



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ

ΔΙΕΠΙΣΤΗΜΟΝΙΚΟ - ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ

ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ

« ΕΠΙΣΤΗΜΗ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ

ΥΔΑΤΙΚΩΝ ΠΟΡΩΝ»

**ΠΑΡΑΓΩΓΗ ΕΝΕΡΓΟΥ ΑΝΘΡΑΚΑ ΑΠΟ ΚΕΛΥΦΗ
PISTACIA VERA ΓΙΑ ΤΗΝ ΑΠΟΜΑΚΡΥΝΣΗ Hg
ΑΠΟ ΥΔΑΤΙΚΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ**

Ευανθία Ζαχαρία

Αθήνα, Ιούνιος 2020

**«ΕΠΙΣΤΗΜΗ &
ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ
ΥΔΑΤΙΚΩΝ
ΠΟΡΩΝ»**

Επιβλέπουσα Καθηγήτρια: Ν. Παπασιώπη

Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διπλωματική εργασία με θέμα «**Παραγωγή ενεργού άνθρακα από κελύφη *Pistacia vera* για την απομάκρυνση Hg από υδατικά διαλύματα**» πραγματοποιήθηκε στο εργαστήριο Μεταλλουργίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων Μεταλλουργών στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά την καθηγήτρια κ. Παπασιώπη Νυμφοδώρα η οποία ήταν η επιβλέπουσα της εργασίας, για την πολύτιμη βοήθεια, τις συμβουλές, το ενδιαφέρον και την στήριξή της καθ' όλη τη διάρκεια της εκπόνηση της διπλωματικής μου εργασίας. Επιπλέον της οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για το χρόνο που αφιέρωσε στην επεξεργασία και παρουσίαση των πειραματικών αποτελεσμάτων καθώς και για τις παρατηρήσεις και τις διορθώσεις της στην συγγραφή της εργασίας. Χωρίς εκείνη θα ήταν αδύνατη η διεκπεραίωσή της.

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την υποψήφια διδάκτορα Καραγιάννη Ελευθερία, για την καθοδήγηση, την πολύτιμη βοήθεια και την στήριξη που μου προσέφερε σε όλη τη διάρκεια της συνεργασίας μας.

Περιεχόμενα

Περίληψη	1
Abstract.....	3
Εκτεταμένη Περίληψη.....	4
Εισαγωγή.....	8
Κεφάλαιο 1 - Υδράργυρος.....	11
1.1 Ιδιότητες του Υδραργύρου	11
1.2 Ο Κύκλος του Υδραργύρου.....	14
1.2.1 Ο υδράργυρος στην ατμόσφαιρα	15
1.2.2 Ο υδράργυρος στο έδαφος.....	16
1.2.3 Ο υδράργυρος στο επιφανειακό νερό	17
1.3 Χρήσεις του Υδραργύρου	18
1.4 Ο Υδράργυρος στο Περιβάλλον.....	20
1.4.1 Εκπομπές υδραργύρου στην ατμόσφαιρα	21
1.4.2 Ανθρωπογενείς εκλύσεις υδραργύρου στα υδάτινα συστήματα	24
1.5 Επιπτώσεις στην Υγεία των Ανθρώπων	27
1.6 Ρύπανση από Υδράργυρο	28
1.6.1 Η περίπτωση της πόλης Μιναμάτα στην Ιαπωνία	30
1.6.2 Η ρύπανση από υδράργυρο στην Ελλάδα.....	31
1.7 Νομοθεσία για τον Υδράργυρο	32
1.7.1 Ευρωπαϊκός Κανονισμός με αριθ. 1907/2006 (REACH).....	33
1.7.2 Σύμβαση της Μιναμάτα.....	35
Κεφάλαιο 2 – Προσρόφηση.....	37
2.1 Είδη Προσρόφησης	39
2.2 Παράμετροι που Επιδρούν στην Προσρόφηση.....	41
2.2.1 Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των προσροφητών	42
2.2.2 Ο χρόνος επαφής ισορροπίας	42
2.2.3 Οι ιδιότητες και η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας.....	43
2.2.4 Το pH	44
2.2.5 Η θερμοκρασία	46
2.2.6 Η δόση του προσροφητή.....	46
2.3 Προσροφητικά Μέσα.....	47
2.4 Ισορροπία Προσρόφησης.....	48
2.4.1 Ισόθερμη Langmuir.....	50

2.4.2	Ισόθερμη Freundlich.....	51
2.4.3	Ισόθερμη BET	52
2.5	Προσρόφηση Σταθερής Κλίνης.....	53
2.5.1	Μοντέλο των Bohart-Adams	56
2.5.2	Μοντέλο του Thomas.....	56
2.5.3	Μοντέλο των Yoon-Nelson	56
2.5.4	Μοντέλο του Clark.....	57
Κεφάλαιο 3	– Ενεργός Άνθρακας	58
3.1	Χρήσεις Ενεργού Άνθρακα	58
3.2	Μορφές Ενεργού Άνθρακα	59
3.3	Παραγωγή Ενεργού Άνθρακα	62
3.3.1	Φυσική ενεργοποίηση.....	62
3.3.2	Χημική ενεργοποίηση	63
3.4	Δομή του Άνθρακα.....	64
3.5	Επιφανειακή Χημεία Ενεργού Άνθρακα	67
3.5.1	Λειτουργικές ομάδες οξυγόνου	68
3.5.2	Λειτουργικές ομάδες αζώτου.....	70
3.5.3	Ενώσεις Υδρογόνου – Άνθρακα	72
3.5.4	Άλλα ετεροάτομα	73
3.5.4.1	Θείο	73
3.5.4.2	Αλογόνα	74
3.5.4.3	Βόριο	75
3.6	Πρώτες Ύλες για τη Δημιουργία Ενεργού Άνθρακα	76
3.6.1	Προσροφητικά υλικά χαμηλού κόστους	76
3.6.2	Χρήση κελυφών φιστικιού ως πρώτη ύλη.....	78
Κεφάλαιο 4	– Υλικά και Μέθοδοι	80
4.1	Παρασκευή Ενεργού Άνθρακα.....	80
4.1.1	Υλικά	80
4.1.2	Ενεργοποίηση του άνθρακα	81
4.1.3	Τροποποίηση με θείο του ενεργού άνθρακα	83
4.2	Χαρακτηρισμός των Προϊόντων Ενεργού Άνθρακα.....	83
4.2.1	Χημική σύσταση	83
4.2.2	Μορφολογία των κόκκων.....	83
4.2.3	Όξινες και βασικές λειτουργικές ομάδες.....	83
4.2.4	Φαινόμενη πυκνότητα ή πυκνότητα κλίνης (bulk or bed density)	84

4.2.5	Σωματιδιακή πυκνότητα (particle density).....	84
4.2.6	Εξωτερικό πορώδες	85
4.2.7	Εσωτερικό πορώδες και ειδική επιφάνεια	85
4.3	Ισόθερμες Προσρόφησης Υδραργύρου.....	86
4.3.1	Ισόθερμες προσρόφησης Hg στην υψηλή κλίμακα συγκεντρώσεων	86
4.3.2	Ισόθερμες προσρόφησης Hg στην χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων.....	87
4.4	Δοκιμές Προσρόφησης σε Στήλες.....	88
4.4.1	Δοκιμές στην υψηλή κλίμακα συγκεντρώσεων	88
4.4.2	Δοκιμές στην χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων	90
4.5	Δοκιμές Αναγέννησης Τροποποιημένου Ενεργού Άνθρακα GAC-S.....	92
4.6	Ανάλυση Υδραργύρου με τη Μέθοδο της Ροδαμίνης	93
Κεφάλαιο 5 – Χαρακτηρισμός Προϊόντων Ενεργού Άνθρακα		95
5.1	Γενικά Χαρακτηριστικά.....	95
5.2	Αναλύσεις SEM-EDS	96
5.3	Μέτρηση Σωματιδιακής Πυκνότητας	98
Κεφάλαιο 6 – Ισόθερμες Προσρόφησης Υδραργύρου		99
6.1	Ισόθερμες Προσρόφησης στην Υψηλή Κλίμακα Συγκεντρώσεων.....	99
6.2	Ισόθερμες Προσρόφησης στην Χαμηλή Κλίμακα Συγκεντρώσεων	102
Κεφάλαιο 7 – Αποτελέσματα Δοκιμών Προσρόφησης σε Στήλες στην Υψηλή Κλίμακα Συγκεντρώσεων Hg.....		104
7.1	Πειραματικές Καμπύλες Διέλευσης Υδραργύρου	104
7.2	Περιγραφή της Διέλευσης Υδραργύρου με Απλά Μαθηματικά Μοντέλα Γραμμικής Μορφής.....	108
7.3	Αριθμητική Επίλυση του Λεπτομερούς Μοντέλου Περιγραφής της Διέλευσης Υδραργύρου.....	112
Κεφάλαιο 8 – Αποτελέσματα Εκρόφησης Hg στην Υδατική Φάση από τις Φορτισμένες Στήλες.....		118
Κεφάλαιο 9 – Αποτελέσματα Δοκιμών Προσρόφησης σε Στήλες στην Χαμηλή Κλίμακα Συγκεντρώσεων Hg.....		122
Κεφάλαιο 10 – Αποτελέσματα Δοκιμών Αναγέννησης Τροποποιημένου Ενεργού Άνθρακα GAC-S		124
Συμπεράσματα.....		126
Βιβλιογραφία.....		130
Παραρτήματα		140
A	Διαγράμματα Γραμμικής Συσχέτισης Πειραματικών Δεδομένων και Μοντέλων	140
B	Κώδικας Λογισμικού Berkeley Madonna (version 9.1.18) για τις Δοκιμές προσρόφησης	145

Κατάλογος πινάκων

Πίνακας 2.1. Διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης.....	41
Πίνακας 4.1. Συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών προσρόφησης του Hg σε στήλες.....	89
Πίνακας 4.2. Χαρακτηριστικά των στηλών στις δοκιμές με υψηλές συγκεντρώσεις Hg	89
Πίνακας 4.3. Χαρακτηριστικά των στηλών στις δοκιμές με χαμηλές συγκεντρώσεις Hg	91
Πίνακας 4.4. Απορρόφηση συγκεντρώσεων Hg	94
Πίνακας 5.1. Χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης και των προϊόντων του ενεργού άνθρακα.....	95
Πίνακας 5.2. Αποτελέσματα ανάλυσης του EDS στο ορθογώνιο	97
Πίνακας 5.3. Προσδιορισμός σωματιδιακής πυκνότητας GAC-S	98
Πίνακας 6.1. Παράμετροι των μοντέλων Langmuir και Freundlich	100
Πίνακας 7.1. Παράμετροι προσρόφησης q_b , q_s , MTZ	106
Πίνακας 7.2. Τιμές παραμέτρων, συντελεστές συσχέτισης και σχετικά σφάλματα από την εφαρμογή του μοντέλου Bohart-Adams.....	109
Πίνακας 7.3. Τιμές παραμέτρων, συντελεστές συσχέτισης και σχετικά σφάλματα από την εφαρμογή του μοντέλου Yoon-Nelson.....	110
Πίνακας 7.4. Τιμές παραμέτρων, συντελεστές συσχέτισης και σχετικά σφάλματα από την εφαρμογή του μοντέλου Clark	110
Πίνακας 7.5. Δεδομένα λειτουργίας και υπολογιζόμενες παράμετροι του μοντέλου	115
Πίνακας 7.6. Τιμές παραμέτρων και σφάλματα RMSE από την αριθμητική επίλυση του μοντέλου	116
Πίνακας 8.1. Τιμές παραμέτρων και σφάλματα RMSE από την αριθμητική επίλυση του μοντέλου εκρόφησης.....	120

Κατάλογος σχημάτων

Σχήμα 1.1. (α) Φλέβα σκούρου κόκκινου μοντροϋδρίτη και πορτοκαλί κλενίτη πάνω σε λευκό ασβεστίτη, (β) Ορυκτό καλομέλας, (γ) Ορυκτό κινναβαρίτης.	12
Σχήμα 1.2. Η βιομεγέθυνση του μεθυλδραργύρου μέσω της τροφικής αλυσίδας.....	13
Σχήμα 1.3. Ο βιοχημικός κύκλος του Hg.	14
Σχήμα 1.4. Ο κύκλος του υδραργύρου στο περιβάλλον μιας λίμνης.	18
Σχήμα 1.5. Οι κύριες χρήσεις του υδραργύρου παγκοσμίως για το 2000.	19
Σχήμα 1.6. Οι κύριες χρήσεις του υδραργύρου παγκοσμίως για το 2005.	20
Σχήμα 1.7. Παγκόσμιες εκπομπές υδραργύρου στην ατμόσφαιρα το 2010, βάσει της κύριας πηγής (AMAP and UNEP, 2013).....	22
Σχήμα 1.8. Παγκόσμιες εκπομπές υδραργύρου στην ατμόσφαιρα το 2015, βάσει της κύριας πηγής (UN Environment, 2019).	23
Σχήμα 1.9. Οι επιπτώσεις των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στον κύκλο του υδραργύρου.....	23
Σχήμα 1.10. Κατανομή των παγκόσμιων ανθρωπογενών εκλύσεων υδραργύρου στο νερό για το 2015, με βάση την πηγή (AMAP/UN Environment, 2019).....	25
Σχήμα 1.11. Συνολικές αποθέσεις υδραργύρου στο νερό στην Ευρώπη για το 2015.	27
Σχήμα 2.1. Στάδια μηχανισμών προσρόφησης	38
Σχήμα 2.2. Πολυμοριακό και μονομοριακό πάχος φυσικής και χημικής προσρόφησης αντίστοιχα.	41
Σχήμα 2.3. (α) Ενεργή αλούμινα (Activated alumina), (β) Ενεργό διοξείδιο του πυριτίου (Activated silica), (γ) Μοριακά κόσκινα ζεολίθων (Molecular sieve zeolites).	48
Σχήμα 2.4. Οι τέσσερις βασικές κατηγορίες ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης.....	49
Σχήμα 2.5. Σύστημα προσρόφησης σε σταθερή κλίνη.	53
Σχήμα 2.6. Η τυπική μορφή της καμπύλης διέλευσης (breakthrough curve).....	54
Σχήμα 3.1. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα και οι δομές που μπορούν να δημιουργήσουν	60
Σχήμα 3.2. Ενεργός άνθρακας σε σκόνη (PAC)	61
Σχήμα 3.3. Κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC).....	62
Σχήμα 3.4. Ίνες ενεργού άνθρακα (ACF).....	62
Σχήμα 3.5. Σχηματική αναπαράσταση της δομής των πόρων ενός προσροφητικού άνθρακα.....	66
Σχήμα 3.6. Οι λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια ενός ανθρακούχου υλικού	68
Σχήμα 3.7. Όξινες και βασικές λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο στην επιφάνεια του άνθρακα: (a) καρβοξυλικές ομάδες, (b) λακτόνη, (c) υδροξύλιο, (d)	

καρβονύλιο, (e) κινόνη, (f) αιθέρας, (g) πυρόνη, (h) καρβοξυλικός ανυδρίτης, (i) χρωμένιο, (j) λακτόλη, (k) πυκνότητα π ηλεκτρονίων στα βασικά επίπεδα άνθρακα.....	70
Σχήμα 3.8. Τύποι λειτουργικών ομάδων που περιέχουν άζωτο στα ανθρακούχα υλικά. (a) πυρρολο-ομάδα, (b) νιτρίλιο, (c) δευτεροταγής αμίνη, (d) νιτρο-ομάδα, (e) νιτροζο-ομάδα, (f) τριτοταγής αμίνη, (h) πυριδινο-ομάδα, (i) ιμίνη, (j) αμίδιο, (k) λακτάμη, (l) πυριδόνη, (m) τεταρτοταγής αμίνη	71
Σχήμα 3.9. Οι επιφανειακές ενώσεις άνθρακα-θείου στην επιφάνεια του άνθρακα: (a) σουλφίδιο, (b) θειοφαινόλη, (c) δισουλφίδιο, (d) θειοκινόνη, (e) σουλφοξείδιο, (f) θειολακτόνη.....	73
Σχήμα 4.1. Συσσκευή και προϊόν λειοτρίβησης.....	80
Σχήμα 4.2. Συσσκευή κοσκίνισης (αριστερά), Προϊόν κοσκίνισης (μέση), Επιθυμητό κλάσμα (δεξιά)	81
Σχήμα 4.3. Συσσκευή ανάδευσης.....	82
Σχήμα 4.4. Διήθηση ενεργού άνθρακα τροποποιημένου με θείο	82
Σχήμα 4.5. Διάταξη καθοδικής ροής.....	90
Σχήμα 4.6. Διάταξη ανοδικής ροής.....	91
Σχήμα 4.7. (α) Στήλη καθοδικής ροής, (β) Στήλη ανοδικής ροής χαμηλής συγκέντρωσης Hg	92
Σχήμα 4.8: Καμπύλη βαθμονόμησης	94
Σχήμα 5.1. Μικροφωτογραφίες SEM των σωματιδίων του ενεργού άνθρακα πριν και μετά την τροποποίηση με θείο, σε διάφορες μεγεθύνσεις.....	96
Σχήμα 5.2. Φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης από την επιφάνεια των παραγόμενων ενεργών ανθράκων (α) GAC, (β) GAC-S.....	97
Σχήμα 6.1. Οι ισόθερμες προσρόφησης του υδραργύρου από τον απλό και τον τροποποιημένο με θείο GAC. Οι συμπαγείς γραμμές παρουσιάζουν το μοντέλο του Freundlich και οι διακεκομμένες γραμμές το μοντέλο του Langmuir χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους του Πίνακα 6.1.	99
Σχήμα 6.2. Σύγκριση της προσρόφησης που επιτυγχάνεται με τους δύο τύπους άνθρακα στις 4 και στις 24 ώρες.	101
Σχήμα 6.3. Πειραματικά δεδομένα και ισόθερμες Langmuir για την περιγραφή της προσρόφησης Hg στον τροποποιημένο άνθρακα GAC-S στις 4 και στις 24 ώρες.....	102
Σχήμα 6.4. Προσρόφηση Hg στην χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων στον τροποποιημένο άνθρακα GAC-S. Η καμπύλη υπολογίστηκε με την εξίσωση Freundlich με παραμέτρους $KF = 3.18 (\mu\text{g/g}) \cdot (\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}$ και $n=0.56$	103
Σχήμα 6.5. Προσδιορισμός των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich από τη γραμμική μορφή της εξίσωσης.	103
Σχήμα 7.1. Αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική συγκέντρωση Hg.	105
Σχήμα 7.2. Αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικό ύψος της κλίνης	105

Σχήμα 7.3. Αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική παροχή των διαλυμάτων τροφοδοσίας.	106
Σχήμα 7.4. Χρόνος εμφάνισης του 50% της αρχικής συγκέντρωσης στην εκροή συναρτήσει του ύψους της κλίνης.....	111
Σχήμα 7.5. Αναπαράσταση του διαχωρισμού της κλίνης σε N τμήματα ίσου ύψους.....	113
Σχήμα 7.6. Υπολογιζόμενες καμπύλες διέλευσης με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική συγκέντρωση Hg.....	116
Σχήμα 7.7. Υπολογιζόμενες καμπύλες διέλευσης με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικό ύψος της κλίνης.	116
Σχήμα 7.8. Υπολογιζόμενες καμπύλες διέλευσης με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική παροχή των διαλυμάτων τροφοδοσίας.....	117
Σχήμα 8.1. Αποτελέσματα των δοκιμών εκρόφησης που πραγματοποιήθηκαν στις στήλες με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Hg.....	121
Σχήμα 8.2. Αποτελέσματα των δοκιμών εκρόφησης που πραγματοποιήθηκαν στις στήλες με διαφορετικό ύψος της κλίνης.	121
Σχήμα 8.3. Αποτελέσματα των δοκιμών εκρόφησης που πραγματοποιήθηκαν στις στήλες με διαφορετική παροχή των διαλυμάτων τροφοδοσίας.	121
Σχήμα 9.1. Αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης με χαμηλή συγκέντρωση Hg στο διάλυμα τροφοδοσίας.	123
Σχήμα 10.1. Αποτελέσματα απομάκρυνσης του προσροφημένου Hg με χρήση (α) KI και (β) HCl.....	124

Περίληψη

Ο υδράργυρος αποτελεί ένα από τα πλέον τοξικά βαρέα μέταλλα στο υδατικό περιβάλλον. Ανθρώπινες δραστηριότητες όπως η επεξεργασία λυμάτων και η εξόρυξη και επεξεργασία μεταλλευμάτων, έχουν οδηγήσει στην αύξηση των επιπέδων του υδραργύρου στο καθαρό νερό. Για το λόγο αυτό η ανάπτυξη κατάλληλων τεχνολογιών για την απομάκρυνσή του από υδατικά απόβλητα και φυσικά νερά αποτελεί σημαντικό πεδίο έρευνας διεθνώς. Σκοπός της παρούσας έρευνας ήταν η σύνθεση ενός προσροφητικού υλικού που να συνδυάζει χαμηλό κόστος και υψηλή αποτελεσματικότητα ως προς την απομάκρυνση αυτού του μετάλλου από ρυπασμένα ύδατα. Συγκεκριμένα, το προσροφητικό υλικό που επιλέχθηκε στην παρούσα μελέτη προς σύνθεση, ήταν ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC), χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη για τη σύνθεσή του κελύφη φιστικιών του είδους *Pistacia vera* από το νησί της Αίγινας.

Η πρώτη ύλη υποβλήθηκε σε χημική ενεργοποίηση με $ZnCl_2$ και πυρόλυση με σκοπό την παραγωγή του πορώδους ενεργού άνθρακα. Οι επιφανειακές ομάδες του ενεργού άνθρακα τροποποιήθηκαν κατάλληλα με στόχο την αύξηση της εκλεκτικότητας του υλικού ως προς τον υδράργυρο. Δεδομένης της ισχυρής τάσης του υδραργύρου να συμπλοκοποιείται με το θείο (S), η τροποποίηση των επιφανειακών ομάδων πραγματοποιήθηκε με χημικό εμπότισμό θειούχου νατρίου (Na_2S).

Η αποτελεσματικότητα των προϊόντων ενεργού άνθρακα για απομάκρυνση του υδραργύρου αξιολογήθηκε με την διεξαγωγή πειραμάτων σε διατάξεις διαλείπουσας λειτουργίας και σταθερής κλίνης. Από τις δοκιμές διαλείπουσας λειτουργίας, με βάση την ισόθερμη Langmuir, προσδιορίστηκε ότι η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του απλού GAC ήταν 73 mg/g, ενώ η τροποποίηση με θείο αύξησε την προσροφητική ικανότητα μέχρι 169 mg/g.

Η προσρόφηση σε συνθήκες ροής δια μέσου της κλίνης σωματιδίων τροποποιημένου ενεργού άνθρακα (GAC-S), περιγράφηκε ικανοποιητικά από το μοντέλο Bohart-Adams, που στηρίζεται στην υπόθεση ελέγχου της κινητικής από την χημική αντίδραση μεταξύ του Hg στο διάλυμα και των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια του άνθρακα. Οι συγκεντρώσεις κορεσμού της κλίνης κυμαίνονταν από 34 έως 114 mg/g.

Δοκιμές εκρόφησης του Hg με νερό έδειξαν ότι η προσρόφηση στον GAC-S είναι ένα ισχυρώς αναντίστροφο φαινόμενο. Η μέγιστη ποσότητα εκροφούμενου Hg ήταν ίση με το 7.7% της προσροφημένης ποσότητας. Η προσπάθεια απομάκρυνσης του Hg με χρήση συμπλοκοποιητικών αντιδραστηρίων και οξέων επιβεβαίωσε την αναντίστροφη φύση της εκρόφησης.

Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν σε χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων Hg (100-120 µg/L) έδειξαν ότι ο τροποποιημένος GAC-S που παράχθηκε στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μείωση των συγκεντρώσεων κάτω από το όριο του 1 µg/L, αρκεί να εξασφαλισθεί χρόνος επαφής των νερών με τα σωματίδια GAC-S της τάξης των 12 min.

Abstract

Mercury is one of the most toxic metals in the aquatic environment. Human activities such as wastewater treatment and mining have led to an increase in mercury levels in freshwater. For this reason, the development of appropriate technologies for its removal from wastewater and natural waters is an important area of international research. The purpose of this study is to synthesize absorbent materials that combine low cost and high efficiency in removing this metal from contaminated water. In particular, the adsorbent selected in the present study for synthesis was granular activated carbon (GAC), using as a raw material for the composition pistachio shells of the species *Pistacia vera* from the island of Aegina.

The raw material was subjected to chemical activation with ZnCl_2 and pyrolysis in order to produce porous activated carbon. The surface groups of activated carbon have been modified to increase the selectivity of the material with respect to mercury. Due to the strong tendency of mercury to be complexed with sulfur (S), the modification of the surface groups was carried out by chemical impregnation with sodium sulfide (Na_2S).

The effectiveness of activated carbon products for mercury removal was assessed by conducting batch and fixed-bed experiments. From batch experiments, based on the Langmuir isotherm, it has been determined that the maximum adsorption capacity of simple GAC was 73 mg/g, while sulfur modification increased the adsorption capacity to 169 mg/g.

The adsorption in flow conditions through the fixed-bed of modified activated carbon particles (GAC-S) was described by the Bohart-Adams model, which is based on the hypothesis of kinetic control by the chemical reaction between Hg in the solution and the available adsorption sites in carbon surface. Bed saturation concentrations ranged from 34 to 114 mg/g.

Desorption experiments of Hg with water indicated that adsorption on GAC-S is a strongly irreversible phenomenon. The maximum amount of desorbed Hg was equal to 7.7% of the adsorbed amount. Attempts to remove Hg using complexing reagents and acids confirmed the irreversible nature of the uptake.

Experiments performed at low scale Hg concentrations (100-120 $\mu\text{g/L}$) showed that the modified GAC-S produced in this study could be used to reduce concentrations below the limit of 1 $\mu\text{g/L}$, as long as the contact time of water with GAC-S particles is more than 12 min.

Εκτεταμένη Περίληψη

Ο υδράργυρος αποτελεί ένα από τα πλέον τοξικά βαρέα μέταλλα στο υδάτινο περιβάλλον. Ανθρώπινες δραστηριότητες όπως η επεξεργασία λυμάτων και η εξόρυξη και επεξεργασία μεταλλευμάτων, έχουν οδηγήσει στην αύξηση των επιπέδων του υδραργύρου στο καθαρό νερό. Για το λόγο αυτό η ανάπτυξη κατάλληλων τεχνολογιών για την απομάκρυνσή του από υδατικά απόβλητα και φυσικά νερά αποτελεί σημαντικό πεδίο έρευνας διεθνώς. Σκοπός της παρούσας έρευνας είναι η σύνθεση προσροφητικών υλικών που συνδυάζουν χαμηλό κόστος και υψηλή αποτελεσματικότητα ως προς την απομάκρυνση αυτού του μετάλλου από ρυπασμένα ύδατα.

Ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα υλικά σε τεχνολογίες απορρύπανσης του νερού με τη μέθοδο της προσρόφησης, είναι ο ενεργός άνθρακας, χάρη στις φυσικές και χημικές του ιδιότητες. Συγκεκριμένα, το προσροφητικό υλικό που επιλέχθηκε στην παρούσα μελέτη προς σύνθεση, ήταν ο κοκκώδης ενεργός άνθρακας (ΚΕΑ). Η πρώτη ύλη που επιλέχθηκε για τη σύνθεση του προσροφητικού υλικού ήταν κελύφη φιστικιών του είδους *Pistacia vera* τα οποία προμηθεύτηκαν από το νησί της Αίγινας. Το υλικό αυτό μπορεί να χαρακτηριστεί ως χαμηλού κόστους αφού αποτελεί γεωργικό υποπροϊόν της παραγωγής των φιστικιών, αντιπροσωπεύοντας σημαντικό μέρος της συγκομιδής στην Ελλάδα το οποίο καταλήγει σε καύση ή απόρριψη χωρίς καμία επεξεργασία με τους περιβαλλοντικούς κινδύνους που εγκυμονεί. Η χρήση του συγκεκριμένου υλικού επομένως σε εφαρμογές προσρόφησης ρύπων αποκτά ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Η πρώτη ύλη υποβλήθηκε σε χημική ενεργοποίηση με σκοπό την παραγωγή του ενεργού άνθρακα. Οι επιφανειακές ομάδες του ενεργού άνθρακα τροποποιήθηκαν κατάλληλα με στόχο την αύξηση της εκλεκτικότητας του υλικού ως προς τον υδράργυρο. Δεδομένης της ισχυρής τάσης του υδραργύρου να συμπλοκοποιείται με το θείο (S), η τροποποίηση των επιφανειακών ομάδων πραγματοποιήθηκε με χημικό εμπότισμό θειούχου νατρίου (Na_2S).

Οι δύο τύποι του ενεργού άνθρακα, ο απλός κοκκώδης ενεργός άνθρακας, GAC, και ο τροποποιημένος με θείο κοκκώδης ενεργός άνθρακας, GAC-S, εξετάστηκαν ως προς την αποτελεσματικότητά τους για απομάκρυνση υδραργύρου από υδατικά διαλύματα με τη διεξαγωγή δοκιμών διαλείπουσας λειτουργίας και σε στήλες. Οι δοκιμές διαλείπουσας λειτουργίας πραγματοποιήθηκαν σε υψηλή κλίμακα συγκεντρώσεων Hg, της τάξης των 20-80 mg/L, με στόχο να προσδιοριστεί η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης των δύο τύπων ενεργού άνθρακα, αλλά και σε χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων Hg, της τάξης των 80-135 μg/L στις οποίες ο κύριος στόχος ήταν να προσδιοριστεί η ισορροπία της προσρόφησης σε συγκεντρώσεις κοντά στα όρια των περιβαλλοντικά αποδεκτών συγκεντρώσεων. Οι δοκιμές προσρόφησης σε στήλες πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας μόνο τον τροποποιημένο

ενεργό άνθρακα, GAC-S, σε δύο κλίμακες συγκεντρώσεων και πάλι, 50-150 mg/L και 100-120 µg/L.

Στις δοκιμές διαλείπουσας λειτουργίας στην υψηλή κλίμακα συγκεντρώσεων, η αρχική συγκέντρωση Hg στο υδατικό διάλυμα κυμαίνονταν από 20 έως 80 mg/L και η αναλογία μάζας άνθρακα προς όγκο διαλύματος από 1 έως 3 g/L για τον GAC, και 0.5-1.25 g/L για τον GAC-S. Ελήφθησαν δύο δείγματα στις 4 και στις 24 ώρες της δοκιμής. Από τα αποτελέσματα προσρόφησης των 24 ωρών, υπολογίστηκε με βάση το μοντέλο της ισόθερμης Langmuir ότι η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης, q_m , του GAC ήταν 73 mg/g ενώ του GAC-S ήταν 166 mg/g. Δηλαδή η ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων S στον ενεργό άνθρακα διπλασίασε την προσροφητική του ικανότητα. Επιπλέον συγκρίνοντας τα αποτελέσματα προσρόφησης του Hg στις 4 ώρες με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν στις 24 ώρες για τους δύο τύπους άνθρακα και για τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Hg και σταθερή δόση άνθρακα, παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση του απλού GAC η προσρόφηση ολοκληρώθηκε στις 4 ώρες σε αντίθεση με την περίπτωση του τροποποιημένου GAC-S, στην οποία η προσρόφηση συνεχίστηκε μεταξύ των 4 και 24 ωρών.

Οι συνθήκες «ψευδοϊσορροπίας» που αποκαθίστανται στις 4 ώρες μεταξύ του διαλύματος Hg και των σωματιδίων του τροποποιημένου άνθρακα GAC-S, μπορούν επίσης να προσεγγιστούν με βάση την εξίσωση του Langmuir. Παρατηρήθηκε ότι στις 4 ώρες η προσρόφηση προσεγγίζει μία «μέγιστη» τιμή, όμως όταν παρατείνεται ο χρόνος επαφής στις 24 ώρες η προσρόφηση συνεχίζεται. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι στις 4 ώρες ολοκληρώνεται η προσρόφηση σε κάποιες λειτουργικές ομάδες, σχηματίζοντας μονοστοιβάδα, όπως προβλέπει το μοντέλο Langmuir, ενώ πέραν των 4 ωρών είναι πιθανή η συμμετοχή επιπλέον λειτουργικών ομάδων στη διαδικασία της προσρόφησης, οι οποίες είτε έχουν μικρότερη χημική συγγένεια με τον Hg, είτε βρίσκονται σε θέσεις στις οποίες η πρόσβαση του Hg είναι δυσκολότερη, π.χ. μέσα στους πόρους πολύ μικρής διαμέτρου.

Τα αποτελέσματα της προσρόφησης στην χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων, 100-120 µg/L, μπορούν να περιγραφούν μόνο με την ισόθερμη Freundlich. Παρατηρήθηκε σχεδόν εκθετική αύξηση της προσρόφησης συναρτήσει της παραμένουσας ποσότητας Hg στο διάλυμα, χαρακτηριστική της προσρόφησης τύπου S, η οποία υποδεικνύει ότι στις χαμηλές συγκεντρώσεις η επιφάνεια παρουσιάζει μικρή σχετικά τάση δέσμευσης της προσροφούμενης ουσίας, αλλά η χημική συγγένεια αυξάνεται όσο μεγαλώνει η συγκέντρωση στο διάλυμα.

Οι δοκιμές προσρόφησης σε στήλες στην υψηλή κλίμακα συγκεντρώσεων Hg πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική συγκέντρωση Hg στα διαλύματα τροφοδοσίας της

στήλης, η οποία κυμαινόταν από 50 έως 150 mg/L, με διαφορετικό ύψος της κλίνης των σωματιδίων GAC-S, από 1 έως 3 cm, και με διαφορετική παροχή των διαλυμάτων τροφοδοσίας, από 4-8 mL/min, ενώ η διάρκεια των δοκιμών κυμαινόταν από 4 έως 10 ώρες. Η προσρόφηση κορεσμού των κλινών κυμαίνονταν από 34 μέχρι 63 mg/g, με εξαίρεση την δοκιμή που πραγματοποιήθηκε με υψηλή συγκέντρωση Hg στο διάλυμα 150 mg/L στην οποία παρατηρήθηκε υψηλότερη συγκέντρωση κορεσμού στον GAC-S, ίση με 114 mg/L.

Για την περιγραφή της προσρόφησης του Hg κατά την ροή δια μέσου της κλίνης των σωματιδίων GAC-S, χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα Bohart-Adams (B-A), Yoon-Nelson (Y-N) και Clark. Η προσαρμογή των γραμμικών μορφών των μοντέλων BA και Clark στα πειραματικά δεδομένα θεωρήθηκε ικανοποιητική. Σημειώνεται ότι στο μοντέλο BA η μέση ικανότητα προσρόφησης q_0 (59.7 mg/g) προσεγγίζει την τιμή της μέγιστης προσρόφησης $q_m = 59.3$ mg/g, όπως υπολογίστηκε από την ισόθερμη Langmuir των 4 ωρών. Επιπλέον ικανοποιείται με μεγάλη ακρίβεια το κριτήριο ελέγχου του μοντέλου το οποίο αφορά στην γραμμική συσχέτιση, με μηδενική αποτέμνουσα, μεταξύ του χρόνου εμφάνισης της μισής αρχικής συγκέντρωσης στην εκροή και του ύψους της κλίνης. Στο μοντέλο Clark η q_0 δεν είναι μια σταθερή παράμετρος όπως σε αυτό του BA, αλλά αντιπροσωπεύει την προσρόφηση ισορροπίας που αντιστοιχεί στην συγκέντρωση του προσροφητή. Το μοντέλο Yoon-Nelson δείχνει να μπορεί να προσομοιώσει ικανοποιητικά το φαινόμενο της προσρόφησης, δεν υπάρχει όμως συσχέτιση των παραμέτρων του με τα χαρακτηριστικά της κλίνης του προσροφητή, και συνεπώς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της λειτουργίας του συστήματος σε συνθήκες διαφορετικές από αυτές που εφαρμόστηκαν στις δοκιμές.

Τα απλά μοντέλα που γραμμικοποιούνται συχνά δεν αποτυπώνουν με ακρίβεια την εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης. Για το λόγο αυτό επιλύθηκε αριθμητικά ένα λεπτομερέστερο μοντέλο, στο οποίο περιγράφεται η μεταφορά του ρύπου με συναγωγή στα διαδοχικά στρώματα της στήλης και η χημική αντίδραση της προσρόφησης στα σωματίδια GAC-S. Η κινητική εξίσωση της χημικής αντίδρασης είναι αντίστοιχη με την εξίσωση του μοντέλου BA, με τη διαφοροποίηση ότι αντικαθίσταται η σταθερή παράμετρος της ικανότητας προσρόφησης, q_0 , από την μεταβλητή παράμετρο της συγκέντρωσης ισορροπίας, q_e , η οποία υπολογίστηκε μέσω της ισόθερμης Langmuir. Προέκυψε ότι η διαφοροποίηση αυτή δεν βελτίωσε σημαντικά την ισχύ πρόβλεψης της διαδικασίας της προσρόφησης.

Σε όλες τις δοκιμές, μετά τον κορεσμό της στήλης, εκτελούνταν δοκιμή εκρόφησης με τη διοχέτευση υδατικού διαλύματος χωρίς Hg, για τον έλεγχο της ικανότητας συγκράτησης του υδραργύρου από τα σωματίδια του άνθρακα, όταν διαβρέχονται από καθαρά ύδατα. Παρατηρήθηκε ότι τα διαλύματα εκρόφησης στην εκροή περιείχαν συστηματικά πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις Hg. Συγκεκριμένα η ποσότητα του εκροφούμενου Hg κυμάνθηκε

από 1.1 έως 8.9 mg/g, ήταν δηλαδή πολύ μικρότερη σε σύγκριση με την ποσότητα που είχε συγκρατηθεί στον GAC-S κατά το στάδιο της προσρόφησης, όπου τα αντίστοιχα μεγέθη κυμαίνονταν μεταξύ 34 και 114 mg/g. Δηλαδή, η μέση μέγιστη ικανότητα εκρόφησης, q_{dm} , αντιστοιχεί σε ένα πολύ μικρό ποσοστό της μέσης μέγιστης ικανότητας προσρόφησης, q_m , περίπου 7.7%. Φαίνεται δηλαδή ότι η προσρόφηση του Hg στον τροποποιημένο άνθρακα είναι ισχυρώς αναντίστρεπτη. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στους ισχυρούς δεσμούς που δημιουργούνται μεταξύ του Hg και των λειτουργικών ομάδων S του GAC-S.

Η προσπάθεια απομάκρυνσης του προσροφημένου Hg με χρήση ισχυρών συμπλοκοποιητικών αντιδραστηρίων (KI) και οξέων (HCl) επιβεβαίωσε την ισχυρότατη δέσμευση του Hg στον τροποποιημένο ενεργό άνθρακα. Η μέγιστη απομάκρυνση με το KI ήταν μόλις 3% και με το HCl 26%.

Για τις δοκιμές προσρόφησης στην χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων Hg, ελέγχθηκε η ικανότητα προσρόφησης του τροποποιημένου ενεργού άνθρακα με δύο στήλες διαφορετικών διαστάσεων που εξασφάλιζαν χρόνο επαφής του διαλύματος με τα σωματίδια GAC-S 2.2 και 11.8 min. Παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος παραμονής των 2.2 min δεν ήταν αρκετός για την αποτελεσματική απομάκρυνση του Hg, δηλαδή δεν ήταν εφικτό να επιτευχθεί μείωση της συγκέντρωσης κάτω από το περιβαλλοντικό όριο του 1 µg/L που έχει καθοριστεί από τη νομοθεσία. Ο σκοπός αυτός επιτεύχθηκε όταν εξασφαλίστηκε χρόνος παραμονής 11.8 min αφού σε όλα τα δείγματα της εκροής η συγκέντρωση του Hg ήταν χαμηλότερη από το όριο ανίχνευσης (0.5 µg/L) της μεθόδου ICP-OES.

Εισαγωγή

Οι ρύποι που βρίσκονται διαλυμένοι στο νερό και σε απόβλητα, σε διάφορες συγκεντρώσεις, μπορούν να ταξινομηθούν σε έξι ομάδες: (i) βαρέα μέταλλα, (ii) φαινολικά, (iii) βαφές, (iv) παρασιτοκτόνα, (v) PPCP και (vi) άλλα (υδρογονάνθρακες, ανόργανα ανιόντα, κλπ.). Πολυάριθμα στερεά προσροφητικά με ευρύτατα χαρακτηριστικά έχουν αναπτυχθεί για την αφαίρεση αυτών των διαλυμένων ρύπων. Περιλαμβάνουν ενεργό άνθρακα, ζεόλιθο, άργιλο, μεσοπορώδες πυρίτιο και ιοντοανταλλακτικές ρητίνες.

Τις τελευταίες δεκαετίες υπάρχει έντονη ερευνητική και βιομηχανική δραστηριότητα με στόχο την απορρύπανση νερού και εδαφών από τα τοξικά βαρέα μέταλλα. Τα βαρέα μέταλλα, ακόμη και σε αρκετά χαμηλές συγκεντρώσεις, όταν εισέρχονται στο περιβάλλον (έδαφος και υδάτινοι πόροι) μπορούν να προκαλούν δυσμενείς επιπτώσεις στο οικοσύστημα λόγω της υψηλής τοξικότητάς τους. Οι ουσίες αυτές είναι μη βιοδιασπώμενες, δηλαδή δεν διασπώνται και δεν αποβάλλονται από τον οργανισμό, με αποτέλεσμα να συσσωρεύονται και να βρίσκονται τελικά σε υψηλές συγκεντρώσεις. Όταν βρίσκονται στο εδαφικό σύστημα παρουσιάζουν τάση συσσώρευσης σε υψηλά pH και παράλληλα μειωμένη δυνατότητα απομάκρυνσής τους από το επιφανειακό στρώμα του εδάφους (Αντωνόπουλος, 2001). Στο εδαφικό διάλυμα μπορούν να βρεθούν υπό τη μορφή ενώσεων με οργανικές ουσίες, αιωρούμενα και με τη διαλυτή τους μορφή των ενώσεων που σχηματίζουν (Αντωνόπουλος, 2001).

Η απόρριψη αποβλήτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα στο περιβάλλον έχει ως αποτέλεσμα την άμεση ή την έμμεση ρύπανση των υδάτινων αποδεκτών (θάλασσα, λίμνες, ποτάμια), με κύρια συνέπεια την βιοσυσσώρευσή τους στους έμβιους υδρόβιους οργανισμούς και κατ' επέκταση στους ανθρώπους μέσω της τροφικής αλυσίδας. Αφενός έχει παρατηρηθεί η άμεση απόρριψη των αποβλήτων στο υδάτινο περιβάλλον, και αφετέρου η έμμεση επιβάρυνση των υδάτων μέσω της απόρριψής τους στο έδαφος.

Η διοχέτευση βαρέων μετάλλων στο έδαφος έχει ως συνέπεια τη ρύπανση των υπόγειων υδροφορέων. Η πιθανότητα και ο βαθμός της ρύπανσης εξαρτάται από φυσικούς και χημικούς παράγοντες. Οι φυσικοί παράγοντες αφορούν τη γεωλογία του εδάφους, την τοπογραφία, το κλίμα και την υπόγεια υδρολογία, και καθορίζουν την κατεύθυνση, την ταχύτητα μεταφοράς, καθώς και την αραίωση των ρύπων, ενώ οι χημικοί παράγοντες σχετίζονται με την προσρόφηση των ιόντων από τα στερεά και οργανικά υλικά του εδάφους, τις αντιδράσεις μετασχηματισμού των ουσιών σε άλλες ουσίες και τις αντιδράσεις διαλυτοποίησης και καταβύθισής τους. Τα βαρέα μέταλλα μπορούν να απομακρυνθούν με την προσρόφησή τους από τα αργιλώδη υλικά του εδάφους (Αντωνόπουλος, 2001).

Η έκθεση του ανθρώπου σε βαρέα μέταλλα, εκτός από τις περιπτώσεις φυσικών φαινομένων από τις διεργασίες της γης, όπως από ηφαίστεια και συστατικά βράχων από την αποσάθρωσή τους, ξεκίνησε με την απόρριψη αυτών των στοιχείων στο περιβάλλον από τις ανθρώπινες δραστηριότητες (π.χ. εξόρυξη μεταλλευμάτων). Έκτοτε και με την εμφάνιση της βιομηχανικής επανάστασης, η ρύπανση του περιβάλλοντος από βαρέα μέταλλα έχει αποτελέσει ζήτημα που προκαλεί μεγάλη ανησυχία (Azevedo & Rodriguez, 2012).

Ο υδράργυρος και τα προϊόντα του, ιδίως ο μεθυλυδράργυρος, παρουσιάζουν ισοδύναμο επίπεδο ανησυχίας με τις ανθεκτικές, βιοσυσσωρεύσιμες και τοξικές ουσίες (Persistent, Bioaccumulative and Toxic substances - PBTs) και έχει την ιδιότητα να διαχέεται στο περιβάλλον σε μεγάλες αποστάσεις (Azevedo & Rodriguez, 2012). Η ανησυχία που προκαλεί οδήγησε στην ανάπτυξη πολλών τεχνολογιών ώστε να επιτευχθεί η απομάκρυνσή του από υδατικά διαλύματα, με σκοπό την πρόληψη των προβλημάτων υγείας που μπορούν να προκληθούν από την παρουσία του μετάλλου αυτού στο νερό, λόγω της τοξικότητάς του (Silva et al., 2010).

Τέτοιες τεχνολογίες συμπεριλαμβάνουν την προσρόφηση, τη χημική κατακρήμνιση, την κροκίδωση αλουμινίου και σιδήρου, την κροκίδωση σε συνδυασμό με την κατακρήμνιση, την ηλεκτροεναπόθεση, την εκχύλιση με διαλύτη και τη διήθηση μέσω μεμβρανών, ενώ έχουν αναπτυχθεί και ποικίλες βιολογικές διεργασίες απομάκρυνσης υδραργύρου (Silva et al., 2010; Kadirvelu et al.; 2001; Bailey et al., 1999; Kadirvelu et al., 2004; Wajima & Sugawara, 2011; EPA, 1997a). Μία ακόμη τεχνολογία αποτελεί η ιοντοανταλλαγή, η οποία έχει περιελάβανε ιστορικά τη χρήση ρητινών ανιόντων για την επεξεργασία βιομηχανικών λυμάτων τα οποία περιείχαν ανόργανο υδράργυρο με τη μορφή του χλωριούχου υδραργύρου (EPA, 1997a). Από τις εναλλακτικές αυτές τεχνολογίες για την απομάκρυνση μετάλλων από το νερό, η μέθοδος της προσρόφησης θεωρείται ότι συνδυάζει τα περισσότερα τεχνοοικονομικά πλεονεκτήματα (Silva et al., 2010).

Κάθε τεχνολογία επεξεργασίας υδατικών διαλυμάτων που περιέχουν υδράργυρο, επιτυγχάνει διαφορετικά επίπεδα υδραργύρου στην εκροή. Η αποτελεσματικότητα της κάθε μεθόδου εξαρτάται από τη μορφή και την αρχική συγκέντρωση του υδραργύρου όπως επίσης από την παρουσία άλλων συστατικών στο υπό επεξεργασία διάλυμα τα οποία μπορεί να παρεμβάλλονται στην διαδικασία. Έχει βρεθεί ότι ο συνδυασμός κατακρήμνισης και η ιοντοανταλλαγή επιτυγχάνουν την μικρότερη συγκέντρωση υδραργύρου στην εκροή, η οποία κυμαίνεται μεταξύ 0.5 και 50 μg/L, ενώ η χρήση μεμβρανών τυπικά επιτυγχάνει 80-90% απομάκρυνση υδραργύρου. Σημαντική απομάκρυνση επιτυγχάνει και η προσρόφηση από ενεργό άνθρακα, με συγκέντρωση υδραργύρου στην εκροή εύρους από 0.5 έως 20 μg/L (EPA, 1997a).

Σε κάθε περίπτωση, η τεχνολογία επεξεργασίας παράγει ένα απόβλητο υπόλειμμα το οποίο απαιτεί περαιτέρω διαχείριση. Τύποι τέτοιων αποβλήτων περιλαμβάνουν την λάσπη που παράγεται από την χημική κατακρήμνιση, τον κορεσμένο άνθρακα από τους προσροφητές ενεργού άνθρακα, τα διαλύματα με συμπυκνωμένα ιόντα που παράγονται από την ιοντοανταλλαγή και συμπυκνωμένα διαλύματα άλμης που παράγονται από τις διαδικασίες διαχωρισμού με μεμβράνες (EPA, 1997a).

Κεφάλαιο 1 – Υδράργυρος

1.1 Ιδιότητες του Υδραργύρου

Ο υδράργυρος είναι ένα μέταλλο ιδιαίτερα τοξικό για τους ανθρώπους, τα οικοσυστήματα και τα άγρια ζώα και τα φυτά. Θεωρείται ένας παγκοσμίου εμβέλειας έμμοнос ρύπος, που κυκλοφορεί μεταξύ αέρα, νερού, ιζημάτων, εδάφους και ζώντων οργανισμών σε διάφορες μορφές. Η υψηλή του διαλυτότητα στο νερό στις διάφορες μορφές του (π.χ. HgCl_2) και η ευκολία με την οποία μετατοπίζεται στην αέρια φάση είναι δύο από τις πιο σημαντικές ιδιότητες του μετάλλου. Αυτές οι ιδιότητες εξηγούν την ικανότητα και την αποτελεσματικότητα του υδραργύρου να μετακινείται σε πολλά οικοσυστήματα και να παραμένει στην ατμόσφαιρα για μεγάλες χρονικές περιόδους (Azevedo & Rodriguez, 2012).

Είναι ένα βαρύ, αργυρόλευκο μέταλλο, και αποτελεί το μοναδικό μέταλλο που υπάρχει σε υγρή (παχύρρευστη) μορφή σε τυπικές θερμοκρασίες περιβάλλοντος και ατμοσφαιρικές πιέσεις. Έχει ατομικό αριθμό 80 και ατομικό βάρος 200.59. Η θερμοκρασία τήξης του είναι στους -38.87°C και η θερμοκρασία βρασμού του στους 356°C . Η τάση ατμών του μετάλλου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη θερμοκρασία. Σε συνθήκες περιβάλλοντος η υψηλή τάση ατμών που παρουσιάζει προκαλεί την ταχύτατη εξάτμιση μικρών ποσοτήτων υδραργύρου.

Ο υδράργυρος μπορεί να βρεθεί στο περιβάλλον σε τρεις κύριες μορφές:

Στοιχειακός υδράργυρος (Hg^0): Πρόκειται για την καθαρή μορφή του υδραργύρου, η οποία χρησιμοποιείται συνήθως στις ανθρώπινες δραστηριότητες (EEA, 2018). Το μεγαλύτερο μέρος του υδραργύρου που υπάρχει στην ατμόσφαιρα είναι σε μορφή ατμού στοιχειακού υδραργύρου (Gaseous elemental mercury-GEM). Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι το κύριο συστατικό των ανθρωπογενών εκπομπών υδραργύρου είναι το GEM και στο ότι οι φυσικές εκπομπές υδραργύρου από χερσαίες και ωκεάνιες επιφάνειες, είναι σχεδόν αποκλειστικά στη μορφή του GEM (AMAP & UNEP, 2013). Ένας επιπλέον λόγος της κυριαρχίας του GEM έναντι των άλλων μορφών του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα είναι ότι αυτή η μορφή αντιδρά με σχετικά μικρότερο ρυθμό με τα συνήθη οξειδωτικά της ατμόσφαιρας όπως το όζον (O_3) με αποτέλεσμα να μπορεί να παραμείνει στην ατμόσφαιρα για μήνες. Αυτό δε σημαίνει ότι η οξείδωση του GEM είναι ασήμαντη στην ατμόσφαιρα, όμως οι φυσικές ιδιότητές του και συγκεκριμένα η πτητικότητά του δείχνουν ότι ελάχιστο ποσοστό GEM αποτίθεται στην επιφάνεια της γης. Η απόθεση αυτή οφείλεται στις οξειδωμένες ενώσεις του υδραργύρου (gaseous oxidised mercury, GOM ή οξειδωμένος Hg συνδεδεμένος με σωματίδια) (AMAP & UNEP, 2013).

Ανόργανος υδράργυρος (Hg^{2+} (mercuric) και Hg^{1+} (mercurous)): Οι ανόργανες μορφές του υδραργύρου βρίσκονται κυρίως στο έδαφος, το νερό και τα ιζήματα. Έχουν την τάση να

παραμένουν στην ατμόσφαιρα λιγότερο χρόνο σε σύγκριση με τον στοιχειακό υδράργυρο καθώς οι μορφές αυτές είναι πιο διαλυτές στο νερό της βροχής και περισσότερο δραστικές (ΕΕΑ, 2018). Τα κατιόντα του υδραργύρου παρουσιάζουν μεγάλη σταθερότητα και σχηματίζουν δεσμούς με ανόργανα ή οργανικά μόρια. Ο μονοσθενής υδράργυρος βρίσκεται συνήθως στη μορφή του χλωριούχου υφυδραργύρου – καλομέλας (Hg_2Cl_2). Ο δισθενής υδράργυρος μπορεί να σχηματίσει ενώσεις με το οξυγόνο, δηλαδή μοντροϋδρίτη (HgO), με το θείο στο ορυκτό κινναβαρίτης (HgS) καθώς και αμαγάλματα (κράματα) με τα περισσότερα μέταλλα, εκτός από τον σίδηρο και τον λευκόχρυσο. Επίσης έχει υψηλή συγγένεια με το σελήνιο και την ανηγμένη του μορφή, ως ανιόν σεληνίου (Se^{2-}), και σχηματίζει την ένωση $HgSe$ η οποία είναι εξαιρετικά αδιάλυτη και φαίνεται να είναι η μορφή του ανόργανου υδραργύρου που έχει μακρό χρόνο παραμονής στους ανθρώπινους ιστούς (Clarkson & Magos, 2006).



Πηγή: <https://en.wikipedia.org/>

(α)



Πηγή: <https://el.wikipedia.org/>

(β)



Πηγή: <https://www.crystalage.com/>

(γ)

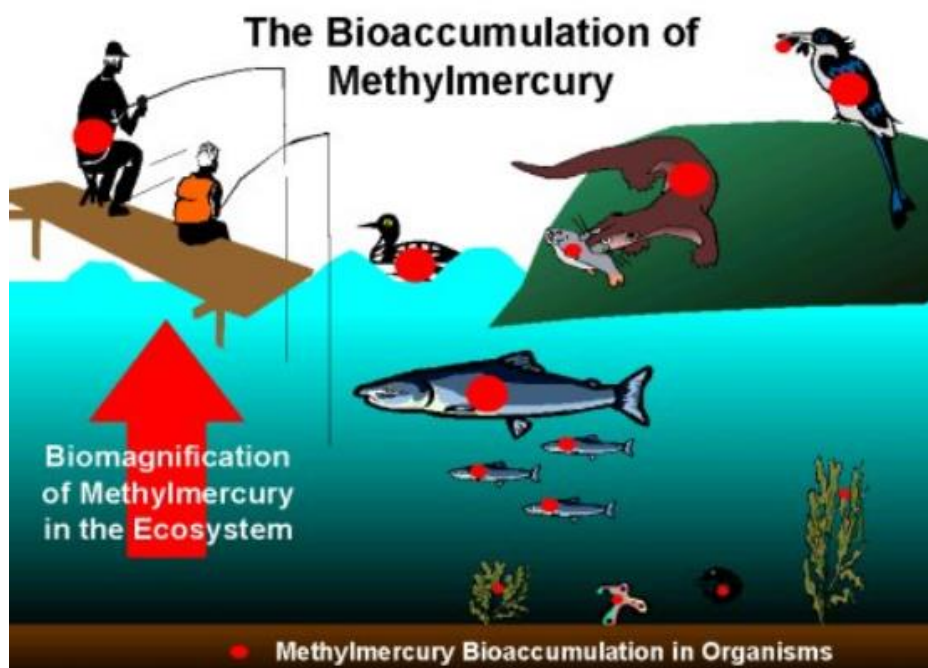
Σχήμα 1.1. (α) Φλέβα σκούρου κόκκινου μοντροϋδρίτη και πορτοκαλί κλενίτη πάνω σε λευκό ασβεστίτη, (β) Ορυκτό καλομέλας, (γ) Ορυκτό κινναβαρίτης.

Οργανικός υδράργυρος: Οι οργανικές ενώσεις του υδραργύρου, οι οποίες δημιουργούνται όταν σχηματίσει ο υδράργυρος δεσμούς με τον άνθρακα, είναι γενικά πιο τοξικές από τις ανόργανες. Οι ανόργανες ενώσεις γίνονται επικίνδυνες για τα υδρόβια οικοσυστήματα καθώς μετατρέπονται σε μεθυλϋδραργυρικές (CH_3-Hg), οι οποίες αποτελούν την πιο συνηθισμένη οργανική μορφή στο περιβάλλον (ΕΕΑ, 2018), σε διμεθυλαργυρικές ($CH_3-Hg-CH_3$) ή σε οργανικές ενώσεις μέσω βακτηριακής μεθλίωσης στους υδάτινους αποδέκτες (Βαλαβανίδης, 2008). Η διμεθυλϋδραργυρική μορφή είναι πιο πιθανό να βρεθεί στην ατμόσφαιρα, λόγω του υψηλού συντελεστή κατανομής αέρα/νερού, όπως και η στοιχειακή του μορφή. Έχει βρεθεί πειραματικά ότι ο συντελεστής αυτός (αδιάστατη σταθερά Henry)

είναι 0.29 και 0.31 για τον στοιχειακό υδράργυρο και για τον διμεθυλυδράργυρο αντίστοιχα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ για παράδειγμα η τιμή αυτή για τον χλωριούχο υδράργυρο (HgCl_2) είναι μόλις $2.9 \cdot 10^{-8}$ (WHO, 1990).

Στο νερό τα φυτά και οι μικροί οργανισμοί όπως το πλαγκτόν προσλαμβάνουν τον υδράργυρο είτε μέσω παθητικής προσρόφησης από το νερό είτε μέσω της κατάποσης της τροφής (Σχήμα 1.2). Καθώς η διαδικασία απέκκρισης του υδραργύρου από έναν οργανισμό είναι συνήθως βραδύτερη από τη διαδικασία της πρόσληψης, ο υδράργυρος τείνει να βιοσυσσωρεύεται στους οργανισμούς κατά τη διάρκεια της ζωής τους. Οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου αυξάνονται καθώς ανεβαίνουμε στην τροφική αλυσίδα, καθώς τα αρπακτικά ζώα τρώνε τα θηράματα που έχουν ήδη συσσωρευμένο υδράργυρο στο σώμα τους. Η διαδικασία αυτή είναι γνωστή ως βιομεγένθυση (ΕΕΑ, 2018).

Ο μεθυλυδράργυρος, αποτελεί την πλέον τοξική μορφή του, λόγω της ικανότητάς του να βιομεγεθύνεται στην τροφική αλυσίδα των υδάτινων οικοσυστημάτων, με αποτέλεσμα να καθιστά ιδιαίτερα ευπαθείς τους πληθυσμούς που τρέφονται σε μεγάλο ποσοστό με ψάρια και θαλασσινά. Συγκεκριμένα στην πέστροφα ο μεθυλυδράργυρος είναι 7 φορές πιο τοξικός από τον χλωριούχο υδράργυρο, ενώ άλλες οργανικές ενώσεις υδραργύρου είναι 20-40 φορές πιο τοξικές από τον ανόργανο υδράργυρο (Βαλαβανίδης, 2008).



Πηγή: <https://wmeac.org/mercury-emissions-raise-health-concerns-for-first-americans/2011/>

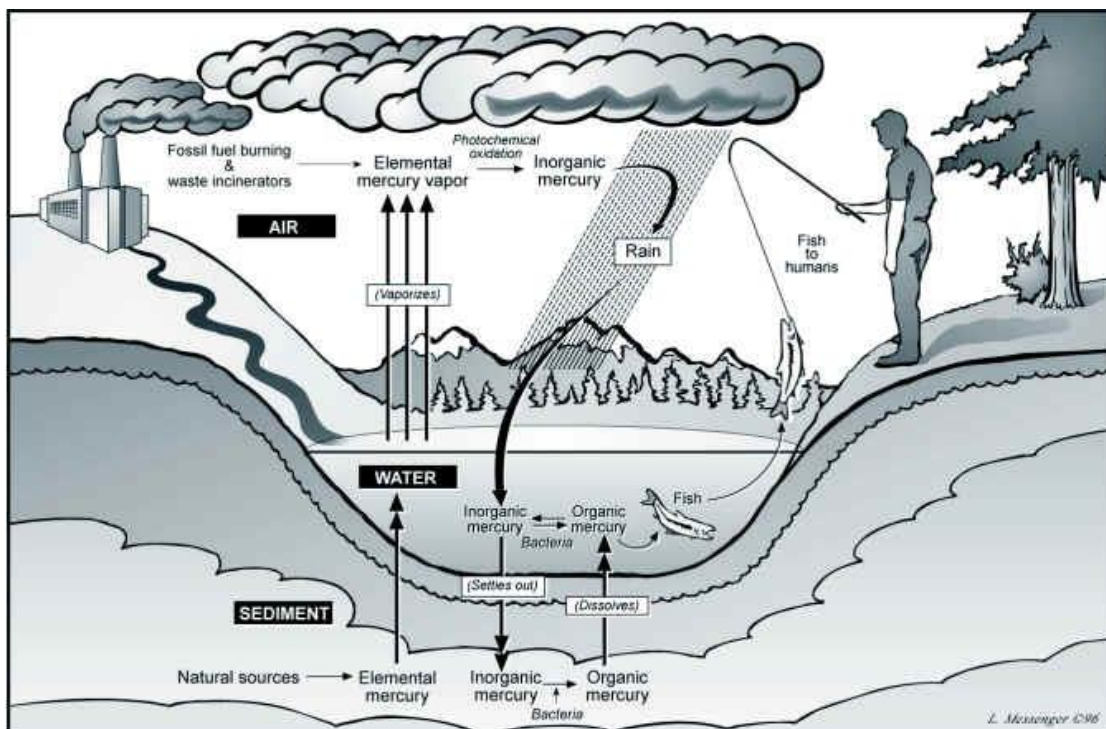
Σχήμα 1.2. Η βιομεγένθυση του μεθυλυδραργύρου μέσω της τροφικής αλυσίδας.

1.2 Ο Κύκλος του Υδραργύρου

Οι τροποποιήσεις των μορφών του υδραργύρου μπορούν να επαναληφθούν στον κύκλο του υδραργύρου ο οποίος συμβαίνει σε παγκόσμια κλίμακα (global mercury cycle). Μόλις ο υδράργυρος ελευθερωθεί στο περιβάλλον, μπορεί να κυκλοφορεί σε αυτό και να μεταφέρεται στο νερό, στον αέρα και το έδαφος συνεχώς, ακολουθώντας τον κύκλο, για πάνω από 3000 χρόνια, πριν επιστρέψει στα ιζήματα ωκεανών, λιμνών και υποεπιφανειακών εδαφών κι έτσι να απομακρυνθεί από τον κύκλο (Selin et al., 2008; UN Environment, 2019).

