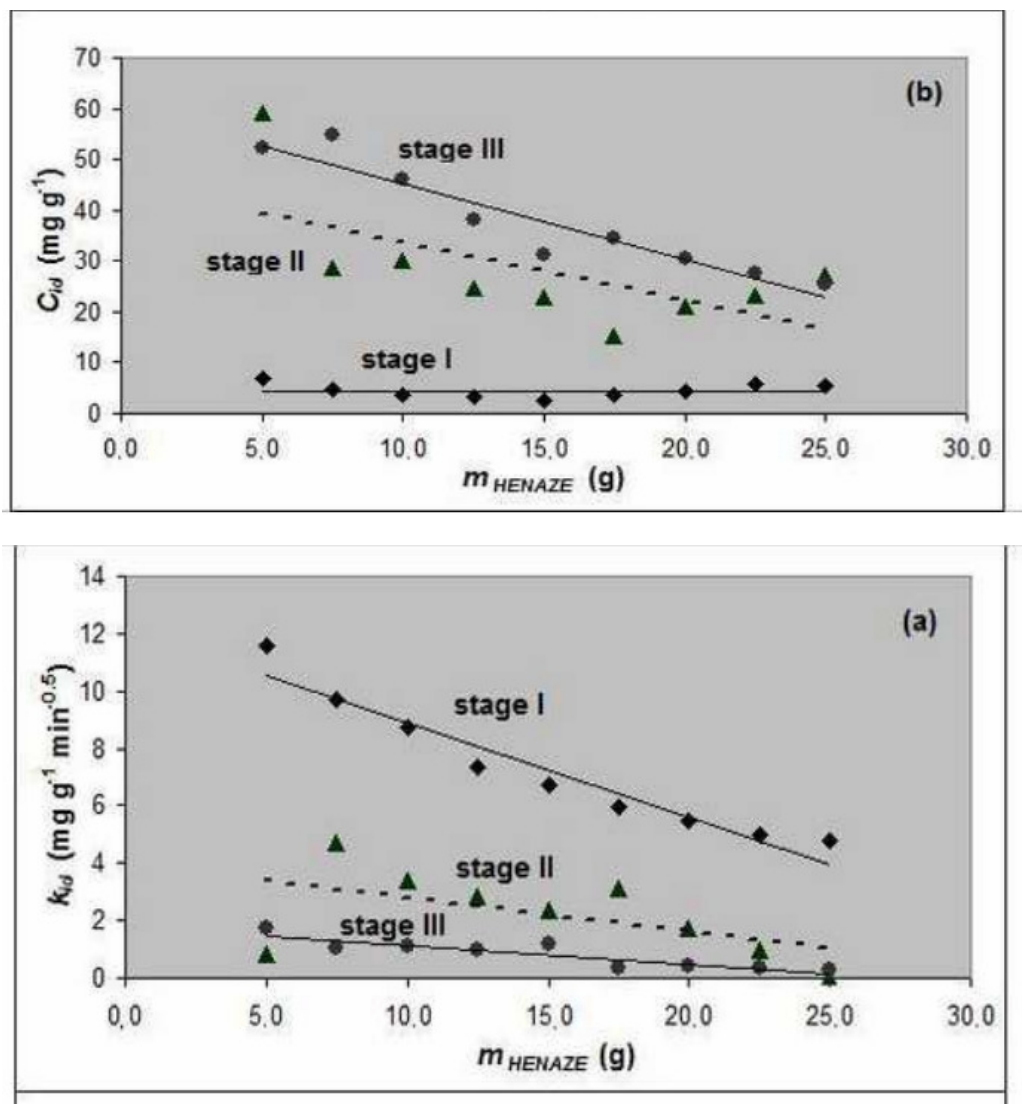
Σχήμα 9: Οι κινητικές του μοντέλου ενδοσωματιδιακής διάχυσης για την προσρόφηση του σιδήρου και του αλουμινίου (α,β) στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο και στο Συνθετικό Ζεόλιθο (γ,δ).

Μετά από μια προσεχτική εξέταση του Σχήματος 9, μπορεί κανείς να συμπεράνει ότι η προσρόφηση του σιδήρου πάνω στο HENAZE και στον SYNZE πραγματοποιείται μέσα από τρεις φάσεις: μια στιγμιαία εξαιρετικά γρήγορη πρόσληψη (στάδιο I: περιλαμβάνει τα πρώτα 30 λεπτά της προσρόφησης, που είναι χαρακτηριστικό των χρόνων που χρησιμοποιήθηκαν στη βιβλιογραφία [Ho and McKay, 1998b] για intraparticle diffusion βασισμένη σε μικροπόρους), ένα μεταβατικό στάδιο (στάδιο II) και μια φάση ισορροπίας (στάδιο III - the almost flat “plateau” section). Λαμβάνοντας υπόψη την παρουσία των δύο τύπων πορώδους που υπάρχουν στο κλινοπιλόλιθο, δηλαδή «το πρωτογενές πορώδες (ή μικροπορώδες)» που προκαλείται από την ειδική κρυσταλλική δομή των κόκκων ζεόλιθου και το «δευτερογενές πορώδες» που παρουσιάζεται στο σύστημα μεσοπόρων και μακροπόρων [Tsitsishvili et al., 1992], μια πιθανή λογική ερμηνεία των τριών σταδίων που παρατηρήθηκαν στο Σχήμα 9 θα μπορούσε να είναι η ακόλουθη:

--- Στάδιο I: αφορά στη στιγμιαία χρήση των πλέον διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης επάνω στην επιφάνεια του HENAZE (SYNZE) μέσω της μικροπορώδους διάχυσης (η διάχυση στο υδατικό διάλυμα και film diffusion στη διεπιφάνεια στερεού – υγρού είναι μάλλον δυσδιάκριτες, λόγω της ανάδευσης του διαλύματος). η κλίση του γραμμικού μέρους της καμπύλης είναι μεγαλύτερη από τις άλλες, σε οποιαδήποτε πειραματική περίπτωση.

--- Στάδιο II: αφορά στη διάχυση των ειδών της προσροφούμενης ουσίας μέσω της μεσο- και μακρο-πόρων του στερεού προσροφητή, ενισχύοντας την περαιτέρω απομάκρυνση της προσροφούμενης ουσίας από την υγρή φάση στην επιφάνεια του προσροφητικού υλικού. Κατά πάσα πιθανότητα, η χημειορόφηση λαμβάνει μέρος - μέσω της χημικής καταβύθισης - σε αυτό το στάδιο. Τέλος,

--- το στάδιο III (plateau section) υποδηλώνει μια κατάσταση ισορροπίας: εδώ η διάχυση παραμένει αρκετά σταθερή, καθώς ο διαθέσιμος όγκος πόρων έχει εξαντληθεί ή παρεμποδίζεται εξαιτίας του ιζήματος του $\text{Fe}(\text{OH})_3$ που έχει ήδη σχηματιστεί. Ανάλογες πειραματικές παρατηρήσεις έχουν γίνει από άλλους ερευνητές για ποικίλα συστήματα προσρόφησης [Allen et al., 1989; Ho and McKay, 1998b; Jain, 2001; Biyan et al., 2009]. Οι τιμές των συντελεστών συσχέτισης και οι τιμές των παραμέτρων που έχουν υπολογιστεί από το μοντέλο κινητικής της παραβολικής διάχυσης περιγράφονται στον Πίνακα 1. Επιπλέον, το Σχήμα 10 παρουσιάζει την διακύμανση των παραμέτρων του μοντέλου κινητικής της παραβολικής διάχυσης συναρτήσει της δοσολογίας του προσροφητικού υλικού.



Σχήμα 10: Η διακύμανση των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου της ενδοσωματιδιακής διάχυσης συναρτήσει της δοσολογίας του προσροφητικού υλικού, για την προσρόφηση σιδήρου επάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο: (α) η διακύμανση του ρυθμού σταθεράς του μοντέλου, k_{id} , και (β) η διακύμανση της σταθεράς του μοντέλου, C_{id} .

Πολύτιμες πληροφορίες μπορεί να εξαχθούν από μια προσεχή παρατήρηση του Σχήματος 10. Ξεκινώντας από το Σχήμα 10(b), μπορεί κανείς εύκολα να δει ότι το πάχος του οριακού στρώματος του σταδίου I είναι μικρότερο σε σύγκριση με εκείνα των άλλων σταδίων, ανεξάρτητα από τη δοσολογία του προσροφητικού υλικού. Αυτό είναι επαρκώς κατανοητό, αφού η διεργασία της προσρόφησης σε αυτό το πρώιμο στάδιο προχωράει ταχύτερα λόγω των ελεύθερων ενεργών θέσεων στη στερεή επιφάνεια που θα καλυφθεί. Όσον αφορά το στάδιο III, μια πτωτική τάση παρατηρείται στο πάχος του οριακού στρώματος καθώς η δοσολογία του προσροφητικού υλικού αυξάνει. Το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί, θεωρώντας την ανάπτυξη μιας σταθερής κατάστασης σε αυτό το στάδιο, όπου οι ρυθμοί εκρόφησης και προσρόφησης γίνονται ίσοι, πιθανώς λόγω φραξίματος των πόρων από το σχηματισθέν ίζημα $Fe(OH)_3$. Η διακύμανση του πάχους του οριακού στρώματος, στο στάδιο II, συναρτήσει της δοσολογίας του προσροφητικού υλικού είναι μάλλον περίπλοκη; αυτό θα μπορούσε να αποδοθεί στο γεγονός ότι αυτό το στάδιο αποτελεί το «ενδιάμεσο στάδιο», δηλαδή τη λεγόμενη μεταβατική κατάσταση.

Όσον αφορά στη διακύμανση της σταθεράς ρυθμού του μοντέλου intraparticle diffusion συναρτήσει της δοσολογίας του προσροφητικού υλικού στο Σχήμα 10(a), θα μπορούσε να γίνει αποδεκτή μια σχετικά καλή γραμμικότητα μεταξύ k_{id} και m_{HENAZE} , ιδίως για το πρώτο και τελευταίο στάδιο (I και III, αντίστοιχα) διάχυσης. Σε αντίθεση με αυτό, η κατάσταση του σταδίου II είναι πιο περίπλοκη; το γεγονός αυτό μπορεί να εξηγηθεί εάν το στάδιο II θεωρείται ως η μεταβατική κατάσταση όλης της διεργασίας προσρόφησης, δηλαδή το “rate-controlling στάδιο”, όπου ομιχλώδης κατάσταση επικρατεί.

Τέλος, μια παρατήρηση της παραβολικής μορφής των καμπυλών που παρουσιάζεται στα Σχήματα 6 και 8, οδηγεί σε ένα πρόχειρο συμπέρασμα ότι η προαναφερθείσα συμπεριφορά επιβεβαιώνεται, δηλαδή υπάρχει μια σημαντική συσχέτιση μεταξύ της χημειορόφησης και της ενδοσωματιδιακής διάχυσης, με την έννοια ότι και οι δύο διεργασίες ελέγχουν, καθοριστικά, το μηχανισμό της προσρόφησης του σιδήρου επάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο.

B.3.1.2.5.: Η εξίσωση του μοντέλου modified-Freundlich

Το μοντέλο modified-Freundlich, όπως προτάθηκε από τους Kuo και Lotse (1973), έχει επιτυχώς εφαρμοστεί σε πειραματικά δεδομένα για ανταλλαγή ιόντων και προσρόφηση σε εδάφη και αργίλους, από πολλούς ερευνητές [Shimizu et al., 2004]. Η εξίσωση του μοντέλου στην αρχική του μορφή εκφράζεται από την εξίσωση (14). Από την άλλη πλευρά, η εξίσωση (15) περιγράφει τη γραμμική μορφή αυτού του μοντέλου:

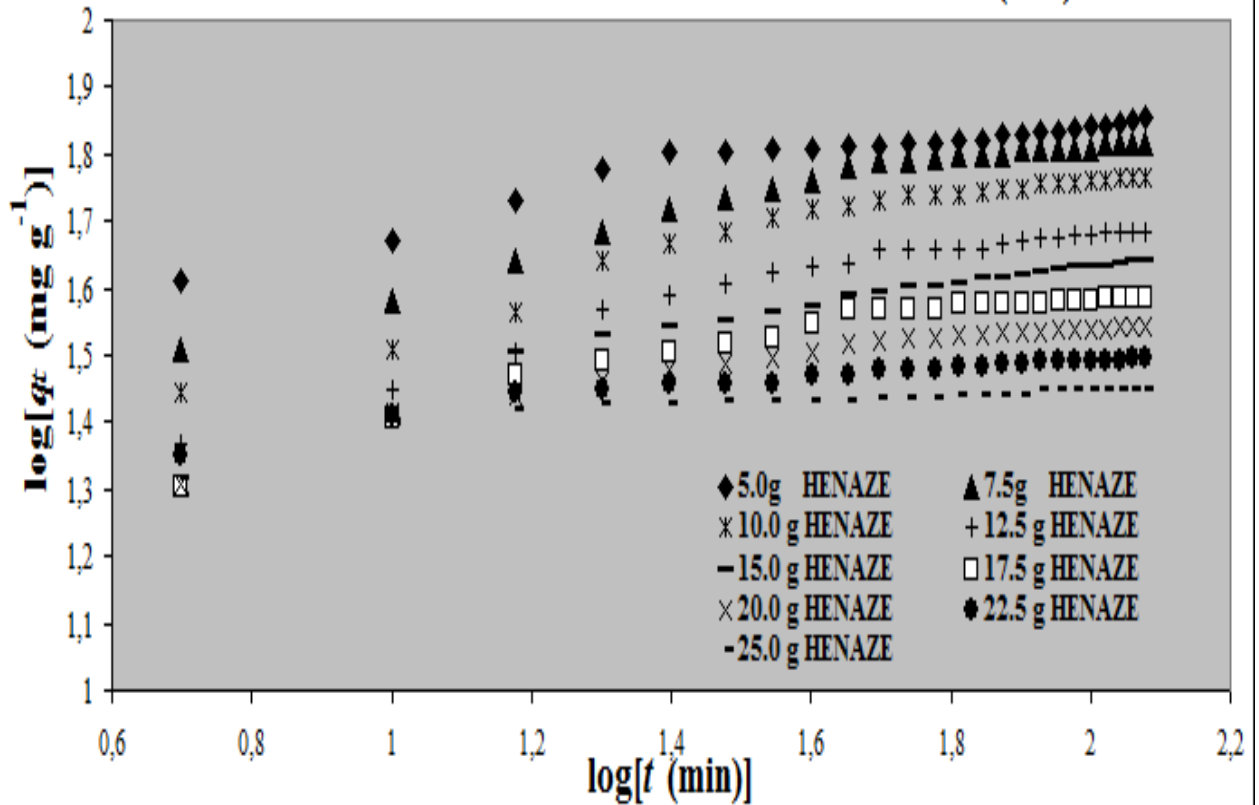
$$q_t = k_F \cdot C_0 \cdot t^{(1/n)} \quad (14)$$

$$\log q_t = \log(k_F \cdot C_0) + (1/n) \cdot \log t \quad (15)$$

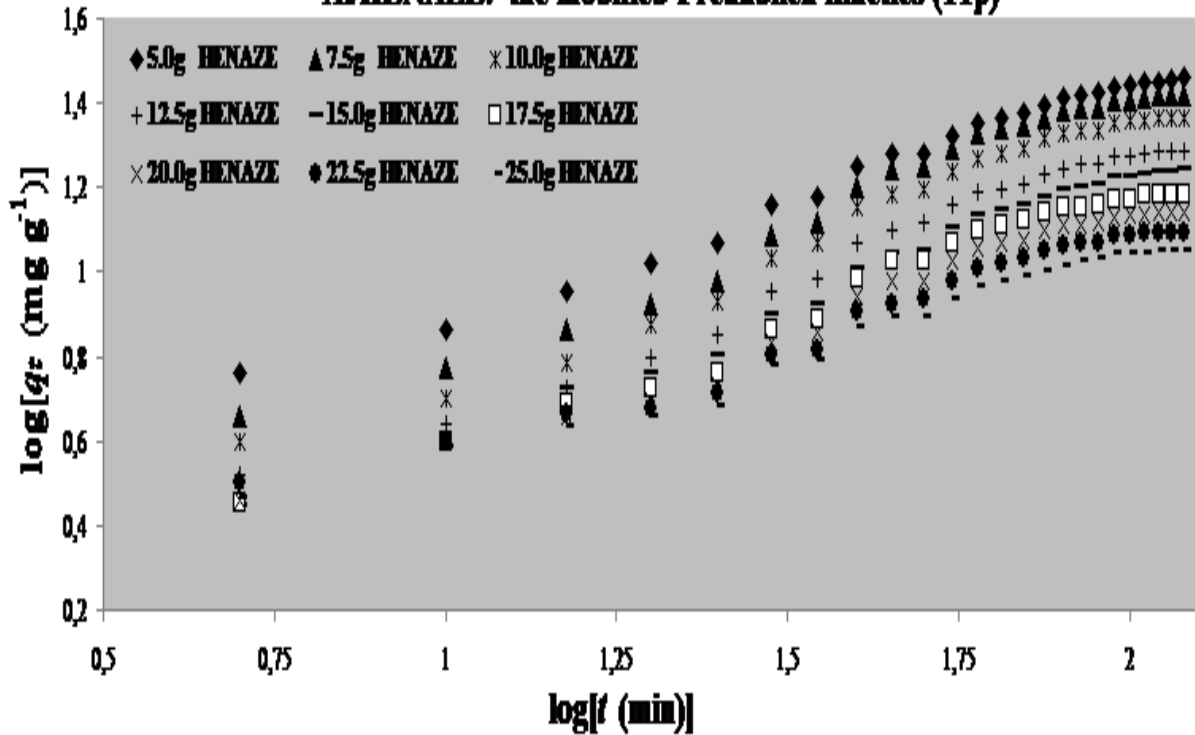
όπου q_t είναι η χωρητικότητα προσρόφησης (εκφρασμένη σε mg/g) σε χρονική στιγμή t (εκφρασμένος σε min), k_F είναι ο ρυθμός σταθεράς εκφρασμένος σε min^{-1} , C_0 είναι η αρχική συγκέντρωση του σιδήρου στο διάλυμα (εκφρασμένη σε mg/L) και n είναι μια σταθερά ενδεικτική του βαθμού της μη-γραμμικότητας μεταξύ της συγκέντρωσης του διαλύματος και της προσρόφησης, η οποία εκφράζει, κατ' επέκταση, την εξάρτηση της προσρόφησης από την ετερογένεια του στερεού προσροφητικού υλικού [Freundlich, 1906].

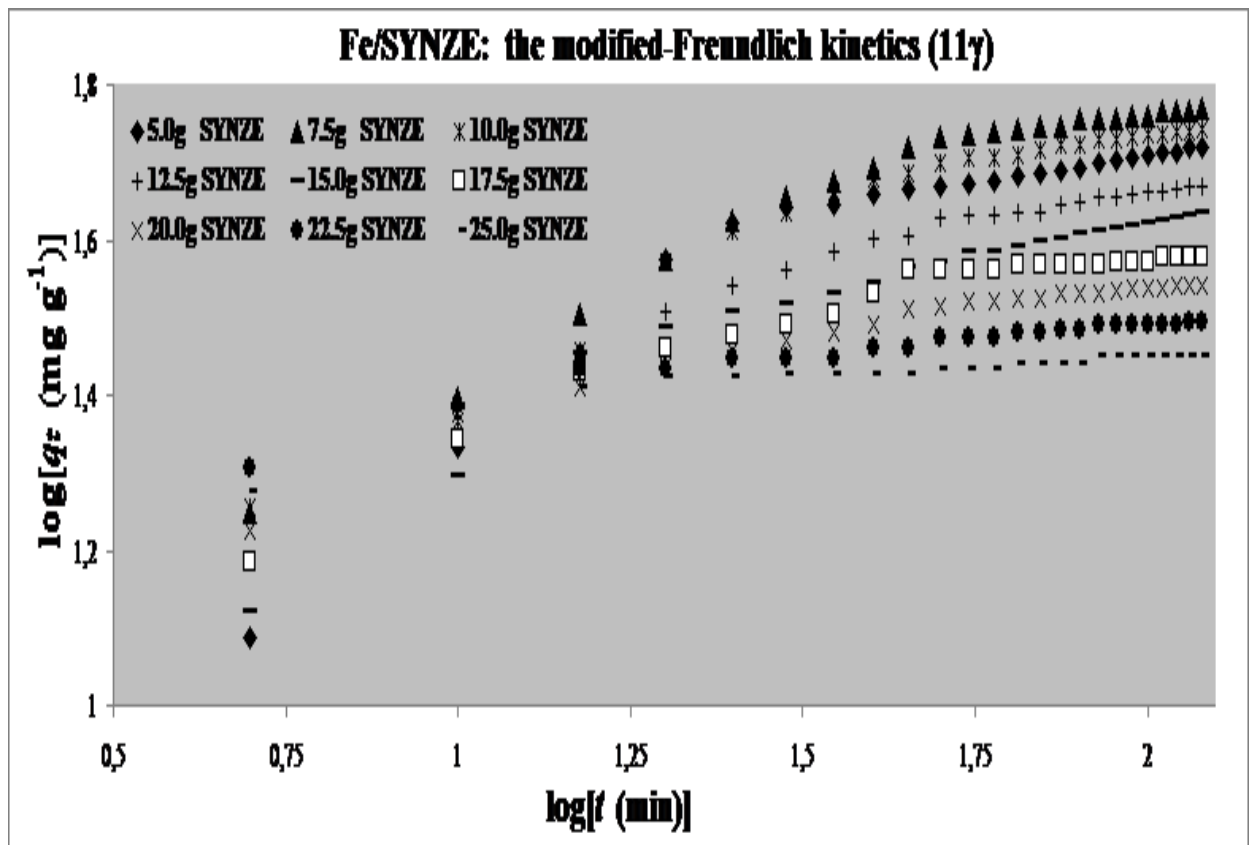
Τα δεδομένα προσρόφησης, που απεικονίζονται σύμφωνα την γραμμική εξίσωση του modified-Freundlich μοντέλου στο Σχήμα 11(α-δ) δείχνουν, για το σύστημα μεταλλοϊόντος/Ζεολίθου, μια μη-αμελητέα απόκλιση από τη γραμμικότητα, η οποία διαφέρει ανάλογα με τις αλλαγές της δόσης του στερεού προσροφητικού υλικού· διακύμανση των τιμών του συντελεστή συσχέτισης r^2 (Πίνακας 1(α-δ)). Αυτό είναι περισσότερο εμφανές από το Σχήμα 12, όπου οι παράμετροι της κινητικής του μοντέλου φέρονται έναντι των διαφόρων δόσεων του στερεού προσροφητικού υλικού, π.χ., για την προσρόφηση σιδήρου επάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο. Στην περίπτωση του συστήματος Al/Ζεόλιθος, ο συσχετισμός είναι πιο ικανοποιητικός.