Ο κύκλος του υδραργύρου αποτελείται από 6 σημαντικά βήματα (people.uwec.edu):

1. Απαέρωση του Hg από βράχους, εδάφη και επιφανειακά νερά ή από εκπομπές ηφαιστειών και ανθρώπινων δραστηριοτήτων.
2. Μετακίνηση της μορφής ατμού μέσω της ατμόσφαιρας.
3. Απόθεση του Hg στα χερσαία και επιφανειακά ύδατα.
4. Μετατροπή του Hg σε αδιάλυτο σουλφίδιο του υδραργύρου.
5. Καταβύθιση ή βιομετατροπή του σε πιο πτητικές ή διαλυτές μορφές όπως ο μεθυλυδράργυρος.
6. Επανεισαγωγή του στην ατμόσφαιρα ή βιοσυσσώρευσή του στις αλυσίδες τροφίμων.



Πηγή: http://www.mercury.utah.gov/atmospheric_transport.htm

Σχήμα 1.3. Ο βιοχημικός κύκλος του Hg.

Ο κύκλος του υδραργύρου, ξεκινά με την εξάτμιση της στοιχειακής του μορφής (Hg^0) από φυσικές και ανθρωπογενείς πηγές. Έπειτα ο Hg που βρίσκεται πλέον σε μορφή ατμού

μπορεί να παραμείνει στην ατμόσφαιρα για περίπου ενάμιση χρόνο και να ταξιδέψει για μεγάλες αποστάσεις. Είναι πιθανό τελικά να υποβληθεί σε φωτοχημική οξειδωση, να μετατραπεί σε Hg^{2+} και να εξαπλωθεί με τη βροχή στο έδαφος και στο νερό (ΕΕΑ, 2018). Ο υδράργυρος στην δεύτερη κατάσταση οξειδωσης (Hg^{2+}), είναι υπεύθυνος για τον σχηματισμό πρακτικά όλων των ανόργανων και οργανικών μορφών που συναντώνται στο περιβάλλον και στους οργανισμούς (Σχήμα 1.3) (Clarkson & Magos, 2006).

Ο κύκλος και η κατανομή του υδραργύρου στο περιβάλλον εξαρτώνται από πολλές περιβαλλοντικές παραμέτρους. Στη συνέχεια περιγράφονται οι παράγοντες που επηρεάζουν την τύχη και τη μεταφορά του υδραργύρου στο περιβάλλον (EPA, 1997b):

- Η μορφή του υδραργύρου στον αέρα επηρεάζει τόσο το ρυθμό όσο και τον μηχανισμό με τον οποίο αποτίθεται στη γη.
- Η υγρή απόθεση είναι ο βασικός μηχανισμός μεταφοράς του υδραργύρου από την ατμόσφαιρα σε επιφανειακά νερά και στο έδαφος.
- Μόλις βρεθεί σε υδρόβια συστήματα, μπορεί να υπάρξει σε διαλυμένες ή σωματιδιακές μορφές αλλά και να υποβληθεί σε μια σειρά χημικών μετασχηματισμών.
- Τα ρυπασμένα ιζήματα στο βάθος των επιφανειακών υδάτων μπορούν να λειτουργήσουν ως σημαντικές αποθήκες υδραργύρου, με την ανακύκλωση του υδραργύρου από τα ιζήματα προς το υδάτινο οικοσύστημα για δεκαετίες.
- Ο υδράργυρος παρουσιάζει μεγάλο χρόνο κατακράτησης στο έδαφος, με αποτέλεσμα οι συγκεντρώσεις που συσσωρεύονται σε αυτό να απελευθερώνεται σε επιφανειακά νερά και άλλα μέσα για μεγάλες χρονικές περιόδους, πιθανώς για εκατοντάδες χρόνια

1.2.1 Ο υδράργυρος στην ατμόσφαιρα

Η πλειοψηφία του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα βρίσκεται στην στοιχειακή του μορφή, ενώ ένα μικρό μέρος του αποτελείται από την αέρια δισθενή του μορφή (Hg^{2+}) και από σύμπλοκα που σχηματίζει με σωματίδια. Επίσης μπορεί να βρεθεί η αέρια μεθυλhydrargυρική του μορφή σε μετρήσιμες συγκεντρώσεις, ειδικά πλησίον των πηγών εκπομπής υδραργύρου.

Η μορφή του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα επιδρά στον ρυθμό και στον μηχανισμό με βάση τον οποίο αποτίθεται στο έδαφος και στο νερό. Ο οξειδωμένος και ο σωματιδιακός υδράργυρος είναι πιο πιθανό να αποτεθούν σε σύγκριση με τον στοιχειακό υδράργυρο επειδή αυτές οι οξειδωμένες μορφές είναι πιο διαλυτές στο νερό και μεταφέρονται με τη βροχόπτωση πιο εύκολα, ενώ και τα σωματίδια με προσροφημένο Hg παρασύρονται επίσης από την βροχή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να θεωρείται ότι ο υδράργυρος αποτίθεται στην

πλειοψηφία του υπό τις συγκεκριμένες μορφές, παρόλο που συνιστούν μόνο ένα μικρό ποσοστό της συνολικής ποσότητας του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα (EPA, 1997b).

1.2.2 Ο υδράργυρος στο έδαφος

Όταν φτάσει ο υδράργυρος στο έδαφος υπό τις αέριες μορφές του, μπορεί να προσροφηθεί από τα κολλοειδή του εδάφους, να καταβυθιστεί ως αδιάλυτη ένωση, να διηθηθεί σε μεγαλύτερα βάθη εδάφους, να απελευθερωθεί στην ατμόσφαιρα ή να προσληφθεί από φυτά (Hogg et al., 1978). Η προσρόφηση φαίνεται να είναι η κυρίαρχη διαδικασία με την οποία ο υδράργυρος συσσωρεύεται μέχρι κάποιο φυσικό γεγονός προκαλέσει ξανά την απελευθέρωσή του. Για παράδειγμα οι πυρκαγιές των δασών μπορούν να οδηγήσουν στην εξάτμιση του υδραργύρου (people.uwec.edu). Τα φυσικά επίπεδα του υδραργύρου στο έδαφος κυμαίνονται μεταξύ 0.003 και 4.6 mg/kg, ενώ στις περιπτώσεις ρύπανσης η συγκέντρωση μπορεί να φτάσει και τα 14000 mg/kg (Arbestain et al., 2009).

Οι ιοντικές μορφές του υδραργύρου προσροφώνται έντονα από το έδαφος και εκροφώνται με αργό ρυθμό (USEPA, 2007). Η άργιλος προσροφά σε βέλτιστο βαθμό τα ιόντα του υδραργύρου σε pH=6 ενώ σε ουδέτερο pH η προσρόφηση των ιόντων αυτών γίνεται από τα οξείδια του σιδήρου (USEPA, 2007). Η μέγιστη προσρόφηση υδραργύρου από τα οργανικά εδάφη παρατηρείται σε pH εύρους 3-5, ενώ καθώς το pH αυξάνεται μειώνεται η προσρόφηση κυρίως λόγω της αύξησης της διαλυμένης οργανικής ύλης που έχει συνδεθεί με τον υδράργυρο (Arbestain et al., 2009). Στα όξινα εδάφη προσροφώνται τα περισσότερα ιόντα του υδραργύρου από οργανικά υλικά, κυρίως φουλβικά και χουμικά οξέα, ενώ αν σε αυτά τα εδάφη δεν υπάρχει οργανική ύλη παρατηρείται μια σχετική κινητικότητα του υδραργύρου με αποτέλεσμα να εξατμίζεται ή να μεταφέρεται στα υπόγεια ύδατα (USEPA, 2007). Ο υδράργυρος εμφανίζει μεγάλο χρόνο συγκράτησης στα εδάφη, με αποτέλεσμα ο συσσωρευμένος υδράργυρος να έχει την ικανότητα να ελευθερώνεται στα επιφανειακά ύδατα για μεγάλες χρονικές περιόδους, πιθανόν για εκατοντάδες χρόνια (EPA, 1997b).

Ο Hg^{2+} στο έδαφος μπορεί να μετατραπεί μέσω των βακτηρίων και των οργανικών ουσιών σε Hg^0 , με αποτέλεσμα να ελευθερώνεται ο πτητικός στοιχειακός υδράργυρος στην ατμόσφαιρα. Τα βακτήρια και οι οργανικές ουσίες μπορούν επίσης να μεθυλιώσουν τον υδράργυρο και στη συνέχεια να τον απομεθυλιώσουν, ανάλογα με τις περιβαλλοντικές συνθήκες (EPA, 1997b).

Σε αντίθεση με τους υδρόβιους οργανισμούς, η βιοσυσσώρευση υδραργύρου σε οργανισμούς των χερσαίων οικοσυστημάτων είναι σχετικά χαμηλή. Η μεταφορά του υδραργύρου στα φυτά δεν αποτελεί σημαντικό κίνδυνο για τα χορτοφάγα ζώα λόγω της ισχυρής δέσμευσης του υδραργύρου στο έδαφος αλλά και της δύσκολης μεταφοράς του από τις ρίζες στα φύλλα και τους καρπούς. Βιοσυσσώρευση στα χερσαία ζώα παρατηρήθηκε τις

δεκαετίες 1950 και 1960 εξαιτίας της χρήσης μυκητοκτόνων και φυτοφαρμάκων που περιείχαν μεθυλδράργυρο τα οποία ρύπαιναν το έδαφος και τους καρπούς που καταναλώναν τα ζώα (Βαλαβανίδης, 2008).

Έχει παρατηρηθεί ότι η χρήση φυσικών ζεολίθων ως προσθετικό-βελτιωτικό εδάφους, σε διαφορετικά ποσοστά εφαρμογής, μείωσε την συγκέντρωση του υδραργύρου στις ρίζες και στο υπέργειο μέρος της αλφάλφα (*Medicago sativa* L.) και του λόλιου (*Lolium perenne*). Συγκεκριμένα η εφαρμογή των ζεολίθων σε ποσοστά 1%, 2% και 5% του βάρους του εδάφους οδήγησε σε μείωση της συγκέντρωσης του υδραργύρου κατά 86% στους βλαστούς και κατά 58.2% στις ρίζες. Είναι αξιοσημείωτη συνεπώς η μείωση της πρόσληψης υδραργύρου από τα φυτά και κατ' επέκταση ο περιορισμός της εισόδου του υδραργύρου στην τροφική αλυσίδα (Haidouti, 1997).

1.2.3 Ο υδράργυρος στο επιφανειακό νερό

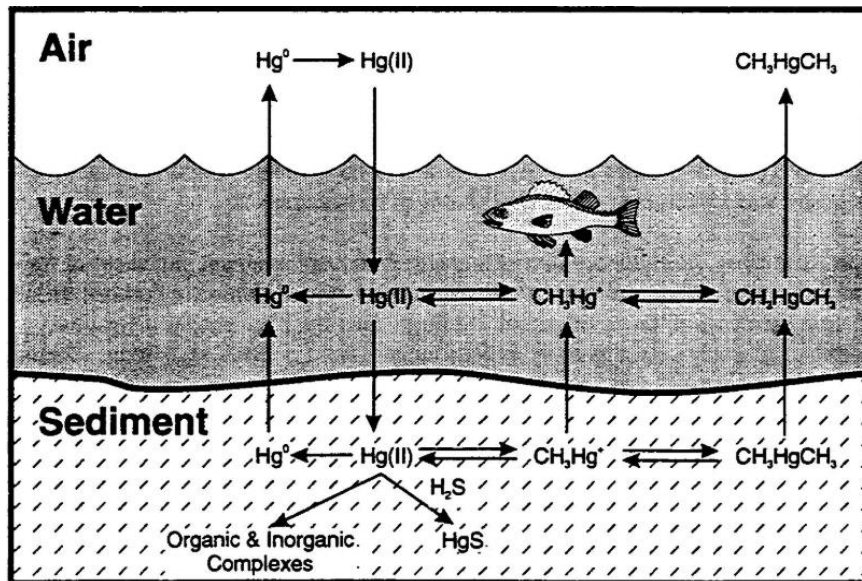
Ο υδράργυρος μπορεί να εισαχθεί στους υδάτινους αποδέκτες ως Hg^0 , Hg^{2+} ή ως μεθυλδράργυρος, όπου μπορεί να υπάρχει σε διαλυμένες ή σωματιδιακές μορφές και μπορεί να υποστεί τους ακόλουθους μετασχηματισμούς (Σχήμα 1.4) (EPA, 1997b):

- Ο Hg^0 μπορεί να οξειδωθεί σε Hg^{2+} ή να πτητικοποιηθεί και να περάσει στο περιβάλλον της ατμόσφαιρας.
- Ο Hg^{2+} μπορεί να μεθυλιωθεί στα ιζήματα και στο νερό σε μεθυλδράργυρο.
- Ο μεθυλδράργυρος μπορεί να αλκυλιωθεί σε διμεθυλδράργυρο.
- Ο Hg^{2+} και ο μεθυλδράργυρος μπορούν να σχηματίσουν οργανικά και ανόργανα σύμπλοκα με ιζήματα και αιωρούμενα σωματίδια.

Ο ανόργανος υδράργυρος μπορεί να μετατραπεί σε αδιάλυτο σουλφίδιο το οποίο καθιζάνει ή μπορεί να μετατραπεί σε μεθυλδράργυρο μέσω της μεθυλίωσης από τα βακτήρια των υδάτινων ιζημάτων (Σχήμα 1.4). Η μετατροπή αυτή θεωρείται ότι είναι ένας μηχανισμός προστασίας των βακτηρίων καθώς ο ανόργανος υδράργυρος είναι περισσότερο τοξικός για αυτά. Η διαδικασία αυτή πραγματοποιείται κυρίως από τα θεικοαναγωγικά βακτήρια (Acha et al. 2005; Díez, 2008). Στη συνέχεια μέσω των ψαριών καταλήγει στον ανθρώπινο οργανισμό. Μπορεί επίσης να απορροφηθεί εύκολα από ζωντανούς οργανισμούς όπως τα πλαγκτόν, απομακρύνοντάς τον από το υδάτινο σύστημα, όμως έτσι εισάγεται επίσης στην τροφική αλυσίδα, καταλήγοντας τελικά στις τροφές που καταναλώνουν οι άνθρωποι και τα ζώα (EEA, 2018).

Η κατάσταση οξείδωσης Hg^{2+} προέρχεται και από τον μεταβολισμό των οργανικών ενώσεων του υδραργύρου, μειώνοντας έτσι την ποσότητα του μεθυλδραργύρου. Συνεπώς γίνεται κατανοητό ότι αυτή η μορφή του υδραργύρου αποτελεί ρόλο κλειδί στον κύκλο του και στην

τοξικότητα αυτού του μετάλλου στους ζώντες οργανισμούς (people.uwec.edu). Η ποσότητα του μεθυλδραργύρου που βρίσκεται στο υδάτινο περιβάλλον μπορεί να μειωθεί επίσης από την πτητικοποίηση του διμεθυλδραργύρου (EPA, 1997b).



πηγή: EPA, 1997b

Σχήμα 1.4. Ο κύκλος του υδραργύρου στο περιβάλλον μιας λίμνης.

1.3 Χρήσεις του Υδραργύρου

Η τάση της παραγωγής και της χρήσης υδραργύρου στις δραστηριότητες των ανθρώπων διαφέρει σημαντικά μεταξύ της Ευρώπης και άλλων περιοχών. Η Ασία είναι η περιοχή που εμφανίζει τη μεγαλύτερη χρήση υδραργύρου, ενώ η χρήση στην Ευρώπη είναι διαρκώς φθίνουσα, αποτελώντας πλέον μόνο το 5% των χρήσεων υδραργύρου παγκοσμίως. Η παγκόσμια χρήση είναι πιθανό να συνεχίσει να είναι σημαντική μεσοπρόθεσμα, ωστόσο φαίνεται μια τάση μελλοντικής μείωσης σε βασικές περιοχές του πλανήτη (EEA, 2018).

Ο υδράργυρος έχει ευρεία εφαρμογή λόγω των ποικίλων ιδιοτήτων του. Σε πολύ μικρές ποσότητες άγει την ηλεκτρική ενέργεια, ανταποκρίνεται στις αλλαγές της θερμοκρασίας και της πίεσης. Λόγω αυτών, έχει αποτελέσει σημαντικό συστατικό σε πολλά προϊόντα και διαδικασίες διαφόρων βιομηχανικών τομέων (EPA, 1997b).

Όσον αφορά στα προϊόντα που περιέχουν υδράργυρο, έχουν παρασκευαστεί θερμομέτρα υδραργύρου, λαμπτήρες φθορισμού στη βιομηχανία ηλεκτρικής ενέργειας, συσκευές καλωδίωσης και διακόπτες (π.χ. θερμοστάτες), αλλά και σε μπαταρίες οξειδίου του υδραργύρου. Έχει επίσης χρησιμοποιηθεί σε συσκευές πλοήγησης, ηλεκτρικές συσκευές και μπηκτοκτόνα. Επιπλέον είναι ένα συστατικό των οδοντικών αμαλαμάτων ως υλικό σφραγισμάτων δοντιών (EPA, 1997b).

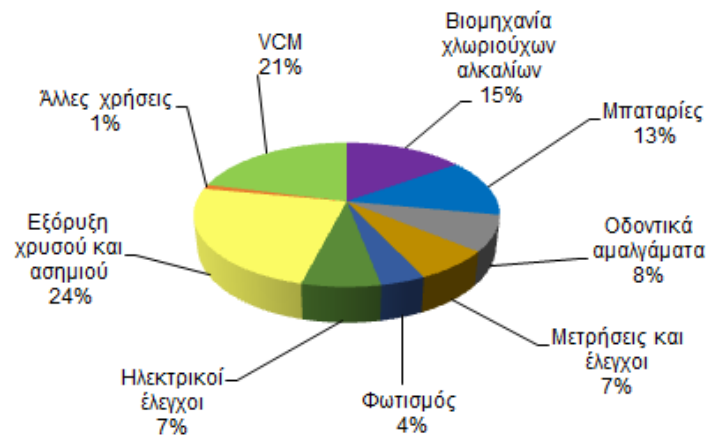
Η μεγαλύτερη ποσότητα υδραργύρου χρησιμοποιείται στις ΗΠΑ για την παραγωγή χλωρίου και καυστικής σόδας από εργοστάσια παραγωγής χλωριούχων αλκαλίων. Άλλες εφαρμογές έχει στην επεξεργασία ξύλου (ως αντιμυκητιακό παράγοντα), σε πυρηνικούς αντιδραστήρες, ως διαλύτης για δραστικά και πολύτιμα μέταλλα αλλά και ως καταλύτης. Επίσης υδραργυρικές ενώσεις έχουν προστεθεί ως συντηρητικά σε πολλά φαρμακευτικά προϊόντα (EPA, 1997b).

Ο Maxson (2004) εκτίμησε ότι από το 1994 έως το 2000, η συνολική χρήση υδραργύρου για όλα τα προϊόντα και τις διαδικασίες παραγωγής, ήταν κατά μέσο όρο 3.600 t/y. Μια αντίστοιχη μελέτη έδειξε ότι το 2005 χρησιμοποιήθηκαν 3000-3800 t/y (UNEP, 2006). Οι μεγαλύτερες χρήσεις του υδραργύρου όπως φαίνεται και στα Σχήματα 1.7 και 1.8, εφαρμόζονται σε μικρής κλίμακας εξόρυξη χρυσού, στην παραγωγή μονομερούς βινυλοχλωριδίου (VCM) και χλωριούχων αλκαλίων, καθώς και στην κατασκευή μπαταριών, οδοντικού αμαλγάματος, ηλεκτρονικών συσκευών και λαμπτήρων φθορισμού (Pirrone et al, 2010).

Οι εκτιμήσεις για το 2015 (UN Environment, 2017a) έδειξαν ότι καταναλώθηκαν 4.720 τόνοι υδραργύρου στην μικρής κλίμακας εξόρυξη χρυσού, στα προϊόντα που περιέχουν υδράργυρο και στις βιομηχανικές διεργασίες, από τους οποίους πάνω από το 50%, αποδόθηκαν στην Ασία. Συγκρίνοντας αυτές τις εκτιμήσεις με τις αντίστοιχες του 2005, φαίνεται ότι η κατανάλωση αυξήθηκε. Αυτό οφείλεται κυρίως στις βασικές χρήσεις του υδραργύρου, δηλαδή στην εξόρυξη χρυσού μικρής κλίμακας (37%) και στην παραγωγή χλωριούχου βινυλίου (26%) που χρησιμοποιείται στην κατασκευή των πλαστικών PVC (EEA, 2018).



Σχήμα 1.5. Οι κύριες χρήσεις του υδραργύρου παγκοσμίως για το 2000.



Σχήμα 1.6. Οι κύριες χρήσεις του υδραργύρου παγκοσμίως για το 2005.

1.4 Ο Υδράργυρος στο Περιβάλλον

Ο υδράργυρος, ως χημικό στοιχείο, δεν μπορεί να δημιουργηθεί ή να καταστραφεί. Η ίδια ποσότητα υπάρχει στον πλανήτη από τη δημιουργία της γης. Υπάρχει στη φύση στη μορφή του θειούχου υδραργύρου (κινναβαρίτης - cinnabar) καθώς επίσης σε μικρές ποσότητες βρίσκεται σε πετρώματα και βράχους (π.χ. γρανίτης, σχιστόλιθος) (USEPA, 2007). Συνήθως τα καθαρά νερά έχουν συγκεντρώσεις 0.01-0.05 μg/L υδραργύρου, όμως έχει παρατηρηθεί ότι αυξάνονται ανάλογα με τις ποσότητες των διαλυμένων ενώσεων άνθρακα (Βαλαβανίδης, 2008). Έχουν αναφερθεί περιπτώσεις που οι συγκεντρώσεις του υδραργύρου στο καθαρό νερό φτάνουν τα 70 μg/L λόγω του είδους των πετρωμάτων που διαπερνά (USEPA, 2007).

Η ποσότητα του υδραργύρου που έχει κινητοποιηθεί και απελευθερωθεί στη βιόσφαιρα, έχει αυξηθεί από την αρχή της βιομηχανικής επανάστασης (EPA, 1997b). Οι πηγές από τις οποίες απελευθερώνεται ο υδράργυρος στη βιόσφαιρα μπορούν να ομαδοποιηθούν σε τέσσερις κατηγορίες (UNEP, 2002):

- Φυσικές εκπομπές λόγω της φυσικής κινητοποίησης του φλοιού της γης, όπως από ηφαιστειακές εκρήξεις και διαβρώσεις πετρωμάτων.
- Ανθρωπογενείς εκπομπές ως αποτέλεσμα της χρήσης υδραργύρου σε προϊόντα και διαδικασίες, λόγω των εκπομπών κατά την παραγωγή, αλλά και των διαρροών, της διάθεσης ή αποτέφρωσης των χρησιμοποιημένων προϊόντων.
- Ανθρωπογενείς ακούσιες εκπομπές από την κινητοποίηση των προσμίξεων υδραργύρου σε πρώτες ύλες, όπως κατά την καύση του άνθρακα, του λιγνίτη και του ξύλου. Κατά τη διάρκεια της καύσης αυτής ελευθερώνεται ο υδράργυρος καθώς αποτελεί ακαθαρσία τέτοιων πρώτων υλών (EEA, 2018).
- Επανακινητοποίηση του παγκόσμιου αποθέματος υδραργύρου (global pool), το οποίο έχει διατεθεί στο παρελθόν σε εδάφη, ιζήματα, υδρόβιους οργανισμούς,

επιχωματώσεις και σε απόβλητα/σωρούς, κυρίως λόγω ανθρωπογενών δραστηριοτήτων (UNEP, 2002; EEA, 2018).

Οι κύριες πηγές ρύπανσης από υδράργυρο στο περιβάλλον είναι βιομηχανίες χλωρο-αλκαλίων, βαφών, φαρμάκων, κατασκευής μπαταριών, χαρτοπολτού και χαρτιού, ηλεκτρισμού, λιπασμάτων, επεξεργασίας καουτσούκ και τα διυλιστήρια πετρελαίου (Kadirvelu et al., 2004, Yardim et al, 2003, Anoop & Anirudhan, 2002).

1.4.1 Εκπομπές υδραργύρου στην ατμόσφαιρα

Τα επίπεδα του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα τείνουν να είναι υψηλότερα κοντά σε ενεργά ηφαίστεια ή σημαντικές ανθρωπογενείς πηγές σε σύγκριση με άλλες περιοχές. Για παράδειγμα, στις ΗΠΑ έχει παρατηρηθεί ότι η κύρια πηγή εκπομπής υδραργύρου στην ατμόσφαιρα είναι η καύση άνθρακα στις μονάδες ηλεκτροπαραγωγής, αντιπροσωπεύοντας περίπου το 45% όλων των ανθρωπογενών εκπομπών υδραργύρου (USEPA, 2007).

Παγκοσμίως, οι εκπομπές υδραργύρου έχουν αυξηθεί από ανθρωπογενείς δραστηριότητες όπως η καύση άνθρακα και η μικρής κλίμακας εξόρυξη χρυσού, η οποία αποτελεί πάνω από το ένα τρίτο των παγκόσμιων εκπομπών (AMAP and UNEP, 2013), επιδρώντας και στο περιβάλλον της Ευρώπης, λόγω της ικανότητας μεταφοράς του υδραργύρου σε μεγάλες αποστάσεις. Συνεπώς, παρά τις προσπάθειες που γίνονται για την ελαχιστοποίηση των εκπομπών υδραργύρου στην Ευρώπη, γύρω στο 50% του αποτιθέμενου υδραργύρου από ανθρωπογενείς πηγές προέρχεται από περιοχές εξωτερικά της Ευρώπης, με το 20% να προέρχεται μόνο από την Ανατολική Ασία (AMAP & UNEP, 2015).

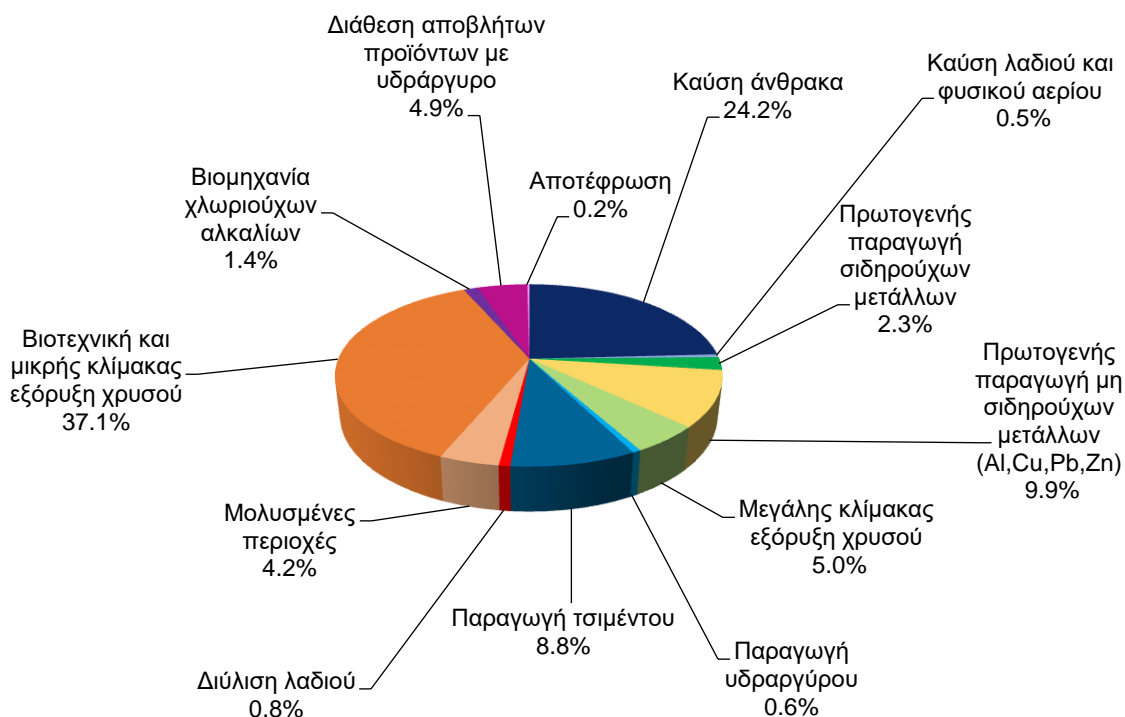
Στο Σχήμα 1.7 φαίνονται οι ανθρωπογενείς πηγές που οδήγησαν στις εκπομπές υδραργύρου στον αέρα για το 2010, παγκοσμίως, ενώ στο Σχήμα 1.8 φαίνονται οι αντίστοιχες πηγές για το 2015. Σύμφωνα με την αποτίμηση για το 2015, οι εκπομπές που σχετίζονται με τη βιοτεχνική και μικρής κλίμακας εξόρυξη χρυσού, όπου ο υδράργυρος χρησιμοποιείται για τη διαλογή του χρυσού από τα ιζήματα και τα πετρώματα που περιέχουν χρυσό, αποτελούν σχεδόν το 38% των παγκόσμιων εκπομπών, αποτελώντας την βασική πηγή που συμβάλλει στις εκπομπές από τη Νότια Αμερική και την Υποσαχάρια Αφρική. Στις άλλες περιοχές οι κύριες πηγές εκπομπών σχετίζονται με την παραγωγή ενέργειας και τις βιομηχανικές δραστηριότητες (UN Environment, 2019).

Η καύση των ορυκτών καυσίμων και ιδιαίτερα του άνθρακα, καθώς και οι διαδικασίες που λαμβάνουν χώρα σε υψηλές θερμοκρασίες, ως μέρος βιομηχανικών δραστηριοτήτων, όπως η τήξη μετάλλων και η παραγωγή τσιμέντου, συμβάλλουν στην αύξηση των εκπομπών υδραργύρου ως παραπροϊόν. Υδράργυρος χρησιμοποιείται επίσης σε βιομηχανικές διαδικασίες όπως στην παραγωγή χλωριούχων αλκαλίων (UN Environment, 2019).

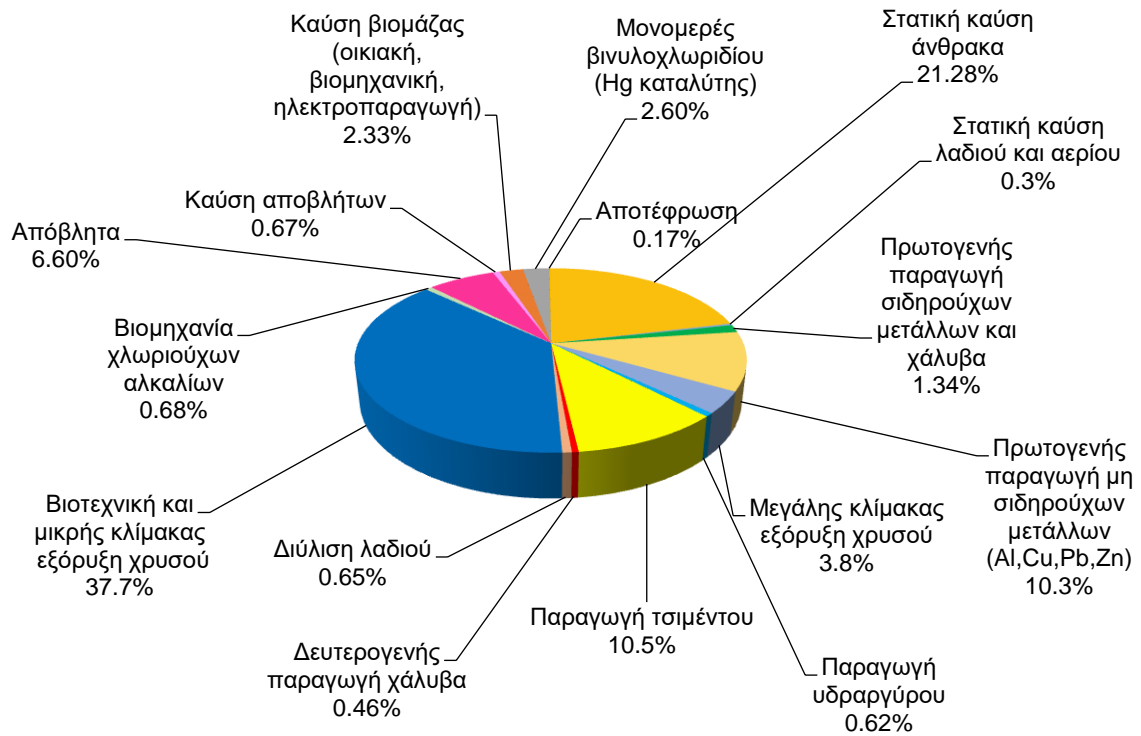
Η χρήση προϊόντων που περιέχουν υδράργυρο, όπως μπαταρίες, λάμπες και τα οδοντικά σφραγίσματα συμβάλλουν επίσης στην εκπομπή του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα, κυρίως κατά τη διάθεση των αποβλήτων (UN Environment, 2019).

Όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.9, οι ανθρώπινες δραστηριότητες έχουν οδηγήσει στην αύξηση της συσσώρευσης του συνολικού υδραργύρου στην ατμόσφαιρα κατά 450% πάνω από τα φυσικά επίπεδα, η οποία έχει οδηγήσει με τη σειρά της σε αύξηση κατά 310% του ρυθμού εναπόθεσης του υδραργύρου στην επιφάνεια της γης τις τελευταίες δεκαετίες. Στα επιφανειακά θαλάσσια ύδατα έχει φανεί αύξηση στις συγκεντρώσεις του υδραργύρου κατά 230% πάνω από τα φυσικά επίπεδα. Η αντίστοιχη αύξηση στα επιφανειακά εδάφη είναι μια τάξη μεγέθους μικρότερη (15%) λόγω της μεγάλης μάζας του υδραργύρου που προέρχεται από φυσικές πηγές. Λιγότερο σημαντική αύξηση παρατηρείται και στα βαθύτερα θαλάσσια ύδατα (12-25%) λόγω του αργού ρυθμού εισχώρησης των ανθρωπογενών εκπομπών σε αυτά καθώς και του μεγάλου όγκου αυτών των υδάτων. Η διαφυγή του υδραργύρου στην διαλυμένη, αέρια μορφή του, από την επιφάνεια του ωκεανού προς την ατμόσφαιρα έχει αυξηθεί κατά 250% (AMAP/UN Environment, 2019).

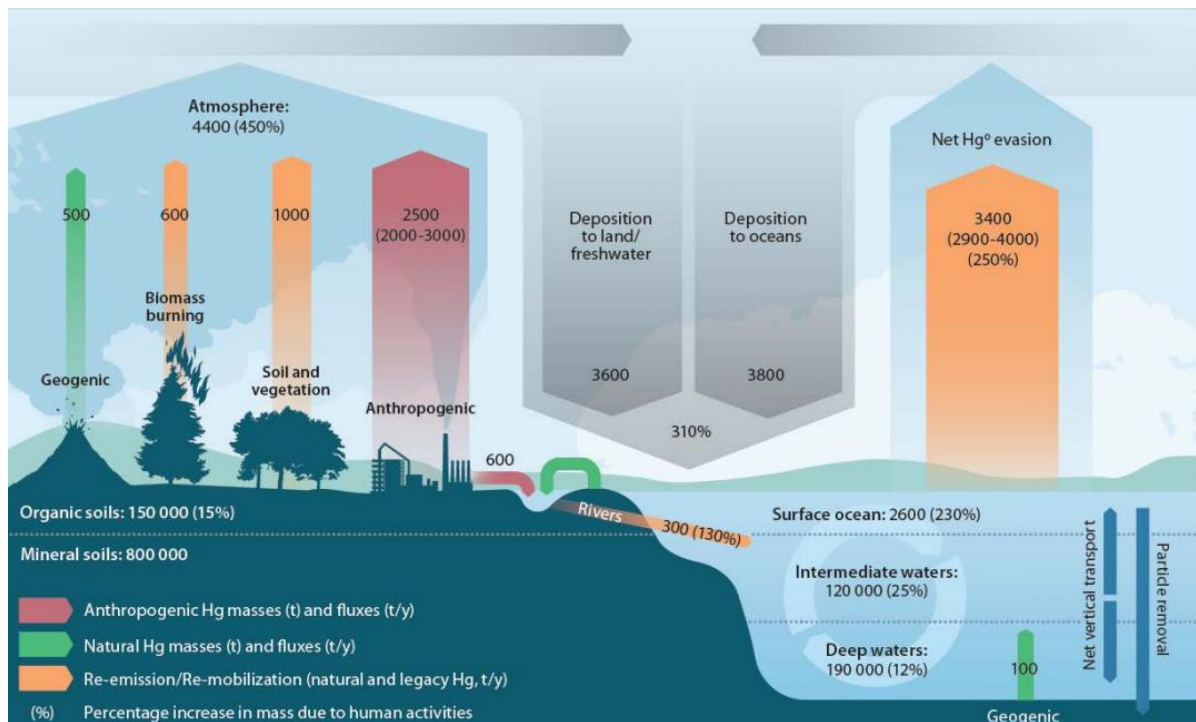
Επίσης εκτιμήθηκε ότι οι ανθρωπογενείς εκπομπές του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα ήταν κατά 20% υψηλότερες το 2015 σε σχέση το 2010 (UN Environment, 2019). Η συνεχής



Σχήμα 1.7. Παγκόσμιες εκπομπές υδραργύρου στην ατμόσφαιρα το 2010, βάσει της κύριας πηγής (AMAP and UNEP, 2013).



Σχήμα 1.8. Παγκόσμιες εκπομπές υδραργύρου στην ατμόσφαιρα το 2015, βάσει της κύριας πηγής (UN Environment, 2019).



Πηγή: UN Environment, 2019

Σχήμα 1.9. Οι επιπτώσεις των ανθρώπινων δραστηριοτήτων στον κύκλο του υδραργύρου.

δράση για τη μείωση των εκπομπών σε ορισμένες περιοχές και ορισμένους τομείς έχει οδηγήσει σε μερική ελάττωσή τους, όμως στις περισσότερες περιοχές παρατηρείται αύξηση των εκπομπών που σχετίζεται με την αυξημένη βιομηχανική δραστηριότητα, εξαιτίας της αυξημένης οικονομικής δραστηριότητας, ιδιαίτερα στην Ασία. Οι εκπομπές του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα έχουν μειωθεί στην Ευρώπη και στη Βόρεια Αμερική. Στη Βόρεια Αμερική συγκεκριμένα λόγω των μεταβολών στη χρήση των καυσίμων στον ενεργειακό τομέα, καθώς αντί του άνθρακα χρησιμοποιείται πετρέλαιο ή φυσικό αέριο, σε συνδυασμό με την εφαρμογή μέτρων ελέγχου σε σημαντικές σημειακές πηγές (UN Environment, 2019).

Όσον αφορά την παραμονή του υδραργύρου στους ωκεανούς, θεωρείται ότι σε μικρά βάθη μπορεί να διαρκεί 30 χρόνια, ενώ σε μεγαλύτερα βάθη μπορεί να παραμείνει για αιώνες. Αυτό σημαίνει ότι οι εκπομπές υδραργύρου από τις ανθρώπινες δραστηριότητες που συνέβησαν πριν από εκατοντάδες χρόνια, παραμένουν μέχρι και σήμερα στους ωκεανούς (EEA, 2018). Εκτιμάται ότι το συνολικό ποσό του υδραργύρου που βρίσκεται στους ωκεανούς παγκοσμίως λόγω των ανθρωπογενών δραστηριοτήτων είναι γύρω στα 300 εκατομμύρια γραμμόγραμμα με σχεδόν τα δύο τρίτα από αυτά να υπάρχουν σε βάθη χαμηλότερα από 1000 m (Lamborg et al., 2014).

1.4.2 Ανθρωπογενείς εκλύσεις υδραργύρου στα υδάτινα συστήματα

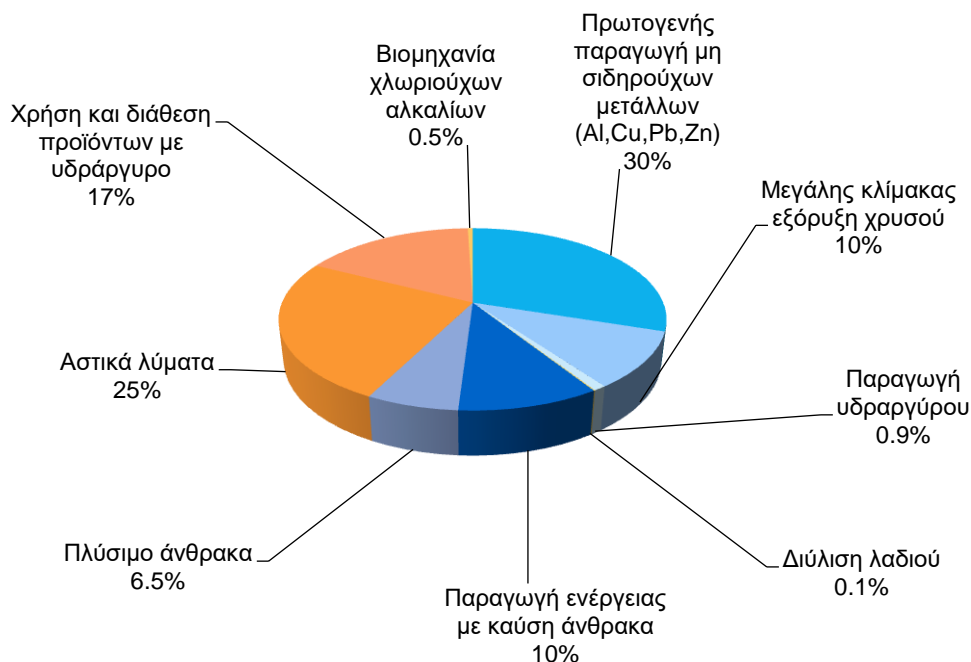
Όπως συμβαίνει με τις εκπομπές του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα, ομοίως διατίθεται υδράργυρος και στο νερό, προερχόμενος από διάφορους τομείς ανθρώπινων δραστηριοτήτων επιπλέον των φυσικών πηγών. Ο υδράργυρος μπορεί να καταλήξει στο υδάτινο περιβάλλον είτε απευθείας μέσω της διάθεσης υγρών αποβλήτων είτε μέσω των στραγγισμάτων από την διάθεση στερεών αποβλήτων σε χώρους οι οποίοι μπορούν να λειτουργήσουν ως δευτερεύουσες πηγές υδραργύρου (AMAP/UN Environment, 2019, UN Environment, 2019).

Παγκοσμίως, η διάθεση του υδραργύρου απευθείας στο νερό αποτελεί την κύρια πηγή που συμβάλλει στην αύξηση των επιπέδων υδραργύρου στο καθαρό νερό (UN Environment, 2019). Η ποσότητα του υδραργύρου που αφαιρείται μέσω της ταφής στα ιζήματα των ωκεανών είναι μικρή σε σύγκριση με την ποσότητα που διατίθεται στην επιφάνεια των ωκεανών, με αποτέλεσμα τη συσσώρευση του υδραργύρου στο θαλασσινό νερό (UN Environment, 2019).

Οι εκπομπές που σχετίζονται με τη βιοτεχνική και μικρής κλίμακας εξόρυξη χρυσού αποτελούν έναν ειδικό τομέα στην εκτίμηση των αποθεμάτων υδραργύρου, λόγω των μεγάλων αβεβαιοτήτων σχετικά με τον τρόπο κυκλοφορίας του και κατανομής του στο έδαφος ή το νερό, συνεπώς δεν συμπεριλαμβάνεται στην εκτίμηση των εκλύσεων υδραργύρου στα υδάτινα περιβάλλοντα. Κατά τη διαδικασία της αμαλγάμωσης

μεταλλευμάτων, πέρα από τις άμεσες απώλειες που συμβαίνουν, μεγάλες ποσότητες υδραργύρου συσσωρεύονται με την πάροδο του χρόνου σε εδάφη και ιζήματα τα οποία περιβάλλουν τις περιοχές βιοτεχνικής και μικρής κλίμακας εξόρυξης χρυσού. Αυτός ο συσσωρευμένος υδράργυρος έχει τη δυνατότητα να μετακινηθεί και να εισέλθει στα υδάτινα συστήματα. Έχει εκτιμηθεί ότι το 2015 η συνολική η έκλυση του υδραργύρου στο νερό και το έδαφος από αυτή την πηγή ήταν περίπου 1220 τόνοι, δηλαδή παραπάνω από διπλάσια σε σύγκριση με το σύνολο των υπόλοιπων πηγών, οι οποίες συμβάλλουν με 583 τόνους. Η συντριπτική πλειονότητα των εκλύσεων υδραργύρου από τον συγκεκριμένο τομέα παρατηρείται στη Νότια Αμερική (53%), στην Ανατολική και Νοτιοανατολική Ασία (36%) και στην Υποσαχάρια Αφρική (8%) (UN Environment, 2019).

Στο Σχήμα 1.10 φαίνεται η κατανομή της εκτίμησης των εκλύσεων υδραργύρου από ανθρωπογενείς δραστηριότητες στα υδάτινα συστήματα βάσει της πηγής του. Με εξαίρεση τον συνδυασμό των εκλύσεων στο νερό και στο έδαφος ως αποτέλεσμα των δραστηριοτήτων εξόρυξης χρυσού μικρής κλίμακας, η πλειοψηφία των παγκόσμιων ανθρωπογενών εκλύσεων υδραργύρου στα υδάτινα συστήματα, σχετίζεται με τους τομείς επεξεργασίας λυμάτων (42%), ακολουθούμενοι από τους τομείς εξόρυξης και επεξεργασίας μεταλλευμάτων (41%) και τους τομείς ενέργειας (16%) (AMAP/UN Environment, 2019).



Σχήμα 1.10. Κατανομή των παγκόσμιων ανθρωπογενών εκλύσεων υδραργύρου στο νερό για το 2015, με βάση την πηγή (AMAP/UN Environment, 2019).

Ο υδράργυρος που προέρχεται από την παραγωγή αλουμινίου, χαλκού, μολύβδου, ψευδαργύρου, υδραργύρου και μεγάλης κλίμακας χρυσού εκτιμήθηκε ότι φτάνει τους 240 τόνους ή το 40% του αποθέματος, με περίπου το ένα τέταρτο να προέρχεται από την παραγωγή χρυσού μεγάλης κλίμακας.

Τα αστικά λύματα συνεισφέρουν σχεδόν το ένα τέταρτο της συνολικής παγκόσμιας έκλυσης. Η σταδιακή κατάργηση πολλών προϊόντων που περιέχουν υδράργυρο όπως ορίζει η Σύμβαση της Μιναμάτα, αναμένεται να μειώσει την έκλυση υδραργύρου στα αστικά λύματα. Οι προβλεπόμενες βελτιώσεις στην επεξεργασία των αστικών λυμάτων αναμένεται επίσης να μειώσουν τις εκλύσεις υδραργύρου.

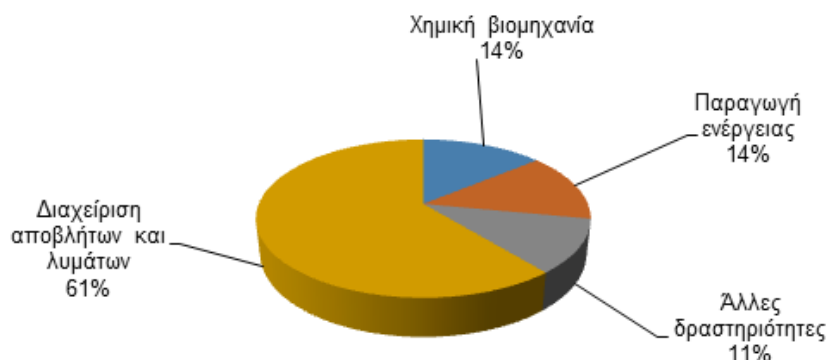
Επίσης διαπιστώθηκε ότι τα προϊόντα που περιέχουν υδράργυρο είναι μια ακόμη σημαντική πηγή εκλύσεων υδραργύρου. Η χρήση του υδραργύρου σε προϊόντα όπως μπαταρίες, λάμπες, οδοντικές εφαρμογές, τείνει να μειωθεί και κατ' επέκταση μειώνονται και οι εκλύσεις υδραργύρου, ειδικά στις αναπτυσσόμενες χώρες.

Συμπεριλαμβάνονται επιπλέον οι εκλύσεις στα λύματα από εργοστάσια παραγωγής ενέργειας με καύση άνθρακα, όπως και αυτές που προέρχονται από το πλύσιμο του άνθρακα. Συνολικά οι δύο αυτές πηγές εκτιμάται ότι συνεισφέρουν κατά 15% στο παγκόσμιο απόθεμα. Ακόμη, δεκάδες τόνοι υδραργύρου συσσωρεύονται κάθε χρόνο σε λίμνες τεμάτων στις περιοχές που λαμβάνει χώρα το πλύσιμο του άνθρακα παγκοσμίως, αποτελώντας κίνδυνο ρύπανσης των τοπικών υδάτινων συστημάτων.

Επιπλέον των άμεσων εκλύσεων στο νερό, ισάξια, αν όχι περισσότερο, σημαντικές είναι και οι πιθανές δευτερογενείς πηγές εκλύσεων υδραργύρου. Αυτές αφορούν στην έκλυση υδραργύρου στο έδαφος, με την αποθήκευση αποβλήτων γενικά ή και ειδικά κάποιας πηγής. Για παράδειγμα, έχει εκτιμηθεί ότι κάθε χρόνο η παραγωγή ψευδαργύρου είναι υπεύθυνη για τη έκλυση 4200 τόνων υδραργύρου στο έδαφος. Αντίστοιχα η εξόρυξη μεγάλης κλίμακας χρυσού εκτιμάται ότι συνεισφέρει 2700 τόνους, δηλαδή 45 φορές περισσότερους από τις άμεσες εκλύσεις στο νερό. Συνολικά εκτιμάται ότι η εισάγονται 7000-8000 τόνοι στο έδαφος, οι οποίοι αποτελούν πιθανή δευτερεύουσα πηγή εκλύσεων στο νερό όπως και οι εκπομπές στον αέρα.

Στις εκτιμήσεις που πραγματοποιήθηκαν για την Ευρώπη σχετικά με τις ανθρωπογενείς εκλύσεις υδραργύρου στο νερό για το 2015, θεωρήθηκε ότι οι βασικές δραστηριότητες που συνέβαλαν σε αυτές τις εκπομπές ήταν η διαχείριση αποβλήτων, οι απορρίψεις αστικών λυμάτων, η παραγωγή μη σιδηρούχων μετάλλων και τα εργοστάσια παραγωγής ενέργειας με καύση άνθρακα (Σχήμα 1.11). Υπάρχει μεγάλη αβεβαιότητα σχετικά με τις εκλύσεις υδραργύρου από την εξόρυξη χρυσού μικρής κλίμακας, όμως για το 2015 εκτιμήθηκε ότι

περίπου 1200 τόνοι εκλύθηκαν στο νερό και στο έδαφος (AMAP and UNEP, 2018; EEA, 2018).



Σχήμα 1.11. Συνολικές αποθέσεις υδραργύρου στο νερό στην Ευρώπη για το 2015.

Παρατηρήθηκε ότι οι εκλύσεις υδραργύρου στο νερό ήταν χαμηλότερες σε σύγκριση με άλλες περιοχές, κυρίως επειδή ορισμένες από τις πηγές των παγκόσμιων εκπομπών δεν είναι τόσο σημαντικές στη συγκεκριμένη περιοχή, όπως η εξόρυξη υδραργύρου, η βιομηχανία χλωριούχων αλκαλίων και η εξόρυξη χρυσού μικρής κλίμακας (EEA, 2018).

1.5 Επιπτώσεις στην Υγεία των Ανθρώπων

Ο υδράργυρος έχει προκαλέσει σημαντικές αρνητικές επιπτώσεις στην υγεία του ανθρώπου και στο περιβάλλον σε όλο τον κόσμο. Ο υδράργυρος και οι ενώσεις που σχηματίζει εμφανίζουν υψηλή τοξικότητα, ιδιαίτερα για την ανάπτυξη του νευρικού συστήματος. Η επίδραση της τοξικότητας στους ανθρώπους και σε άλλους οργανισμούς εξαρτάται από τη χημική μορφή, την ποσότητα, την οδό έκθεσης και την ευπάθεια του οργανισμού που εκτίθεται. Υπάρχουν ποικίλες οδοί έκθεσης του ανθρώπου, συμπεριλαμβανομένης της κατανάλωσης ψαριών, επαγγελματικές και οικιακές χρήσεις, οδοντικά αμαλγάματα και εμβόλια που περιέχουν υδράργυρο. Ο μεθυλυδράργυρος αποτελεί την πλέον τοξική μορφή του υδραργύρου καθώς μπορεί να προκαλέσει σοβαρή νευρολογική βλάβη στους ανθρώπους και στην άγρια ζωή (Díez, 2008).

Η εισπνοή ή η κατάποση υψηλών δόσεων υδραργύρου καταστρέφει το κεντρικό νευρικό σύστημα και τα χρωμοσώματα, προκαλεί δυσλειτουργία του πνεύμονα, των νεφρών και του γαστρεντερικού συστήματος, δύσπνοια και πόνο στον θώρακα (Yardim et al., 2003, Abdelouahab-Reddam et al., 2014), ενώ σε περιπτώσεις πρόσληψης πολύ μεγάλων συγκεντρώσεων μπορεί να προκαλέσει θάνατο (EPA, 1997b). Ακόμη και σχετικά χαμηλές δόσεις μπορεί να έχουν σοβαρές αρνητικές νευροαναπτυξιακές επιπτώσεις, έχουν μάλιστα συνδεθεί με πιθανές βλαβερές επιπτώσεις στο καρδιαγγειακό, το ανοσολογικό και το αναπαραγωγικό σύστημα (Κουτσοδήμου, 2015).

Η πιο σημαντική οδός έκθεσης του ανθρώπου στον υδράργυρο είναι η διατροφή και κυρίως αυτή που βασίζεται στην κατανάλωση ψαριών μεγάλου μεγέθους και ηλικίας, λόγω της βιομεγέθυνσης του μεθυλυδραργύρου στους οργανισμούς αυτούς. Σύμφωνα με τον Παγκόσμιο Οργανισμό Υγείας (2017), η μέση πρόσληψη υδραργύρου μέσω της διατροφής σε διάφορες χώρες κυμαίνεται από 2 έως 20 $\mu\text{g}/\text{day}$ ανά άτομο. Ο μεθυλυδράργυρος διαπερνά εύκολα τον πλακούντιο αλλά και τον αιματοεγκεφαλικό φραγμό, με αποτέλεσμα την αναστολή της διανοητικής ανάπτυξης του εμβρύου. Συνεπώς η έκθεση γυναικών σε αναπαραγωγική ηλικία και η έκθεση παιδιών προκαλεί σοβαρές ανησυχίες (847/2012/ΕΕ). Για το λόγο αυτό οι Ηνωμένες Πολιτείες και διάφορες άλλες χώρες έχουν συμβουλευσει τις έγκυες γυναίκες να μην καταναλώνουν ψάρια με υψηλές συγκεντρώσεις μεθυλυδραργύρου όπως τόνος, καρχαρία και ξιφία (Selin, 2009).

Η ποσότητα του μεθυλυδραργύρου η οποία αναμένεται να μην προκαλεί δυσμενείς επιπτώσεις στον άνθρωπο με την καθημερινή κατάποση κατά τη διάρκεια όλης της ζωής εκφράζεται με τη δόση αναφοράς (reference dose - RfD). Ο κίνδυνος μετά από έκθεση σε ποσότητες πάνω από τη δόση αναφοράς είναι αβέβαιος, όμως είναι βέβαιο ότι αυξάνεται με την αύξηση της έκθεσης σε μεθυλυδράργυρο (EPA, 1997b). Η δόση αναφοράς για τον μεθυλυδράργυρο ορίστηκε από την EPA στα $0.1 \mu\text{g}/\text{kg bw}/\text{day}$ (USEPA, 2001).

Η έκθεση στον υδράργυρο μέσω άλλων οδών, εκτός της διατροφής, είναι πολύ μικρή. Για παράδειγμα, είναι γνωστό ότι ο ανθρώπινος οργανισμός απορροφά πολύ αποτελεσματικά τον υδράργυρο από τον αέρα που αναπνέει, όμως η τυπική συγκέντρωση στον περιβάλλοντα αέρα είναι πολύ χαμηλή και δεν μπορεί να αποτελέσει κίνδυνο για τη δημόσια υγεία (EEA, 2018). Άλλες πιθανές μικρότερης σημασίας οδοί έκθεσης περιλαμβάνουν τα οδοντικά σφραγίσματα που περιέχουν υδράργυρο, όπως και η έκθεση σε κάποιο σπασμένο προϊόν που περιέχει υδράργυρο. Οι οργανικές ενώσεις του υδραργύρου έχουν την ικανότητα να διαχέονται μέσω της δερματικής επαφής, προκαλώντας τοξικές βλάβες σε μεγάλες συγκεντρώσεις και παρατεταμένη διάρκεια έκθεσης (Βαλαβανίδης, 2008). Ωστόσο, τέτοιοι κίνδυνοι δε θεωρούνται τόσο σημαντικοί όσο εκείνοι που προκύπτουν από τη διατροφή (EEA, 2018).

1.6 Ρύπανση από Υδράργυρο

Εδώ και πολλές δεκαετίες έχουν συμβεί σοβαρές περιπτώσεις ρύπανσης από υδράργυρο σε όλο τον κόσμο. Πολλοί άνθρωποι έχουν υποστεί την τοξικότητα του υδραργύρου και ιδιαίτερα του μεθυλυδραργύρου, με την εμφάνιση ανεπανόρθωτων βλαβών οι οποίες σε πολλές περιπτώσεις οδήγησαν στο θάνατο. Η άγνοια των ανθρώπων σχετικά με την επικινδυνότητα του υδραργύρου οδήγησε στην ανάπτυξη και την εφαρμογή μη αειφόρων προς το περιβάλλον πρακτικών με συνέπεια σημαντικές οικολογικές καταστροφές, οι οποίες

σε κάποιες περιπτώσεις συντελούν μέχρι και σήμερα ενδεχόμενη πηγή έκλυσης υδραργύρου με τις επιπτώσεις που αυτή συνεπάγεται.

Από την έναρξη της υδραυλικής εξόρυξης χρυσού στους πρόποδες της Σιέρα Νεβάδα της Καλιφόρνιας το 1852 μέχρι τη λήξη της το 1884, η περιβαλλοντική ζημιά που προκλήθηκε από τη μετατόπιση και την αποθήκευση υδραυλικών εξορυκτικών ιζημάτων (HMS) υπήρξε ένα σημαντικό οικολογικό ζήτημα κατάντη της περιοχής. Στοιχειακός υδράργυρος προστέθηκε για να σχηματίσει ένα αμάλαμα με τον χρυσό ώστε να αυξηθεί το βάρος του χρυσού και να γίνει πιο εύκολη η ανάκτησή του. Στη συνέχεια, μετά την υποβολή του αμαλαμάτος σε υψηλή θερμοκρασία, επιτύγχαναν την απομόνωση του χρυσού με παράλληλη απελευθέρωση του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα ως ατμού. Κατά την προσθήκη του υδραργύρου στο σύστημα, εκτιμάται ότι υπήρχαν απώλειες της τάξης του 10-30% και μαζί με τα απόβλητα που προέκυψαν από τη διαδικασία του σχηματισμού των αμαλαμάτων, αποτέλεσαν πηγή μεταγενέστερων μεταφορών υδραργύρου στα κατάντη. Τα υψηλά επίπεδα βιοσυσσώρευσης υδραργύρου στην πανίδα της περιοχής αλλά και ο ορατός στοιχειακός υδράργυρος στα ιζήματα και στα πετρώματα κατάντη των ορυχείων, υπέδειξαν τις σημαντικές απώλειες υδραργύρου κατά τη διαδικασία της επεξεργασίας του μεταλλεύματος του χρυσού (Hunerlach & Alpers, 2003). Εκτιμάται ότι κατά τη διάρκεια της εξόρυξης κατέληξαν 25 εκατομμύρια τόνοι υδραργύρου στα ποτάμια της Καλιφόρνιας, αποτελώντας κίνδυνο για την υγεία των ανθρώπων και το περιβάλλον (Βαλαβανίδης, 2008). Προσφάτως εντοπίστηκε μια σημαντική μάζα υδραργύρου που είναι αποθηκευμένη στην περιοχή και είναι πιθανό να μεταφερθεί στα ευαίσθητα οικοσυστήματα, όμως είναι σημαντικά μικρότερη από τις εκτιμήσεις σχετικά με την απώλεια υδραργύρου κατά τη διάρκεια της εξόρυξης (Nakamura et al., 2018).

Στα μέσα του 20ου αιώνα συνέβη σημαντική δηλητηρίαση χιλιάδων ανθρώπων, που άγγιξαν τις 50000, σε όλες τις αγροτικές περιοχές του Ιράκ, λόγω της κατανάλωσης σπιτικού ψωμιού παρασκευασμένου από αλεσμένους σπόρους σιτηρών που είχαν υποστεί επεξεργασία με μυκητοκτόνα που περιείχαν μεθυλυδράργυρο και αιθυλυδράργυρο. Οι σπόροι, σε αντίθεση με την κατανάλωσή τους, ήταν ασφαλείς για φύτευση, όμως οι προειδοποιητικές ετικέτες στους σάκους των σιτηρών αποδείχτηκαν αναποτελεσματικές για τον συγκεκριμένο πληθυσμό, στον οποίο το ψωμί αποτελεί το κύριο τρόφιμο (Clarkson & Strain, 2003). Η περίοδος μετά την έκθεση στον μεθυλυδράργυρο και πριν εμφανιστούν τα συμπτώματα της τοξικότητας, συνέβαλε στην καταστροφή, αφού οι αγρότες έθρεφαν με ρυπασμένα σιτηρά τα ζώα τους, χωρίς να παρατηρήσουν άμεσες επιδράσεις, γεγονός που τους οδήγησε στο συμπέρασμα ότι τα σιτηρά ήταν ασφαλή και για δική τους κατανάλωση. Οι επιδράσεις της τοξικότητας δεν είχαν εμφανιστεί για χρονική περίοδο μεγαλύτερη του ενός μήνα. Το πρώτο σύμπτωμα που τελικά εμφανίστηκε ήταν οι παραισθήσεις, τις οποίες αργότερα ακολούθησαν

πιο σοβαρές νευρολογικές βλάβες, όπως αταξία δυσαρθρία και απώλεια όρασης (Díez, 2008).

Το 1986 στη Σουηδία, χρησιμοποιήθηκε νερό για να σβήσει μια μεγάλη πυρκαγιά μιας αποθήκης, η οποία καταστράφηκε ολοσχερώς. Η αποθήκη περιείχε φυτοφάρμακα, διαλύτες και διάφορα ακατέργαστα υλικά. Μεγάλες ποσότητες χημικών κατέληξαν στην ατμόσφαιρα, στον ποταμό Ρήνο μέσω της απορροής του νερού που χρησιμοποιήθηκε, αλλά και στο έδαφος και στον υπόγειο υδροφόρο. Με την απορροή μεταφέρθηκαν 30 τόνοι ενός μυκητοκτόνου που περιείχε υδράργυρο, με αποτέλεσμα τη σημαντική αύξηση της συγκέντρωσης του υδραργύρου στον ποταμό, και κατ' επέκταση τον τεράστιο αριθμό θανάτων των ψαριών σε έκταση άνω των 100 χιλιομέτρων (Azevedo & Rodriguez, 2012; people.uwec.edu).

1.6.1 Η περίπτωση της πόλης Μιναμάτα στην Ιαπωνία

Η ρύπανση του περιβάλλοντος από υδράργυρο καθώς και οι επιπτώσεις της στην υγεία του ανθρώπου και των ζώων επισημάνθηκαν με την εμφάνιση του υδραργύρου στην περιοχή της Μιναμάτα η οποία είναι μια μικρή παραθαλάσσια πόλη στο νησί Kyushu της Ιαπωνίας (Βαλαβανίδης, 2008).