Fe/HENAZE: the modified-Freundlich Kinetics (11 α)

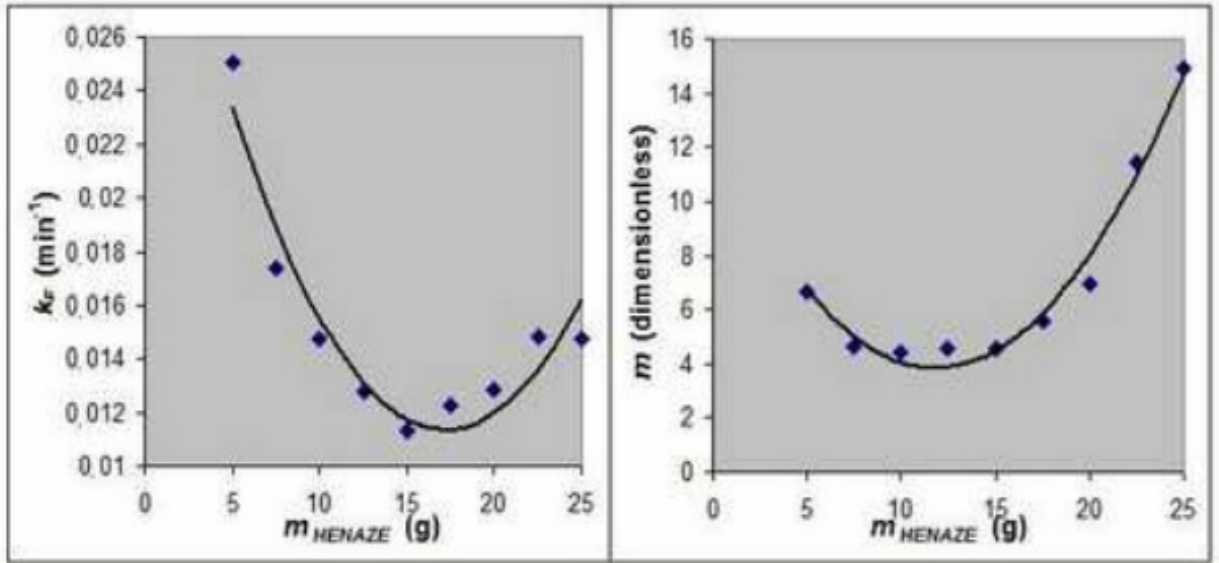


AVHENAZE: the modified-Freundlich kinetics (11 β)





Σχήμα 11: Οι κινητικές του μοντέλου modified – Freundlich για την προσρόφηση του σιδήρου και του αλουμινίου (α,β) στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο και στο Συνθετικό Ζεόλιθο (γ,δ).



Σχήμα 12: Η διακύμανση των παραμέτρων του κινητικού μοντέλου modified – Freundlich συναρτῆσει της δοσολογίας του προσροφητικού υλικού για την προσρόφηση σιδήρου ἑπάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο.

B.3.2. ΙΣΟΘΕΡΜΕΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ

Τα δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης, κοινῶς γνωστὰ ως ισόθερμες προσρόφησης, είναι η βασική απαίτηση για το σχεδιασμό των συστημάτων προσρόφησης. Τα κλασσικά μοντέλα προσρόφησης, ὅπως Langmuir [Langmuir, 1918], Freundlich [Freundlich, 1906], Temkin [Temkin και Pyzhev, 1940] and Dubinin-Kaganer-Radushkevich [Dubinin, 1967; Anvir και Jaroniec, 1989; Tvardovskii, 1992; Hutson and Yang, 1997; Condon, 2000] μοντέλα χρησιμοποιήθηκαν για να περιγράψουν την ισορροπία μεταξύ του προσροφημένου σιδήρου (q_e) ἑπάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο και του σιδήρου στο διάλυμα των αποβλήτων (C_e), σε σταθερή θερμοκρασία.

Τα δεδομένα της ισορροπίας προσρόφησης, που παρουσιάστηκαν στην παρούσα μελέτη (Πίνακας 2), αναλύθηκαν με τη βοήθεια των γραμμικών μορφών των εξισώσεων από τις ισόθερμες των μοντέλων Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR) και η conformity μεταξύ των πειραματικών δεδομένων και των προβλεπόμενων τιμών από τα μοντέλα εκφράστηκε από τους συντελεστές συσχέτισης (r^2 – τιμές κοντά στο 1) και από το συνολικό μέσο σφάλμα, $\% \epsilon$, μεταξύ των μετρούμενων και των προβλεπόμενων τιμών από τα μοντέλα. Το συνολικό μέσο σφάλμα, $\% \epsilon$, ορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

$$\% \epsilon = \left(\frac{\sum_{i=1}^n |q_e^{\text{exp.}} - q_e^{\text{mod.}}|}{\sum_{i=1}^n q_e^{\text{exp.}}} \right) \times 100\%$$

Οι τιμές της προσροφημένης συγκέντρωσης ισορροπίας (q_e – τιμές), που απεικονίζονται στον Πίνακα 2, δείχνουν ότι όσο υψηλότερη είναι η ποσότητα του προσροφητικού υλικού τόσο η προσροφημένη συγκέντρωση ισορροπίας μειώνεται. Αν και η συνολική επιφάνεια αυξάνει για υψηλότερες δόσεις προσροφητικού υλικού, οι περίπλοκες σχέσεις μεταξύ του χρόνου ενεργοποίησης (για ανταλλαγή ιόντων και χημειορόφηση), του μεγέθους των πόρων, του όγκου των πόρων και της επιφάνειας μπορούν να εξηγήσουν τη μείωση που παρατηρείται στη προσροφημένη συγκέντρωση ισορροπίας. Εντούτοις, ανάλογες παρατηρήσεις έχουν καταγραφεί σε προηγούμενες μελέτες προσρόφησης από άλλους ερευνητές [Ho and Ofomaja, 2006]. Επομένως, είναι απολύτως σαφές ότι η ικανότητα προσρόφησης ισορροπίας του σιδήρου επάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο είναι συνάρτηση της δοσολογίας του HENAZE. Επιπλέον, στον Πίνακα 2 αναγράφονται επίσης οι q_e τιμές από την εφαρμογή του μοντέλου κινητικής ψευδο-δευτέρας τάξεως για τα πειραματικά δεδομένα για το συμφέρον της σύγκρισης.

ΠΙΝΑΚΑΣ 2(α)

Πειραματικές συγκεντρώσεις ισορροπίας που ελήφθησαν για την προσρόφηση των ιόντων σιδήρου πάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο, κατά την διεργασία απομάκρυνσης του περιεχομένου σιδήρου από μεταλλουργικό απόβλητο διάλυμα, στους 298.2 Κ.

Μάζα στερεού προσροφητή (g ΣΥΝΖΕ)	Προσροφημένη συγκέντρωση ισορροπίας (q_e , mg·g ⁻¹)	Συγκέντρωση ισορροπίας στο διάλυμα (C_e , mg·L ⁻¹)
5.0	43.5	485
7.5	34.4	403
10.0	28.4	348
12.5	23.3	334
15.0	20.4	305
17.5	17.8	293
20.0	15.9	275
22.5	14.2	274
25.0	12.9	271

ΠΙΝΑΚΑΣ 2(β)

Πειραματικές συγκεντρώσεις ισορροπίας που ελήφθησαν για την προσρόφηση των ιόντων αλουμινίου πάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο, κατά την διεργασία απομάκρυνσης του περιεχομένου αλουμινίου από μεταλλουργικό απόβλητο διάλυμα, στους 298.2 Κ.

Μάζα στερεού προσροφητή (g ΣΥΝΖΕ)	Προσροφημένη συγκέντρωση ισορροπίας (q_e , mg·g ⁻¹)	Συγκέντρωση ισορροπίας στο διάλυμα (C_e , mg·L ⁻¹)
5.0	28.3	641
7.5	25.9	533
10.0	22.9	461
12.5	19.1	442
15.0	17.1	404
17.5	15.1	388
20.0	13.7	368
22.5	12.3	363
25.0	11.2	359

ΠΙΝΑΚΑΣ 2(γ)

Πειραματικές συγκεντρώσεις ισορροπίας που ελήφθησαν για την προσρόφηση των ιόντων σιδήρου πάνω σε Συνθετικό Ζεόλιθο, κατά την διεργασία απομάκρυνσης του περιεχομένου αλουμινίου από μεταλλουργικό απόβλητο διάλυμα, στους 298.2 Κ.

Μάζα στερεού προσροφητή	Προσροφημένη συγκέντρωση ισορροπίας	Συγκέντρωση ισορροπίας στο διάλυμα
(g ΣΥΝΖΕ)	(q_e, mg·g⁻¹)	(C_e, mg·L⁻¹)
5.0	51.6	928
7.5	58.2	562
10.0	54.8	333
12.5	46.2	272
15.0	42.4	153
17.5	37.7	103
20.0	34.6	37.2
22.5	31.1	22.4
25.0	28.2	10.8

ΠΙΝΑΚΑΣ 2(δ)

Πειραματικές συγκεντρώσεις ισορροπίας που ελήφθησαν για την προσρόφηση των ιόντων αλουμινίου πάνω σε Συνθετικό Ζεόλιθο, κατά την διεργασία απομάκρυνσης του περιεχομένου αλουμινίου από μεταλλουργικό απόβλητο διάλυμα, στους 298.2 Κ.

Μάζα στερεού προσροφητή	Προσροφημένη συγκέντρωση ισορροπίας	Συγκέντρωση ισορροπίας στο διάλυμα
(g ΣΥΝΖΕ)	(q_e, mg·g⁻¹)	(C_e, mg·L⁻¹)
5.0	43.5	485
7.5	34.4	403
10.0	28.4	348
12.5	23.3	334
15.0	20.4	305
17.5	17.8	293
20.0	15.9	275
22.5	14.2	274
25.0	12.9	271

B.3.2.1: Η ισόθερμη του μοντέλου Langmuir

Η ισόθερμη του μοντέλου Langmuir υποθέτει ότι η προσρόφηση συμβαίνει σε συγκεκριμένες ομοιογενείς θέσεις στην επιφάνεια του στερεού προσροφητικού υλικού και χρησιμοποιείται επιτυχώς σε πολλές διεργασίες μονοστρωματικής προσρόφησης. Η γραμμική μορφή της εξίσωσης του μοντέλου γράφεται ως εξής:

$$(1/q_e) = (1/K_L \cdot C_e) + (1/q_m) \quad (16)$$

όπου q_e είναι η χωρητικότητα προσρόφησης (εκφρασμένη σε mg/g) σε κατάσταση ισορροπίας, q_m αντιπροσωπεύει τη θεωρητική πυκνότητα μονοστρωματικής προσρόφησης Langmuir (εκφρασμένη σε $mg \cdot g^{-1}$), C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του σιδήρου στο διάλυμα (εκφρασμένη σε $mg \cdot L^{-1}$), και K_L είναι η σταθερά ισορροπίας Langmuir (εκφρασμένη σε $L \cdot g^{-1}$), η οποία σχετίζεται με την ενέργεια προσρόφησης. Οι ισόθερμες Langmuir για την προσρόφηση του σιδήρου επάνω στο HENAZE, για τις διάφορες δόσεις HENAZE, παρουσιάζονται στο Σχήμα 13 και οι εκτιμώμενες τιμές για τις διάφορες παραμέτρους του μοντέλου, οι συντελεστές συσχέτισης και το συνολικό μέσο σφάλμα μεταξύ των μετρούμενων και προβλεπόμενων τιμών αναγράφονται στον Πίνακα 3.

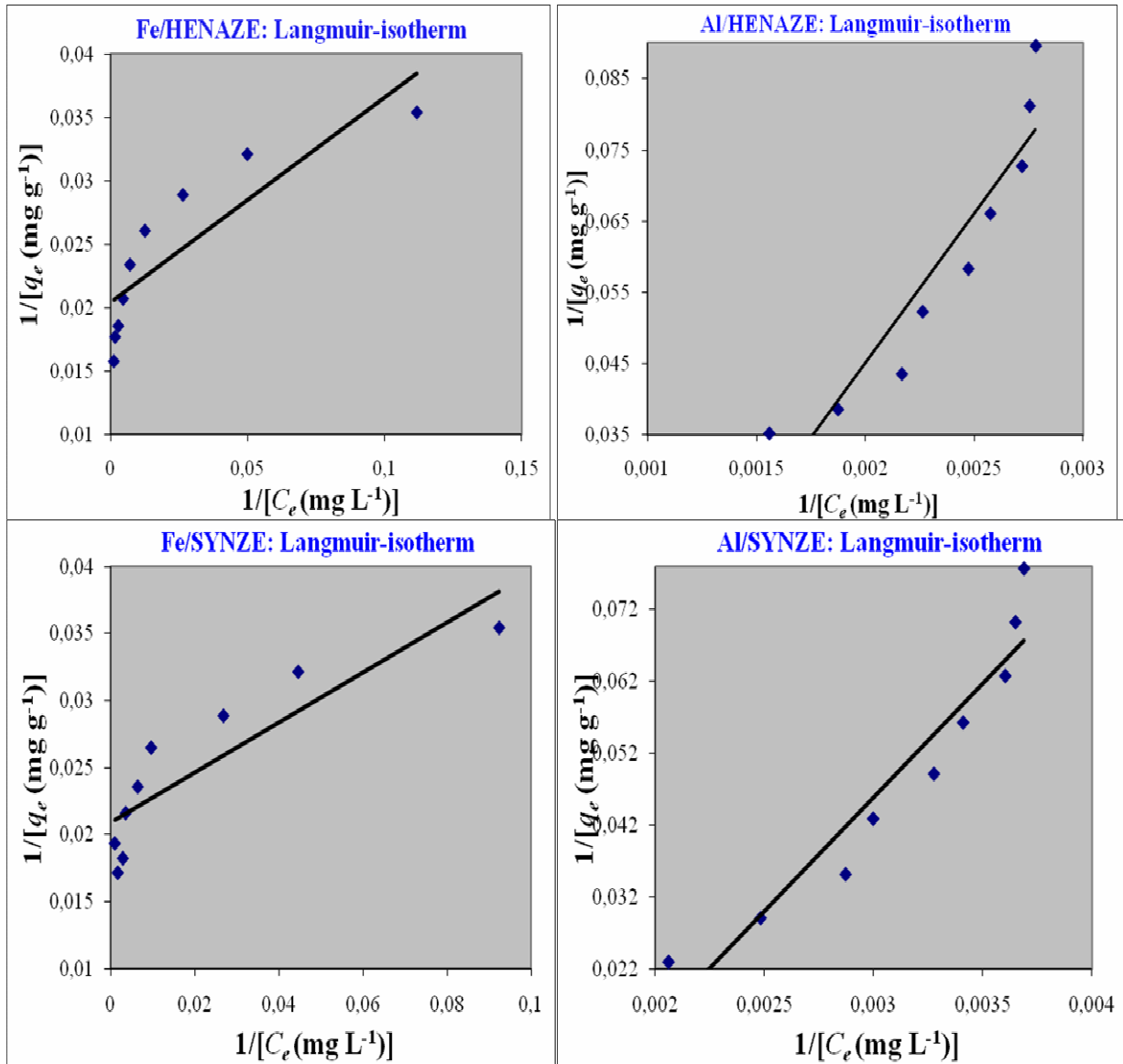
Τα βασικά χαρακτηριστικά της ισόθερμης του μοντέλου Langmuir μπορεί να εκφραστεί σε όρους αδιάστατης σταθεράς, R_L , που ονομάζεται «παράγοντας διαχωρισμού» ή «παραμέτρος ισορροπίας», που ορίζεται από την εξίσωση (17):

$$R_L = 1 / [1 + (K_L/q_m) \cdot C_0] \quad (17)$$

Η τιμή του R_L δηλώνει τον τύπο της προσρόφησης, δηλαδή μπορεί να είναι γραμμική ($R_L = 1$), μη-ευνοϊκή (unfavorable) ($R_L > 1$) και μη-αντιστρεπτή (irreversible) ($R_L = 0$) [Hall et al., 1966].

Όπως φαίνεται από τον Πίνακα 3(α-δ), οι τιμές του συντελεστή συσχέτισης που ελήφθησαν από την εφαρμογή του μοντέλου Langmuir, για όλα τα μελετηθέντα συστήματα, σε συνδυασμό με τα αντίστοιχα υπολογιζόμενα σχετικά σφάλματα, δείχνουν κακή εφαρμοσιμότητα του μοντέλου αυτού για τα πειραματικά δεδομένα. Επιπλέον, οι υπολογιζόμενες τιμές για το R_L δείχνουν ότι η προσρόφηση του σιδήρου επάνω στον HENAZE και στον SYNZE, είναι ευνοϊκή και μη-αντιστρεπτή ($R_L=0.00554$ και 0.00626 , αντίστοιχα· τιμές θετικές, πολύ μικρότερες της μονάδας, που σχεδόν «τείνουν» στο μηδέν). Από την άλλη, οι τιμές της μέγιστης μονοστρωματικής χωρητικότητας που υπολογίζονται από το μοντέλο αυτό για τα συστήματα Al/HENAZE και Al/ SYNZE, είναι αρνητικές (!), οδηγώντας σε τιμές $R_L > 1$, πράγμα που σημαίνει ότι η προσρόφηση

του αλουμινίου στον HENAZE και τον SYNZE δεν είναι ευνοϊκή, σύμφωνα με το μοντέλο του Langmuir.



Σχήμα 13: Ισόθερμες προσρόφησης μοντέλου Langmuir για την προσρόφηση σιδήρου και αλουμινίου πάνω σε Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο.

B.3.2.2: Η ισόθερμη του μοντέλου Freundlich

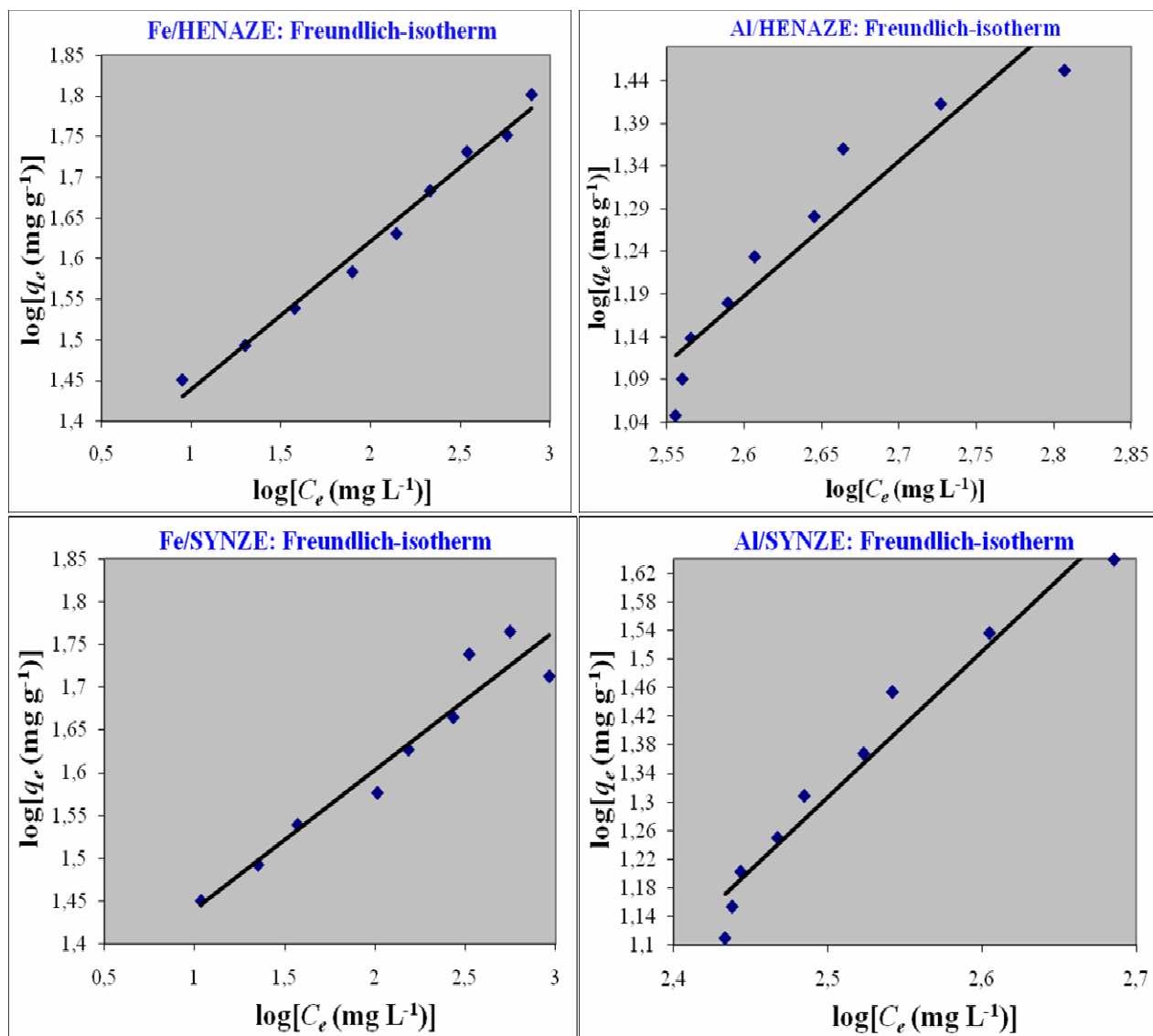
Η ισόθερμη της εξίσωσης του μοντέλου Freundlich είναι εμπειρική και μπορεί να εφαρμοστεί για μη – ιδανική προσρόφηση σε ετερογενείς επιφάνειες και πολυστρωματική προσρόφηση. Η εξίσωση του μοντέλου στην εκθετική μορφή και γραμμική μορφή του φαίνεται στις εξισώσεις (18) και (19), αντίστοιχα:

$$q_e = K_F \cdot q_e^{(1/n)} \quad (18)$$

$$\log q_e = \log K_F + (1/n) \cdot \log C_e \quad (19)$$

όπου q_e είναι η χωρητικότητα προσρόφησης (εκφρασμένη σε mg/g) σε κατάσταση ισορροπίας, C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του σιδήρου στο διάλυμα (εκφρασμένη σε $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), K_F είναι η σταθερά ισορροπίας Freundlich (εκφρασμένη σε $(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}) (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})^{1/n}$) που σχετίζεται με την πυκνότητα προσρόφησης και n είναι ο εκθέτης Freundlich ενδεικτικός της έντασης της προσρόφησης, που ποικίλλει ανάλογα με την ετερογένεια του στερεού προσροφητικού υλικού [Freundlich, 1906].