Στις αρχές της δεκαετίας του 1950, άρχισε να παρατηρείται περίεργη συμπεριφορά στα ζώα και το 1956, η ρύπανση με υδράργυρο εμφάνισε συμπτώματα μιας άγνωστης νευρολογικής ασθένειας σε ανθρώπους στην περιοχή, της ασθένειας της Μιναμάτα, όπως αργότερα ονομάστηκε, η οποία είχε σοβαρές επιπτώσεις στην υγεία των ανθρώπων και των ζώων, ιδιαίτερα στο κεντρικό νευρικό σύστημα. Χιλιάδες άνθρωποι προσβλήθηκαν από τη νόσο και υπέφεραν από την εξουθενωτική επίπτωσή της, ενώ εκατοντάδες ζωές χάθηκαν. Το 1965 ακολούθησε άλλη μια παρόμοια περίπτωση στην Niigata της Ιαπωνίας.

Στη Μιναμάτα η ρύπανση ήταν αποτέλεσμα της μακροχρόνιας απόρριψης ακατέργαστων αποβλήτων με υψηλή περιεκτικότητα σε υδράργυρο, από ένα εργοστάσιο παραγωγής οξικού οξέος στη θαλάσσια περιοχή, η οποία αποτελούσε σημαντική τοπική πηγή τροφής (EEA, 2018). Η υπόθεση αυτή αποτελεί κλασικό παράδειγμα έλλειψης γνώσεων που αφορούν τις περιβαλλοντικές επιπτώσεις από την απόρριψη εργοστασιακών αποβλήτων που περιέχουν τοξικά μέταλλα.

Ο υδράργυρος μετατράπηκε στη θάλασσα σε μεθυλυδράργυρο, με τη βοήθεια βακτηρίων, και στην συνέχεια συγκεντρωνόταν στα ψάρια με αποτέλεσμα να καταλήγουν μεγάλες ποσότητες της εξαιρετικά τοξικής μορφής του υδραργύρου στους κατοίκους μέσω της διατροφής τους. Τελικά, ύστερα από αρκετά χρόνια αγώνων το εργοστάσιο έκλεισε και τα περισσότερα θύματα αποζημιώθηκαν μετά από μακροχρόνιους δικαστικούς αγώνες.

Διάφορες περιπτώσεις ρύπανσης και δηλητηρίασης ζώων με υδράργυρο έχουν παρουσιαστεί επίσης στην Σουηδία (1965, με οργανουδραργικά ζιζανιοκτόνα), στον Καναδά (1970, υψηλές συγκεντρώσεις σε ψάρια και ιζήματα ποταμών) και σε παραλίες της Μεσογείου (1990, δελφίνια με υψηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου) (Βαλαβανίδης, 2008). Κάποιες περιοχές της Βουλγαρίας και της Τουρκίας αντιμετωπίζουν ακόμα σοβαρά προβλήματα από τη μόλυνση του νερού με μεταλλικά ιόντα και άλλους ρυπαντές (Ekinçi et al., 2002). Τέτοια γεγονότα έχουν συμβάλει στην ανάπτυξη του οικολογικού κινήματος σε παγκόσμια κλίμακα και στην αφύπνιση των πολιτών για τα περιβαλλοντικά θέματα και την ποιότητα της ζωής του. (Βαλαβανίδης, 2008)

1.6.2 Η ρύπανση από υδράργυρο στην Ελλάδα

Ειδικά για την Ελλάδα, προβλήματα ρύπανσης από υδράργυρο έχουν εμφανιστεί σε διάφορες περιοχές. Κάποιες από αυτές τις περιπτώσεις παρουσιάζονται στη συνέχεια.

Στον Ασπρόπυργο έχει παρατηρηθεί ρύπανση του εδάφους με υδράργυρο λόγω της μεταφοράς του μέσω της ατμόσφαιρας, πλησίον των διυλιστηρίων πετρελαίου, και ιδιαίτερα στα ανώτερα 0-5 cm, η οποία μειώνεται με την αύξηση της απόστασης από την περιοχή. Η ανάλυση που έγινε έδειξε ότι μικρές ποσότητες υδραργύρου βρίσκονταν σε ευδιάλυτη μορφή ενώ κατά την πλειοψηφία του βρισκόταν με τη μορφή αδιάλυτων ενώσεων (Haidouti, 1991).

Κατά τα έτη 1997 και 1998 συλλέχθηκαν φτερά νεοσσών γλάρων *Audouin* από τρεις νησιωτικές περιοχές του Αιγαίου, το βόριο Αιγαίο, τις Κυκλάδες και τα Κύθηρα, και μετά από ανάλυσή τους για υδράργυρο, βρέθηκε ότι οι μέσες συγκεντρώσεις κυμαίνονταν από 0.94 μg/g (Λειψός, Δωδεκάνησα, 1998) μέχρι 2.14 μg/g (Πάρος, Κυκλάδες, 1998). Τα αποτελέσματα δεν υποστήριξαν την πρόβλεψη ότι τα επίπεδα υδραργύρου θα ήταν υψηλότερα στην περιοχή των Βόρειων Δωδεκανήσων λόγω της ρύπανσης του δέλτα του ποταμού Μαιάνδρου της Τουρκίας. Τα επίπεδα του υδραργύρου δεν φάνηκε να αποτελούν τοξικό κίνδυνο για τους πληθυσμούς των γλάρων στο Αιγαίο. Ωστόσο η ευκολία δειγματοληψίας των γλάρων τους καθιστά χρήσιμους βιοδείκτες της ρύπανσης με υδράργυρο (Goutner et al., 2000).

Σε παρόμοια μελέτη αξιολογήθηκε η ρύπανση από υδράργυρο των οικοσυστημάτων στις περιοχές της βορειοανατολικής Ελλάδας, με δειγματοληψία και ανάλυση φτερών νεοσσών λευκών πελαργών (*Ciconia ciconia*). Οι υψηλότερες συγκεντρώσεις έφτασαν τα 4.1 μg/g και βρέθηκαν στα φτερά πελαργών από το δέλτα του ποταμού Αξιού, περιοχή που ήταν γνωστό ότι επηρεάζεται από τη ρύπανση του υδραργύρου μέσω του ποταμού, σε σύγκριση με μια περιοχή μακριά από ποτάμια ή λίμνες όπου βρέθηκαν οι χαμηλότερες συγκεντρώσεις υδραργύρου (Goutner & Furness, 1998).

Από το 2003 έχουν βρεθεί συγκεντρώσεις υδραργύρου που υπερβαίνουν το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο του Παγκόσμιου Οργανισμού Υγείας, στο υπόγειο νερό του νησιού της Σκιάθου, το οποίο αποτελεί τη μοναδική πηγή διανομής στους κατοίκους. Η παρουσία του υδραργύρου οφείλεται σε φυσικές αιτίες αφού το ορυκτό του HgS πιθανότατα υπάρχει στη γεωμορφολογία της περιοχής (Srygoroulou et al., 2018).

Σε έρευνα που έγινε για την περιεκτικότητα σε υδράργυρο 45 δειγμάτων εδάφους από την περιοχή της Αθήνας, βρέθηκε ότι η μέση συγκέντρωση ήταν 96 µg/kg εδάφους ενώ σε 10 δείγματα η συγκέντρωση υπερέβη τα 200 µg/kg, η οποία είναι η μέγιστη αναμενόμενη τιμή σε μη ρυπασμένα εδάφη. Σε σύγκριση με παρόμοιες μελέτες σε όλο τον κόσμο προέκυψε ότι η μέση τιμή των συγκεντρώσεων υδραργύρου στο έδαφος της Αθήνας είναι ανάλογη με αυτές που καθορίστηκαν σε άλλες αστικές περιοχές. Μόνο στη Σικελία (Ιταλία) και στο Πεκίνο (Κίνα) βρέθηκαν σημαντικά μεγαλύτερες συγκεντρώσεις, καθώς οι μέγιστες τιμές άγγιξαν τα 6.96 και τα 9.4 mg/kg αντιστοίχως. Αυτές οι συγκεντρώσεις έχουν αποδοθεί στα χημικά εργαστήρια που υπάρχουν και στην ιστορική χρήση του υδραργύρου στους κήπους (Kelepertzis & Argyraki, 2015).

1.7 Νομοθεσία για τον Υδράργυρο

Η Ευρώπη έχει συμβάλλει σημαντικά στην ανάπτυξη των χρήσεων του υδραργύρου και κατ' επέκταση και στις εκπομπές του, ειδικά από την εκβιομηχάνισή της στα μέσα του 19ου αιώνα. Ωστόσο πιο πρόσφατα έχει υπάρξει πρωτοπόρος στην εφαρμογή νομοθεσιών με σκοπό τον έλεγχο των επιπτώσεων του υδραργύρου στο περιβάλλον και στην υγεία (EEA, 2018). Ο έλεγχος των εκπομπών υδραργύρου αναμένεται να οδηγήσει σε ποικίλα οφέλη όμως λόγω του χρόνου υστέρησης στα φυσικά συστήματα, η έκθεση στις εκπομπές δε θα είναι ανάλογη της μείωσής τους (Selin, 2009; Knightes et al., 2009). Σε μελέτη που πραγματοποιήθηκε στα πλαίσια αυτής της υστέρησης βρέθηκε ότι όλα τα οικοσυστήματα ανταποκρίθηκαν σε μεταβολές της διάθεσης του υδραργύρου στην ατμόσφαιρα σε δύο φάσεις: Μια σχετικά γρήγορη μείωση των συγκεντρώσεων υδραργύρου για δέκα έως τριάντα έτη, και στη συνέχεια μια πιο αργή μείωση διάρκειας δεκαετιών έως και αιώνων (Knightes et al., 2009).

Το πρόβλημα της ρύπανσης από υδράργυρο έχει αναγνωριστεί διεθνώς, εδώ και δεκαετίες. Η πρώτη σειρά κανονισμών σχετικά με τον υδράργυρο τέθηκε σε ισχύ από το 1979 (Οδηγία, 1978), με την οποία απαγορεύτηκε η χρήση ενώσεων που περιείχαν υδράργυρο, όπως τα παρασιτοκτόνα. Ωστόσο, η εξαγωγή τέτοιων ενώσεων σε χώρες εξωτερικά της Ευρώπης, συνεχίστηκε νομίμως για πάνω από 20 χρόνια, μέχρι που απαγορεύτηκε το 2003 (Κανονισμός αριθ. 304/2003).

Το 1998, 33 χώρες της Ευρώπης και της Βόρειας Αμερικής, υπέγραψαν το Πρωτόκολλο για τα βαρέα μέταλλα στο Άαρους της Δανίας, με στόχο τον έλεγχο των εκπομπών των μετάλλων αυτών που προκαλούνται από ανθρωπογενείς δραστηριότητες (UNECE, 1998). Το Πρωτόκολλο περιελάμβανε τις απαιτήσεις για τη μείωση της χρήσης του υδραργύρου στα προϊόντα αλλά και τη μείωση του υδραργύρου, του καδμίου και του μολύβδου στην ατμόσφαιρα που προέρχονταν από τη βιομηχανία, την καύση και την αποτέφρωση αποβλήτων.

Με αφορμή το Πρωτόκολλο του Άαρους, η Ευρωπαϊκή Ένωση εφάρμοσε διάφορες πολιτικές με στόχο την μείωση των εκπομπών υδραργύρου. Σύμφωνα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 98/83/EK, το επιτρεπόμενο όριο του υδραργύρου στο νερό που προορίζεται για ανθρώπινη κατανάλωση είναι 1 µg/L. Αντίστοιχα με την Ευρωπαϊκή Οδηγία 2008/105/EK, η ετήσια μέση τιμή όσον αφορά στον υδράργυρο και τις ενώσεις του που βρίσκονται στα επιφανειακά ύδατα είναι 0.05 µg/L, ενώ η μέγιστη επιτρεπόμενη είναι 0.07 µg/L, καθώς οι ουσίες αυτές χαρακτηρίζονται ως επικίνδυνες ουσίες προτεραιότητας στον τομέα της πολιτικής των υδάτων, όπως ορίστηκαν από την οδηγία 2000/60/EK του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου με σκοπό την παύση ή τη σταδιακή κατάργηση των απορρίψεων, των εκπομπών και των απωλειών υδραργύρου και των ενώσεών του.

Τα αντίστοιχα όρια που καθορίζει η USEPA (2007) είναι πιο ελαστικά, καθώς η μέγιστη επιτρεπτή συγκέντρωση του υδραργύρου στο πόσιμο νερό είναι 2 µg/l, ενώ η συγκέντρωση στα απόβλητα είναι λιγότερο από 10 µg/L (Wajima & Sugawara, 2011). Ο Παγκόσμιος Οργανισμός Υγείας (2017) έχει καθορίσει το όριο για τον ανόργανο υδράργυρο, ο οποίος αποτελεί τη μορφή που βρίσκεται στο πόσιμο νερό, στα 6 µg/L, ενώ σύμφωνα με αυτόν, η συγκέντρωση του νερού μετά την επεξεργασία του σε περιπτώσεις που δεν είναι πολύ ρυπασμένο, θα πρέπει να είναι μικρότερη από 1 µg/L.

1.7.1 Ευρωπαϊκός Κανονισμός με αριθ. 1907/2006 (REACH)

Στις 28 Ιανουαρίου 2005, η Ευρωπαϊκή Επιτροπή με ανακοίνωσή της προς Συμβούλιο και το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο, υπογράμμισε την αναγκαιότητα της μείωσης των επιπέδων του υδραργύρου στο περιβάλλον καθώς και η αντίστοιχη έκθεση του ανθρώπου, καθώς και του μεθυλυδραργύρου στα ψάρια στα οποία φαίνεται πως η εξάλειψη του προβλήματος θα απαιτήσει δεκαετίες δεδομένου ότι τα σημερινά επίπεδα οφείλονται σε εκπομπές του παρελθόντος, για τη συρρίκνωση των οποίων θα απαιτηθεί χρόνος ακόμα και αν δεν υπάρξουν περαιτέρω εκλύσεις.

Η ανακοίνωση αυτή συνιστά το πρώτο βήμα για την εφαρμογή συνεπούς στρατηγικής σε ό,τι αφορά την απειλή που εγκυμονεί ο υδράργυρος παγκοσμίως. Ως εκ τούτου η στρατηγική στοχεύει μεταξύ άλλων, στη μείωση της προσφοράς και της ζήτησης του υδραργύρου στην

κοινωνία, στη μείωση των εκπομπών του υδραργύρου και στην προστασία από την έκθεση στον υδράργυρο. Το κίνητρο για την ενέργεια αυτή δόθηκε από την διαπίστωση 12-15 εκατομμυρίων τόνων πλεονάζοντος υδραργύρου που προέκυψαν από τη χλωρο-αλκαλική βιομηχανία, το Δεκέμβριο του 2002.

Με στόχο την διασφάλιση ενός υψηλού επιπέδου προστασίας της υγείας του ανθρώπου και του περιβάλλοντος, τέθηκε σε ισχύ ο Ευρωπαϊκός Κανονισμός με αριθμό 1907/2006 (REACH) την 1^η Ιουνίου 2007. Παράλληλα συμπεριλαμβάνει την προαγωγή εναλλακτικών μεθόδων αξιολόγησης των κινδύνων που ενέχουν οι χημικές ουσίες, καθώς και η ελεύθερη κυκλοφορία αυτών στην αγορά, ενισχύοντας ταυτόχρονα την ανταγωνιστικότητα και την καινοτομία.

Τα όργανα μέτρησης που περιέχουν υδράργυρο έχουν ευρύτατη χρήση σε όλη την Ευρώπη, γεγονός που οδηγεί, πιθανώς, σε ελευθέρωση υδραργύρου στο περιβάλλον σε όλα τα στάδια του κύκλου ζωής τους και που συμβάλλει στις συνολικές εκπομπές υδραργύρου και, ως εκ τούτου, στην έκθεση του ανθρώπου και άλλων ειδών μέσω του περιβάλλοντος (847/2012/ΕΕ).

Στο Παράρτημα XVII του Κανονισμού Reach, το οποίο τέθηκε σε ισχύ την 1/6/2009, περιλαμβάνονται οι περιορισμοί στην παρασκευή, τη διάθεση στην αγορά και τη χρήση ορισμένων επικίνδυνων ουσιών, μειγμάτων και αντικειμένων. Συγκεκριμένα, στην καταχώρηση 18α, όσον αφορά στα προϊόντα που περιέχουν υδράργυρο, και μετά από την τροποποίηση της 19^{ης} Σεπτεμβρίου 2012 (847/2012/ΕΕ), προβλέπεται η απαγόρευση της διάθεσης στην αγορά των θερμομέτρων πυρετού όπως και άλλων οργάνων μέτρησης που προορίζονται για πώληση στο ευρύ κοινό (π.χ. μανόμετρα, βαρόμετρα, σφυγμομανόμετρα, θερμόμετρα άλλα από τα θερμόμετρα πυρετού). Επίσης μετά τις 10 Απριλίου 2014, απαγορεύεται η διάθεση στην αγορά οργάνων μέτρησης που περιέχουν υδράργυρο και προορίζονται για βιομηχανική και επαγγελματική χρήση. Στα όργανα αυτά περιλαμβάνονται τα βαρόμετρα, τα υγρόμετρα, τα μανόμετρα, τα σφυγμομανόμετρα (πιεσόμετρα), οι υδραργυρικοί μετρητές τάσης (strain gauges) για πληθυσμογράφους, τα όργανα μέτρησης της επιφανειακής τάσης και τα θερμόμετρα ή άλλες μη ηλεκτρικές θερμομετρικές εφαρμογές.

Η καταχώρηση 62 αφορά επίσης πέντε ενώσεις του φαινυλυδραργύρου: οξικό, προπιονικό, 2-αιθυλεξανοϊκό, οκτανοϊκό και νεοδεκανοϊκό φαινυλυδράργυρο. Αναφέρεται ότι αυτές οι ενώσεις δεν πρέπει να παρασκευάζονται, να διατίθενται στην αγορά ή να χρησιμοποιούνται ως ουσίες ή σε μείγματα ή σε αντικείμενα ή μέρη τους μετά τις 10 Οκτωβρίου 2017, εάν η συγκέντρωση υδραργύρου στα μείγματα ή στα αντικείμενα ή σε μέρη αυτών είναι ίση ή μεγαλύτερη του 0.01 % κατά βάρος.

Με την έκδοση του διορθωτικού στον κανονισμό REACH (ΕΕ L 136 της 29/5/2007), προβλέπεται στην καταχώρηση 18 ότι δεν πρέπει να χρησιμοποιούνται ενώσεις υδραργύρου ως ουσίες και συστατικά παρασκευασμάτων που προορίζονται να χρησιμοποιηθούν κατά την απόθεση ακαθαρσιών από μικροοργανισμούς, φυτά ή ζώα στα ύφαλα σκαφών, στους κλωβούς, τους πλωτήρες, τα δίκτυα καθώς και σε κάθε εγκατάσταση ή εξοπλισμό που χρησιμοποιείται στην ιχθυοκαλλιέργεια και την οστρακοκαλλιέργεια. Επίσης απαγορεύεται η χρήση τέτοιων ενώσεων στην προστασία του ξύλου, στον εμποτισμό των ανθεκτικών βιομηχανικών υφασμάτων και των ινών που χρησιμοποιούνται για την κατασκευή τους αλλά και στην επεξεργασία βιομηχανικών υδάτων, ανεξάρτητα από τη χρήση τους. Επιπλέον απαγορεύεται η διάθεση στην αγορά ηλεκτρικών στηλών και συσσωρευτών, ακόμα και σε περιπτώσεις που είναι ενσωματωμένοι σε συσκευές, με περιεκτικότητα σε υδράργυρο άνω του 0.0005% κατά βάρος.

1.7.2 Σύμβαση της Μιναμάτα

Με σκοπό την προστασία της ανθρώπινης υγείας και του περιβάλλοντος από τις ανθρωπογενείς εκπομπές και εκλύσεις υδραργύρου και ενώσεών του, υπογράφηκε στις 10 Οκτωβρίου 2013 μια παγκόσμια συνθήκη, από εκπροσώπους 98 χωρών, η Σύμβαση της Μιναμάτα, παίρνοντας το όνομα από το κύριο ιστορικό παράδειγμα των επιπτώσεων του υδραργύρου στην υγεία των ανθρώπων, στην πόλη της Μιναμάτα στην Ιαπωνία. Η ευρεία διάδοση της Σύμβασης αποτέλεσε ένα σημαντικό βήμα στην παγκόσμια καταπολέμηση της ρύπανσης από υδράργυρο, καθώς αποτελεί την πρώτη διεθνή δέσμευση στο θέμα αυτό που υποστηρίχτηκε από ένα σημαντικό τμήμα της διεθνούς κοινότητας (ΕΕΑ, 2018). Η Σύμβαση καλύπτει όλο τον κύκλο ζωής του υδραργύρου, θεσπίζοντας τα εξής:

- περιορισμοί στο διεθνές εμπόριο υδραργύρου·
- απαγόρευση της παραγωγής, εισαγωγής ή εξαγωγής ευρέος φάσματος προϊόντων με προσθήκη υδραργύρου·
- πρόβλεψη για την σταδιακή κατάργηση της χρήσης υδραργύρου σε βασικές διαδικασίες παραγωγής, όπως στην παραγωγή χλωριούχων αλκαλίων και στην παραγωγή ακεταλδεΐδης με τη χρήση υδραργύρου ή ενώσεών του ως καταλυτών
- απαίτηση για λήψη μέτρων με σκοπό τη μείωση και την εξάλειψη των εκπομπών υδραργύρου από βιοτεχνικές και μικρής κλίμακας εξόρυξης χρυσού βιομηχανικές δραστηριότητες
- αποθάρρυνση εφαρμογής νέων χρήσεων υδραργύρου σε προϊόντα και βιομηχανικές διεργασίες
- απαίτηση για την περιβαλλοντικά ορθή προσωρινή αποθήκευση υδραργύρου και διαχείριση των αποβλήτων υδραργύρου

Αξίζει να σημειωθεί ότι η Σύμβαση προβλέπει την κατάργηση προϊόντων που περιέχουν υδράργυρο ως το 2020, ενώ δίνει περιθώριο 15 ετών στις κυβερνήσεις για να σταματήσουν τις εξορύξεις υδραργύρου.

Σύμφωνα με την απόφαση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής με αριθ. 2017/938 του Συμβουλίου, της 23^{ης} Σεπτεμβρίου 2013, υπεγράφη η Σύμβαση της Μιναμάτα για τον υδράργυρο, στις 10 Οκτωβρίου 2013. Με την απόφαση της Ευρωπαϊκής Επιτροπής με αριθ. 2017/939 του Συμβουλίου, της 11^{ης} Μαΐου 2017, εγκρίθηκε η Σύμβαση από την Ευρωπαϊκή Ένωση. Στις 18 Φεβρουαρίου 2020 τέθηκε σε ισχύ η Σύμβαση στην Ελλάδα (ΦΕΚ Α'33/18.02.2020). Ήδη όμως από τις 17 Μαΐου 2017 έχει εκδοθεί από το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο και το Συμβούλιο της Ευρωπαϊκής Ένωσης, ο Κανονισμός με αριθ. 2017/852, ο οποίος είναι αυστηρότερος από τις απαιτήσεις της Σύμβασης και έχει συμβάλει στην ελαχιστοποίηση των επιπτώσεων του υδραργύρου.

Κεφάλαιο 2 – Προσρόφηση

Η προσρόφηση είναι μία από τις πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες τεχνολογίες για την απομάκρυνση ρύπων από ρυπασμένα υδατικά μέσα. Προτιμάται έναντι άλλων μεθόδων λόγω του σχετικά απλού σχεδιασμού, λειτουργίας, οικονομικής απόδοσης και ενεργειακής απόδοσης (Tan & Hameed, 2017). Συγκρίνοντας τις εναλλακτικές τεχνικές απομάκρυνσης μετάλλων από το νερό, όπως η χημική κατακρήμνιση, η ιοντοανταλλαγή και οι διεργασίες μεμβρανών, η προσρόφηση θεωρείται οικονομική μέθοδος (Silva et al., 2010), καθώς οι υπόλοιπες απαιτούν είτε υψηλά ποσά ενέργειας είτε μεγάλες ποσότητες χημικών (Wajima & Sugawara, 2011, Zhang et al., 2005).

Οι ρύποι που μπορούν να απομακρυνθούν με προσρόφηση μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε έξι ομάδες (Tan & Hameed, 2017):

- βαρέα μέταλλα
- φαινόλες
- βαφές
- φυτοφάρμακα
- PPCPs (Pharmaceutical and Personal Care Products)
- άλλοι ρύποι (υδρογονάνθρακες, ανόργανα ανιόντα, κλπ)

Ο όρος προσρόφηση (adsorption), χρησιμοποιείται, για να περιγράψει ένα επιφανειακό φαινόμενο, κατά το οποίο πραγματοποιείται αλλαγή της συγκέντρωσης μιας ουσίας στη διεπιφάνεια μεταξύ δύο φάσεων, σε σύγκριση με τη συγκέντρωσή της σε γειτονικές φάσεις. Ανάλογα με το είδος των φάσεων που έρχονται σε επαφή, διακρίνονται τα συστήματα προσρόφησης αερίου-υγρού, αερίου στερεού, υγρού-στερεού και υγρού-υγρού. Τα συστήματα αερίου-στερεού και υγρού-στερεού είναι τα κύρια που έχουν χρησιμοποιηθεί στην ανάπτυξη διαδικασιών προσρόφησης σε μεγάλη, βιομηχανική κλίμακα, όμως σε διάφορες εργαστηριακές τεχνικές διαχωρισμού ουσιών από κάποια φάση, εφαρμόζονται όλοι οι τύποι διεπαφών (Dąbrowski, 2001).

Η διαδικασία κατά την οποία παρατηρείται η συσσώρευση ιόντων, ατόμων ή και μορίων στο επίπεδο της διεπιφάνειας αναφέρεται ως προσρόφηση, ενώ η αντίστροφη διαδικασία αναφέρεται ως εκρόφηση (desorption) (Dąbrowski, 2001). Ένα καλό προσροφητικό μέσο πρέπει να είναι ικανό να κρατά στην επιφάνειά του ισχυρά την ουσία που μας ενδιαφέρει, δηλαδή η δυνατή εκρόφηση να πραγματοποιείται σε μικρό βαθμό, ώστε να μην υπάρχει ο κίνδυνος μελλοντικής διαφυγής της ουσίας από το μέσο.

Στη συγκεκριμένη εργασία μελετάται το σύστημα προσρόφησης υγρού-στερεού. Η χημική ουσία που προσροφάται στη διεπιφάνεια υγρού-στερεού ονομάζεται προσροφούμενο υλικό (adsorbate) και η επιφάνεια στην οποία γίνεται η προσρόφηση ονομάζεται προσροφητικό

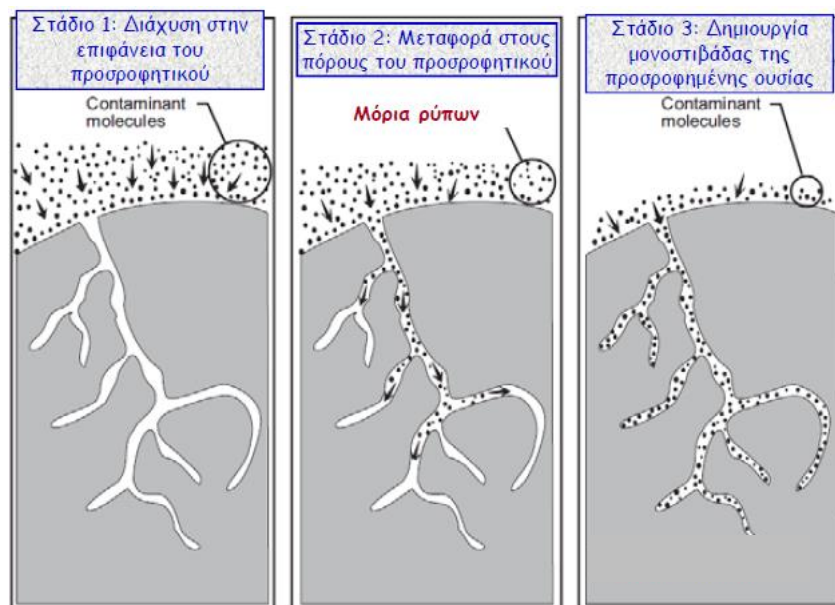
μέσο ή προσροφητής (adsorbent). Στην παρούσα εργασία, ως προσροφούμενο υλικό εξετάζεται ο υδράργυρος από υδατικό διάλυμα και ως προσροφητής ο ενεργός άνθρακας.

Ο μηχανισμός της προσρόφησης περιγράφεται από τα εξής τρία διαδοχικά στάδια, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.1 (Tan & Hameed, 2017):

Στάδιο 1: Τα μόρια της διαλυμένης ουσίας μεταφέρονται μέσω διάχυσης από τον κύριο όγκο του διαλύματος στην εξωτερική επιφάνεια του προσροφητικού μέσου

Στάδιο 2: Τα μόρια μεταφέρονται στο εσωτερικό του προσροφητή μέσω της διάχυσης του πορώδους

Στάδιο 3: Λαμβάνει χώρα προσκόλληση των μορίων της προσροφούμενης ουσίας στην εσωτερική επιφάνεια του ροφητή



Πηγή: Ανδρίτσος (2018)

Σχήμα 2.1. Στάδια μηχανισμών προσρόφησης.

Τα δύο πρώτα στάδια είναι στάδια μεταφοράς, ενώ το τελευταίο είναι στάδιο αντίδρασης. Κάθε στάδιο παρουσιάζει κάποια αντίσταση στην προσρόφηση της προσροφούμενης ουσίας. Ο συνολικός ρυθμός προσρόφησης καθορίζεται από τη συνολική αντίσταση, η οποία είναι το άθροισμα των τριών αντιστάσεων του κάθε σταδίου. Η μείωση της αντίστασης οποιασδήποτε ουσίας αυξάνει το ρυθμό της προσρόφησης.

Αν κάποιο στάδιο συμβάλλει σημαντικά και περισσότερο από τα υπόλοιπα στάδια στη συνολική αντίσταση, σε σημείο που η μείωση των αντιστάσεων των άλλων δύο σταδίων αυξάνει ελάχιστα τον ρυθμό προσρόφησης, τότε αυτό το στάδιο αναφέρεται ως ρυθμιστικό βήμα. Το ρυθμιστικό βήμα μπορεί να είναι διαφορετικό κατά τη διάρκεια της προσρόφησης, ανάλογα με τον βαθμό κορεσμού του προσροφητικού υλικού (Tan & Hameed, 2017). Η

αντίσταση που παρουσιάζουν τα στάδια μεταφοράς εξαρτάται από πολλούς παράγοντες, οι οποίοι περιλαμβάνουν τον τύπο της προσροφητικής και της προσροφούμενης ουσίας, τις ιδιότητές τους και τις συνθήκες λειτουργίας της διαδικασίας. Το τρίτο στάδιο εξαρτάται από το είδος δεσμών που δημιουργούνται μεταξύ της προσροφούμενης ουσίας και της επιφάνειας του προσροφητή.

2.1 Είδη Προσρόφησης

Η προσρόφηση μιας ουσίας σε μια επιφάνεια ή διεπιφάνεια οφείλεται κυρίως στις δυνάμεις που αναπτύσσονται μεταξύ των μορίων, ατόμων ή ιόντων της ουσίας και της στερεής επιφάνειας. Οι δυνάμεις που περιλαμβάνει είναι δύο τύπων: φυσικές δυνάμεις που μπορεί να είναι δυνάμεις μεταξύ διπόλων, δυνάμεις πόλωσης, διασποράς ή απωθητικές αλληλεπιδράσεις μικρού εύρους και χημικές δυνάμεις οι οποίες είναι ισχυρές και προκύπτουν από την ανακατανομή των ηλεκτρονίων μεταξύ της στερεάς επιφάνειας και των προσροφημένων ατόμων (Bansal & Goyal, 2005). Ανάλογα με τη φύση των δυνάμεων αυτών, η προσρόφηση διακρίνεται σε φυσική και χημική, και χαρακτηρίζεται από σημαντικές διαφορές, κάποιες από τις οποίες αναφέρονται στη συνέχεια.

1. Η **φυσική** προσρόφηση προκύπτει από τις σχετικά αδύναμες δυνάμεις van der Waals με τις οποίες δεσμεύεται η προσροφούμενη ουσία στην επιφάνεια του προσροφητή. Σε αντίθεση, η **χημική** προσρόφηση συμπεριλαμβάνει ανταλλαγή ή κοινή χρήση των ηλεκτρονίων μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και της επιφάνειας του προσροφητή, έχοντας ως αποτέλεσμα μια χημική αντίδραση. Ο δεσμός που σχηματίζεται μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και του προσροφητή είναι χημικός δεσμός, όπως ιοντικός, δεσμός υδρογόνου ή ομοιοπολικός, συνεπώς είναι πολύ ισχυρότερος από τον δεσμό που σχηματίζεται κατά τη φυσική προσρόφηση (Bansal & Goyal, 2005).
2. Η πιο σημαντική διαφορά των δύο αυτών τύπων προσρόφησης είναι το μέγεθος της ενθαλπίας ή της θερμότητας προσρόφησης. Στην φυσική προσρόφηση, η ενθαλπία συνήθως δεν υπερβαίνει τα 10-20 kJ/mol, ενώ στη χημική προσρόφηση οι δεσμοί που αναπτύσσονται έχουν ενέργεια γενικά της τάξης των 40-400 kJ/mol (Bansal & Goyal, 2005).
3. Λόγω της μεγάλης ενέργειας των χημικών δεσμών που αναπτύσσονται κατά τη χημική προσρόφηση, η διαδικασία αυτή καθίσταται μη αντιστρεπτή και οι ουσίες που προσροφώνται είναι διαφορετικές από αυτές που εκροφώνται, ενώ η φυσική προσρόφηση στην οποία δεν αναπτύσσονται ισχυροί δεσμοί είναι μια πλήρως αντιστρεπτή διαδικασία, επιτρέποντας την μελέτη τόσο των διαδικασιών της

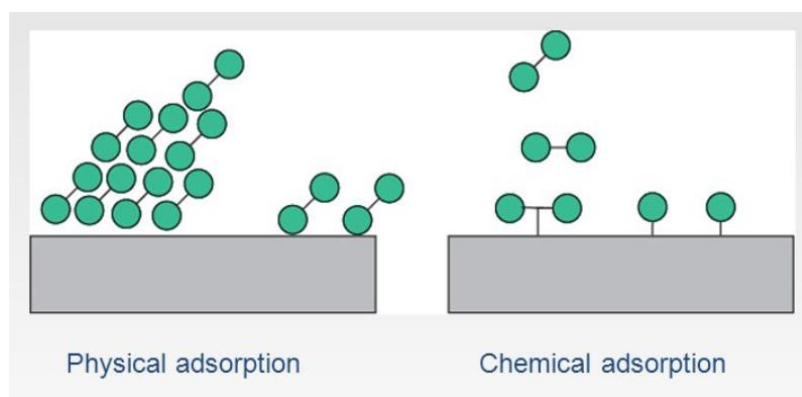
προσρόφησης όσο και της εκρόφησης (Lowell & Shields, 1991; Králik, 2014). Κατά τη φυσική προσρόφηση, αν μειωθεί η δραστηριότητα του προσροφήσιμου υλικού που βρίσκεται στο υγρό που περιβάλλει την επιφάνεια, προκαλείται εκρόφηση του προσροφήματος (Králik, 2014).

4. Επειδή η χημική προσρόφηση πραγματοποιείται μέσω χημικών δεσμών, συμβαίνει συχνά σε θερμοκρασίες πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία του προσροφήματος. Οι ισχυροί δεσμοί στην επιφάνεια είναι απαραίτητοι υπό υψηλές θερμικές ενέργειες, προκειμένου να πραγματοποιηθεί η προσρόφηση. Σε χαμηλές θερμοκρασίες, η θερμότητα της προσρόφησης οφείλεται σε φυσική προσρόφηση, ενώ σε υψηλότερες θερμοκρασίες υπάρχει επαρκής θερμική ενέργεια για να παρέχει την απαιτούμενη ενεργοποίηση για χημική προσρόφηση, με την υψηλή της θερμότητα προσρόφησης (Lowell & Shields, 1991).
5. Το πάχος της προσροφημένης φάσης παρουσιάζει σημαντική διαφορά μεταξύ των δύο τύπων προσρόφησης, το οποίο είναι πολυμοριακό στη φυσική προσρόφηση καθώς τα μόρια σχηματίζουν διαδοχικά στρώματα στην επιφάνεια του προσροφητή, λόγω της διαμοριακής έλξης όταν η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας είναι υψηλή (Tan & Hameed, 2017), ενώ στη χημική προσρόφηση το πάχος είναι μονομοριακό, με τα μόρια να περιορίζονται σε μία μονοστοιβάδα στην επιφάνεια του στερεού υλικού λόγω των χημικών δεσμών που σχηματίζουν με τις ενεργές θέσεις (Bansal & Goyal, 2005).
6. Η ισορροπία κατά τη φυσική προσρόφηση επιτυγχάνεται γρήγορα καθώς δεν απαιτείται ενέργεια ενεργοποίησης, όπως ισχύει γενικά στη χημική προσρόφηση. Εξάριση αποτελεί η προσρόφηση σε μικρούς πόρους όπου η διάχυση μπορεί να περιορίσει το ρυθμό προσρόφησης, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται πιο αργά η ισορροπία (Lowell & Shields, 1991).
7. Κατά τη χημική προσρόφηση, λόγω του σχηματισμού ενός χημικού δεσμού μεταξύ ενός προσροφημένου μορίου και μιας συγκεκριμένης θέσης στην επιφάνεια του προσροφητή, το προσρόφημα δεν μπορεί να μετακινείται ελεύθερα στην επιφάνεια. Αυτό το γεγονός συχνά επιτρέπει τον προσδιορισμό του αριθμού των ενεργών θέσεων σε καταλύτες μετρώντας απλώς την ποσότητα του προσροφημένου αερίου. Σε αντίθεση, τα φυσικά προσροφημένα μόρια δεν περιορίζονται σε συγκεκριμένες θέσεις, και είναι ελεύθερα να καλύπτουν ολόκληρη την επιφάνεια του προσροφητή. Συνεπώς, δεν μπορεί να υπολογιστεί ο αριθμός των ενεργών θέσεων, παρά μόνο οι επιφάνειες (Lowell & Shields, 1991).

Οι διαφορές μεταξύ χημικής και φυσικής προσρόφησης συνοψίζονται στον Πίνακα 2.1.

Πίνακας 2.1. Διαφορές μεταξύ φυσικής και χημικής προσρόφησης
(Králik, 2014; Bansal & Goyal, 2005; Kecili & Hussain, 2018)

Παράμετρος	Φυσική Προσρόφηση	Χημική Προσρόφηση
Τύπος δεσμών δυνάμεων	Van Der Waals	Χημικός δεσμός
Θερμότητα προσρόφησης	10 – 20 kJ/mol	40 – 400 kJ/mol
Χημική αλλαγή της προσροφούμενης ουσίας	Καμία	Σχηματισμός χημικών ενώσεων στην επιφάνεια
Αντιστρεπτότητα	Αντιστρεπτή	Αναντίστρεπτη
Ενέργεια ενεργοποίησης	Πολύ μικρή (κοντά στο μηδέν)	Υψηλή
Επίδραση της θερμοκρασίας	Συνήθως συμβαίνει σε χαμηλές θερμοκρασίες και μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας	Μέχρι κάποια θερμοκρασία είναι θετική, η λεγόμενη ενεργή προσρόφηση. Απαιτούνται υψηλές θερμοκρασίες
Ιδιαιτερότητα των αλληλεπιδράσεων προσροφήματος - προσροφητή	Πολύ χαμηλή	Υψηλή
Σχηματισμός πολυστοιβάδων	Ναι	Όχι
Ειδικότητα	Μη ειδική	Ειδική



Πηγή: <https://vivadifferences.com/physical-and-chemical-adsorption/>

Σχήμα 2.2. Πολυμοριακό και μονομοριακό πάχος φυσικής και χημικής προσρόφησης αντίστοιχα

2.2 Παράμετροι που Επιδρούν στην Προσρόφηση

Η προσρόφηση σε υγρή φάση είναι ένα περίπλοκο φαινόμενο επειδή η διαλυμένη ουσία καθώς και ο διαλύτης ανταγωνίζονται για τη στερεή επιφάνεια. Η προσρόφηση εξαρτάται από το μοριακό μέγεθος και τις χημικές ιδιότητες της διαλυμένης ουσίας (Silva et al., 2010)

όπως επίσης από την έκταση της επιφάνειας, την κατανομή του μεγέθους των πόρων και την επιφανειακή χημεία του προσροφητή (USEPA, 2007, Kadirvelu et al., 2004). Επίσης έχει φανεί από μελέτες ότι ο βαθμός της προσρόφησης εξαρτάται και από την πρώτη ύλη που επιλέγεται (Kadirvelu et al., 2004).

Όταν δεν μπορούν να συσσωρευτούν παραπάνω μόρια στην επιφάνεια του προσροφητή, σημαίνει ότι ο προσροφητής είναι κορεσμένος και δεν μπορεί να πραγματοποιηθεί περαιτέρω προσρόφηση των μορίων. Ένα από τα σημαντικότερα χαρακτηριστικά του προσροφητή είναι η ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας που μπορεί να συσσωρεύσει (USEPA, 2007).

Η προσρόφηση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις πειραματικές συνθήκες, όπως το pH του διαλύματος, τη συγκέντρωση του μετάλλου, τη συγκέντρωση των λειτουργικών ομάδων και του προσροφητή, τα ανταγωνιζόμενα ιόντα και το μέγεθος των σωματιδίων (Bailey et al., 1999; Babić et al., 2002).

2.2.1 Οι φυσικές και χημικές ιδιότητες των προσροφητών

Εφόσον η προσρόφηση είναι ένα είδος επιφανειακού φαινομένου, γίνεται κατανοητό ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ειδική επιφάνεια του προσροφητικού υλικού, τόσο μεγαλύτερη είναι η ικανότητα προσρόφησης. Όταν οι τύποι και οι μέθοδοι παρασκευής των προσροφητικών μέσων διαφέρουν, η ειδική επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων, η δομή των πόρων και η κατανομή τους είναι διαφορετικά, με αποτέλεσμα να είναι διαφορετική και η ικανότητα προσρόφησης. Επιπλέον η επιφανειακή χημική δομή καθώς και οι ιδιότητες της επιφανειακής φόρτισης των προσροφητικών υλικών έχουν επίσης μεγάλη επίδραση στη διαδικασία της προσρόφησης (Liu et al., 2019).

Συγκεκριμένα το μέγεθος των σωματιδίων έχει βρεθεί ότι είναι σημαντική παράμετρος που επιδρά στην αλλαγή του ρυθμού και της ικανότητας της προσρόφησης του υδραργύρου. Με τη μείωση του μεγέθους των προσροφητικών σωματιδίων, αυξάνεται η αποτελεσματική επιφάνεια και αυξάνονται οι διαθέσιμες θέσεις προσρόφησης. Επίσης, η διαδρομή της διάχυσης γίνεται μικρότερη και τα προσροφούμενα μόρια μπορούν εύκολα να διεισδύσουν στους εσωτερικούς πόρους του προσροφητή (Hadi et al., 2015).

2.2.2 Ο χρόνος επαφής ισορροπίας

Ο χρόνος επαφής ισορροπίας είναι το χρονικό διάστημα που απαιτείται για να ισορροπήσει η διαδικασία προσρόφησης και εκρόφησης. Η κατάλληλη αύξηση του χρόνου επαφής του διαλύματος με τον προσροφητή συμβάλλει στη βελτίωση της ικανότητας προσρόφησης και η ισορροπία μπορεί να επιτευχθεί σε ένα συγκεκριμένο βαθμό. Ο ρυθμός της προσρόφησης εξαρτάται από το χρόνο που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας. Όσο πιο γρήγορη

είναι η προσρόφηση, τόσο λιγότερος είναι ο χρόνος που απαιτείται για την επίτευξη της ισορροπίας (Liu et al., 2019). Όταν επιτευχθεί η ισορροπία, το ποσό της προσρόφησης από το διάλυμα στον προσροφητή είναι ίσο με το ποσό της εκρόφησης από την προσροφητική επιφάνεια στο διάλυμα και δεν υπάρχει περαιτέρω αύξηση της προσρόφησης. Η διαδικασία της προσρόφησης περιλαμβάνει αρκετά στάδια μεταξύ των οποίων είναι η μεταφορά μάζας από την υδατική φάση στην επιφάνεια των σωματιδίων μέσω του οριακού στρώματος, προσρόφηση στην επιφάνεια του προσροφητή και διάχυση μεταξύ των πόρων. Ο απαιτούμενος χρόνος για να επιτευχθεί ισορροπία διαφέρει ανάλογα με το στάδιο στο οποίο ο ρυθμός είναι το καθοριστικό βήμα, το πάχος του οριακού στρώματος και τον ρυθμό διάχυσης (Hadi et al., 2015).

Η προσρόφηση του υδραργύρου φαίνεται να γίνεται με πολύ γρήγορο ρυθμό στην αρχή, λόγω του μεγάλου αριθμού των ελεύθερων θέσεων των λειτουργικών ομάδων στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα, οι οποίες είναι διαθέσιμες για τα ιόντα του υδραργύρου. Καθώς οι θέσεις αυτές καταλαμβάνονται με την πάροδο του χρόνου, ο ρυθμός προσρόφησης μειώνεται σταδιακά μέχρι να φτάσει σε ένα επίπεδο αφού θα έχει επιτευχθεί ισορροπία (Hadi et al., 2015).

2.2.3 Οι ιδιότητες και η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας

Η διαλυτότητα της προσροφούμενης ουσίας έχει σημαντική επίδραση στην επίτευξη της ισορροπίας της προσρόφησης. Το μοριακό μέγεθος της ουσίας επηρεάζει επίσης το ρυθμό της προσρόφησης. Γενικά όσο μικρότερος είναι ο όγκος των μορίων της ουσίας, τόσο μεγαλύτερος είναι ο ρυθμός προσρόφησης και ο συντελεστής διάχυσης. Η επίδραση του μεγέθους των μορίων γίνεται πιο εμφανής όταν η διαδικασία της προσρόφησης ελέγχεται από την εσωτερική διάχυση των σωματιδίων. Επιπλέον, μια αύξηση της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας μπορεί να βελτιώσει την ικανότητα προσρόφησης (Liu et al., 2019).

Γενικά, στα πειράματα προσρόφησης παρατηρείται ότι η πρόσληψη του μετάλλου από τον προσροφητή αυξάνεται ενώ το ποσοστό απομάκρυνσης από το διάλυμα μειώνεται όταν αυξάνεται η αρχική συγκέντρωση των ιόντων του μετάλλου στο διάλυμα μέχρι μια ορισμένη περιοριστική αρχική συγκέντρωση. Εντούτοις πρέπει να γίνει σαφής διάκριση μεταξύ του ποσοστού που απομακρύνεται και της ικανότητας προσρόφησης. Το ποσοστό απομάκρυνσης δεν αντικατοπτρίζει την αποτελεσματικότητα του υλικού στην απομάκρυνση του υδραργύρου σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις και δόσεις του προσροφητή. Η ικανότητα προσρόφησης λαμβάνει υπόψη τη δόση του προσροφητή και αποκαλύπτει την πραγματική απόδοση προσρόφησης υδραργύρου του υλικού σε διάφορες αρχικές συγκεντρώσεις (Hadi et al., 2015).

Αρκετοί ερευνητές έχουν αναφέρει πλήρη απομάκρυνση του υδραργύρου. Όμως όταν η αρχική συγκέντρωση και η δόση του προσροφητή λαμβάνονται υπόψη, η προσροφητική ικανότητα προκύπτει πολύ μικρή σε κάποιες περιπτώσεις. Επομένως, είναι προτιμότερο να αποφεύγεται απλή αναφορά του ποσοστού απομάκρυνσης του υδραργύρου, χωρίς αναφορά στην δόση του προσροφητή γιατί μπορεί να οδηγήσει σε παραπλανητικά συμπεράσματα (Hadi et al., 2015).

Καθώς η αρχική συγκέντρωση του υδραργύρου στο διάλυμα αυξάνεται, το ποσοστό απομάκρυνσης από τον προσροφητή μειώνεται λόγω της παρουσίας περισσότερων ιόντων υδραργύρου και περιορισμένων θέσεων προσρόφησης στα προσροφητικά υλικά. Αντιθέτως, σε χαμηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου, η ικανότητα προσρόφησης του προσροφητικού υλικού είναι χαμηλή, ενώ αυξάνεται με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης. Αυτό σχετίζεται με το γεγονός ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις υδραργύρου, οι θέσεις προσρόφησης δεν είναι πλήρως κατειλημμένες, ενώ η αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης του υδραργύρου έχει ως αποτέλεσμα μεγαλύτερη πιθανότητα σύγκρουσης μεταξύ των προσροφούμενων μορίων και των ενεργών θέσεων προσρόφησης, υψηλότερη κατάληψη των ενεργών θέσεων και κατ' επέκταση υψηλότερη ικανότητα προσρόφησης. Όταν η αρχική συγκέντρωση του υδραργύρου είναι επαρκώς αυξημένη, η ικανότητα προσρόφησης φτάνει ένα επίπεδο και δεν αυξάνεται περαιτέρω με την αύξηση της αρχικής συγκέντρωσης. Αυτό έχει αποδοθεί στην πλήρη κατάληψη των ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητή σε μια συγκεκριμένη αρχική συγκέντρωση πάνω από τη οποία δεν μπορεί να επιτευχθεί μεγαλύτερη προσρόφηση (Hadi et al., 2015).

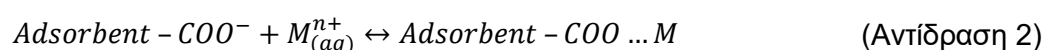
2.2.4 Το pH

Η τιμή του pH έχει σημαντική επίδραση στην προσρόφηση μεταλλικών ιόντων. Το pH επηρεάζει την ηλεκτραρνητικότητα του προσροφητικού μέσου και της προσροφούμενης ουσίας, και ισχυρά όξινα και αλκαλικά διαλύματα αποτελούν μειονέκτημα για τη σταθερότητα του προσροφητή. Τα περισσότερα από τα βαρέα μέταλλα υπάρχουν σε διαφορετικές μορφές στις διάφορες τιμές του pH. Ισχυρά όξινα και αλκαλικά διαλύματα δεν είναι κατάλληλα για προσρόφηση, καθώς τα περισσότερα βαρέα μέταλλα κατακρημνίζονται υπό ισχυρά αλκαλικές συνθήκες, ενώ τα πρωτόνια στα διαλύματα ανταγωνίζονται τα ιόντα των βαρέων μετάλλων υπό ισχυρά όξινες συνθήκες.

Η προσρόφηση του υδραργύρου είναι μια διαδικασία η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH. Το μεγαλύτερο μέρος του υδραργύρου σε ένα διάλυμα, βρίσκεται ως σύνθετα είδη, τα οποία μπορεί να είναι θετικά, αρνητικά ή ουδέτερα, ανάλογα με τη σύσταση και το pH του διαλύματος. Τα είδη αυτά προσροφώνται κατά προτίμηση σε διαφορετικά pH και η

έκταση της προσρόφησης μπορεί να εξαρτάται από την κατάσταση ιονισμού της επιφάνειας η οποία κατ' επέκταση εξαρτάται από το pH του διαλύματος. (Silva et al., 2010).

Η οξύτητα του διαλύματος επηρεάζει σημαντικά τον ιονισμό των λειτουργικών ομάδων που βρίσκονται στην επιφάνεια του προσροφητή. Σε όξινο περιβάλλον, η υψηλή συγκέντρωση ιόντος υδρογόνου (H_3O^+) στο διάλυμα οδηγεί την ισορροπία στην αντίδραση ιονισμού (αντίδραση 1) προς τα αριστερά και αποτρέπει τη δημιουργία ιονισμένων λειτουργικών ομάδων, παρεμποδίζοντας έτσι την αντίδραση ιοντοανταλλαγής μεταξύ των θετικών μεταλλικών ιόντων και των λειτουργικών ομάδων της προσροφητικής επιφάνειας (αντίδραση 2).



Αξίζει να σημειωθεί ότι οι ιδιότητες της επιφάνειας του προσροφητικού μέσου, μπορούν να επηρεάσουν σημαντικά την προσρόφηση του υδραργύρου. Το προσροφητικό υλικό μπορεί να είναι θετικά ή αρνητικά φορτισμένο, ανάλογα με το σημείο μηδενικής του φόρτισης (point of zero charge – PZC). Όταν η τιμή του pH του μέσου είναι χαμηλότερη από αυτό το σημείο, η επιφάνεια του προσροφητή γίνεται θετικά φορτισμένη οδηγώντας σε ηλεκτροστατική απώθηση μεταξύ των μεταλλοκατιόντων και της επιφάνειας του προσροφητή, και συνεπώς μείωση της προσρόφησης (Hadi et al., 2015).

Στα περισσότερα μεταλλικά στοιχεία παρατηρείται ότι η προσρόφηση αυξάνεται όσο αυξάνεται το pH, διότι βρίσκονται σε μορφή θετικών ιόντων και έλκονται από τις αρνητικά φορτισμένες λειτουργικές ομάδες του προσροφητή, όπως φαίνεται στην αντίδραση (2). Η επίδραση του pH στην προσρόφηση του Hg παρουσιάζει περισσότερο περίπλοκη συμπεριφορά. Ορισμένοι ερευνητές έχουν παρατηρήσει συμπεριφορά παρόμοια με τα άλλα μεταλλικά στοιχεία, δηλαδή χαμηλή προσρόφηση στα όξινα pH και υψηλή στα ουδέτερα προς αλκαλικά pH. Για παράδειγμα, ο Gomez-Serrano και οι συνεργάτες του (1998) παρατήρησαν ότι η προσρόφηση του υδραργύρου από διάλυμα χλωριούχου υδραργύρου μειώθηκε δραστικά όταν η τιμή του pH μειώθηκε από 4.4 στο 2. Ομοίως, οι Namasivayam και Kadirvelu (1999) διαπίστωσαν ότι η προσρόφηση του υδραργύρου από διάλυμα χλωριούχου υδραργύρου αυξήθηκε με την αύξηση του pH από 2 στο 5. Σε αντίστοιχο πείραμα του Kadirvelu και των συνεργατών του (2004), βρέθηκε ότι το ποσοστό απομάκρυνσης του υδραργύρου αυξήθηκε με την αύξηση του pH από 2 στο 10.

Υπάρχουν όμως και άλλοι ερευνητές, οι οποίοι αναφέρουν μέγιστη προσρόφηση του Hg όταν η τιμή του pH είναι κοντά στο 6 (Sreedhar & Anirudhan, 2000, Kokkinos et al., 2018, Karagianni et al, 2020). Σε πολύ χαμηλές τιμές του pH, ο ανταγωνισμός μεταξύ των ιόντων Hg^{2+} και των ιόντων H που βρίσκονται σε μεγαλύτερη συγκέντρωση, για θέσεις ρόφησης, είναι υπέρ των ιόντων H. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα μικρότερο ποσοστό απομάκρυνσης ιόντων Hg^{2+} . Με την αύξηση της τιμής του pH, ενισχύεται η προσρόφηση των ιόντων Hg^{2+} λόγω της υδρόλυσης των κατιόντων που ανταλλάσσονται, αφού είναι προτιμότερο να προσροφάται το σύμπλοκο του υδροξυλίου ($Hg(OH)^+$) σε σχέση με τα μη συμπλοκοποιημένα κατιόντα (Hg^{2+}). Σε μεγαλύτερες τιμές του pH, η προσρόφηση μειώνεται λόγω του σχηματισμού διαλυτών συμπλόκων υδροξυλίου (Sreedhar & Anirudhan, 2000).

2.2.5 Η θερμοκρασία

Γενικά η κατάλληλη αύξηση της θερμοκρασίας ευνοεί τη χημική προσρόφηση, ενώ η μείωση της θερμοκρασίας οδηγεί στη φυσική προσρόφηση (Liu et al., 2019). Πολλοί ερευνητές έχουν δείξει ότι η αύξηση της θερμοκρασίας οδηγεί σε μεγαλύτερη πρόσληψη υδραργύρου λόγω της ενδοθερμικής φύσης της διαδικασίας. Θεωρείται ότι οι υψηλές θερμοκρασίες αυξάνουν την κινητικότητα των ιόντων υδραργύρου και διευρύνουν τους πόρους της προσροφητικής επιφάνειας, με αποτέλεσμα την ενίσχυση του ρυθμού της διάχυσης στο εσωτερικό των σωματιδίων. Ωστόσο, δεν έχει τεκμηριωθεί το φαινόμενο διεύρυνσης των πόρων. Η επίδραση μπορεί να μην οφείλεται στη φυσική διεύρυνση, αλλά στη φαινομενική διεύρυνση λόγω της αυξημένης συμπίεσης των σωματιδίων με την αύξηση της θερμοκρασίας. Δεδομένου ότι η πορώδης δομή των ανθρακούχων υλικών συνήθως σχηματίζεται σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες, είναι απίθανο να τροποποιηθούν τα μεγέθη των πόρων στις χαμηλές συγκριτικά θερμοκρασίες προσρόφησης (Hadi et al., 2015).

2.2.6 Η δόση του προσροφητή

Είναι αποδεδειγμένο από έρευνες ότι μια αύξηση στη δόση του προσροφητή σε σταθερό pH και συγκέντρωση του προσροφούμενου υλικού, έχει θετική επίδραση στην απομάκρυνση ρύπων από λύματα. Αν και πολλοί ερευνητές έχουν αναφέρει ότι το ποσοστό της απομάκρυνσης του υδραργύρου αυξάνεται όσο η δόση του προσροφητικού υλικού αυξάνεται, όπως αναφέρθηκε παραπάνω, το ποσοστό απομάκρυνσης είναι ένας σχετικός όρος και επομένως δεν είναι σκόπιμο να αξιολογηθεί η αποτελεσματικότητα ενός προσροφητικού μέσου χρησιμοποιώντας αυτή την παράμετρο. Τυπικά, μια αύξηση στη δόση του προσροφητή έχει ως αποτέλεσμα τη διαθεσιμότητα μεγαλύτερης επιφάνειας και περισσότερων λειτουργικών ομάδων για την ιοντοανταλλαγή στο σύστημα και οδηγεί σε μεγαλύτερη προσρόφηση όπως επίσης υψηλότερο ρυθμό απομάκρυνσης του προσροφούμενου υλικού (Hadi et al., 2015).

2.3 Προσροφητικά Μέσα

Οι περισσότερες στερεές ουσίες διαθέτουν κάποια ικανότητα προσρόφησης αερίων ή/και υγρών, όμως μόνο λίγες από αυτές πληρούν τις απαραίτητες προϋποθέσεις για να χαρακτηριστούν ως προσροφητές για πρακτική χρήση. Μερικά από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα στερεά προσροφητικά μέσα είναι τα εξής (Gabelman, 2017):

- *Ενεργός άνθρακας (Activated carbon)*. Ο ενεργός άνθρακας μπορεί να παραχθεί από ανθρακοποίηση υλικών όπως φλοιό καρύδας, άνθρακα, λιγνίτη και γαιάνθρακα, ακολουθούμενη από ενεργοποίηση με αέρα, ατμό ή κάποιο χημικό αντιδραστήριο. Χρησιμοποιείται ευρέως για την επεξεργασία αερίων ή υγρών. Οι εφαρμογές στα υγρά μέσα περιλαμβάνουν την επεξεργασία του πόσιμου νερού, την αποκατάσταση υπόγειων υδάτων, την επεξεργασία βιομηχανικών και αστικών λυμάτων, τον αποχρωματισμό γλυκαντικών ουσιών και τις χημικές και φαρμακευτικές επεξεργασίες. Αντίστοιχα, εφαρμογές αερίων μπορεί να είναι η απομάκρυνση οργανικών από αέριους ρύπους, η δέσμευση εκπομπών ατμού βενζίνης από τα αυτοκίνητα και η προσρόφηση αερίων ραδιονουκλεϊδίων από πυρηνικά εργοστάσια. Εκτεταμένη ανάλυση για τον ενεργό άνθρακα ακολουθεί στο Κεφάλαιο 3.
- *Ενεργή αλούμινα (Activated alumina)*. Η ενεργή αλούμινα (Al_2O_3) είναι ένας πολικό προσροφητικό υλικό, παρασκευάζεται αφαιρώντας νερό από κολλοειδή αλούμινα. Χρησιμοποιείται κυρίως ως μέσο ξήρανσης για αέρια και υγρά καθώς και για την απομάκρυνση φθορίου, αρσενικού και σεληνίου από το πόσιμο νερό.
- *Διοξείδιο του πυριτίου (Silica gel)*. Το διοξείδιο του πυριτίου (SiO_2) είναι ένα επίσης πολικό προσροφητικό μέσο το οποίο παρασκευάζεται από κολλοειδές πυρίτιο. Εφαρμόζεται στην απομάκρυνση νερού και άλλων πολικών ενώσεων από υγρά και αέρια ρεύματα, καθώς και στον έλεγχο της υγρασίας στα προϊόντα τροφίμων για την αποφυγή αλλοίωσης.
- *Μοριακά κόσκινα ζεολίθων (Zeolite molecular sieves)*. Οι ζεόλιθοι είναι κρυσταλλικά αλουμινοπυριτικά υλικά. Υπάρχουν φυσικοί και συνθετικοί ζεόλιθοι, με τους τελευταίους να είναι σημαντικότεροι στις βιομηχανικές εφαρμογές. Η διαμόρφωση του λόγου πυριτίου προς αλουμίνιο προσδίδει ένα εύρος φυσικών ιδιοτήτων στο υλικό και μπορούν να προσαρμοστούν σύμφωνα με τις απαιτήσεις των σχετικών εφαρμογών. Τα μοριακά κόσκινα ζεολίθων χρησιμοποιούνται σε βιομηχανικές εφαρμογές κυρίως ως πολύ αποδοτικά προσροφητικά υλικά για διαδικασίες διαχωρισμού σε αέριες ή υγρές φάσεις. Η συνήθης χρήση τους είναι στην απομάκρυνση νερού από αέρια και οργανικά υγρά. Επιπλέον μπορούν να εφαρμοστούν στην αφυδάτωση του φυσικού αερίου και των ακόρεστων

υδρογονανθράκων, στην απομάκρυνση νερού από αλκοόλη για την απόκτηση απόλυτης αιθανόλης και στην ξήρανση συμπιεσμένου αέρα.

- *Πολυμερικοί προσροφητές (Polymeric adsorbents)*. Προσροφούν υδροφοβικά μόρια από υγρά ή αέρια ρεύματα. Είναι κατάλληλοι για την απομάκρυνση οργανικών ουσιών από αραιά υδατικά διαλύματα, είτε για μείωση της ρύπανσης είτε για ανάκτηση κάποιου προϊόντος. Τυπικά εφαρμόζονται ως σφαιρίδια, με μέσο όρο διαμέτρου 0.4-0.7 mm. Μπορούν να αναγεννηθούν εύκολα και να ξαναχρησιμοποιηθούν, χωρίς την υποβολή τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Ενώ αρχικά είναι ακριβά υλικά, έχουν μεγάλη αντοχή και δεν υπάρχουν απώλειες κατά την αναγέννησή τους, συνεπώς συνολικά το κόστος τους μειώνεται.