Οι ισόθερμες προσρόφησης που ελήφθησαν, σύμφωνα με τη γραμμική μορφή του μοντέλου Freundlich, απεικονίζονται στο Σχήμα 14 και οι εκτιμώμενες τιμές για τις παραμέτρους του μοντέλου, που συνοδεύονται από τις τιμές των συντελεστών συσχέτισης καθώς και το συνολικό μέσο σφάλμα μεταξύ των μετρούμενων και των προβλεπόμενων τιμών, αναφέρονται στον Πίνακα 3(α-δ). Όσο πιο υψηλή είναι η τιμή του K_F τόσο ισχυρότερη είναι η συγγένεια του προσροφητικού υλικού με την προσροφούμενη ουσία . Όταν το n κυμαίνεται από 1 έως 10 τότε η προσρόφηση είναι ευνοϊκή [Kul και Caliskan, 2009]. Από τα δεδομένα των Πινάκων 3(α,γ), για τις τιμές των K_F και n , μπορεί να συναχθεί το συμπέρασμα ότι η προσρόφηση του σιδήρου και στα δύο είδη ζεολίθων (HENZA και SYNZE) χαρακτηρίζεται ευνοϊκή, με ισχυρή συγγένεια μετάλλου–προσροφητικού υλικού, σύμφωνα με το μοντέλο του Freundlich. Επιπλέον, οι αντίστοιχες τιμές του συντελεστή συσχέτισης και σχετικού σφάλματος επιβεβαιώνουν την καταλληλότητα εφαρμογής του εν λόγω μοντέλου για την περιγραφή της προσρόφησης των ιόντων σιδήρου στους υπό μελέτη ζεολίθους. Αντίθετα, τα δεδομένα των Πινάκων 3(β,δ) καταδεικνύουν ότι η προσρόφηση του αλουμινίου πάνω στον HENZA και στον SYNZE είναι μη-ευνοϊκή, σύμφωνα με το μοντέλο του Freundlich.



Σχήμα 14: Ισόθερμες προσρόφησης μοντέλου Freundlich για την προσρόφηση του σιδήρου και του αλουμινίου πάνω σε Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο (HENAZE) και σε Συνθετικό Ζεόλιθο (SYNZE).

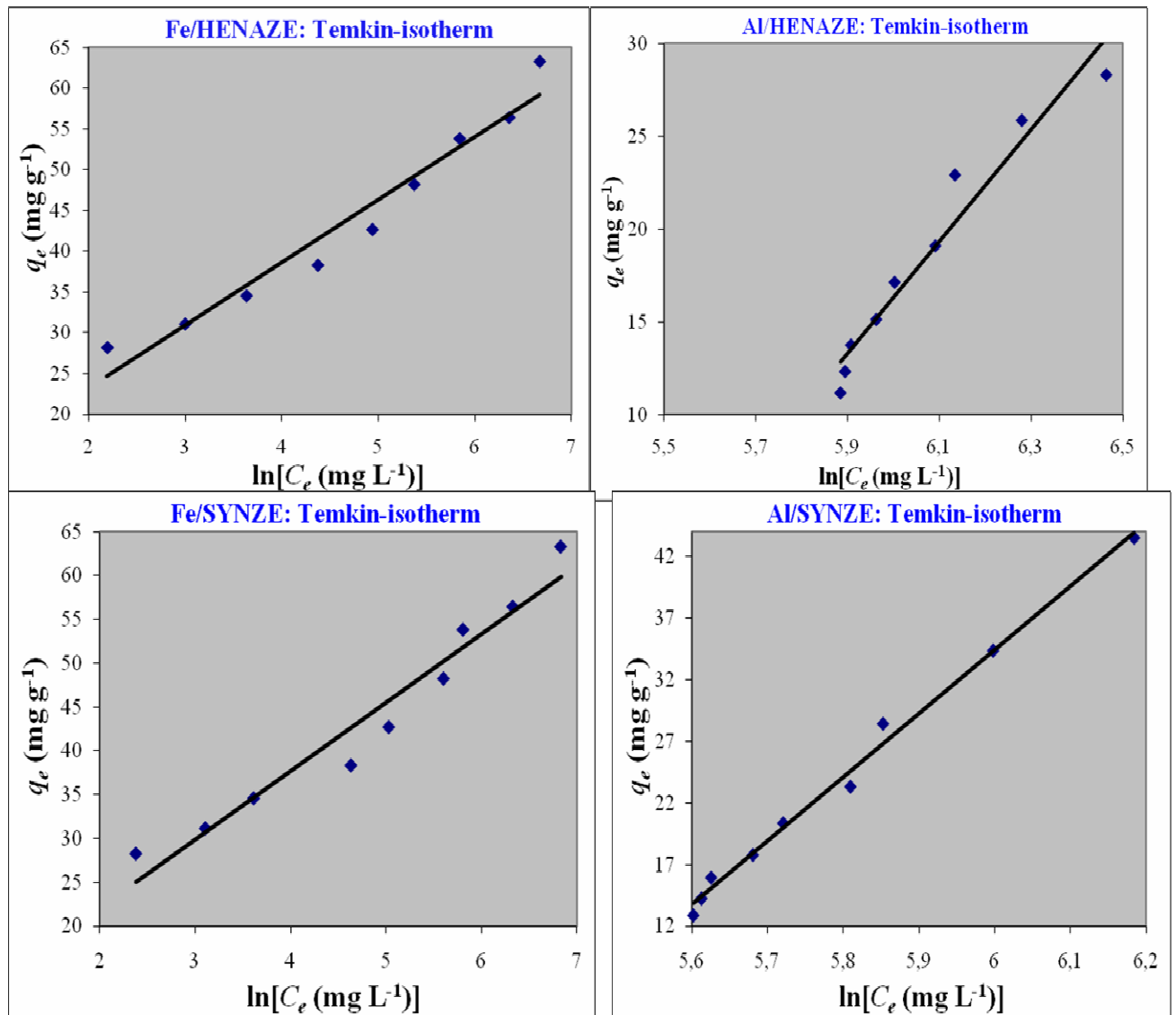
B.3.2.3: Η ισόθερμη του μοντέλου Temkin

Οι ισόθερμες του μοντέλου Temkin περιλαμβάνουν έναν παράγοντα ο οποίος λαμβάνει υπόψη τις αλληλεπιδράσεις των ειδών της προσροφούμενης ουσίας με το προσροφητικό υλικό. Αυτή η ισόθερμη υποθέτει ότι: (i) η θερμότητα της προσρόφησης του συνόλου των μορίων στο στρώμα μειώνεται γραμμικά με την κάλυψη, λόγω των αλληλεπιδράσεων προσροφητικού υλικού και προσροφούμενης ουσίας και (ii) η προσρόφηση χαρακτηρίζεται από μια ομοιόμορφη κατανομή των ενεργειών σύνδεσης μέχρι κάποια μέγιστη ενέργεια σύνδεσης. Η πρωτότυπη έκφραση και η γραμμική μορφή της ισόθερμης αυτού του μοντέλου φαίνονται στις εξισώσεις (20) και (21):

$$q_e = n_T \cdot \ln(K_T \cdot q_e) \quad (20)$$

$$q_e = n_T \cdot \ln K_T + n_T \cdot \ln C_e \quad (21)$$

όπου q_e είναι η χωρητικότητα προσρόφησης (εκφρασμένη σε mg/g) σε κατάσταση ισορροπίας, C_e είναι η συγκέντρωση ισορροπίας του σιδήρου στο διάλυμα (εκφρασμένη σε $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), n_T είναι μια αδιάστατη σταθερά, που σχετίζεται με τη θερμότητα της προσρόφησης μέσω της σχέσης $n_T = RT/b$ και b είναι η σταθερά Temkin σχετική με τη θερμότητα προσρόφησης (εκφρασμένη σε $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$), K_T είναι η σταθερά ισορροπίας Temkin (εκφρασμένη σε $\text{L} \cdot \text{g}^{-1}$) που αντιστοιχεί στην μέγιστη ενέργεια σύνδεσης, R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) και T είναι η απόλυτη θερμοκρασία (εκφρασμένη σε K). Η εφαρμογή της εξίσωσης (21) στα πειραματικά δεδομένα σχετικά με την προσρόφηση του σιδήρου και του αλουμινίου που περιέχονται στο απόβλητο διάλυμα επάνω στον Ελληνικό Ζεόλιθο και στον Συνθετικό Ζεόλιθο, για τις διάφορες δόσεις ζεολίθων, απεικονίζεται στο Σχήμα 15 και οι εκτιμώμενες τιμές για τις παραμέτρους του μοντέλου καταγράφονται στον Πίνακα 3(α-δ). Ως γενική παρατήρηση αναφέρεται ότι η ισόθερμος προσρόφησης του Temkin περιγράφει με ικανοποιητική ακρίβεια όλα τα μελετηθέντα συστήματα ιόντος μετάλλου-ζεολίθου και χαρακτηρίζει ως «ελαφρά εξώθερμη» εκάστη διεργασία προσρόφησης, κάτι που ανταποκρίνεται στην πραγματικότητα, δεδομένου ότι καταγράφηκε, για κάθε σύστημα προσρόφησης, μια ελαφριά αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 15: Ισόθερμες προσρόφησης μοντέλου Temkin για την προσρόφηση του σιδήρου και του αλουμινίου πάνω σε Ελληνικό Ζεόλιθο (HENAZE) και σε Συνθετικό Ζεόλιθο (SYNZE).

B.3.2.4: Η ισόθερμη του μοντέλου Dubinin-Kaganer-Radushkevich (DKR)

Η πρωτότυπη έκφραση και η γραμμική μορφή της ισόθερμης αυτού του μοντέλου φαίνονται στις εξισώσεις (22) και (23), αντίστοιχα:

- $q_e = q_m \cdot \exp(-\beta \cdot \varepsilon^2)$ (22)

- $\ln q_e = \ln q_m - \beta \cdot \varepsilon^2$ (23)

Όπου q_e είναι η χωρητικότητα προσρόφησης (εκφρασμένη σε mg/g) στην κατάσταση ισορροπίας, q_m αντιπροσωπεύει τη θεωρητική μονοστρωματική χωρητικότητα προσρόφησης του DKR μοντέλου (εκφρασμένη σε $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$), β είναι ο συντελεστής ενεργότητας (εκφρασμένος σε $\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^{-2}$) που σχετίζεται με τη μέση τιμή της ενέργειας προσρόφησης και ε είναι το Polanyi-δυναμικό, το οποίο είναι συνάρτηση της συγκέντρωσης ισορροπίας της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα, C_e , σύμφωνα με την ακόλουθη σχέση:

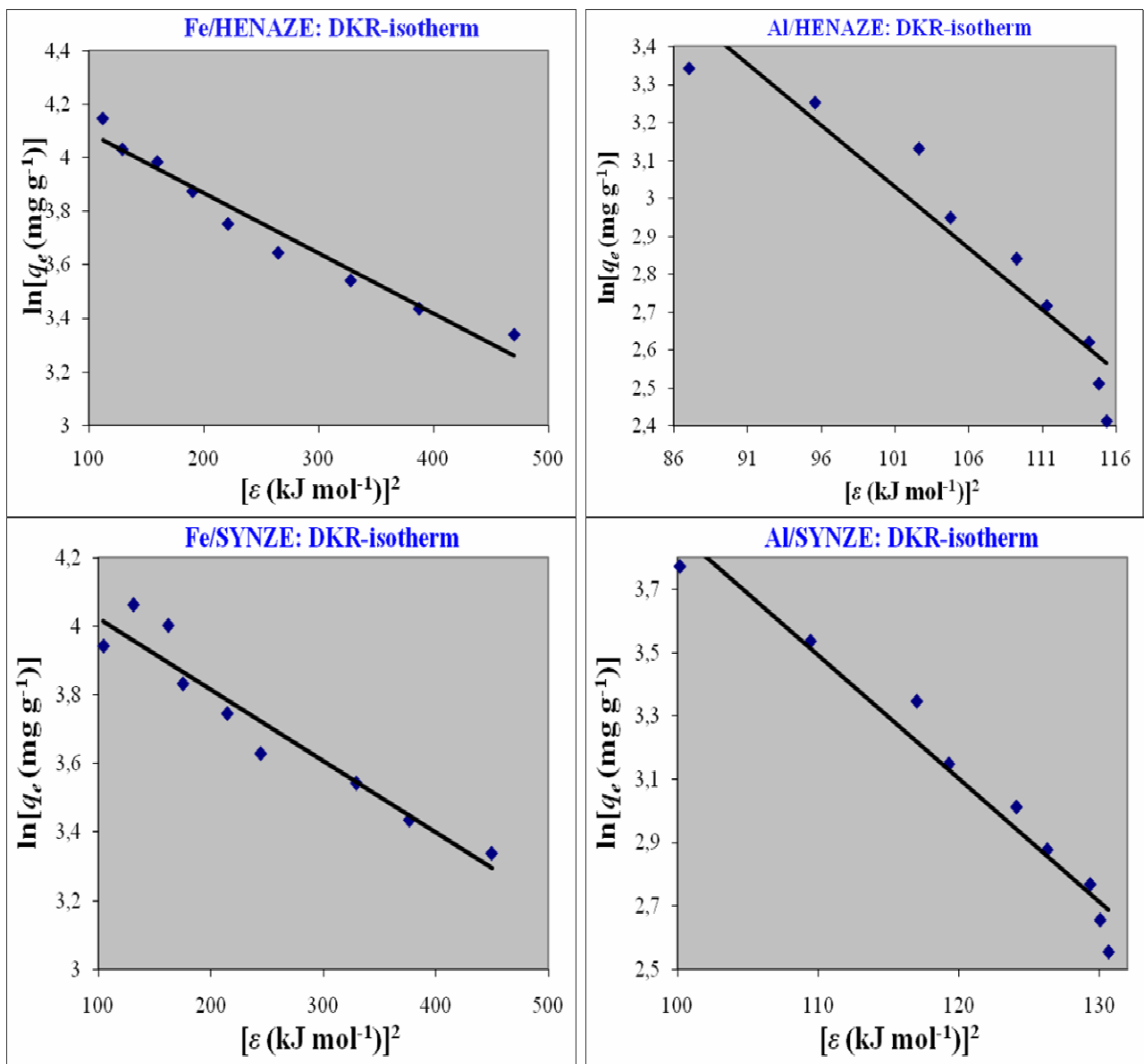
- $\varepsilon = RT \cdot \ln[1 + (1/C_e)]$ (24)

όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά αερίων ($R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) και T είναι η θερμοκρασία (εκφρασμένη σε Kelvin). Όταν το $\ln q_e$ σχετίζεται με το ε^2 , μια ευθεία γραμμή παρατηρείται, στην περίπτωση που το υπό εξέταση σύστημα προσρόφησης καθορίζεται σαφώς από το μοντέλο DKR. Στη συνέχεια, η κλίση του διαγράμματος δίνει την τιμή του β και η τιμή της τεταγμένης επί την αρχή ισούται με q_m . Αυτό το όριο κορεσμού, q_m , μπορεί να αντιπροσωπεύει τον συνολικό ειδικό όγκο μικροπόρων του υλικού της προσροφούμενης ουσίας. Το δυναμικό προσρόφησης, ε , είναι ανεξάρτητο της θερμοκρασίας, αλλά ποικίλλει ανάλογα με τη φύση του προσροφητικού υλικού και της προσροφούμενης ουσίας [Khan et al., 1995]. Ο συντελεστής ενεργότητας, β , συνδέεται με τη μέση ενέργεια προσρόφησης, E , μέσω της ακόλουθης σχέσης:

- $E = 1 / (2\beta)^{1/2}$ (25)

Η αριθμητική τιμή της μέσης ενέργειας προσρόφησης, E (εκφρασμένη σε $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) από την ισόθερμη του μοντέλου DKR παρέχει πληροφορίες σχετικά με τα φυσικοχημικά χαρακτηριστικά της διεργασίας της προσρόφησης. Εάν το μέγεθος του E είναι μεταξύ 8 και $16 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, τότε η προσρόφηση συμβαίνει μέσω της χημικής διαδικασίας ανταλλαγής ιόντων, ενώ για τιμές του $E < 8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ η διεργασία της προσρόφησης οφείλεται σε ασθενείς δυνάμεις τύπου Van der Waals, δηλαδή είναι φυσική ρόφηση και

για τιμές υψηλότερες από $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ο τύπος της προσρόφησης μπορεί να εξηγηθεί από μια ισχυρότερη χημική προσρόφηση από την ανταλλαγή ιόντων [Lin and Juang, 2002; Sparks, 1998; Singh et al., 2007; Fan et al., 2008; Kul and Caliskan, 2009; Shen et al., 2010]. Όπως προκύπτει από τα δεδομένα των Πινάκων 3(α-δ), για τα συστήματα Fe/HENAZE και Fe/SYNZE οι αντίστοιχες τιμές αυτή του E υποδεικνύουν μια χημική διεργασία ανταλλαγής ιόντων, καθώς είναι (ελαφρά) μικρότερες από $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Αντίθετα, για τα συστήματα Al/HENAZE και Al /SYNZE οι αντίστοιχες τιμές του E υποδεικνύουν φυσική ρόφηση. Επιπλέον, η τιμή του q_m που βρέθηκε με το DKR μοντέλο ($75.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $68.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) ήταν της ίδιας τάξης μεγέθους με εκείνη του μοντέλου Langmuir ($49.0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$, $47.9 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$) για το σύστημα Fe/HENAZE και Fe/SYNZE, αντίστοιχα, αλλά με μια απόκλιση περίπου 26 ή 21 μονάδων, αντίστοιχα. Στην ερώτηση «ποια από τα δύο μοντέλα ισόθερμων προσεγγίζει καλύτερα την πραγματική μέγιστη ικανότητα προσρόφησης», θα μπορούσε κανείς να υποστηρίξει το DKR μοντέλο, επειδή η πραγματική μέγιστη ικανότητα προσρόφησης δεν θα μπορούσε να είναι μικρότερη από οποιαδήποτε προσροφημένη συγκέντρωση ισορροπίας που καταγράφεται στον Πίνακα 2(α-δ). Τελικά, η τιμή του συντελεστή συσχέτισης για το μοντέλο αυτό σύμφωνα με τα δικά μας πειραματικά δεδομένα δείχνει ότι η ισόθερμη προσρόφησης του μοντέλου DKR περιγράφει επιτυχώς την προσρόφηση του σιδήρου και του αλουμινίου επάνω σε ένα από τα δύο υπό μελέτη Ζεολίθους, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η ισόθερμη του DKR μοντέλου θα είχε τέλεια εφαρμογή στα πειραματικά δεδομένα, εάν το στερεό προσροφητικό υλικό ήταν εντελώς μικροπορώδες, δεδομένου ότι η αρχική διατύπωση του μοντέλου απευθυνόταν αποκλειστικά σε μικροπορώδη υλικά [Dubinin, M.M., 1967].



Σχήμα 16: Ισόθερμες προσρόφησης μοντέλου DKR για την προσρόφηση του σιδήρου και του αλουμινίου πάνω σε Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο (HENAZE) και σε Συνθετικό Ζεόλιθο (SYNZE).