Πηγή:

<https://www.baltimoreinnovations.com/activated-alumina/>

(α)



Πηγή:

<https://silicageldesiccantbags.wordpress.com/author/silicageldesiccantbags/>

(β)



Πηγή:

<https://www.acsmaterial.com/molecular-sieves-3a.html>

(γ)

Σχήμα 2.3. (α) Ενεργή αλούμινα (Activated alumina), (β) Ενεργό διοξείδιο του πυριτίου (Activated silica), (γ) Μοριακά κόσκινα ζεολίθων (Molecular sieve zeolites).

2.4 Ισορροπία Προσρόφησης

Η διερεύνηση του μηχανισμού της προσρόφησης υδραργύρου έχει πραγματοποιηθεί χρησιμοποιώντας μελέτες που αφορούν την ισόθερμη προσρόφηση σε συνθήκες ισορροπίας, τη θερμοδυναμική καθώς και κινητικές μελέτες (Hadi et al., 2015).

Σε ένα σύστημα προσρόφησης, κατά τη διάρκεια της επαφής ενός διαλύματος το οποίο περιέχει κάποια προσροφούμενη ουσία, και ενός στερεού προσροφητικού υλικού, τα μόρια της ουσίας περνούν από την υδατίνη φάση στη στερεή επιφάνεια όπου συσσωρεύονται, μέχρι να επιτευχθεί η ισορροπία προσρόφησης, δηλαδή η ικανότητα προσρόφησης του στερεού. Σε αυτή την κατάσταση υπάρχει ισορροπία μεταξύ της ποσότητας της ουσίας που βρίσκεται στο διάλυμα (C_e) και της αντίστοιχης που βρίσκεται στη στερεή επιφάνεια (q_e).

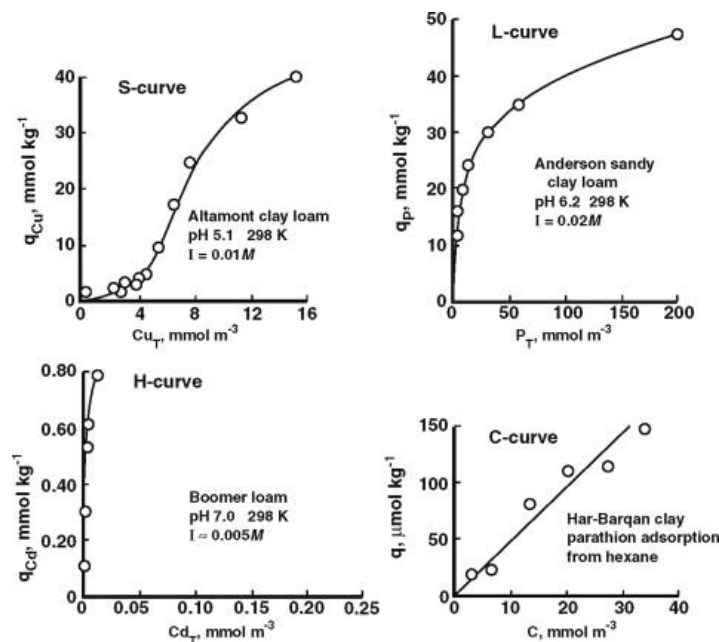
Η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα και η ικανότητα προσρόφησης του προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας την αρχή διατήρησης της μάζας (Liu et al., 2019).

$$q_e = \frac{(C_o - C_e)}{M} V \quad (2.1)$$

όπου, q_e είναι η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας στον προσροφητή μετά από την ισορροπία (mg/g), C_o η αρχική συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα (mg/L), C_e η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας (mg/L), V ο όγκος του διαλύματος (L) και M η μάζα του προσροφητή (g).

Η ικανότητα ισορροπίας των προσροφητών μπορεί να περιγραφεί καλύτερα από τα ισόθερμα μοντέλα, τα οποία έχουν περισσότερα πειραματικά σημεία και είναι πάντα πιο ακριβή σε σχέση με την ποσοστιαία απομάκρυνση για την σύγκριση των προσροφητικών υλικών (Liu et al., 2019).

Η ισόθερμη προσρόφηση περιγράφει τη σχέση μεταξύ της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα και της ποσότητας της ουσίας που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια του προσροφητή σε μια σταθερή θερμοκρασία, αφότου επιτευχθεί ισορροπία. Η προσρόφηση μπορεί να περιγραφεί από τέσσερις γενικούς τύπους ισόθερμων καμπυλών (S, L, H και C) οι οποίες φαίνονται στο Σχήμα 2.4 (Sparks, 2003).



Πηγή: Sparks, 2003

Σχήμα 2.4. Οι τέσσερις βασικές κατηγορίες ισόθερμων καμπυλών προσρόφησης.

Τύπος S: Σύμφωνα με αυτόν τον τύπο, η κλίση της καμπύλης αρχικά αυξάνεται με την αύξηση της συγκέντρωσης της ουσίας, τελικά όμως μειώνεται και τείνει στο 0 καθώς οι διαθέσιμες θέσεις για προσρόφηση πληρώνονται. Ο συγκεκριμένος τύπος της ισόθερμης υποδεικνύει ότι σε χαμηλές συγκεντρώσεις η επιφάνεια παρουσιάζει μικρή χημική συγγένεια

με την προσροφούμενη ουσία, όμως αυξάνεται σε μεγαλύτερες συγκεντρώσεις της ουσίας στο διάλυμα.

Τύπος L (Langmuir): Η συγκεκριμένη ισόθερμη εμφανίζει μείωση της κλίσης καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση, μέχρι να αρχίσουν να μειώνονται οι διαθέσιμες θέσεις της προσρόφησης κατά την εξέλιξη της διαδικασίας. Εξήγηση σε αυτή την συμπεριφορά θα μπορούσε να είναι η εμφάνιση υψηλής χημικής συγγένειας του προσροφητή με την προσροφούμενη ουσία σε χαμηλές συγκεντρώσεις αυτής, η οποία στη συνέχεια μειώνεται καθώς η συγκέντρωση αυξάνεται.

Τύπος H: Ο τύπος αυτός ονομάζεται και τύπος υψηλής χημικής συγγένειας, λόγω των ισχυρών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του προσροφητή και της προσροφούμενης ουσίας που υποδεικνύει.

Τύπος C: Οι ισόθερμες καμπύλες αυτού του τύπου είναι ενδεικτικές για έναν μηχανισμό διαχωρισμού κατά τον οποίο τα προσροφήσιμα ιόντα ή μόρια διανέμονται ή διαχωρίζονται μεταξύ της διεπιφάνειας και του διαλύματος χωρίς κάποιον συγκεκριμένο δεσμό μεταξύ του προσροφητή και του προσροφούμενου υλικού.

Διάφορα μοντέλα ισόθερμων προσρόφησης, όπως το Langmuir, το Freundlich και το BET (Brunauer, Emmett, Teller) έχουν χρησιμοποιηθεί για να παρέχουν πληροφορίες σχετικά με τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της επιφάνειας των προσροφητών και των προσροφούμενων μορίων (Kecili & Hussain, 2018). Αυτά τα μοντέλα εξηγούνται στη συνέχεια.

2.4.1 Ισόθερμη Langmuir

Το 1932, η ισόθερμη προσρόφησης του Langmuir προτάθηκε από τον Irving Langmuir, με σκοπό να περιγράψει την ισορροπία μεταξύ ενός προσροφήματος και ενός προσροφητή (Liu et al., 2019), με τις εξής κύριες παραδοχές (Kecili & Hussain, 2018):

- η προσρόφηση συμβαίνει σε συγκεκριμένες ενεργές θέσεις που βρίσκονται στην επιφάνεια του προσροφητή
- όλες οι θέσεις προσρόφησης στην επιφάνεια του προσροφητή είναι ίδιες
- η επιφάνεια του προσροφητή είναι καλυμμένη με μια μονοστοιβάδα προσροφημένων μορίων
- δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ των προσροφημένων μορίων στην επιφάνεια του προσροφητή

Η ισόθερμη αυτού του τύπου, αν και είναι βασισμένη στην ομοιογένεια των θέσεων προσρόφησης, μπορεί να περιγράψει μεγάλο αριθμό συστημάτων προσρόφησης, πολλά από τα οποία έχουν ετερογενή επιφανειακά χαρακτηριστικά (Tan & Hameed, 2017).

Ο Langmuir υπέθεσε επιπλέον ότι η κλασματική κάλυψη της επιφάνειας θ , είναι σε άμεση αναλογία με τον ρυθμό εκρόφησης από την επιφάνεια, και οι ρυθμοί προσρόφησης και εκρόφησης είναι ίσοι στην κατάσταση ισορροπίας (Liu et al., 2019).

$$k_a C_e (1 - \theta) = k_d \theta \quad (2.2)$$

όπου, k_a είναι η σταθερά σχετικού ρυθμού για την προσρόφηση και k_d η σταθερά σχετικού ρυθμού για την εκρόφηση

Η πιο συνήθης μορφή της εξίσωσης είναι η εξής:

$$\theta = \frac{q}{q_m} = \frac{b C_e}{(1 + b C_e)} \quad (2.3)$$

όπου,

$$b = \frac{k_a}{k_d} \quad (2.4)$$

C_e είναι η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο ρευστό μετά την επίτευξη της ισορροπίας (mg/L) και q_m η ποσότητα της προσροφημένης ουσίας που έχει προσροφηθεί σε μία μονοστοιβάδα (mg/g).

Οι μορφές της μη γραμμικής (4.5) και της γραμμικής εξίσωσης (4.6) που εκφράζουν το μοντέλο προσρόφησης του Langmuir, είναι οι εξής:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.5)$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (2.6)$$

όπου, q_e είναι η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στον προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας (mg/g), C_e η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο ρευστό μετά την επίτευξη της ισορροπίας (mg/L), q_m η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης σε μια μονοστοιβάδα (mg/g) και K_L η σταθερά που σχετίζεται με την ελεύθερη ενέργεια προσρόφησης και το αντίστροφο της συγκέντρωσης στην οποία επιτυγχάνεται ο ημικορεσμός του προσροφητή.

2.4.2 Ισόθερμη Freundlich

Ο Freundlich, το 1906, πρότεινε την συγκεκριμένη ισόθερμη προσρόφησης ως μια εμπειρική εξίσωση, θεωρώντας ότι η προσρόφηση γίνεται σε πολλαπλές στοιβάδες, η οποία είναι σύμφωνη με την θερμοδυναμική της ετερογενούς προσρόφησης (Kecili & Hussain, 2018; Liu et al., 2019).

Η εξίσωση του Freundlich έχει τη μη-γραμμική (2.7) και τη γραμμική μορφή (2.8):

$$q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (4.7)$$

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \cdot \log C_e \quad (4.8)$$

όπου, q_e η συγκέντρωση της προσροφημένης ουσίας στον προσροφητή μετά την επίτευξη της ισορροπίας (mg/g), C_e : η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο ρευστό μετά την επίτευξη της ισορροπίας (mg/L), K_f : η σταθερά που εκφράζει την προσροφητική ικανότητα του στερεού και $1/n$: η ένταση της προσρόφησης. Όσο μεγαλύτερη η τιμή του κλάσματος υποδηλώνει ότι τόσο ισχυρότερες είναι οι δυνάμεις προσρόφησης του συστήματος. Τιμές του n μεταξύ 1 και 10, υποδεικνύουν ότι η προσρόφηση είναι ευνοϊκή.

2.4.3 Ισόθερμη BET

Το 1938 οι Brunauer, Emmett, και Teller πρότειναν την ισόθερμη BET και υπέθεσαν τον διαχωρισμό των ενώσεων μεταξύ υγρών και στερεών φάσεων, επεκτείνοντας το μοντέλο του Langmuir από μια μονοστοιβάδα σε πολλαπλές μοριακές στοιβάδες. Υποθέτει δηλαδή ότι η διαλυμένη ουσία υφίσταται προσρόφηση από πολλαπλές στοιβάδες. Πάνω από τη μονοστοιβάδα θεωρήθηκε ότι κάθε πρόσθετο στρώμα προσροφημένων μορίων βρίσκεται σε ισορροπία με το υποκείμενο στρώμα και επιτρέπει τη συνύπαρξη στοιβάδων διαφορετικού πάχους (Liu et al., 2019).

Η θεωρία αυτή εκφράζεται μαθηματικά από τη μη γραμμική (2.9) και τη γραμμική σχέση (2.10):

$$q_e = \frac{BCQ^0}{(C_s - C) \left[1 + (B - 1) \left(\frac{C}{C_s} \right) \right]} \quad (2.9)$$

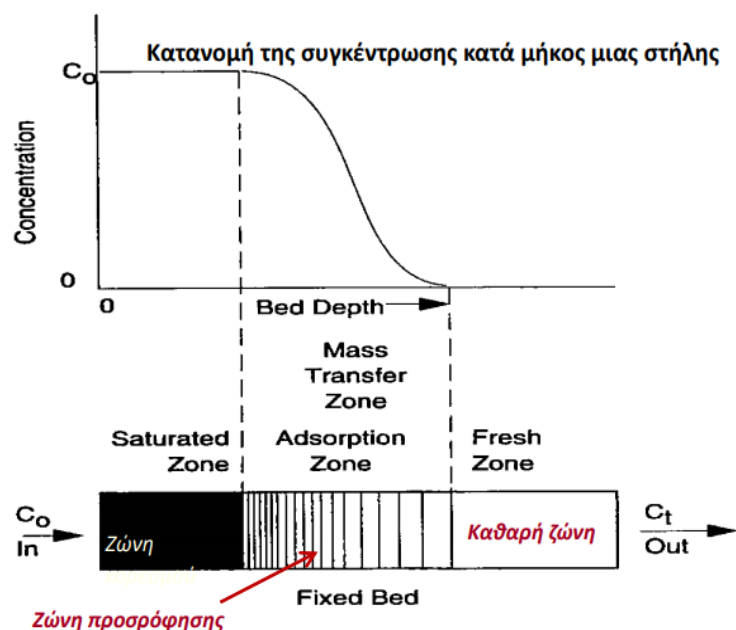
$$q_e = \frac{C}{(C_s - C)q_e} = \frac{1}{BQ^0} + \frac{B - 1}{BQ^0} \frac{C}{C_s} \quad (2.10)$$

$$B = \frac{K_{l,ad}}{K_{i,ad}} = \frac{e^{-\Delta G_{ads}^0}}{e^{-\Delta G_{prec}^0}} \quad (2.11)$$

όπου, B η σταθερά που σχετίζεται με την ενέργεια της αλληλεπίδρασης με την επιφάνεια, C η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα μετά την επίτευξη της ισορροπίας (mg/L ή mol/L), Q^0 ο αριθμός των γραμμομορίων ανά μονάδα βάρους του προσροφήματος για να σχηματίσει μια πλήρη μονοστοιβάδα, C_s η συγκέντρωση κορεσμού του προσροφούμενου υλικού, $K_{l,ad}$ η σταθερά ισορροπίας για την πρώτη στοιβάδα (L/mg), $K_{i,ad}$ η σταθερά ισορροπίας για τις ακόλουθες στοιβάδες (L/mg), ΔG_{ads}^0 η ελεύθερη ενέργεια της προσρόφησης (J/mol), ΔG_{prec}^0 η ελεύθερη ενέργεια της κατακρήμνισης (J/mol).

2.5 Προσρόφηση Σταθερής Κλίνης

Η προσρόφηση σε σταθερές κλίνες συνεχούς ροής, φαίνεται να είναι η πιο ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος λειτουργίας των διαδικασιών προσρόφησης στις βιομηχανίες. Κατά τη διαδικασία αυτή, το προς επεξεργασία διάλυμα διέρχεται μέσω μιας στήλης η οποία περιέχει ένα στρώμα πακτωμένων προσροφητικών σωματιδίων. Καθώς οι ρύποι προσροφώνται από τα πακτωμένα σωματίδια, παράγεται ένα διάλυμα με μικρότερη συγκέντρωση ρύπων στην έξοδο της στήλης, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2.5. Η συγκέντρωση αυτή αυξάνεται με την πάροδο του χρόνου λόγω της περιορισμένης ικανότητας προσρόφησης των σωματιδίων της στήλης, μέχρις ότου επιτευχθεί κορεσμός των σωματιδίων (Tan & Hameed, 2017).



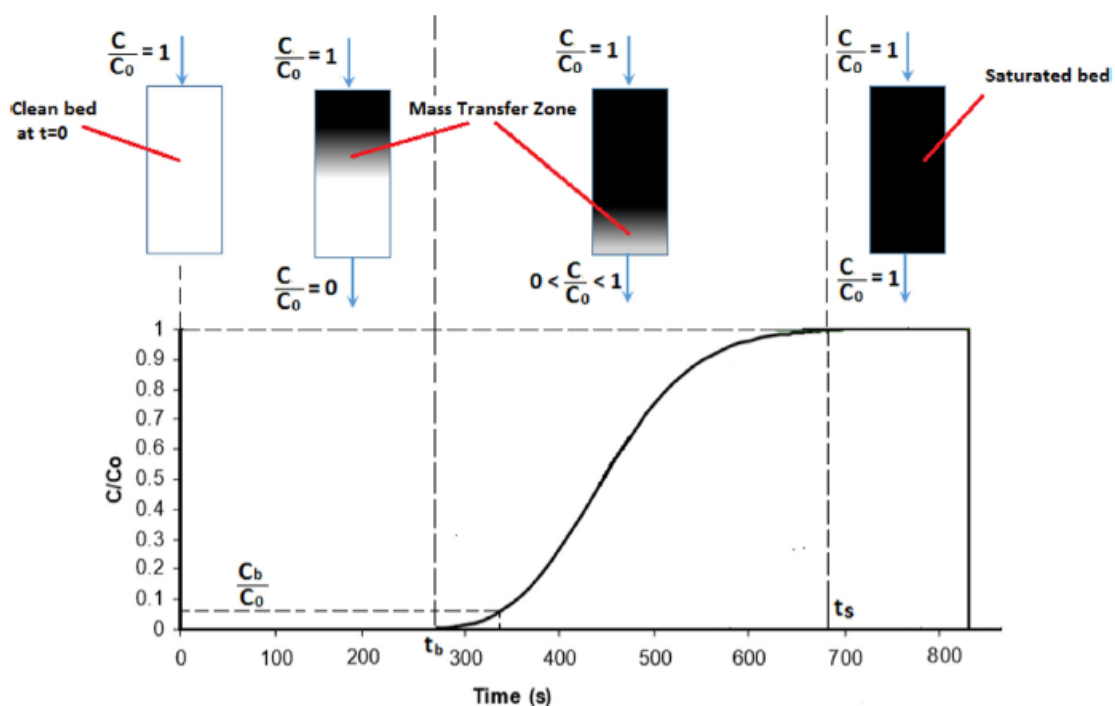
Πηγή: Ανδρίτσος, 2018

Σχήμα 2.5. Σύστημα προσρόφησης σε σταθερή κλίνη.

Οι κινητικές της προσρόφησης μπορούν να παραστούν γραφικά όπως φαίνεται στο Σχήμα 2.6, το οποίο δείχνει τη μεταβολή της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας σε συνάρτηση με το χρόνο στην έξοδο της στήλης (breakthrough curve, καμπύλη διέλευσης). Η ζώνη του γκρι χρώματος που φαίνεται στο Σχήμα 2.6, αντιπροσωπεύει την ζώνη μεταφοράς της μάζας στην οποία πραγματοποιείται η προσρόφηση.

Η χρονική στιγμή που το κάτω μέρος της ζώνης μεταφοράς της μάζας φτάσει στην έξοδο της στήλης αναφέρεται ως χρόνος διακοπής (ή διαρροής) (breakthrough time) και το σημείο αυτό της καμπύλης αναφέρεται ως σημείο διακοπής (ή διαρροής) (break point). Μετά τη συγκεκριμένη χρονική στιγμή, η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα της εξόδου αυξάνεται

μέχρις ότου προσροφηθεί η μέγιστη ποσότητα που είναι ικανή να προσροφήσει η μάζα του προσροφητή. Η μορφή της καμπύλης διέλευσης παρέχει σημαντικές πληροφορίες σχετικά με τη δυναμική της μεταφοράς της μάζας και την κινητική προσρόφησης. Πιο διευρυμένη καμπύλη συνήθως αποδίδεται σε υψηλότερη αντίσταση στη μεταφορά μάζας, ενώ ο μικρότερος χρόνος διακοπής υποδεικνύει χαμηλότερη ικανότητα προσρόφησης της στήλης. Ο λόγος της τελικής συγκέντρωσης προς την αρχική εκφράζει το ποσοστό της αρχικής συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας που δεν προσροφήθηκε κατά τη διάρκεια διέλευσής της από τη στήλη. Στο διάγραμμα της καμπύλης διέλευσης, ο άξονας των x αντιπροσωπεύει το χρόνο της προσρόφησης, t (min), και ο άξονας των y αντιπροσωπεύει το λόγο C/C_0 .



Πηγή: Tan & Hameed, 2017

Σχήμα 2.6. Η τυπική μορφή της καμπύλης διέλευσης (breakthrough curve).

Η επίτευξη της ισορροπίας σε μια στήλη διαφέρει με την πάροδο του χρόνου. Αρχικά, στο μέσο της στήλης επιτυγχάνεται η ισορροπία με ένα πολύ αραιό διάλυμα. Καθώς η ζώνη μεταφοράς της μάζας προχωράει προς τη μέση της στήλης, η συγκέντρωση του διαλύματος που διέρχεται από αυτό το σημείο αυξάνεται, και τότε η ισορροπία στη θέση αυτή θα επιτευχθεί με μεγαλύτερη συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας. Αυτή η προσρόφηση κατά τη διέλευση της ροής μέσω της στήλης ονομάζεται δυναμική προσρόφηση, σε αντίθεση με την διαδικασία προσρόφησης διαλείπουσας λειτουργίας (batch) η οποία είναι στατική (Tan & Hameed, 2017).

Η ικανότητα προσρόφησης της στήλης μπορεί να υπολογιστεί από την καμπύλη διέλευσης μέσω της αρχής διατήρησης της μάζας ως εξής (Tan & Hameed, 2017):

$$q = \frac{QC_0 \int_{t=0}^{t=\infty} 1 - \frac{C}{C_0} dt - \varepsilon \frac{\pi D^2 L}{4} C_0}{m} \quad (2.12)$$

όπου, q είναι η προσροφημένη ποσότητα ανά μονάδα μάζας του προσροφητή (mg/g), Q η παροχή τροφοδοσίας (ml/min), C_0 η συγκέντρωση προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα της τροφοδοσίας (mg/ml), C η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα της εξόδου (mg/ml), D η διάμετρος της στήλης (cm), L το ύψος της στήλης (cm), ε το κλάσμα κενών πόρων (cm^3 κενών/ cm^3 στήλης), m η μάζα του προσροφητή (g) και t ο χρόνος (min).

Ο δεύτερος όρος είναι διορθωτικός ο οποίος αντιπροσωπεύει τα μη προσροφημένα προσροφούμενα μόρια τα οποία παραμένουν στα κενά της στήλης. Αυτός ο όρος μπορεί να παραληφθεί μόνο αν είναι πολύ μικρότερος από τον πρώτο όρο.

Το βασικό ισοζύγιο μάζας της προσροφούμενης ουσίας καθώς διέρχεται από την κλίνη των σωματιδίων του άνθρακα, το οποίο σε διαφορετική μορφή εκφράζεται από την εξίσωση 2.13.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (2.13)$$

όπου v είναι η ταχύτητα πόρων της υδατικής φάσης (cm/min), ρ_p η σωματιδιακή πυκνότητα (g/cm^3), D_L ο συντελεστής αξονικής διασποράς (cm^2/min) και z η χωρική συντεταγμένη που αντιστοιχεί στο μήκος της κλίνης (cm). Ο πρώτος όρος περιγράφει την μεταβολή της συγκέντρωσης στην υδατική φάση μέσα στο στοιχειώδες μήκος της κλίνης dz συναρτήσει του χρόνου, ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί στην ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας που μεταφέρεται στο στοιχειώδες μήκος dz με συναγωγή λόγω της ροής, ο τρίτος όρος περιγράφει την ποσότητα της ουσίας που προσροφάται στα στερεά σωματίδια και ο τέταρτος όρος στο δεξιό σκέλος αντιστοιχεί στην μεταφορά της προσροφούμενης ουσίας λόγω διασποράς. Συνήθως κατά την περιγραφή των δοκιμών στις στήλες ο όρος της διασποράς θεωρείται αμελητέος και το δεξιό σκέλος της εξίσωσης μηδενίζεται.

Η αντίστροφη διαδικασία της προσρόφησης είναι η εκρόφηση (desorption), κατά την οποία ένας διαλύτης διέρχεται μέσω της στήλης που περιέχει το κορεσμένο προσροφητικό υλικό από κάποια ουσία. Το διάλυμα της εκροής αποτελείται από τον διαλύτη και την ανακτημένη διαλυμένη ουσία. Αρχικά η συγκέντρωση της ουσίας στο διάλυμα της εκροής αυξάνεται καθώς το διάλυμα που έχει απομείνει από τη διαδικασία της προσρόφησης απομακρύνεται από τα κενά της στήλης. Η συγκέντρωση αυτή γίνεται όλο και μικρότερη μέχρις ότου εμφανιστεί μια σταθερότητα του υλικού ως προς την ικανότητα συγκράτησης της ουσίας.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα συνηθέστερα εφαρμοζόμενα μοντέλα προσρόφησης σταθερής κλίνης, τα οποία είναι αυτά των Bohart-Adams, των Yoon-Nelson, του Thomas και του Clark.

2.5.1 Μοντέλο των Bohart-Adams

Το συγκεκριμένο μοντέλο προσρόφησης σταθερής κλίνης φαίνεται να είναι το πιο γνωστό. Αποτελεί μια απλοποιημένη λύση για την αυστηρή εξίσωση της αρχής διατήρησης της μάζας που θεωρεί ότι η κινητική της προσρόφησης εξαρτάται από την συγκέντρωση C της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα και από τις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης στο στερεό οι οποίες αντιστοιχούν στην διαφορά $(q_e - q)$, όπου το q_e είναι σταθερό (rectangular isotherm). Η ισορροπία q_e είναι ανεξάρτητη της συγκέντρωσης της προσροφούμενης ουσίας στο διάλυμα που διέρχεται από τη στήλη, δηλαδή, $q_e = q_0 =$ σταθερά για όλες τις συγκεντρώσεις (Tan & Hameed, 2017).

$$\frac{\partial q}{\partial t} = k_{BA} C (q_e - q) \quad (2.14)$$

Η γραμμική κινητική εξίσωση του μοντέλου είναι η εξής:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_{BA} N_0 Z}{u} - k_{BA} C_0 t \quad (2.15)$$

όπου, C , C_0 η συγκέντρωση στην έξοδο και στην είσοδο του διαλύματος (mg/l), t ο χρόνος (min), k_{BA} σταθερά ρυθμού των Bohart-Adams ($\text{cm}^3/\text{mg}\cdot\text{min}$), N_0 η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα όγκου του προσροφητή της στήλης (mg/cm^3), Z το ύψος της κλίνης (cm) και u η επιφανειακή ταχύτητα (cm/min).

2.5.2 Μοντέλο του Thomas

Το μοντέλο αυτό αποτελεί μια παραλλαγή του προηγούμενου μοντέλου. Η γραμμική του μορφή είναι η εξής:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = \frac{k_T q_0 m}{Q} - k_T C_0 t \quad (2.16)$$

όπου, k_T η σταθερά ρυθμού του Thomas ($\text{cm}^3/\text{mg}\cdot\text{min}$), q_0 η μέγιστη στερεά φάση στον κορεσμό (mg/g) και m η μάζα του προσροφητή στη στήλη (g).

2.5.3 Μοντέλο των Yoon-Nelson

Οι Yoon και Nelson πρότειναν ένα απλούστερο μοντέλο για να περιγράψουν την προσρόφηση σταθερής κλίνης. Η γραμμική μορφή του μοντέλου είναι η εξής:

$$\ln\left(\frac{C}{C_0 - C}\right) = k_{YN}(t - \tau) \quad (2.17)$$

όπου, k_{YN} σταθερά ρυθμού (min^{-1}), τ ο χρόνος (min) που απαιτείται για να επιτευχθεί το 50% της διέλευσης (breakthrough).

Το συγκεκριμένο μοντέλο έχει εμφανίσει καλύτερη εφαρμογή από το μοντέλο των Bohart-Adams, σε περιπτώσεις όπως η προσρόφηση Cd(II) σε σκόνη φύλλων, φαρμακευτικών ουσιών σε υποστρωματωμένη άργιλο (Pillared Clay – PILC) και η προσρόφηση κεφαξελίνης σε ενεργό άνθρακα.

Το μοντέλο των Yoon-Nelson είναι μαθηματικά ισοδύναμο με το μοντέλο των Bohart-Adams. Το μοντέλο του Thomas διαφέρει από τα άλλα δύο μοντέλα στο γεγονός ότι αυτό το μοντέλο έχει μια ακριβή λύση που δεν έχει γραμμική μορφή.

2.5.4 Μοντέλο του Clark

Ο Clark πρότεινε μια κινητική εξίσωση βασισμένη στη διαφορική ισορροπία μάζας της στήλης και στη θεωρία της ισορροπίας του Freundlich. Η γραμμική μορφή της εξίσωσης είναι η εξής:

$$\ln\left(\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} - 1\right) = \ln A - rt \quad (2.18)$$

όπου, n παράμετρος ετερογένειας της ισόθερμης Freundlich, $A = \exp\left(\frac{k_C N_0 Z}{u}\right)$, $r = k_C C_0$ και k_C συντελεστής ρυθμού προσρόφησης του Clark ($\text{cm}^3/\text{mg} \cdot \text{min}$).

Η εξίσωση του Clark έχει μοντελοποιήσει επιτυχώς τις καμπύλες διέλευσης πειραμάτων προσρόφησης ιόντος μολύβδου σε φυσικό ζεόλιθο και φαρμακευτικών ουσιών σε υποστρωματωμένη άργιλο. Το μοντέλο αυτό είναι γενικά ικανό να προβλέψει τις καμπύλες διέλευσης που προκύπτουν από μικρότερες στήλες.

Κεφάλαιο 3 – Ενεργός Άνθρακας

3.1 Χρήσεις Ενεργού Άνθρακα

Ο ενεργός άνθρακας, ο οποίος αναφέρεται και ως νανοπορώδης άνθρακας, έχει μακρά ιστορία εφαρμογών προσρόφησης αερίων και υγρών, χάρη στις φυσικές και χημικές του ιδιότητες, η οποία ξεκίνησε από την ενεργοποίηση ξυλάνθρακα στις αρχές του περασμένου αιώνα (Bandosz, 2019). Έχει χρησιμοποιηθεί ευρέως για τον καθαρισμό, τον αποχρωματισμό, την απόσπηση, την αποχλωρίωση υδατικών διαλυμάτων, για το διαχωρισμό και τη συγκέντρωση με σκοπό την ανάκτηση χρήσιμων ουσιών, καθώς και για να φιλτράρει, να απομακρύνει ή να τροποποιήσει τα επιβλαβή συστατικά από αέρια απόβλητα. Συνεπώς, η προσρόφηση από ενεργό άνθρακα έχει μεγάλο ενδιαφέρον για πολλούς οικονομικούς τομείς και βρίσκει ποικιλία εφαρμογών όπως στις βιομηχανίες τροφίμων, φαρμάκων, χημικών, πετρελαιοειδών, πυρηνικών και αυτοκινήτων, όπως επίσης στην επεξεργασία του πόσιμου νερού, των βιομηχανικών και αστικών λυμάτων και στα βιομηχανικά καυσαέρια (Bansal & Goyal, 2005). Συγκεκριμένα, όσον αφορά στον υδράργυρο, έχει διαπιστωθεί από πολλούς μελετητές η υψηλή αποτελεσματικότητα του ενεργού άνθρακα σε τεχνικές απομάκρυνσης του μετάλλου από το νερό (Silva et al., 2010, Kadirvelu et al., 2004; Yardim et al., 2003; Ekinici et al., 2002).

Εκτός από την προσρόφηση ουσιών από υγρές φάσεις, έχει αναπτυχθεί μεγάλο εύρος εφαρμογών προσρόφησης αερίων από ενεργό άνθρακα, όπως φαίνεται από τα ακόλουθα παραδείγματα (Marsh & Reinoso, 2006):

- Προσωπική προστασία.
- Φίλτρα τσιγάρων.
- Βιομηχανικές μάσκες αερίου. Προστασία από χημικά πολέμου, όπως ρούχα, μάσκες και ατμόσφαιρες σε πολεμικά πλοία, υποβρύχια, δεξαμενές και αεροσκάφη.
- Καθαρισμός αερίων αποβλήτων.
- Βιομηχανικός καθαρισμός αερίου, απομάκρυνση των SO₂, H₂S, CS₂, κ.λπ.
- Διυλιστήρια πετρελαίου.
- Εγκαταστάσεις αποβλήτων και γεωθερμικής ενέργειας.
- Εγκαταστάσεις παραγωγής μονομερούς βινυλοχλωριδίου (VCM) και γενικά ανάκτηση διαλυτών.
- Διαχωρισμός αερίων μιγμάτων χρησιμοποιώντας μοριακά κόσκινα άνθρακα (CMS).
- Κατάλυση οργανικής και ανόργανης διεργασίας, τόσο ως υλικό υποστήριξης όσο και ως καταλύτης.
- Προσρόφηση ραδιονουκλεϊδίων.

- Αποθήκευση και καθαρισμός φυσικού αερίου.
- Αυτοκινητοβιομηχανία / ανάκτηση βενζίνης.
- Έλεγχος της οσμής γενικά.

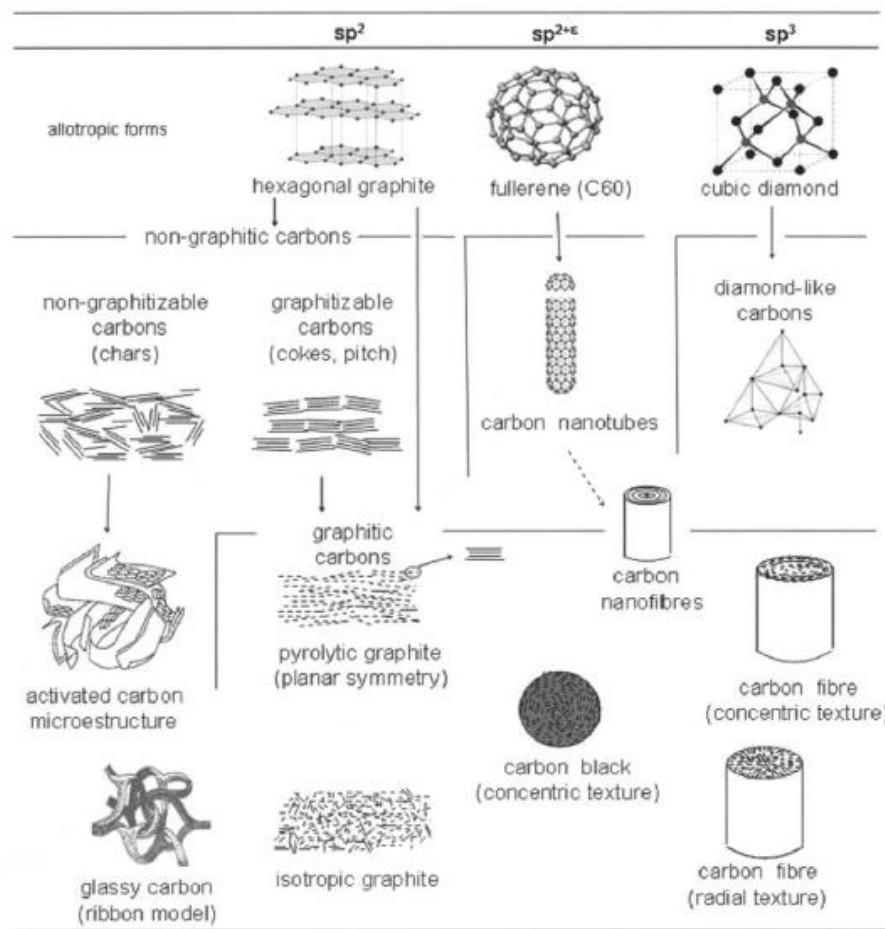
3.2 Μορφές Ενεργού Άνθρακα

Τα ανθρακικά υλικά αποτελούνται κυρίως από τον στοιχειακό άνθρακα. Λόγω της δομής των ατόμων του άνθρακα ($1s^2, 2s^2, 2p^2$) αυτό το στοιχείο έχει μοναδικές ικανότητες δημιουργίας δεσμών, τόσο με άλλα στοιχεία όσο και με άλλα άτομα άνθρακα. Ανάλογα με τον τύπο υβριδισμού των ατόμων του άνθρακα, αυτά μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς με άλλα άτομα άνθρακα, δημιουργώντας τρεις αλλοτροπικές μορφές άνθρακα (Εικόνα 3.1) (Menéndez & Martin, 2006):

- **Διαμάντι:** Άκαμπτη και ιστροπική 3D δομή, στην οποία τα άτομα του άνθρακα σχηματίζουν δομή του τύπου sp^3 . Έχει υψηλότερη ατομική πυκνότητα σε σύγκριση με οποιοδήποτε στερεό και είναι επιπλέον το σκληρότερο υλικό με την υψηλότερη θερμική αγωγιμότητα και σημείο τήξης.
- **Γραφίτης:** Στρωματοποιημένη δομή στην οποία οι στοιβάδες γραφενίου (μονό επίπεδο γραφίτη) σχηματίζονται από άτομα άνθρακα που σχηματίζει σ - και π -δεσμούς με άλλα τρία γειτονικά άτομα άνθρακα δημιουργώντας μια δομή του τύπου sp^2 . Τα επίπεδα γραφίτη τείνουν να εμφανίζουν παράλληλη ευθυγράμμιση, γεγονός που οδηγεί σε μεγάλο βαθμό ανισοτροπίας. Ο γραφίτης (σε επίπεδο) έχει ακόμη μεγαλύτερη θερμική αγωγιμότητα από το διαμάντι και παρουσιάζει καλή ηλεκτρική αγωγιμότητα.
- **Φουλλερένια:** 3D δομές άνθρακα, στις οποίες οι δεσμοί μεταξύ των ατόμων του άνθρακα κάμπτονται με αποτέλεσμα να σχηματίζουν κενά από εξήντα (C_{60}) ή περισσότερα άτομα άνθρακα. Αυτό συμβαίνει λόγω του γεγονότος ότι συμβαίνει εκ νέου υβριδισμός, με αποτέλεσμα τη δημιουργία δομής του τύπου $sp^{2+\epsilon}$, η οποία είναι ενδιάμεση μεταξύ των δομών sp^2 και sp^3 .

Σε ατομικό επίπεδο, η πλειοψηφία των ανθρακικών υλικών εμφανίζουν την αλλοτροπική μορφή του γραφίτη, δηλαδή μια δομή του τύπου sp^2 , ενώ οι μορφές του διαμαντιού, των φουλλερενίων και των παραγώγων τους, όπως οι νανοσωλήνες, εμφανίζονται σε μια μικρότερη ποικιλία τύπων άνθρακα. Ωστόσο, ανάλογα με το βαθμό της κρυσταλλογραφικής διάταξης στην τρίτη διεύθυνση, οι άνθρακες που βασίζονται στην αλλοτροπική μορφή του γραφίτη ταξινομούνται στους γραφιτικούς (graphitic) άνθρακες, οι οποίοι έχουν καλά αναπτυγμένη κρυσταλλογραφική διάταξη προς αυτή τη διεύθυνση ανεξάρτητα από την παρουσία δομικών ατελειών, και στους μη γραφιτικούς (non-graphitic) άνθρακες, οι οποίοι έχουν απλώς μια παράλληλη σύρρευση σε αυτή τη διεύθυνση (Menéndez & Martin, 2006). Οι

μη γραφίτικοί άνθρακας μπορούν με τη σειρά τους να διακριθούν σε graphitizable και non-graphitizable.



Πηγή: Menéndez & Martín, 2006

Σχήμα 3.1. Οι αλλοτροπικές μορφές του άνθρακα και οι δομές που μπορούν να δημιουργήσουν.

Ο ενεργός άνθρακας προέρχεται από μη γραφίτικούς, non-graphitizable άνθρακες και μπορεί να παραχθεί σε διάφορες μορφές ανάλογα με τις απαιτήσεις της εφαρμογής στην οποία πρόκειται να χρησιμοποιηθεί. Τα είδη αυτά φαίνονται στις παρακάτω εικόνες. Η πιο συνήθης μορφή που χρησιμοποιείται συγκεκριμένα για την απομάκρυνση του υδραργύρου είναι αυτή του κοκκώδη ενεργού άνθρακα (granular activated carbon – GAC) (USEPA, 2007).

Οι ενεργοί άνθρακες σε μορφή σκόνης (Powdered activated carbons – PAC) έχουν μικρό μέγεθος σωματιδίων, περίπου 44 μm, το οποίο επιτρέπει μεγαλύτερη ταχύτητα προσρόφησης και λόγω της περιορισμένης διάχυσης εμφανίζονται μεγάλοι ρυθμοί μεταφοράς μαζών (Gabelman, 2017). Ωστόσο είναι δύσκολο να χειριστούν όταν χρησιμοποιούνται σε στήλες προσρόφησης και είναι κατάλληλα μόνο για εφαρμογή σε αναδευόμενα συστήματα διαλείπουσας λειτουργίας (batch). Προκαλούν επίσης μεγάλη

πτώση της πίεσης στις στήλες, οι οποίες είναι δύσκολο να αναγεννηθούν (Bansal & Goyal, 2005). Ο PAC έχει θεωρηθεί ως αποτελεσματικό προσροφητικό για την επεξεργασία επίμονων / μη βιοαποικοδομήσιμων οργανικών ενώσεων. Ένα πλεονέκτημά του είναι ότι μπορεί να χρησιμοποιηθεί εποχικά ή περιστασιακά όταν υπάρχει υψηλός κίνδυνος ρύπων (Luo et. al., 2014). Έχει χρησιμοποιηθεί επίσης περιστασιακά σε δεξαμενές αποθήκευσης ανεπεξέργαστου νερού ως μέθοδος προστασίας από το φως του ήλιου, για την αποφυγή ανάπτυξης αλγών και κατ' επέκταση τη δημιουργία δυσάρεστης γεύσης και οσμής, αλλά και για να ελαττώσει την επίδραση της προσθήκης κάποιας χημικής ουσίας (Clark, 1987).

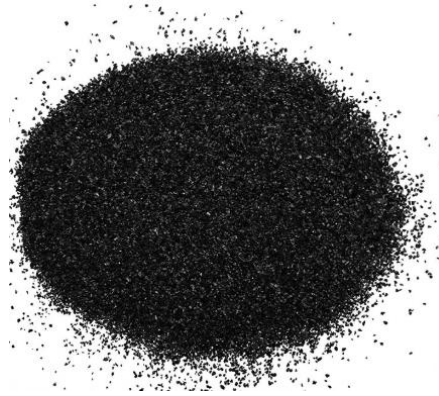
Η μορφή του κοκκώδη ενεργού άνθρακα έχει κόκκους μεγέθους 0,6 έως 4,0 mm, οι οποίοι εμφανίζουν μεγάλη σκληρότητα, ανθεκτικότητα στην τριβή και είναι σχετικά πυκνοί ώστε να αντέχουν στις συνθήκες λειτουργίας των εφαρμογών προσρόφησης. Αν και οι GAC είναι ακριβότεροι από τους PAC, προκαλούν χαμηλότερη υδροδυναμική αντίσταση και μπορούν εύκολα να αναγεννηθούν. Οι κοκκώδεις ενεργοί άνθρακες μπορούν να αφαιρεθούν μετά τον κορεσμό τους από το σύστημα, να αναγεννηθούν και να χρησιμοποιηθούν ξανά (Bansal & Goyal, 2005).

Οι ίνες ενεργού άνθρακα (Activated carbon fibers – ACF) είναι ακριβά υλικά για την επεξεργασία λυμάτων, όμως έχουν το πλεονέκτημα της ικανότητας να διαμορφώνονται εύκολα στο σχήμα του συστήματος προσρόφησης και επιπλέον εμφανίζουν χαμηλή υδροδυναμική αντίσταση στη ροή (Bansal & Goyal, 2005).



Πηγή: <https://nxhuiheng.en.made-in-china.com/product/TCdJBPicCgkL/China-Suger-Industry-Wood-Based-Powder-Activated-Carbon.html>

Σχήμα 3.2. Ενεργός άνθρακας σε σκόνη (PAC).



Πηγή: <https://nxhuiheng.en.made-in-china.com/product/qCFEATaKhuhS/China-Granular-Activated-Carbon-Manufacturers-Activated-Carbon-Price-Per-Ton.html>

Σχήμα 3.3. Κοκκώδης ενεργός άνθρακας (GAC).



Πηγή: <https://www.utsi.edu/utsi-activated-carbon-fibers-acfs/>

Σχήμα 3.4. Ίνες ενεργού άνθρακα (ACF).

3.3 Παραγωγή Ενεργού Άνθρακα

Για την παραγωγή του ενεργού άνθρακα υπάρχουν δύο βασικές μέθοδοι, η φυσική και η χημική ενεργοποίηση. Η φύση της πρώτης ύλης που χρησιμοποιείται και του παράγοντα ενεργοποίησης που χρησιμοποιείται, καθώς και οι συνθήκες της ανθρακοποίησης, όπως ο ρυθμός θέρμανσης, η χρονική διάρκεια και η τελική θερμοκρασία, είναι παράγοντες που καθορίζουν τη δομή των πόρων και την επιφανειακή χημεία της προσροφητικής επιφάνειας (Holmes, 1991; Solum et al., 1995; Bansal & Goyal, 2005)

3.3.1 Φυσική ενεργοποίηση

Η φυσική ενεργοποίηση αποτελείται από δύο στάδια. Το πρώτο στάδιο αφορά στην ανθρακοποίηση (carbonization) της οργανικής πρώτης ύλης σε θερμοκρασίες μέχρι τους 700°C απουσία οξυγόνου, ενώ το δεύτερο στάδιο αποτελεί η ενεργοποίηση (activation) του υλικού σε υψηλές θερμοκρασίες (800-1000°C), με παρουσία κατάλληλου παράγοντα

ενεργοποίησης, όπως διοξείδιο του άνθρακα (CO_2), ατμός ή αέρας. Οι παράγοντες αυτοί επηρεάζουν σημαντικά το πορώδες του τελικού προϊόντος. (Yuan et al., 2004; Budinova et al., 2008; Cuhadaroglu & Uygun, 2008). Στη διαδικασία ενεργοποίησης μπορούν να χρησιμοποιηθούν και χλώριο, ατμοί θείου, διοξείδιο του θείου (SO_2) ή αμμωνία (Cuhadaroglu & Uygun, 2008).

Κατά τη διάρκεια της ανθρακοποίησης απομακρύνονται τα περισσότερα ετεροάτομα, όπως το οξυγόνο, το υδρογόνο και το άζωτο ως πτητικές ουσίες με την αποσύνθεση του αρχικού υλικού, και παραμένει ο άνθρακας ως κατάλοιπο. Τα άτομα του υπολειπόμενου άνθρακα σχηματίζουν ομάδες σε στοίβες επίπεδων αρωματικών φύλλων και βρίσκονται διασταυρωμένα σε τυχαία διάταξη. Τα φύλλα αυτά είναι διατεταγμένα ακανόνιστα αφήνοντας ελεύθερα διάκενα τα οποία δημιουργούν το πορώδες, καθιστώντας του ενεργούς άνθρακες εξαιρετικά προσροφητικούς. Σε αυτό το στάδιο οι πόροι είναι γεμάτοι με πίσσα ή παραπροϊόντα της αποσύνθεσης ή τουλάχιστον φράσσονται εν μέρει από τον αποδιοργανωμένο άνθρακα (Bansal & Goyal, 2005). Στη συνέχεια στο στάδιο της ενεργοποίησης δημιουργείται η εκτεταμένη δομή του πορώδους κατά την είσοδο των οξειδωτικών αερίων στην αποδιοργανωμένη δομή του προϊόντος της ανθρακοποίησης και απομακρύνονται τα προϊόντα της αντίδρασης μέσω των σωματιδίων (Cuhadaroglu & Uygun, 2008).

3.3.2 Χημική ενεργοποίηση

Στη χημική ενεργοποίηση τα δύο στάδια (ανθρακοποίηση και ενεργοποίηση) πραγματοποιούνται ταυτόχρονα (Yuan et al., 2004). Η πρώτη ύλη διαβρέχεται με το κατάλληλο χημικό μέσο σε χαμηλές θερμοκρασίες και στη συνέχεια υποβάλλεται σε ανθρακοποίηση σε θερμοκρασία 400-1000°C, απουσία οξυγόνου. Το αντιδραστήριο χρησιμεύει στη δημιουργία της δομής του άνθρακα και η δομή των πόρων αναπτύσσεται καθώς αυξάνεται η έκταση της επιφάνειας (Cuhadaroglu & Uygun, 2008). Η χημική ουσία ενσωματώνεται στο εσωτερικό των σωματιδίων της πρώτης ύλης, και αντιδρά με τα προϊόντα που παράγονται από τη θερμική αποσύνθεση της πρώτης ύλης, μειώνοντας έτσι την εξέλιξη των πτητικών ουσιών και παρεμποδίζοντας τη συρρίκνωση των σωματιδίων. Με αυτό τον τρόπο, η μετατροπή του πρόδρομου υλικού σε ενεργό άνθρακα είναι υψηλή και αφότου απομακρυνθεί το χημικό αντιδραστήριο μετά τη θερμική επεξεργασία, προκύπτει εκτεταμένο πορώδες (Philip & Girgis, 1996).

Τα πιο συνηθισμένα κατάλληλα αντιδραστήρια είναι το ZnCl_2 , και το H_3PO_4 τα οποία δρουν τόσο ως οξειδωτικά όσο και ως αφυδρογονωτικά μέσα. Έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης αλκαλικά υδροξείδια όπως το KOH και το NaOH ως ενεργοποιητικοί παράγοντες για την παρασκευή ενός ενεργού άνθρακα με μεγάλη ειδική επιφάνεια (Budinova et al., 2008). Το

ΚΟΗ αν και δεν συμπεριφέρεται ως μέσο αφυδρογόνωσης, έχει χρησιμοποιηθεί για την παραγωγή άνθρακα με πολύ υψηλή δραστηριότητα από διάφορα πρόδρομα υλικά (Holmes, 1991).

Η χημική ενεργοποίηση έχει πολλά πλεονεκτήματα σε σύγκριση με την φυσική ενεργοποίηση. Τα πλεονεκτήματα αυτά μπορούν να συνοψισθούν ως εξής:

- Η διαδικασία της ανθρακοποίησης μπορεί να πραγματοποιηθεί σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, με αποτέλεσμα να αναπτύσσεται μια καλύτερη δομή πορώδους, ενώ παράλληλα εξοικονομείται ενέργεια (Tsai et al., 1998; Lozano-Castelló et al., 2001; Ahmadpour & Do, 1996).
- Παρόλο που θα μπορούσε να αναπτυχθούν περιβαλλοντικές ανησυχίες λόγω της χρήσης χημικών, η ανάκτηση μέρους αυτών είναι εύκολη (Tsai et al., 1997).
- Συνήθως χρειάζεται μόνο ένα βήμα, συνεπώς η διαδικασία ολοκληρώνεται σε μικρότερο χρόνο (Budinova et al., 2008).
- Ως αποτέλεσμα της διαδικασίας της ανθρακοποίησης είναι η παραγωγή ενός προϊόντος με πολύ πλουσιότερη περιεκτικότητα σε άνθρακα, με πιο οργανωμένη δομή και με πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια, συνεπώς με πολύ υψηλότερη αποδοτικότητα (Budinova et al., 2008).
- Το προϊόν που παράγεται έχει πολύ μεγάλη ειδική επιφάνεια και πολύ καλά αναπτυγμένο μικροπορώδες, το οποίο μπορεί να είναι ελεγχόμενο και να παραμένει στενό, αν είναι επιθυμητό (Budinova et al., 2008).
- Η παραγωγή της πίσσας και άλλων παραπροϊόντων κατά την ενεργοποίηση είναι μειωμένη λόγω των ιδιοτήτων αφυδρογόνωσης των χημικών αντιδραστηρίων, όπως επίσης η περιεκτικότητα σε ανόργανες ουσίες, καθιστώντας τη διαδικασία πιο αποδοτική (Lozano-Castelló et al., 2001; Lillo- Ródenas et al., 2003). Παράλληλα έχει παρατηρηθεί ότι η υψηλή μετατροπή της πρώτης ύλης σε ενεργό άνθρακα μπορεί να οφείλεται στη μειωμένη παραγωγή της πίσσας (Tsai et al., 1998).

Έχουν αναφερθεί επίσης κάποια μειονεκτήματα της διαδικασίας της χημικής ενεργοποίησης, όπως η ανάγκη για σημαντικό στάδιο πλουσίματος λόγω των ενσωματωμένων υπολειμμάτων του παράγοντα ενεργοποίησης, τα οποία μπορεί να επηρεάσουν τις χημικές ιδιότητες του τελικού προϊόντος καθώς και τη διαβρωτικότητα της διαδικασίας ενεργοποίησης (Lillo-Ródenas et al., 2003; Lozano-Castelló et al., 2001).

3.4 Δομή του Άνθρακα

Οι βασικές φυσικές ιδιότητες του ενεργού άνθρακα αποτελούνται από την ειδική του επιφάνεια, το μέγεθος των σωματιδίων του, καθώς και από το πορώδες του, το οποίο

φαίνεται να είναι η βασικότερη φυσική ιδιότητα που χαρακτηρίζει τους ενεργούς άνθρακες (Menéndez & Martin, 2006). Από την άλλη, οι χημικές του ιδιότητες αφορούν τα διαθέσιμα ενεργά κέντρα προσρόφησης της επιφάνειάς του.

Η επιφάνεια του άνθρακα αποτελείται συνεπώς από τα εξής χαρακτηριστικά:

- μια πορώδη δομή η οποία καθορίζει την ικανότητα προσρόφησης του
- μια χημική δομή η οποία επηρεάζει την αλληλεπίδρασή του με πολικές και μη πολικές προσροφούμενες ουσίες
- ενεργά κέντρα υπό τη μορφή ακρών, ανακατατάξεων και ασυνεχειών τα οποία καθορίζουν τις χημικές αντιδράσεις με άλλα άτομα

Οι ενεργοί άνθρακες αποτελούνται από τυχέα διατεταγμένα αρωματικά φύλλα, διπλωμένα και στοιβαγμένα, τα οποία είναι εν μέρει καμπυλωμένα και σχηματίζουν ισχυρές σταυροειδείς συνδέσεις μεταξύ τους, διαμορφώνοντας ένα καλά αναπτυγμένο πορώδες. Τα φύλλα αυτά περιέχουν δομικές ατέλειες και ετεροάτομα. Οι αρωματικές περιοχές (ή κρυσταλλίτες) διαχωρίζονται από αποδιοργανωμένες δομές άνθρακα, οι οποίες επίσης συμβάλλουν στο πορώδες (Holmes, 1991), καθώς δημιουργούν μικροπόρους μεγέθους 0,34-0,35 nm, κατά την πλειοψηφία τους σχήματος σχισμής (Bansal & Goyal, 2005). Μπορεί επιπλέον να υπάρχουν μέσο και μακροπόροι, ανάλογα με το είδος του αρχικού υλικού (Boehm, 1994). Η ευρεία αυτή ποικιλία της κατανομής του μεγέθους των πόρων είναι σημαντική για τη διείσδυση ή την κινητικότητα των ιόντων στις μικροπορώδεις δομές (Lozano et al, 2003).

Αυτή η πορώδης δομή σχηματίζεται κατά την ανθρακοποίηση της πρώτης ύλης και διαμορφώνεται περισσότερο κατά τη διάρκεια της ενεργοποίησης, όταν τα κενά μεταξύ των κρυσταλλιτών καθαρίσουν από πίσσα και άλλα ανθρακούχα υλικά. Η διαδικασία της ενεργοποίησης συνεπώς, αυξάνει τον όγκο και τη διάμετρο των πόρων. Επίσης απομακρύνει τα αποδιοργανωμένα άτομα του άνθρακα, εκθέτωντας τους κρυσταλλίτες στη δράση του παράγοντα ενεργοποίησης και οδηγεί στην ανάπτυξη μιας μικροπορώδους δομής. Κατά την τελική φάση της αντίδρασης, διευρύνονται οι υπάρχοντες πόροι και σχηματίζονται επιπλέον μεγάλοι πόροι λόγω της εξάντλησης των τοιχωμάτων μεταξύ των γειτονικών πόρων. Αυτό έχει ως συνέπεια την αύξηση του μεσοπορώδους και του μακροπορώδους, με αποτέλεσμα τη μείωση του όγκου των μικροπόρων (Bansal & Goyal, 2005).

Έχει παρατηρηθεί ότι σε πολύ υψηλές θερμοκρασίες ενεργοποίησης που ξεπερνούν τους 700°C, και σε μεγάλους χρόνους εμποτισμού με τα χημικά αντιδραστήρια, η ειδική επιφάνεια μειώνεται. Είναι γνωστό ότι με την αύξηση της θερμοκρασίας το ποσοστό των μικροπόρων αυξάνεται και κατ' επέκταση αυξάνεται και η ειδική επιφάνεια. Όμως περαιτέρω αύξηση

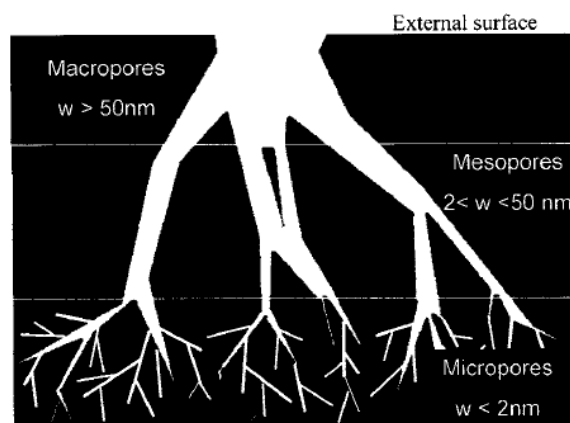
οδηγεί σε σχηματισμό μεσοπόρων και μείωση των μικροπόρων με αποτέλεσμα τη μείωση της ειδικής επιφάνειας. Σε αντίθεση με την ειδική επιφάνεια του μικροπορώδους, παρατηρήθηκε ότι ο όγκος των μικροπόρων αυξήθηκε με την αύξηση της θερμοκρασίας μέχρι και τους 800°C, ενώ ο συνολικός όγκος των πόρων μειώθηκε (Tsai et al., 1997, Tsai et al., 1998).

Η δομή του πορώδους του ενεργού άνθρακα αποτελείται από πόρους διαφορετικών μεγεθών οι οποίοι σύμφωνα με την IUPAC μπορούν να κατηγοριοποιηθούν σε τρεις ομάδες (Menéndez & Martin, 2006):

- Μικροπόροι (micropores) με πλάτος πόρων μικρότερο από 2 nm
- Μεσοπόροι (mesopores) με πλάτος πόρων από 2 μέχρι 50 nm
- Μακροπόροι (macropores) με πλάτος πόρων μεγαλύτερο από 50 nm

Κάθε μία από αυτές τις ομάδες πόρων εμφανίζει συγκεκριμένο ρόλο στη διαδικασία της προσρόφησης. Συγκεκριμένα οι μικροπόροι αποτελούνται από μεγάλη επιφάνεια και μικροπορώδη όγκο, με αποτέλεσμα να καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό την ικανότητα προσρόφησης ενός δεδομένου ενεργού άνθρακα, προϋποθέτοντας ότι οι διαστάσεις των προσροφούμενων μορίων είναι αρκετά μικρές για να μπορούν να εισέλθουν στους μικροπόρους. Από την άλλη πλευρά οι μακροπόροι επιτρέπουν στα μόρια να περνούν γρήγορα σε μικρότερους πόρους που βρίσκονται βαθύτερα στο εσωτερικό των σωματιδίων. Οι διακλαδώσεις των πόρων ξεκινούν από έναν μακροπόρο, από τον οποίο διακλαδίζονται οι μεσοπόροι, από τους οποίους διακλαδίζονται με τη σειρά τους οι μικροπόροι. (Σχήμα 3.5).

Η καταλληλότητα ενός ενεργού άνθρακα για κάποια εφαρμογή εξαρτάται από το ποσοστό των πόρων συγκεκριμένου μεγέθους. Γενικά, τα καλά αναπτυγμένα κλάσματα των μεσοπόρων και των μακροπόρων είναι απαραίτητα για την προσρόφηση διαλυτών από διαλύματα, ενώ οι μικροπόροι είναι προτιμότεροι για την προσρόφηση αερίων και ατμών (Menéndez & Martin, 2006).



Πηγή: Menéndez & Martin, 2006

Σχήμα 3.5. Σχηματική αναπαράσταση της δομής των πόρων ενός προσροφητικού άνθρακα

3.5 Επιφανειακή Χημεία Ενεργού Άνθρακα

Η γνώση της χημείας της επιφάνειας των ανθρακικών υλικών είναι πρωταρχικής σημασίας καθώς οι φυσικοχημικές ιδιότητες των ανθράκων επηρεάζονται έντονα από την παρουσία διάφορων χημικών ειδών στην επιφάνεια, ακόμα και σε μικρές ποσότητες, επηρεάζοντας κατ' επέκταση και τις επιθυμητές ιδιότητές τους για την κάθε προβλεπόμενη εφαρμογή. Εκτός αυτού, οι ιδιότητες αυτές αλλάζουν κατά την αποθήκευση των ανθράκων (Bandosz, 2006).

Δύο διακεκριμένες θέσεις μπορούν να παρατηρηθούν στα στρώματα γραφενίου: τα επίπεδα και οι άκρες των ατόμων άνθρακα. Το διαταραγμένο κλάσμα των ανθρακικών υλικών περιέχει ένα μεγάλο αριθμό ατελειών (π.χ. κενά στη δομή του άνθρακα, μη αρωματικούς δακτυλίους). Αυτές οι θέσεις μαζί με τις άκρες των στρωμάτων του άνθρακα ονομάζονται **ενεργές θέσεις**, συνδέονται με υψηλότερες πυκνότητες ελεύθερων ηλεκτρονίων και συνεπώς δείχνουν ισχυρή τάση να προσροφούν χημικά άλλα ετεροάτομα, όπως οξυγόνο, υδρογόνο, άζωτο, θείο κ.α., δημιουργώντας σταθερές επιφανειακές ενώσεις άνθρακα-οξυγόνου, άνθρακα-υδρογόνου, άνθρακα-αζώτου, άνθρακα-θείου και άνθρακα-αλογόνου, οι οποίες είναι γνωστές ως επιφανειακές ομάδες ή επιφανειακά σύμπλοκα (Bandosz, 2006; Bansal & Goyal, 2005). Οι άκρες των στρωμάτων γραφενίου έχουν υψηλότερη αντιδραστικότητα προς άλλα ετεροάτομα σε σχέση με αυτή των βασικών επιπέδων. Το διαταραγμένο κλάσμα ενός άνθρακα παρουσιάζει μεγαλύτερο λόγο ακριανών θέσεων προς τις θέσεις των επιπέδων, συνεπώς παρουσιάζει ενισχυμένη αντιδραστικότητα (Bandosz, 2006). Τα ετεροάτομα αυτά μπορούν να αναπτύξουν και συστήματα ετεροκυκλικών δακτυλίων στα στρώματα του άνθρακα. Όμως επειδή οι άκρες του υλικού αποτελούν την κύρια περιοχή προσρόφησης, η παρουσία αυτών των ενώσεων ή τα μοριακά είδη τροποποιούν τα χαρακτηριστικά και τις ιδιότητες της επιφάνειας του ενεργού άνθρακα (Bansal & Goyal, 2005).