ΠΙΝΑΚΑΣ 3(α)

Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμου προσρόφησης για την προσρόφηση των ιόντων σιδήρου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μοντέλο Ισοθέρμου Προσρόφησης	Υπολογισθείσες παράμετροι μοντέλου ισοθέρμου προσρόφησης				
Ισόθερμος Προσρόφησης Langmuir	q_m (mg·g ⁻¹)	K_L (L·g ⁻¹)	R_L	r^2	% €
	49.0	6.19	0.00554	0.7447	3.03
Ισόθερμος Προσρόφησης Freundlich	K_F (mg·g ⁻¹) ¹) (L·mg ⁻¹) ^{1/n})	n	-	r^2	% €
	18.1	5.51		0.9865	0.114
Ισόθερμος Προσρόφησης Temkin	K_T (L·g ⁻¹)	n_T	b (kJ·mol ⁻¹)	r^2	% €
	2.70	7.73	0.321	0.9552	-0.000505
Ισόθερμος Προσρόφησης DKR	q_m (mg·g ⁻¹)	θ (mol ² ·kJ ⁻²)	E (kJ·mol ⁻¹)	r^2	% €
	75.0	0.00220	15.1	0.9589	0.848

ΠΙΝΑΚΑΣ 3(β)

Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμου προσρόφησης για την προσρόφηση των ιόντων αλουμινίου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μοντέλο Ισοθέρμου Προσρόφησης	Υπολογισθείσες παράμετροι μοντέλου ισοθέρμου προσρόφησης				
Ισόθερμος Προσρόφησης Langmuir	q_m (mg·g ⁻¹)	K_L (L·g ⁻¹)	R_L	r^2	% ϵ
	-25.7(!)	0.0238	6.33	0.8702	3.22
Ισόθερμος Προσρόφησης Freundlich	K_F (mg·g ⁻¹) ¹) (L·mg ⁻¹) ^{1/n})	n	-	r^2	% ϵ
	0.00119	0.632		0.8935	0.14
Ισόθερμος Προσρόφησης Temkin	K_T (L·g ⁻¹)	n_T	b (kJ·mol ⁻¹)	r^2	% ϵ
	0.00426	30.2	0.0822	0.9471	-0.021
Ισόθερμος Προσρόφησης DKR	q_m (mg·g ⁻¹)	θ (mol ² ·kJ ⁻²)	E (kJ·mol ⁻¹)	r^2	% ϵ
	547	0.0324	3.93	0.9055	-0.090

ΠΙΝΑΚΑΣ 3(γ)

Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμου προσρόφησης για την προσρόφηση των ιόντων σιδήρου στον Συνθετικό Ζεόλιθο, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μοντέλο Ισοθέρμου Προσρόφησης	Υπολογισθείσες παράμετροι μοντέλου ισοθέρμου προσρόφησης				
Ισόθερμος Προσρόφησης Langmuir	q_m (mg·g ⁻¹)	K_L (L·g ⁻¹)	R_L	r^2	% ϵ
	47.9	5.35	0.00626	0.7845	2.34
Ισόθερμος Προσρόφησης Freundlich	K_F (mg·g ⁻¹) ¹) (L·mg ⁻¹) ^{1/n})	n		r^2	% ϵ
	18.9	6.13	-	0.9250	0.228
Ισόθερμος Προσρόφησης Temkin	K_T (L·g ⁻¹)	n_T	b (kJ·mol ⁻¹)	r^2	% ϵ
	2.27	7.82	0.317	0.9502	-3.14
Ισόθερμος Προσρόφησης DKR	q_m (mg·g ⁻¹)	θ (mol ² ·kJ ⁻²)	E (kJ·mol ⁻¹)	r^2	% ϵ
	68.9	0.0021	15.4	0.9216	-4.02

ΠΙΝΑΚΑΣ 3(δ)

Παράμετροι μοντέλων ισοθέρμου προσρόφησης για την προσρόφηση των ιόντων αλουμινίου στον Συνθετικό Ζεόλιθο, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Μοντέλο Ισοθέρμου Προσρόφησης	Υπολογισθείσες παράμετροι μοντέλου ισοθέρμου προσρόφησης				
Ισόθερμος Προσρόφησης Langmuir	q_m (mg·g ⁻¹)	K_L (L·g ⁻¹)	R_L	r^2	% ϵ
	-20.3(!)	0.0132	2.44	0.9091	-5.36
Ισόθερμος Προσρόφησης Freundlich	K_F (mg·g ⁻¹) ¹) (L·mg ⁻¹) ^{1/n})	n	-	r^2	% ϵ
	0.000164	0.491		0.9528	-0.150
Ισόθερμος Προσρόφησης Temkin	K_T (L·g ⁻¹)	n_T	b (kJ·mol ⁻¹)	r^2	% ϵ
	0.00482	51.7	0.0480	0.9925	-0.00134
Ισόθερμος Προσρόφησης DKR	q_m (mg·g ⁻¹)	θ (mol ² ·kJ ⁻²)	E (kJ·mol ⁻¹)	r^2	% ϵ
	2345(!)	0.0388	3.59	0.9599	-0.364

B.4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η απομάκρυνση των ρύπων από ένα υδατικό διάλυμα μέσω των διεργασιών της προσρόφησης παίζει σημαντικό ρόλο στην επεξεργασία των αποβλήτων, δεδομένου ότι εξαλείφει την ανάγκη διαχείρισης λασπών. Ως εκ τούτου, η μελέτη της κινητικής της προσρόφησης στην επεξεργασία των αποβλήτων είναι σημαντική, δεδομένου ότι παρέχει πολύτιμες πληροφορίες για όλη την διαδικασία του μηχανισμού και επιπλέον, περιγράφει τον ρυθμό πρόσληψης του ρύπου, η οποία με τη σειρά της ελέγχει το χρόνο παραμονής της προσροφούμενης ουσίας στην διεπιφάνεια διαλύματος-στερεού.

Η εξάρτηση της ισορροπίας προσρόφησης από την θερμοκρασία κανονικά απαιτείται, προκειμένου για τον σχεδιασμό των διεργασιών προσρόφησης, αλλά τα δεδομένα ισορροπίας προσρόφησης σε μία θερμοκρασία, όπως στην παρούσα Διπλωματική Εργασία, είναι συνήθως επαρκής για μια *προκαταρκτική* επιλογή του προσροφητή.

Τα δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του σιδήρου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο (Κλινοπτιλόλιθο), καθώς και στον Συνθετικό Ζεόλιθο (Baylith WE894: τύπου 13X) εκπροσωπήθηκαν καλύτερα από την ισόθερμη του μοντέλου Freundlich. Η ισόθερμη αυτού του μοντέλου δείχνει, μέσα από την τιμή του «n», ότι η προσρόφηση του σιδήρου επάνω στον Ζεόλιθο είναι μια ευνοϊκή διαδικασία. Ωστόσο, τα μοντέλα DKR και Temkin είναι, επίσης, αποδεκτά να περιγράψουν αυτή τη διαδικασία της προσρόφησης. Η εκτιμώμενη τιμή της θερμότητας προσρόφησης μέσα από την εφαρμογή της ισόθερμης του μοντέλου Temkin δείχνει μια ελαφρά εξώθερμη διαδικασία προσρόφησης.

Τα δεδομένα ισορροπίας της προσρόφησης του αλουμινίου στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο(Κλινοπτιλόλιθο), καθώς και στον Συνθετικό Ζεόλιθο (Baylith WE894: τύπου 13X) εκπροσωπήθηκαν καλύτερα από την ισόθερμη του μοντέλου Temkin, η οποία δείχνει μια ελαφρά εξώθερμη διαδικασία προσρόφησης. Περαιτέρω, η ισόθερμη του μοντέλου Langmuir δείχνει, μέσα από την τιμή του « R_L », ότι η προσρόφηση του αλουμινίου επάνω στον Ελληνικό Φυσικό Ζεόλιθο είναι μια μη-ευνοϊκή διαδικασία, γεγονός που επιβεβαιώνεται και από την εφαρμογή των μοντέλων Freundlich και DKR.

Για όλα τα μελετηθέντα συστήματα προσρόφησης, η ισόθερμη Langmuir είχε την χειρότερη εφαρμογή.

Από το σύνολο των μοντέλων κινητικής της προσρόφησης που μελετήθηκαν, η χημική αντίδραση που αντιστοιχεί στη χημειορόφηση καταδεικνύεται ως το στάδιο προσδιορισμού της ταχύτητας της διεργασίας προσρόφησης του σιδήρου στον Ζεόλιθο (εκάστου τύπου) και η κινητική ψευδο-δευτέρας τάξεως παρέχει την καλύτερη συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων, ενώ τα υπόλοιπα μοντέλα κινητικής, που εφαρμόστηκαν, έδειξαν αρκετά ικανοποιητική (κινητικά μοντέλα των Elovich, modified-Freundlich) έως κακή συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων (απλά κινητικά μοντέλα πρώτης ή/και δευτέρας τάξεως). Ωστόσο, το σύνολο του μηχανισμού για το σύστημα προσρόφησης Fe/Ζεόλιθος είναι πιο περίπλοκο και το μοντέλο της ενδοσωματιδιακής διάχυσης φαίνεται να συμμετέχει, αλλά *όχι* ως το αποκλειστικό στάδιο ελέγχου του ρυθμού της προσρόφησης. Επιπλέον, μία δόση προσροφητικού υλικού περίπου 15.0g Ελληνικού

Φυσικού Ζεόλιθου ανά 0.5L διαλύματος αποβλήτων, κυρίως $30.0 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$, θα μπορούσε να είναι επαρκής για την απομάκρυνση περισσότερο από 80.0% του συνολικού σιδήρου που περιέχεται στο απόβλητο διάλυμα που εξετάστηκε. Η τιμή της μέσης ενέργειας προσρόφησης από το μοντέλο DKR δείχνει μια χημική διαδικασία ανταλλαγής ιόντων, για το σύστημα προσρόφησης Fe/Ζεόλιθος, γεγονός που επιβεβαιώνει τα παραπάνω.

Όσον αφορά, δε, στο σύστημα προσρόφησης Al/Ζεόλιθος, δεν ευνοείται η εν λόγω προσρόφηση, γίνεται μόνο φυσική ρόφηση, η οποία ακολουθεί κινητική που περιγράφεται, σχεδόν εξίσου καλά, από τα απλά μοντέλα πρώτης και δευτέρας τάξεως.

Ως ένα πρόχειρο συμπέρασμα θα μπορούσε να ειπωθεί ότι και οι δύο τύποι ζεολίθων θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν για την απαλλαγή του υπό μελέτη μεταλλουργικού αποβλήτου διαλύματος από τα περιεχόμενα σε αυτό ιόντα σιδήρου και αλουμινίου: (1) μεμονωμένα το καθένα ζεολιθικό υλικό ως προκαταρκτικό στάδιο καθαρισμού και (2) για καλύτερη απόδοση σε συνδυασμό μεταξύ τους, δηλαδή κατ' ακολουθίαν, το ένα υλικό μετά το άλλο. Βεβαίως, η όλη διεργασία καθαρισμού του εν λόγω αποβλήτου διαλύματος χρήζει μιας διευρυμένης μελέτης, όπου θα συμπεριληφθούν και άλλοι παράγοντες, π.χ., δυνατότητα αναγέννησης ζεολίθων, κ.λ.π., αλλά αυτό ξεπερνά τα όρια μιας Διπλωματικής Εργασίας.