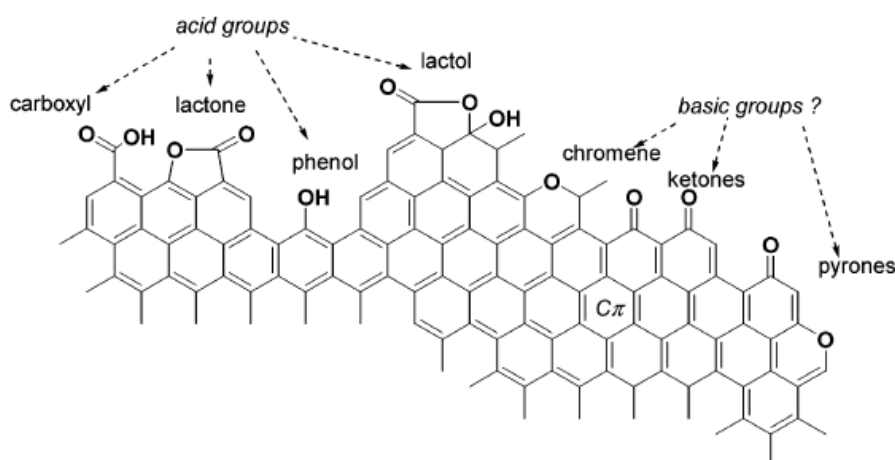
Η ακριβής αναλυτική περιγραφή των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων που υπάρχουν σε ένα δεδομένο ανθρακικό υλικό είναι ανέφικτη. Από την άλλη πλευρά, οι συνολικές ιδιότητες της επιφάνειας, όπως ο όξινος ή βασικός χαρακτήρας της ή το δυναμικό οξειδοαναγωγής, μπορούν στις περισσότερες περιπτώσεις να προσδιοριστούν πειραματικά. Συνεπώς είναι εφικτή η σύνδεση αυτών των ιδιοτήτων με τις επιφανειακές ομάδες οι οποίες είναι πιθανό να υπάρχουν σε ανθρακικά υλικά με σκοπό να προσδιοριστεί η προέλευση, η δομή και ο ρόλος τους στην οξειδοαναγωγική χημεία της επιφάνειας του άνθρακα (Fuente et al., 2003; Epstein et al., 1971).

3.5.1 Λειτουργικές ομάδες οξυγόνου

Οι δεσμοί που σχηματίζει το οξυγόνο στην επιφάνεια του άνθρακα έχουν διερευνηθεί εκτενώς, δεδομένου ότι το οξυγόνο είναι το επόμενο πιο συχνό στοιχείο που υπάρχει στην επιφάνεια των ανθρακικών υλικών, μετά τον άνθρακα (Fuente et al., 2003). Οι λειτουργικές ομάδες του οξυγόνου επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά της επιφάνειας, όπως η διαβρεξιμότητα, η πολικότητα και η οξύτητα, και τις φυσικο-χημικές ιδιότητες όπως η καταλυτική, χημική και ηλεκτροχημική δραστηριότητα των υλικών. Έχει βρεθεί πολλές φορές ότι το οξυγόνο είναι η πηγή με βάση την οποία καθίσταται ένα ανθρακούχο υλικό χρήσιμο ή αποτελεσματικό σε ορισμένες εφαρμογές. Για παράδειγμα, το οξυγόνο έχει σημαντική επίδραση στην ικανότητα προσρόφησης ανθράκων για ύδατα, πολικά αέρια και ατμούς και στην γήρανση του υλικού κατά την αποθήκευση (Bansal & Goyal, 2005). Επίσης η παρουσία των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων που περιέχουν οξυγόνο προκαλεί την αύξηση της υδροφιλικότητας του άνθρακα, ο οποίος είναι γενικά υδροφοβικής φύσης, αφού τα μόρια του νερού μπορούν να σχηματίσουν δεσμούς υδρογόνου με τα άτομα οξυγόνου της επιφάνειας του άνθρακα (Menéndez & Martin, 2006).

Η ικανότητα προσρόφησης ενεργών ανθράκων συχνά μειώνεται μετά από μακροχρόνια αποθήκευση σε συνθήκες υγρασίας, γεγονός που έχει αποδοθεί στην βαθμιαία οξειδωση της επιφάνειας του δείγματος (Stöhr et al., 1991; Menéndez et al., 1996a). Οι άνθρακες που εμφανίζουν βασικό χαρακτήρα, είναι πολύ πιο ανθεκτικοί σε αυτό το φαινόμενο απ' ό,τι αυτοί με όξινο χαρακτήρα (Menéndez et al., 1996a).

Τα άτομα οξυγόνου δημιουργούν δεσμούς με τα άτομα άνθρακα, σχηματίζοντας ένα ευρύ φάσμα οργανικών λειτουργικών ομάδων, όπως καρβοξυλικά οξέα, λακτόνες, λακτόλες, φαινόλες, κετόνες και εστέρες. Οι λειτουργικές ομάδες αυτές χωρίζονται σε δύο κατηγορίες, εκδηλώνοντας τον όξινο ή βασικό χαρακτήρα τους στο υδατικό διάλυμα (Σχήμα 3.6). Έχει



Πηγή: Fuente et al., 2003

Σχήμα 3.6. Οι λειτουργικές ομάδες στην επιφάνεια ενός ανθρακούχου υλικού

βρεθεί ότι η ανάπτυξη της όξινης ή της βασικής επιφάνειας του άνθρακα εξαρτάται από την προηγούμενη επεξεργασία του (Puri & Bansal, 1964). Συνήθως οι όξινες και οι βασικές επιφανειακές θέσεις συνυπάρχουν, όμως η συγκέντρωση των βασικών μειώνεται με την αύξηση του όξινων θέσεων (Boehm, 2002).

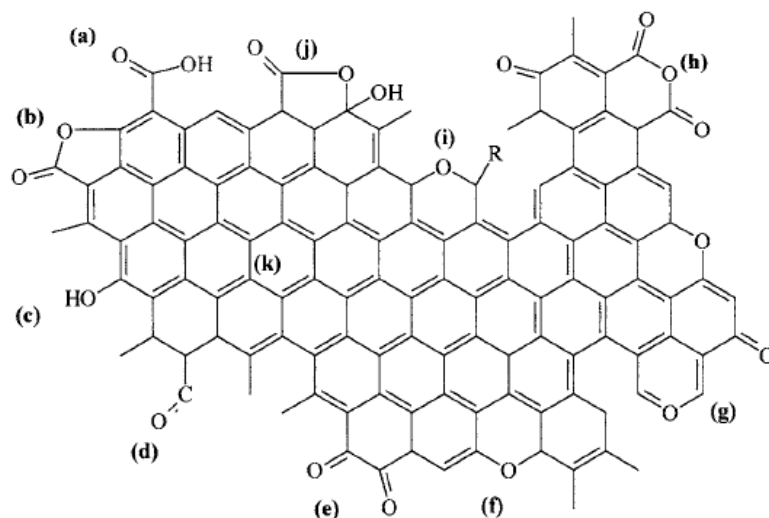
Η οξύτητα μιας λειτουργικής ομάδας εξαρτάται από το χημικό της περιβάλλον, όπως το μέγεθος και το σχήμα των πολυαρωματικών επιπέδων, την παρουσία και τη θέση άλλων υποκατάστατων καθώς και από τη φόρτιση των γειτονικών ομάδων. Ωστόσο, οι διαφορές στην οξύτητα μεταξύ των διάφορων τύπων των λειτουργικών ομάδων φαίνεται ότι είναι αρκετά μεγάλες ώστε να επιτρέπουν την αλλαγή του pH μέσω της απλής τιτλοδότησης (Boehm, 2002).

Ο τύπος των λειτουργικών ομάδων που δίνουν τον όξινο χαρακτήρα σε ένα ανθρακούχο υλικό είναι αδιαμφισβήτητος. Δεν ισχύει όμως το ίδιο και για τον τύπο των ομάδων που καθιστά μια επιφάνεια βασική, λόγω της πληθώρας των τύπων αυτών (δομές χρωμενίου, ομάδες δικετόνης ή πυρόνης και ομάδες τύπου πυρόνης). Υπάρχει διαφωνία των ερευνητών σχετικά με την ισχύ ως βάσεις των ομάδων αυτών και τη συμβολή τους στο συνολικό βασικό χαρακτήρα. Επιπλέον υπάρχουν κάποιες ενδείξεις ότι τα πρωτόνια μπορούν να προσροφηθούν στα βασικά επίπεδα λόγω της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης με το σύστημα ηλεκτρονίων τύπου π των δομών γραφενίου (Fuente et al., 2003). Οι Montes-Morin και οι συνεργάτες τους, συμπέραναν ότι η βασικότητα της πυκνότητας των π ηλεκτρονίων των βασικών επιπέδων του άνθρακα είναι αδύναμη και προτείνουν ότι η συνολική βασικότητα της επιφάνειας του άνθρακα οφείλεται κυρίως στη συμβολή των λειτουργικών ομάδων του οξυγόνου, και την ύπαρξη δομών τύπου πυρόνης στα άκρα των πολυαρωματικών στρωμάτων (Bandosz, 2006).

Στο Σχήμα 3.7 φαίνονται οι δομές των λειτουργικών ομάδων που μπορούν να βρίσκονται στα άκρα των στρωμάτων γραφενίου.

Οι λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο αποκτούνται μετά από την οξειδωση του άνθρακα. Έχουν αναγνωριστεί τρεις τύποι τέτοιων ομάδων, οι όξινες, οι βασικές και οι ουδέτερες (Bansal & Goyal, 2005). Ο Steenberg έδειξε ότι οι ενεργοί άνθρακες που προσροφούν οξέα προέρχονται από επεξεργασία στους 800-1000°C, ψύξη υπό αδρανή ατμόσφαιρα και έκθεση στο οξυγόνο σε θερμοκρασίες δωματίου, με αποτέλεσμα να σταθεροποιείται το οξυγόνο στην επιφάνεια του άνθρακα. Οι άνθρακες αυτοί ονομάζονται H-τύπου (High Temperature Activated), σχηματίζουν βασικές επιφάνειες οξειδίων, οι οποίες είναι υδροφοβικές, αυξάνουν το pH και έχουν την ικανότητα να προσροφούν οξέα. Αντιθέτως, οι άνθρακες που προσροφούν βάσεις προέρχονται από την έκθεσή τους στο οξυγόνο σε θερμοκρασίες γύρω στους 300°C ή με οξειδωση με διάλυμα που περιέχει

υπερθειικό ή άλλο ισχυρό οξειδωτικό σε θερμοκρασίες δωματίου (Erstein et al., 1971). Οι Kruyt και de Kadt παρατήρησαν την παρουσία καρβοξυλικών ομάδων στην επιφάνεια ενεργών ανθράκων μετά από επεξεργασία τους με αέρα ή οξυγόνο στους 400°C (Puri & Bansal, 1964). Οι άνθρακες αυτοί ονομάζονται L-τύπου (Low Temperature Activated), σχηματίζουν όξινες επιφάνειες οξειδίων, οι οποίες είναι υδροφιλικές, δίνουν χαμηλές τιμές pH και έχουν την ικανότητα να προσροφούν βάσεις (Erstein et al., 1971). Οι ουδέτερου φορτίου λειτουργικές ομάδες του οξυγόνου σχηματίζονται κατά τη χημική προσρόφηση του οξυγόνου σε ακόρεστες θέσεις τύπου αιθυλενίου, που βρίσκονται στην επιφάνεια του άνθρακα (Bansal & Goyal, 2005).



Πηγή: Bandosz, 2006

Σχήμα 3.7. Όξινες και βασικές λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο στην επιφάνεια του άνθρακα: (a) καρβοξυλικές ομάδες, (b) λακτόνη, (c) υδροξύλιο, (d) καρβονύλιο, (e) κινόννη, (f) αιθέρας, (g) πυρόνη, (h) καρβοξυλικός ανυδρίτης, (i) χρωμένιο, (j) λακτόλη, (k) πυκνότητα π ηλεκτρονίων στα βασικά επίπεδα άνθρακα

3.5.2 Λειτουργικές ομάδες αζώτου

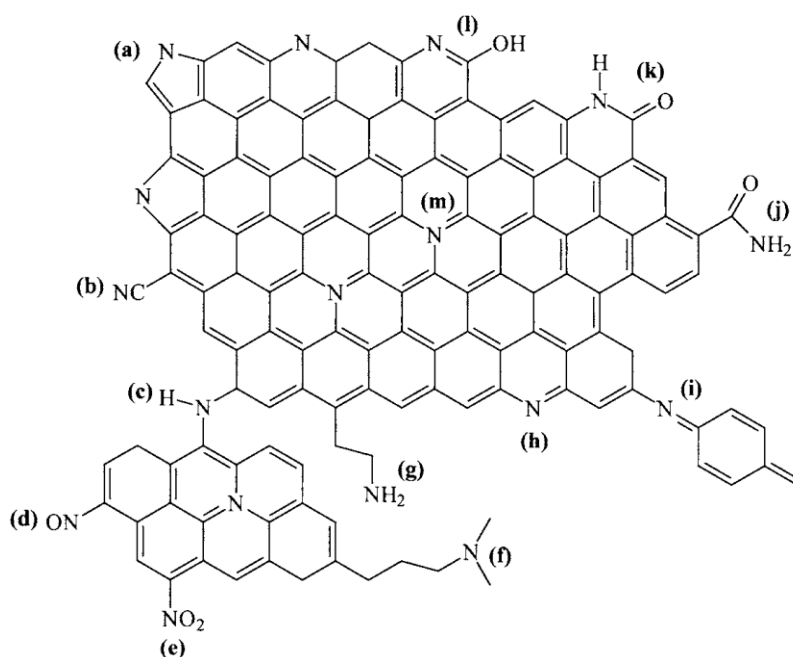
Σε αντίθεση με τις λειτουργικές ομάδες του οξυγόνου, οι οποίες σχηματίζονται αυθόρμητα κατά την επαφή των επιφανειών του άνθρακα με τον αέρα, η ποσότητα του αζώτου σε ανθρακούχα υλικά είναι αμελητέα και συνεπώς τα σύμπλοκα άνθρακα-αζώτου είναι ασήμαντα. Έτσι, οι λειτουργικές ομάδες του αζώτου συνήθως υπάρχουν στον άνθρακα ως συνέπεια της παρουσίας αζώτου στο πρόδρομο υλικό (π.χ. καρβαζόλιο, πολυμερή εμπλουτισμένα με άζωτο, ακριδίνη). Ωστόσο, υπάρχει δυνατότητα να εισαχθεί το άζωτο στη δομή του άνθρακα μετά την επεξεργασία του υλικού με αντιδραστήρια που περιέχουν άζωτο, όπως αμμωνία, ουρία, μελαμίνη, HCN (Bandosz, 2006).

Ο τύπος των λειτουργικών ομάδων του αζώτου που δημιουργούνται στην επιφάνεια του άνθρακα, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την μέθοδο που εφαρμόζεται. Μερικές από αυτές

τις λειτουργικές ομάδες δεν είναι θερμικά σταθερές και οι ιδιότητές τους διαφέρουν όταν εφαρμόζονται μέθοδοι σε χαμηλές ή υψηλές θερμοκρασίες (Bandosz, 2006).

Η φύση της χημείας των ανθράκων που περιέχουν άζωτο, δηλαδή ο συνολικός όξινος ή βασικός χαρακτήρας της επιφάνειας, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τις λειτουργικές ομάδες του αζώτου που δημιουργούνται. Συνήθως, η επεξεργασία με αντιδραστήρια αζώτου σε χαμηλές θερμοκρασίες, έχουν ως αποτέλεσμα στο σχηματισμό λακταμών, ιμιδίων και αμινών, οι οποίες εμφανίζουν ελαφρώς όξινη φύση (Bandosz, 2006). Για παράδειγμα η αμμωνία, εφαρμόζεται τυπικά στους 400-900°C και απομακρύνει τις λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο και μπορεί επίσης να δημιουργήσει βασικές ομάδες που περιέχουν άζωτο (π.χ. αμίνη) στην επιφάνεια του άνθρακα (Menéndez et al., 1996a).

Αντίθετα, η επεξεργασία σε υψηλές θερμοκρασίες οδηγεί στην αύξηση της τεταρτοταγούς δομής του αζώτου (άτομα αζώτου ενσωματωμένη στη γραφίτική στρώση σε υποκατάσταση ατόμων άνθρακα) και των δομών πυριδίνης και πυρρόλης οι οποίες έχουν βασικό χαρακτήρα. Αυτές οι δομές είναι υπεύθυνες για την αύξηση της πολικότητας της επιφάνειας του άνθρακα. Παρ' όλα αυτά, η συνολική βασική ή όξινη φύση του άνθρακα διέπεται από το βαθμό της ετερογένειας των επιφανειακών ομάδων που περιέχουν άζωτο οι οποίες δημιουργούνται στην επιφάνεια των ανθρακικών υλικών (Bandosz, 2006).



Πηγή: Bandosz, 2006

Σχήμα 3.8. Τύποι λειτουργικών ομάδων που περιέχουν άζωτο στα ανθρακούχα υλικά. (a) πυρρολο-ομάδα, (b) νιτρίλιο, (c) δευτεροταγής αμίνη, (d) νιτρο-ομάδα, (e) νιτροζο-ομάδα, (f) τριτοταγής αμίνη, (h) πυριδινο-ομάδα, (i) ιμίνη, (j) αμίδιο, (k) λακτάμη, (l) πυριδόνη, (m) τεταρτοταγής αμίνη

Το άζωτο επηρεάζει τις προσροφητικές ιδιότητες των ανθρακούχων υλικών. Έχει αναφερθεί ότι η παρουσία λειτουργικών ομάδων αζώτου στο ανθρακικό υλικό, ενισχύει την διαδικασία απομάκρυνσης H₂S και SO₂ από τους ενεργούς άνθρακες (Bandosz, 2006).

Τα ετεροάτομα του αζώτου και του θείου όταν εισέρχονται στη δομή του άνθρακα, δημιουργούν θετικά φορτισμένες θέσεις στις οποίες πραγματοποιείται μείωση του CO₂ και του O₂. Οι μικροί πόροι παίζουν επίσης σημαντικό ρόλο στην αύξηση της απόδοσης των ανθράκων ως ηλεκτροκαταλύτες της μείωσης του CO₂ και του O₂ καθώς παρέχουν ισχυρές δυνάμεις προσρόφησης. Η εμπλοκή της διαδικασίας προσρόφησης σε συνδυασμό με τις ισχυρές δυνατότητες προσρόφησης, επιδρούν θετικά στις διαδικασίες μεταφοράς ηλεκτρονίων. Υπάρχει επίσης μεγάλη πιθανότητα ότι οι μικροί πόροι βοηθάνε με τη διάσπαση των δεσμών, η οποία αποτελεί ένα ενδιάμεσο βήμα τόσο στη μείωση του O₂ όσο και στον μετασχηματισμό του CO σε υδρογονάνθρακες, οι οποίοι σχηματίζονται στους μικρούς πόρους με προσροφημένο CO και H₂, λόγω της υψηλής πίεσης (Bandosz, 2019).

Αξίζει να σημειωθεί ότι η επεξεργασία του ανθρακούχου υλικού με N₂ σε υψηλές θερμοκρασίες, απομακρύνει τις λειτουργικές ομάδες που περιέχουν οξυγόνο, δημιουργώντας έτσι μια βασική επιφάνεια. Όμως σε θερμοκρασία δωματίου επαναπροσροφάται γρήγορα το οξυγόνο, κι έτσι η επιφάνεια γίνεται ξανά όξινη. Συνεπώς δεν παράγονται βασικές και σταθερές επιφάνειες στους ενεργούς άνθρακες μετά την επεξεργασία τους με N₂. Σε αντίθεση, η επεξεργασία ανθρακούχου υλικού με H₂ σε υψηλές θερμοκρασίες, οδηγεί στην παραγωγή μιας βασικής επιφάνειας που διατηρεί τον χαρακτήρα της για μεγάλες χρονικές περιόδους (Menéndez et al., 1996a).

3.5.3 Δεσμοί Υδρογόνου – Άνθρακα

Το υδρογόνο υπάρχει σε όλες σχεδόν τις μορφές άνθρακα. Παρουσιάζεται ως μέρος των επιφανειακών λειτουργικών ομάδων (π.χ. καρβοξυλικά οξέα, φαινολικές ομάδες, αμίνες) και είναι επίσης άμεσα συνδεδεμένο με άτομα άνθρακα (Bandosz, 2006). Ο δεσμός υδρογόνου-άνθρακα είναι πιο σταθερός από το δεσμό οξυγόνου-άνθρακα, καθώς σπάει μόνο σε θερμοκρασίες κοντά στους 700°C. Η πλήρης εκρόφηση του υδρογόνου απαιτεί επεξεργασία του ανθρακούχου υλικού πάνω από τους 800°C (Bandosz, 2006).

Οι ενεργοί άνθρακες που επεξεργάζονται με H₂ σε υψηλές θερμοκρασίες (≥900°C) παρουσιάζονται ως βασικοί και διατηρούν το βασικό τους χαρακτήρα για μεγάλες χρονικές περιόδους. Αυτή η επεξεργασία απομακρύνει το οξυγόνο υπό τη μορφή CO ή CO₂, και έτσι απομακρύνονται οι όξινες λειτουργικές ομάδες από την επιφάνεια ενώ παράλληλα σταθεροποιούνται κάποιες ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του άνθρακα σχηματίζοντας σταθερούς δεσμούς C-H. Επιπλέον τα πιο αντιδραστικά άτομα άνθρακα, τα οποία μένουν στην επιφάνεια μετά την απομάκρυνση του οξυγόνου, ως οξειδία του άνθρακα,

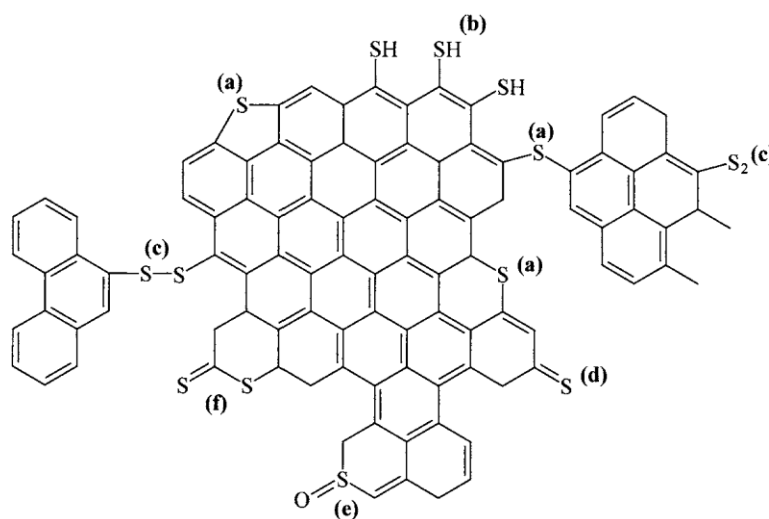
απομακρύνονται με τη σειρά τους από το υδρογόνο, αποκλείοντας έτσι την πιθανότητα επαναπροσρόφησης οξυγόνου και κατ' επέκταση την ανάκτηση της οξύτητας της επιφάνειας (Menéndez et al., 1996a; Menéndez et al., 1996b). Συνεπώς έχει καθιερωθεί η μέθοδος της χημικής προσρόφησης του H_2 για την ελαχιστοποίηση της χημικής προσρόφησης του O_2 και έτσι να διατηρηθεί ο υδροφοβικός χαρακτήρας της επιφάνειας (Menéndez et al., 1996a).

3.5.4 Άλλα ετεροάτομα

3.5.4.1 Θείο

Το θείο βρίσκεται φυσικά στα ανθρακικά υλικά σε πολλές μορφές (π.χ. στοιχειακό θείο, ανόργανα είδη και οργανικές ενώσεις θείου). Οι ενώσεις άνθρακα-θείου είναι ιδιαίτερες σταθερές. Ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες, οι ενώσεις του θείου δεν απομακρύνονται ολοκληρωτικά από το ανθρακικό υλικό (Bandosz, 2006).

Μια ποικιλία τεχνικών έχουν εφαρμοστεί για τη σταθεροποίηση του θείου στην επιφάνεια των προσροφητών, όπως η επεξεργασία με υδρόθειο (H_2S), διθειούχο άνθρακα (CS_2), θειούχο νάτριο (Na_2S), διοξείδιο του θείου SO_2 ή σκόνη θείου με σκοπό την αύξηση της ικανότητας προσρόφησης υδραργύρου των προσροφητών (Hadi et al., 2015). Στο σχήμα φαίνονται οι πιο πιθανές λειτουργικές ομάδες θείου στην επιφάνεια του άνθρακα.



Πηγή: Bandosz, 2006

Σχήμα 3.9. Οι επιφανειακές ενώσεις άνθρακα-θείου στην επιφάνεια του άνθρακα: (a) σουλφίδιο, (b) θειοφαινόλη, (c) δισουλφίδιο, (d) θειοκινόνη, (e) σουλφοξείδιο, (f) θειολακτόνη

Είναι γνωστό ότι το θείο είναι ένα στοιχείο που ευνοεί την προσρόφηση του υδραργύρου, λόγω του σχηματισμού ισχυρών δεσμών μεταξύ του μετάλλου και των συμπλόκων άνθρακα-θείου (Silva et al., 2010, Anoop & Anirudhan, 2002, Abdelouahab-Reddam et al., 2014). Έχει αναφερθεί σε πολλές μελέτες η θετική επίδραση του εμποτισμού του ενεργού άνθρακα με

θείο στην προσρόφηση τόσο των οργανικών όσο και των ανόργανων μορφών του υδραργύρου. Η αυξημένη ικανότητα προσρόφησης του ενεργού άνθρακα που περιέχει θείο, οφείλεται στην υψηλή συγγένεια του υδραργύρου με το θείο, το οποίο παράγει πιο ενεργές θέσεις στην επιφάνεια του ενεργού άνθρακα ώστε να γίνεται εκλεκτική προσρόφηση του υδραργύρου (Abdelouahab-Reddam et al., 2014). Με βάση την αρχή των σκληρών και μαλακών οξέων και βάσεων, ο υδράργυρος (μαλακό οξύ) προτιμά να ενωθεί με το θείο (μαλακιά βάση) σχηματίζοντας ομοιοπολικό δεσμό και μπορεί να ακινητοποιηθεί ισχυρά στον προσροφητή αν και ο ενεργός άνθρακας προσροφά τον υδράργυρο ασθενώς λόγω της φυσικής ρόφησης από τις μεγάλες περιοχές της επιφάνειάς του. (Wajima & Sugawara, 2011). Η ικανότητα προσρόφησης του ενεργού άνθρακα γίνεται όλο και μεγαλύτερη, αυξανόμενης της περιεκτικότητας σε θείο του ενεργού άνθρακα, μέχρι ένα συγκεκριμένο σημείο, πέρα από το οποίο η ικανότητα προσρόφησης μειώνεται λόγω της απώλειας ενεργών θέσεων στην επιφάνεια του προσροφητή (Yuan et al., 2004).

Έχει αποδειχθεί ότι η ειδική επιφάνεια των ενεργών ανθράκων μετά από την τροποποίησή τους με θείο, μειώνεται (Abdelouahab-Reddam et al., 2014, Yuan et al., 2004). Αυτό δείχνει ότι κατά τη διαδικασία του εμποτισμού, τα μόρια του παράγοντα εμποτισμού (π.χ. Na_2S) καταλαμβάνουν τις ενεργές επιφανειακές θέσεις του ενεργού άνθρακα με συνέπεια να μειώνεται η έκταση της επιφάνειας (Abdelouahab-Reddam et al., 2014). Επομένως θα ήταν πολύ πολύτιμη η ανάπτυξη μιας εναλλακτικής διαδικασίας εμποτισμού με θείο για την αύξηση της ικανότητας απομάκρυνσης Hg αυξάνοντας ταυτόχρονα την ειδική επιφάνεια και το περιεχόμενο των ενεργών ανθράκων σε θείο (Yuan et al., 2004).

Επίσης είναι διαπιστωμένο το γεγονός ότι η προσρόφηση από άνθρακες εμποτισμένους με θείο είναι αποδοτική σε ένα εύρος pH, μεταξύ 4-9, ενώ μεταξύ 6-8 για τους άνθρακες που δεν περιέχουν θείο (Anoop & Anirudhan, 2002). Έχει παρατηρηθεί επίσης ότι η επεξεργασία των ενεργών ανθράκων μικρο-μεσοπορώδους δομής με Na_2S , οδηγεί στην αύξηση του ποσού των λειτουργικών ομάδων του οξυγόνου (Abdelouahab-Reddam et al., 2014).

3.5.4.2 Αλογόνα

Η επεξεργασία των ανθρακικών υλικών με ατμούς αλογόνων ή υδατικά διαλύματα αλογόνων έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία σταθερών συμπλόκων άνθρακα-αλογόνου. Η ποσότητα του αλογόνου που σταθεροποιείται στη μάζα του άνθρακα ποικίλει ανάλογα με τη φύση του άνθρακα και τη θερμοκρασία επεξεργασίας. Η αντιδραστικότητα του αλογόνου προς τον άνθρακα και η σταθερότητα του συμπλόκου άνθρακα-αλογόνου μειώνεται με τη σειρά χλώριο>βρώμιο>ιώδιο (Bandos, 2006).

Έχει διαπιστωθεί η ικανότητα του χλωρίου και του ιωδίου να αντιδρούν με τις υδραργυρικές ενώσεις στην επιφάνεια του άνθρακα και επομένως μπορούν να συμβάλουν στη μείωση της

παγκόσμιας εκπομπής υδραργύρου. Η αποτελεσματικότητα του εμποτισμένου ενεργού άνθρακα με χλώριο και ιώδιο έχει βρεθεί ότι είναι συγκρίσιμη με υλικά εμποτισμένα με θείο, με το πλεονέκτημα του ότι είναι σχετικά πιο φτηνά υλικά και εύκολο να επεξεργαστούν με νερό (Bandosz, 2006).

Το χλώριο μπορεί να προσροφηθεί χημικά στις ενεργές θέσεις της επιφάνειας του άνθρακα σχηματίζοντας ομοιοπολικό δεσμό (Verma & Walker, 1992), αναστέλλοντας έτσι την αντιδραστικότητα του άνθρακα (McKee & Spiro, 1985). Οι δεσμοί C-Cl εμφανίζουν μεγάλη σταθερότητα και η εκρόφηση αυτών των ομάδων πραγματοποιείται μόνο σε θερμοκρασίες πάνω από 1200°C (Verma & Walker, 1992). Έχει επίσης παρατηρηθεί ότι ανθρακούχο υλικό το οποίο έχει εμποτιστεί με χλώριο, μετά από επεξεργασία του κάτω από τους 180°C και εκχύλισή με νερό ή μεθανόλη, δεν χάνει τη λειτουργικότητά του κατά τη διάρκεια της αποθήκευσης σε συνθήκες σχετικής υγρασίας 80% στους 45°C για περίπου ένα μήνα (Hall & Holmes, 1993).

3.5.4.3 Βόριο

Έχει διεξαχθεί εκτεταμένη έρευνα για τον εμπλουτισμό του άνθρακα με βόριο. Αυτό οφείλεται στην ικανότητα της προσαρμογής των δομικών και ηλεκτρονικών ιδιοτήτων των ανθρακικών υλικών που προκύπτουν στην επιθυμητή χρήση τους. Η παρουσία ατόμων βορίου στη δομή του άνθρακα μπορεί να επιταχύνει την γραφίτικοποίηση και να καταστείλει την οξειδωση των ανθρακικών υλικών. Επιπλέον, οι ηλεκτρομαγνητικές ιδιότητες του γραφίτη επηρεάζονται έντονα ακόμα από μια μικρή ποσότητα βορίου (Bandosz, 2006).

Σχετικά με τις επιδράσεις των ενώσεων βορίου στην κινητική οξειδωσης του άνθρακα έχουν περιγραφεί καταλυτικές αλλά και ανασταλτικές επιδράσεις. Για παράδειγμα, οι Thomas και Roscoe έχουν αναφέρει ότι το οξείδιο του βορίου (B_2O_3) που κατατέθηκε στον γραφίτη ανέστειλε την αεριοποίηση του άνθρακα σε περιβάλλον ξηρού οξυγόνου και θερμοκρασίες περίπου 800°C, αλλά συμπεριφέρθηκε ως καταλύτης σε περιβάλλον υγρού οξυγόνου. Από την άλλη, οι Allardice και Walker ανέφεραν ότι ο εμποτισμένος γραφίτης με βόριο εμφάνισε χαμηλότερους ρυθμούς οξειδωσης σε σύγκριση με τον καθαρό γραφίτη, τόσο σε παρουσία ξηρού όσο και σε υγρού οξυγόνου σε θερμοκρασίες μεταξύ 600-650°C. Ο McKee και οι συνεργάτες του έδειξαν ότι ο εμποτισμός πούδρας γραφίτη με ένα υδατικό διάλυμα οξειδίου του βορίου, μείωσε σημαντικά την αντιδραστικότητα του γραφίτη με το οξυγόνο σε συνθήκες ξηρού αέρα και υψηλών θερμοκρασιών (600-900°C) (McKee et al., 1984).

3.6 Πρώτες Ύλες για τη Δημιουργία Ενεργού Άνθρακα

Οι εφαρμογές του εμπορικού ενεργού άνθρακα είναι περιορισμένες λόγω του υψηλού κόστους. Ως εκ τούτου η σύνθεση φθηνότερων προϊόντων ενεργού άνθρακα έχει αποκτήσει μεγάλο ερευνητικό ενδιαφέρον. Καθώς ο ενεργός άνθρακας είναι ένα μη γραφικό ανθρακικό υλικό, θεωρητικά σχεδόν όλα τα στερεά ανθρακούχα υλικά μπορούν να μετατραπούν σε ενεργό άνθρακα. Υπάρχει συνεπώς πληθώρα πιθανών πρώτων υλών όπως το ξύλο, η λιγνοκυτταρική βιομάζα, η τύρφη, ο λιγνίτης και το κάρβουνο τα οποία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την παραγωγή ενεργού άνθρακα. Οι ιδιότητες του παραγόμενου προϊόντος εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από το είδος της πρώτης ύλης, επιπλέον της διαδικασίας ενεργοποίησής του, και κατά συνέπεια υπάρχει περιορισμός στην επιλογή του ανάλογα με την εφαρμογή για την οποία προορίζεται. Η επιλογή των κατάλληλων πρώτων υλών οι οποίες μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη δημιουργία ενεργού άνθρακα, βασίζεται στα ακόλουθα κριτήρια (Menéndez & Martin, 2006):

- Δυνατότητα παραγωγής ενεργού άνθρακα με καλές προσροφητικές ιδιότητες, υψηλή πυκνότητα και σκληρότητα.
- Χαμηλή ανόργανη ύλη (π.χ. τέφρα). Η ικανότητα προσρόφησης μετράται ανά μονάδα μάζας, και δεδομένου ότι τα ανόργανα υλικά είναι μη πορώδη, η παρουσία τους μειώνει την ικανότητα αυτή, λόγω της συμβολής τους στο βάρος του υλικού (Menéndez & Martin, 2006; Muñoz et al., 1992).
- Διαθεσιμότητα, αποδοτικότητα και κόστος. Η τιμή της πρώτης ύλης επηρεάζει το τελικό κόστος, επομένως η υψηλή διαθεσιμότητα είναι σημαντική για τη διασφάλιση σταθερών τιμών. Θα πρέπει επίσης να ληφθεί υπόψη ότι κατά τη διαδικασία της ενεργοποίησης υπάρχει μια σημαντική απώλεια μάζας, συνεπώς όσο χαμηλότερη είναι η απόδοση του προϊόντος αλλά και όσο δυσκολότερη είναι η κατεργασία του, τόσο υψηλότερο είναι το κόστος.

3.6.1 Προσροφητικά υλικά χαμηλού κόστους

Οι προσροφητές μπορούν να χαρακτηριστούν ως χαμηλού κόστους υλικά αν απαιτούν μικρή επεξεργασία, είναι άφθονα στη φύση ή αποτελούν υποπροϊόν ή απόβλητο από κάποια βιομηχανία (Kadirvelu et al., 2001, Bailey et al., 1999). Έρευνες έχουν πραγματοποιηθεί για την παραγωγή ενεργών ανθράκων από διάφορα υλικά χαμηλού κόστους ή γεωργικά υποπροϊόντα όπως πάστες αποβλήτων ελιάς (Bacsaoui et al., 2001), μούστο σταφυλιών (Deiana et al., 2004), απόβλητα αντιβιοτικών (Budinova et al., 2008), απόβλητα sago (Kadirvelu et al., 2004), κέλυφος αμυγδάλων (Zabih et al., 2009), κέλυφος πεκάν, πριονίδι ξύλου (Komnitsas & Zaharaki, 2014) και από το στερεό απόβλητο των ινών φλοιού καρύδας

(coir pith) (Namasivayam & Sangeetha, 2006) ή των πράσινων κελυφών καρύδας (Sousa et al., 2010).

- Οι πάστες αποβλήτων ελιάς αποτελούν μια καλή πρώτη ύλη για την παραγωγή ενεργών ανθράκων οι οποίοι έχουν κατάλληλη δομή για χρήση στην επεξεργασία του νερού. Συγκεκριμένα εμφανίζουν πολύ καλή ικανότητα προσρόφησης και μεγάλη επιφάνεια (Βαζαοϋ et al., 2001).
- Η επεξεργασία ξύλου ευκαλύπτου με συμπυκνωμένο μούστο σταφυλιών, έχει ερευνηθεί για την παραγωγή πλίνθων (briquettes) ενεργού άνθρακα. Ο συμπυκνωμένος μούστος σταφυλιών αποδείχτηκε καλό συνδετικό υλικό για την παρασκευή των πλίνθων λόγω των ικανοποιητικών χαρακτηριστικών της επιφάνειας και της μηχανικής ισχύος που επιτυγχάνονται (Deiana et al., 2004).
- Οι Kadivelu et al. (2004), ερεύνησαν την ικανότητα προσρόφησης υδραργύρου (II) του ενεργού άνθρακα με πρώτη ύλη το βιομηχανικό απόβλητο sago, σε διάφορες συνθήκες χρόνου ανάδευσης, συγκέντρωσης του μετάλλου, δόση του προσροφητή, μέγεθος των σωματιδίων και τιμές του pH. Ως παράγοντας ενεργοποίησης χρησιμοποιήθηκε το H_2SO_4 και το $(NH_4)_2S_2O_8$. Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης βρέθηκε ίση με 55,6 mg/g σε pH ίσο με 5,0 και εύρος μεγέθους σωματιδίων μεταξύ 125-250 μm .
- Σύμφωνα με τους Budinova et al. (2008), η χημική ενεργοποίηση των αποβλήτων αντιβιοτικών έχει οδηγήσει στην παραγωγή ενός προϊόντος με υψηλή ειδική επιφάνεια, μικροπορώδη δομή και με την ικανότητα να απομακρύνει Hg(II) από υδατικά διαλύματα (Budinova et al., 2008). Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το K_2CO_3 ως παράγοντας ενεργοποίησης και η ικανότητα προσρόφησης του προϊόντος ελέγχθηκε σε διάφορες συνθήκες χρόνου (5, 10, 20, 30, 40, 60 min) ανάδευσης, τιμής του pH και συγκέντρωση του μετάλλου (10-40 mg/L) σε πείραμα διαλείπουσας λειτουργίας (batch). Η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του άνθρακα βρέθηκε ίση με 129 mg/g σε pH 5,5 και συγκέντρωση άνθρακα ίση με 10 mg/50 ml.
- Τα βιοεξανθρακώματα που παράχθηκαν από κελύφη πεκάν και πριονίδι ξύλου μετά την πυρόλυση στους 350°C για 1 ώρα, είναι αποτελεσματικά στην απομάκρυνση μολύβδου και χαλκού από διαλύματα. Συγκεκριμένα ο μολύβδος προσροφήθηκε σε μεγαλύτερο βαθμό και στα δύο προσροφητικά υλικά, σε σύγκριση με τον χαλκό. Τα χαρακτηριστικά των προϊόντων της πυρόλυσης ελέγχθηκαν σε ένα εύρος θερμοκρασίας μεταξύ 250-550°C και διαπιστώθηκε η σημαντική επίδραση της θερμοκρασίας, καθώς η αύξησή της κυρίως πάνω από τους 350°C οδήγησε σε μειωμένη παραγωγή προϊόντος (Komnitsas & Zaharaki, 2014).

- Οι Namasivayam και Sangeetha (2006) συμπέραναν ότι οι ενεργοί άνθρακες που προέρχονται από την επεξεργασία των ινών του φλοιού καρύδας με $ZnCl_2$ (χημική ενεργοποίηση), είναι ικανοποιητικοί προσροφητές για την απομάκρυνση ανόργανων ανιόντων, βαρέων μετάλλων, οργανικών και βαφών από το νερό. Συγκεκριμένα, όσον αφορά τα ανόργανα ανιόντα, με τη χρήση αυτού του προσροφητή επιτεύχθηκε ποσοστό απομάκρυνσης πάνω από 90% νιτρικών, φωσφορικών, θειοκυανικών, μολυβδαινικών, βαναδίου, υδραργύρου και εξασθενούς χρωμίου, με αρχική συγκέντρωσή τους ίση με 20 mg/L, σε πείραμα διαλείπουσας λειτουργίας (batch) με θερμοκρασία 35°C, 200 rpm για 3 ώρες. Τα αποτελέσματα αυτά συγκρίθηκαν με τη χρήση του ενεργού άνθρακα στις ίδιες συνθήκες, όμως χωρίς την ενεργοποίησή του με $ZnCl_2$. Σε αυτή την περίπτωση, με εξαίρεση την απομάκρυνση του υδραργύρου και του χρωμίου η οποία ήταν 80 και 18% αντίστοιχα, το ποσοστό απομάκρυνσης όλων των υπολοίπων ιόντων ήταν αμελητέο.
- Ο Sousa και οι συνεργάτες του (2010), μελέτησαν την προσροφητικότητα των πράσινων κελυφών καρύδας για την απομάκρυνση τοξικών ιόντων μετάλλων από υγρά απόβλητα με πειράματα στήλων. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι ρυθμός ροής ίσος με 2 mL/min και ύψος της στήλης 10 cm είναι ο πιο εφικτός συνδυασμός. Οι καμπύλες διέλευσης για πολλαπλά στοιχεία έδωσαν την εξής κατάταξη της ικανότητας προσρόφησης: $Cu^{+2} > Pb^{+2} > Cd^{+2} > Zn^{+2} > Ni^{+2}$. Ως παράγοντας ενεργοποίησης της πρώτης ύλης χρησιμοποιήθηκε το NaOH. Προετοιμάστηκαν διαλύματα που περιείχαν το κάθε μέταλλο ξεχωριστά, αλλά και όλα τα μέταλλα μαζί. Το ποσοστό κορεσμού για την πρώτη περίπτωση έφτασε σχεδόν το 70% με προσρόφηση του νικελίου, ενώ στη δεύτερη περίπτωση έφτασε το 71% με προσρόφηση του μολύβδου. Πραγματοποιήθηκε επίσης σύγκριση της ικανότητας προσρόφησης στα πειράματα διαλείπουσας λειτουργίας και στήλης, σε pH ίσο με 5,0 και θερμοκρασία δωματίου. Και στους δύο τύπους διαλυμάτων, τα πειράματα στήλης έδειξαν μεγαλύτερη ικανότητα προσρόφησης για όλα τα μέταλλα.

3.6.2 Χρήση κελυφών φιστικιού ως πρώτη ύλη

Η φιστικιά, *Pistacia vera*, είναι ευρέως εξαπλωμένη στη Μέση Ανατολή και στις Μεσογειακές χώρες, μεταξύ αυτών και στην Ελλάδα. Είναι φυλλοβόλο και δίοικο είδος, με χωριστά αρσενικά και θηλυκά φυτά. Οι καρποί της φιστικιάς καλύπτονται από οργανικά εξωκάρπια και ενδοκάρπια τα οποία σχίζονται κατά την ωρίμανση. Και τα δύο αυτά ρεύματα αποβλήτων φιστικιών αντιπροσωπεύουν το 75% της συγκομιδής και στην Ελλάδα διατίθενται 7000 τόνοι κάθε χρόνο τα οποία καίγονται ή απορρίπτονται χωρίς καμία επεξεργασία, αποτελώντας δυνητικό περιβαλλοντικό κίνδυνο. Συνεπώς, υπάρχει μεγάλη ανάγκη ανάπτυξης

εναλλακτικών και φιλικών προς το περιβάλλον πρακτικών διαχείρισης των αποβλήτων φιστικιών (Bartzas et al., 2015).

Για το σκοπό αυτό, η λιπασματοποίηση για την παραγωγή κόμποστ καθώς και η παραγωγή βιοεξανθράκωματος, έχουν αποκτήσει ιδιαίτερη προσοχή, καθώς μπορούν να βελτιώσουν την ποιότητα και την παραγωγικότητα του εδάφους, να απομονώσουν τον άνθρακα στο έδαφος καθώς και να περιορίσουν τις εκπομπές των αερίων του θερμοκηπίου (Bartzas et al., 2015). Το βιοεξανθράκωμα, το οποίο είναι ένα πλούσιο σε άνθρακα προϊόν με πορώδη δομή που μπορεί εύκολα να παραχθεί μέσω ανθρακοποίησης της βιομάζας, από γεωργικά απόβλητα και υπολείμματα. Μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως βελτιωτικό εδάφους, με σκοπό τη βελτίωση της ποιότητάς του και να μειωθεί η διάβρωση εδαφών σε περιοχές που κινδυνεύουν από ερημοποίηση αλλά και ως προσροφητικό υλικό για τον καθαρισμό των λυμάτων που περιέχουν βαρέα μέταλλα και τη διαχείριση των βιομηχανικών αποβλήτων (Komnitsas, 2015). Είναι συνεπώς ένα υλικό με πολλές εφαρμογές που μπορούν να πραγματοποιηθούν ώστε να κλείσει ο κύκλος ζωής του φιστικιού.

Μελέτη που πραγματοποιήθηκε από τους Κομνίτσας et al. (2015), για τη διερεύνηση της ικανότητας προσρόφησης του μολύβδου και του χαλκού από το βιοεξανθράκωμα, ως προϊόν της πυρόλυσης του φλοιού των φιστικιών, έδειξε ότι ο μόλυβδος προσροφήθηκε πιο αποτελεσματικά από το χαλκό, ενώ το υψηλότερο ποσοστό προσρόφησης (σχεδόν 100%) και για τα δύο βαρέα μέταλλα, επιτεύχθηκε για ποσότητα βιοεξανθράκωματος ίση με 10 g/L το οποίο παράχθηκε από πυρόλυση στους 550°C, όταν η αρχική συγκέντρωση των μετάλλων στο διάλυμα ήταν 15 mg/L. Οι φλοιοί των φιστικιών προμηθεύτηκαν από το νησί της Αίγινας και υποβλήθηκαν σε αργή πυρόλυση σε θερμοκρασίες εύρους 250-650°C για 1 ώρα. Η ικανότητα προσρόφησης ελέγχθηκε για τους φλοιούς και το εξανθράκωμα από τους 300°C και τους 550°C, σε συνθήκες διαλείπουσας λειτουργίας (batch).

Κεφάλαιο 4 – Υλικά και Μέθοδοι

4.1 Παρασκευή Ενεργού Άνθρακα

4.1.1 Υλικά

Για την παραγωγή του ενεργού άνθρακα το υλικό που χρησιμοποιήθηκε ήταν κελύφη φιστικιών Αιγίνης. Αρχικά πραγματοποιήθηκε κατάτμηση του υλικού σε συσκευή λειοτριβήσης (Σχήμα 4.1) του Εργαστηρίου Εμπλουτισμού, και ακολούθησε η κοσκίνιση του προϊόντος, ώστε να ληφθεί το επιθυμητό κλάσμα που χρησιμοποιήθηκε για την εκτέλεση των δοκιμών προσρόφησης.



Σχήμα 4.1. Συσκευή και προϊόν λειοτριβήσης

Το κλάσμα αυτό αποτελείται από σωματίδια μεγέθους 0.8-1.0 mm. Συνήθως σε εγκαταστάσεις επεξεργασίας υδατικών διαλυμάτων χρησιμοποιούνται σωματίδια ενεργού άνθρακα μεγέθους 0.42-1.7 mm, καθώς αυτά παρουσιάζουν τον βέλτιστο συνδυασμό ως προς την προσφερόμενη επιφάνεια προσρόφησης και τα χαρακτηριστικά ροής (Raposo et al., 2009). Εμείς επιλέξαμε ένα στενότερο εύρος μεγέθους εντός αυτού του μεγαλύτερου εύρους, προκειμένου τα σωματίδια να έχουν σχεδόν ομοιογενές μέγεθος, λόγω του

γεγονότος ότι ένα μεγάλο εύρος κατανομής μεγέθους σωματιδίων περιπλέκει την ερμηνεία των κινητικών πειραμάτων.



Σχήμα 4.2. Συσκευή κοσκίνισης (αριστερά), Προϊόν κοσκίνισης (μέση), Επιθυμητό κλάσμα (δεξιά)

4.1.2 Ενεργοποίηση του άνθρακα

Το επιθυμητό κλάσμα της προηγούμενης διαδικασίας υποβλήθηκε σε χημική ενεργοποίηση χρησιμοποιώντας χλωριούχο ψευδάργυρο ($ZnCl_2$) ως παράγοντα ενεργοποίησης, με λόγο διαβροχής (Impregnation Ratio, IR) $IR=1.5$. Ο λόγος αυτός αναφέρεται στην κατά βάρος αναλογία του χλωριούχου ψευδαργύρου προς το υλικό.

Για την παρασκευή του $IR=1,5$ έγινε ανάμειξη 50 g υλικού με 75 g $ZnCl_2$ σε 250 mL απιονισμένου νερού. Στη συνέχεια τοποθετήθηκε το εναιώρημα σε συσκευή ανάδευσης (Σχήμα 4.3) με σταθερή θερμοκρασία στους $60^\circ C$ για χρονικό διάστημα τριών ωρών. Έπειτα πραγματοποιήθηκε διήθηση κενού για τον διαχωρισμό των στερεών σωματιδίων από το διάλυμα, χρησιμοποιώντας φίλτρο Whatman 113V με μέγεθος πόρων 30 μm , και ξήρανση στους $110^\circ C$ για 24 ώρες.

Ακολούθησε η διαδικασία της ενεργοποίησης με την τοποθέτηση του προϊόντος σε φούρνο στους $750^\circ C$ παρουσία αερίου αζώτου (N_2) για 2-3 ώρες. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε επεξεργασία του ενεργού υλικού με HCl συγκέντρωσης 1.0 M, ώστε να απομακρυνθούν τα υπολείμματα του $ZnCl_2$, και έκπλυση με ζεστό απιονισμένο νερό ($40-50^\circ C$). Τέλος, πριν τη χρήση έγινε ξανά ξήρανση στους $110^\circ C$ για 24 ώρες.



Σχήμα 4.3. Συσκευή ανάδευσης



Σχήμα 4.4. Διήθηση ενεργού άνθρακα τροποποιημένου με θείο

4.1.3 Τροποποίηση με θείο του ενεργού άνθρακα

Το προϊόν της ενεργοποίησης υποβλήθηκε σε περαιτέρω επεξεργασία με διάλυμα θειούχου νατρίου (Na_2S). Συγκεκριμένα, αναμίχθηκαν 7.5 g GAC με 7.5 g Na_2S με απιονισμένο νερό σε κωνική φιάλη των 200 mL. Στη συνέχεια το διάλυμα τοποθετήθηκε σε συσκευή ανάδευσης στις 200 στροφές για 24 ώρες σε θερμοκρασία δωματίου. Έπειτα ακολούθησε διήθηση (Σχήμα 4.4) και ξήρανση του υλικού και στην συνέχεια μεταφορά του στον φούρνο σε θερμοκρασία 700°C για 2 ώρες παρουσία αέριου αζώτου.

4.2 Χαρακτηρισμός των Προϊόντων Ενεργού Άνθρακα

4.2.1 Χημική σύσταση

Ο προσδιορισμός των συγκεντρώσεων των στοιχείων C, H, N και S στην πρώτη ύλη καθώς και στα προϊόντα του ενεργού άνθρακα, πραγματοποιήθηκε από το αναλυτικό εργαστήριο της Γενικής Μεταλλευτικής και Μεταλλουργικής Ανώνυμης Εταιρείας «ΛΑΡΚΟ», χρησιμοποιώντας αναλυτή CHNS.

4.2.2 Μορφολογία των κόκκων

Η μορφολογία των κόκκων μελετήθηκε χρησιμοποιώντας το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σαρώσεως (Scanning Electron Microscopy - SEM) JEOL6380LV, εξοπλισμένο με αναλυτή EDS.

4.2.3 Όξινες και βασικές λειτουργικές ομάδες

Ο προσδιορισμός των όξινων και βασικών ενεργών ομάδων πραγματοποιήθηκε με τη διαδικασία τιτλοδότησης Boehm (1966).

Ο προσδιορισμός των όξινων ομάδων με τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται σε δύο βασικά στάδια. Αρχικά ο άνθρακας υποβάλλεται σε κατεργασία με αντίδραση με βάση. Οι πιο όξινες οξυγονούχες ομάδες στην επιφάνεια του άνθρακα εξουδετερώνουν τη βάση. Το δεύτερο στάδιο περιλαμβάνει την ποσοτικοποίηση της μη καταναλισκόμενης ποσότητας της βάσης με μία απλή οξεοβασική τιτλοδότηση. Συνεπώς, η τιτλοδότηση Boehm μπορεί να θεωρηθεί ως αντίστροφη τιτλοδότηση ομάδων οξυγόνου με όξινη συμπεριφορά στην επιφάνεια του άνθρακα.

Για την εκτέλεση της διαδικασίας αναμιγνύεται 0.1 g ενεργού άνθρακα με 50 mL διαλύματος NaOH 0.1 M. Το μίγμα υποβάλλεται σε ανάδευση στις 200 στροφές για 24 ώρες, σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια διηθείται και παραλαμβάνονται 10 mL από το διήθημα στα οποία προστίθεται δείκτης φαινολοφθαλεΐνης και τιτλοδοτούνται με HCl 0.1 M.

Για τον προσδιορισμό των βασικών ομάδων εφαρμόζεται ακριβώς η ίδια διαδικασία, με τη διαφορά ότι το δείγμα του ενεργού άνθρακα αναμιγνύεται αρχικά με HCl και στη συνέχεια η τιτλοδότηση της περίσσειας των υδρογονοκατιόντων γίνεται με NaOH.

Η παρασκευή των διαλυμάτων NaOH από pellets και HCl από το πυκνό υδροχλωρικό οξύ έχει σαν αποτέλεσμα να είναι πολύ ακριβή στη σύστασή τους. Όμως τα διαλύματα NaOH έχουν την τάση να απορροφούν CO₂ από την ατμόσφαιρα, με αποτέλεσμα να μεταβάλλεται σχετικά εύκολα η σύστασή τους. Για την αποφυγή τέτοιων αστοχιών, στη μέθοδο Boehm προβλέπεται ο προσδιορισμός της ακριβούς μοριακότητας του διαλύματος NaOH μέσω τιτλοδότησης με οξαλικό οξύ, το οποίο είναι σταθερό, και στη συνέχεια γίνεται ο προσδιορισμός της μοριακότητας του διαλύματος HCl με το NaOH, με γνωστή πλέον την ακριβή συγκέντρωσή του.

Όλες οι μετρήσεις πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν και τα διαλύματα παρασκευάζονταν την ίδια ημέρα που πραγματοποιούνταν οι μετρήσεις.

4.2.4 Φαινόμενη πυκνότητα ή πυκνότητα κλίνης (bulk or bed density)

Κατά την λειτουργία μιας στήλης ενεργού άνθρακα ένα σημαντικό μέγεθος είναι η φαινόμενη πυκνότητα ή πυκνότητα κλίνης (bulk or bed density), ρ_b , του υλικού. Το μέγεθος αυτό αντιστοιχεί στην μάζα του ενεργού άνθρακα που καταλαμβάνει ένα συγκεκριμένο όγκο μέσα στη στήλη. Μπορεί να προσδιοριστεί με απλό σχετικά τρόπο, χρησιμοποιώντας βαθμονομημένη κυλινδρική στήλη, με βάση την εξίσωση 4.1.

$$\rho_b = \frac{M}{BV} \quad (4.1)$$

όπου M η μάζα των σωματιδίων ενεργού άνθρακα (GAC) και BV ο όγκος που καταλαμβάνουν μέσα στην στήλη.

4.2.5 Σωματιδιακή πυκνότητα (particle density)

Η σωματιδιακή πυκνότητα ρ_p είναι η μάζα που καταλαμβάνει το κάθε σωματίδιο ως προς τον όγκο του και στον όγκο αυτό περιλαμβάνεται και το εσωτερικό πορώδες του. Σε μη πορώδη υλικά η σωματιδιακή πυκνότητα προσδιορίζεται με βάση την αρχή του Αρχιμήδη, χρησιμοποιώντας νερό και προσδιορίζοντας το βάρος του νερού που εκτοπίζουν. Στα πορώδη όμως υλικά η μέθοδος αυτή δεν είναι ακριβής, διότι το νερό μπορεί να διεισδύσει και στο εσωτερικό πορώδες. Οι Mauget et al. (2005) πρότειναν μια εναλλακτική μέθοδο, η οποία στηρίζεται στη χρήση αλούμινας (Al₂O₃) συγκεκριμένης κοκκομετρίας (d_p : 30–50μm), έτσι ώστε να εξασφαλίζεται η διείσδυση της αλούμινας μεταξύ των σωματιδίων του άνθρακα, και να αποφεύγεται η εισχώρηση στο εσωτερικό πορώδες. Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε και στην παρούσα εργασία.

Χρησιμοποιήθηκαν ένα γυάλινο φιαλίδιο, νερό, αλούμινα (Al_2O_3) και ο ενεργός άνθρακας, των οποίων τα βάρη μετρήθηκαν σε 5 βήματα, ως εξής:

1° Βήμα: Καθαρό βάρος φιαλιδίου

2° Βήμα: Καθαρό βάρος νερού μέχρι προσημασμένου όγκου μέσα στο φιαλίδιο (V)

3° Βήμα: Καθαρό βάρος αλούμινας μέχρι του προσημασμένου όγκου (M_{Al-1})

4° Βήμα: Καθαρό βάρος GAC-S στο ίδιο όγκο (M_{GAC})

5° Βήμα: Βάρος αλούμινας στα κενά του GAC-S (M_{Al-2})

Στο 5° βήμα η προσθήκη της αλούμινας πραγματοποιήθηκε αργά στον όγκο του GAC-S, ώσπου να πληρωθούν τα κενά των πόρων μεταξύ των σωματιδίων. Έτσι μετρήθηκε το καθαρό βάρος της αλούμινας στον όγκο αυτό.

Στο 2° βήμα προσδιορίζεται ο όγκος V που καταλαμβάνουν τα υλικά. Στο 3° βήμα από το βάρος της αλούμινας (M_{Al-1}) και τον όγκο που καταλαμβάνει V προσδιορίζεται η φαινόμενη πυκνότητα της αλούμινας, $\rho_{Al} = M_{Al-1}/V$. Από το 5° βήμα υπολογίζεται ο όγκος που καταλαμβάνουν τα σωματίδια του ενεργού άνθρακα V_{GAC} :

$$V_{GAC} = V - \frac{M_{Al-2}}{\rho_{Al}} \quad (4.2)$$

Η σωματιδιακή πυκνότητα του GAC-S υπολογίζεται στην συνέχεια με βάση την μάζα του από το 4° βήμα και τον όγκο του:

$$\rho_p = \frac{M_{GAC}}{V_{GAC}} \quad (4.3)$$

Οι μετρήσεις αυτές πραγματοποιήθηκαν εις τριπλούν.

4.2.6 Εξωτερικό πορώδες

Από την φαινόμενη πυκνότητα (ή πυκνότητα κλίνης) και την σωματιδιακή πυκνότητα μπορεί να υπολογιστεί και το εξωτερικό πορώδες της κλίνης των σωματιδίων του ενεργού άνθρακα, ε , το οποίο αντιστοιχεί στον όγκο των κενών ως προς τον συνολικό όγκο της κλίνης:

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho_b}{\rho_p} \quad (4.4)$$

4.2.7 Εσωτερικό πορώδες και ειδική επιφάνεια

Το εσωτερικό πορώδες του ενεργού άνθρακα αντιστοιχεί στα κενά που βρίσκονται μέσα στα ίδια τα σωματίδια του άνθρακα. Η μέτρηση του εσωτερικού πορώδους καθώς και της ειδικής επιφάνειας του υλικού, που αντιστοιχεί στα τοιχώματα του δικτύου των πόρων, έγινε με τη μέθοδο BET (Brunner-Emmett-Teller), χρησιμοποιώντας τη συσκευή Quantachrome NOVA 1200.

Η μέθοδος BET στηρίζεται στην προσρόφηση και εκρόφηση αζώτου και μετράται η επιφάνεια κονιοποιημένων στερεών και πορωδών υλικών, προσδιορίζοντας την ποσότητα του αερίου το οποίο προσροφάται σε μια μονοστοιβάδα στην επιφάνεια του στερεού

δείγματος. Εφόσον είναι γνωστό το εμβαδό της επιφάνειας που καλύπτει το κάθε μόριο που προσροφάται, η ειδική επιφάνεια του υλικού προσδιορίζεται άμεσα μέσω της καταμέτρησης των προσροφημένων μορίων, δηλαδή από την ποσότητα του προσροφημένου αερίου στις συγκεκριμένες συνθήκες προσρόφησης.

Κατά τη διαδικασία μέτρησης της ειδικής επιφάνειας, τοποθετείται συγκεκριμένη ποσότητα ενεργού άνθρακα σε κυλινδρικό φιαλίδιο το οποίο εισάγεται σε κατάλληλη θέση εντός της συσκευής. Αρχικά, με σκοπό την εκρόφηση των προσροφημένων αερίων από το υλικό, πραγματοποιείται θέρμανση του δείγματος μέχρι τους 200°C, και αφού αποκτήσει θερμοκρασία δωματίου βυθίζεται σε κυλινδρικό δοχείο με υγρό άζωτο. Η διαδικασία της ρόφησης του N₂ εξελίσσεται με βραδύ ρυθμό και για το λόγο αυτό το δείγμα απομακρύνεται από τη συσκευή την επόμενη μέρα και παραλαμβάνονται από τον υπολογιστή τα αποτελέσματα.

Ταυτόχρονα με την μέτρηση της ειδικής επιφάνειας γίνεται ο προσδιορισμός της κατανομής του μεγέθους των πόρων με βάση το μοντέλο των Barrett–Joyner–Halenda (BJH) (Barrett et al. 1951). Οι όγκοι των μικροπόρων, των μεσοπόρων και των μακροπόρων αντιστοιχούν στον όγκο των πόρων με μέγεθος μικρότερο από 2 nm, μεταξύ 2 και 50 nm και πάνω από 50 nm αντιστοίχως.

4.3 Ισόθερμες Προσρόφησης Υδραργύρου

Οι ισόθερμες προσρόφησης του Hg προσδιορίστηκαν σε δύο κλίμακες συγκεντρώσεων. Η μία σειρά δοκιμών πραγματοποιήθηκε με υψηλές αρχικές συγκεντρώσεις Hg, 20-80 mg/L, και είχε σαν στόχο τον προσδιορισμό της μέγιστης ικανότητας προσρόφησης του υλικού. Στη δεύτερη σειρά η αρχική συγκέντρωση του Hg στο υδατικό διάλυμα ήταν χαμηλή, 80-135 mg/L, και ο κύριος στόχος ήταν να προσδιορισθεί η ισορροπία της προσρόφησης στις χαμηλές συγκεντρώσεις, κοντά στα όρια των περιβαλλοντικά αποδεκτών συγκεντρώσεων. Όλες οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με ρύθμιση του pH στην τιμή 6.

4.3.1 Ισόθερμες προσρόφησης Hg στην υψηλή κλίμακα συγκεντρώσεων

Τα διαλύματα του υδραργύρου παρασκευάστηκαν με αραίωση από ένα αρχικό διάλυμα που περιείχε 1000 mg Hg(II)/L ως HgNO₃ σε HNO₃ 2 M, το οποίο αγοράστηκε από τη Merck. Λόγω της μεγάλης οξύτητας του αρχικού πυκνού διαλύματος, απαιτούνταν ρύθμιση του pH στην επιθυμητή τιμή με προσθήκη NaOH. Προηγούμενες μελέτες είχαν δείξει ότι η βέλτιστη προσρόφηση επιτυγχάνεται σε pH 6 (Karagianni et al, 2020). Για τον λόγο αυτό στην παρούσα εργασία οι ισόθερμες προσρόφησης προσδιορίστηκαν στο συγκεκριμένο pH.

Οι δοκιμές προσρόφησης πραγματοποιήθηκαν αναμιγνύοντας 500 mL διαλύματος με την κατάλληλη ποσότητα GAC ή GAC-S σε γυάλινα μπουκάλια του ενός 1 λίτρου. Έγινε ρύθμιση του pH στην τιμή 6 και τα μπουκάλια τοποθετήθηκαν σε οριζόντια θέση σε κατάλληλη συσκευή ανάδευσης. Η ανάδευση διατηρήθηκε σταθερή στις 200 στροφές και η θερμοκρασία ρυθμίστηκε στους 25°C. Πραγματοποιήθηκε παραλαβή δείγματος 10 mL από την υδατική φάση στις 4 ώρες και συνεχίστηκε η ανάδευση για άλλες 20 ώρες. Μετά τις 24 ώρες πραγματοποιήθηκε διήθηση του αιωρήματος και ακολούθησε προσδιορισμός του Hg στην υδατική φάση των 4 και των 24 ωρών με τη μέθοδο της ροδαμίνης.

Οι συνθήκες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν οι ακόλουθες: (i) αρχική συγκέντρωση Hg 20, 40, 60 και 80 mg/L με σταθερή ποσότητα ενεργού άνθρακα ανά λίτρο διαλύματος, S/L=2 g/L για τον GAC και S/L=0.5 g/L για τον GAC-S, και (ii) τρεις ακόμη αναλογίες ενεργού άνθρακα (S/L=1, 1.5 και 3 g/L για τον GAC και S/L=0.75, 1.0 και 1.25 g/L για τον GAC-S), με σταθερή αρχική συγκέντρωση Hg 80 mg/L.

Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, λόγω της καλύτερης επίδοσης του τροποποιημένου ενεργού άνθρακα, προέκυψε η ανάγκη να χρησιμοποιηθούν χαμηλότερες δόσεις GAC-S σε σύγκριση με τον απλό GAC, έτσι ώστε η συγκέντρωση Hg στο διάλυμα μετά την αποκατάσταση της ισορροπίας να μην πέφτει κάτω από τα όρια ανίχνευσης.

4.3.2 Ισόθερμες προσρόφησης Hg στην χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων

Τα πειράματα στην χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων πραγματοποιήθηκαν μόνον με τον τροποποιημένο ενεργό άνθρακα GAC-S, ακολουθώντας παρόμοια διαδικασία. Η αρχική συγκέντρωση Hg στο υδατικό διάλυμα κυμαίνονταν από 80 μέχρι 135 μg/L. Πριν από την προσθήκη του ενεργού άνθρακα, παραλαμβάνονταν δείγμα για επιβεβαίωση της αρχικής συγκέντρωσης σε κάθε συγκεκριμένη δοκιμή. Εξετάστηκαν 5 αναλογίες GAC-S ανά λίτρο υδατικού διαλύματος, δηλαδή S/L=0.4, 0.8, 1.2, 1.6 και 2.4 g/L.

Σε αυτή την κλίμακα των συγκεντρώσεων οι αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο της Φασματομετρίας Ατομικής Εκπομπής με Επαγωγικά Συζευγμένο Πλάσμα (Inductively-Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry - ICP-OES), η οποία έχει χαμηλά όρια ανίχνευσης (De Souza et al., 2008). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην εκπομπή ακτινοβολίας από διεγερμένα άτομα ή ιόντα, μέσω του επαγωγικά συζευγμένου πλάσματος, η οποία αποτυπώνεται υπό μορφή φασματικών γραμμών συγκεκριμένου μήκους κύματος και έντασης. Οι φασματικές γραμμές χρησιμοποιούνται για τη στοιχειακή ανάλυση. Για την παρασκευή των προς μέτρηση διαλυμάτων της μεθόδου γινόταν ανάμιξη του δείγματος υδραργύρου σε ογκομετρική φιάλη των 25 mL, με 1 mL πυκνού HCl και 1 σταγόνα υπερμαγγανικού καλίου (KMnO₄).

4.4 Δοκιμές Προσρόφησης σε Στήλες

Για τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν στήλες πολυπροπυλενίου, εσωτερικής διαμέτρου 1.6 cm, εντός των οποίων πακτώθηκαν 1.186, 2.37 και 3.559 g ενεργού άνθρακα, τα οποία καταλάμβαναν 1, 2 και 3 cm από το ύψος της στήλης αντιστοίχως. Ο ενεργός άνθρακας τοποθετήθηκε μεταξύ στρωμάτων υαλοβάμβακα ώστε να επιτευχθεί ομοιόμορφη ροή. Η ροή πραγματοποιήθηκε με καθοδικό τρόπο αντλώντας το διάλυμα του υδραργύρου από το δοχείο τροφοδοσίας με μια περισταλτική αντλία. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν και πάλι σε δύο κλίμακες συγκεντρώσεων, 50-150 mg/L και 100-120 μg/L.

4.4.1 Δοκιμές στην υψηλή κλίμακα συγκεντρώσεων

Σε προκαταρκτικές δοκιμές διέλευσης νερού από τη στήλη ενεργού άνθρακα, διαπιστώθηκε ότι τα σωματίδια του GAC-S παράγουν αλκαλικότητα, λόγω της επεξεργασίας του υλικού με το Na_2S , που έχει έντονα αλκαλικό χαρακτήρα, κατά την διαδικασία της τροποποίησής του. Για να διατηρηθεί το pH του διαλύματος στην επιθυμητή τιμή λειτουργίας, pH 6, στα διαλύματα υδραργύρου προστέθηκε κατάλληλο ρυθμιστικό διάλυμα κιτρικού οξέος-φωσφορικού νατρίου. Επιδιώχθηκε η ιοντική ισχύς του διαλύματος να είναι περίπου ίση με 0.04 M.

Η διαδικασία για την παρασκευή του ρυθμιστικού διαλύματος ήταν η εξής:

1. Παρασκευή διαλύματος κιτρικού οξέος ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 0.1 M, αναμιγνύοντας 4.8 g σε 250 mL απιονισμένου νερού
2. Παρασκευή διαλύματος $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.2 M με καυστικό νάτριο (NaOH) 0.2 M αναμιγνύοντας 4 g του πρώτου με 15.6 g του δεύτερου σε 500 mL απιονισμένου νερού.
3. Παραλαβή 36.85 mL από το διάλυμα του $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ και 63.15 mL από το διάλυμα του $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ σε μια ογκομετρική φιάλη των 100 mL.
4. Προσθήκη των 100 mL του ρυθμιστικού διαλύματος σε 1 λίτρο διαλύματος υδραργύρου

Οι συνθήκες στις οποίες πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές με τις υψηλές συγκεντρώσεις Hg παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.1 και τα χαρακτηριστικά αυτών των στηλών στον Πίνακα 4.2. Η διάταξη της στήλης καθοδικής ροής παρουσιάζεται στο Σχήμα 4.5.

Πριν την εκκίνηση κάθε πειράματος, περνούσε διαμέσου της στήλης απιονισμένο νερό ώστε να ξεπλυθεί ο άνθρακας και να απομακρυνθούν οι φυσαλίδες από τον όγκο της στήλης. Στην συνέχεια άρχιζε η διοχέτευση του διαλύματος Hg το οποίο συλλεγόταν στην έξοδο της στήλης ανά 50 mL και ακολουθούσε φασματοφωτομετρική ανάλυση του υδραργύρου με την μέθοδο της ροδαμίνης. Η δοκιμή προσρόφησης θεωρούνταν ότι ολοκληρώθηκε όταν στην εκροή της στήλης μετρούσαν συγκέντρωση Hg περίπου ίση με την συγκέντρωση στο

διάλυμα τροφοδοσίας, υποδεικνύοντας ότι εξαντλήθηκε η ικανότητα προσρόφησης της στήλης. Μετά τον κορεσμό της στήλης, εκτελούνταν δοκιμή εκρόφησης με τη διέλευση υδατικού διαλύματος χωρίς Hg, για τον έλεγχο της ικανότητας συγκράτησης του υδραργύρου από τα σωματίδια του άνθρακα.

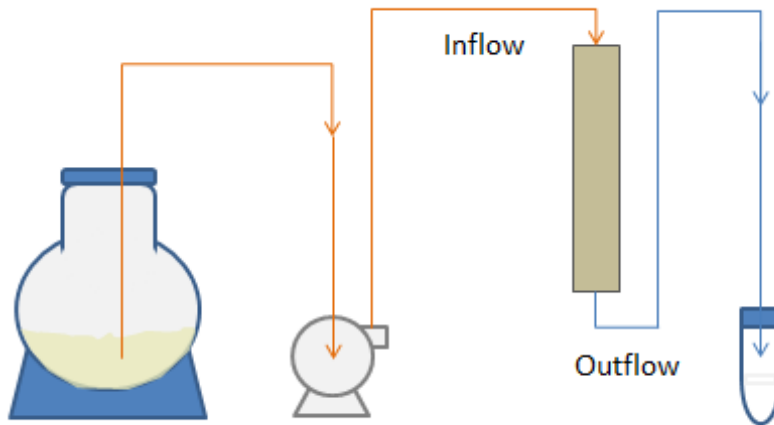
Πίνακας 4.1. Συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών προσρόφησης του Hg σε στήλες

Στήλη	Συγκέντρωση Hg (mg/L)	Ύψος κλίνης (cm)	Ρυθμός ροής (mL/min)
1	100	2	4
2	50	2	6
3	150	2	6
4	100	2	8
5	100	2	6
6	100	1	6
7	100	3	6

Πίνακας 4.2. Χαρακτηριστικά των στηλών στις δοκιμές με υψηλές συγκεντρώσεις Hg

Παράμετροι	Στήλη 1	Στήλη 2	Στήλη 3	Στήλη 4	Στήλη 5	Στήλη 6	Στήλη 7
Συγκέντρωση Hg	100	50	150	100	100	100	100
Ύψος κλίνης, Z (cm)	2	2	2	2	2	1	3
Ρυθμός ροής διαλύματος, Q (cm ³ /min)	6	6	6	4	8	6	6
Διάμετρος στήλης, d (cm)	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6
Όγκος κλίνης, BV (cm ³)	4.0	4.0	4.0	4.0	4.0	2.0	6.0
Μάζα GAC-S (g)	2.37	2.37	2.37	2.37	2.37	1.186	3.559
Πορώδες, ε	0.543	0.543	0.543	0.543	0.543	0.543	0.543
Μέγεθος όγκου πόρων, V _{PV} (cm ³) ^(a)	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18	2.18
Γραμμική ταχύτητα πόρων, v (cm/min) ^(b)	5.494	5.494	5.494	3.663	7.326	5.499	5.499
Χρόνος επαφής, τ (min) ^(c)	0.364	0.364	0.364	0.546	0.273	0.182	0.546
Χρόνος επαφής κενής κλίνης, EBCT (min) ^(d)	0.67	0.67	0.67	1.01	0.50	0.34	1.01

^(a) $V_{PV}=BV*\epsilon$, ^(b) $v = Q/(\epsilon \cdot \frac{\pi d^2}{4})$, ^(c) $\tau = V_{PV}/Q$, ^(d) $EBCT = BV/Q$



Σχήμα 4.5. Διάταξη καθοδικής ροής

4.4.2 Δοκιμές στην χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων

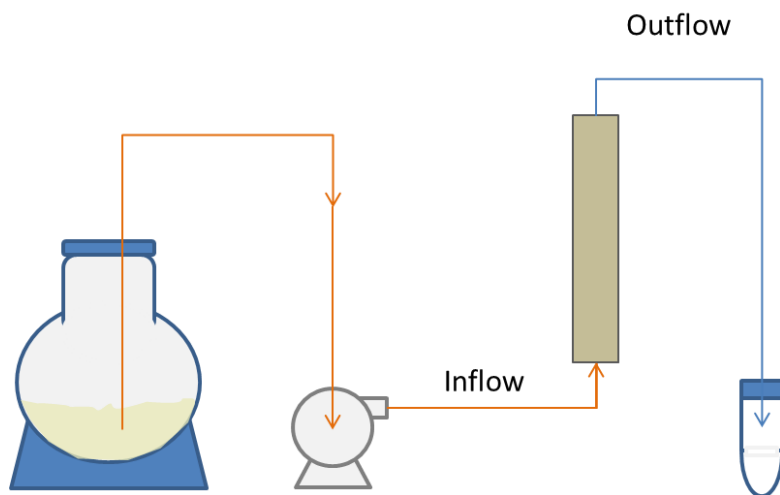
Οι δοκιμές αυτές πραγματοποιήθηκαν με στόχο την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του υλικού σε συνθήκες που να προσεγγίζουν τα επίπεδα συγκεντρώσεων του Hg σε φυσικά νερά και κυρίως να διαπιστωθεί εάν μπορεί να επιτευχθεί απομάκρυνση του Hg σε επίπεδα που να ικανοποιούν τα περιβαλλοντικά όρια (π.χ. $Hg < 1 \mu g/L$).

Η συγκέντρωση του Hg στα διαλύματα τροφοδοσίας κυμαίνονταν από 100 έως 130 $\mu g/L$. Η διακύμανση οφείλονταν στο γεγονός ότι κατά την παρασκευή του διαλύματος απαιτούνταν πολλές διαδοχικές αραιώσεις. Για την επιβεβαίωση της συγκέντρωσης σε κάθε διάλυμα τροφοδοσίας πραγματοποιούνταν ανάλυση του Hg.

Για τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν δύο στήλες διαφορετικών διαστάσεων, έτσι ώστε να επιτευχθεί διαφορετικός χρόνος επαφής του διαλύματος με τα σωματίδια GAC-S σε κάθε στήλη. Τα χαρακτηριστικά των δύο στηλών παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.3. Η μικρή στήλη είχε διάμετρο 1.6 cm και τοποθετήθηκε κλίνη σωματιδίων GAC-S ύψους 2 cm. Ο συνολικός όγκος της κλίνης (BV) ήταν 4.0 cm^3 . Το πορώδες της κλίνης ήταν $\epsilon = 0.543$ και η τροφοδοσία του διαλύματος γινόταν με σταθερή ογκομετρική παροχή $Q = 1 \text{ cm}^3/\text{min}$. Από τα δεδομένα αυτά υπολογίζεται ότι ο χρόνος επαφής του διαλύματος με τα σωματίδια GAC-S ήταν ίσος με 2.18 min. Η δεύτερη στήλη είχε διάμετρο 2.63 cm και το ύψος της κλίνης ήταν 4 cm, δηλαδή ο όγκος κλίνης ήταν ίσος με 21.7 cm^3 . Το πορώδες της στήλης και η ογκομετρική παροχή ήταν ίδια με της μικρής στήλης. Συνεπώς ο χρόνος επαφής στην στήλη αυτή ήταν ίσος με 11.79 min.

Στη σειρά αυτή των δοκιμών η διοχέτευση του διαλύματος πραγματοποιήθηκε με ανοδική ροή όπως φαίνεται στο Σχήμα 4.6. Λόγω της σχετικά χαμηλής παροχής του διαλύματος δεν ήταν δυνατή η επίτευξη ομαλής ροής με την διάταξη καθοδικής ροής.

Η λήψη του εξερχόμενου διαλύματος γινόταν κάθε 24 ώρες και η αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν με την μέθοδο της ICP-OES λόγω των πολύ χαμηλών συγκεντρώσεων Hg.



Σχήμα 4.6. Διάταξη ανοδικής ροής

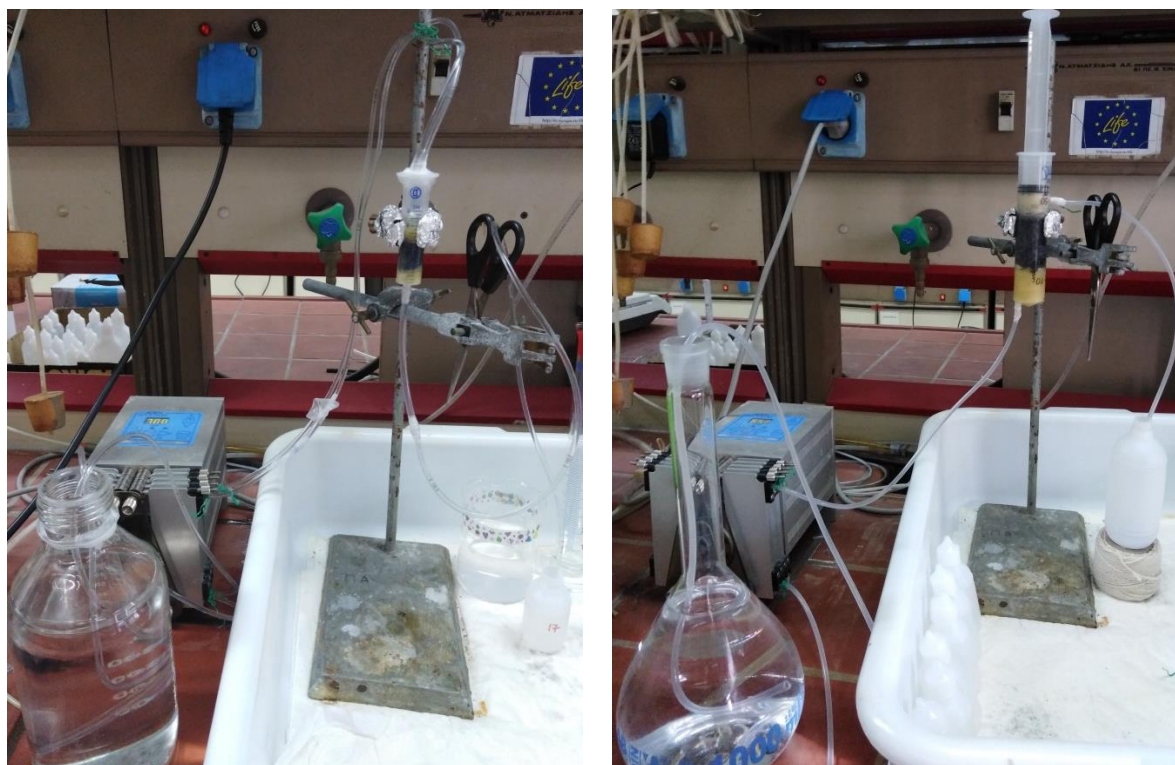
Πίνακας 4.3. Χαρακτηριστικά των στηλών στις δοκιμές με χαμηλές συγκεντρώσεις Hg

Παράμετροι	Στήλη 1	Στήλη 2
Διάμετρος στήλης, d (cm)	1.6	2.63
Ύψος κλίνης, Z (cm)	2	4
Όγκος κλίνης, BV (cm ³)	4.0	21.7
Μάζα GAC-S (g)	2.37	13.57
Πορώδες, ε	0.543	0.543
Μέγεθος όγκου πόρων, V _{PV} (cm ³) ^(a)	2.18	11.79
Ρυθμός ροής διαλύματος, Q (cm ³ /min)	1	1
Γραμμική ταχύτητα πόρων, v (cm/min) ^(b)	0.916	0.339
Χρόνος επαφής, τ (min) ^(c)	2.18	11.79
Χρόνος επαφής κενής κλίνης, EBCT (min) ^(d)	4.0	21.7

$$^{(a)} V_{PV}=BV*\epsilon, ^{(b)} v = Q/(\epsilon \cdot \frac{\pi d^2}{4}), ^{(c)} \tau = V_{PV}/Q, ^{(d)} EBCT = BV/Q$$

Στην μικρή στήλη, το διάλυμα τροφοδοσίας παρασκευάστηκε με προσθήκη του ρυθμιστικού διαλύματος κιτρικών-φωσφορικού νατρίου, όπως περιγράφεται στην προηγούμενη ενότητα. Στην δεύτερη στήλη εφαρμόστηκε διαφορετική μεθοδολογία για την εξουδετέρωση της

αλκαλικότητας του GAC-S. Συγκεκριμένα, πριν από την έναρξη της προσρόφησης Hg, διοχετεύτηκε στην στήλη αραιό διάλυμα HCl 0.01 M, με συνεχή μέτρηση του pH στην εκροή μέχρι να επιτευχθούν τιμές 7.0-7.5. Ακολούθησε η διοχέτευση του διαλύματος υδραργύρου, το οποίο περιείχε 100-130 $\mu\text{g/L}$ Hg, καθώς και NaCl 0.01 M ως αδρανή ηλεκτρολύτη για να προσομοιωθεί η παρουσία των άλλων ιόντων στα φυσικά νερά.



(α)

(β)

Σχήμα 4.7. (α) Στήλη καθοδικής ροής, (β) Στήλη ανοδικής ροής χαμηλής συγκέντρωσης Hg.

4.5 Δοκιμές Αναγέννησης Τροποποιημένου Ενεργού Άνθρακα GAC-S

Για να εξετασθεί η δυνατότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης του τροποποιημένου ενεργού άνθρακα GAC-S πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκρόφησης του Hg με χρήση ισχυρών οξέων και άλλων ουσιών με υψηλή χημική συγγένεια με τον Hg. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε το υλικό GAC-S, το οποίο είχε κορεσθεί με Hg, κατά την δοκιμή που πραγματοποιήθηκε στη στήλη με ύψος κλίνης 2 cm, ογκομετρική παροχή 6 cm^3/min και συγκέντρωση Hg 100 mg/L .

Ως αντιδραστήρια εκρόφησης χρησιμοποιήθηκαν ιωδιούχο κάλιο (KI), σε συγκεντρώσεις 0.5, 1, 1.5 και 2.0 M, και υδροχλωρικό οξύ (HCl) σε συγκεντρώσεις 1, 1.5, 2.0 και 2.5 M. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν αναμιγνύοντας 0.2 g του χρησιμοποιημένου GAC-S με 100 mL από το κάθε συγκεκριμένο διάλυμα. Τα αιωρήματα τοποθετήθηκαν στον αναδευτήρα, σε

θερμοκρασία 30°C και ανάδευση 200 rpm. Μετά από 24 ώρες έγινε διήθηση και πραγματοποιήθηκε μέτρηση του Hg στο διήθημα.

4.6 Ανάλυση Υδραργύρου με τη Μέθοδο της Ροδαμίνης

Η ανάλυση του Hg στο διάλυμα πραγματοποιήθηκε με την φασματοφωτομετρική μέθοδο της ροδαμίνης (Ramakrishna et al., 1976). Η μέθοδος αυτή εφαρμόστηκε για τα διαλύματα με υψηλές συγκεντρώσεις Hg, δηλαδή $Hg > 0.5 \text{ mg/L}$. Για τις χαμηλότερες συγκεντρώσεις οι αναλύσεις έγιναν με την μέθοδο ICP-OES.

Όταν έρθει σε επαφή η rhodamine 6G με το τετραιωδιούχο σύμπλοκο του δισθενούς Hg (HgI_4^{-2}), δημιουργείται ένας ροζ χρωματισμός, ο οποίος χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό του υδραργύρου.

Για την εκτέλεση της μεθόδου παρασκευάζονται διαλύματα KI και ροδαμίνης με τον ακόλουθο τρόπο:

Για το KI: Σε ογκομετρική φιάλη των 250 mL, αναμιγνύονται 5 g KI, 5 g όξινο φθαλικό κάλιο (potassium hydrogen phthalate), και λίγοι κρύσταλλοι θειοθειικού νατρίου με απιονισμένο νερό.

Για την ροδαμίνη: Σε ογκομετρική φιάλη του 1 L διαλύονται 0.05 g ροδαμίνης σε απιονισμένο νερό.

Για την προετοιμασία των προς μέτρηση δειγμάτων προστίθενται 5 mL διαλύματος Hg, 5 mL ροδαμίνης και 5 mL διαλύματος KI σε μια φιάλη των 25 mL και συμπληρώνεται με νερό ό όγκος. Στη συνέχεια τοποθετείται το δείγμα σε κυψελίδα μήκους 4 cm, η οποία εισάγεται σε κατάλληλη θέση στο σπεκτροφωτόμετρο UV-Visible 162 Hitachi (U1100). Η απορρόφηση λαμβάνει χώρα σε μήκος κύματος 575 nm.

Για τη συγκεκριμένη μέθοδο πραγματοποιήθηκε βαθμονόμηση του οργάνου με πρότυπα διαλύματα συγκέντρωσης Hg από 1 έως 5 mg/L, όπως παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.4.

Από τις τιμές αυτές προέκυψε το διάγραμμα του Σχήματος 4.8. Στα δείγματα που παραλαμβάνονταν από τις στήλες γινόταν η απαραίτητη αραίωση ώστε η μετρούμενη συγκέντρωση να βρίσκεται μέσα στα όρια της καμπύλης βαθμονόμησης.

Με βάση αυτή την ευθεία βαθμονόμησης η συγκέντρωση του Hg στα διαλύματα των πειραμάτων προσρόφησης υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$C = Abs / (e * L) * dilution \quad (4.4)$$

όπου,

C: η συγκέντρωση του Hg

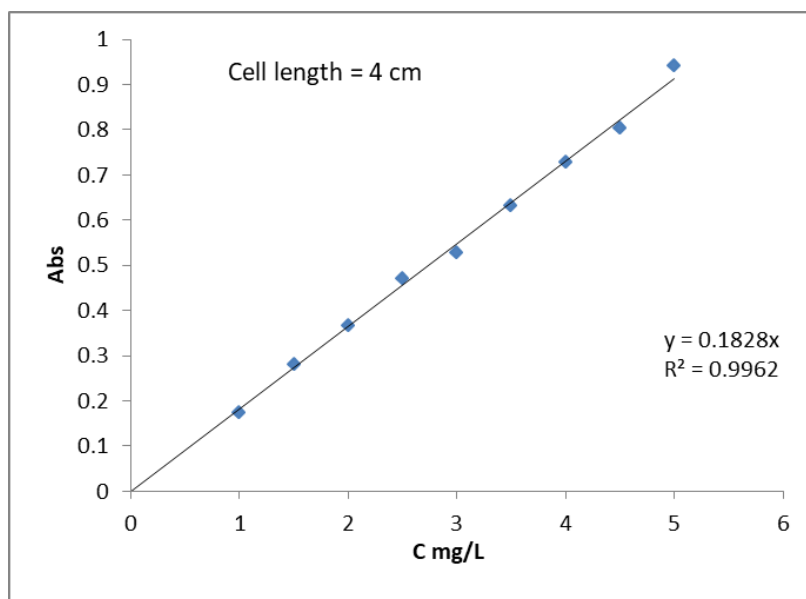
Abs: η απορρόφηση

e: η απορροφητικότητα ανά μονάδα μήκους της κυψελίδας

L: το μέγεθος της κυψελίδας

Πίνακας 4.4. Απορρόφηση συγκεντρώσεων Hg

C Hg (mg/L)	Abs
1	0.175
1.5	0.28
2	0.367
2.5	0.472
3	0.529
3.5	0.633
4	0.728
4.5	0.803
5	0.942



Σχήμα 4.8: Καμπύλη βαθμονόμησης

Κεφάλαιο 5 – Χαρακτηρισμός Προϊόντων Ενεργού Άνθρακα

5.1 Γενικά Χαρακτηριστικά

Τα χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης και των προϊόντων του ενεργού άνθρακα παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.1. Με τη διαδικασία της τροποποίησης του GAC με το θείο αυξήθηκε η περιεκτικότητα σε θείο στο τελικό προϊόν από 0.23% στο 1.41%. Η ειδική επιφάνεια του GAC-S βρέθηκε μικρότερη από του GAC κατά 8.5%, όμως ο συνολικός όγκος των πόρων και η κατανομή του μεγέθους τους παρέμειναν πρακτικά αμετάβλητα. Επιπλέον, αν και ο όγκος των μικροπόρων και των μεσοπόρων αυξήθηκε με την τροποποίηση με θείο, ο αντίστοιχος όγκος των μακροπόρων μειώθηκε.

Πίνακας 5.1. Χαρακτηριστικά της πρώτης ύλης και των προϊόντων του ενεργού άνθρακα

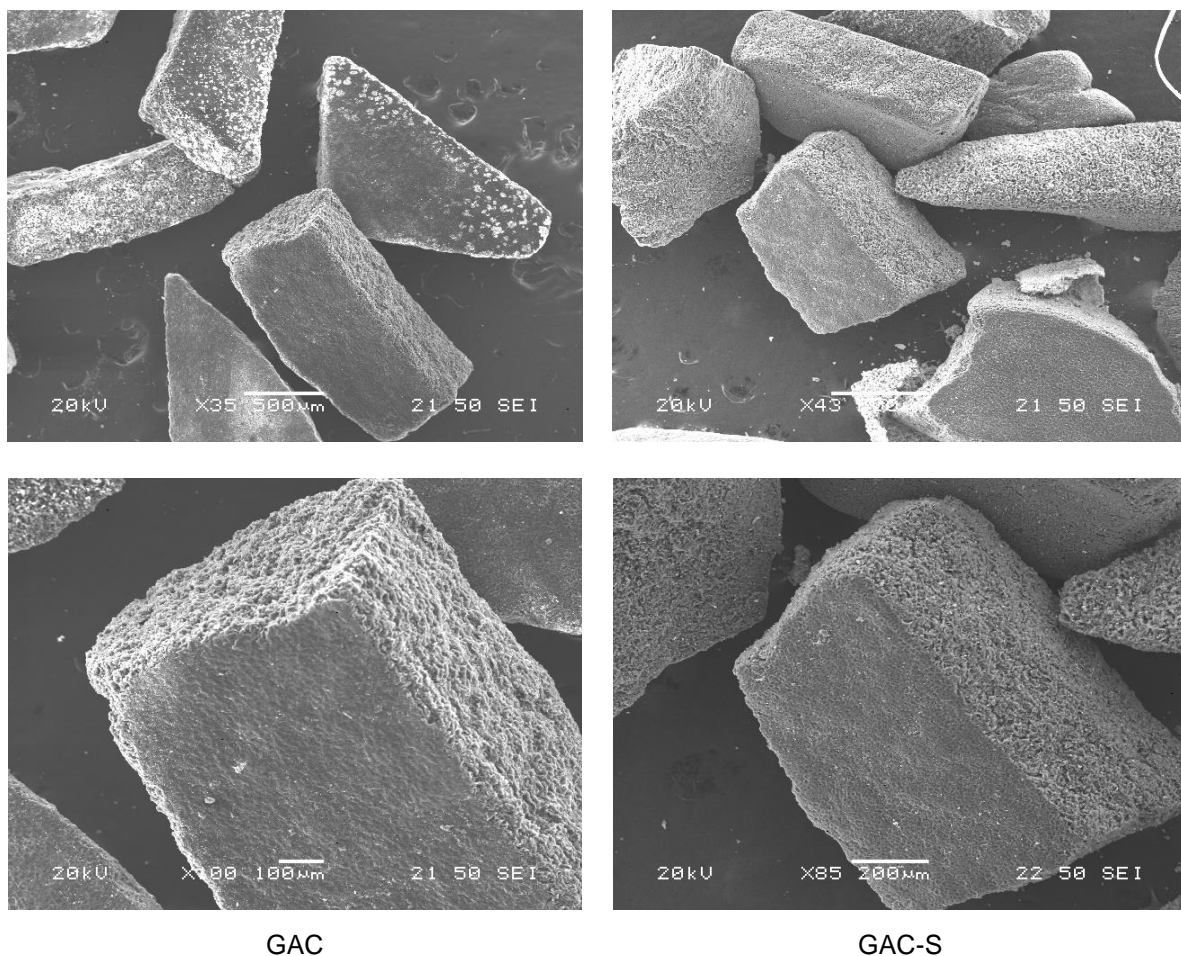
	Πρώτη ύλη	GAC	GAC-S
Στοιχειακή ανάλυση (%)			
C	40.9	79.0	64.7
H	6.08	1.43	2.33
N	0.59	0.30	0.18
S	0.14	0.23	1.41
Άλλες ιδιότητες			
Ειδική επιφάνεια (m ² /g)		736	673
Συνολικός όγκος πορώδους (cm ³ /g)		0.306	0.333
Όγκος μικροπορώδους (cm ³ /g)		0.106	0.133
Όγκος μεσοπορώδους (cm ³ /g)		0.018	0.033
Όγκος μακροπορώδους (cm ³ /g)		0.183	0.167
Μέσο πλάτος πόρων (Å)		19.41	19.80
Όξινες ομάδες (meq/g)		1.20	0.64
Βασικές ομάδες (meq/g)		0.01	0.63

Ο απλός GAC περιείχε 1.20 meq/g όξινες ομάδες, ενώ η περιεκτικότητα σε βασικές ομάδες βρέθηκε πολύ χαμηλή, δηλαδή 0.01 meq/g. Στον GAC-S μειώθηκε το ποσό των όξινων

ομάδων στα 0.64 meq/g, ενώ το ποσό των βασικών ομάδων αυξήθηκε στα 0.63 meq/g, λόγω της υψηλής αλκαλικότητας του διαλύματος Na_2S .

5.2 Αναλύσεις SEM-EDS

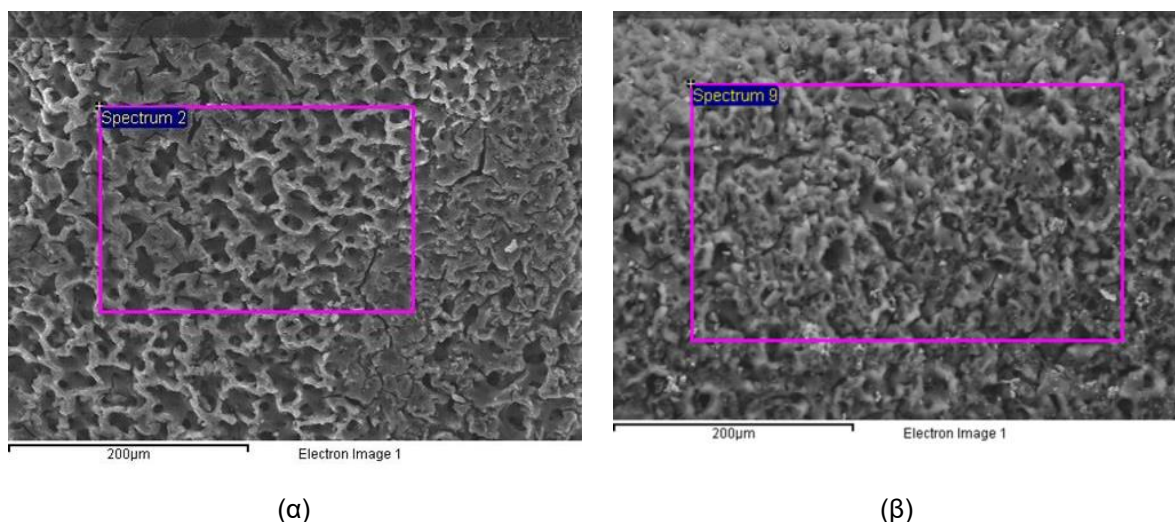
Στο Σχήμα 5.1 παρουσιάζονται χαρακτηριστικές μικροφωτογραφίες των σωματιδίων του ενεργού άνθρακα πριν και μετά την τροποποίηση με θείο από το μικροσκόπιο ηλεκτρονικής σαρώσεως (SEM), σε διάφορες μεγεθύνσεις.



Σχήμα 5.1. Μικροφωτογραφίες SEM των σωματιδίων του ενεργού άνθρακα πριν και μετά την τροποποίηση με θείο, σε διάφορες μεγεθύνσεις

Στο Σχήμα 5.2 δίνονται μικροφωτογραφίες SEM σε μεγαλύτερη μεγέθυνση που παρουσιάζουν λεπτομέρειες από την μορφολογία της επιφάνειας των δύο προϊόντων GAC και GAC-S. Το παραλληλόγραμμο δείχνει την περιοχή στην οποία πραγματοποιήθηκαν στοιχειακές αναλύσεις EDS, τα αποτελέσματα των οποίων παρουσιάζονται στον Πίνακα 4.2.

Η επιφάνεια του απλού GAC, πριν την τροποποίηση με το θείο, παρουσιάζει καλά σχηματισμένους πόρους, σχεδόν ομοιόμορφου μεγέθους, περίπου ίσο με 20 μm (Σχήμα 5.1α). Οι σχετικά μπλοκαρισμένες περιοχές που φαίνονται στην επιφάνεια του απλού GAC μπορούν να αποδοθούν στο γεγονός ότι κατά τη διάρκεια της θερμικής επεξεργασίας του άνθρακα, μέρος της επιφάνειας των κόκκων καλύφθηκε από την παρουσία γειτονικών κόκκων. Κατά συνέπεια, αυτές οι περιοχές δεν ήταν διαθέσιμες για την ελεύθερη διέλευση των αέριων προϊόντων.



Σχήμα 5.2. Φωτογραφίες του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης από την επιφάνεια των παραγόμενων ενεργών ανθράκων (α) GAC, (β) GAC-S

Πίνακας 5.2. Αποτελέσματα ανάλυσης του EDS στο ορθογώνιο

Στοιχείο (%)	GAC	GAC-S
C	99.1	89.81
Cl	0.41	
Zn	0.49	5.60
Na		2.47
S		2.23
Σύνολο	100	100

Η στοιχειακή ανάλυση έδειξε την παρουσία ιόντων Zn και Cl, υποδηλώνοντας ότι παρόλο το πλύσιμο του άνθρακα με HCl και ζεστό απιονισμένο νερό, ένα μικρό ποσό αυτών των ιόντων παρέμεινε στο υλικό. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 5.2, μετά την τροποποίηση του προϊόντος

με θείο, η επιφάνεια εμπλουτίστηκε με ιόντα Na και S, ενώ η περιεκτικότητα σε ιόντα Zn ήταν μεγαλύτερη σε σύγκριση με τον απλό GAC. Μια πιθανή αιτία για αυτή την παρατήρηση, είναι ότι η μεγάλη συγκέντρωση των κατιόντων Na που περιέχει το διάλυμα του Na₂S που εφαρμόστηκε για την τροποποίηση, μπορεί να έχει αντικαταστήσει τα ιόντα Zn τα οποία είχαν προηγουμένως προσροφηθεί στην εσωτερική επιφάνεια του GAC. Τα ιόντα αυτά όταν απωθήθηκαν στην εξωτερική επιφάνεια των κόκκων δημιούργησαν στερεά ιζήματα, όπως ZnS ή ZnO λόγω του υψηλού pH και της υψηλής περιεκτικότητας σε ιόντα S του υδατικού διαλύματος. Αντιθέτως, στην επιφάνεια του GAC-S, δε βρέθηκαν ιόντα Cl καθώς τα συγκεκριμένα ιόντα δεν σχηματίζουν στερεές μορφές και ξεπλένονται από τα σωματίδια του GAC κατά τη διάρκεια της τροποποίησης του υλικού με το θείο.

5.3 Μέτρηση Σωματιδιακής Πυκνότητας

Οι μετρήσεις σωματιδιακής πυκνότητας έγιναν μόνον για τον τροποποιημένο ενεργό άνθρακα (GAC-S), με τον οποίον πραγματοποιήθηκαν οι δοκιμές στήλης. Χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία των Mauguet et al. (2005), όπως περιγράφεται στην παράγραφο 4.2.5. Οι μετρήσεις έγιναν εις τριπλούν και τα αναλυτικά αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 5.3.

Πίνακας 5.3. Προσδιορισμός σωματιδιακής πυκνότητας GAC-S

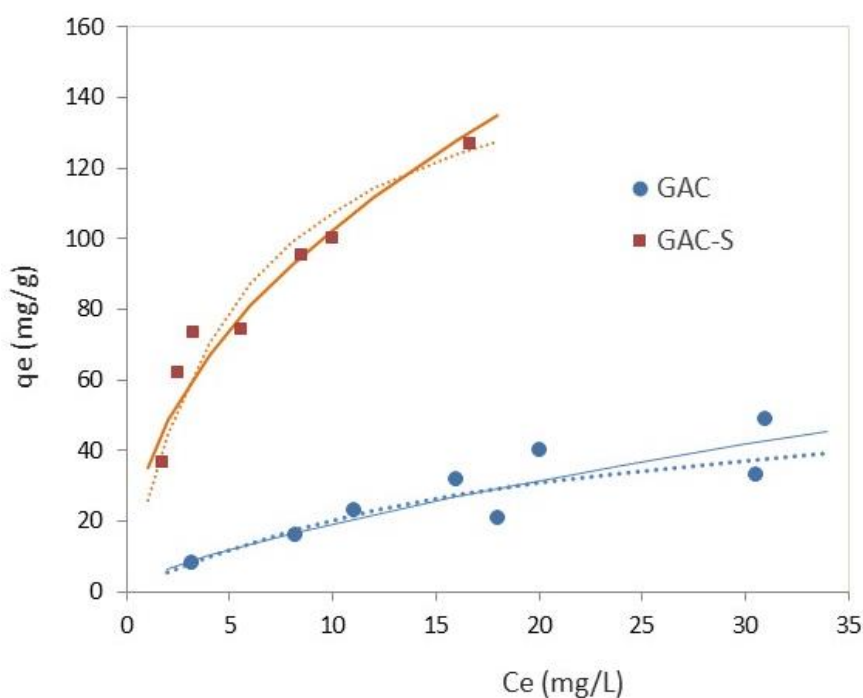
				Μέσος όρος	Τυπική απόκλιση
Όγκος (mL)	3.67	3.12	3.85	3.55	0.38
Φαινόμενη πυκνότητα αλουμίνας (g/mL)	1.42	1.47	1.17	1.36	0.16
Φαινόμενη πυκνότητα GAC-S (g/mL)	0.58	0.68	0.55	0.60	0.07
Βάρος αλουμίνας μεταξύ κενών GAC-S (g)	2.66	2.46	2.50	2.54	0.11
Όγκος κενών (mL)	1.87	1.67	2.13	1.89	0.23
Όγκος GAC-S (mL)	1.80	1.46	1.73	1.66	0.18
Σωματιδιακή πυκνότητα GAC-S (g/mL)	1.18	1.45	1.23	1.29	0.14

Κεφάλαιο 6 – Ισόθερμες Προσρόφησης Υδραργύρου

6.1 Ισόθερμες Προσρόφησης στην Υψηλή Κλίμακα Συγκεντρώσεων

Τα αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης για τους δύο τύπους ενεργού άνθρακα μετά από 24 ώρες επαφής παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.1. Οι παράμετροι που μεταβάλλονταν ήταν (i) η αρχική συγκέντρωση του Hg στο διάλυμα, από 20 έως 80 mg/L, σε σταθερή αναλογία μάζας άνθρακα προς όγκο διαλύματος και (ii) η δόση του ενεργού άνθρακα, 1-3 g/L για τον GAC και 0.5-1.25 g/L για τον GAC-S, σε σταθερή αρχική συγκέντρωση Hg 80 mg/L.

Στο Σχήμα 6.1 παρουσιάζεται η συγκέντρωση στον ενεργό άνθρακα q_e συναρτήσει της συγκέντρωσης στο διάλυμα C_e μετά τις 24 ώρες ανάμιξης των υλικών. Οι καμπύλες που έχουν χαραχθεί με συμπαγή και διακεκομμένη γραμμή έχουν υπολογισθεί με βάση τις ισόθερμες Freundlich και Langmuir αντίστοιχα. Οι παράμετροι των δύο μοντέλων προσδιορίστηκαν με προσαρμογή των εξισώσεων στα πειραματικά δεδομένα και οι τιμές τους δίνονται στον Πίνακα 6.1.



Σχήμα 6.1. Οι ισόθερμες προσρόφησης του υδραργύρου από τον απλό και τον τροποποιημένο με θείο GAC. Οι συμπαγείς γραμμές παρουσιάζουν το μοντέλο του Freundlich και οι διακεκομμένες γραμμές το μοντέλο του Langmuir χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους του Πίνακα 6.1.

Η σταθερά K_L του μοντέλου του Langmuir και ο εκθετικός όρος n του μοντέλου του Freundlich δείχνουν τη συγγένεια του προσροφητικού μέσου με την προσροφούμενη ουσία, δηλαδή υψηλότερες τιμές υποδεικνύουν μεγαλύτερη σταθερότητα του μετάλλου στην επιφάνεια του υλικού (Foo & Hameed, 2010). Όπως φαίνεται στον πίνακα, και οι δύο αυτές παράμετροι έχουν μεγαλύτερες τιμές στην περίπτωση του GAC-S σε σύγκριση με τον απλό GAC, υποδηλώνοντας τη μεγαλύτερη συνάφεια του υδραργύρου με τις λειτουργικές ομάδες του θείου.

Το μοντέλο του Langmuir υποθέτει προσρόφηση σε μονοστοιβάδα και η παράμετρος q_m εκφράζει την μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του υλικού. Σε αντίθεση, το μοντέλο του Freundlich, μπορεί να προσομοιώσει καλύτερα περιπτώσεις προσρόφησης σε πολλαπλές στοιβάδες, όμως η παράμετρος K_F δεν έχει συγκεκριμένη φυσική σημασία. Με βάση το μοντέλο του Langmuir, η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης του GAC ήταν 72.6 mg/g ενώ του GAC-S ήταν 165.9 mg/g.

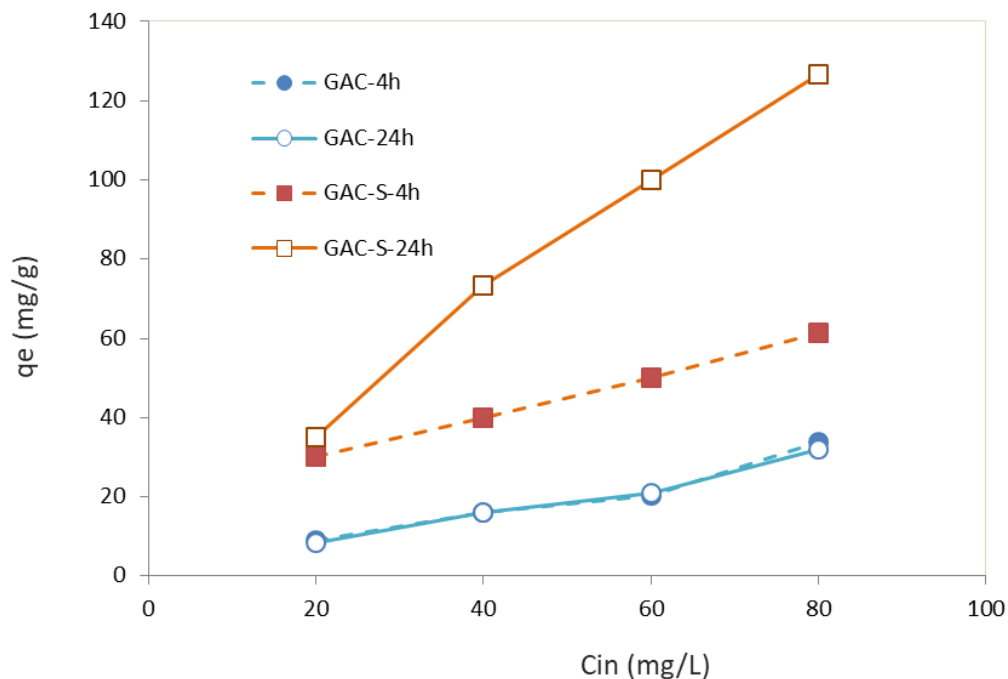
Πίνακας 6.1. Παράμετροι των μοντέλων Langmuir και Freundlich

Ενεργός άνθρακας	Παράμετροι Langmuir			Παράμετροι Freundlich		
	q_m mg/g	K_L L/mg	R^2 / ARE^1	K_F (mg/g)·(L/mg) ^{1/n}	n	R^2
GAC	72.6	0.040	0.974	3.75	1.38	0.920
GAC-S (24h)	165.9	0.184	0.899	35.20	2.15	0.888
GAC-S (4h)	59.3	0.318	$ARE=0.095$			

Στο Σχήμα 6.2 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα προσρόφησης του Hg στις 4 ώρες σε σύγκριση με την προσρόφηση που επιτεύχθηκε στις 24 ώρες για τους δύο τύπους άνθρακα και για τις δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Hg και σταθερή δόση άνθρακα. Όπως φαίνεται στο σχήμα, στην περίπτωση του απλού ενεργού άνθρακα GAC η προσρόφηση ολοκληρώνεται στις 4 ώρες. Αύξηση του χρόνου ανάδευσης από 4 σε 24 ώρες δεν βελτιώνει την προσρόφηση. Αντίθετα στην περίπτωση του τροποποιημένου GAC-S, η προσρόφηση συνεχίζεται μεταξύ των 4 και 24 ωρών. Στην

¹ R^2 : σφάλμα ευθείας ελαχίστων τετραγώνων κατά την προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων με γραμμική μορφή εξισώσεων, $ARE = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right|$: μέσο σχετικό σφάλμα που χρησιμοποιείται όταν η προσαρμογή των πειραματικών δεδομένων γίνεται με την μη γραμμική μορφή των εξισώσεων

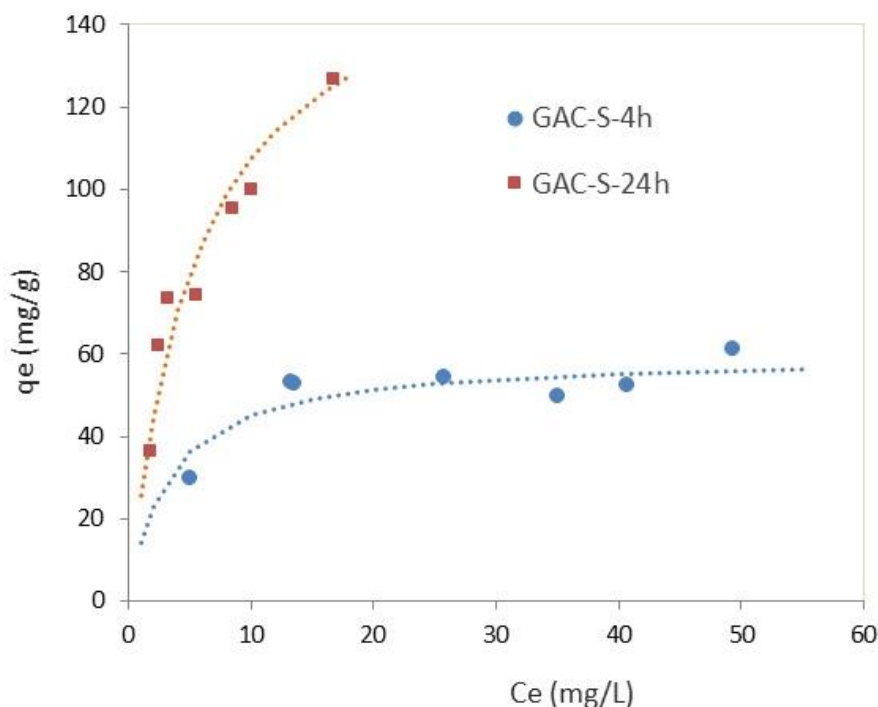
δοκιμή που πραγματοποιήθηκε με την υψηλότερη αρχική συγκέντρωση Hg, η προσρόφηση των 24 ωρών ήταν περίπου διπλάσια σε σύγκριση με αυτή των 4 ωρών.



Σχήμα 6.2. Σύγκριση της προσρόφησης που επιτυγχάνεται με τους δύο τύπους άνθρακα στις 4 και στις 24 ώρες.

Στις περισσότερες εγκαταστάσεις επεξεργασίας ρυπασμένων υδάτων, ο χρόνος παραμονής των υδάτων κατά την διέλευσή τους μέσα από φίλτρα ενεργού άνθρακα είναι της κλίμακας των λεπτών της ώρας, π.χ. 5-30 min (McGuire et al., 2006). Για τον λόγο αυτό υπολογίσαμε την προσέγγιση των συνθηκών «ψευδοϊσορροπίας» που αποκαθίστανται στις 4 ώρες μεταξύ του διαλύματος Hg και των σωματιδίων του τροποποιημένου άνθρακα, με βάση την εξίσωση Langmuir. Τα πειραματικά δεδομένα και η περιγραφή τους με τις ισόθερμες Langmuir με βάση τα δεδομένα 4 και 24 ωρών για τον άνθρακα GAC-S παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.3.

Όπως φαίνεται στο σχήμα στις 4 ώρες η προσρόφηση στον GAC-S προσεγγίζει μία «μέγιστη» τιμή, μεταξύ 55 και 60 mg/g, για όλες τις συγκεντρώσεις Hg στο διάλυμα πάνω από 15 mg/L. Η καμπύλη των 4 ωρών έχει την χαρακτηριστική μορφή της προσρόφησης τύπου Langmuir, υποδεικνύοντας ότι στον άνθρακα GAC-S υπάρχουν κάποιες λειτουργικές ομάδες στις οποίες η προσρόφηση γίνεται σε μονοστοιβάδα, όπως προβλέπει το μοντέλο Langmuir, και το φαινόμενο αυτό ολοκληρώνεται στο χρόνο των 4 ωρών. Όταν παρατείνεται ο χρόνος επαφής πέραν των 4 ωρών, η προσρόφηση συνεχίζεται με την πιθανή συμμετοχή και άλλων λειτουργικών ομάδων, οι οποίες είτε έχουν μικρότερη χημική συγγένεια με τον Hg, είτε βρίσκονται σε θέσεις στις οποίες η πρόσβαση του Hg είναι δυσκολότερη, π.χ. μέσα στους πόρους πολύ μικρής διαμέτρου.



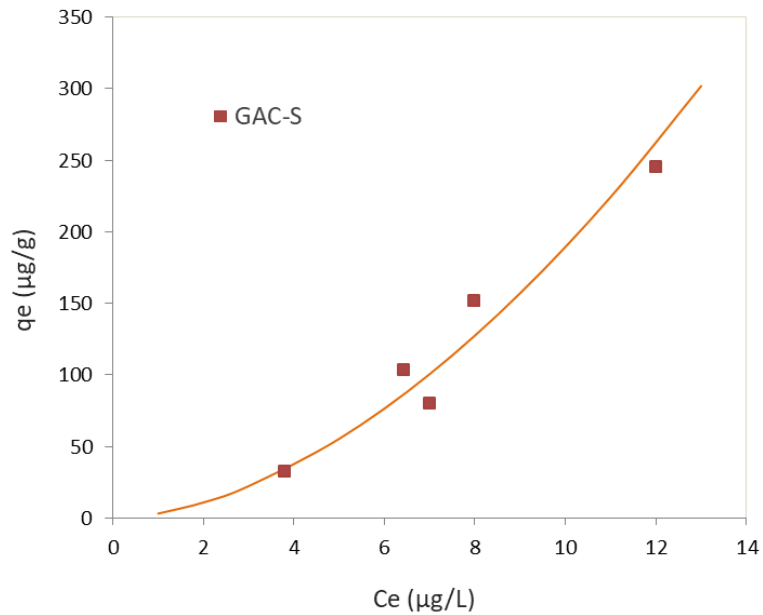
Σχήμα 6.3. Πειραματικά δεδομένα και ισόθερμες Langmuir για την περιγραφή της προσρόφησης Hg στον τροποποιημένο άνθρακα GAC-S στις 4 και στις 24 ώρες.

Η προσαρμογή της ισόθερμης Langmuir στα πειραματικά δεδομένα των 4 ωρών έγινε χρησιμοποιώντας την μη γραμμική μορφή της εξίσωσης με την βοήθεια το εργαλείου Solver του Excel. Χρησιμοποιήθηκε σαν κριτήριο βέλτιστης προσαρμογής η ελαχιστοποίηση του μέσου σχετικού σφάλματος το οποίο υπολογίζεται από την εξίσωση 6.1.

$$ARE = \frac{1}{N} \sum \left| \frac{q_{exp} - q_{cal}}{q_{exp}} \right| \quad (6.1)$$

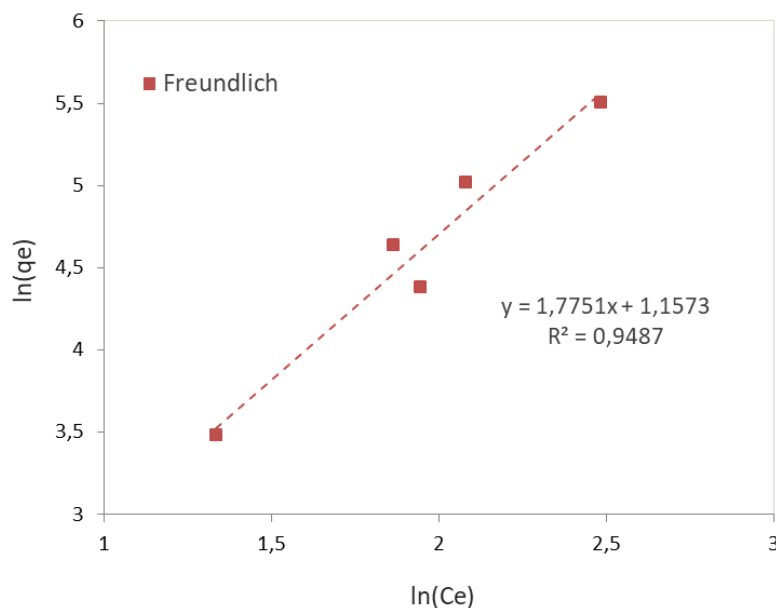
6.2 Ισόθερμες Προσρόφησης στην Χαμηλή Κλίμακα Συγκεντρώσεων

Τα πειράματα προσρόφησης στην χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων πραγματοποιήθηκαν μόνον με τον τροποποιημένο ενεργό άνθρακα GAC-S και τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο Σχήμα 6.4. Παρατηρείται αύξηση της προσρόφησης με εκθετική σχεδόν μορφή συναρτήσεως της παραμένουσας ποσότητας Hg στο διάλυμα. Η μορφή αυτή αντιστοιχεί στις καμπύλες τύπου S (βλ. και ενότητα 2.4), οι οποίες δείχνουν ότι στις χαμηλές συγκεντρώσεις η επιφάνεια παρουσιάζει μικρή σχετικά τάση δέσμευσης της προσροφούμενης ουσίας, αλλά η χημική συγγένεια αυξάνεται όσο μεγαλώνει η συγκέντρωση στο διάλυμα (Sparks, 2003).



Σχήμα 6.4. Προσρόφηση Hg στην χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων στον τροποποιημένο άνθρακα GAC-S. Η καμπύλη υπολογίστηκε με την εξίσωση Freundlich με παραμέτρους $K_F = 3.18$ ($\mu\text{g/g} \cdot (\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}$) και $n=0.56$.

Η εκθετική αύξηση μπορεί να περιγραφεί με την ισόθερμη Freundlich και τιμές του εκθέτη $(1/n) > 1$, δηλαδή $n < 1$. Η καμπύλη που παρουσιάζεται στο σχήμα 6.4 υπολογίστηκε από την εξίσωση Freundlich με παραμέτρους $K_F=3.18$ ($\mu\text{g/g} \cdot (\text{L}/\mu\text{g})^{1/n}$) και $n=0.56$. Ο προσδιορισμός των παραμέτρων έγινε από την γραμμική μορφή της εξίσωσης (Σχήμα 6.5) και ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης ήταν $R^2=0.949$.



Σχήμα 6.5. Προσδιορισμός των παραμέτρων της ισόθερμης Freundlich από τη γραμμική μορφή της εξίσωσης.

Κεφάλαιο 7 – Αποτελέσματα Δοκιμών Προσρόφησης σε Στήλες στην Υψηλή Κλίμακα Συγκεντρώσεων Hg

7.1 Πειραματικές Καμπύλες Διέλευσης Υδραργύρου

Στα Σχήματα 7.1, 7.2 και 7.3 παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν (i) με διαφορετική συγκέντρωση Hg στα διαλύματα τροφοδοσίας της στήλης, (ii) με διαφορετικό ύψος της κλίνης των σωματιδίων GAC-S και (iii) με διαφορετική παροχή των διαλυμάτων τροφοδοσίας. Στον Πίνακα 7.1 δίνονται οι τιμές χαρακτηριστικών παραμέτρων της προσρόφησης, οι οποίες υπολογίστηκαν με βάση τα πειραματικά αποτελέσματα. Οι παράμετροι αυτές είναι οι ακόλουθες:

Η προσρόφηση διέλευσης, q_b , η οποία αντιστοιχεί στην ικανότητα προσρόφησης του υλικού, μέχρι τον χρόνο έναρξης της διέλευσης του Hg, t_b :

$$q_b = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_b} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (7.1)$$

όπου C_0 είναι η συγκέντρωση στο διάλυμα τροφοδοσίας, Q η παροχή του διαλύματος και m η μάζα του προσροφητή. Σε ορισμένες περιπτώσεις η q_b υπολογίζεται όταν η συγκέντρωση στην έξοδο γίνεται ίση με το 15% της αρχικής συγκέντρωσης, δηλαδή $C/C_0 = 0.15$. Όταν όμως η ποιότητα του νερού στην έξοδο πρέπει να ικανοποιεί συγκεκριμένες περιβαλλοντικές προδιαγραφές, καθορίζεται αντίστοιχα και η τιμή του λόγου C/C_0 . Στις συγκεκριμένες δοκιμές θεωρήσαμε ότι το C/C_0 αντιστοιχεί στην πρώτη ανιχνεύσιμη μέτρηση του Hg στο διάλυμα της εκροής.