Αθήνα, Οκτώβριος 2010

Ειρήνη Παπαδημητρίου,

Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ

Βιβλιογραφία Κεφαλαίου

- Gupta, V.K., Gupta, M., Sharma, S., 2001. Process development for the removal of lead and chromium from aqueous solutions using red mud – an aluminium industry waste. *Water Research* 35, 291-297.
- Kardivelu, K., Namasivayam, C., 2003. Activated carbon from coconut coirpith as metal adsorbent: adsorption of Cd(II) from aqueous solution. *Advances in Environmental Research* 7, 471-477.
- Ho, Y.S., 2003. Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water Research* 37, 2323-2336.
- Gupta, V.K., Ali, I., 2004. Removal of lead and chromium from wastewater using bagasse fly ash a sugar industry waste. *Journal of Colloid and Interface Science* 271, 321-329.
- Ruthven, D.M., 1984. Principles of adsorption and adsorption processes. John Wiley & Sons, Inc., New York.
- Dabrowski, A., 2001. Adsorption-from theory to practice. *Advances in Colloid and Interface Science* 93, 135-224.
- Inglezakis, V.J., Grigoropoulou, H.P., 2001. Applicability of simplified models for the estimation of ion exchange diffusion coefficients in zeolites. *Journal of Colloid and Interface Science* 234, 434-441.
- Maliou, E., Loizidou, M., Spyrellis, N., 1994. Uptake of lead and cadmium by clinoptilolite. *Science of The Total Environment* 149, 139-144.
- Blanchard, G., Maunaye, M., Martin, G., 1984. Removal of heavy metals from waters by means of natural zeolites. *Water Research* 18, 1501-1507.
- Boyd, G., Adamson, A., Myers, Jr., 1947. The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics. *Journal of the American Chemical Society* 69, 2836-2848.
- Turse, R., Rieman, Wm., 1961. Kinetics of ion exchange in a chelating resin. *Journal of Physical Chemistry* 65, 1821-1824.
- Haber-Pohlmeier, S., Pohlmeier, A., 1997. Kinetics and equilibrium of the ion exchange of Cd²⁺ at Na-montmorillonite: Analysis of heterogeneity by means of the regularization technique CONTIN. *Journal of Colloid and Interface Science* 188, 377-386.
- Inglezakis, V.J., Loizidou, M.D., Grigoropoulou, H.P., 2002. Equilibrium and kinetic ion exchange studies of Pb²⁺, Cr³⁺, Fe³⁺ and Cu²⁺ on natural clinoptilolite. *Water Research* 36, 2784-2792.
- Loizidou, M.D., Haralambous, K.J., Loukatos, A., Dimitrakopoulou, D., 1992. Natural zeolites and their ion exchange behavior towards chromium. *Journal of Environmental Science and Health A* 27, 1759-1769.
- Kesraoui-Ouki, S., Cheeseman, C.R., Perry, R., 1994. Natural zeolite utilization in pollution control : a review of applications to metals' effluents. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 59, 121-126.
- Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F., 1994. The adsorption of divalent copper ions from aqueous solution by sphagnum moss peat. *Process Safety and Environmental Protection* 72(B3), 185-194.
- Ho, Y.S., Wase, D.A.J., Forster, C.F., 1995. The adsorption of divalent copper ions from aqueous solution

by sphagnum moss peat. *Water Research* 29, 1327-1332.

Ho, Y.S., Ofomaja, A.E., 2006. Pseudo-second-order model for lead ion sorption from aqueous solutions onto palm kernel fiber. *Journal of Hazardous Materials B* 129, 137-142.

Namasivayam, C., Ranganathan, K., 1995. Removal of Cd(II) from wastewater by adsorption on "waste" Fe(III)/Cr(III) hydroxide. *Water Research* 29, 1737-1744.

Choy, K.K.H., McKay, G., Porter, J.F., 1999. Sorption of acid dyes from effluents using activated carbon. *Resources, Conservation and Recycling* 27, 57-71.

Lin, S.H., Juang, R.S., 2002. Heavy metal removal from water by sorption using surfactant-modified montmorillonite. *Journal of Hazardous Materials B* 92, 315-326.

Fadali, O.A., Ebrahiem, E.E., Magdy, Y.H., Daifullah, A.A.M., Nassar, M.M., 2005. Removal of chromium from tannery effluents by adsorption. *Journal of Environmental Science and Health A* 9, 465-472.

Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Kinetic models for the sorption of dye from aqueous solution by wood. *Process Safety and Environmental Protection* 76(B2), 183-191.

Weber, W. J., 1967. Principle and application of water chemistry. Editors: Faust, S. D. and Hunter, J. V., New York: Wiley, 1967.

Wambu, E.W., Muthakia, G.K., Shiundu, P.M., Thiongo, K.J., 2009. Kinetics of copper desorption from regenerated spent bleaching earth. *American-Eurasian Journal of Scientific Research* 4, 317-323.

Sciban, M., Klasnja, M., 2003. The kinetics of copper(II) adsorption from water by some natural materials. *Journal of Environmental Protection and Ecology* 4, 728-732.

Fungaro, D.A., Graciano, J.E.A., 2007. Adsorption of zinc ions from water using zeolite/iron oxides composites. *Adsorption Science & Technology* 25, 729-740.

Sparks, D.L., 1989. Kinetics of soil chemical processes. Academic Press (1st edition), New York.

Hossain, M.A., Kumita, M., Michigami, Y., Mori, S., 2005. Kinetics of Cr(VI) adsorption on used black tea leaves. *Journal of Chemical Engineering of Japan* 38, 402-406.

Arivoli, S., Nandhakumar, V., Saravanan, S., Nagarajan, S., 2009. Adsorption dynamics of copper by low cost activated carbon. *The Arabian Journal for Science and Engineering* 34, 1-12.

Ho, Y.S., McKay, G., 1998. A comparison of chemisorption kinetic models applied to pollutant removal on various sorbents. *Process Safety and Environmental Protection* 76(B4), 332-340.

Ho, Y.S., McKay, G., 1998. Kinetic model for lead(II) sorption onto peat. *Adsorption Science & Technology* 16, 243-255.

Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry* 34, 451-465.

Ho, Y.S., McKay, G., 1999. Comparative sorption kinetic studies of dye and aromatic compounds onto fly ash. *Journal of Environmental Science and Health. Part A-Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering* 34, 1179-1204.

Ho, Y.S., McKay, G., 2000. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat. *Water Research* 34, 735-742.

- Ho, Y.S., Bulut, Y., Tez, Z., 2004. Removal of heavy metal ions by modified sawdust of walnut. *Fresenius Environmental Bulletin* 13, 370-373.
- Lu, S., Gibb, S.W., 2008. Copper removal from wastewater using spent-grain as biosorbent. *Biosource Technology* 99, 1509-1517.
- Devi-Prasad, A.G., Abdullah, M.M., 2009. Biosorption of Fe(II) from aqueous solution using tamarind bark and potato peel waste: equilibrium and kinetic studies. *Journal of Applied Sciences in Environmental Sanitation* 4, 273-282.
- Low, M.J.D., 1960. Kinetics of chemisorption of gases on solids. *Chemical Reviews* 60, 267-312.
- Taylor, R.W., Hassan, K., Mehadi, A.A., Shuford, J.W., 1995. Kinetics of zinc sorption by soils. *Communications in Soil Science and Plant Analysis* 26, 1761-1771.
- Cheung, C.W., Porter, J.F., McKay, G., 2000. Elovich equation and modified second-order equation for sorption of cadmium ions onto bone char. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 75, 963-970.
- Chien, S.H., Clayton, W.R., 1980. Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption on soils. *Soil Science Society of America* 44, 265-268.
- Sparks, D. L., 1998. *Soil physical chemistry*. CRC Press, Boca Raton.
- Weber, W.J., Morris, J.C., 1963. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of Sanitary Engineering Division ASCE* 89(SA2), 31-59.
- Shrihari, V., Madhan-Babu, S., Ashutosh, D., 2005. Kinetics of phenol-sorption by raw agro-wastes. *Journal of Applied Sciences* 6, 47-50.
- Allen, S.J., McKay, G., Khader, K.Y.H., 1989. Intraparticle diffusion of a basic dye during adsorption onto sphagnum peat. *Environmental Pollution* 56, 39-50.
- Jain, C.K., 2001. Adsorption of zinc onto bed sediments of the river Ganga: adsorption models and kinetics. *Hydrological Sciences-Journal* 46, 419-434.
- Singh, R., Shah, A.V., Shah, B.A., 2007. Sorption behavior of Cu(II) from acidic solution using weathered basalt andesite products. *E-Journal of Chemistry* 4, 587-605.
- Biyani, J., Fei Shao, Guanjiu Hu, Shourong Zheng, Qingmei Zhang, Zhaoyi Xu, 2009. Adsorption of methyl tert-butyl ether (MTBE) from aqueous solution by porous polymeric adsorbents. *Journal of Hazardous Materials* 161, 81-87.
- Jadhav, D.N., Vanjara, A.K., 2004. Adsorption kinetics study: Removal of dyestuff effluent using sawdust, polymerized sawdust and sawdust carbon-II. *Indian Journal of Chemical Technology* 11, 42-50.
- Krim, L., Nacer, S., Bilango, G., 2006. Kinetics of chromium sorption on biomass fungi from aqueous solution. *American Journal of Environmental Sciences* 2, 27-32.
- Tsitsishvili, G., Andronikashvili, T., Kirov, G., Filizova, L., 1992. *Natural zeolites*. Ellis Horwood, New York.
- Kuo, S., Lotse, G., 1973. Kinetics of phosphate adsorption and desorption by hematite and gibbsite. *Soil Science* 116, 400-406.
- Shimizu, K., Hasegawa, K., Nakamuro, Y., Kodama, T., Komarneni, S., 2004. Alkaline earth cation

- exchange with novel Na-3-mica: kinetics and thermodynamic selectivities. *Journal of Materials Chemistry* 14, 1031-1035.
- Freundlich, H.M.F., 1906. Over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry* 57A, 385-470.
- Langmuir, I., 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *Journal of the American Chemical Society* 40, 1361-1403.
- Temkin, M., Pyzhev, V., 1940. Recent modifications to Langmuir isotherms. *Acta Physicochimica (U.S.S.R)* 12, 217-225.
- Dubinin, M.M., 1967. Adsorption in micropores. *Journal of Colloid and Interface Science* 23, 487-499.
- Anvir, D., Jaroniec, M., 1989. An isotherm equation for adsorption on fractal surfaces of heterogeneous porous metals. *Langmuir* 5, 1431-1433.
- Tvardovskii, A.V., 1992. A possible unified description of ad- and absorption phenomena. The Dubinin-Radushkevich equation and its physical justification. *Journal of Engineering Physics and Thermophysics* 63, 929-934.
- Hutson, N.D., Yang, R.T., 1997. Theoretical basis for the Dubinin-Radushkevich (D-R) adsorption isotherm equation. *Adsorption* 3, 189-195.
- Condon, J.B., 2000. Equivalency of the Dubinin-Polanyi equations and the QM based sorption isotherm equation. A. Mathematical deviation. *Microporous and Mesoporous Materials* 38, 359-376.
- Hall, K.R., Eagleton, L.C., Acrivos, A., Vermeulen, T., 1966. Pore and solid diffusion kinetics in fixed bed adsorption under constant pattern conditions. *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 5, 212-223.
- Kul, A.R., Caliskan, N., 2009. Equilibrium and kinetic studies of the adsorption of Zn(II) ions onto natural and activated kaolinites. *Adsorption Science & Technology* 27, 85-105.
- Khan, S.A., Rehman, U.R., Khan, M.A., 1995. Adsorption of chromium(III), chromium(VI) and silver(I) on bentonite. *Waste Management* 15, 271-282.
- Fan, T., Liu, Y., Feng, B., Zeng, G., Yang, C., Zhou, M., Zhou, H., Tan, Z., Wang, X., 2008. Biosorption of cadmium(II), zinc(II) and lead(II) by *Penicillium simplicissimum*: isotherms, kinetics and thermodynamics. *Journal of Hazardous Materials* 161, 655-661.
- Shen, S., Pan, T., Liu, X., Yuan, L., Zhang, Y., Wang, J., Guo, Z., 2010. Adsorption of Pd(II) complexes from chloride solutions obtained by leaching chlorinated spent automotive catalysts on ion exchange resin Diaion WA21J. *Journal of Colloid and Interface Science* 345, 12-18.