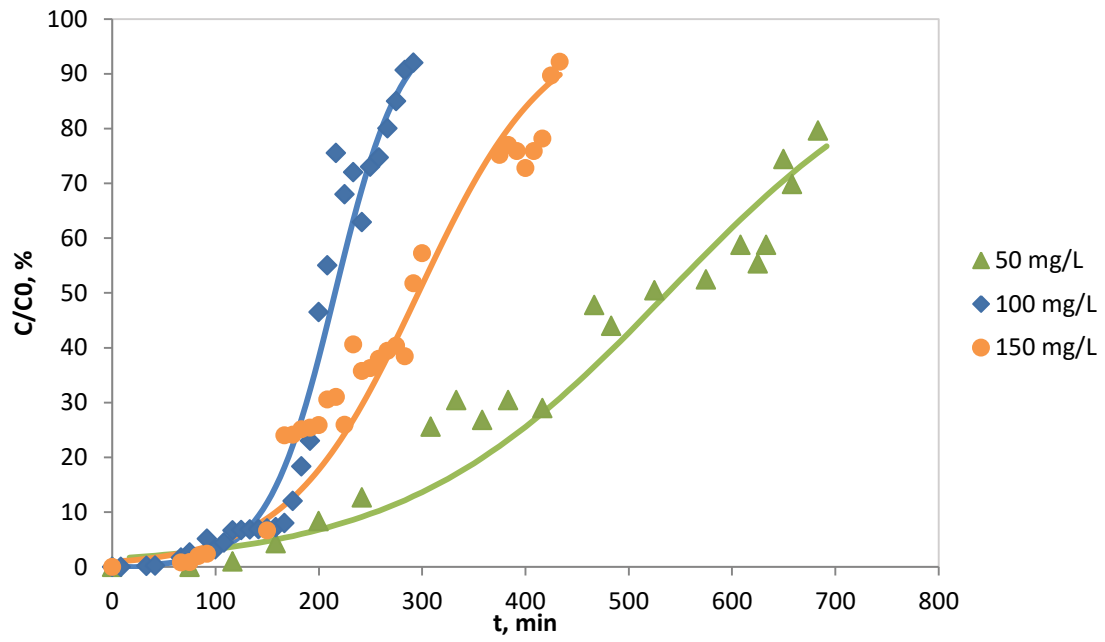
Η προσρόφηση κορεσμού, q_s , αντιστοιχεί στην ικανότητα προσρόφησης του υλικού μέχρι τον χρόνο κορεσμού της στήλης, t_s :

$$q_s = \frac{C_0 Q}{m} \int_0^{t_s} \left(1 - \frac{C}{C_0}\right) dt \quad (7.2)$$

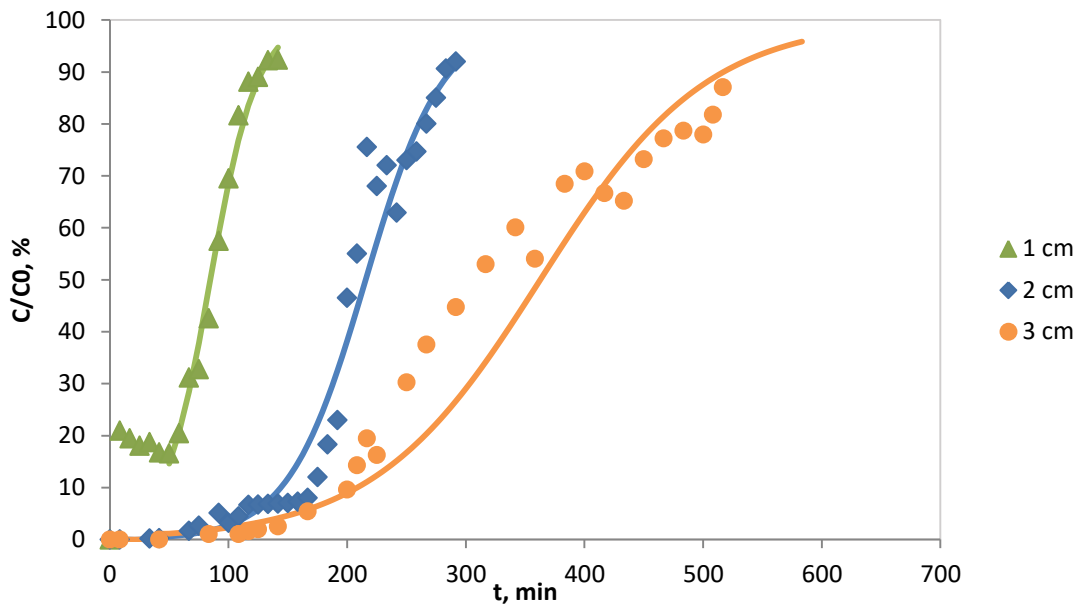
Το μήκος της ζώνης μεταφοράς μάζας, MTZ, υπολογίζεται από την εξίσωση (7.3).

$$MTZ = Z \left(1 - \frac{q_b}{q_s}\right) \quad (7.3)$$

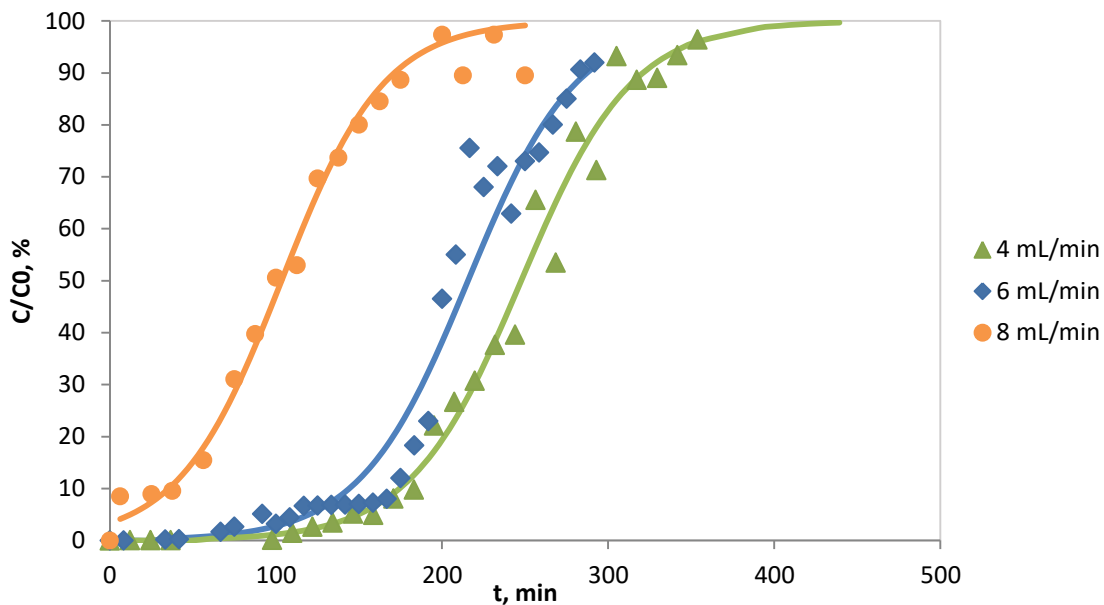
όπου Z το ύψος της κλίνης.



Σχήμα 7.1. Αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική συγκέντρωση Hg.



Σχήμα 7.2. Αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικό ύψος της κλίνης.



Σχήμα 7.3. Αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική παροχή των διαλυμάτων τροφοδοσίας.

Πίνακας 7.1. Παράμετροι προσρόφησης q_b , q_s , MTZ

	Αρχική συγκέντρωση (mg/L)			Ύψος στήλης (cm)			Παροχή διαλύματος τροφοδοσίας (mL/min)		
	50	100	150	1	2	3	4	6	8
q_b ($\frac{mg}{g}$)	20.0	10.5	22.2	0*	10.5	12.7	14.8	10.5	0*
q_s ($\frac{mg}{g}$)	63.1	55.7	113.6	36.0	55.7	50.8	29.9	55.7	33.8
MTZ (cm)	1.36	1.62	1.61	1.00	1.62	2.25	1.01	1.62	2.00

* Μετρήθηκαν συγκεντρώσεις Hg μεγαλύτερες του ορίου ανίχνευσης από το πρώτο δείγμα στην εκροή.

Επίδραση αρχικής συγκέντρωσης. Η προσρόφηση Hg εξετάστηκε για αρχικές συγκεντρώσεις 50, 100 και 150 mg/L με ροή τροφοδοσίας 6 mL/min και ύψος κλίνης 2 cm. Οι καμπύλες διέλευσης παρουσιάζονται στο σχήμα 7.1. Η μέτρηση ανιχνεύσιμης συγκέντρωσης Hg στην εκροή (0.5 mg/L) παρουσιάστηκε στα 120 min στην χαμηλότερη συγκέντρωση των 50 mg/L και περίπου στα 60 min στις υψηλότερες συγκεντρώσεις. Η αύξηση του χρόνου έναρξης της διέλευσης στις χαμηλότερες συγκεντρώσεις είναι αναμενόμενη διότι καθυστερεί περισσότερο η κατάληψη των θέσεων προσρόφησης στο ενεργό άνθρακα. Η κλίση επίσης της καμπύλης διέλευσης είναι μεγαλύτερη στη χαμηλότερη συγκέντρωση των 50 mg/L, όπως αναμένεται λόγω του μεγαλύτερου χρόνου που απαιτείται

για τον κορεσμό των θέσεων προσρόφησης. Συγκρίνοντας την κλίση των καμπυλών διέλευσης στις δύο συγκεντρώσεις 100 και 150 mg/L παρατηρείται μεγαλύτερη κλίση στην υψηλότερη συγκέντρωση σε αντίθεση με την αναμενόμενη συμπεριφορά. Στον Πίνακα 7.1 παρατηρείται ότι οι υπολογιζόμενες προσροφήσεις κορεσμού q_s είναι 63.1 mg/g στη δοκιμή με συγκέντρωση 50 mg/L και 55.7 mg/g στην δοκιμή με 100 mg/L. Οι δύο αυτές συγκεντρώσεις προσεγγίζουν την μέγιστη ικανότητα προσρόφηση του GAC-S, που υπολογίστηκε από την ισόθερμη Langmuir των 4 ωρών, δηλ. $q_m = 59.3$ mg/g. Σημειώνεται ότι η διάρκεια των δοκιμών κυμαίνονταν από 4 μέχρι 10 ώρες. Στην δοκιμή με αρχική συγκέντρωση 150 mg/L υπολογίστηκε μεγαλύτερη φόρτιση του άνθρακα, δηλ. 113.6 mg/g, γεγονός το οποίο αποτελεί μια επιπλέον ένδειξη ότι σε αυτή την συγκέντρωση διαφοροποιείται σε κάποιο βαθμό ο μηχανισμός προσρόφησης.

Επίδραση ύψους κλίνης. Η προσρόφηση Hg εξετάστηκε για ύψος κλίνης 1, 2 και 3 cm με αρχική συγκέντρωση 100 mg/L και παροχή τροφοδοσίας 6 mL/min. Από το σχήμα 7.2 φαίνεται ότι στο μικρότερο ύψος κλίνης $Z=1$ cm εμφανίζεται Hg σε συγκέντρωση μεγαλύτερη του ορίου ανίχνευσης από το πρώτο δείγμα στην εκροή, ο χρόνος δηλαδή έναρξης της διέλευσης είναι πρακτικά 0. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι ο χρόνος παραμονής του διαλύματος μέσα στην κλίση είναι πολύ μικρός λόγω του μικρού μήκους της κλίνης. Η έναρξη της διέλευσης είναι ίση με 60 min σε $Z=2$ cm και αυξάνεται σε 80 min περίπου στο μεγαλύτερο ύψος $Z=3$ cm, όπως αναμένεται δεδομένου ότι το μεγαλύτερο ύψος κλίνης σημαίνει και μεγαλύτερη διαθέσιμη ποσότητα άνθρακα. Η προσρόφηση κορεσμού q_s είναι μικρότερη στην μικρή κλίση, δηλ. 36 mg/g, ενώ έχει συγκρίσιμες τιμές στις δοκιμές με ύψος κλίνης 2 και 3 cm, δηλ. 55.7 και 50.8 mg/g αντίστοιχα. Το μήκος της ζώνης μεταφοράς μάζας, MTZ, είναι ίσο με 1, 1.62 και 2.25 cm στις κλίνες ύψους 1, 2 και 3 cm αντίστοιχα. Όπως αναφέρουν οι Sotelo et al. (2012), αυτό παρατηρείται όταν η προσρόφηση λαμβάνει χώρα σε στήλες μικρού σχετικά ύψους και δεν υπάρχει αρκετό μήκος για να αναπτυχθεί πλήρως το προφίλ της προσρόφησης.

Επίδραση παροχής τροφοδοσίας Η προσρόφηση Hg εξετάστηκε για παροχή τροφοδοσίας 4, 6 και 8 mL/min με αρχική συγκέντρωση 100 mg/L και ύψος στήλης 2 cm (σχήμα 7.3). Η χρόνος έναρξης της διέλευσης του Hg αυξήθηκε από τα 60 στα 110 min όταν μειώθηκε η παροχή από 6 σε 4 mL/min, το οποίο οφείλεται στο γεγονός ότι διοχετεύεται μικρότερη ποσότητα Hg στη μονάδα του χρόνου. Όταν αυξήθηκε η παροχή από τα 6 στα 8 mL/min, μετρήθηκε Hg στην εκροή από το πρώτο δείγμα λόγω της μείωσης του χρόνου παραμονής του διαλύματος μέσα στην κλίση των σωματιδίων άνθρακα. Επίσης όπως παρατηρείται στο Σχήμα 7.3, η αύξηση της ογκομετρικής παροχής του διαλύματος τροφοδοσίας οδήγησε σε μείωση του χρόνου κορεσμού, λόγω της διοχέτευσης μεγαλύτερης

ποσότητα Hg στη μονάδα του χρόνου, με συνέπεια να εξαντλείται ταχύτερα η ικανότητα προσρόφησης του ενεργού άνθρακα.

7.2 Περιγραφή της Διέλευσης Υδραργύρου με Απλά Μαθηματικά Μοντέλα Γραμμικής Μορφής

Για την περιγραφή της προσρόφησης του Hg κατά την ροή δια μέσου της κλίνης των σωματιδίων GAC-S, χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα Bohart-Adams (B-A), Yoon-Nelson (Y-N) και Clark. Και τα τρία μοντέλα καταλήγουν σε γραμμική μορφή εξισώσεων, η οποία διευκολύνει τον προσδιορισμό των βασικών παραμέτρων τους, με την μέθοδο της γραμμικής παλινδρόμησης. Συγκεκριμένα τα μοντέλα Bohart-Adams και Yoon-Nelson γραμμικοποιούνται με παρόμοιο τρόπο, όπως φαίνεται στην εξίσωση 7.4:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C} - 1\right) = a - bt \quad (7.4)$$

Η γραμμικοποιημένη μορφή του μοντέλου Clark αντιστοιχεί στην εξίσωση 7.5:

$$\ln\left(\left(\frac{C_0}{C}\right)^{n-1} - 1\right) = a - bt \quad (7.5)$$

όπου n ο εκθέτης της ισόθερμης Freundlich.

Η αποτέμνουσα a και η κλίση b της ευθείας που προκύπτει από την εφαρμογή των τριών μοντέλων ορίζονται από τις παρακάτω εξισώσεις:

Bohart-Adams	$a = \frac{k_{BA}N_0Z}{u}$	$b = k_{BA}C_0$
Yoon-Nelson	$a = \tau k_{YN}$	$b = k_{YN}$
Clark	$a = \frac{k_C N_0 Z}{u}$	$b = k_C C_0$

όπου N_0 η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα όγκου της κλίνης (mg/cm^3), u (cm/min) η επιφανειακή ταχύτητα η οποία υπολογίζεται από την ογκομετρική παροχή Q (cm^3/min) και την διατομή A (cm^2) της κλίνης ($u = Q/A$), τ (min) είναι ο χρόνος κατά τον οποίον η συγκέντρωση στην εκροή γίνεται ίση με το 50% της συγκέντρωσης στην τροφοδοσία και k_{BA} ($\text{cm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$), k_{YN} (min^{-1}) και k_C ($\text{cm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) είναι οι αντίστοιχες κινητικές σταθερές των τριών μοντέλων.

Η ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα όγκου κλίνης N_0 (mg/cm^3) συσχετίζεται με την ικανότητα προσρόφησης ανά μονάδα μάζας σωματιδίων q_0 (mg/g) μέσω της εξίσωσης 7.6:

$$q_0 = \frac{N_0}{(1 - \varepsilon)\rho_p} \quad (7.6)$$

όπου ε το πορώδες της κλίνης και ρ_p η σωματιδιακή πυκνότητα του GAC-S.

Για την αξιολόγηση της ποιότητας της προσαρμογής των πειραματικών δεδομένων από τα τρία θεωρητικά μοντέλα χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής γραμμικής συσχέτισης R^2 , καθώς και η απόκλιση μεταξύ υπολογιζόμενων και πειραματικών παραμέτρων. Στα μοντέλα Bohart-Adams και Clark η σύγκριση γίνεται μεταξύ της υπολογιζόμενης ικανότητας προσρόφησης q_0 (εξ. 7.6) και της προσρόφησης κορεσμού q_s όπως υπολογίστηκε από τα πειραματικά δεδομένα (εξ. 7.2). Στο μοντέλο Yoon-Nelson συγκρίνονται η παράμετρος τ και ο χρόνος $t_{0.5}$ στον οποίο παρατηρήθηκε πειραματικά η εμφάνιση στην εκροή συγκέντρωσης Hg ίσης με το 50% της συγκέντρωσης στην τροφοδοσία. Ως μέτρο της απόκλισης χρησιμοποιήθηκε η ποσοστιαία σχετική διαφορά (RE) μεταξύ των δύο τιμών:

$$RE = \left| \frac{q_s - q_0}{q_s} \right| \times 100 \quad (7.7)$$

$$RE = \left| \frac{t_{0.5} - \tau}{t_{0.5}} \right| \times 100 \quad (7.8)$$

Στους Πίνακες 7.2, 7.3 και 7.4 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων, οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης και τα σχετικά σφάλματα από την εφαρμογή των τριών μοντέλων.

Πίνακας 7.2. Τιμές παραμέτρων, συντελεστές συσχέτισης και σχετικά σφάλματα από την εφαρμογή του μοντέλου Bohart-Adams

C_0 mg/L	Q cm ³ /min	Z cm	k_{BA} cm ³ ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹	q_0 (calc) mg/g	q_s (exp) mg/g	RE	R^2
100	6	2	0.31	56.6	55.7	1.7	0.954
50	6	2	0.16	68.0	63.1	7.8	0.899
150	6	2	0.11	112.4	113.6	1.0	0.911
100	4	2	0.30	41.7	29.9	39.7	0.980
100	8	2	0.32	34.9	33.8	3.2	0.986
100	6	1	0.51	42.9	36.0	19.2	0.975
100	6	3	0.14	61.2	50.8	20.3	0.928
Μέσος όρος			0.26	59.7			
Τυπική απόκλιση			0.14	26.1			

Πίνακας 7.3. Τιμές παραμέτρων, συντελεστές συσχέτισης και σχετικά σφάλματα από την εφαρμογή του μοντέλου Yoon-Nelson

C_0 mg/L	Q cm ³ /min	Z cm	k_{YN} min ⁻¹	τ (calc) min	$t_{0.5}$ (exp) min	RE	R ²
100	6	2	0.0307	223.9	203.4	10.1	0.954
50	6	2	0.0078	537.7	522.0	3.0	0.899
150	6	2	0.0159	296.3	290.6	2.0	0.911
100	4	2	0.0300	247.6	248.9	0.5	0.980
100	8	2	0.0324	103.4	99.4	4.0	0.986
100	6	1	0.0508	84.8	87.5	3.1	0.975
100	6	3	0.0142	362.7	307.7	17.9	0.928
Μέσος όρος			0.0260	265.2			
Τυπική απόκλιση			0.0145	155.7			

Πίνακας 7.4. Τιμές παραμέτρων, συντελεστές συσχέτισης και σχετικά σφάλματα από την εφαρμογή του μοντέλου Clark

C_0 mg/L	Q cm ³ /min	Z cm	k_c cm ³ ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹	q_0 (calc) mg/g	q_s (exp) mg/g	RE	R ²
100	6	2	0.32	57.8	55.7	3.8	0.937
50	6	2	0.15	70.4	63.1	11.6	0.932
150	6	2	0.11	117.5	113.6	3.4	0.900
100	4	2	0.32	43.1	29.9	44.3	0.980
100	8	2	0.27	38.8	33.8	14.8	0.915
100	6	1	0.47	43.6	36.0	21.3	0.960
100	6	3	0.15	63.6	50.8	25.2	0.920
Μέσος όρος			0.26	62.1			
Τυπική απόκλιση			0.13	27.1			

Μοντέλο Bohart-Adams

Από τα δεδομένα του Πίνακα 7.2 προκύπτει ότι η προσαρμογή της γραμμικής μορφής του μοντέλου BA στα πειραματικά δεδομένα μπορεί να θεωρηθεί ικανοποιητική δεδομένου ότι οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης R² κυμαίνονται από 0.899 έως 0.986. Η ποσοστιαία σχετική διαφορά μεταξύ των q_0 και q_s είναι σχετικά μικρή σε 4 από τα 7 πειράματα (1%-8%), λαμβάνει όμως υψηλές τιμές μεταξύ 20% και 40% στις τρεις δοκιμές.

Όπως αναφέρθηκε στην ενότητα 2.5.1 το μοντέλο Bohart-Adams στηρίζεται στην υπόθεση ότι η κινητική της προσρόφησης εξαρτάται από την συγκέντρωση C της προσροφούμενης

ουσίας στο διάλυμα και από τις ελεύθερες θέσεις προσρόφησης στο στερεό οι οποίες αντιστοιχούν στην διαφορά ($q_0 - q$), όπου το q_0 είναι σταθερό (rectangular isotherm):

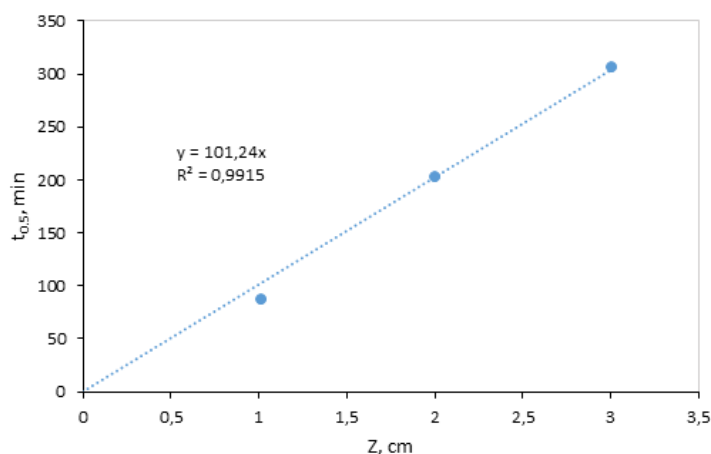
$$\frac{dq}{dt} = k_{BA}C(q_0 - q) \quad (7.9)$$

Εάν το μοντέλο αποτύπωνε με ακρίβεια την εξέλιξη του φαινομένου θα έπρεπε η κινητική σταθερά k_{BA} καθώς και το q_0 να έχουν την ίδια τιμή σε όλες τις συνθήκες διεξαγωγής των δοκιμών. Όπως φαίνεται στον Πίνακα 7.2 και η δύο παράμετροι παρουσιάζουν σημαντικές διακυμάνσεις. Συγκεκριμένα η μέση τιμή του k_{BA} είναι 0.26 και η τυπική απόκλιση 0.14 $\text{cm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, δηλαδή η τυπική απόκλιση αντιστοιχεί στο 53% της μέσης τιμής. Αντίστοιχα η μέση τιμή της παραμέτρου q_0 είναι 59.7 και η τυπική απόκλιση 26.1 mg/g (το 44% της μέσης τιμής). Σημειώνεται πάντως ότι η μέση τιμή της q_0 προσεγγίζει την τιμή της μέγιστης προσρόφησης $q_m = 59.3$ mg/g, όπως υπολογίστηκε από την ισόθερμη Langmuir των 4 ωρών.

Οι Sotelo et al. (2012) αναφέρουν ένα ακόμη κριτήριο για να ελεγχθεί το μοντέλο Bohart-Adams. Από την γραμμική μορφή της εξίσωσης του μοντέλου (εξισ. 7.4) φαίνεται ότι όταν η συγκέντρωση της προσροφούμενης ουσίας στην εκροή γίνεται ίση με το 50% της συγκέντρωσης στην είσοδο, τότε ο χρόνος πρέπει να ικανοποιεί την εξίσωση 7.10.

$$t_{0.5} = \frac{N_0}{C_0 u} Z \quad (7.10)$$

Αυτό σημαίνει ότι σε ένα διάγραμμα $t_{0.5}$ ως προς το ύψος της κλίνης Z τα σημεία πρέπει να βρίσκονται σε ευθεία γραμμή η οποία να διέρχεται από την αρχή των αξόνων. Το συγκεκριμένο διάγραμμα παρουσιάζεται στο Σχήμα 7.4. Όπως φαίνεται από το σχήμα τα πειραματικά αποτελέσματα των δοκιμών με τα διαφορετικά ύψη κλίνης ακολουθούν την απαίτηση της γραμμικής σχέσης και της μηδενικής αποτέμνουσας με ικανοποιητική ακρίβεια ($R^2=0.9915$).



Σχήμα 7.4. Χρόνος εμφάνισης του 50% της αρχικής συγκέντρωσης στην εκροή συναρτήσεως του ύψους της κλίνης.

Μοντέλο Yoon-Nelson

Οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης (R^2) των πειραματικών δεδομένων με το μοντέλο YN είναι ίδιοι με τους συντελεστές που προσδιορίστηκαν με το μοντέλο BA, διότι είναι ίδια η μορφή της γραμμικής εξίσωσης. Η ποσοστιαία σχετική διαφορά μεταξύ των τ και $t_{0.5}$ είναι μικρή σε 5 από τα 7 πειράματα (0.5%-3.1%) και λαμβάνει σχετικά υψηλές τιμές μεταξύ 10% και 18% στις δύο δοκιμές.

Αν και οι τιμές των σφαλμάτων είναι ικανοποιητικές το κύριο πρόβλημα με το μοντέλο Yoon-Nelson είναι ότι οι παράμετροί του δεν συσχετίζονται με τα χαρακτηριστικά της κλίνης του προσροφητή και συνεπώς δύσκολα μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της λειτουργίας του συστήματος σε συνθήκες διαφορετικές από αυτές που εφαρμόστηκαν στις δοκιμές.

Μοντέλο Clark

Για τον υπολογισμό των συντεταγμένων της γραμμικής μορφής Clark χρησιμοποιήθηκαν τα αποτελέσματα των δοκιμών προσδιορισμού των ισοθέρμων. Συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε ο εκθέτης $n=2.15$ που προσδιορίστηκε από την ισόθερμη Freundlich. Οι συντελεστές γραμμικής συσχέτισης R^2 κυμαίνονται από 0.900 έως 0.980. Η ποσοστιαία σχετική διαφορά μεταξύ των q_0 και q_s είναι σχετικά μικρή σε 3 από τα 7 πειράματα (3%-12%), λαμβάνει όμως υψηλές τιμές μεταξύ 15% και 44% στις 4 δοκιμές.

Οι τιμές της κινητικής σταθεράς είναι παραπλήσιες με αυτές του μοντέλου BA. Συγκεκριμένα η μέση τιμή του k_c είναι 0.26 και η τυπική απόκλιση $0.13 \text{ cm}^3 \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$. Στο μοντέλο Clark η q_0 δεν είναι μια σταθερή παράμετρος όπως σε αυτό του BA, αλλά αντιπροσωπεύει την προσρόφηση ισορροπίας που αντιστοιχεί στην συγκέντρωση του προσροφητή.

7.3 Αριθμητική Επίλυση του Λεπτομερούς Μοντέλου Περιγραφής της Διέλευσης Υδραργύρου

Τα παραπάνω μοντέλα έχουν σαν αφετηρία το βασικό ισοζύγιο μάζας της προσροφούμενης ουσίας καθώς διέρχεται από την κλίση των σωματιδίων του άνθρακα, το οποίο σε διαφορική μορφή εκφράζεται από την εξίσωση 7.11.

$$\frac{\partial C}{\partial t} + v \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \rho_p \frac{\partial q}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2} \quad (7.11)$$

όπου v είναι η ταχύτητα πόρων της υδατικής φάσης (cm/min), ρ_p η σωματιδιακή πυκνότητα (g/cm^3), D_L ο συντελεστής αξονικής διασποράς (cm^2/min) και z η χωρική συντεταγμένη που αντιστοιχεί στο μήκος της κλίνης (cm). Ο πρώτος όρος περιγράφει την μεταβολή της

συγκέντρωσης στην υδατική φάση μέσα στο στοιχειώδες μήκος της κλίνης dz συναρτήσει του χρόνου, ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί στην ποσότητα της προσροφούμενης ουσίας που μεταφέρεται στο στοιχειώδες μήκος dz με συναγωγή λόγω της ροής, ο τρίτος όρος περιγράφει την ποσότητα της ουσίας που προσροφάται στα στερεά σωματίδια και ο τέταρτος όρος στο δεξιό σκέλος αντιστοιχεί στην μεταφορά της προσροφούμενης ουσίας λόγω διασποράς. Συνήθως κατά την περιγραφή των δοκιμών στις στήλες ο όρος της διασποράς θεωρείται αμελητέος και το δεξιό σκέλος της εξίσωσης μηδενίζεται.

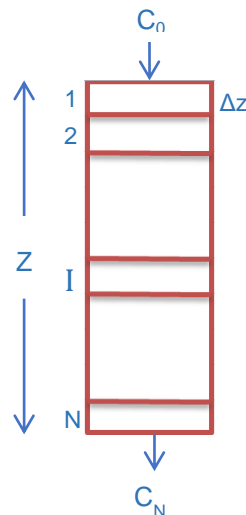
Ο ρυθμός με τον οποίο λαμβάνει χώρα η προσρόφηση στα σωματίδια του ενεργού άνθρακα μπορεί να περιγραφεί από μια κινητική εξίσωση δευτέρου βαθμού, αντίστοιχη με την εξίσωση του μοντέλου BA, όπου η παράμετρος q_e δεν είναι σταθερή αλλά υπολογίζεται μέσω της κατάλληλης ισόθερμης, π.χ. της ισόθερμης Langmuir:

$$\frac{dq}{dt} = k_a C(q_e - q) \quad (7.12)$$

$$q_e = \frac{q_m b C}{1 + b C} \quad (7.13)$$

Οι εξισώσεις 7.11, 7.12 και 7.13 επιλύθηκαν αριθμητικά με την βοήθεια του λογισμικού Berkeley Madonna (version 9.1.18).

Θεωρήθηκε ότι η κλίνη του GAC-S αποτελείται από N στοιχειώδη τμήματα ίσου ύψους Δz (Σχήμα 7.5).



Σχήμα 7.5. Αναπαράσταση του διαχωρισμού της κλίνης σε N τμήματα ίσου ύψους.

Χωρίζουμε τη στήλη σε N ζώνες ύψους Δz , δηλαδή ισχύει η σχέση 7.14. Ο όγκος της κάθε ζώνης (ΔV) προσδιορίζεται από την εξίσωση 7.15. Η μάζα του ενεργού άνθρακα (Δm) υπολογίζεται από την εξίσωση 7.16.

$$\Delta z = \frac{Z}{N} \quad (7.14)$$

$$\Delta V = \Delta z \pi \frac{d^2}{4} \quad (7.15)$$

όπου d η διάμετρος της στήλης (cm).

$$\Delta m = \rho_b \Delta V = \rho_p (1 - \varepsilon) \Delta V \quad (7.16)$$

όπου ρ_b είναι η φαινόμενη πυκνότητα (g/cm^3), ρ_p η σωματιδιακή πυκνότητα (g/cm^3) και ε το πορώδες.

Σε κάθε ζώνη I της στήλης το ισοζύγιο του Hg φαίνεται στην εξίσωση 7.17.

$$\frac{dC_I}{dt} = v \frac{C_{I-1} - C_I}{\Delta z} - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \rho_p \frac{dq_I}{dt} \quad (7.16)$$

Ο πρώτος όρος περιγράφει την μεταβολή της συγκέντρωσης στην υδατική φάση μέσα στο τμήμα I της κλίνης συναρτήσει του χρόνου, ο δεύτερος όρος αντιστοιχεί στη διαφορά της εισερχόμενης μείον της εξερχόμενης ποσότητας του υδραργύρου λόγω της ροής της υδατικής φάσης, όπου v είναι ταχύτητα πόρων, και ο τρίτος όρος περιγράφει την ποσότητα τις ουσίας που προσροφάται στα στερεά σωματίδια συναρτήσει του χρόνου. Για την πρώτη ζώνη ($I = 1$) η συγκέντρωση C_{I-1} τίθεται ίση με την συγκέντρωση στην εισροή C_0 .

Η ταχύτητα της προσρόφησης στο τμήμα I υπολογίζεται από τις εξισώσεις:

$$\frac{dq_I}{dt} = k_a C_I (q_{eI} - q_I) \quad (7.17)$$

$$q_{eI} = \frac{q_m b C_I}{1 + b C_I} \quad (7.18)$$

Οι αρχικές συνθήκες ορίστηκαν με τον ακόλουθο τρόπο:

$$t = 0, : \forall I, C_I = 0, q_I = 0 \quad (7.19)$$

Τα δεδομένα λειτουργίας των στηλών που εισάγονται στο μοντέλο δίνονται στον Πίνακα 7.5. Ο κώδικας του μοντέλου δίνεται στο Παράρτημα Β.

Η κύρια υπολογιζόμενη παράμετρος από την προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα ήταν η κινητική σταθερά k_a . Στις αρχικές επιλύσεις για τις παραμέτρους q_m και b χρησιμοποιήθηκαν οι τιμές της ισόθερμης Langmuir, δηλαδή $q_m = 59.3 \text{ mg/g}$ και $b = 318 \text{ cm}^3/\text{g}$. Διαπιστώθηκε ότι είναι απαραίτητη η προσαρμογή στα δεδομένα και της παραμέτρου q_m , για αυτό στη συνέχεια οι επιλύσεις πραγματοποιήθηκαν με προσαρμογή των δύο παραμέτρων k_a και q_m , ενώ διατηρήθηκε σταθερή η τιμή της b . Από τον αλγόριθμο που

βρίσκεται ενσωματωμένος στο λογισμικό, η προσαρμογή πραγματοποιείται με κριτήριο την ελαχιστοποίηση της ρίζας του μέσου τετραγώνου των σφαλμάτων, RMSE (root mean sum-of-squares error) όπως δίνεται από την εξίσωση 7.19.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C_{exp} - C_{cal})^2} \quad (7.19)$$

Στον Πίνακα 7.6 δίνονται οι τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν από την προσαρμογή, και των αντίστοιχων σφαλμάτων RMSE. Στα Σχήματα 7.6 έως 7.8 παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα και οι υπολογιζόμενες καμπύλες διέλευσης.

Οι τιμές των παραμέτρων k_a και q_m είναι παραπλήσιες με αυτές που προέκυψαν από την εφαρμογή του μοντέλου Bohart-Adams. Ένα σημαντικό κριτήριο για την ακρίβεια και την ισχύ πρόβλεψης ενός μοντέλου είναι τα πειραματικά αποτελέσματα που προκύπτουν κάτω από διαφορετικές συνθήκες λειτουργίας να μπορούν να περιγραφούν με τις ίδιες τιμές των παραμέτρων προσαρμογής. Δηλαδή οι τυπικές αποκλίσεις των παραμέτρων να είναι μικρές. Από την σύγκριση των τυπικών αποκλίσεων στους Πίνακες 7.2 και 7.6 προκύπτει ότι η αντικατάσταση της σταθερής ποσότητας q_0 στην εξίσωση Bohart-Adams από την συγκέντρωση ισορροπίας q_e , η οποία υπολογίζεται μέσω της ισόθερμης Langmuir, δεν βελτίωσε σημαντικά την ισχύ πρόβλεψης του μοντέλου. Η τυπική απόκλιση της k_a αντιπροσωπεύει το 46% της μέσης τιμής (έναντι 54% στην BA) και η τυπική απόκλιση της q_m το 38% (έναντι 44% στην BA).

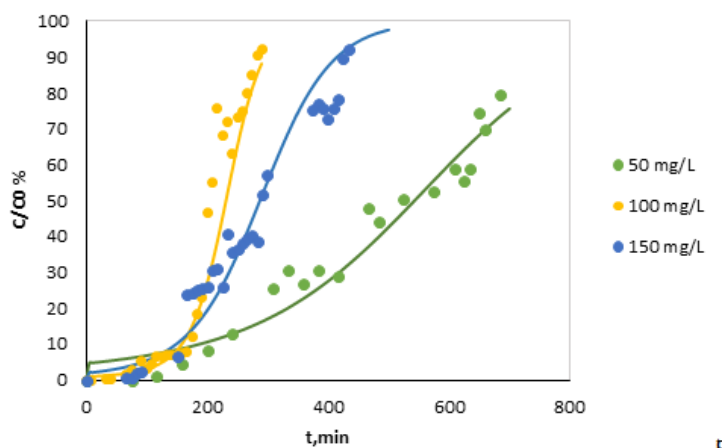
Πίνακας 7.5. Δεδομένα λειτουργίας και υπολογιζόμενες παράμετροι του μοντέλου

Παράμετρος	Σύμβολο	Τιμές
Συγκέντρωση Hg στην τροφοδοσία (mg/cm ³)	C_0	0.05, 0.10, 0.15
Ύψος κλίνης (cm)	Z	1, 2, 3
Ογκομετρική παροχή (cm ³ /min)	Q	4, 6, 8
Πορώδες	ε	0.543
Σωματιδιακή πυκνότητα του GAC-S (g/cm ³)	ρ_p	1.29
Διάμετρος στήλης (cm)	d	1.6
Παράμετρος ισόθερμης Langmuir (cm ³ /mg)	b	318
Μέγιστη ικανότητα προσρόφησης (mg/g)	q_m	*
Κινητική σταθερά προσρόφησης (cm ³ ·mg ⁻¹ ·min ⁻¹)	k_a	*

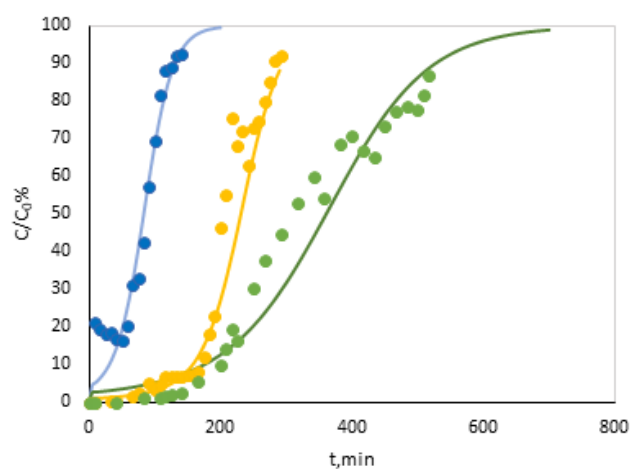
*Παράμετροι υπολογιζόμενες μέσω προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα

Πίνακας 7.6. Τιμές παραμέτρων και σφάλματα *RMSE* από την αριθμητική επίλυση του μοντέλου

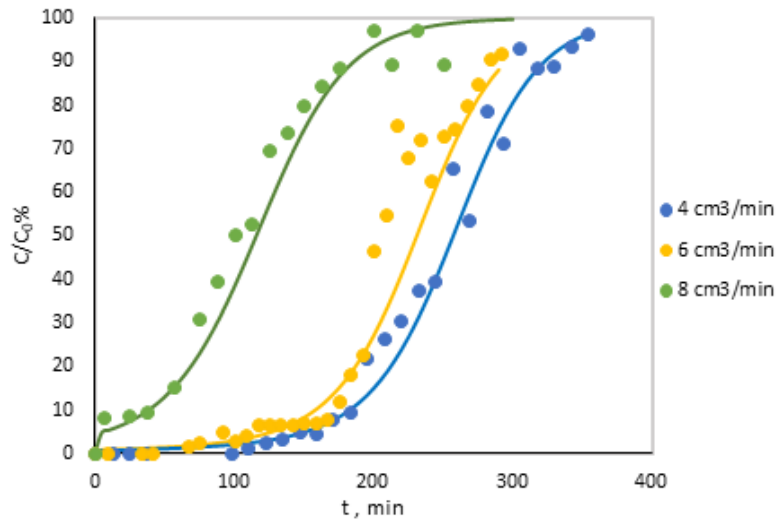
C_0 mg/cm ³	Q cm ³ /min	Z cm	k_a cm ³ /(mg·min)	q_m mg/g	<i>RMSE</i>
0.1	6	2	0.37	59	9.50E-03
0.05	6	2	0.16	71	6.74E-03
0.15	6	2	0.12	112	5.40E-02
0.1	4	2	0.36	44	4.32E-03
0.1	8	2	0.33	40	4.06E-02
0.1	6	1	0.50	43	5.33E-02
0.1	6	3	0.14	62	4.95E-02
Μέσος όρος			0.28	61.6	
Τυπική απόκλιση			0.13	23.1	



Σχήμα 7.6. Υπολογιζόμενες καμπύλες διέλευσης με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική συγκέντρωση Hg.



Σχήμα 7.7. Υπολογιζόμενες καμπύλες διέλευσης με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετικό ύψος της κλίνης.



Σχήμα 7.8. Υπολογιζόμενες καμπύλες διέλευσης με τα αντίστοιχα αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης που πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική παροχή των διαλυμάτων τροφοδοσίας.

Δεν υπάρχουν δημοσιεύσεις που να περιγράφουν την προσρόφηση του Hg σε απλό ή τροποποιημένο ενεργό άνθρακα με δοκιμές στήλης. Οι Song et al. (2016) χρησιμοποίησαν σαν προσροφητή τα φυτικά υπολείμματα του ρυζιού, στα οποία πραγματοποίησαν επεξεργασία με την θειούχο οργανική ένωση 3-mercaptopropyltriethoxysilane (MPTES). Μελέτησαν την αποτελεσματικότητα του υλικού για την προσρόφηση Hg με δοκιμές στήλης εφαρμόζοντας έναν πειραματικό σχεδιασμό αντίστοιχο με την παρούσα εργασία, δηλαδή αρχική συγκέντρωση Hg 50, 100 και 200 mg/L, μήκος κλίνης 1.5, 3.0 και 4.5 cm, και ογκομετρική παροχή 2, 4 και 8 mL/min. Κατά την εφαρμογή του μοντέλου Bohart-Adams η τιμή της κινητικής σταθεράς που προσδιόρισαν ήταν ίση με $k_{BA}=0.113\pm 0.064 \text{ cm}^3/(\text{mg}\cdot\text{min})$. Παρατηρείται και πάλι μεγάλη τυπική απόκλιση της τάξης του 56%, ενώ η μέση τιμή της κινητικής σταθεράς είναι κατά 60% χαμηλότερη σε σύγκριση με την επίδοση του GAC-S που παρασκευάστηκε σε αυτή την εργασία.

Κεφάλαιο 8 – Αποτελέσματα Εκρόφησης Hg στην Υδατική Φάση από τις Φορτισμένες Στήλες

Σε όλες τις δοκιμές, μετά τον κορεσμό της στήλης, εκτελούνταν δοκιμή εκρόφησης με τη διοχέτευση υδατικού διαλύματος χωρίς Hg, για τον έλεγχο της ικανότητας συγκράτησης του υδραργύρου από τα σωματίδια του άνθρακα, όταν διαβρέχονται από καθαρά ύδατα. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα σχήματα 8.1, 8.2 και 8.3. Σε κάθε δοκιμή, πριν από την έναρξη της εκρόφησης το πορώδες της κλίνης ήταν γεμάτο με διάλυμα που περιείχε υψηλή συγκέντρωση Hg περίπου ίση με την συγκέντρωση τροφοδοσίας της αντίστοιχης δοκιμή προσρόφησης (C_0). Όπως φαίνεται όμως στα σχήματα 8.1 έως 8.3, τα διαλύματα εκρόφησης στην εκροή περιείχαν πολύ χαμηλότερες συγκεντρώσεις Hg. Δηλαδή το καθαρό υδατικό διάλυμα απομάκρυνε άμεσα το διάλυμα από τους πόρους και στην συνέχεια η εκρόφηση του Hg πραγματοποιούνταν με πολύ βραδείς ρυθμούς. Σημειώνεται ότι ο όγκος πορώδους στην κλίνη των GAC-S κυμαίνονταν από 1.09 έως 3.27 mL, ενώ τα δείγματα που συλλέγονταν στην εκροή είχαν όγκο 50 mL. Στο πρώτο δείγμα δηλαδή υπάρχει μια αραίωση από 15 έως 45 φορές.

Η ποσότητα του Hg που εκροφήθηκε κατά την διάρκεια των δοκιμών υπολογίστηκε από την εξίσωση (8.1).

$$q_{dmexp} = \frac{Q}{m} \sum C \Delta t - \frac{\varepsilon BV C_0}{m} \quad (8.1)$$

όπου C η συγκέντρωση του Hg στα διαδοχικά δείγματα της εκροής που συλλέγονταν σε χρονικά διαστήματα Δt , m η μάζα του GAC-S, ε το πορώδες της κλίνης και BV ο όγκος της κλίνης. Τα αποτελέσματα δίνονται στον Πίνακα 8.1 μαζί με τις υπολογιζόμενες τιμές της μέγιστης εκροφούμενης ποσότητας Hg. Όπως φαίνεται στον Πίνακα η ποσότητα του εκροφούμενου Hg που προσδιορίστηκε από τα πειραματικά δεδομένα κυμαίνεται από 1.11 έως 8.91 mg/g, είναι δηλαδή πολύ μικρότερη σε σύγκριση με την ποσότητα που είχε συγκρατηθεί στον GAC-S κατά το στάδιο της προσρόφησης, όπου τα αντίστοιχα μεγέθη κυμαίνονταν μεταξύ 34 και 114 mg/g. Φαίνεται δηλαδή ότι η προσρόφηση του Hg στον τροποποιημένο άνθρακα είναι ισχυρώς αναντίστρεπτη. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στους ισχυρούς δεσμούς που δημιουργούνται μεταξύ του Hg και των λειτουργικών ομάδων S του GAC-S.

Για την μαθηματική περιγραφή της εκρόφησης ακολουθήθηκε αντίστοιχη μεθοδολογία με αυτή που παρουσιάστηκε για την περίπτωση της προσρόφησης. Το ισοζύγιο του Hg, σε κάθε ζώνη I της στήλης περιγράφεται από μια εξίσωση αντίστοιχη της 7.17.

$$\frac{dC_I}{dt} = v \frac{C_{I-1} - C_I}{\Delta z} - \frac{1 - \varepsilon}{\varepsilon} \rho_p \frac{dq_{dI}}{dt} \quad (8.2)$$

Ο ρυθμός με τον οποίο λαμβάνει χώρα η εκρόφηση από τα σωματίδια του ενεργού άνθρακα μπορεί να περιγραφεί από μια κινητική εξίσωση πρώτου βαθμού, όπως φαίνεται στην εξίσωση 8.3 (Yin et al., 1997).

$$\frac{dq_d}{dt} = -k_d q_d \quad (8.3)$$

όπου k_d είναι η κινητική σταθερά της εκρόφησης (min^{-1}) και q_d είναι η ποσότητα του Hg που υπάρχει στον άνθρακα στον χρόνο t και είναι δυνητικά εκροφήσιμη (mg/g).

Οι εξισώσεις 8.2 και 8.3 επιλύθηκαν αριθμητικά με την βοήθεια του λογισμικού Berkeley Madonna. Οι αρχικές συνθήκες ορίστηκαν με τον εξής τρόπο:

$$t = 0, q_d = q_{dm} \quad (8.4)$$

όπου q_{dm} είναι η μέγιστη εκροφήσιμη ποσότητα του Hg.

Μια αρχική επίλυση του μοντέλου πραγματοποιήθηκε διατηρώντας δύο παραμέτρους προσαρμογής στα πειραματικά δεδομένα, δηλαδή και την κινητική σταθερά k_d και την μέγιστη εκροφήσιμη ποσότητα q_{dm} . Στην συνέχεια οι επιλύσεις έγιναν διατηρώντας σταθερή την τιμή της $k_d=0.005 \text{ min}^{-1}$ και προσαρμόζοντας την τιμή q_{dm} στα δεδομένα. Από τον αλγόριθμο που βρίσκεται ενσωματωμένος στο λογισμικό, η προσαρμογή πραγματοποιείται με κριτήριο την ελαχιστοποίηση του RMSE, όπως αναφέρθηκε και στην αντίστοιχη προσαρμογή του μοντέλου στα πειραματικά δεδομένα της προσρόφησης.

Στον Πίνακα 8.1 δίνονται οι τιμές των παραμέτρων που προέκυψαν από την προσαρμογή, και τα αντίστοιχα σφάλματα RMSE. Οι καμπύλες στα σχήματα 8.1 έως 8.3 αντιστοιχούν στις υπολογιζόμενες τιμές.

Όπως φαίνεται στον Πίνακα 8.1, οι τιμές μέγιστης εκροφήσιμης ποσότητας q_{dm} , όπως προκύπτουν από το μοντέλο, είναι παραπλήσιες με τις τιμές που υπολογίστηκαν από τα πειραματικά δεδομένα. Η μέση τιμή της q_{dm} είναι ίση με 4.74 mg/g και η τυπική απόκλιση αντιπροσωπεύει το 60% της μέσης τιμής.

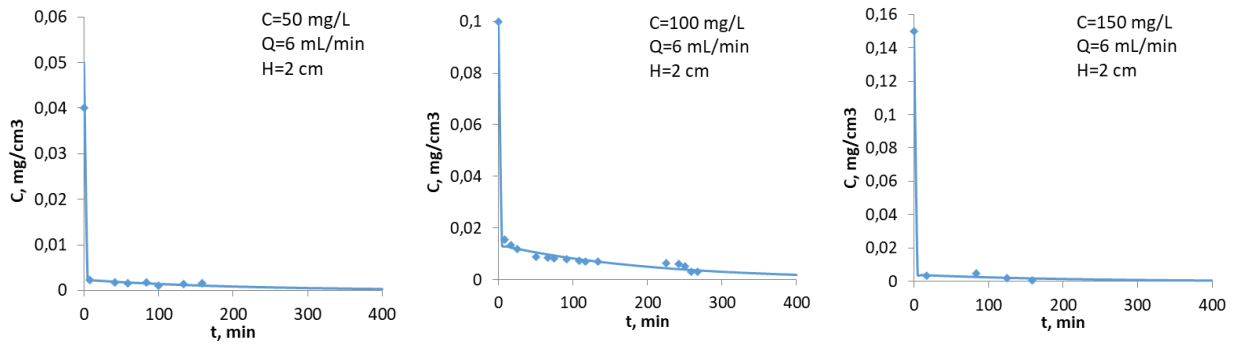
Συγκρίνοντας τον Πίνακα 7.6 με τον Πίνακα 8.1 παρατηρούμε ότι η μέση μέγιστη ικανότητα εκρόφησης, q_{dm} , αντιστοιχεί σε ένα πολύ μικρό ποσοστό της μέσης μέγιστης ικανότητας προσρόφησης, q_m , δηλαδή 7.7%.

Πίνακας 8.1. Τιμές παραμέτρων και σφάλματα *RMSE* από την αριθμητική επίλυση του μοντέλου εκρόφησης

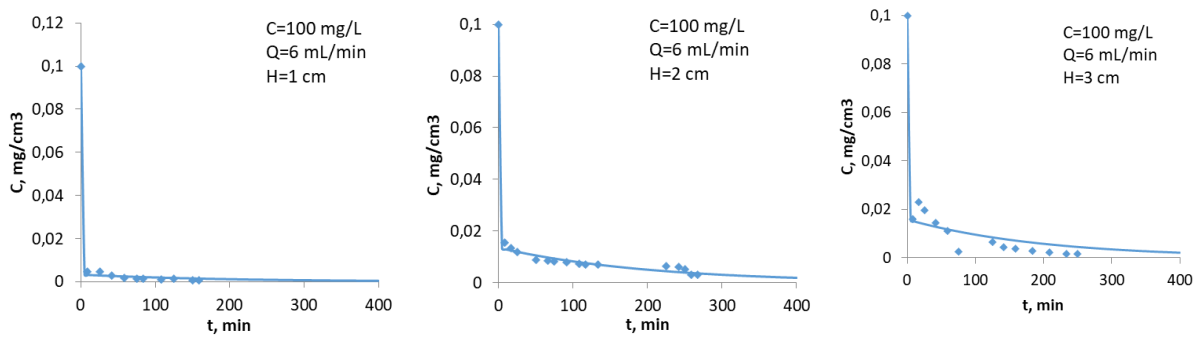
C_0 mg/cm ³	Q cm ³ /min	Z cm	q_{dm} mg/g	q_{dmexp} mg/g	<i>RMSE</i>
0.1	6	2	6.91	6.05	1.20E-03
0.05	6	2	1.20	1.11	1.06E-03
0.15	6	2	2.07	4.29	1.06E-03
0.1	4	2	4.05	3.92	2.45E-03
0.1	8	2	10.23	8.91	1.35E-03
0.1	6	1	3.40	3.65	9.30E-04
0.1	6	3	5.33	3.36	4.18E-03
Μέσος όρος			4.74	4.47	
Τυπική απόκλιση			2.85	2.76	

Σε αντίστοιχη κινητική μελέτη εκρόφησης υδραργύρου που πραγματοποίησαν οι Yin et al. (1997) με τη χρήση τεσσάρων τύπων εδάφους ως προσροφητικό μέσο, παρατήρησαν επίσης ότι μπορούσε να εκροφηθεί μόνο ένα μέρος του υδραργύρου που είχε αρχικά προσροφηθεί. Συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι όσο μεγαλύτερη ήταν η περιεκτικότητα του εδάφους σε οργανικό C, τόσο μεγαλύτερο ήταν το κλάσμα του Hg που δεν εκροφάται. Οι ερευνητές απέδωσαν αυτή την συμπεριφορά αφενός μεν στην δυσκολία διάχυσης του Hg στο μικροπορώδες του οργανικού υλικού του εδάφους και αφετέρου στην υψηλή χημική συνάφεια του Hg με τις λειτουργικές ομάδες του S που περιείχε το οργανικό υλικό. Η ποσότητα που εκροφήθηκε αντιστοιχούσε στο 40-80% της ποσότητας Hg που προσροφήθηκε.

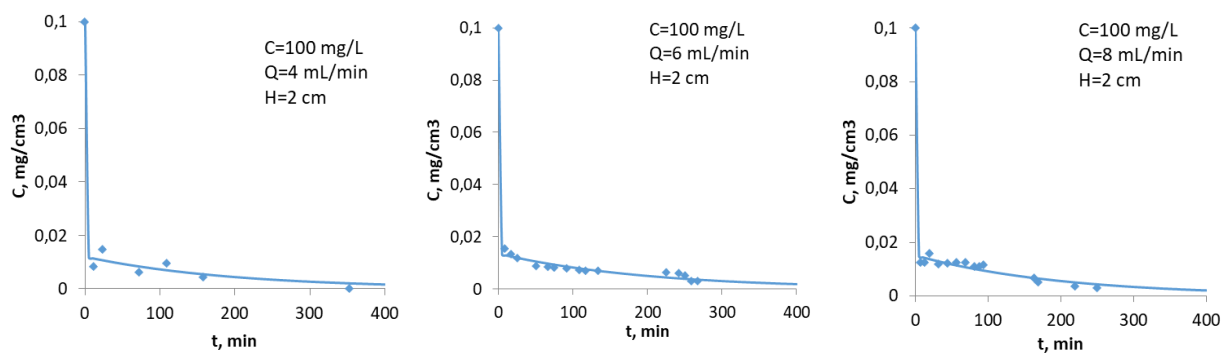
Την τάση εκρόφησης του Hg από προϊόντα ενεργού άνθρακα με χρήση νερού διερεύνησαν οι Yardim et al. (2002), Ekinci et al. (2002) και Ismaiel et al. (2013), χωρίς να κάνουν λεπτομερή κινητική μελέτη. Οι Yardim et al. και οι Ekinci et al. χρησιμοποίησαν βραστό νερό και παρατήρησαν ποσοστά εκρόφησης 6% και 2% αντίστοιχα. Οι Ismaiel et al. (2013), πραγματοποίησαν έκπλυση με διπλά αποσταγμένο νερό και αναφέρουν ότι δεν ανιχνεύθηκε Hg στα εκπλύματα. Τα ιδιαίτερα χαμηλά ποσοστά εκρόφησης του Hg, ακόμη και με χρήση ζεστού νερού, δείχνουν ότι η διαδικασία της προσρόφησης ήταν σε μεγάλο ποσοστό μη αναστρέψιμη και επιβεβαιώνουν την χημειοροφητική φύση της. Σημειώνεται ότι σε όλες αυτές τις εργασίες ο ενεργός άνθρακας είχε υποστεί επεξεργασία τροποποίησης με ενσωμάτωση λειτουργικών ομάδων θείου στην δομή του.



Σχήμα 8.1. Αποτελέσματα των δοκιμών εκρόφησης που πραγματοποιήθηκαν στις στήλες με διαφορετική αρχική συγκέντρωση Hg.



Σχήμα 8.2. Αποτελέσματα των δοκιμών εκρόφησης που πραγματοποιήθηκαν στις στήλες με διαφορετικό ύψος της κλίνης.



Σχήμα 8.3. Αποτελέσματα των δοκιμών εκρόφησης που πραγματοποιήθηκαν στις στήλες με διαφορετική παροχή των διαλυμάτων τροφοδοσίας.

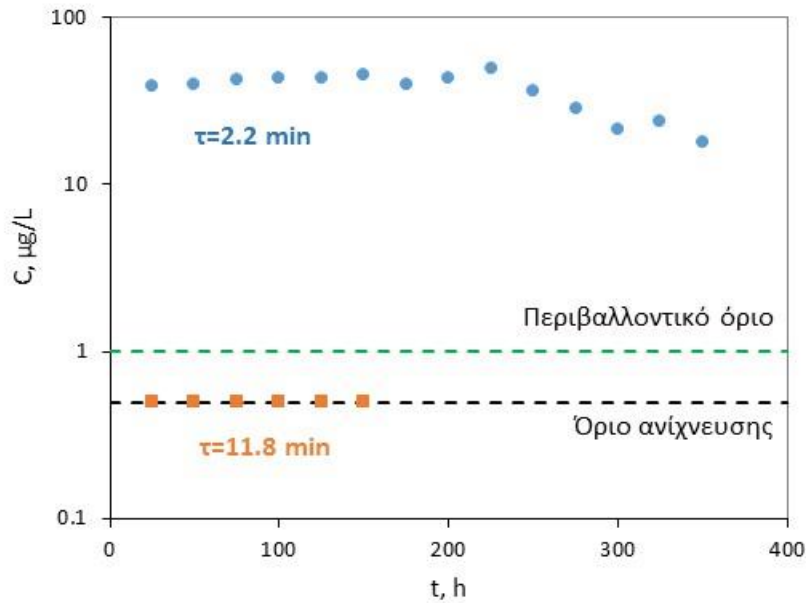
Κεφάλαιο 9 – Αποτελέσματα Δοκιμών Προσρόφησης σε Στήλες στην Χαμηλή Κλίμακα Συγκεντρώσεων Hg

Οι δοκιμές αυτές πραγματοποιήθηκαν με στόχο την αξιολόγηση της αποτελεσματικότητας του υλικού σε συνθήκες που να προσεγγίζουν τα επίπεδα συγκεντρώσεων του Hg σε φυσικά νερά και κυρίως να διαπιστωθεί εάν μπορεί να επιτευχθεί απομάκρυνση του Hg σε επίπεδα που να ικανοποιούν τα περιβαλλοντικά όρια.

Για τις δοκιμές χρησιμοποιήθηκαν δύο στήλες διαφορετικών διαστάσεων, έτσι ώστε να επιτευχθεί διαφορετικός χρόνος επαφής του διαλύματος με τα σωματίδια GAC-S σε κάθε στήλη. Συγκεκριμένα στην μία στήλη ο χρόνος επαφής ήταν 2.18 min και στην δεύτερη στήλη 11.79 min. Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στο σχήμα 9.1. Παρατηρήθηκε ότι κατά τη δοκιμή με την 1η στήλη, η συγκέντρωση του υδραργύρου στο διάλυμα της εξόδου ήταν σχεδόν σταθερή με τιμές που κυμαινόταν μεταξύ 39 και 50 $\mu\text{g/L}$. Η σταθερή αυτή λειτουργία διατηρήθηκε επί 225 ώρες λειτουργίας της στήλης. Δεδομένης της παροχής $Q=1 \text{ mL/min}$, και του όγκου της κλίνης $BV=4 \text{ mL}$, υπολογίζεται ότι αυτές οι συνθήκες λειτουργίας διατηρήθηκαν μέχρι την διοχέτευση ποσότητας διαλύματος ίσης με 3360 όγκους κλίνης. Από τις 225 μέχρι τις 350 ώρες, οπότε και διακόπηκε η λειτουργία της στήλης, παρατηρήθηκε σταδιακή μείωση της συγκέντρωσης στην εκροή, αλλά και κάποιες ενδείξεις έμφραξης της στήλης. Μία πιθανή ερμηνεία για την συμπεριφορά αυτή είναι η δημιουργία βιομάζας στον υαλοβάμβακα που είχε τοποθετηθεί πάνω και κάτω από την κλίνη του ενεργού άνθρακα ή και στο ίδιο το πορώδες της κλίνης, λόγω της παρουσίας κιτρικών ιόντων που ευνοούν την βιολογική δραστηριότητα, καθώς και λόγω των συνθηκών χαμηλής ροής που επιτρέπουν την ανάπτυξη της βιομάζας. Η βιομάζα μπορεί αρχικά να συνέβαλε στην αποτελεσματικότερη απομάκρυνση του Hg, στην συνέχεια όμως οδήγησε στην έμφραξη της στήλης.

Κατά το πρώτο στάδιο λειτουργίας της στήλης υπήρχε συστηματική απομάκρυνση του Hg της τάξης του 50-60%, οι συγκεντρώσεις όμως που μετρούνταν στην εκροή ήταν υψηλότερες από το περιβαλλοντικό όριο $1 \mu\text{g/L}$ που έχει τεθεί από τη νομοθεσία (98/83/EK). Αυτό υποδεικνύει ότι υπήρξε ένας κινητικός περιορισμός, δεν ήταν δηλαδή επαρκής ο χρόνος παραμονής του διαλύματος, $t=2.2 \text{ min}$, μέσα στην κλίνη των σωματιδίων GAC-S. Για τον λόγο αυτό σχεδιάστηκε η δεύτερη δοκιμή με την μεγαλύτερη στήλη και χρόνο παραμονής $t=11.8 \text{ min}$. Επιπλέον για να αποφευχθούν τα φαινόμενα έμφραξης, στην δεύτερη στήλη δεν χρησιμοποιήθηκε ρυθμιστικό διάλυμα με χρήση κιτρικών ιόντων. Για την εξουδετέρωση της αλκαλικότητας των GAC-S προηγήθηκε διοχέτευση διαλύματος HCl 0.01 M μέχρι την επίτευξη ουδέτερου pH στην εκροή.

Κατά την λειτουργία της 2^{ης} στήλης επιτεύχθηκε πολύ αποτελεσματική απομάκρυνση του Hg. Σε όλα τα δείγματα της εκροής η συγκέντρωση ήταν χαμηλότερη από το όριο ανίχνευσης (0.5 µg/L) της μεθόδου ICP-OES. Επιτεύχθηκε δηλαδή ο στόχος μείωσης της συγκέντρωσης του Hg κάτω από το όριο του 1 µg/L. Επιπλέον επιβεβαιώθηκε ότι για την αποτελεσματική λειτουργία του GAC-S είναι απαραίτητο να εξασφαλισθεί χρόνος παραμονής μεγαλύτερος των 2.2 min.



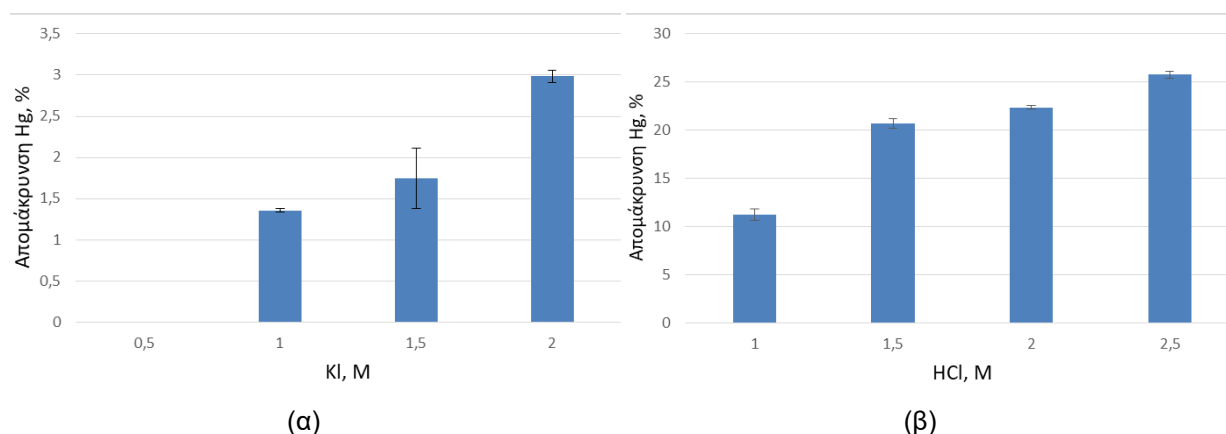
Σχήμα 9.1. Αποτελέσματα των δοκιμών προσρόφησης με χαμηλή συγκέντρωση Hg στο διάλυμα τροφοδοσίας.

Κεφάλαιο 10 – Αποτελέσματα Δοκιμών Αναγέννησης Τροποποιημένου Ενεργού Άνθρακα GAC-S

Για να εξετασθεί η δυνατότητα αναγέννησης και επαναχρησιμοποίησης του τροποποιημένου ενεργού άνθρακα GAC-S πραγματοποιήθηκαν δοκιμές εκρόφησης του Hg με χρήση ισχυρών οξέων και άλλων ουσιών με υψηλή χημική συγγένεια με τον Hg. Συγκεκριμένα ελέγχθηκε το ποσοστό απομάκρυνσης του υδραργύρου από τα σωματίδια του GAC-S στα οποία είχε προσροφηθεί ποσότητα υδραργύρου $q_s=55.7$ mg/g κατά τη δοκιμή προσρόφησης με αρχική συγκέντρωση στο διάλυμα τροφοδοσίας 100 mg/L, παροχή 6 cm³/min και ύψος κλίνης 2 cm.

Ως αντιδραστήρια εκρόφησης χρησιμοποιήθηκαν ιωδιούχο κάλιο (KI) σε συγκεντρώσεις 0.5, 1, 1.5 και 2.0 M και υδροχλωρικό οξύ (HCl) σε συγκεντρώσεις 1, 1.5, 2.0 και 2.5 M.

Τα αποτελέσματα παρουσιάζονται στα Σχήματα 10 (α) και (β). Όπως φαίνεται στα Σχήματα η απομάκρυνση με τη χρήση KI ήταν πολύ περιορισμένη, με μέγιστο ποσοστό μόλις 3%. Με τη χρήση HCl επιτεύχθηκαν μεγαλύτερα ποσοστά απομάκρυνσης μέχρι 26%, όταν χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HCl συγκέντρωσης 2.5 M. Τα πολύ χαμηλά ποσοστά απομάκρυνσης του Hg επιβεβαιώνουν τον αναντίστροφο χαρακτήρα της προσρόφησης και τη δημιουργία ισχυρών δεσμών που αναπτύσσονται μεταξύ των ιόντων του Hg και του S λόγω της χημικής συγγένειας που υπάρχει μεταξύ τους.



Σχήμα 10.1. Αποτελέσματα απομάκρυνσης του προσροφημένου Hg με χρήση (α) KI και (β) HCl.

Αρκετοί ερευνητές μελέτησαν την αναγέννηση του ενεργού άνθρακα από την προσρόφηση υδραργύρου. Οι Kardivelu et al. (2014) συνέθεσαν ενεργό άνθρακα με σκοπό την απομάκρυνση Hg από απόβλητα sago, χρησιμοποιώντας H₂SO₄ και (NH₄)₂S₂O₈ για την ενεργοποίηση του άνθρακα. Στην μελέτη τους συμπεριέλαβαν και δοκιμές αναγέννηση του ενεργού άνθρακα. Τα αντιδραστήρια που χρησιμοποίησαν ήταν τα KI και HCl και το μέγιστο ποσοστό εκρόφησης που επιτεύχθηκε ήταν 30% με τη χρήση KI και 15% με το HCl, σε

αντίθεση με τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας. Σύμφωνα με τους Kardivelu et al. το υψηλότερο ποσοστό αναγέννησης με το KI οφείλεται στο ότι σχηματίζονται ισχυρότεροι δεσμοί με το I και τον Hg σε σύγκριση με το Cl, δεν λαμβάνουν όμως υπόψη τον ρόλο της οξύτητας των διαλυμάτων HCl. Γενικά θεωρούν ότι η χαμηλή ικανότητα αναγέννησης οφείλεται στο γεγονός ότι κυριαρχεί η χημορρόφηση και όχι η απλή ιοντοανταλλαγή κατά την οποία είναι αδύναμοι οι δεσμοί μεταξύ Hg και προσροφητή.

Οι Kazemi et al. (2016) χρησιμοποίησαν πριονίδι από ξύλο έλατου για τη σύνθεση ενεργού άνθρακα. Πραγματοποίησαν την ενεργοποίηση με φωσφορικό οξύ και εφάρμοσαν τροποποίηση με χρήση στοιχειακού θείου. Μελέτησαν την απομάκρυνση του προσροφημένου Hg και την αναγέννηση του υλικού χρησιμοποιώντας οξέα (HCl, HNO₃, H₂SO₄, H₃PO₄) και βάσεις (KOH, NaOH, NaCO₃) ως αντιδραστήρια. Το ποσοστό της εκρόφησης που επιτεύχθηκε από τις βάσεις ήταν 15%, ενώ από τη χρήση οξέων (HCl) προέκυψε εκρόφηση μέχρι και 65%.

Συμπεράσματα

Δύο τύποι ενεργού άνθρακα, ο απλός κοκκώδης ενεργός άνθρακας, GAC, και ο τροποποιημένος με θείο κοκκώδης ενεργός άνθρακας, GAC-S, εξετάστηκαν ως προς την αποτελεσματικότητά τους για απομάκρυνση υδραργύρου από υδατικά διαλύματα με τη διεξαγωγή δοκιμών διαλείπουσας λειτουργίας και σε στήλες. Οι δοκιμές διαλείπουσας λειτουργίας πραγματοποιήθηκαν σε υψηλή κλίμακα συγκεντρώσεων Hg, της τάξης των 20-80 mg/L, με στόχο να προσδιοριστεί η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης των δύο τύπων ενεργού άνθρακα, αλλά και σε χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων Hg, της τάξης των 80-135 μg/L στις οποίες ο κύριος στόχος ήταν να προσδιοριστεί η ισορροπία της προσρόφησης σε συγκεντρώσεις κοντά στα όρια των περιβαλλοντικά αποδεκτών συγκεντρώσεων. Οι δοκιμές προσρόφησης σε στήλες πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας μόνο τον τροποποιημένο ενεργό άνθρακα, GAC-S, σε δύο κλίμακες συγκεντρώσεων και πάλι, 50-150 mg/L και 100-120 μg/L.

Με τις δοκιμές διαλείπουσας λειτουργίας στην υψηλή κλίμακα συγκεντρώσεων, προσδιορίστηκαν οι ισόθερμες προσρόφησης μετά από 24 ώρες επαφής, μεταβάλλοντας την αρχική συγκέντρωση Hg στο υδατικό διάλυμα, από 20 έως 80 mg/L, σε σταθερή αναλογία μάζας άνθρακα προς όγκο διαλύματος, από 1 έως 3 g/L για τον GAC, και 0.5-1.25 g/L για τον GAC-S, σε σταθερή αρχική συγκέντρωση Hg 80 mg/L. Με βάση το μοντέλο του Langmuir βρέθηκε ότι η μέγιστη ικανότητα προσρόφησης, q_m , του GAC ήταν 73 mg/g ενώ του GAC-S ήταν 166 mg/g, γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι η τροποποίηση με S διπλασιάζει την προσροφητική ικανότητα του ενεργού άνθρακα. Επιπλέον συγκρίνοντας τα αποτελέσματα προσρόφησης του Hg στις 4 ώρες με τα αντίστοιχα αποτελέσματα που προέκυψαν στις 24 ώρες για τους δύο τύπους άνθρακα παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση του απλού GAC η προσρόφηση ολοκληρώθηκε στις 4 ώρες σε αντίθεση με την περίπτωση του τροποποιημένου GAC-S, στην οποία η προσρόφηση συνεχίστηκε μεταξύ των 4 και 24 ωρών.

Οι συνθήκες «ψευδοϊσορροπίας» που αποκαθίστανται στις 4 ώρες μεταξύ του διαλύματος Hg και των σωματιδίων του τροποποιημένου άνθρακα GAC-S, μπορούν επίσης να προσεγγιστούν με βάση την εξίσωση του Langmuir. Παρατηρήθηκε ότι στις 4 ώρες η προσρόφηση προσεγγίζει μία «μέγιστη» τιμή, όμως όταν παρατείνεται ο χρόνος επαφής στις 24 ώρες η προσρόφηση συνεχίζεται. Αυτό μπορεί να οφείλεται στο γεγονός ότι στις 4 ώρες ολοκληρώνεται η προσρόφηση σε κάποιες λειτουργικές ομάδες, σχηματίζοντας μονοστοιβάδα, όπως προβλέπει το μοντέλο Langmuir, ενώ πέραν των 4 ωρών είναι πιθανή η συμμετοχή επιπλέον λειτουργικών ομάδων στη διαδικασία της προσρόφησης, οι οποίες είτε έχουν μικρότερη χημική συγγένεια με τον Hg, είτε βρίσκονται σε θέσεις στις οποίες η πρόσβαση του Hg είναι δυσκολότερη, π.χ. μέσα στους πόρους πολύ μικρής διαμέτρου.

Τα αποτελέσματα της προσρόφησης στην χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων, 100-120 mg/L, μπορούν να περιγραφούν μόνο με την ισόθερμη Freundlich. Παρατηρήθηκε σχεδόν εκθετική αύξηση της προσρόφησης συναρτήσει της παραμένουσας ποσότητας Hg στο διάλυμα, χαρακτηριστική της προσρόφησης τύπου S, η οποία υποδεικνύει ότι στις χαμηλές συγκεντρώσεις η επιφάνεια παρουσιάζει μικρή σχετικά τάση δέσμευσης της προσροφούμενης ουσίας, αλλά η χημική συγγένεια αυξάνεται όσο μεγαλώνει η συγκέντρωση στο διάλυμα.

Οι δοκιμές προσρόφησης σε στήλες στην υψηλή κλίμακα συγκεντρώσεων Hg πραγματοποιήθηκαν με διαφορετική συγκέντρωση Hg στα διαλύματα τροφοδοσίας της στήλης, η οποία κυμαινόταν από 50 έως 150 mg/L, με διαφορετικό ύψος της κλίνης των σωματιδίων GAC-S, από 1 έως 3 cm, και με διαφορετική παροχή των διαλυμάτων τροφοδοσίας, από 4-8 mL/min, ενώ η διάρκεια των δοκιμών κυμαινόταν από 4 έως 10 ώρες. Η προσρόφηση κορεσμού των κλινών κυμαίνονταν από 34 μέχρι 63 mg/g, με εξαίρεση την δοκιμή που πραγματοποιήθηκε με υψηλή συγκέντρωση Hg στο διάλυμα 150 mg/L στην οποία παρατηρήθηκε υψηλότερη συγκέντρωση κορεσμού στον GAC-S, ίση με 114 mg/L.

Για την περιγραφή της προσρόφησης του Hg κατά την ροή δια μέσου της κλίνης των σωματιδίων GAC-S, χρησιμοποιήθηκαν τα μοντέλα Bohart-Adams (B-A), Yoon-Nelson (Y-N) και Clark. Η προσαρμογή των γραμμικών μορφών των μοντέλων BA και Clark στα πειραματικά δεδομένα θεωρήθηκε ικανοποιητική. Σημειώνεται ότι στο μοντέλο BA η μέση ικανότητα προσρόφησης q_0 (59.7 mg/g) προσεγγίζει την τιμή της μέγιστης προσρόφησης $q_m = 59.3$ mg/g, όπως υπολογίστηκε από την ισόθερμη Langmuir των 4 ωρών. Επιπλέον ικανοποιείται με μεγάλη ακρίβεια το κριτήριο ελέγχου του μοντέλου το οποίο αφορά στην γραμμική συσχέτιση, με μηδενική αποτέμνουσα, μεταξύ του χρόνου εμφάνισης της μισής αρχικής συγκέντρωσης στην εκροή και του ύψους της κλίνης. Στο μοντέλο Clark η q_0 δεν είναι μια σταθερή παράμετρος όπως σε αυτό του BA, αλλά αντιπροσωπεύει την προσρόφηση ισορροπίας που αντιστοιχεί στην συγκέντρωση του προσροφητή. Το μοντέλο Yoon-Nelson δείχνει να μπορεί να προσομοιώσει ικανοποιητικά το φαινόμενο της προσρόφησης, δεν υπάρχει όμως συσχέτιση των παραμέτρων του με τα χαρακτηριστικά της κλίνης του προσροφητή, και συνεπώς δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη της λειτουργίας του συστήματος σε συνθήκες διαφορετικές από αυτές που εφαρμόστηκαν στις δοκιμές.

Τα απλά μοντέλα που γραμμικοποιούνται συχνά δεν αποτυπώνουν με ακρίβεια την εξέλιξη του φαινομένου της προσρόφησης. Για το λόγο αυτό επιλύθηκε αριθμητικά ένα λεπτομερέστερο μοντέλο, στο οποίο περιγράφεται η μεταφορά του ρύπου με συναγωγή στα διαδοχικά στρώματα της στήλης και η χημική αντίδραση της προσρόφησης στα σωματίδια GAC-S. Η κινητική εξίσωση της χημικής αντίδρασης είναι αντίστοιχη με την εξίσωση του

μοντέλου BA, με τη διαφοροποίηση ότι αντικαθίσταται η σταθερή παράμετρος της ικανότητας προσρόφησης, q_0 , από την μεταβλητή παράμετρο της συγκέντρωσης ισορροπίας, q_e , η οποία υπολογίστηκε μέσω της ισόθερμης Langmuir. Προέκυψε ότι η διαφοροποίηση αυτή δεν βελτίωσε σημαντικά την ισχύ πρόβλεψης της διαδικασίας της προσρόφησης.

Σε όλες τις δοκιμές, μετά τον κορεσμό της στήλης, εκτελούνταν δοκιμή εκρόφησης με τη διοχέτευση υδατικού διαλύματος χωρίς Hg, για τον έλεγχο της ικανότητας συγκράτησης του υδραργύρου από τα σωματίδια του άνθρακα, όταν διαβρέχονται από καθαρά ύδατα. Παρατηρήθηκε ότι τα διαλύματα εκρόφησης στην εκροή περιείχαν συστηματικά πολύ χαμηλές συγκεντρώσεις Hg. Συγκεκριμένα η ποσότητα του εκροφούμενου Hg κυμάνθηκε από 1.11 έως 8.91 mg/g, ήταν δηλαδή πολύ μικρότερη σε σύγκριση με την ποσότητα που είχε συγκρατηθεί στον GAC-S κατά το στάδιο της προσρόφησης, όπου τα αντίστοιχα μεγέθη κυμαίνονταν μεταξύ 34 και 114 mg/g. Δηλαδή, η μέση μέγιστη ικανότητα εκρόφησης, q_{dm} , αντιστοιχεί σε ένα πολύ μικρό ποσοστό της μέσης μέγιστης ικανότητας προσρόφησης, q_m , περίπου 7.7%. Φαίνεται δηλαδή ότι η προσρόφηση του Hg στον τροποποιημένο άνθρακα είναι ισχυρώς αναντίστρεπτη. Αυτό πιθανότατα οφείλεται στους ισχυρούς δεσμούς που δημιουργούνται μεταξύ του Hg και των λειτουργικών ομάδων S του GAC-S.

Η προσπάθεια απομάκρυνσης του προσροφημένου Hg με χρήση ισχυρών συμπλοκοποιητικών αντιδραστηρίων (KI) και οξέων (HCl) επιβεβαίωσε την ισχυρότατη δέσμευση του Hg στον τροποποιημένο ενεργό άνθρακα. Η μέγιστη απομάκρυνση με το KI ήταν μόλις 3% και με το HCl 26%.

Για τις δοκιμές προσρόφησης στην χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων Hg, ελέγχθηκε η ικανότητα προσρόφησης του τροποποιημένου ενεργού άνθρακα με δύο στήλες διαφορετικών διαστάσεων που εξασφάλιζαν χρόνο επαφής του διαλύματος με τα σωματίδια GAC-S 2.2 και 11.8 min. Παρατηρήθηκε ότι ο χρόνος παραμονής των 2.2 min δεν ήταν αρκετός για την αποτελεσματική απομάκρυνση του Hg, δηλαδή δεν ήταν εφικτό να επιτευχθεί μείωση της συγκέντρωσης κάτω από το περιβαλλοντικό όριο του 1 μg/L που έχει καθοριστεί από τη νομοθεσία. Ο σκοπός αυτός επιτεύχθηκε όταν εξασφαλίστηκε χρόνος παραμονής 11.8 min αφού σε όλα τα δείγματα της εκροής η συγκέντρωση του Hg ήταν χαμηλότερη από το όριο ανίχνευσης (0.5 μg/L) της μεθόδου ICP-OES.

Συνοψίζοντας, τα κύρια συμπεράσματα της εργασίας είναι τα ακόλουθα:

Η σύνθεση ενεργού άνθρακα από κελύφη φιστικιών του είδους *Pistacia vera* είχε σαν αποτέλεσμα την δημιουργία ενός προσροφητικού μέσου με υψηλή αποτελεσματικότητα για την προσρόφηση του Hg, μέχρι 73 mg/g στην περίπτωση του απλού GAC. Η τροποποίηση με θείο αύξησε την μέγιστη προσροφητική ικανότητα μέχρι 169 mg/g.

Η προσρόφηση σε συνθήκες ροής δια μέσου της κλίνης σωματιδίων τροποποιημένου ενεργού άνθρακα GAC-S, περιγράφεται ικανοποιητικά από το μοντέλο Bohart-Adams, που στηρίζεται στην υπόθεση ελέγχου της κινητικής από την χημική αντίδραση μεταξύ του Hg στο διάλυμα και των διαθέσιμων θέσεων προσρόφησης στην επιφάνεια. Οι συγκεντρώσεις κορεσμού της κλίνης κυμαίνονταν από 34 έως 114 mg/g.

Δοκιμές εκρόφησης του Hg με νερό έδειξαν ότι η προσρόφηση στον GAC-S είναι ένα ισχυρώς αναντίστρεπτο φαινόμενο. Η μέση μέγιστη ποσότητα εκροφούμενου Hg ήταν ίση με το 7.7% της μέσης προσροφημένης ποσότητας. Η προσπάθεια απομάκρυνσης του Hg με χρήση συμπλοκοποιητικών αντιδραστηρίων και οξέων επιβεβαίωσε την αναντίστρεπτη φύση της εκρόφησης.

Οι δοκιμές που πραγματοποιήθηκαν στην χαμηλή κλίμακα συγκεντρώσεων Hg έδειξαν ότι ο τροποποιημένος GAC-S που παράχθηκε στο πλαίσιο της συγκεκριμένης εργασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την μείωση των συγκεντρώσεων κάτω από το όριο του 1 μg/L, αρκεί να εξασφαλισθεί χρόνος επαφής των νερών με τα σωματίδια GAC-S της τάξης των 12 min.

Βιβλιογραφία

- Abdelouahab-Reddam, Z., Wahby, A., El Mail, R., Silvestre-Albero, J., Rodríguez-Reinoso, F., Sepúlveda-Escribano, A. (2014). "Activated Carbons Impregnated with Na₂S and H₂SO₄: Texture, Surface Chemistry and Application to Mercury Removal from Aqueous Solutions". *Adsorption Science & Technology*, 32(2&3), 101-115
- Acha, D., Iniguez, V, Roulet, M., Guimarães, J. R. D., Luna, R., Alanoca, L., Sanchez, S. (2005). "Sulfatereducing bacteria in floating macrophyte rhizospheres from an Amazonian floodplain lake in Bolivia and their association with Hg methylation". *Appl Environ Microbiol*, 71(11), 7531 – 7535
- AMAP and UNEP. (2013). "Technical background report for the Global Mercury Assessment 2013". Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway, and United Nations Environment Programme Chemicals Branch, Geneva, Switzerland
- AMAP and UNEP. (2015). "Global mercury modelling: Update of modelling results in the Global Mercury Assessment 2013", Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway, and United Nations Environment Programme Chemicals Branch, Geneva, Switzerland
- AMAP/UN Environment. (2019). "Technical Background Report for the Global Mercury Assessment 2018". Arctic Monitoring and Assessment Programme, Oslo, Norway/UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland
- Anoop Krishnan, K. and Anirudhan, T.S. (2002). "Removal of mercury (II) from aqueous solutions and chlor-alkali industry effluent by steam activated and sulphurised activated carbons prepared from bagasse pith: kinetics and equilibrium studies". *Journal of Hazardous Materials*, B92, 161-183
- Arbestain, M. C., Lado, L. R., Bao, M., Macias, F. (2009). "Assessment of Mercury-Polluted Soils Adjacent to an Old Mercury-Fulminate Production Plant". *Applied and Environmental Soil Science*
- Azevedo, R. and Rodriguez, E. (2012). "Phytotoxicity of Mercury in Plants: A Review". *Journal of Botany*, 1-6
- Babić, B. M., Milonjić, S. K., Polovina, M. J., Cupic, S., Kaludjerović, B. V. (2002). "Adsorption of zinc, cadmium and mercury ions from aqueous solutions on an activated carbon cloth". *Carbon*, 40, 1109
- Baçaçoui, A., Yaacoubi, A., Dahbi, A., Bennouna, C., Phan, T. L. R., Maldonado-Hodarc, F. J., Rivera-Utrillac, J., Moreno-Castilla, C. (2001). "Optimization of conditions for the preparation of activated carbons from olive-waste cakes". *Carbon*, 39(3), 425-432
- Bailey, S. E., Olin, T. J., Brika, R. M., Adrian, D. A. (1999). "A review of potentially low-cost sorbent for heavy metals". *Wat. Res.*, 33(11), 2469-2479
- Bandosz, T. J. (2006). "Surface chemistry of activated carbons and its characterization". *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, pp.159-169
- Bandosz, T.J. (2019). "Importance of Carbon Porosity for Energy – Related Applications". *Eurasian Chemico-Technological Journal*, 21, pp.183-191
- Bansal, R.C and Goyal, M. (2005). "Activated Carbon Adsorption", CRC Press

- Barrett E. P., Joyner L. C., Halenda P. H. (1951). "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms". *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373-380
- Bartzas, G. and Komnitsas, K. (2017). "Life cycle analysis of pistachio production in Greece". *Science of the Total Environment*, 595, 13-24
- Boehm, H. P. (1994). "Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons". *Carbon*, 32(5), 759
- Boehm, H.P. (2002). "Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment". *Carbon*, 40, 145-149
- Budinova, T., Petrova, N., Parrab, J., Baloutzov, V. (2008). "Use of an activated carbon from antibiotic waste for the removal of Hg(II) from aqueous solution". *Journal of Environmental Management*, 88(1), 165-172
- Clark, R. M. (1987). "Evaluating the Cost and Performance of Field-Scale Granular Activated Carbon Systems". *Environ. Sci. Technol.*, 21(6), 573-580
- Clarkson, T. W. and Magos, L. (2006). "The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds". *Critical Reviews in Toxicology*, 36, 610–611
- Clarkson, T. W. and Strain, J. J. 2003. "Nutritional factors may modify the toxic action of methyl mercury in fish-eating populations". *J Nutr*, 133, 1539S – 1543S
- Cuhadaroglu, D. and Uygun, O. A. (2008). "Production and characterization of activated carbon from a bituminous coal by chemical activation". *African Journal of Biotechnology*, 7(20), 3703-1310
- Dąbrowski, A. (2001). "Adsorption – from theory to practice". *Advances in Colloid and Interface Science*, 93, 135-224
- De Souza R. M., Leocadio L. G., da Silveira C. L. P. (2008). "ICP OES Simultaneous Determination of Ca, Cu, Fe, Mg, Mn, Na, and P in Biosiesel by Axial and Radial Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry". *Analytical Letters*, 41, 1615-1622
- Deiana, A. C., Granados, D. L., Petkovic L. M., Sardella M. F., Silva H. S. (2004). "Use of grape must as a binder to obtain activated carbon briquettes". *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 21(4), 585-591
- Díez, S. 2008. "Human Health Effects of Methylmercury Exposure", *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 198, 111-132
- EEA Report No 11/2018, "Mercury in Europe's environment: A priority for European and global action"
- Ekinci, E., Budinova, T., Yardim, F., Petrov, N., Razvigorova, M., Minkova, V. (2002). "Removal of mercury ion from aqueous solution by activated carbons obtained from biomass and coals". *Fuel Processing Technology*, 77–78(1), 437-443.
- Epstein, B. D., Dalle-Molle, E., Mattson, J. S. (1971). "Electrochemical investigations of surface functional groups on isotropic pyrolytic carbon". *Carbon*, 9, 609-610, Pergamon Press, Great Britain
- Fang, Q. R., Makal, T. A., Young, M. D., Zhou, H. C. (2010). "Recent advances in the study of mesoporous metal-organic frameworks". *Comments on Inorganic Chemistry*, 31, 165–195

- Foo K. Y., Hameed B. H. (2010). "Insights into the modeling of adsorption isotherm systems". *Chemical Engineering Journal*, 156, 2–10
- Fuente, E., Menéndez, J. A., Suárez, D., and Montes-Morán, M. A. (2003). "Basic Surface Oxides on Carbon Materials: A Global View". *Langmuir*, 19, 3505-3506
- Gabelman, A., (2017). "Adsorption Basics: Part 2". *Back to Basics*, American Institute of Chemical Engineers (AIChE), 38-45
- Gomez-Serrano, V., Macias-Garcia, A., Espinosa-Mansilla, A., Valenzuela-Calahorro, C. (1998). "Adsorption of mercury, cadmium and lead from aqueous solution on heat-treated and sulphurized activated carbon". *Water Res*, 32, 1–4
- Goutner, V. and Furness, R. W. (1998). "Feathers of white stork *Ciconia ciconia* chicks in north-eastern Greece, as indicators of geographical variation in mercury contamination". *Toxicological and Environmental Chemistry*, 67, 379-390
- Goutner, V., Furness, R. W., Papakonstantinou, K. (2000). "Mercury in Feathers of Audouin's Gull (*Larus audouinii*) Chicks from Northeastern Mediterranean Colonies". *Arch. Environ. Contam. Toxicol.*, 39, 200–204
- Hadi, P., To, M. H., Hui, C. W., Lin, C. S. K., McKay, G. (2015). "Aqueous mercury adsorption by activated carbons". *Water Research*, 73, 37-55
- Haidouti, C. (1991). "Soil mercury pollution in the area surrounding the state oil refinery of Aspropirgos Greece". *Catena*, 18, 1-10
- Haidouti, C. (1997). "Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites". *The Science of the Total Environment*, 208, 105-109
- Hall, C. R., Holmes, R. J. (1993). "The Preparation and Properties of Some Chlorinated Activated Carbons, Part II. Further Observations". *Carbon*, 31(6), 883
- Hogg, T. J., Stewart, J. W. B., Bettany, J. R. (1978). "Influence of the Chemical Form of Mercury on its Adsorption and Ability to Leach Through Soils". *J. Environ. Qual.*, 7 (3), 440-445
- Holmes, R. J. (1991). "Chemical Modification of Activated Carbon Adsorbents". *Chemical and Biological Defence Establishment, Porton Down*, 15, 17
- Hunerlach, M. and Alpers, C. N. (2003). "Mercury Contamination from Hydraulic Gold Mining in the Sierra Nevada, California". *Geologic Studies of Mercury by the U.S. Geological Survey, U.S. Geological Survey Circular 1248, Reston Virginia 2003*, 23-27
- Ismail, A. A., Aroua, M. K., Yusoff, R. (2013). "Palm shell activated carbon impregnated with task-specific ionic-liquids as a novel adsorbent for the removal of mercury from contaminated water". *Chemical Engineering Journal*, 225, 306–314
- Kadirvelu, K., Thamaraiselvi, K and Namasivayam, C. (2001). "Removal of heavy metals from industrial wastewaters by adsorption onto activated carbon prepared from an agricultural solid waste". *Bioresource Technology*, 76, 63-65
- Kadirvelu, K., Kavipriya, M., Karthika, C., Vennilamani, N., Pattabhi, S. (2004). "Mercury (II) adsorption by activated carbon made from sago waste". *Carbon*, 42(4), 745-752

- Karagianni, E., Xenidis, A., Papassiopi, N. (2020). "Enhanced Hg removal from aqueous streams by sulfurized activated carbon products: equilibrium and kinetic studies". *Water Air Soil Pollut*, 231, 262
- Kazemi, F., Younesi, H., Ghoreyshi, A. A., Bahramifar, N., Heidari, A. (2015). "Thiol-incorporated activated carbon derived from fir wood sawdust as an efficient adsorbent for the removal of mercury ion: Batch and fixed-bed column studies". *Process Safety and Environment Protection*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.psep.2015.12.006>
- Kecili, R. and Hussain, C. M. (2018). "Mechanism of adsorption on nanomaterials". *Nanomaterials in Chromatography*, Chapter 4, . 89-115
- Kelepertzis, E. and Argyraki, A. (2015). "Mercury in the Urban Topsoil of Athens, Greece". *Sustainability*, 7, 4049-4062
- Knightes, C. D., Sunderland, E. M., Barber, M. C., Johnston, J. M., Ambrose, R. B. Jr. (2009). "Application of ecosystem scale fate and bioaccumulation models to predict fish mercury response times to changes in atmospheric deposition". *Environ. Toxicol. Chem.*, 28, 881–893
- Kokkinos, E., Soukakos, K., Kostoglou, M., Mitrakas, M. (2018). "Cadmium, mercury, and nickel adsorption by tetravalent manganese ferrihydrite: selectivity, kinetic modeling, and thermodynamic study". *Environ Sci Pollut Res*, 25, 12263–12273
- Komnitsas, K., Zaharaki, D., Pylotis, I., Vamvuka, D., Bartzas, G. (2015). "Assessment of Pistachio Shell Biochar Quality and Its Potential for Adsorption of Heavy Metals". *Waste Biomass Valor*, 6, 805–816
- Komnitsas, K.; Zaharaki, D.; Bartzas, G.; Kaliakatsou, G.; Kritikaki, A. (2016). "Efficiency of pecan shells and sawdust biochar on Pb and Cu adsorption". *Desalin. Water Treat.*, 57, 3237–3246
- Králik, M. (2014). "Adsorption, chemisorption, and catalysis". *Chemical Papers*, 1-14
- Lamborg, C. H., Hammerschmidt, C. R., Bowman, K. L., Swarr, G. J., Munson, K. M., Ohnemus, D. C., Lam, P. J., Heimbürger, L. E., Rijkenberg, M. J. A., Saito, M. A. (2014). "A global ocean inventory of anthropogenic mercury based on water column measurements". *Nature*, 512, 65 – 69
- Lillo-Ródenas, A., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A. (2003). "Understanding chemical reactions between carbons and NaOH and KOH. An insight into the chemical activation mechanism". *Carbon*, 41, 267–275
- Liu, L., Luo, X. B., Ding, L., Luo, S. L. (2019). "Application of nanotechnology in the removal of heavy metal from water", *Nanomaterials for the Removal of Pollutants and Resource Reutilization*, Chapter 4, 83-147
- Lowell, S. and Shields J. E. (1991). "Powder Surface Area and Porosity". Third Edition, Springer-Science + Business Media, B. V., 20-21, 223
- Lozano-Castelló, D., Cazorla-Amorós, D., Linares-Solano, A., Shiraishi, S., Kurihara, H., Oya, A. (2003). "Influence of pore structure and surface chemistry on electric double layer capacitance in non-aqueous electrolyte". *Carbon*, 41, 1766

- Lozano-Castelló, D., Lillo-Rodenas, M. A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A. (2001). "Preparation of Activated Carbons from Spanish Anthracite I. Activation by KOH". *Carbon*, 39, 741-749
- Luo, Y., Guo, W., Ngo, H. H., Nghiem, L. D., Hai, F. I., Zhang, J., Liang, S., Wang, X. C. (2014). "A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment", *Science of the total Environment*, 473–474, 619-641
- Marsh, H., Reinoso, F. R. (2006). *Activated carbon*, Elsevier, eBook ISBN: 9780080455969
- Mauguet, M. C., Montillet, A., Comiti, J. (2005). "Macrostructural characterization of granular activated carbon beds". *Journal of Materials Science*, 40, 747-755
- McGuire J. M., Blute K. L., Seidel, C., Qin, G., Fong, L. (2006). "Pilot-scale studies of Hexavalent Chromium Removal from drinking water". *Journal American Water Works Association*, 98:2, 134-143
- McKay, G., Blair, H. S., Findon, A. (1989). "Equilibrium studies for the sorption of metal ions onto Chitosan". *Indian Journal of Chemistry*, 28A, 356-360
- McKee, D. W. and Spiro, C. L. (1985). "The Effects of Chlorine Pretreatment on the Reactivity of Graphite in Air". *Carbon*, 23(4), 439
- McKee, D. W., Spiro, C. L., Lamby, E. J. (1984). "The effects of boron additives on the oxidation behavior of carbons". *Carbon*, 22(6), p.507
- Menéndez, D. J. A., Martin, G. I. (2006). "Types of carbon adsorbents and their production". *Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation*, 1-47
- Menéndez, J. A., Phillips, J., Xia, B., Radovic, L. R. (1996a). "On the Modification and Characterization of Chemical Surface Properties of Activated Carbon: In the Search of Carbons with Stable Basic Properties". *Langmuir*, 12, pp.4404-4410
- Menéndez, J. A., Radovic, L. R., Xia, B., Phillips, J. (1996b). "Low-Temperature Generation of Basic Carbon Surfaces by Hydrogen Spillover". *J. Phys. Chem.*, 100, 17243-17248
- Muñoz-Guillena, M. J., Illán-Gómez, M. J., Martin-Martinez, J. M., Linares-Solano, A., Salinas-Martinez, L. C. (1992). "Activated Carbons from Spanish Coals. 1. Two-Stage CO₂ Activation". *Energy & Fuels*, 6, 15
- Nakamura, T. K., Singer, M. B., Gabet, E. J. 2018. "Remains of the 19th Century: Deep storage of contaminated hydraulic mining sediment along the Lower Yuba River, California". *Elem Sci Anth*, 6(70), 1-17
- Namasivayam, C., Kadirvelu, K. (1999). "Uptake of mercury(II) from wastewater by activated carbon from an unwanted agricultural waste by-product: coirpith". *Carbon*, 37(1), 79-84
- Namasivayam, C., Sangeetha, D. (2006). "Recycling of agricultural solid waste, coir pith: Removal of anions, heavy metals, organics and dyes from water by adsorption onto ZnCl₂ activated coir pith carbon". *Journal of Hazardous Materials*, 135(1-3), 449-452
- Peniche-Covas C., Alvarez L. W., Arguelles-Monal W. (1992). "The adsorption of mercuric ions by chitosan". *J. Appl. Polymer Sci.*, 46, 1147-1150
- Philip, C. A. and Girgis, B. S. (1996). "Adsorption Characteristics of Carbons from Apricot Stones Activated by Phosphoric Acid". *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, 67, 248-254

- Pirrone, N., Cinnirella, S., Feng, X., Finkelman, R. B., Friedli, H. R., Leaner, J., Mason, R., Mukherjee, A. B., Stracher, G. B., Streets, D. G, Telmer, K. (2010). "Global Mercury Emissions to the atmosphere from Anthropogenic and Natural Sources". *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10, 5951–5964.
- Puri, B. R. and Bansal, R. C. (1964). "Studies in surface chemistry of carbon blacks, Part II. Surface acidity in relation to chemisorbed oxygen". *Carbon*, 1, 457
- Ramakrishna, T. V., Aravamudan, G., Vijayakumar, M. (1976). "Spectrophotometric determination of Mercury(II) as the ternary complex with rhodamine 6G and iodide." *Analytica Chimica Acta*, 84, 369-375
- Raposo F., De La Rubia M.A., Borga R. (2009). "Methylene blue number as useful indicator to evaluate the adsorptive capacity of granular activated carbon in batch mode: Influence of adsorbate/adsorbent mass ratio and particle size". *J. of Hazardous Materials*, 165, 291–299
- Selin, N. E. (2009). "Global biogeochemical cycling of mercury: a review", *Annual Review of Environment and Resources*, 34, 43-63
- Selin, N. E., Jacob, D. J., Yantosca, R. M., Strode, S., Jaeglé, L., Sunderland, E. M. (2008). "Global 3-D land-ocean-atmosphere model for mercury: present-day versus preindustrial cycles and anthropogenic enrichment factors for deposition". *Glob. Biogeochem. Cycles*, 22, GB2011, 1-13
- Silva, H. S., Ruiz, S. V., Granados, D. L., Santángelo, J. M. (2010). "Adsorption of Mercury (II) from Liquid Solutions Using Modified Activated Carbons". *Materials Research*, 13(2), 129-134
- Solum, M.S., Pugmire, R.J., Jagtoyen, M., Derbyshire, F. (1995). "Evolution of carbon structure in chemically activated wood". *Carbon*, 33(9), 1247-1254
- Song, S. T., Hau, Y. F., Saman, N., Johari, K., Cheu, S. C., Kong, H., Mat, H. (2016). "Process analysis of mercury adsorption onto chemically modified rice straw in a fixed-bed adsorber". *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 4, 1685–1697
- Sousa, F. W., Oliveira, A. G., Ribeiro, J. P., Rosa, M. F., Keukeleire, D., Nascimento, R. F. (2010). "Green coconut shells applied as adsorbent for removal of toxic metal ions using fixed-bed column technology". *Journal of Environmental Management*, 91, 1634-1640
- Sparks, D. L. (2003). "Environmental Soil Chemistry (Second Edition)".
- Spyropoulou, A., Lazarou, Y. G., Lapidou, C. (2018). "Mercury Speciation in the Water Distribution System of Skiathos Island, Greece". *Proceedings*, 2, 1-8
- Sreedhar, M. K. & Anirudhan, T. S. (2000). "Preparation of an adsorbent by graft polymerization of acrylamide onto coconut husk for mercury(II) removal from aqueous solution and chloralkali industry wastewater". *J. of Applied Polymer Science*, 75, 1261–1269
- Stöhr, B., Boehm, H. P., Schlögl, R. (1991). "Enhancement of the Catalytic Activity of Activated Carbons in Oxidation Reactions by Thermal Treatment with Ammonia or Hydrogen Cyanide and Observation of a Superoxide Species as a Possible Intermediate". *Carbon*, 29(6), 712
- Tan, K. L. and Hameed, B. H. (2017). "Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions". *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 74, 25-48

The mercury cycle https://people.uwec.edu/piercech/Hg/mercury_water/cycling.htm

Tsai, W. T., Chang, C. Y., Lee, S. L. (1997). "Preparation and characterization of activated carbons from corn cob", *Carbon*, 35(8), 1198-1200

Tsai, W. T., Chang, C. Y., Lee, S. L. (1998). "A low cost absorbent from agricultural waste corn cob by zinc chloride activation". *Bioresource Technology*, 64, 211-217

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (1997a). "Capsule Report: Aqueous Mercury Treatment". Office of Research and Development, 8,27

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (1997b). "Mercury study report to congress Volume I: Executive Summary". Office of Air Quality Planning & Standards and Office of Research and Development

U.S. Environmental Protection Agency (EPA). (2007). "Treatment Technologies for Mercury in Soil, Waste, and Water". Office of Superfund Remediation and Technology Innovation, Washington, DC

UN Environ. Program. (UNEP). (2006). "Summary of supply, trade and demand information for mercury". Analysis requested by UNEP Governing Council decision 23/9 IV, United Nations Environment Programme, Chemicals Branch, Geneva, Switzerland

UN Environment. (2017a). "Global mercury supply, trade and demand". United Nations Environment Programme, Chemicals and Health Branch, Geneva, Switzerland

UN Environment. (2019). Global Mercury Assessment 2018. UN Environment Programme, Chemicals and Health Branch Geneva, Switzerland

UNECE. (1998). "Protocol to the 1979 Convention on Long-Range Transboundary Air Pollution on Heavy Metals (The Aarhus Protocol)". United Nations Economic Commission for Europe, Geneva, Switzerland

UNEP. (2002). Global Mercury Assessment, UNEP Chemicals, Geneva, Switzerland

UNEP. (2019). "Minamata convention on mercury"

US Environ. Prot. Agency (EPA). 2001. "Water quality criterion for the protection of human health: methylmercury". Rep. EPA-823-R-01-001, US EPA Off. Sci. Technol./Off. Water, Washington, DC

Verma, S. K. and Walker, JR. L. (1992). "Carbon Molecular Sieves with Stable Hydrophobic Surfaces". *Carbon*, 30(6), 839

Wajima, T. & Sugawara, K. (2011). "Adsorption behaviors of mercury from aqueous solution using sulfur-impregnated adsorbent developed from coal". *Fuel Process. Technol.*, 92, 1322-1323

WHO (2017). "Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum". Geneva, Switzerland, 2017, Licence: CC BY-NC-SA 3.0 IGO

WHO/IPCS (1990). "Methylmercury. Environmental Health Criteria No 101", World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety (IPCS), Geneva, Switzerland, 1990, 69

Yardim, M. F., Budinova, T., Ekinci, E., Petrov, N., Razvigorova, M., Minkova, V. (2003). "Removal of mercury (II) from aqueous solution by activated carbon obtained from furfural". *Chemosphere*, 52, 835-841

Yin, Y., Allen, H. E., Huang, C. P. (1997). "Kinetics of Mercury(II) Adsorption and Desorption on Soil". Environ. Sci. Technol., 31, 496-503

Yuan, C. S., Lin, H. Y., Wu, C. H., Liu, M. H., Hung, C.-H. (2004). "Preparation of sulfurized powdered activated carbon from waste tires using an innovative compositive impregnation process". J. Air & Waste Manage. Assoc., 54, 862-870

Zabihi, M., Ahmadpour, A., Asl, A. H. (2009). "Removal of mercury from water by carbonaceous sorbents derived from walnut shell". Journal of Hazardous Materials, 167, 230-236

Zhang, F. S., Nriagu, J. O., Itoh, H. (2005). "Mercury removal from water using activated carbons derived from organic sewage sludge". Water Research, 39, 389-395

Ανδρίτσος Ν., "Προσρόφηση", (2018), Εκπαιδευτικές Σημειώσεις, Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας, http://www.mie.uth.gr/ekp_yliko/12_Adsorption.pdf

Αντωνόπουλος, Β. (2001). Ποιότητα και Ρύπανση Υπόγειων Νερών. Θεσσαλονίκη: Εκδόσεις Ζήτη, 5-6

Απόφαση (ΕΕ) 2017/939 του Συμβουλίου της 11ης Μαΐου 2017, ΕΕ L 142 της 2.6.2017, σ. 4

Βαλαβανίδης, Αθ. (2008). Οικοτοξικολογία και Περιβαλλοντική Τοξικολογία, Ερευνητική μεθοδολογία για την Εκτίμηση Οικολογικού Κινδύνου από επικίνδυνες χημικές ουσίες. Εκδόσεις Σύγχρονα Θέματα

Διορθωτικό ΕΕ L 136 της 29.5.2007, σ. 3 (1907/2006)

Επιτροπή των Ευρωπαϊκών Κοινοτήτων, COM(2005) 20 τελικό, "Ανακοίνωση της Επιτροπής προς το Συμβούλιο και το Ευρωπαϊκό Κοινοβούλιο – Η κοινοτική στρατηγική για τον υδράργυρο"

Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 2017/852 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 17ης Μαΐου 2017, ΕΕ L 137 της 24.5.2017, σ. 1

Κανονισμός (ΕΕ) αριθ. 847/2012 της Επιτροπής της 19^{ης} Σεπτεμβρίου 2012, ΕΕ L 253 της 20.9.2012, σ. 1

Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 1907/2006 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 18ης Δεκεμβρίου 2006, ΕΕ L 396 της 30.12.2006, σ. 1

Κανονισμός (ΕΚ) αριθ. 304/2003 του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 28ης Ιανουαρίου 2003, ΕΕ L 63 της 6.3.2003, σ. 1

Κουτσοδήμου, Α. (2015). "Παράρτημα XVII REACH και περιβάλλον. Σύμβαση Minamata". Παγκόσμια ημέρα περιβάλλοντος, Γενικό Χημείο του Κράτους

Νόμος 4665 (ΦΕΚ Α'33/18.02.2020)

Οδηγία 2000/60/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 23ης Οκτωβρίου 2000, ΕΕ L 327 της 22.12.2000, σ. 1

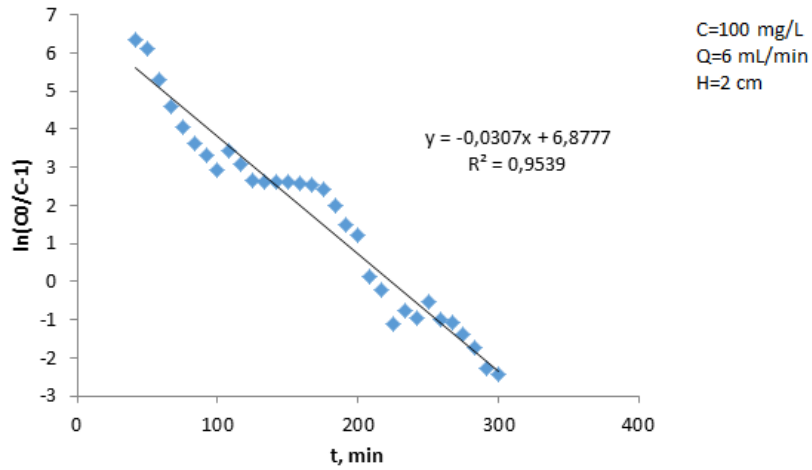
Οδηγία 2008/105/ΕΚ του Ευρωπαϊκού Κοινοβουλίου και του Συμβουλίου της 16ης Δεκεμβρίου 2008, ΕΕ L 348 της 24.12.2008, σ. 84

Οδηγία 79/117/ΕΟΚ του Συμβουλίου της 21ης Δεκεμβρίου 1978, ΕΕ αριθ. Ν 33/36 της 8.2.79, σ. 46

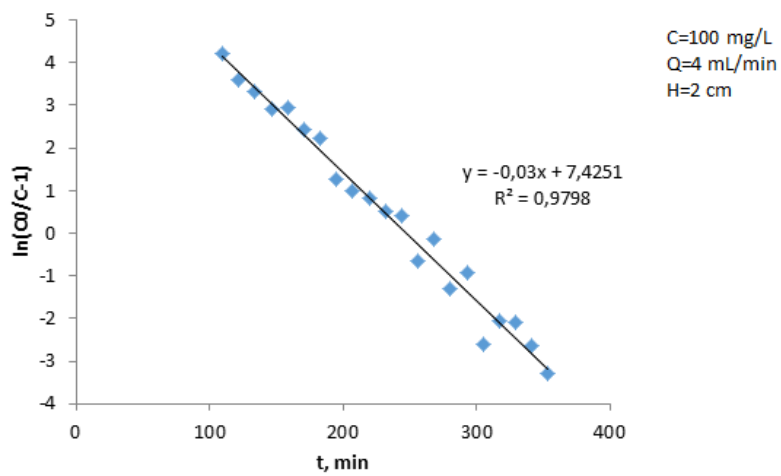
Οδηγία 98/83/ΕΚ του Συμβουλίου της 3ης Νοεμβρίου 1998, ΕΕ L 330 της 5.12.98, σ. 32

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

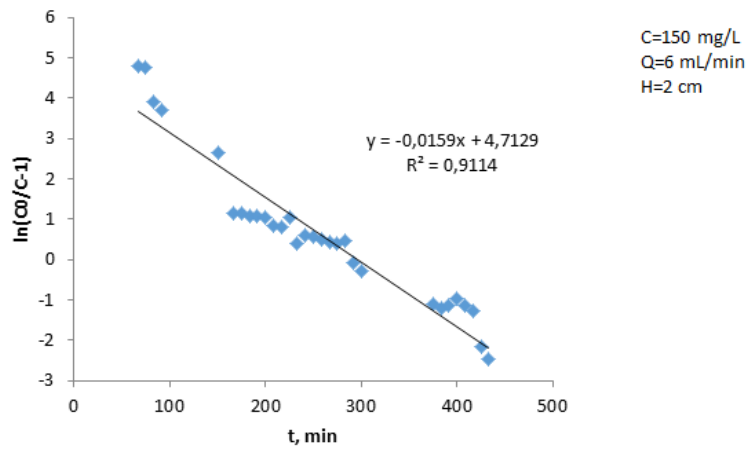
Α. Διαγράμματα Γραμμικής Συσχέτισης Πειραματικών Δεδομένων και Μοντέλων



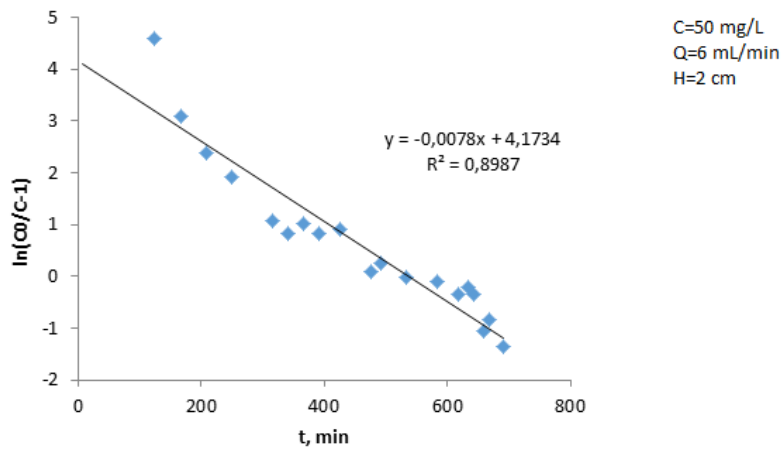
Σχήμα 1. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Bohart-Adams για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L, ταχύτητα ροής 6 mL/min και ύψος στήλης 2 cm



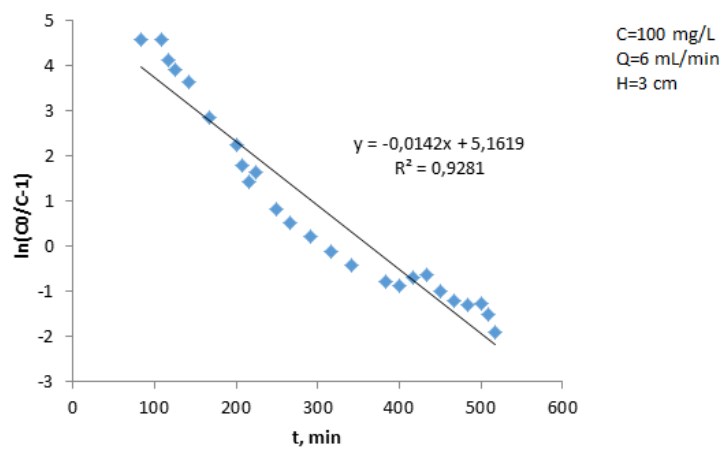
Σχήμα 2. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Bohart-Adams για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L, ταχύτητα ροής 4 mL/min και ύψος στήλης 2 cm



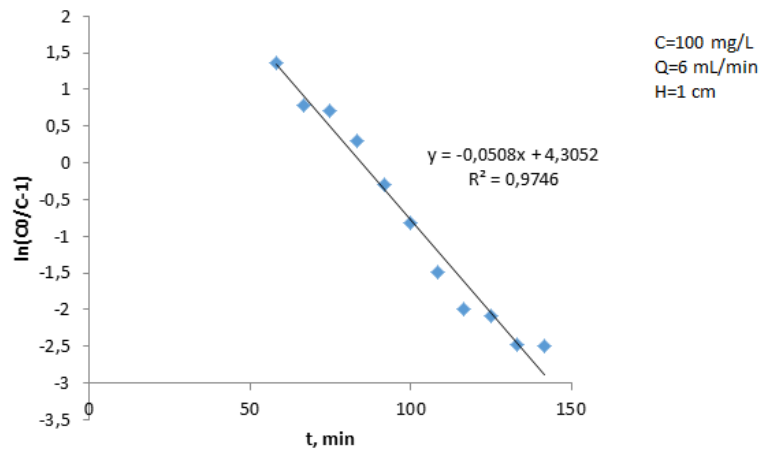
Σχήμα 3. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Bohart-Adams για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 150 mg/L, ταχύτητα ροής 6 mL/min και ύψος στήλης 2 cm



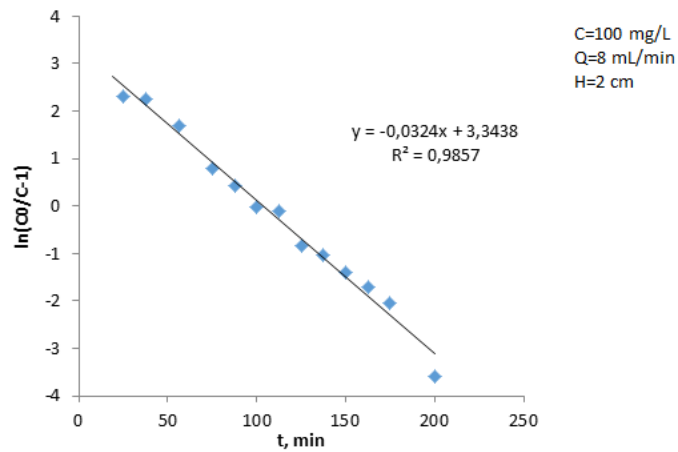
Σχήμα 4. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Bohart-Adams για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 50 mg/L, ταχύτητα ροής 6 mL/min και ύψος στήλης 2 cm



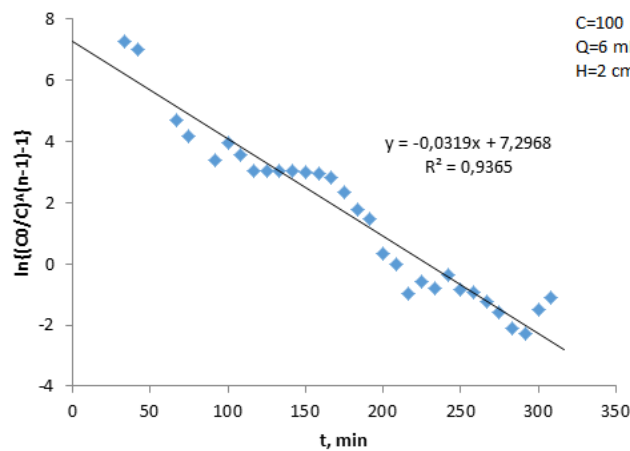
Σχήμα 5. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Bohart-Adams για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L, ταχύτητα ροής 6 mL/min και ύψος στήλης 3 cm



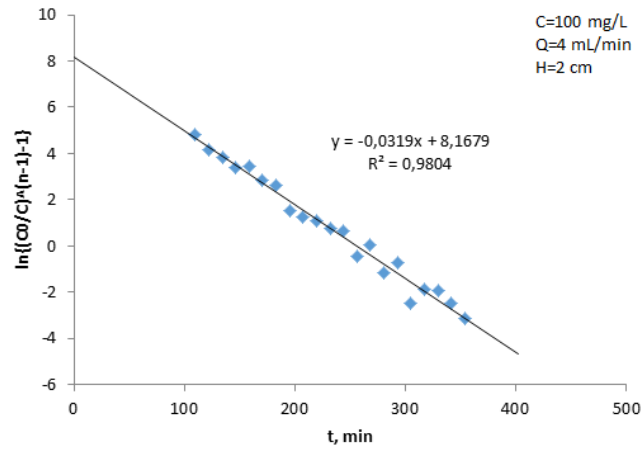
Σχήμα 6. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Bohart-Adams για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L, ταχύτητα ροής 6 mL/min και ύψος στήλης 1 cm



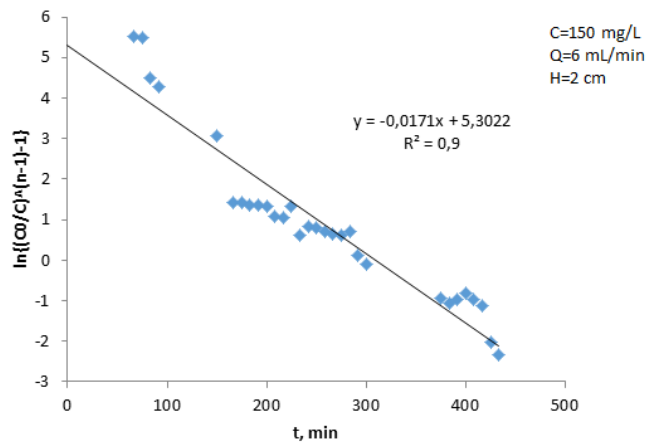
Σχήμα 7. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Bohart-Adams για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L, ταχύτητα ροής 8 mL/min και ύψος στήλης 2 cm



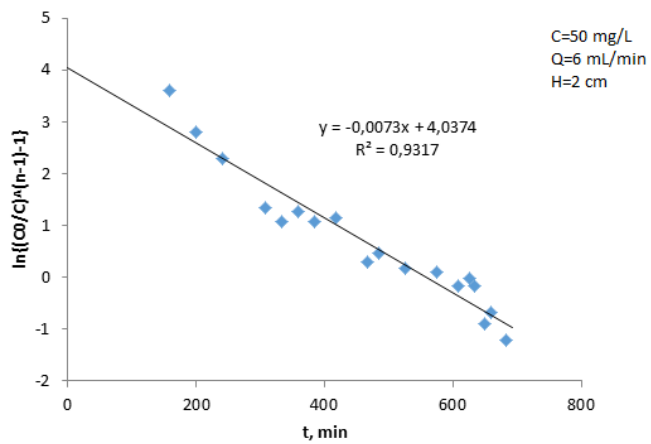
Σχήμα 8. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Clark για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L, ταχύτητα ροής 6 mL/min και ύψος στήλης 2 cm



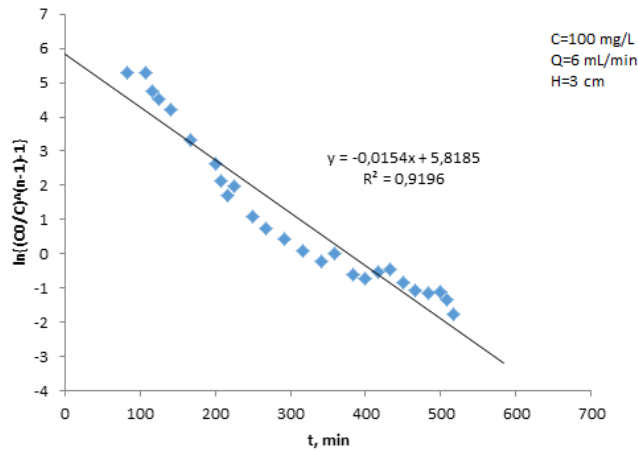
Σχήμα 9. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Clark για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L, ταχύτητα ροής 4 mL/min και ύψος στήλης 2 cm



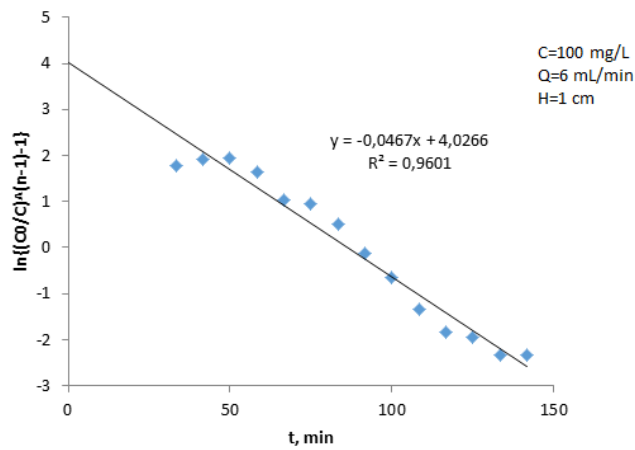
Σχήμα 10. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Clark για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 150 mg/L, ταχύτητα ροής 6 mL/min και ύψος στήλης 2 cm



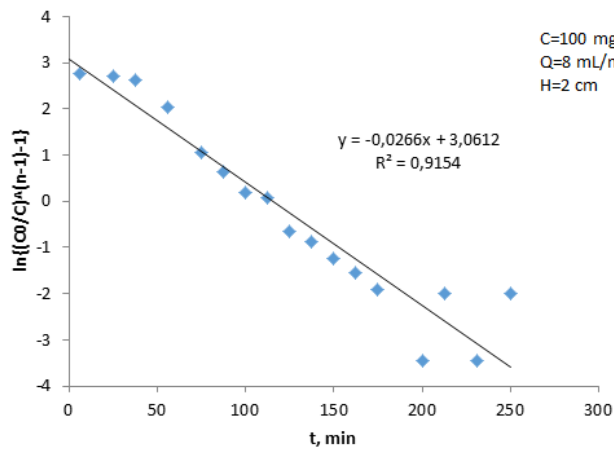
Σχήμα 11. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Clark για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 50 mg/L, ταχύτητα ροής 6 mL/min και ύψος στήλης 2 cm



Σχήμα 12. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Clark για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L, ταχύτητα ροής 6 mL/min και ύψος στήλης 3 cm



Σχήμα 13. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Clark για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L, ταχύτητα ροής 6 mL/min και ύψος στήλης 1 cm



Σχήμα 14. Γραμμική συσχέτιση των πειραματικών δεδομένων και του μοντέλου Clark για συνθήκες αρχικής συγκέντρωσης 100 mg/L, ταχύτητα ροής 8 mL/min και ύψος στήλης 2 cm

B. Κώδικας Λογισμικού Berkeley Madonna (version 9.1.18) για τις Δοκιμές Προσρόφησης

METHOD RK4

STARTTIME=0
STOPTIME=400 {Time in min}
DT=0.0025 {Time in min}
DTOUT=5 {Output time interval}

Z=2 {column height, cm}
D=1.6 {column diameter, cm}
E=0.543
Rp=1.29 {particle density, g/cm3}
QF=6 {flowrate, cm3/min}
C0=0.1 {Hg concentration, mg/cm3}
Qm=59.3 {equ adsorption, mg/g}
B=318 {Langmuir constant, cm3/mg}
Ka=0.365 {adsorption rate constant, cm3/(mg.min)}

N=50
DZ=Z/N
A=3.14*(D^2)/4
V=QF/(A*E)

INIT C[1..50]=0
INIT Q[1..50]=0

$d/dt(C[1])=V*(C0- C[1]/DZ-(1-E)/E*Rp*r[1])$
 $d/dt(C[2..50])=V*(C[i-1]- C[i]/DZ-(1-E)/E*Rp*r[i])$

$r[1..50]=Ka*C[i]*(Qe[i]-Q[i])$
 $Qe[1..50]=Qm*b*C[i]/(1+b*C[i])$
 $d/dt(Q[1..50])=r[i]$

LIMIT Q>=0
LIMIT C>=0

Cdisplay=C[50]
rdisplay=r[25]